

[Pt(NH₃)₄(L)₂][PF₆]₂: Monoklin, $a = 10.825(3)$, $b = 16.318(8)$, $c = 23.744(9)$ Å, $\beta = 101.58(3)^\circ$, $V = 4109$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$ (das Addukt hat ein Symmetriezentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.45$ g cm⁻³, $\mu = 41$ cm⁻¹, 3620 unabhängige Reflexe $\{|F_o| \geq 3\sigma(F_o)\}$, $\theta \leq 50^\circ$, $R = 0.031$, $R_w = 0.032$. Die Wasserstoffatome wurden der Differenzfourieranalyse entnommen und als starre Körper verfeinert. Die PF₆⁻-Ionen in [Pt(NH₃)₄(L)₂][PF₆]₂ sind fehlgeordnet und wurden als zwei Orientierungen mit einer Besetzung von 0.65 und 0.35 verfeinert, Nicolet-R3m-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Cu_{Kα}-Strahlung). Beide Strukturen wurden mit der Schweratommethode gelöst (empirische Absorptionskorrekturen) und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] **Arbeitsvorschriften:** [Pt(NH₃)₄.1]PF₆: Eine Lösung von 7.3 mg (0.013 mmol) **1** und 7.2 mg (0.013 mmol) [Pt(NH₃)₄]PF₆ in Me₂CO/EtOH (1 mL) wird filtriert und bis zur einsetzenden Trübung mit Et₂O überschichtet. Nach 24 h haben sich farblose, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle des 1:1-Addukts gebildet (6.1 mg, 42%, Fp = 238–242°C (Zers.), m/z (Positive-Ionen-FAB-MS): 970 für [M – PF₆][±]. – [Pt(NH₃)₄.2]₂]PF₆: Eine Lösung von 6.2 mg (0.01 mmol) **2** und 5.6 mg (0.01 mmol) [Pt(NH₃)₄]PF₆ in CH₂Cl₂/Me₂CO (1 mL) wird filtriert und bis zur einsetzenden Trübung mit Et₂O überschichtet. Nach 24 h haben sich farblose, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle des 2:1-Addukts gebildet (Fp = 238–242°C (Zers.)).

- [6] In beiden unabhängigen Komplexen zeigen die Polyether-Komponenten der Makrocyclen die Konformation aag^-aag^+aa von C1 nach C9 und von C15 nach C23, die auch in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{I}]^{10}$ beobachtet wurde [2]. Die Konformationen der beiden unabhängigen Komplexe unterscheiden sich nur in den Torsionswinkel der zentralen Polyetherkette zwischen C32 und O39. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{I}]^{10}$ hat von O30 bis O39 die Konformation $ag^+aag^-aag^+a$, während in der analogen Polyetherkette von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{I}]^{10}$ die Konformation $ag^-aag^+aag^-a$ vorliegt.

- [7] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5921.

- [8] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* 229 (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7995.

- [9] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, im Druck.

- [10] Wenn man bedenkt, daß 2,2,3,3,11,11,12,12-Octamethyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan bei Bildung eines 1:2-Addukts mit 2 Äquivalenten $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ eine all-gauche-Konformation annimmt (D. R. Alston, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron* 41 (1985) 2923), dann gibt es keinen offensichtlichen Grund, warum die zentrale Polyetherkette im Dikation $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{2})_2]^{2+}$ (Abb. 3) eine andere Konformation als die im $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{1}]^{2+}$ -Dikation annehmen sollte. Interessanterweise spaltet das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{2})_2]\text{PF}_6^-$, für die Methylprotonen beobachtete Singulett bei tiefen Temperaturen ($T_c = -70^\circ\text{C}$, CD_3COCD_3) in zwei Signale gleicher Intensität auf ($\Delta\nu = 30\text{ Hz}$). Die für die Koaleszenztemperatur T_c berechnete Geschwindigkeitskonstante von 67 s^{-1} entspricht einem ΔG_c^+ -Wert von 10.0 kcal/mol. Wir haben dieses temperaturabhängige Verhalten einer gehinderten Rotation um die C34-C35-Bindung der Pinakoleinheit (unter Bildung einer konformationssymmetrischen Polyetherkette) zugeschrieben.

