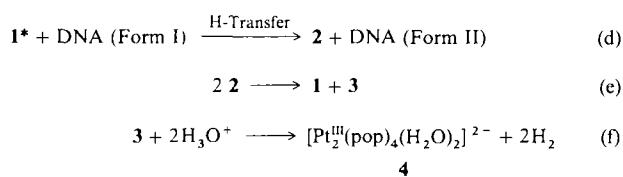


wäßriger Lösung H<sub>2</sub> abspaltet<sup>[4]</sup>; wir schlagen daher den in den Gleichungen (d)–(f) gezeigten Mechanismus vor.



Faßt man all diese Befunde zusammen, so wird klar, daß 1 ein vielseitiges neues Imaging-Reagens sein könnte; die Annäherung des angeregten Tetraanions an die Doppelhelix stellt sterisch und elektrostatisch sicher höhere Ansprüche als die Annäherung von OH<sup>-</sup>, allerdings nicht so hohe Ansprüche, daß eine effiziente Spaltung verhindert wird. Andere Charakteristika dieser Reaktion sind ebenfalls erwähnenswert, da sie eine ganze Reihe allgemeiner Zielsetzungen der photolytischen DNA-Spaltung erfüllen<sup>[12]</sup>. Erstens ist es uns gelungen, mit sichtbarem Licht (458 nm) eine effiziente photolytische Spaltung zu erreichen, wobei keine „Hintergrundspaltung“ der DNA auftritt. Zweitens verläuft die photolytische Spaltung von DNA mit 1 unter Bedingungen, die eine Beteiligung von Spezies wie <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder OH<sup>-</sup> eindeutig ausschließen. Drittens behält 4, das Produkt der Reaktion, die Pt-Diphosphonat-Struktur bei und kann mit milden Reduktionsmitteln leicht wieder in 1 überführt werden. Es sollte daher möglich sein, in Gegenwart von Reduktionsmitteln photokatalytische Spaltungen zu beobachten, die den thermischen Spaltungen ähneln, die vom [Fe(edta)]<sup>2-</sup><sup>[13]</sup> und dem [Cu(phen)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>-System<sup>[14]</sup> (phen = 1,10-Phenanthrolin) katalysiert werden.

Eingegangen am 24. Juni 1991 [Z 4744]

- [1] S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 83; J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **87** (1987) 1107; J. K. Barton, *Science (Washington D. C.)* **233** (1986) 727; P. B. Dervan, *ibid.* **232** (1986) 464; K. Nagai, B. J. Carter, J. Xu, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5099.
- [2] T. D. Tullius, B. A. Dombroski, *Science (Washington D. C.)* **235** (1985) 679; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Nature (London)* **311** (1988) 455; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Cell (Cambridge, Mass.)* **48** (1987) 935.
- [3] D. M. Roundhill, H. B. Gray, C.-M. Che, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 55.
- [4] E. L. Harvey, A. E. Stiegman, A. Vlcek, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5233.
- [5] C.-M. Che, L. G. Butler, P. J. Grunthaner, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4662.
- [6] K<sub>4</sub>[\text{Pt}\_2(\text{pop})<sub>4</sub>] wurde wie in [5] beschrieben hergestellt. Die Lösungen wurden mit einem 250 mW-Ar-Ionenlaser bei 458 nm bestrahlt. Die Lösungen wurden vor der Photolyse mit N<sub>2</sub> entgast und während der Reaktion weiter mit N<sub>2</sub> durchspült. φX174-DNA wurde von Pharmacia bezogen und direkt verwendet. Die Elektrophorese der Lösungen erfolgte 1 h bei 44 V, die Gele wurden mit Ethidiumbromid gefärbt und unter UV-Licht fotografiert.
- [7] Wir beobachten die Spaltung auch in Gegenwart von Natriumformiat, einem effizienten Absangreagens für OH<sup>-</sup>: J. D. Rush, Z. Maskos, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 897.
- [8] Wir haben die Photolyse mit und ohne Entgasung der Lösung durchgeführt und stellen fest, daß Entgasen keinen Einfluß auf die Effizienz der Spaltung hat. Ein O<sub>2</sub>-abhängiger Reaktionsweg ist daher anscheinend selbst in belüfteter Lösung nicht beteiligt.
- [9] C. R. Cantor, P. R. Schimmel: *Biophysical Chemistry. Part III: The Behavior of Biological Macromolecules*, Freeman, New York 1980.
- [10] Densitometrie zeigt, daß die Ausbeute der Spaltung in Abbildung 2 für Spur A 10% und für Spur D 65% beträgt.
- [11] Optische Spektren wurden mit einem HP-8452-Diodenarray-Spektrophotometer registriert, Kalbsthymus-DNA wurde von Sigma bezogen und verwendet wie beschrieben: M. T. Carter, M. Rodriguez, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8901.
- [12] A. M. Pyle, T. Morii, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9432; A. M. Pyle, E. C. Long, J. K. Barton, *ibid.* **111** (1989) 4520; M. B. Fleisher, K. C. Waterman, N. J. Turro, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3551.
- [13] R. P. Hertzberg, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 313.
- [14] T. P. Thederahn, M. D. Kuwabara, T. A. Larsen, D. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4941.

