

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^[4]. 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^[5] 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'_3)^[6,7]. 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^[8]; 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 B_3P_3 -Ringe gibt es $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Hinweise auf einen Ringstrom^[7]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** weist dagegen keine ungewöhnlichen Verschiebungen auf, die einen Ringstrom nahelegen würden. Vorläufige Berechnungen^[9] der Ringsysteme B_3P_3 und Al_3N_3 deuten in beiden Fällen auf eine starke Delokalisierung hin. Eindeutige Schlüssefolgerungen sind jedoch erst nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung weiterer Al_3N_3 -Verbindungen möglich.

Experimentelles

13 mL einer 2.0 M Lösung von 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. Einen im Vakuum auf ca. 20 mL führte zu farblosen Kristallen von $[\text{Me}_2\text{AlNH}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (Ausbeute: 4.8 g (79%); $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$). Bei deren Erhitzen auf 170°C trat unter Schaumbildung 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. - 300MHz- $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_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_3).

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, Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å)): $a = 19.035(6)$ Å, $c = 20.422(7)$ Å, trigonal, $P\bar{3}1$, $Z = 6$, 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-Leopoldshafen 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. Wolfhardt, *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 gerechtifertigt sein.
- [9] W. Hehre, persönliche Mitteilung.

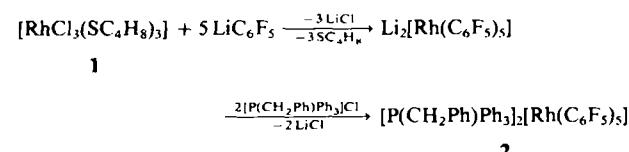
Neue anionische Arylkomplexe von Rh^{III} : $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ und $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})_2]^{2-}$

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

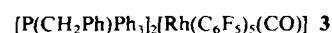
Anionische Übergangsmetallkomplexe sind aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber organischen Molekülen einerseits und als wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von homo- und heteronuclearen Übergangsmetallclustern andererseits von besonderem Interesse^[1,2]. Die stabilsten Alkyl- und Arylübergangsmetallverbindungen sind diejenigen mit π -Acceptorliganden wie PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, AsR_3 etc. Bisher konnten unseres Wissens von Rhodium durch Transmetallierung nur Komplexe mit bis zu drei Alkyl- oder Arylgruppen hergestellt werden (z. B. $[\text{RhMe}_3(\text{PMe}_3)_3]^{13}$). Des Weiteren wurde berichtet, daß die Arylierung von Ausgangsverbindungen ohne π -Acceptoren zu anionischen Übergangsmetallkomplexen führen kann^[4]. Obwohl Pentahalogenarylkomplexe stabiler sind als ihre unsubstituierten Analoga, sind nur wenige derartige Komplexe bekannt^[5].

Diese Überlegungen haben uns veranlaßt, die Arylierung von Rhodiumverbindungen, die keine Liganden aus der fünften Hauptgruppe enthalten, mit LiC_6F_5 im Überschub zu untersuchen, um so zu anionischen Arylkomplexen zu gelangen.

Die Reaktion von **1** mit LiC_6F_5 im Überschub (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 Rh^{III} -Komplex, reagiert nicht mit PPh_3 , Pyridin oder $\text{P}(\text{OMe})_3$; mit CO tritt bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 augenblicklich Reaktion ein, wobei eine blaßgelbe Lösung resultiert ($\bar{\nu}(\text{CO}) = 2065 \text{ cm}^{-1}$). 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 $[\text{D}_6]\text{Aceton}$).



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 CH_2Cl_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 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.*^[6] für $[\text{RhBr}_5(\text{CO})]^{2\ominus}$ beschrieben.

trans-[P(CH₂Ph)Ph₃][Rh(C₆F₅)₄(CO)₂] **4**

Überraschenderweise kann der Rh^{III}-Komplex **4** auch durch Arylierung der Rh^I-Verbindung $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ mit LiC₆F₅ in Gegenwart von BrC₆F₅ hergestellt werden (siehe Experimentelles). Bei Abwesenheit von BrC₆F₅ liefert die Reaktion eine ölige Mischung, aus der wir bisher noch keinen Feststoff isolieren konnten. Da $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ nur mit BrC₆F₅ unter den gleichen Bedingungen nicht reagiert, entsteht das Anion von **4** wahrscheinlich über die anionische Zwischenstufe *cis*-[RhR₂(CO)₂]^{0[6]} und anschließende oxidative Addition von BrC₆F₅ an diese Rh^I-Spezies sowie Ersatz des Bromatoms durch eine C₆F₅-Gruppe von LiC₆F₅. Die Arylierung von $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ mit LiC₆F₅ liefert gelbe Kristalle, bei denen es sich um den Rhodium(I)-Komplex **5** handelt.