Quadratische Hg₄-Cluster in der Verbindung CsHg

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Axel Strunck

Es ist erstaunlich, daß von scheinbar so unkomplizierten Stoffen wie den binären Rubidium- und Cäsiumamalgamen ausschließlich Untersuchungen ihrer Zustandsdiagramme und magnetischen Eigenschaften aus der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts^[1-3] existieren. Über Strukturen dieser experimentell nicht unproblematischen Verbindungen, die insbesondere im Hinblick auf mögliche schwach bindende Wechselwirkungen zwischen den elektronisch abgesättigten Quecksilberatomen interessieren, war mit Ausnahme von $RbHg_{11}$ ^[4] bisher nichts bekannt. Extrem

luftempfindliche, metallisch glänzende Einkristalle und mikrokristalline Proben der Verbindungen $RbHg_2$, $CsHg_2$, $RbHg^{[5]}$ und $CsHg^{[6]}$ wurden von uns jetzt erstmals dargestellt und strukturell charakterisiert^[7]. Hier soll nur über $CsHg$ berichtet werden.

Das peritektisch schmelzende CsHg, die wahrscheinlich quecksilberärmste Verbindung im System Cäsium-Quecksilber, ist durch isolierte, quadratisch-planare Hg_4 -Cluster mit metallischen Hg-Hg-Kontakten ($d_{Hg-Hg} \approx 300$ pm) entsprechend einer Formulierung Cs_4Hg_4 gekennzeichnet (Abb. 1). Damit ist CsHg das zweite Beispiel für einen Strukturtyp, der bisher nur beim isotypen KHg gefunden und in einer älteren, wenig beachteten Arbeit^[8] untersucht worden war. Cs_4Hg_4 und K_4Hg_4 unterscheiden sich aber in bemerkenswerter Weise: Während die Abstände zwischen den quadratischen Hg-Clustern in K_4Hg_4 mit 336 pm denen zwischen den nächsten Nachbarn in α -Hg (300–340 pm) ähneln, sind sie in Cs_4Hg_4 mit 419 pm so groß, daß keine direkte Hg-Hg-Wechselwirkung zwischen benachbarten Clustern mehr vorliegen kann.

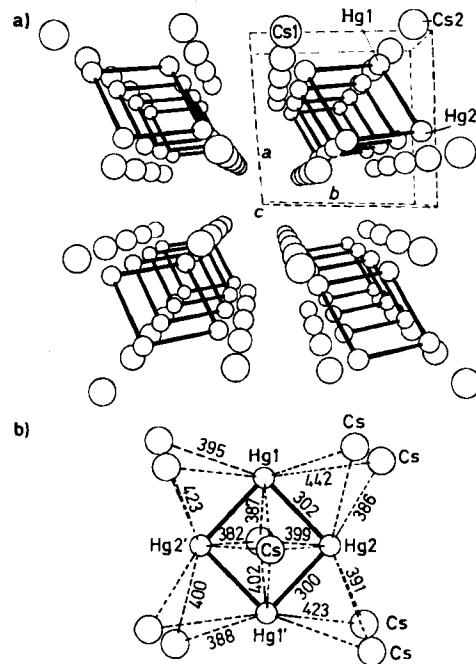


Abb. 1. a) Zentralperspektivische Projektion der Kristallstruktur von CsHg längs [001]. b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsHg mit einem Hg₄-Cluster in der Projektionsebene (alle Abstandsangaben in pm, Standardabweichungen kleiner 1 pm, nicht eingezeichnete Abstände lassen sich über das Symmetriezentrum (Mittelpunkt des Hg₄-Quadrats) ergänzen). Die Blickrichtung entspricht ungefähr der [111]-Richtung der triklinen Elementarzelle. Winkel [°]: Hg2-Hg1-Hg2' 88.2, Hg1-Hg2-Hg1' 91.8.

Die säulenförmigen Stapel der Hg_4 -Cluster in der Kristallstruktur von CsHg, die von größeren, viereckigen Stäben aus Cs-Atomen umgeben sind, lassen sich in Abbildung 1a gut erkennen. Die Ebene der Hg_4 -Quadrate ist gegenüber der Stapelachse [001] so stark geneigt, daß der Eindruck kurzer Hg-Hg-Abstände innerhalb der Stapel entsteht. Diese Abstände sind aber erheblich länger als die kürzesten Hg-Hg-Abstände zwischen benachbarten Stäben.