## Die Erweiterung von Freie-Energie-Beziehungen auf ionische Reaktionen in der Gasphase; konkurrierende Alkylierung substituierter Benzonitrile durch (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Ionen \*\*

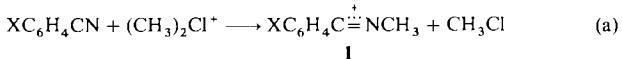
Von Marina Attinà, Fulvio Cacace\* und Andreina Ricci

Die Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Lösung ist durch die Einflüsse des Reaktionsmediums stark erschwert. Diese Einflüsse spiegeln sich – in der Hammett-Gleichung und in anderen Freie-Energie-Beziehungen – quantitativ in der starken Abhängigkeit der Reaktionskonstanten vom Lösungsmittel wider<sup>[1]</sup>. Die weitgehend reduzierte Wirkung solch komplizierender Faktoren im gasförmigen Medium ist ein starker Anreiz, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, besonders im Fall geladener Teilchen, deren Reaktivität durch Einflüsse wie Solvatation, Ionenpaarbildung, Viskosität etc. stark beeinflußt und variiert wird, auch in der Gasphase zu untersuchen.

Bisher war die experimentelle Verwirklichung derartiger Studien auf beträchtliche Schwierigkeiten gestoßen, da im massenspektrometrisch zugänglichen Niederdruckbereich ein einzigartiger Mechanismus der „Elektrostatischen Aktivierung“ Ion-Molekül-Reaktionen daran hindert, thermischen Kinetiken zu gehorchen, was jedoch für das Aufstellen von Freie-Energie-Beziehungen eine notwendige Bedingung ist. Tatsächlich bleibt die durch elektrostatische Wechselwirkung der Reaktanten freigesetzte Energie beim Fehlen wirksamer Erwärmung durch Stöße im gebildeten Ion-Molekül-Komplex gespeichert und ist zur Überwindung der Aktivierungsbarriere der Reaktion verfügbar<sup>[2, 3]</sup>. Dies erklärt, warum die meisten exothermen Ion-Molekül-Reaktionen stoßkontrolliert, oft mit *negativen* Temperatur-Koeffizienten, verlaufen, wenn sie mit massenspektrometrischen Techniken untersucht werden.

Wir beschreiben nun einen anderen Zugang zu einer Freie-Energie-Beziehung für eine typische ionische Reaktion in der Gasphase. Er basiert auf der Kombination von Massenspektrometrie- mit Hochdruckradiolyse-Techniken, die schon bei der Untersuchung der Kinetik thermischer Ion-Molekül-Reaktionen erfolgreich eingesetzt wurde<sup>[4]</sup>.

Da es uns wichtig schien, in der Gasphase exakt dem gleichen Verfahren zu folgen, das in Lösung zur Ableitung der ursprünglichen Hammett-Gleichung<sup>[5]</sup> gedient hatte, wurde ein Prozeß gesucht, bei dem sich das Reaktionszentrum in einer Seitenkette eines *meta*- oder *para*-substituierten aromatischen Rings befinden sollte. Die ausgewählte Reaktion, das Gegenstück zur Ritter-Reaktion in Lösung<sup>[6]</sup>, wurde vor einigen Jahren auch in der Gasphase untersucht<sup>[7]</sup>. Es handelt sich um Reaktion (a), die *N*-Alkylierung von substituierten Benzonitrilen durch (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Ionen, die durch Ionisierung von gasförmigen CH<sub>3</sub>Cl in einer gut verstandenen Reaktionsfolge<sup>[8]</sup> erhalten werden. Selbst wenn nicht für alle



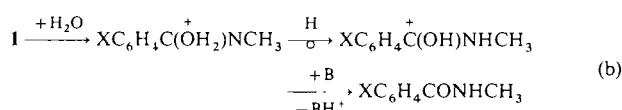
beteiligten Substrate spezifische thermochemische Daten vorliegen, kann mit Gewißheit angenommen werden, daß

[\*] Prof. Dr. F. Cacace, Dr. M. Attinà, Dr. A. Ricci  
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia delle  
Sostanze Biologicamente Attive  
Università di Roma „La Sapienza“  
P.le A. Moro, 5, I-00185 Roma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.

