

Werte für vierfach koordinierte Al- und N-Zentren sind, war für **1** eine Bindungsverkürzung zu erwarten. Leider stehen bisher nur sehr wenige Verbindungen mit dreifach koordinierten Al- und N-Zentren für Vergleiche zur Verfügung. Eine der wenigen Verbindungen ist  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , deren Al-N-Bindungslänge 1.78 Å beträgt<sup>[4]</sup>. Es sind offensichtlich noch weitere Strukturdaten zur Al-N-Bindung nötig, um das Ausmaß der Bindungsverkürzung in **1** richtig beurteilen zu können.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** bestätigt die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung, da das Verhältnis von Al-gebundenen Me- zu Arylgruppen 1:1 ist. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 168$  ( $\nu_{1/2} = 8800$  Hz), das verglichen mit den Signalen dreidimensionaler Polyiminoalane<sup>[5]</sup> geringfügig tieffeldverschoben ist. Diese  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Daten sind in Einklang mit der niedrigeren Koordinationszahl und der asymmetrischen Umgebung des Aluminiumzentrums in **1**.

**1** ist isoelektronisch mit den kürzlich synthetisierten Boraphosphabenzolen (RBPR')<sup>[6,7]</sup>. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die Al-N-Bindungen in **1** beträchtlich kürzer sind als die B-P-Bindungen der Boraphosphabenzole (1.84 Å). Dieser Unterschied könnte teilweise im stärker ionischen Charakter des Al-N-Paars begründet sein. Verbindung **1** ist darüber hinaus das Al-Gegenstück eines substituierten Borazols<sup>[8]</sup>; sie scheint aber viel reaktiver als Borazole zu sein, denn sie zersetzt sich augenblicklich in Gegenwart von Luft- oder Wasserspuren.

Obwohl der Betrag der Al-N-Bindungslängen und der Bindungslängenausgleich eine Delokalisierung nahelegen, ist noch keine definitive Aussage über den aromatischen Charakter von **1** möglich. Für die verwandten  $\text{B}_3\text{P}_3$ -Ringe gibt es  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Hinweise auf einen Ringstrom<sup>[7]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** weist dagegen keine ungewöhnlichen Verschiebungen auf, die einen Ringstrom nahelegen würden. Vorläufige Berechnungen<sup>[9]</sup> der Ringsysteme  $\text{B}_3\text{P}_3$  und  $\text{Al}_3\text{N}_3$  deuten in beiden Fällen auf eine starke Delokalisierung hin. Eindeutige Schlußfolgerungen sind jedoch erst nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung weiterer  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Verbindungen möglich.

## Experimentelles

13 mL einer 2.0 M Lösung von  $\text{AlMe}_3$  in Toluol (26 mmol) wurden bei Raumtemperatur und unter Luft- und Wasserausschluß zu einer Lösung von 4.9 mL (26 mmol) 2,6-Diisopropylanilin in 50 mL Toluol getropft. Die Lösung wurde 20 h refluxiert. Einengen im Vakuum auf ca. 20 mL führte zu farblosen Kristallen von  $[\text{Me}_2\text{AlNH}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$  (Ausbeute: 4.8 g (79%);  $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$ ). Bei deren Erhitzen auf  $170^\circ\text{C}$  trat unter Schaumbildung  $\text{CH}_4$  aus. Nach ca. 10 min war die Gasentwicklung beendet, und festes **1** wurde nahezu quantitativ erhalten.  $\text{Fp} = 272^\circ\text{C}$ . Die Kristalle für die Strukturuntersuchung wurden durch Kristallisation aus Hexan erhalten. – 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.94$  (m; Aryl-H), 3.38 (sept.; CH), 1.18 (d,  $J = 9$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), –0.38 (Al-CH<sub>3</sub>).

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2888]

[1] E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 232; S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1206, zit. Lit.; M. Cesari, S. Cucinella in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles, Vol. 1*, Academic Press, London 1987, Kapitel 6.