trans-[Rh(C₆F₅)(CO)(PPh₃)₂] **5**

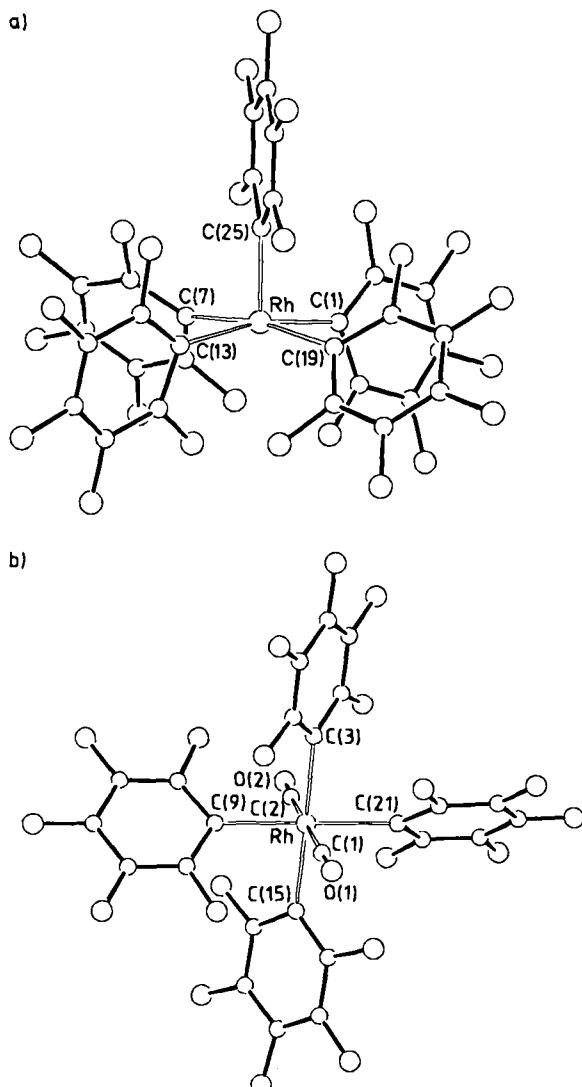


Abb. 1. Die Strukturen der Anionen von **2** und **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: a) **2**: Rh-C(1) 2.13(1), Rh-C(7) 2.12(1), Rh-C(13) 2.09(1), Rh-C(19) 2.12(1), Rh-C(25) 1.97(1); C(1)-Rh-C(7) 95.7(4), C(1)-Rh-C(13) 166.8(4), C(1)-Rh-C(25) 97.3(4). b) **4**: Rh-C(1) 1.93(1), 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^[7] ermittelten Strukturen der Verbindungen **2** und **4** sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Im festen Zustand zeigt das $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2\ominus}$ -Ion von **2** eine quadratisch-pyramidalen Anordnung der Liganden um das Zentralatom. Das Rhodiumatom liegt etwas oberhalb (0.222(3) Å) der quadratischen Basisebene. In Lösung dagegen sind laut ¹⁹F-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur die fünf C₆F₅-Gruppen äquivalent.

Das $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CO})_2]^\ominus$ -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 $[\text{RhI}_4(\text{CO})]^{0[6]}$.