Reaktion (a) generell exotherm ist, z. B. kann für X = H ein  $\Delta H^0$ -Wert von  $-163 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden<sup>[9]</sup>.

Die Nitrilium-Ionen **1** können anschließend durch ein gasförmiges Nucleophil abgefangen werden. Mit Wasser beispielsweise entstehen letztlich die entsprechenden *N*-Methylbenzamide [Gl. (b)].



Chemische-Ionisations(Cl)-Massenspektrometrie geeigneter gasförmiger Mischungen belegte das Auftreten der Prozesse (a) und (b), besonders die  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}$ -Massenspektren der Benzonitrile zeigen die Ionen 1 als geladene Hauptaddukte.

Während die CI-Experimente durch den Nachweis der geladenen Reaktanten und Zwischenprodukte Informationen zum Mechanismus liefern, sind sie vom kinetischen Standpunkt her ohne Bedeutung, d. h. für die konkurrierende Alkylierung von Nitrilen unter den Bedingungen in der CI-Ionenquelle ( $p(\text{CH}_3\text{Cl}) = 67 \text{ Pa}$ ,  $T = 330 \text{ K}$ ) konnten keine sinnvollen Selektivitätsdaten erhalten werden.

Die Radiolyse-Experimente (repräsentative Beispiele zeigt Tabelle 1) bestanden aus der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Gas (100 kPa, 320 K), das Nitril und Wasser in Spuren enthielt, mit  $\gamma$ -Strahlen und nachfolgender Analyse der neutralen Endprodukte durch GC und GC/MS. Die Ergebnisse zeigen, daß tatsächlich in hohen Ausbeuten *N*-Methylbenzamide entstanden, in denen bis zu 30 % der radiolytisch gebildeten  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen gebunden sind. Der Prozentsatz hängt von der Zusammensetzung des bestrahlten Systems ab, in dem die Nitrile mit anderen Nucleophilen, z. B. dem Wasserdampf, der zum Absangen der Nitriliump-Ionen zugesetzt wird, um die  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen konkurrieren. Der ionische Charakter der Alkylierung wurde durch Zugabe eines effektiven Radikalfängers ( $\text{O}_2$ ) in großem Überschuß garantiert und unabhängig davon durch die Abnahme der Ausbeuten in Gegenwart einer gasförmigen Base ( $\text{NEt}_3$ ), die die  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen abfängt, demonstriert (siehe Tabelle 1).

Die Ergebnisse der Konkurrenzexperimente stimmen mit einer Gleichung vom Hammett-Typ ( $\lg k/k_0 = \rho\sigma^+$ ) überein: Die Reaktionskonstante  $\rho$  beträgt  $-1.9$ , der Korrelationskoeffizient ist  $0.98$ , und die Gerade geht durch den Nullpunkt (Abb. 1). Die Güte der Korrelation ist durchaus befriedigend, da die verwendeten  $\sigma^+$ -Werte aus konventionellen Lösungskinetiken<sup>[11]</sup> abgeleitet wurden und sie in einem gasförmigen Reaktionsmedium geringfügig anders

sein könnten. Darüber hinaus dürfte die größte Abweichung von der Linearität, die beim OCF<sub>3</sub>-Substituenten auftritt, wenigstens zum Teil die Ungenauigkeit in dessen Lösungsgrenz- $\sigma^+$ -Wert widerspiegeln. Die so ermittelte Selektivität des (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Ions charakterisiert dieses gasförmige Reagens als ein typisches, wenn auch etwas unspezifisches Elektrophil, wie durch seinen kleinen und negativen  $\rho$ -Wert gezeigt wird.

