

tronenkonzentration von 226e in **4** (236e) und **5** (234e) relativ gut erfüllt wird. Die 18-Elektronenregel wird für **5** sogar streng erfüllt, wenn die langen Ni-Ni-Abstände im zentralen Ni₄-Ring (282–294 pm) als nichtbindende Kontakte interpretiert werden.

Über die Synthese von mehrkernigen Nickelkomplexen mit Cp-Liganden wurde auch schon von anderen Autoren berichtet. Beispiele für derartige Verbindungen sind [Ni₆Cp₆]ⁿ⁺ (n = 0, +1), [Ni₅Cp₃S₄] und [Ni₃Cp₃S₂]^{11,11}. Die zur Zeit laufenden Arbeiten machen aber deutlich, daß eine gezielte Variation der Cp-Liganden zu metallreicherem Clusterverbindungen mit neuartigen Strukturen führen kann.

Arbeitsvorschrift

2.2 g (6.63 mmol) [NiCp'(CO)]_n werden in 35 mL Diethylether gelöst und bei –80 °C mit 0.34 mL (6.60 mmol) Br₂ versetzt. Nach 30 min tropft man eine Lösung von 1.41 mL (6.60 mmol) Se(SiMe₃)₂ in 10 mL Diethylether zu. Dabei bildet sich CO; gleichzeitig fällt ein kristalliner schwarzer Niederschlag aus, der aus einem Gemisch aus **2**, **3** und **4** besteht. Nach 24 h Reaktionszeit filtriert man den Rückstand ab. Im Filtrat kristallisiert nach mehreren Tagen ein Gemisch aus **2** (schwarze Nadeln), **3** (schwarze Sechsecke) und **4** (schwarze Rhomben) aus. Fügt man die oben beschriebene Umsetzung in Gegenwart von 0.2 g festem NiCl₂ durch, entsteht zusätzlich **5** (schwarze Säulen). Ausbeuten: 30% **2**, 20% **3**, 20% **4**, 30% **5**.

Eingegangen am 26. Mai 1989 [Z 3360]

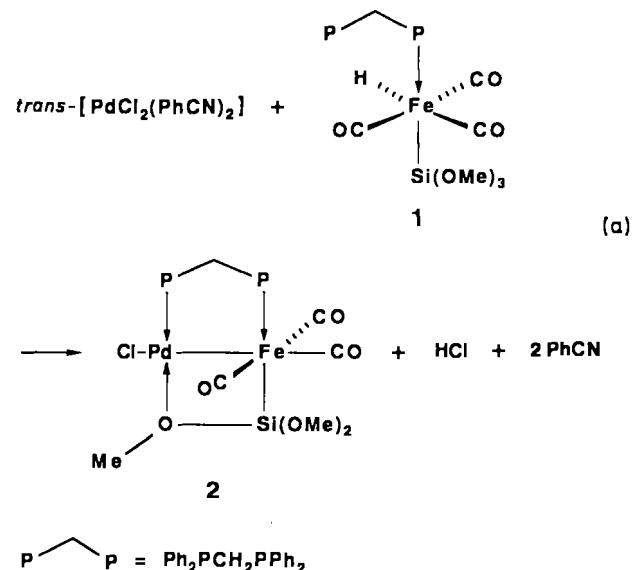
- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenn, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1277.
- [2] P. G. Maué, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 1213; *ibid.*, im Druck; D. Fenske, P. G. Maué, K. Merzweiler, *ibid. B* **42** (1987) 928.
- [3] D. Fenske, A. Hollnagel, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 965.
- [4] W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97; E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1725.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-Stadi-IV-Diffraktometer Mo_{Kα}-Strahlung, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung: Pattersonmethode, alle Atome anisotrop verfeinert. – **2**: C₁₉H₂₁BrNi₄OSe₂; Gitterkonstanten (190 K): $a = 941.6(5)$, $b = 951.7(6)$, $c = 1368.1(11)$ pm, $\alpha = 97.13(4)$, $\beta = 100.72(3)$, $\gamma = 112.81(4)$ °; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 85.6 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 4073 Reflexe, davon 2584 mit $J > 2\sigma(J)$, 244 Parameter ohne H-Atome; $R_1 = 0.060$, $R_2 = 0.064$. – **3**: C₃₀H₃₅Ni₆Se₄; Gitterkonstanten (190 K): $a = 1336.4(5)$, $b = 1931.1(9)$, $c = 1399.6(6)$ pm, $\beta = 115.08(3)$ °; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 44.73 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 7666 Reflexe, davon 5235 mit $J > 2\sigma(J)$, Cp'-Ringe fehlgeordnet, 384 Parameter ohne H-Atome; $R_1 = 0.086$, $R_2 = 0.084$. – **4**: C₅₁H₅₆Ni₁₅O₃Se₁₀; Gitterkonstanten (190 K): $a = 1108.9(7)$, $b = 1948.7(12)$, $c = 2927.1(14)$ pm, $\beta = 90.41(4)$ °; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 100.98 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 13531 Reflexe, davon 10860 mit $J > 2\sigma(J)$, 713 Parameter ohne H-Atome; $R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.062$. – **5**: C₄₉H₅₄Cl₂Ni₁₅OSe₁₀, **5** kristallisiert mit 1 mol Diethylether/Formeleinheit; Gitterkonstanten (190 K): $a = 1062.8(5)$, $b = 1408.2(6)$, $c = 2387.0(11)$ pm, $\alpha = 99.40(3)$, $\beta = 98.17(4)$, $\gamma = 102.85(4)$ °; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 95.3 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 15560 Reflexe, davon 11715 mit $J > 2\sigma(J)$, 715 Parameter ohne H-Atome; $R_1 = 0.049$, $R_2 = 0.064$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturaufnahmen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53965, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martino, J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 2616; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3802.
- [7] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 586; R. K. MacMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1749.
- [8] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6904; C. H. Wei, L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 583.
- [9] D. Fenske, J. Ohmer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 148.
- [10] D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* **42** (1987) 803.
- [11] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **81** (1969) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 144; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3272.

