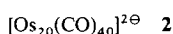
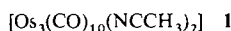


$(n\text{Bu}_4\text{P})_2[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]$, eine thermolytisch generierte Vielkern-Clusterverbindung mit tetraedrischem, kubisch dicht gepacktem Clusterkern**

Von Angelo J. Amoroso, Lutz H. Gade, Brian F. G. Johnson, Jack Lewis*, Paul R. Raithby und Wing-Tak Wong

Die Strukturen und Eigenschaften von Metallclustern mit Dutzenden oder sogar Hunderten von Metallatomen sind nicht nur im Hinblick auf Modellsysteme für die Oberflächenchemie^[1] von beträchtlichem Interesse, sondern auch aufgrund ihres postulierten und in einigen Fällen auch bewiesenen ungewöhnlichen katalytischen und physikalisch-chemischen Verhaltens^[2]. Trotzdem ist nur wenig über die genauen kinetischen und thermodynamischen Parameter bekannt, die den Aufbau von ausgedehnten Clustern oder von kleinen kolloidalen Metallpartikeln begünstigen^[3].

Eine leistungsfähige Methode für die Synthese von vielkernigen binären Carbonylclustern der Elemente der Eisen-Gruppe ist die thermolytische Erzeugung von Carbonylmetall-Fragmenten, die sich zu Clustern mit 4 bis > 20 Metallatomen zusammenlagern können^[4]. Eine Analyse der Produkte aus diesen Thermolysereaktionen ergab eine Dominanz bestimmter Zusammensetzungen und damit die Möglichkeit einer hochselektiven Synthese dieser Spezies. Bei Osmium entstehen bevorzugt Metallcluster aus 4, 6, 10 und, wie hier berichtet, 20 Metallatomen. Mit Ausnahme der Hexaosmiumcluster entspricht die Anzahl der Metallatome den „magischen“ Zahlen 4, 10 und 20 für molekulare tetraedrische Baueinheiten der Kantenlänge 2, 3 bzw. 4 Atome (hier nur bei zusätzlicher Flächenzentrierung). Dies ist gleichbedeutend mit dem schrittweisen Aufbau kubisch dicht gepackter Clusterkerne mit tetraedrischer Symmetrie der kompletten Einheit. Während die Strukturen und die Reaktivität der ersten zwei Glieder dieser Serie (z. B. $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{2+}$ ^[5] und $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2+}$ ^[6]) ausführlich untersucht worden sind, haben erst erneute Versuche zur Vakuum-Pyrolyse (10^{-3} Torr, 300°C) des Osmiumclusters **1** die Isolierung des Dianions **2**, dessen Metallpolyedergrundstruktur als Os_{20} -Tetraeder charakterisiert werden konnte, ermöglicht.



Das Dianion **2** kann in Form der $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^{\oplus-}$, $(n\text{Bu}_4\text{P})^{\oplus-}$ und $(\text{Me}_4\text{N})^{\oplus-}$ -Salze isoliert werden; es entsteht in 20% Ausbeute neben $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2+}$, $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2+}$ ^[7] und mehreren Clusterverbindungen mit geringer Anzahl an Metallatomen (Os_4 , Os_5). Die Stöchiometrie der Salze wurde zuerst durch FAB-Massenspektrometrie^[8] bestimmt. Das einfache Muster der ν_{CO} -Absorptionsbanden im IR-Spektrum deutete auf eine hochsymmetrische Clusterstruktur hin^[9]. Diesen Befund bestätigte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $(n\text{Bu}_4\text{P})^{\oplus-}$ -Salzes (Abb. 1 a), die eine bislang unbekannte Clustergeometrie (Os_{20} -Tetraeder) ergab (Abb. 1 b)^[10]. Das Metallpolyeder kann aus der Struktur von $[\text{Os}_X\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2+}$ ($X = \text{H}_4$, C) durch Hinzufügen einer Schicht aus zehn dreieckförmig angeordneten Osmiumatomen abgeleitet werden. Diese Art Gerüstgeometrie war Gegenstand vieler theoreti-