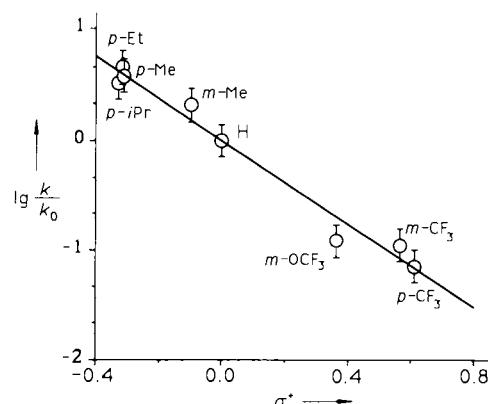


Abb. 1. Hammett-artige Auftragung der relativen Reaktivität substituierter Benzonitrile  $XC_6H_4CN$  gegen gasförmige  $(CH_3)_2Cl^+$ -Ionen in  $CH_3Cl$ -Gas bei 100 kPa, 320 K.

Zur Lösung des geschilderten generellen Problems konnten wir sicherlich mit dieser Untersuchung einen ermutigenden Beitrag leisten, denn wir zeigten, daß für eine typische Ion-Molekül-Reaktion, deren Selektivität unter den Bedingungen der Massenspektrometrie nicht wahrnehmbar ist, eine Freie-Energie-Beziehung analog zu den Beziehungen, die in Lösung aufgestellt wurden, existiert, wenn sie in einem Druckbereich untersucht wird, in dem eine thermische Kinetik befolgt wird.

Wird der hier beschriebene Ansatz auf andere Reaktanten und andere Referenz-Reaktionen ausgedehnt, kann das ein nützlicher Schritt hin zu einer vereinheitlichten Struktur-Reaktivitäts-Beziehung sein, die von komplizierenden Einflüssen des Mediums, die auf ionische Prozesse in Lösung wirken, frei ist und somit direkt mit theoretischen Ergebnissen korreliert werden kann.

## *Experimentelles*

Pyrex-Ampullen mit einem Gemisch des gasförmigen Systems in der gewünschten Zusammensetzung wurden 22 h bei 320 K vorgeheizt, um die voll-

Tabelle 1. Methylierung von Benzonitrilen  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN}$  durch  $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$ -Ionen in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei 320 K, 100 kPa.

X	Partialdrücke [Pa] der Komponenten [a]			NEt <sub>3</sub>	Ausbeuten [nmol J <sup>-1</sup> ] [b] an		<i>k/k<sub>0</sub></i>
	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	H <sub>2</sub> O		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CONHCH <sub>3</sub>	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CONHCH <sub>3</sub>	
p-CH <sub>3</sub>	42.1	52.7	307		17.6	53.8	3.8
p-CH <sub>3</sub>	37.1	37.3	395		25.6	79.8	3.2
p-CH <sub>3</sub>	42.7	40.3	355	35.2	4.0 <sub>4</sub>	16.6	3.8
p-CH <sub>3</sub>	37.1	50.8	375	124	0.1 <sub>5</sub>	0.4,	3.8
p-CH <sub>3</sub>	47.2	43.1	419	240	[c]	[c]	—
m-CH <sub>3</sub>	36.3	46.0	367		36.2	63.2	2.2
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42.8	46.9	411		12.4	51.8	4.6
p-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	34.9	54.5	323		29.0	62.2	3.4
p-CF <sub>3</sub>	50.1	53.6	433		30.0	2.0	0.07
m-CF <sub>3</sub>	46.7	55.5	377		40.4	3.7	0.11
m-OCF <sub>3</sub>	35.3	35.5	372		38.3	4.7	0.12

[a] Alle Systeme enthielten O<sub>2</sub> (1.33 kPa) als Radikalfänger. Bei einigen Bestrahlungen wurde SF<sub>6</sub> (0.667 kPa) als thermischer Elektronenfänger eingesetzt. [b] Standardabweichung  $\pm 10\%$ . [c] Nicht nachweisbar.

ständige Verdampfung der relativ schwerflüchtigen Nitrile sicherzustellen. Anschließend wurden sie in einer Gammacell (Nuclear Canada Ltd.), die mit einem Thermostaten ausgestattet war, bei 320 K bestrahlt ( $9.6 \times 10^3$  Gy,  $1.9 \times 10^4$  Gy h<sup>-1</sup>). Um das Auftreten von Dunkelreaktionen auszuschließen, wurden Messungen ohne Bestrahlung durchgeführt. Die Produkte wurden durch GC und GC/MS analysiert (HP-5970-B massenselektiver Detektor, TRIO 1/QMD 1000 (VG Micromass)). Die CI-Experimente wurden in CH<sub>3</sub>Cl bei 67 Pa, 330 K mit einem HP-5982-A-Quadrupolinstrument oder einem VG-Micromass-ZAB-2F-Magnetspektrometer ausgeführt.