Komplexe mit einer η^2 - μ_2 -SiO-Brücke; Struktur des Zweikernkomplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2\text{OMe}\}(\mu\text{-dppm})\text{PdCl}](\text{Fe-Pd})^{**}$

Von Pierre Braunstein*, Michael Knorr,
Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Die noch relativ wenigen Molekülcluster mit Eisen-Palladium-Bindungen^[1] konnten erfolgreich als Vorstufen für Heterogenkatalysatoren auf SiO₂-Trägern, insbesondere für die mit hoher Selektivität verlaufenden reduktiven Carbonylierungen^[2], verwendet werden. Daher ist die Synthese und das Studium der Eigenschaften weiterer derartiger Verbindungen von großem Interesse. Daneben stoßen auch Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen auf ein wiedererwachtes Interesse^[3]. Um diese beiden Entwicklungen zu kombinieren, haben wir versucht, Pd-Fe-Si-Systeme zu synthetisieren. Wir berichten hier über die ersten Komplexe mit einem Siloxy-Liganden als η^2 - μ_2 -SiO-Brücke zwischen zwei Metallzentren, d. h. über Komplexe mit einem neuartigen viergliedrigen MM'SiO-Metallacyclus als Strukturelement.

Wir hofften, daß bei der Reaktion des *mer*-Hydridokomplexes **1**^[4] mit [PdCl₂(PhCN)₂] in Toluol durch HCl-Eliminierung und dppm-unterstützte Bildung einer Metall-Metall-Bindung (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) ein Pd-Fe-Zweikernkomplex entstehen würde [Gl. (a)]. Die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **2** ergab zusätzlich das



Vorliegen eines bislang unbekannten η^2 - μ_2 -Siloxo-Brückengliedens (Abb. 1).

In **2** ist das Fe-Atom oktaedrisch umgeben, und die *trans*-Fe-Fe-Si-Anordnung der Ausgangsverbindung **1** blieb erhalten. Durch die Koordination des Sauerstoffatoms einer der Si-OMe-Gruppen resultiert für das Pd-Atom eine quadratisch-planare Koordinationssphäre (das Atom O(4) weicht

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. Knorr
Laboratoire de Chimie de Coordination UA 416 CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (Paris), CNR (Rom), von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract Nr. ST2J-0347-C) und der DFG (M. K.) gefördert.