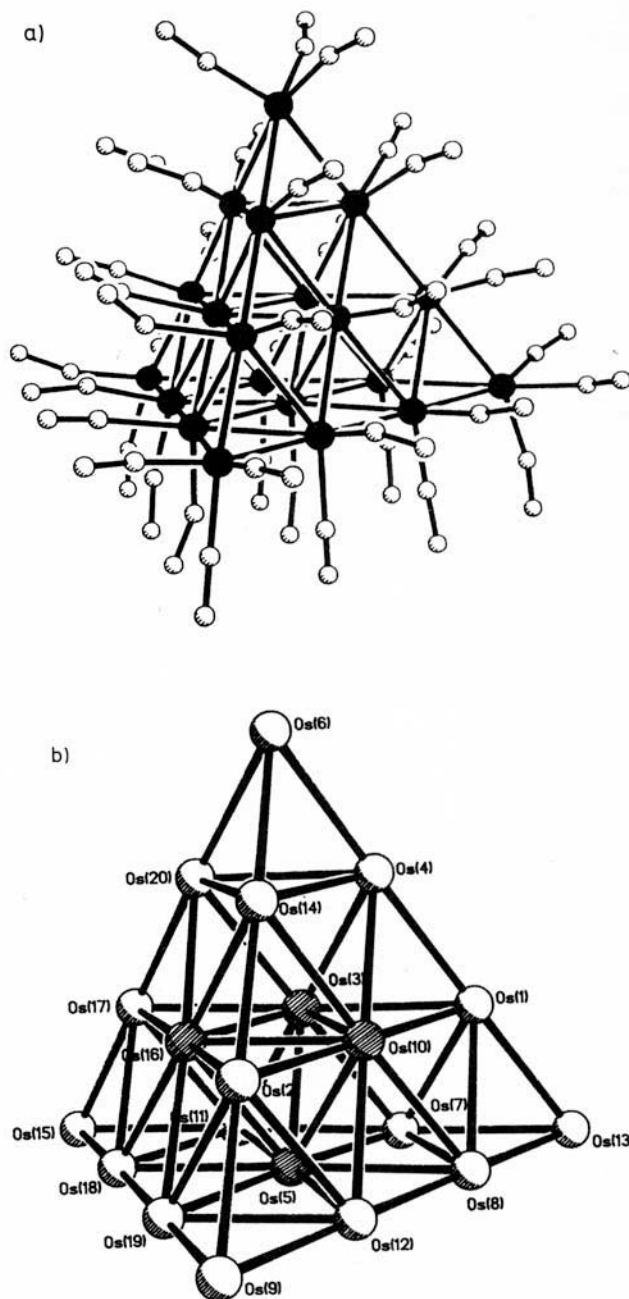


Abb. 1. a) Struktur von **2** im Kristall. b) Struktur des Os_{20} -Clusterkerns.

scher Studien zum häufigen Vorkommen von M_{20} -Clustern in Überschalldüsenstrahlen von Alkalimetalldämpfen^[11]. Einfache Elektronen-Abzählregeln würden eine größere Elektronenzahl für das Gerüst einer tetraedrischen Os_{20} -Spezies verlangen als unsere Formulierung hier ergibt. Doch weder die Kristallstrukturanalyse, noch die IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten gaben einen Hinweis auf interstitielle Atome (C, H) in den vier Oktaeder- oder elf Tetraederlücken des Clusterkerns. Aus dem FAB-Massenspektrum kann bei einer Molmasse dieser Größenordnung das Vorliegen oder Nichtvorliegen interstitieller Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome nicht eindeutig gefolgert werden.

Die mittleren Metall-Metall-Abstände betragen 2.786(5), 2.747(3) und 2.678(8) Å für die Os-Atome, die die drei unterschiedlich großen Tetraederlücken einschließen, und 2.746(4) Å für solche, die eine Oktaederlücke umgeben. Diese Atomabstände ähneln denjenigen im kürzlich charakterisierten Dianion $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2-}$, das ebenfalls ein binärer

[*] Prof. Lord Lewis, A. J. Amoroso, L. H. Gade, Dr. B. F. G. Johnson, Dr. P. R. Raithby, W.-T. Wong
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom British Council (FCO-Kurt-Hahn-Stipendium für L. H. G.), der Royal Commission for the Exhibition of 1851 und dem U.K. Committee of Vice Chancellors and Principals (W.-T. W.) sowie dem SERC (A. J. A.) gefördert.

