

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, $\beta = 92.24(1)^\circ$, $V = 10460(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.537$ g cm⁻³, $\mu = 4.58$ cm⁻¹, $Z = 8$; $3 \leq \theta \leq 42^\circ$; 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 $[(C_6H_5)_4Pb][Cr_3Se_{24}]^{**}$ 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 Polyseleinid- 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-

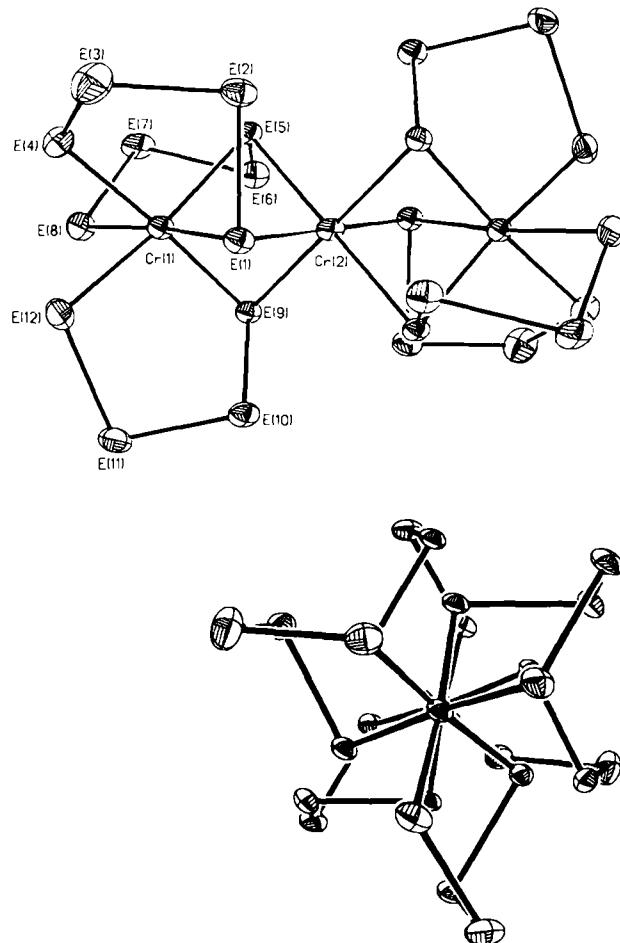


Abb. 1. Oben: Seitliche Ansicht des $[Cr_3E_{24}]^{3\ominus}$ -Ions mit $E = Se, Te$. Unten: Sicht längs der Chromachse des $[Cr_3E_{24}]^{3\ominus}$ -Ions zur Demonstration seiner S_6 -Symmetrie. – Einige ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im $[Cr_3Te_{24}]^{3\ominus}$ -Ion: Cr1-Cr2 3.41(1), Cr1-Te1 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 Cr-Achse lässt die S_6 -Symmetrie der Verbindungen erkennen (Abb. 1 unten).

Der mittlere Te-Te-Abstand liegt bei 2.76 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 $[(C_6H_5)_4PbNO_2]^{(\mu)}$.

[*] 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.

SePh_2)₂^[15]. Die Cr-Cr-Abstände von 3.41 Å in der Tellur-Verbindung sowie von 3.207 und 3.175 Å in den unabhängigen Anionen der Selen-Verbindung sind wesentlich länger als eine Cr-Cr-Bindung. Die effektiven magnetischen Momente des Selenido- sowie des Tellurido-Clusters weisen mit 5.25 bzw. 5.74 (300 K) auf 3/2-Spinsysteme mit starker antiferromagnetischer Kopplung hin^[16].

Molekulare Chromchalkogenide waren bisher nicht bekannt; allerdings gibt es zahlreiche Festkörper-Chromsele-nide und -telluride^[7], die aber nicht alle strukturell charakterisiert sind^[17]. CrSe und CrTe kristallisieren beispielsweise im NiAs-Typ^[18]. Ein Chromtellurid der Zusammensetzung CrTe_3 ^[19] weist eine komplizierte Struktur mit oktaedrisch koordinierten Cr³⁺-Ionen und Schichten aus Te_2^{2-} , Te_3^{2-} sowie Te^{2-} -Ionen auf. Die Cr-Te- und Te-Te-Abstände in dieser Verbindung ähneln denen in $[\text{Cr}_3\text{Te}_{24}]^{3-}$.

Eingegangen am 24. Mai,
veränderte Fassung am 13. September 1988 [Z 2776]