[2] T. R. R. McDonald, W. S. McDonald, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1619.

[3] Kristalldaten von **1** (130 K,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å)):  $a = 19.035(6)$  Å,  $c = 20.422(7)$  Å, trigonal,  $P\bar{3}c1$ ,  $Z = 6$ , 1609 unabhängige Reflexe beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $R = 0.10$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53394, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.

[5] H. Nöth, P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 637.

[6] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270.

[7] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[8] So gesehen könnte für den  $(\text{AlN})_3$ -Ring der Trivialname Alumazol gerechtfertigt sein.

[9] W. Hehre, persönliche Mitteilung.

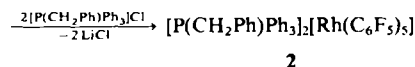
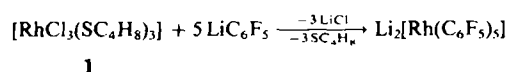
## Neue anionische Arylkomplexe von $\text{Rh}^{\text{III}}$ : $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ und $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})]^{2-}$

Von Maria P. García\*, Luis A. Oro und Fernando J. Lahoz

Anionische Übergangsmetallkomplexe sind aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber organischen Molekülen einerseits und als wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von homo- und heteronuclearen Übergangsmetallclustern andererseits von besonderem Interesse<sup>[1,2]</sup>. Die stabilsten Alkyl- und Arylübergangsmetallverbindungen sind diejenigen mit  $\pi$ -Acceptorliganden wie  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{AsR}_3$  etc. Bisher konnten unseres Wissens von Rhodium durch Transmetallierung nur Komplexe mit bis zu drei Alkyl- oder Arylgruppen hergestellt werden (z. B.  $[\text{RhMe}_3(\text{PMe}_2)_3]^{[3]}$ ). Des weiteren wurde berichtet, daß die Arylierung von Ausgangsverbindungen ohne  $\pi$ -Acceptoren zu anionischen Übergangsmetallkomplexen führen kann<sup>[4]</sup>. Obwohl Pentahalogenarylkomplexe stabiler sind als ihre unsubstituierten Analoga, sind nur wenige derartige Komplexe bekannt<sup>[5]</sup>.

Diese Überlegungen haben uns veranlaßt, die Arylierung von Rhodiumverbindungen, die keine Liganden aus der fünften Hauptgruppe enthalten, mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  im Überschuß zu untersuchen, um so zu anionischen Arylkomplexen zu gelangen.

Die Reaktion von **1** mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  im Überschuß (1:8) liefert eine Lösung, die das Anion  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$  enthält; dieses kann durch Zugabe eines Salzes mit sperrigem Kation als **2** kristallisiert werden. Der Komplex **2**, der erste anio-



nische homoleptische  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplex, reagiert nicht mit  $\text{PPh}_3$ , Pyridin oder  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ; mit CO tritt bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  augenblicklich Reaktion ein, wobei eine blaßgelbe Lösung resultiert ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2065 \text{ cm}^{-1}$ ). Die spektroskopischen Daten (IR und  $^{19}\text{F}$ -NMR) des Feststoffes, der nach Aufarbeitung der Lösung erhalten wird, zeigen, daß es sich um eine Mischung aus **2** und einer anderen neuen Verbindung – vermutlich **3** – handelt ( $^{19}\text{F}$ -

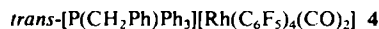


NMR in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ : neue Signale bei  $\delta = -105.7$  (*o*-F) und  $-167.9$  (*m*- und *p*-F)). **3** ist vermutlich das Intermediat eines Carbonylierungsprozesses, da eine längere Behandlung von **2** mit CO in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (oder THF) in der Siedehitze zu einer neuen Spezies mit einer CO-Streck-

[\*] Dr. M. P. García, Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza – C.S.I.C.  
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom C.A.I.C.Y.T. (Spanien) gefördert.

schwingungsfrequenz von  $2100\text{ cm}^{-1}$  führt. Die Lösung entfärbt sich während der Reaktion, und bei dem isolierten weißen, kristallinen Feststoff handelt es sich um **4**. Eine ähnliche Carbonylierungsreaktion wurde von Foster et al.<sup>[6]</sup> für  $[\text{RhBr}_3(\text{CO})]^{2-}$  beschrieben.