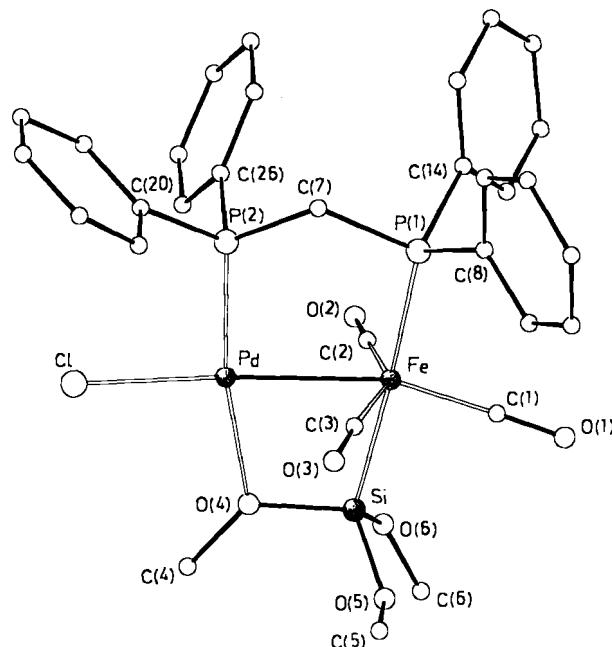


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe-Pd 2.582(1), Fe-P(1) 2.241(2), Fe-Si 2.275(2), Fe-C(1) 1.758(5), Fe-C(2) 1.776(7), Fe-C(3) 1.782(6), Pd-P(2) 2.185(1), Pd-Cl 2.303(2), Pd-O(4) 2.100(4), Si-O(4) 1.659(4), Si-O(5) 1.630(6), Si-O(6) 1.627(5); Pd-Fe-P(1) 100.4(1), Pd-Fe-C(1) 162.1(2), Pd-Fe-C(2) 77.8(2), Pd-Fe-C(3) 71.5(2), Pd-Fe-Si 76.2(2), Cl-Pd-P(2) 94.0(1), P(2)-Pd-Fe 90.6(1), O(4)-Pd-Fe 79.7(1), Cl-Pd-O(4) 95.3(1), Pd-O(4)-Si 103.2(2), O(4)-Si-Fe 100.8(2).

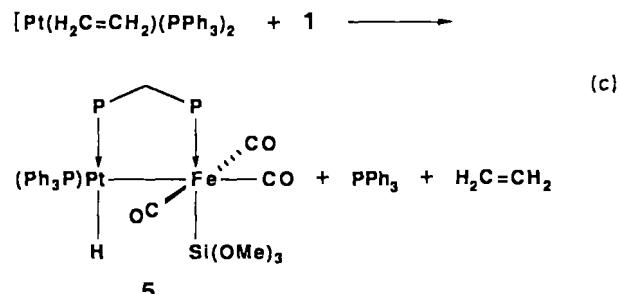
0.114(5) \AA von der besten Ebene durch Pd, Fe, P(2), Cl und O(4) ab). Der viergliedrige PdFeSiO(4)-Ring ist nahezu eben (der Torsionswinkel Pd-Fe-Si-O(4) beträgt 1.5(2) $^\circ$) und beinahe coplanar mit der P(1)FeP(2)Pd-Einheit (der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 3.8(1) $^\circ$).

Reaktion des trigonal-bipyramidalen Anions **3** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ oder $[\text{PdCl}_2(\text{dppm})]$ führte ebenfalls zu **2**. Im letzten Fall ist bemerkenswert, daß kein Bis(dppm)-Komplex gebildet wird^[5]. Die entropisch begünstigte Bildung der intramolekularen $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Brücke setzt sich gegen den intermolekularen nucleophilen Ersatz durch Donorliganden wie CO (Aceton, 20 min) oder PPh_3 bei Raumtemperatur durch. Der zu **2** analoge Fe-Pt-Komplex **4** wurde gemäß Gleichung (b) hergestellt.

In Lösung dissoziiert die Pd-O-Bindung von **2** offensichtlich leicht, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal für alle neun OMe-Protonen beobachtet wird. Hingegen ist die Pt-

O-Bindung in **4** weniger labil, so daß für die OMe-Protonen zwei Signale im Verhältnis 2:1 beobachtet werden; das Signal mit der relativen Intensität 1 ist zudem durch eine Phosphorkopplung aufgespalten ($^4J_{(\text{PH})} = 2.5 \text{ Hz}$).