Cluster ohne interstitielle Atome ist^[7]. Die vier Osmiumatome des zentralen Tetraeders im Cluster (in Abb. 1b schraffiert) weisen die höchste Metallatom-Konnektivität auf; die mittlere Bindungslänge von 2.678(8) Å kommt dem Atomabstand in elementarem Osmium mit 2.6754 Å^[12] sehr nahe.

Die Symmetrie des Clusterkerns von **2** stimmt mit derjenigen der Ligandenhülle überein, in der alle 40 CO-Liganden terminal sind und drei unterschiedliche chemische Umgebungen haben^[9] (Abb. 2). Die Koordination von CO an der



Abb. 2. Raumerfüllendes Modell von **2** mit einer Monoschicht CO-Liganden auf der Oberfläche des Clusterkerns.

Clusteroberfläche ist der von chemisorbiertem CO an der (111)-Oberfläche von Metallen mit kubisch dichtester Packung ähnlich.

Vergleicht man erste cyclovoltammetrische Untersuchungen des Clusters **2**^[13] mit denen bisher untersuchter kleinerer Cluster^[14], zeigt **2** eine deutlich ausgeprägtere Elektrochemie, was eine bei größeren Metallpartikeln zunehmende Anzahl zugänglicher Oxidationsstufen widerspiegelt.

Experimentelles

2: In ein 180 mL-Bombenrohr wurde eine Suspension von 1 g **1** [15] in 30 mL CH₂Cl₂ gefüllt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abgezogen und dabei der Feststoff gleichmäßig über die innere Rohroberfläche verteilt. Danach wurde das Rohr bei 10⁻³ Torr abgeschmolzen und das Edukt **1** bei 300 °C 70 h pyrolysiert. Das gebildete schwarz-braune Pulver war anfänglich in Aceton wenig löslich, ging aber bei 20 h Erhitzen unter Rückfluß in einer Mischung aus 100 mL Aceton und 30 mL Methanol in Gegenwart von 1.2 g [(Ph₃P)₂N]Cl nahezu vollständig in Lösung. Die tiefbraune Lösung wurde filtriert (etwa 100 mg Unlösliches) und das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet. Überschüssiges [(Ph₃P)₂N]Cl wurde durch Extraktion mit Methanol entfernt, der Rückstand in 25 mL Aceton aufgenommen und durch Dünnschicht-Chromatographie (Silicagel) mit Aceton/Hexan 60/40 als Eluens getrennt. Die neutralen, niedrigkernigen Cluster wurden kurz hinter der Lösungsmittelfront eluiert (*R_f* = 0.9, ca. 100 mg Os₄/Os₅-Clusterverbindungen); ihnen folgten als Hauptfraktionen [(Ph₃P)₂N]₂[Os₅(CO)₃₆] (*R_f* = 0.65, braun, 73 mg (7%)), [(Ph₃P)₂N]₂[Os₁₀(CO)₂₄] (*R_f* = 0.60, rot, 350 mg (29%)) und [(Ph₃P)₂N]₂[Os₂₀(CO)₄₀] **2** (*R_f* = 0.4, grünbraun, 200 mg (20%)). Nebenfraktionen ergaben zusammen mit Substanzresten auf der Basislinie etwa 100 mg. Das (nBu₄P)⁺-Salz von **2** wurde durch Kationenaustausch mit (nBu₄P)Cl erhalten und durch langsames Eindampfen seiner Lösung in Aceton/Methanol (2/1) kristallisiert.

Eingegangen am 21. September 1990 [Z 4197]

- [1] a) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; b) G. Ertl in B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 575.
- [2] a) J. M. Thomas, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1517; b) R. F. Marzke, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 19 (1979) 43; c) D. C. Johnson, R. E. Benfield, P. P. Edwards, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *Nature (London)* 314 (1985) 231.
- [3] a) M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (London) Phys. Sci.* 236 (1972) 35; b) *Adv. Phys.* 24 (1975) 645; c) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 51; d) P. Fayet, M. J. McGlinchey, L. H. Wöste, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1733; e) G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51; f) P. J. Bailey, *Dissertation*, Universität Cambridge 1990.