Überraschenderweise kann der  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplex **4** auch durch Arylierung der  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Verbindung  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  in Gegenwart von  $\text{BrC}_6\text{F}_5$  hergestellt werden (siehe Experimentelles). Bei Abwesenheit von  $\text{BrC}_6\text{F}_5$  liefert die Reaktion eine ölige Mischung, aus der wir bisher noch keinen Feststoff isolieren konnten. Da  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  nur mit  $\text{BrC}_6\text{F}_5$  unter den gleichen Bedingungen nicht reagiert, entsteht das Anion von **4** wahrscheinlich über die anionische Zwischenstufe  $\text{cis-}[\text{RhR}_2(\text{CO})_2]^{0[6]}$  und anschließende oxidative Addition von  $\text{BrC}_6\text{F}_5$  an diese  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies sowie Ersatz des Bromatoms durch eine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe von  $\text{LiC}_6\text{F}_5$ . Die Arylierung von  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$  mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  liefert gelbe Kristalle, bei denen es sich um den Rhodium(I)-Komplex **5** handelt.

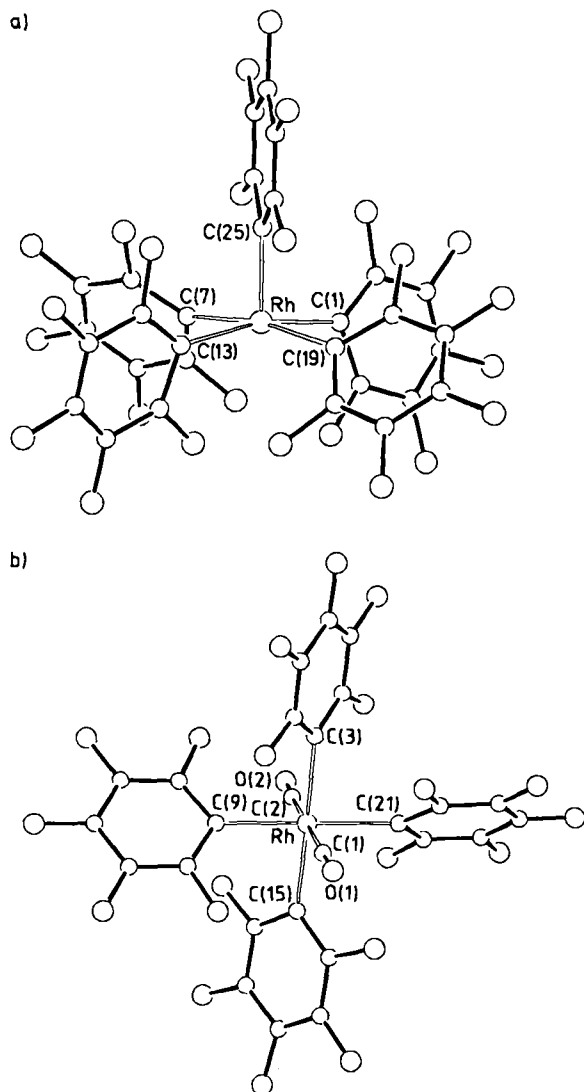
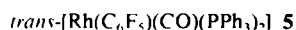


Abb. 1. Die Strukturen der Anionen von **2** und **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: a) **2**: Rh-C(1) 2.13(1), Rh-C(7) 2.12(1), Rh-C(13) 2.09(1), Rh-C(19) 2.12(1), Rh-C(25) 1.97(1); C(1)-Rh-C(7) 95.7(4), C(1)-Rh-C(13) 166.8(4), C(1)-Rh-C(25) 97.3(4). b) **4**: Rh-C(1) 1.93(1), Rh-C(2) 1.93(1), Rh-C(3) 2.12(1), Rh-C(9) 2.13(1), Rh-C(15) 2.13(1), Rh-C(21) 2.12(1); C(1)-Rh-C(2) 179.3(4), C(3)-Rh-C(15) 178.1(4), C(9)-Rh-C(21) 179.3(4).