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 CHCl₃ wird mit 1 mL SC₄H₈ 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) LiC₆F₅ in 30 mL wasserfreiem Diethylether werden bei -78°C 0.5 g (1.06 mmol) 1 gegeben. Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit wäßrigem Diethylether hydrolysiert und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (20/30 mL) behandelt und durch MgSO₄-Kieselgel filtriert. Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Zugabe von 0.9 g (2.3 mmol) [P(CH₂Ph)Ph₃]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 (C₆D₆O): 188MHz-¹⁹F-NMR (Standard CFCl₃): $\delta = -116.6$ (o-F), -168.7 (m- und p-F); 81MHz-³¹P(¹H)-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 CH₂Cl₂ (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) LiC₆F₅ und 0.3 mL (2.36 mmol) BrC₆F₅ in 40 mL Diethylether werden bei -78°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 eingeengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (15/20 mL) extrahiert und filtriert (MgSO₄-Kieselgel). Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Zugabe von 1 g (2.58 mmol) [P(CH₂Ph)Ph₃]Cl in 30 mL 2-Propanol führt nach Einengen zu einem weißen Feststoff (**4**, 1.9 g, 72%). Spektroskopische Daten: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2100\text{ cm}^{-1}$; 88MHz-¹⁹F-NMR (C₆D₆O): $\delta = -107.1$ (o-F), -161.3 (p-F), -163.0 (m-F).

5: Ausgangsverbindungen: $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ und LiC₆F₅ 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 Molgewichtsbestimmung 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. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1366; R. Usón, J. Forniés, 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. Forniés, P. Espinet, R. Navarro, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 789; R. Usón, J. Forniés, 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 (Mo $\text{K}\alpha$): **2** (Diethylether-Solvat): Monoklin, $P2_1/n$, $a = 12.250(1)$, $b = 42.913(3)$, $c = 14.665(1)$ Å, $\beta = 91.34(1)$ °, $V = 7707(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.450\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.59\text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$; $3 \leq 2\theta \leq 42$ °.

Anzahl der Reflexe 8847, davon beobachtet 4967 mit $f \geq 3\sigma(F)$, $R = 0.068$, $R_w = 0.070$. - 4 (2-Propanol-Solvat): Monoklin, $C2/c$, $a = 32.700(3)$, $b = 15.051(3)$, $c = 21.312(2)$ Å, $\beta = 92.24(1)$ °, $V = 10460(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.537$ g cm⁻³, $\mu = 4.58$ cm⁻¹, $Z = 8$; $3 \leq \theta \leq 42$ °; 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 $[(C_6H_5)_4Pb][Cr_3Se_{24}]^{**}$ bzw. $[(C_6H_5)_4Pb][Cr_3Te_{24}]^{**}$

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^[1]. Einige lösliche binäre Selenidometallate wie $[Fe_2Se_{12}]^{2\ominus}$ ^[2], $[W_2Se_9]^{2\ominus}$ ^[3], $[W_2Se_{10}]^{2\ominus}$ ^[3] oder $[V_2Se_{13}]^{2\ominus}$ ^[4] sind bekannt. Verglichen mit der Chemie analoger Polysulfide^[5,6] ist dieses Gebiet jedoch wenig bearbeitet worden. Eine Übersicht über die Festkörperchemie von Metalltelluriden ist erst kürzlich erschienen^[7]. Die Zintl-Ionen $Te_2^{2\ominus}$, $Te_4^{2\ominus}$ und $Se_3^{2\ominus}$ konnten mit Dimethylformamid (DMF) aus Kaliumtelluriden bzw. -seleniden herausgelöst werden. Sie erwiesen sich als geeignete Reagenzien zur Synthese einer Reihe von Chalkogenidmetallaten wie $[Cr(CO)_4Te_4]^{2\ominus}$ ^[8], $[MoSe_4]^{2\ominus}$ ^[9] und $[NbTe_{10}]^{3\ominus}$ ^[10]. Hier berichten wir über die Reaktion der Polyselenid- bzw. Polytelluridlösungen mit $CrCl_3$ zu den neuen Cluster-Anionen $[Cr_3Se_{24}]^{3\ominus}$ bzw. $[Cr_3Te_{24}]^{3\ominus}$, den unseres Wissens ersten löslichen Selenido- bzw. Telluridochromaten.

Die Reaktion von Feststoffen der Zusammensetzung K_2Te_2 und K_2Se_3 mit $CrCl_3$ in DMF unter Sauerstoffauschluß führt zu einer braunen bzw. roten Lösung. Bei vorsichtiger Zugabe von THF fallen in Gegenwart von $(C_6H_5)_4PBr$ schwarze Kristalle aus [Gl. (a)]^[11].