- [4] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 123.
- [5] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, G. Süss, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 179.
- [6] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.
- [7] E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 688.
- [8] Im Negativ-Ionen-FAB-Massenspektrum zeigen die Salze dianionischer Clusterverbindungen ein charakteristisches Peak-Muster: Dianion, Monoanion, (Dianion + Kation), selten auch (Dianion + 2 × Kation). Für **2** wurden – jeweils für die häufigsten Isotopomere – folgende Signale gefunden: *m/z* 2467 (Dianion, ber. 2464), 4937 (Monoanion, ber. 4929), 5186 ({Dianion + (nBu₄P)⁺}, ber. 5197), 5450 ({Dianion + 2 × (nBu₄P)⁺}, ber. 5462).
- [9] IR(CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2045 s, 2002 s, 1955 w; Banden für interstitiellen Kohlenstoff im Bereich 500 bis 800 cm⁻¹ wurden nicht beobachtet (beim Me₄N⁺-Salz als CsI-Preßling). ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton, 295 K): δ = 158.0 (12 CO), 179.5 (4 CO), 179.8 (24 CO). Resonanzsignale für carbidoide Kohlenstoff im Bereich zwischen δ = 350 und 480 wurden nicht detektiert. Bis zu sechs paramagnetisch verschobene ¹³CO-Resonanzsignale können zwischen δ = 55 und 310 in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Probe auftreten.
- [10] Kristallographische Daten für das (nBu₄P)⁺-Salz von **2**: Triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 14.094(5), *b* = 16.539(8), *c* = 22.650(9) Å, α = 105.93(1), β = 101.78(1), γ = 90.21(1)°, *M* = 5443.2, *V* = 4960(4) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 3.645 g cm⁻³, *F*(000) = 4748, MoK α -Strahlung, λ = 0.71069 Å, μ = 256.47 cm⁻¹. Strukturlösung durch direkte Methoden und Differenz-Fourier-Synthese, Verfeinerung mit der Block-Matrix-Methode; die Osmiumatome wurden anisotrop, die Carbonylliganden unabhängig später verfeinert. Die Kationen wurden nicht verfeinert. 6210 gemessene Reflexe (korrigiert für Absorption und Zersetzung), davon 2891 mit *F* > 3 σ (*F*) beobachtet, 5° < 2 θ < 38°, *R* = 0.072, *R_w* = 0.065. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Chem. Phys.* 137 (1989) 15; b) P. Fantucci, K. Koutecký in G. Benedek, T. P. Martin, G. Pacchioni (Hrsg.): *Elemental and Molecular Clusters*, Springer, Berlin 1988, S. 125; c) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141; d) M. L. Cohen, M. Y. Chou, W. D. Knight, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3141.
- [12] R. C. Weast (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics 70th Ed.*, CRC press, Boca Raton, FL, USA 1989/1990, S. F189.
- [13] A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W.-T. Wong, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] a) M. H. Barley, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1657; b) S. R. Drake, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1051.
- [15] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 407.

trans-1,2,4,5-Tetraphosphatricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan durch [2 + 2]-Cyclodimerisierung eines 3H-Diphosphirens **

Von Edgar Niecke*, Rainer Streubel und Martin Nieger

Diazirine existieren nur in der 3H-Form^[1, 2] **II** und haben so als Quelle für elektrophile Carbene vielseitige Anwendung gefunden^[2]. Von den homologen Phosphorverbindungen ist hingegen nur das **I** entsprechende 1H-Isomer **III** bekannt, das kürzlich durch Phosphandiyltransfer, ausgehend von einem Halogen(silyl)phosphan und einem Phosphaalkin, erhalten werden konnte^[3]. Die Möglichkeit, in entsprechender Weise von einem α -difunktionellen 1,2-Diphospha-2-propen (Halogen(silyl)phosphinomethylenphosphan) zu dem zu **III** isomeren 3H-Diphosphiren **IV** zu gelangen, war Anlaß zu unseren weiterführenden Untersuchungen auf diesem Gebiet.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Streubel, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

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