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>[7]</sup> ermittelten Strukturen der Verbindungen **2** und **4** sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Im festen Zustand zeigt das  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ -Ion von **2** eine quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden um das Zentralatom. Das Rhodiumatom liegt etwas oberhalb (0.222(3) Å) der quadratischen Basisebene. In Lösung dagegen sind laut  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur die fünf  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen äquivalent.

Das  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})_2]^{0-}$ -Ion von **4** hat eine Oktaederstruktur mit den CO-Gruppen in *trans*-Stellung. Die Rh-CO-Abstände sind mit 1.93(1) Å geringfügig größer als die entsprechenden Abstände im strukturverwandten Komplex  $[\text{RhI}_4(\text{CO})_2]^{0[6]}$ .

Alle neuen Komplexe sind in Substanz fest, an Luft stabil und können in Lösung ohne nennenswerte Zersetzung über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden.

### Experimentelles

**1**: Eine Suspension von 0.5 g  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (39% Rh) in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  wird mit 1 mL  $\text{SCl}_4$  und 20 mL Ethanol (96proz.) behandelt. Die Mischung wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine orangegelbe Suspension. Teilweise Entfernung des Solvens und Zugabe von Diethylether liefert nahezu quantitativ einen orangegelben Feststoff mit für 1 korrekter Elementaranalyse.

**2**: Zu einer Lösung von 1.47 g (8.44 mmol)  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  in 30 mL wasserfreiem Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.5 g (1.06 mmol) **1** gegeben. Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit wäßrigem Diethylether hydrolysiert und zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (20/30 mL) behandelt und durch  $\text{MgSO}_4$ -Kieselgel filtriert. Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Zugabe von 0.9 g (2.3 mmol)  $[\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}_3]\text{Cl}$  in 30 mL 2-Propanol führt nach Einengen dieser Lösung zu **2** (gelber, kristalliner Feststoff, 1.4 g, 80% Ausbeute). Korrekte Elementaranalyse. NMR-Daten ( $\text{C}_3\text{D}_8\text{O}$ ): 188 MHz- $^{19}\text{F}$ -NMR (Standard  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -116.6$  (o-F),  $-168.7$  (m- und p-F); 81 MHz- $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 24.54$ .

**4**: Dieser Komplex wurde auf zwei Wegen hergestellt: a) Durch eine Lösung von 0.200 g (0.12 mmol) **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (oder THF) wird in der Siedehitze CO geleitet (90 min). Dabei wird die Lösung farblos, und nach teilweiser Entfernung des Solvens und Zugabe von Hexan können 0.11 g eines weißen Feststoffs (75%) isoliert werden. – b) Zu einer Mischung von 2.32 g (12.0 mmol)  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  und 0.3 mL (2.36 mmol)  $\text{BrC}_6\text{F}_5$  in 40 mL Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.45 g (2.3 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 4 h bei dieser Temperatur gerührt, mit wäßrigem Diethylether hydrolysiert und dann zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (15/20 mL) extrahiert und filtriert ( $\text{MgSO}_4$ -Kieselgel). Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Zugabe von 1 g (2.58 mmol)  $[\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}_3]\text{Cl}$  in 30 mL 2-Propanol führt nach Einengen zu einem weißen Feststoff (**4**, 1.9 g, 72%). Spektroskopische Daten: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2100\text{ cm}^{-1}$ ; 88 MHz- $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_3\text{D}_8\text{O}$ ):  $\delta = -107.1$  (o-F),  $-161.3$  (p-F),  $-163.0$  (m-F).