Eingegangen am 31. Mai 1991 [Z 4665]

CAS-Registry-Nummern:

*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 104-85-8; *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 620-22-4; *p*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 25309-65-3; *p*-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 13816-33-6; *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 455-18-5; *m*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 368-77-4; *m*-CF<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 52771-22-9; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, 100-47-0; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>®</sup>, 24400-15-5.

- [1] R. Taylor: *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester 1990, zit. Lit.
- [2] W. N. Olmstead, J. L. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4219.
- [3] T. F. Magnera, P. Kebarle in A. Ferreira (Hrsg.): *Ionic Processes in the Gas Phase*, Reidel, Dordrecht 1983, zit. Lit.
- [4] F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 215, zit. Lit.
- [5] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 96.
- [6] J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 4045.
- [7] F. Cacace, G. Ciranni, P. Giacomello, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2258.
- [8] J. L. Beauchamp, D. Holz, S. D. Woodgate, S. L. Patt, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2798.
- [9] Abgeschätzt aus der Methyl-Kationen-Affinität von CH<sub>3</sub>CN und der Protonenaffinität von CH<sub>3</sub>CN und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN nach C. A. Deakine, M. Meot-Ner (Mautner), *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 232.

## Synthese und Charakterisierung eines neuen binären Carbonylosmium-Clusteranions, einer Zwischenstufe bei der Bildung anderer vielkerniger Carbonylosmium-Cluster: (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Os<sub>10</sub>(CO)<sub>26</sub>]<sup>2-</sup>\*

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

Unser Interesse gilt derzeit der Synthese großer Ru- und Os-Carbonylcluster und der Untersuchung der zu ihnen führenden Aufbauprozesse<sup>[1]</sup>. In früheren Arbeiten fanden wir, daß bei der Vakuumpyrolyse von Os<sub>3</sub>-Derivaten wie [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(py)] und [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] bei hohen Temperaturen (> 220 °C) das thermodynamisch sehr stabile Ion [Os<sub>10</sub>C(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> **1** in mäßiger bis guter Ausbeute entsteht.<sup>[2]</sup> Die Chemie dieses Carbido-Clusters wurde intensiv erforscht<sup>[3]</sup>, trotzdem ist nur wenig über den Bildungsmechanismus oder den Ursprung des eingelagerten C-Atoms bekannt. Ebenfalls durch Feststoff-Vakuumpyrolyse von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] gelang uns kürzlich die Isolierung und Charakterisierung zweier großer Carbonylosmium-Cluster: [Os<sub>17</sub>(CO)<sub>36</sub>]<sup>2-</sup> **2**<sup>[4]</sup> und [Os<sub>20</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>2-</sup> **3**<sup>[5]</sup>. Es war nun von Interesse, einige der Zwischenstufen zu isolieren, um das Aufbauprinzip zu klären.

Die Vakuumpyrolyse von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] wurde im Temperaturbereich von 150–210 °C studiert. Eine typische Produktverteilung bei 190 °C ist 20% [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 5% [Os<sub>5</sub>(CO)<sub>16</sub>], 15% [Os<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>], 5% [Os<sub>7</sub>(CO)<sub>21</sub>], Spuren

[Os<sub>8</sub>(CO)<sub>23</sub>] und 16% [Os<sub>9</sub>H(CO)<sub>24</sub>]<sup>-</sup> (als (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Salz). Ein aufgrund spektroskopischer Daten<sup>[8]</sup> als [Os<sub>10</sub>(CO)<sub>26</sub>]<sup>2-</sup> **4** formuliertes, bisher unbekanntes braunes Clusteranion konnte als (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>- und Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>-Salz in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden (10% bei 150 °C, 13% bei 170 °C, 18% bei 190 °C). Bei Temperaturen oberhalb 190 °C entstehen größere Mengen an **1** und verursachen Probleme bei der Reinigung von **4**, da beide Verbindungen sehr ähnliche chromatographische Eigenschaften aufweisen.