Die oxidative Addition der Fe-H-Bindung von **1** an ein Pt⁽⁰⁾-Zentrum gemäß Gleichung (c) ergibt in guter Ausbeute den Hydridbimetallkomplex **5**, bei dem keinerlei Hinweise auf eine Pt-O-Wechselwirkung gefunden werden. Die spektroskopischen Daten untermauern die in (c) angegebene Struktur.



Der neuartige $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Bindungsmodus in **2** und **4** eröffnet die Möglichkeit, das hemilabile Verhalten von Si(OR)₃-Liganden in Lösung zur Stabilisierung von ungesättigten, katalytisch aktiven Mehrkern-Systemen zu nutzen. Komplexe mit diesen Strukturen bieten sich auch als Modelle an, um ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen von Metallclustern und Mehrkernkomplexen auf Kieselgel, die ein wichtiger Aspekt auf dem Gebiet der Heterogenkatalyse sind^[2a, 2b, 6], zu erreichen. Daraüber hinaus belegen die vorgestellten Komplexe abermals die vorteilhafte Eigenschaft von Heterometall-Systemen, ganz spezifische Metall-Ligand-Wechselwirkungen zu zeigen.

Experimentelles

Für alle neuen Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Phenylprotonen sind nicht angegeben.

2: Methode A: Eine Mischung von 384 mg (1 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ und 646 mg (1 mmol) **1** in 40 mL Toluol wird 1 h bei -20°C gerührt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung rot. Nach Einengen der Lösung bei verminderter Druck auf ca. 10 mL fällt **2** als orangefarbenes Pulver aus; Zugabe von ca. 40 mL Hexan vervollständigt die Ausfällung. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan: 378 mg (48%) rote Kristalle. IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1985\text{m}, 1925\text{s}, 1905\text{s}$. FT-IR (Polyethylen): $\tilde{\nu}(\text{PdCl}) [\text{cm}^{-1}] = 270$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS, 20°C): $\delta = 3.74$ (s, 9 H, OMe), 4.36 (t, 2 H, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 11 \text{ Hz}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 20°C): AX-Spinsystem: $\delta_A = 34.9$ (d, P(Pd), $J(\text{PP}) = 55 \text{ Hz}$), $\delta_X = 48.0$ (d, P(Fe)).

2: Methode B: Eine Lösung von 685 mg (1 mmol) **K** · **3** in 20 mL THF wird bei -40°C zu einer Suspension von 701 mg (1 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in 25 mL THF getropft. Während langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur schlägt die Farbe nach dunkelrot um. Nach 10 h Rühren wird die Lösung filtriert (zur Entfernung von KCl) und bei verminderter Druck auf ca. 5 mL eingengeengt. Zur vollständigen Ausfällung von **2** wird Hexan zugegeben. PPh_3 wird durch Extraktion mit Et_2O /Hexan entfernt. Ausbeute: 510 mg (65%).

4: Eine Lösung von 685 mg (1 mmol) **K** · **3** in 20 mL THF, hergestellt durch Umsetzung von **1** mit KH in THF (analog zur Synthese des PPh_3 -Derivats [7]), wird bei Raumtemperatur binnen 1 h zu einer Suspension von 472 mg (1 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in 30 mL THF getropft. Die Lösung wird 10 h gerührt, filtriert (zur Entfernung von KCl) und bei verminderter Druck auf ca. 10 mL eingengeengt. Durch Zugabe von 40 mL Hexan wird **4** als gelbbraunes Pulver ausgefällt, aus dem durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan gelbe Mikrokristalle erhalten werden. Ausbeute: 210 mg (24%). IR (THF) $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1995\text{m}, 1935\text{s}, 1910\text{m,sh}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS, 20°C): $\delta = 3.74$ (s, 6 H, Si(OMe)₂), 3.80 (d, 3 H, Pt-OMe, $^4J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz}$), 4.04 (t mit ^{195}Pt -Satelliten, 2 H, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 11$, $^3J(\text{PH}) = 66 \text{ Hz}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , TMS, 20°C): $\delta = 3.25$ (t, 2 H, CH_2 , $^2J(\text{PH}) = 11 \text{ Hz}$), 3.74 (s, 6 H, Si(OMe)₂), 3.90 (d, 3 H, Pt-OMe, $^4J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C): $\delta = 7.7$ (d mit ^{195}Pt -Satelliten, P(Pt), $J(\text{PP}) = 47$, $J(\text{Pp}) = 4756 \text{ Hz}$), 52.9 (d, P(Fe)).