**5**: Ausgangsverbindungen:  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$  und  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  im Verhältnis 1:4.5; Synthese analog zu der von **2**. Vor der Salzzugabe wird ein gelber Feststoff mit Diethylether abgetrennt (40% Ausbeute). Der Komplex **5** wird anhand seiner spektroskopischen (IR, NMR) und analytischen Daten und durch Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

Eingegangen am 6. Juni 1988 [Z 2803]

- [1] A. A. Del Paggio, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *Organometallics* **6** (1987) 1260, zit. Lit.
- [2] F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Usón, J. Forníes, M. Tomás, J. M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1366; R. Usón, J. Forníes, M. Tomás, J. M. Casas, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *ibid.* **26** (1987) 3482, zit. Lit.
- [3] R. A. Anderson, R. A. Jones, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 446.
- [4] R. Usón, J. Forníes, P. Espinet, R. Navarro, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 789; R. Usón, J. Forníes, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 888; R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernández, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1982**, 1971.
- [5] R. S. Nyholm, P. Royo, *Chem. Commun.* **1969**, 421; R. L. Bennett, M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 26; G. Tresoldi, F. Faraone, P. Piraino, *ibid.* **1979**, 1053; G. B. Deacon, S. J. Faulks, J. M. Miller, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* **5** (1980) 305.
- [6] J. J. Daly, F. Sanz, D. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2551.
- [7] Siemens-AED-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ ): **2** (Diethylether-Solvat): Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.250(1)$ ,  $b = 42.913(3)$ ,  $c = 14.665(1)$  Å,  $\beta = 91.34(1)^\circ$ ,  $V = 7707(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.450\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.59\text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ ;  $3 \leq 2\theta \leq 42^\circ$ .

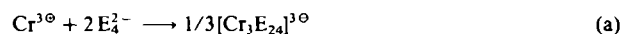
Anzahl der Reflexe 8847, davon beobachtet 4967 mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.070$ . - 4 (2-Propanol-Solvat): Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 32.700(3)$ ,  $b = 15.051(3)$ ,  $c = 21.312(2)$  Å,  $\beta = 92.24(1)^\circ$ ,  $V = 10460(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.537$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 4.58$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 8$ ;  $3 \leq \theta \leq 42^\circ$ ; Anzahl der Reflexe 11578, davon beobachtet 4115 mit  $F \geq 5\sigma(F)$ ,  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.075$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Synthese und Struktur der löslichen Selenido- und Telluridochromate [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Cr<sub>3</sub>Se<sub>24</sub>] bzw. [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Cr<sub>3</sub>Te<sub>24</sub>]\*\*

Von Walter A. Flomer, Samuel C. O'Neal, William T. Pennington, David Jeter, A. Wallace Cordes und Joseph W. Kolis\*

Lösliche Übergangsmetallcluster-Komplexe mit schweren Chalkogenen als Liganden könnten als Ausgangsverbindungen für neue Materialien dienen, insbesondere für Verbindungen niedriger Dimensionalität und guter Leitungseigenschaften<sup>[1]</sup>. Einige lösliche binäre Selenidometallate wie [Fe<sub>2</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>, [W<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>]<sup>2+</sup>, [W<sub>2</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>2+</sup> oder [V<sub>2</sub>Se<sub>13</sub>]<sup>2+</sup> sind bekannt. Verglichen mit der Chemie analoger Polysulfide<sup>[5,6]</sup> ist dieses Gebiet jedoch wenig bearbeitet worden. Eine Übersicht über die Festkörperchemie von Metalltelluriden ist erst kürzlich erschienen<sup>[7]</sup>. Die Zintl-Ionen Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Te<sub>4</sub><sup>4-</sup> und Se<sub>3</sub><sup>2-</sup> konnten mit Dimethylformamid (DMF) aus Kaliumtelluriden bzw. -seleniden herausgelöst werden. Sie erwiesen sich als geeignete Reagentien zur Synthese einer Reihe von Chalkogenidmetallaten wie [Cr(CO)<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [MoSe<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und [NbTe<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>. Hier berichten wir über die Reaktion der Polyselenid- bzw. Polytelluridlösungen mit CrCl<sub>3</sub> zu den neuen Cluster-Anionen [Cr<sub>3</sub>Se<sub>24</sub>]<sup>3-</sup> bzw. [Cr<sub>3</sub>Te<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>, den unseres Wissens ersten löslichen Selenido- bzw. Telluridochromaten.