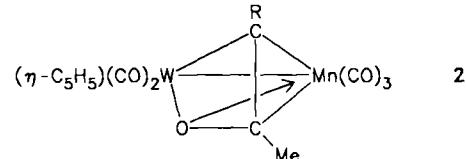
- [1] A. Meerschaert, J. Rouxel in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 205.
- [2] H. Strasheit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L11.
- [3] R. W. M. Wardle, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1859.
- [4] C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2740.
- [5] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
- [6] A. Müller, *Polyhedron* 5 (1985) 323.
- [7] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [8] W. A. Flomer, S. C. O'Neal, A. W. Cordes, D. Jeter, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 969.
- [9] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1971.
- [10] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3682.
- [11] Arbeitsvorschrift: Zu einer Mischung aus 250 mg (0.790 mmol) K_2Se_3 , 125 mg (0.790 mmol) CrCl_3 und 660 mg (1.158 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ gibt man unter Argon 20 mL DMF. Die rote Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt, filtriert und anschließend mit 5 mL THF überschichtet. Nach einer Woche können 200 mg große schwarze Kristalle isoliert werden (Ausbeute 25%, bezogen auf eingesetztes Cr). Das Tellurid wird ähnlich gewonnen, doch ist hier ein $\text{K}_2\text{Te}_3:\text{CrCl}_3$ -Verhältnis von 3:1 erforderlich; außerdem fällt es meist mikrokristallin an. Geeignete Einkristalle erhält man eher, wenn man die berechnete Menge Tellurid und Phosphoniumsalz in DMF vorlegt und CrCl_3 hinzufügt. Das Selenid fällt hingegen schon bei langsamer Zugabe von THF zur Reaktionslösung in großen Kristallen an.
- [12] Kristallstrukturdaten: a) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cr}_3\text{Se}_{24}]$: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.971(5)$, $b = 14.208(3)$, $c = 25.756(5)$ Å, $\alpha = 74.17(2)$, $\beta = 86.04(4)$, $\gamma = 84.83(2)$, $V = 4893(3)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 92.25$ cm⁻¹, Verfeinerung mit 2275 Reflexen mit $2\theta \leq 45^\circ$ und $F_0 > 3\sigma(F_0)$ bis $R(R_w) = 0.0833$ (0.0967) für 349 verfeinerte Parameter [$w = 1/(c^2 F + 0.001 F^2)$] und mit den Phenylresten als starren Gruppen. b) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Cr}_3\text{Te}_{24}]$: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.749(5)$, $b = 14.328(5)$, $c = 20.395(5)$ Å, $\alpha = 72.09(4)$, $\beta = 80.87(3)$, $\gamma = 73.24(4)$ °, $V = 2852(3)$ Å³, $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 63.65$ cm⁻¹; Strukturlösung und Verfeinerung mit 2978 Reflexen mit $2\theta \leq 45^\circ$ und $F_0 > 3\sigma(F_0)$ bis $R(R_w) = 0.0636$ (0.0808). Die Strukturlösung des Tellurids wurde durch die Fehlordnung eines der drei $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ -Ionen über einem Inversionszentrum behindert. Im letzten Stadium der Verfeinerung wurde ein idealisiertes Molekülmodell an die beobachteten Maxima aus der Differenz-Fourier-Synthese angepaßt. Weder durch Änderungen der Geometrie des fehlgeordneten Kations noch durch dessen vollständige Entfernung aus dem Strukturmodell ändern sich die Strukturparameter des Anions. Der relativ große Abstand des Phosphoratoms vom Inversionszentrum von 3.57 Å zeigt, daß der von ihm beanspruchte Hohlraum des Gitters viel größer als notwendig ist. Möglicherweise könnte der verbleibende Raum durch ein Solvensmolekül ausgefüllt sein, doch ein Nachweis gelang uns nicht. Auch können wir kein zufriedenstellendes Modell für die Fehlordnung anbieten. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53331, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] J. R. Nicholson, R.-J. Wang, J. C. Huffman, G. Christou, C.-H. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1781.
- [14] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 728.

- [15] J. Rott, E. Guggolz, A. Rettmeier, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 13.
- [16] C. J. O'Connor, J. W. Kolis, unveröffentlicht.
- [17] F. Hulliger in M. O'Keefe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II*, Academic Press, New York 1981, S. 297.
- [18] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 1315.
- [19] K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 911; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2004.

Acyl-Alkylidin-Verknüpfung bei der Synthese zweikerniger Komplexe**

Von Ian J. Hart, John C. Jeffery, Rachel M. Lowry und F. Gordon A. Stone*

Hauptprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese sind α -Olefine und primäre Alkohole^[1]. Der Carbid/Methylen-Mechanismus^[2], der über Methyldien-Zwischenstufen verlaufen sollte, erklärt zufriedenstellend die Bildung der terminalen Alkene. Die primären Alkohole und die anderen Sauerstoff enthaltenden Produkte wie Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester müssen jedoch in einer Reaktionssequenz entstehen, bei der CO unvollständig reduziert wird^[2]. Ein weitgehend akzeptierter Mechanismus, der die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte erklärt, basiert auf der Insertion von CO in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung^[3]. Wir berichten hier über die ersten Acyl-Alkylidin-Kupplungen, bei denen eine CC-Bindung geknüpft wird^[4]. Die Acylliganden entstehen durch Alkylwanderung an einen einkernigen Metallkomplex. Die Endprodukte enthalten organische Liganden mit ungewöhnlichen Bindungseigenschaften.



Der Alkylidinwolfram-Komplex 1 reagiert in siedendem Toluol mit $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5]$ zum MnW-Komplex 2, der spektroskopisch^[5] und durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6a] charakterisiert wurde. Acyl- und Alkylidinliganden werden bei der Reaktion zu einem RCC(O)Me -Brückenliganden verknüpft. Bemerkenswert ist, daß es sich bei diesem Liganden formal um einen 6e-Donor handelt. Das ehemalige Alkylidin-Kohlenstoffatom C10 überbrückt in 2 die W-Mn-Bindung, während C9 und O9 des inserierten CO an das Mangan- bzw. Wolframatom gebunden sind. Komplettiert werden die Bindungsverhältnisse durch eine dative Bindung von O9 an das Manganatom. Diese ungewöhnliche Koordination bewirkt einen sehr kurzen W-Mn-Abstand (2.696(1) Å), der fast 0.3 Å kürzer als die einzige bekannte W-Mn-Bindung ist (2.9939(8) Å)^[7]; dies spricht für eine W-Mn-Einfachbindung. Offensichtlich verursacht der RCC(O)Me -Ligand die starke Annäherung der beiden Metallatome. Bemerkenswert ist ebenfalls die Verlängerung der C9-O9-Bindung der Acylgruppe auf

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, I. J. Hart, Dr. J. C. Jeffery, R. M. Lowry
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom U.K. Science and Engineering Research Council gefördert.