Die Struktur des neuen Anions **4** wurde röntgenographisch an seinem Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>-Salz bestimmt (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Das neuartige Metallnetzwerk läßt sich beschreiben als ein dreifach überdachtes Oktaeder mit einer weiteren Os(CO)<sub>3</sub>-Einheit über einer bereits überdachten Fläche. Ungewöhnlich für Carbonylcluster von Elementen der dritten Nebengruppenreihe sind die beiden verbrückenden CO-Liganden C(43)-O(43) und C(93)-O(93). Zwei weitere CO-Liganden, die eine

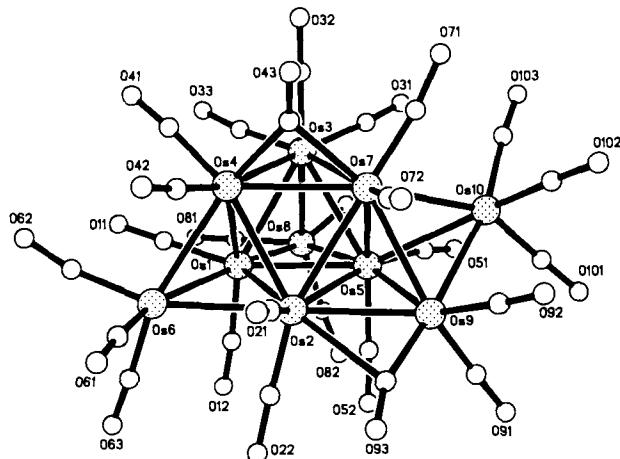


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $\text{ }^\circ$ ]: Os1-Os2 2.738(2), Os1-Os3 2.789(2), Os1-Os4 2.787(2), Os1-Os5 2.770(2), Os1-Os6 2.722(2), Os1-Os8 2.678(2), Os2-Os4 2.804(2), Os2-Os5 2.849(2), Os2-Os6 2.840(2), Os2-Os8 2.860(2), Os2-Os9 2.768(2), Os3-Os4 2.908(2), Os3-Os5 2.825(2), Os3-Os7 2.941(2), Os3-Os8 2.925(2), Os4-Os6 2.810(2), Os4-Os7 2.807(2), Os5-Os7 2.772(2), Os5-Os8 2.806(2), Os5-Os9 2.778(2), Os5-Os10 2.868(2), Os7-Os9 2.809(2), Os7-Os10 2.816(2), Os9-Os10 2.739(2), Os4-C43 2.04(3), Os7-C43 2.21(3), Os9-C93 1.91(3), Os2-C93 2.55(3), Os4-C43-O43 143(3), Os7-C43-O43 134(3), Os4-C43-Os7 82(1), Os2-C93-O93 124(2), Os9-C93-O93 161(3), Os2-C93-Os9 75(1).

beginnende Verbrückung andeuten [Os(10)-C(51) 2.76(3), Os(10)-C(71) 2.75(3) Å], tragen vermutlich zur Reduzierung des elektronischen Ungleichgewichts zwischen den formal elektronenreichen Osmiumatomen Os(5) und Os(7) (je 19 e<sup>-</sup>) und dem elektronenarmen Os(10) (17 e<sup>-</sup>) bei. Bei der formalen Zählung der Metallatomelektronen zeigt sich die ungleiche Elektronenverteilung innerhalb des Clusternetzwerks: Os(6), Os(8) und Os(10) sind mit formal 17 e<sup>-</sup> elektronenarm und haben je drei terminale CO-Liganden gebunden, für Os(1) mit zwei endständig koordinierten CO-Liganden ergeben sich 18 e<sup>-</sup>, Os(2), Os(4) und Os(9) mit je 18 e<sup>-</sup> sind mit zwei endständigen und einem verbrückenden CO-Liganden verknüpft; und Os(7) hat 19 e<sup>-</sup> und ist von drei endständigen CO-Liganden umgeben. Nach den Zählgeln für die Gesamtelektronenzahl ist diese Spezies ein 134 e<sup>-</sup>-System, welches nach dem Ansatz für kondensierte Polyeder<sup>[6]</sup> verstanden werden kann und isoelektronisch mit [Os<sub>10</sub>C(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> **1** ist.

Die Strukturen von **1** und **4** lassen sich auch nach der PSEP-Theorie (PSEP = Polyhedral Skeleton Electron Pair) mit S = 7 und n = 10 herleiten, da die asymmetrische Struktur

\* Prof. Lord Lewis, A. J. Amoroso, Dr. P. R. Raithby, W.-T. Wong  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)

Prof. B. F. G. Johnson  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Royal Commission for the Exhibition of 1851, dem Committee of Vice Chancellors and Principals (W.-T. W.) und dem Science and Engineering Research Council (A. J. A.) gefördert.