Die Reaktion von Feststoffen der Zusammensetzung K<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mit CrCl<sub>3</sub> in DMF unter Sauerstoffausschluss führt zu einer braunen bzw. roten Lösung. Bei vorsichtiger Zugabe von THF fallen in Gegenwart von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PBr schwarze Kristalle aus [Gl. (a)]<sup>[11]</sup>.



Nach einer Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei diesen Substanzen um [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Cr<sub>3</sub>Se<sub>24</sub>] bzw. [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Cr<sub>3</sub>Te<sub>24</sub>]. Die Strukturen der beiden Verbindungen sind einander ähnlich, obwohl sie in unterschiedlichen Elementarzellen kristallisieren<sup>[12]</sup>. Das Selenid enthält zwei unterschiedliche [Cr<sub>3</sub>Se<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>-Cluster in der asymmetrischen Einheit, die jedoch sehr ähnlich aufgebaut sind. Beide Verbindungen bestehen aus drei deutlich separierten [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>-Ionen und einem Cluster-Anion [Cr<sub>3</sub>E<sub>24</sub>]<sup>3-</sup> (E = Se, Te). Das Anion enthält drei linear angeordnete Chromatome, die durch sechs Tetrachalkogenidgruppen verbunden sind (Abb. 1 oben). Die beiden äußeren Chromatome werden von je drei zweizähligen E<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen oktaedrisch koordiniert. Jede dieser Chalkogenidketten ver-