Nach einer Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei diesen Substanzen um $[(C_6H_5)_4Pb][Cr_3Se_{24}]$ bzw. $[(C_6H_5)_4Pb][Cr_3Te_{24}]$. Die Strukturen der beiden Verbindungen sind einander ähnlich, obwohl sie in unterschiedlichen Elementarzellen kristallisieren^[12]. Das Selenid enthält zwei unterschiedliche $[Cr_3Se_{24}]^{3\ominus}$ -Cluster in der asymmetrischen Einheit, die jedoch sehr ähnlich aufgebaut sind. Beide Verbindungen bestehen aus drei deutlich separierten $[(C_6H_5)_4P]^{\ominus}$ -Ionen und einem Cluster-Anion $[Cr_3E_{24}]^{3\ominus}$ ($E = Se, Te$). Das Anion enthält drei linear angeordnete Chromatome, die durch sechs Tetrachalkogenidgruppen verbunden sind (Abb. 1 oben). Die beiden äußeren Chromatome werden von je drei zweizähnigen $E_4^{2\ominus}$ -Ionen oktaedrisch koordiniert. Jede dieser Chalkogenidketten ver-

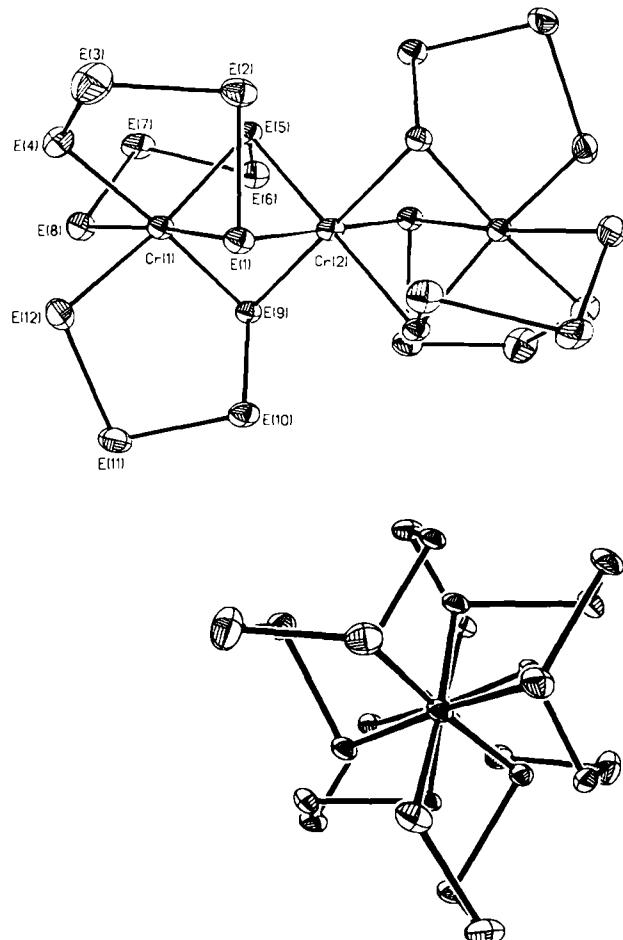


Abb. 1. Oben: Seitliche Ansicht des $[Cr_3E_{24}]^{3\ominus}$ -Ions mit $E = Se, Te$. Unten: Sicht längs der Chromachse des $[Cr_3E_{24}]^{3\ominus}$ -Ions zur Demonstration seiner S_6 -Symmetrie. - Einige ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[Cr_3Te_{24}]^{3\ominus}$ -Ion: Cr1-Cr2 3.41(1), Cr1-Te1 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 $[Cr_3Se_{24}]^{3\ominus}$ -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-Se8 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 $[(C_6H_5)_4PbNa[Cr_3(SCH_2CH_2O)_6]]^{13}$. Beide Verbindungen haben ein Inversionszentrum im zentralen Chromatom, wodurch sie der sehr kleinen Gruppe anorganischer Meso-verbindungen angehören. Ein Blick längs der Cr3-Achse lässt die S_6 -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 $PhSe-SePh$)^[14]. 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 $[Cr(CO)_4Te_4]^{2\ominus}$ ^[8] bzw. dem Cr-Se-Abstand von 2.453 Å in $[(C_6H_5)_4PbNO_2]^{2-}$.

[*] 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.