5: Eine Lösung von 751 mg (1 mmol) $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in 20 mL Toluol wird bei Raumtemperatur in mehreren Portionen mit insgesamt 646 mg (1 mmol) 1

ersetzt. Dabei wird jedesmal Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Reaktionsende (ca. 0.5 h, IR-Kontrolle) wird die gelbe Lösung auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Hexan versetzt. Der farblose Niederschlag von 5 wird zur Entfernung von freiem PPh_3 mit Ether/Hexan gewaschen. Ausbeut: 905 mg (82%). Gegebenenfalls kann aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert werden. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{PtH}) [\text{cm}^{-1}] = 2149$ w. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1965$ m, 1900s, 1870s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS, 20 °C): $\delta = -4.51$ (dt mit ^{195}Pt -Satelliten, 1 H, PtH , $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 197.6$, $^2J(\text{PH}) = 13.9$, $^1J(\text{PtH}) = 686$ Hz), 3.56 (s, 9 H, OMe), ca. 3.5 (2 H, CH_2 , Überlagerung mit dem OMe-Signal). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (81.02 MHz, C_6D_6 /Toluol, 20 °C): ABX-Spinsystem; $\delta = 29.4$ (d mit ^{195}Pt -Satelliten, $\text{P}(\text{Pt})$, $J(\text{PP}(\text{Fe})) = 130$, $^1J(\text{PtP}) = 2074$ Hz), 32.0 (t mit ^{195}Pt -Satelliten, $\text{P}(\text{Fe})$, $J(\text{PP}) = 10$, $^1J(\text{PtP}) = 3478$ Hz), 72.2 (dd mit ^{195}Pt -Satelliten, $\text{P}(\text{Fe})$, $J(\text{PP}) = 130$, 10 Hz, $^2J(\text{PtP}) = 88$ Hz).

Röntgenstrukturanalyse von 2: Monoklin, $C2/c$, $Z = 8$, $a = 24.644(8)$, $b = 15.839(5)$, $c = 17.795(5)$ Å, $\beta = 112.95(2)$ °, $V = 6396(4)$ Å 3 , $M_r = 787.32$; $\rho_{\text{ber}} = 1.635$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 3184$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 12.69$ cm $^{-1}$. Siemens-AED-Diffraktometer, $0/2\theta$ -Scan-Technik und Nb-gefilterte Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $3 < \theta < 25$ °, 6075 Reflexe, 3722 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix und anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (SHELX-Computerprogramm; G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976). Einige Wasserstoffatome wurden eindeutig lokalisiert und isotrop verfeinert, die anderen wurden auf berechnete Positionen plaziert und in die Strukturfaktor-Schlußrechnung mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren eingesetzt; $R = 0.0285$, $R_w = 0.0354$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggeneisen-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54012, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 30. Mai 1989 [Z 3363]

- [1] a) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem. Libr.* 17 (1985) 399; b) P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* 7 (1988) 332; c) G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2005.
- [2] a) P. Braunstein, J. Rosé in I. Bernal (Hrsg): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1989, im Druck; b) B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, New York 1986; c) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768; d) P. Braunstein, R. Devonish, P. Gallezot, B. T. Heaton, C. J. Humphreys, J. Kervennal, S. Mulley, M. Ries, *ibid.* 100 (1988) 972 bzw. 27 (1988) 927.
- [3] a) K. M. Mackay, B. K. Nicholson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Kapitel 43; b) U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 215; c) C. Zybil, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; d) T. D. Tilley in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1988, Kap. 26; e) J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *Organometallics* 8 (1989) 577.
- [4] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, unveröffentlicht.
- [5] P. Braunstein, N. Guarino, C. de Méric de Bellefon, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 99 (1987) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 88.
- [6] a) S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 389; b) R. T. K. Baker, S. J. Tauster, J. A. Dumesic, *Strong Metal-Support Interactions* (1986) *ACS Symp. Ser.* 298.
- [7] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1079.

$\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ in kristalliner Form **

Von Dietmar Hake und Werner Urland*

Der chemische Transport von Metallhalogeniden ist mit z. B. AlCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 über die Bildung von Gaskomplexen möglich^[11]. So lassen sich die schwerflüchtigen Trichloride der Lanthanoide (LnCl_3) mit AlCl_3 transportieren^[2, 3], wobei sich nach spektroskopischen Untersuchungen Gaskomplexe der Zusammensetzung $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ und $\text{LnAl}_4\text{Cl}_{15}$ bilden^[4], in denen das Lanthanoid-Ion entsprechend seiner

Größe wahrscheinlich neunfach oder sechsfach koordiniert ist^[5]. Hier wird erstmals über die Darstellung und Kristallstruktur von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ berichtet.