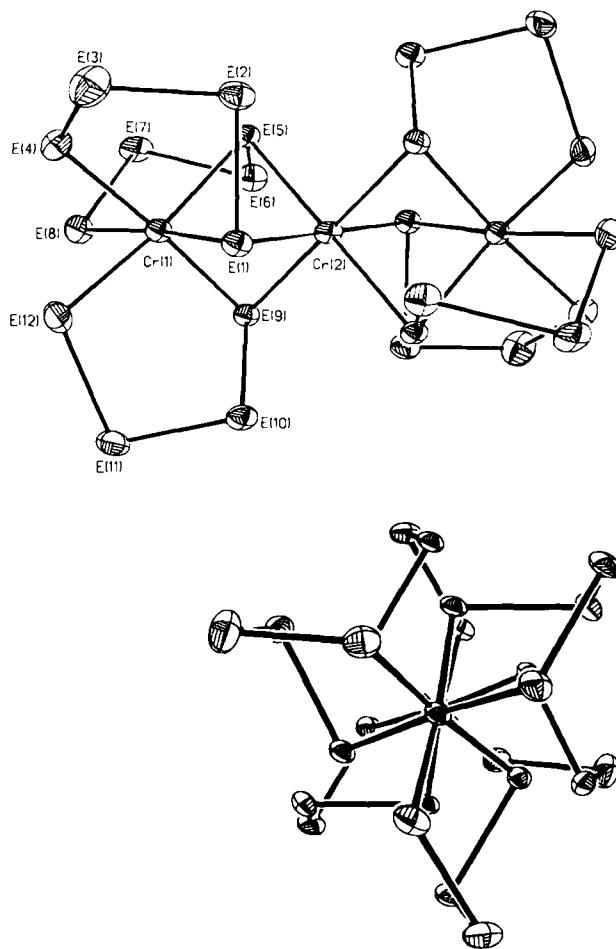


Abb. 1. Oben: Seitliche Ansicht des [Cr<sub>3</sub>E<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>-Ions mit E = Se, Te. Unten: Sicht längs der Chromachse des [Cr<sub>3</sub>E<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>-Ions zur Demonstration seiner S<sub>6</sub>-Symmetrie. - Einige ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im [Cr<sub>3</sub>Te<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>-Ion: Cr1-Cr2 3.41(1), Cr1-Te1 2.737(6), Cr1-Te4 2.688(8), Cr1-Te5 2.753(7), Cr1-Te8 2.684(7), Cr1-Te9 2.741(8), Cr1-Te12 2.696(7), Cr2-Te1 2.746(3), Cr2-Te5 2.735(2), Cr2-Te9 2.722(3), Te1-Te2 2.773(4), Te2-Te3 2.705(5), Te3-Te4 2.823(5), Te5-Te6 2.782(4), Te6-Te7 2.731(5), Te7-Te8 2.813(4), Te9-Te10 2.781(3), Te10-Te11 2.725(5), Te11-Te12 2.792(5); Cr1-Te1-Cr2 77.2(2), Cr1-Te5-Cr2 77.1(1), Cr1-Te9-Cr2 77.5(2), Te1-Cr1-Te4 102.5(2), Te5-Cr1-Te8 102.5(2), Te9-Cr1-Te12 101.5(2). - Einige ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im [Cr<sub>3</sub>Se<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>-Ion: Cr1-Cr2 3.207, Cr1-Se1 2.529(9), Cr1-Se5 2.520(9), Cr1-Se9 2.541(9), Cr2-Se1 2.585(17), Cr2-Se4 2.476(16), Cr2-Se5 2.586(17), Cr2-Se8 2.474(17), Cr2-Se9 2.589(16), Cr2-Se12 2.450(17), Se1-Se2 2.378(13), Se2-Se3 2.317(13), Se3-Se4 2.368(15), Se5-Se6 2.367(15), Se6-Se7 2.342(13), Se7-Se8 2.364(15), Se9-Se10 2.383(14), Se10-Se11 2.332(12), Se11-Se12 2.368(13); Cr1-Se1-Cr2 77.7(4), Cr1-Se5-Cr2 77.8(4), Cr1-Se9-Cr2 77.4(4), Se1-Cr2-Se4 98.1(6), Se5-Cr2-Se8 97.5(6), Se9-Cr2-Se12 97.9(6).

brückt über ein endständiges Atom ein terminales Metallatom mit dem zentralen. Berücksichtigt man nur die koordinierenden Chalkogenatome, so liegen drei flächenverknüpfte Oktaeder vor. Die Gesamtstruktur ähnelt der von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>Na[Cr<sub>3</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>[13]</sup>. Beide Verbindungen haben ein Inversionszentrum im zentralen Chromatom, wodurch sie der sehr kleinen Gruppe anorganischer Mesoverbindungen angehören. Ein Blick längs der Cr<sub>3</sub>-Achse läßt die S<sub>6</sub>-Symmetrie der Verbindungen erkennen (Abb. 1 unten).

Der mittlere Te-Te-Abstand liegt bei 2.767 Å (2.72 Å in PhTe-TePh), der mittlere Se-Se-Abstand bei 2.358 Å (2.29 Å in PhSe-SePh)<sup>[14]</sup>. Der mittlere Cr-Te-Abstand beträgt 2.719 Å, der mittlere Cr-Se-Abstand 2.525 Å, wobei die Abstände Cr-E zu den verbrückenden Chalkogenliganden um etwa 0.1 Å länger sind als die übrigen. Sie ähneln damit dem Cr-Te-Abstand von 2.726 Å in [Cr(CO)<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>[8]</sup> bzw. dem Cr-Se-Abstand von 2.453 Å in [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CrNO]<sub>2</sub>(μ-

[\*] Prof. J. W. Kolis, W. A. Flomer, S. C. O'Neal, W. T. Pennington  
Chemistry Department, Clemson University  
Clemson, SC 29634 (USA)

Prof. A. W. Cordes, D. Jeter  
Chemistry Department, University of Arkansas  
Fayetteville, AR 72701 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet durch die Am. Chem. Soc.) sowie von der National Science Foundation gefördert.