Die besondere Rolle der nahezu exakt quadratisch-planaren Hg₄-Einheiten geht auch aus Abbildung 1b hervor: Die Hg-Atome bilden zusammen mit den Cs-Atomen der direkten Umgebung eine charakteristisch verzerrte, nahezu

[*] Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dipl.-Chem. A. Strunck
Fachbereich 8 – Anorganische Chemie der
Universität – Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen

kubisch-flächenzentrierte Einheit mit den Hg-Atomen auf vier gegenüberliegenden Flächenmitten, jedoch drastisch in Richtung auf den Würfelmittelpunkt verschoben. Dies provoziert geradezu den Eindruck einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Hg-Atomen.

Bisher einziges Beispiel für in gleichem Maße isolierte, quadratisch-planare Hg_4 -Cluster war die alkalimetallreichere Verbindung Na_3Hg_2 ($= Na_6Hg_4$)^[9,10]. Die Strukturdaten der Hg_4 -Einheiten in den drei Verbindungen Cs_4Hg_4 , K_4Hg_4 und Na_6Hg_4 sind praktisch identisch. Eine quadratisch-planare Hg_4 -Einheit als Teil eines Mn_4Hg_4 -Achtrings liegt auch in der Verbindung $[(\tau^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2Hg_4]$ vor^[11].

Die chemische Bindung in Cs_4Hg_4 dürfte einem Zustand zwischen den beiden Extremen $(Cs^{\oplus})_4(Hg_4)^{4e^-}$ („Mercurid“, salzartig) und $(Cs^{\oplus})_4(Hg_4)^{0e^-}$ (metallisch mit vier freien Elektronen) entsprechen. Messungen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands^[12] zeigen klar, daß es sich bei Cs_4Hg_4 und den übrigen von uns neu dargestellten Amalgamen um Metalle handelt. Die Beschreibung als $(Cs^{\oplus})_4(Hg_4)^{0e^-}$ muß daher als die treffendere angesehen werden. Gestützt wird unsere Annahme isolierter $(Hg_4)^0$ -Einheiten in Cs_4Hg_4 auch durch die Ergebnisse einer relativistischen MO-Rechnung für das freie $(Hg_4)^0$ ^[13]. Danach haben die Hg–Hg-Bindungen in $(Hg_4)^0$ eine Bindungsordnung von 0.5, so daß eine – wenn auch geringe – Stabilität dieses Clusters zu erwarten ist.

Photoionisationsspektroskopie an Hg_n -Clustern in der Gasphase^[14] bestätigt zwar das Vorliegen von Hg_4 -Einheiten, ermöglicht aber keine zuverlässigen Rückschlüsse auf ihre Struktur und Häufigkeit.

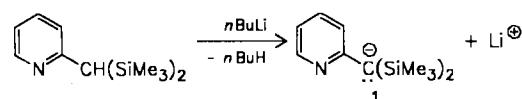
Eingegangen am 24. Februar,
veränderte Fassung am 3. April 1987 [Z 2112]

- [1] N. S. Kurnakov, G. J. Zukowsky, *Z. Anorg. Chem.* 52 (1907) 416.
- [2] W. Blitz, F. Weibke, H. Eggers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 119.
- [3] W. Klemm, H. Hauschulz, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 45 (1939) 346.
- [4] N. C. Baenziger, E. J. Duwell, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 635.
- [5] Teil der Dissertation von A. Strunck, Universität – Gesamthochschule Siegen 1987.
- [6] **Probenpräparation:** Extrem luftrandsicheres, goldbronzefarbenes, mikrokristallines $CsHg$ ($F_p = 96^{\circ}C$) wird durch vorsichtiges Zutropfen (Tropfkapillare) einer äquimolaren Menge Quecksilber zu einer Vorlage von zweifach destilliertem Cäsium erhalten. Einkristalle von $CsHg$ kristallisieren aus einer entsprechend dargestellten Cs_2Hg -Probe bei Raumtemperatur nach einer Woche aus.
- [7] **Kristallographische Daten für $CsHg$:** Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=4$, $a=715.4$, $b=747.0$, $c=763.5$ pm, $\alpha=107.82$, $\beta=103.34$, $\gamma=90.95^{\circ}$; CAD4-Einkristalldiffraktometer, Mo K_{α} , Raumtemperatur, 1195 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Gütefaktoren: $R_{\text{unit}} = 0.074$, $R' = 0.078$; experimentelle Absorptionskorrektur (ψ -Scan). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52491, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 705.
- [9] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 277.
- [10] J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 81.
- [11] W. Gädé, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [12] Messungen der Gleichstromleitfähigkeit bei $T = 1.4$ K bis 290 K an gepreßten Pulverproben (Methode nach van der Pauw); Cs_4Hg_4 : $\rho = 208 \mu\Omega \text{ cm}$ ($T = 290$ K); $\rho = 10 \mu\Omega \text{ cm}$ ($T = 1.4$ K); wir danken Herrn Dr. Bauhofer und Herrn Diem (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Durchführung der Messungen.
- [13] W. H. E. Schwarz, H.-J. Deiseroth, unveröffentlicht; Rechnungen mit dem relativistischen Extended-Hückel-Programm ITEREX-85 (P. Pykkö, S. Larsson, Helsinki 1985); $(Hg_4)^0$: D_{4h} -Symmetrie, $d(Hg-Hg) = 300$ pm.
- [14] C. Brechignac, P. Cahuzac in S. Träger, G. zu Putlitz (Hrsg.): *Metal Clusters*, Springer, Berlin 1986, S. 21.