$\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ wurde durch Umsetzung von handelsüblichem Holmiumoxid mit Aluminiumtrichlorid und anschließenden chemischen Transport dargestellt^[6]; die Bruttozusammensetzung wurde durch ICP-Analyse und argentometrische Titration mit potentiometrischer Indikation ermittelt^[7]. Die lachsfarbene Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft innerhalb weniger Minuten.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[8] ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es liegt hier ein Strukturtyp vor, in dem unseres Wissens erstmals ein Kation in Form eines qua-

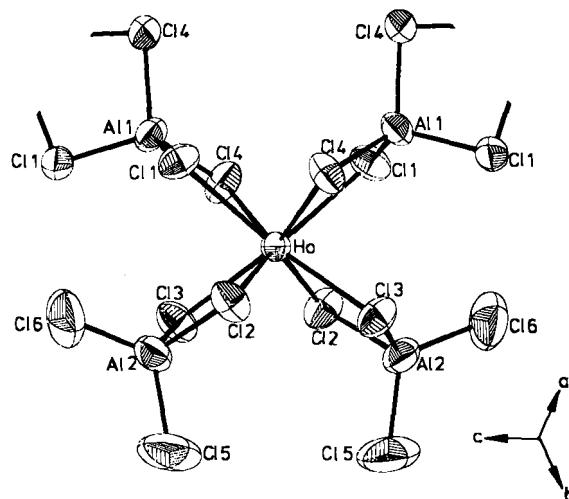


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ mit Koordinationspolyeder für Ho^{+10} . Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $\text{Ho}-\text{Cl}1 281.7(2)$, $\text{Ho}-\text{Cl}2 273.4(2)$, $\text{Ho}-\text{Cl}3 270.8(2)$, $\text{Ho}-\text{Cl}4 287.7(2)$, $\text{Al}1-\text{Cl}1 212.4(2)$, $\text{Al}1-\text{Cl}4 213.6(3)$, $\text{Al}2-\text{Cl}2 218.9(3)$, $\text{Al}2-\text{Cl}3 220.0(3)$, $\text{Al}2-\text{Cl}5 206.9(3)$, $\text{Al}2-\text{Cl}6 206.7(4)$, $\text{Ho}-\text{Al}1 368.2(1)$, $\text{Ho}-\text{Al}2 366.8(2)$.

dristischen Antiprismas von Chloratomen umgeben ist. Gewöhnlich tritt bei Trichloriden der Lanthanoide im Falle der Koordinationszahl acht das trigonal zweifach überdeckte Prisma als Koordinationspolyeder auf^[9, 10]. Das hier gefundene quadratische Antiprisma ist über Kanten mit vier AlCl_4 -Tetraedern verknüpft, von denen zwei die Verbindung zum nächsten HoCl_8 -Polyeder bilden. Diese Verknüpfung führt zu einer schraubenförmig angeordneten Kette entlang [001]. Die Ho-Cl-Abstände innerhalb des Antiprismas variieren von 270.8 bis 287.7 pm. Das Antiprisma ist geringfügig verzerrt, was sich besonders in den leicht gewellten, bei idealer Gestalt quadratisch-planaren Deckflächen ausdrückt (Abb. 1). Die terminalen Al-Cl-Abstände sind mit 206.7 bzw. 206.9 pm signifikant kürzer als die Al-Cl-Brücken. Dies ist in Einklang mit Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von PdAl_2Cl_8 ^[11].

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $\text{HoAl}_3\text{Cl}_{12}$ und analogen Verbindungen sind für die Bestimmung thermodynamischer Daten zum besseren Verständnis des chemischen Transports und im Hinblick auf die Rolle dieser Stoffe in Hochdruckentladungslampen^[12] von besonderem Interesse.

Eingegangen am 7. Juni 1989 [Z 3383]

[*] Prof. Dr. W. Urland, Dipl.-Chem. D. Hake
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] H. Schäfer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 713.
[2] H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke, J. Karbinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 403 (1974) 116.