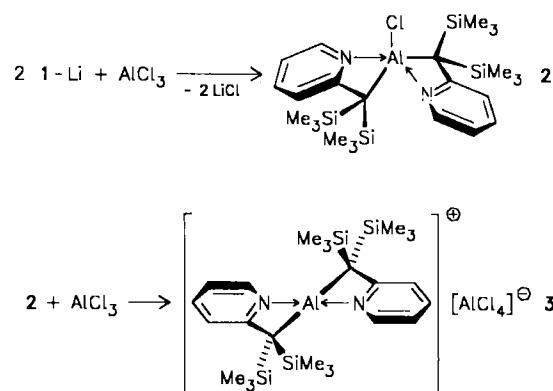
Alkylaluminium-Kationen: Synthese und Struktur von $[Al(2-C(SiMe_3)_2C_5H_4N)_2][AlCl_4]^{\star\star}$

Von Lutz M. Engelhardt, Ulrich Kynast, Colin L. Raston* und Allan H. White

Alkylaluminiumverbindungen $[AlR_3]_2$ und Alkylaluminiumchloride $[AlR_2Cl]_2$ dissoziieren in Lösung kaum, wie auch an der geringen elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist^[1]. In Gegenwart neutraler Donorliganden wie Pyridin und 2,2'-Bipyridyl steigt die Leitfähigkeit jedoch – vermutlich als Folge der Dissoziation in $[AlR_2L_2]^{\oplus}$ und $[AlR_4]^{\ominus}$ bzw. $[AlR_2Cl_2]^{\ominus}$ (L = Lewis-Base) – drastisch an^[2]. Während Aluminate wohlbekannt sind, gab es bisher keine gesicherten Berichte über Alkylaluminium-Kationen^[***]. Von den höheren Homologen des Aluminiums sind dagegen derartige kationische Spezies beschrieben worden^[3]. Bei der systematischen Untersuchung der Koordinationschemie des sterisch anspruchsvollen, N-haltigen Alkylliganden 1 konnten wir nun einen Komplex herstellen und strukturell charakterisieren, der ein Alkylaluminium-Kation enthält.



Lösungen von $[(Li(1))_2]$ ^[4,5] in Et_2O /Hexan reagieren mit $AlCl_3$ in Et_2O in mäßiger Ausbeute zu $[Al(1)Cl] \text{ 2}^{[6]}$. Im entsprechenden Ga-Komplex ist das Metallzentrum fünfach koordiniert. Die Alkylliganden bilden hier, wie in den Mg-, Zn- und Cd-Komplexen und anders als im Hg-Komplex^[8], viergliedrige Chelatringe^[7]. Auch der Komplex 2 enthält vermutlich ein fünfach koordiniertes Metallzentrum. Dieser Strukturtyp ist neu für Alkylaluminiumverbindungen ohne Mehrzentrenbindung. Die Nichtäquivalenz der $SiMe_3$ -Gruppen im 1H -NMR-Experiment ist in Einklang damit, daß 2 auch in Lösung die vorgeschlagene Struktur hat.



[*] Dr. C. L. Raston, Dr. L. M. Engelhardt, Dr. U. Kynast, Dr. A. H. White
Department of Physical and Inorganic Chemistry
University of Western Australia
Nedlands, 6009 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Grants Scheme gefördert.

[***] Anmerkung der Redaktion: Über ein Kronenether-stabilisiertes $[AlMe_3]^{\oplus}$ -Ion wurde im Maiheft der *Angew. Chem.* berichtet (siehe aber Eingangsdaten beider Zuschriften): S. G. Bott, A. Alvanipour, S. D. Morley, D. A. Atwood, C. M. Means, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* 99 (1987) 476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 485.