

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 (9.6×10^3 Gy, 1.9×10^4 Gy h⁻¹). 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 CH₃Cl 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-CH₃C₆H₄CN, 104-85-8; *m*-CH₃C₆H₄CN, 620-22-4; *p*-C₂H₅C₆H₄CN, 25309-65-3; *p*-i-C₃H₇C₆H₄CN, 13816-33-6; *p*-CF₃C₆H₄CN, 455-18-5; *m*-CF₃C₆H₄CN, 368-77-4; *m*-CF₃OC₆H₄CN, 52771-22-9; C₆H₅CN, 100-47-0; (CH₃)₂Cl⁺, 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 CH₃CN und der Protonenaffinität von CH₃CN und C₆H₅CN 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: (Ph₄P)₂[Os₁₀(CO)₂₆]²⁻**

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^[1]. In früheren Arbeiten fanden wir, daß bei der Vakuumpyrolyse von Os₃-Derivaten wie [Os₃(CO)₁₁(py)] und [Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂] bei hohen Temperaturen (> 220 °C) das thermodynamisch sehr stabile Ion [Os₁₀C(CO)₂₄]²⁻ **1** in mäßiger bis guter Ausbeute entsteht.^[2] Die Chemie dieses Carbido-Clusters wurde intensiv erforscht^[3], trotzdem ist nur wenig über den Bildungsmechanismus oder den Ursprung des eingelagerten C-Atoms bekannt. Ebenfalls durch Feststoff-Vakuumpyrolyse von [Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂] gelang uns kürzlich die Isolierung und Charakterisierung zweier großer Carbonylosmium-Cluster: [Os₁₇(CO)₃₆]²⁻ **2**^[4] und [Os₂₀(CO)₄₀]²⁻ **3**^[5]. Es war nun von Interesse, einige der Zwischenstufen zu isolieren, um das Aufbauprinzip zu klären.

Die Vakuumpyrolyse von [Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂] wurde im Temperaturbereich von 150–210 °C studiert. Eine typische Produktverteilung bei 190 °C ist 20% [Os₃(CO)₁₂], 5% [Os₅(CO)₁₆], 15% [Os₆(CO)₁₈], 5% [Os₇(CO)₂₁], Spuren

[Os₈(CO)₂₃] und 16% [Os₉H(CO)₂₄]⁻ (als (PPh₃)₂N⁺-Salz). Ein aufgrund spektroskopischer Daten^[8] als [Os₁₀(CO)₂₆]²⁻ **4** formuliertes, bisher unbekanntes braunes Clusteranion konnte als (PPh₃)₂N⁺- und Ph₄P⁺-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 Ph₄P⁺-Salz bestimmt (Abb. 1)^[9]. Das neuartige Metallnetzwerk läßt sich beschreiben als ein dreifach überdachtes Oktaeder mit einer weiteren Os(CO)₃-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

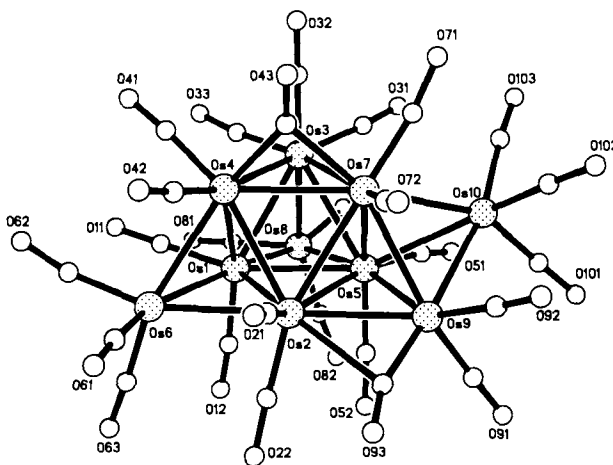


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os1-Os2 2.738(2), Os1-Os3 2.789(2), Os1-Os4 2.787(2), Os1-Os5 2.770(2), Os1-Os6 2.722(2), Os1-Os8 2.678(2), Os2-Os4 2.804(2), Os2-Os5 2.849(2), Os2-Os6 2.840(2), Os2-Os7 2.860(2), Os2-Os9 2.768(2), Os3-Os4 2.908(2), 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⁻) und dem elektronenarmen Os(10) (17 e⁻) 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⁻ elektronenarm und haben je drei terminale CO-Liganden gebunden, für Os(1) mit zwei endständig koordinierten CO-Liganden ergeben sich 18 e⁻, Os(2), Os(4) und Os(9) mit je 18 e⁻ sind mit zwei endständigen und einem verbrückenden CO-Liganden verknüpft; und Os(7) hat 19 e⁻ und ist von drei endständigen CO-Liganden umgeben. Nach den Zählregeln für die Gesamtelektronenzahl ist diese Spezies ein 134 e⁻-System, welches nach dem Ansatz für kondensierte Polyeder^[6] verstanden werden kann und isoelektronisch mit [Os₁₀C(CO)₂₄]²⁻ **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

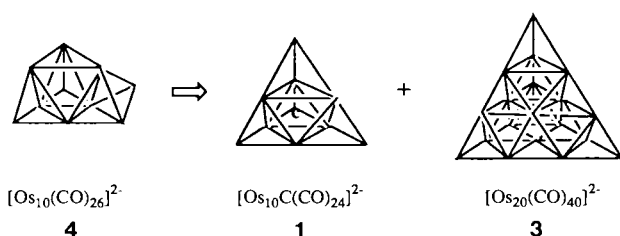
[*] Prof. Lord Lewis, A. J. Amoroso, Dr. P. R. Raithby, W.-T. Wong
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB21EW (Großbritannien)

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.

von **4** ein Isomer des symmetrischen, vierfach überdachten Oktaeders von **2** ist^[2]. Das offenere Metallgerüst von **4** verfügt allerdings über zusätzliche Koordinationsstellen an der Peripherie des Clusters, die die beiden CO-Gruppen, die **4** mehr enthält, beherbergen können. Die Metallgerüste der Cluster **1** und **4** kann man sich auch von dem dreifach überdachten Oktaeder des kürzlich publizierten^[7] $[\text{Os}_9\text{H}(\text{CO})_{24}]^-$ **5** abgeleitet denken, indem man das zehnte Metallatom an eine weitere Dreiecksfläche addiert.

Die Vakuumpyrolyse des Bu_4P^+ - oder Ph_4P^+ -Salzes von **4** bei 230 °C führt zu **1** (> 85%), **3** (< 5%) und Spuren anderer, nicht charakterisierter Verbindungen. Die Ausbeute an **3** nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu. Bei 300 °C betragen die Ausbeuten an **1** und **3** 60 bzw. 25%. Die bei der Reaktion freigesetzten Gase CO und CO_2 wurden anhand der charakteristischen IR-Absorptionsbanden (P- und R-Banden mit Zentrum bei 2352 cm^{-1} für CO_2 , 2143 cm^{-1} für CO) identifiziert. Auf der Basis dieser Beobachtungen kann



Schema 1. Umwandlung von **4** in **1** und **3**.

man durchaus annehmen, daß **4** die gemeinsame Vorstufe für **1** [Gl. (a)] und **3** [Gl. (b)] bei der Vakuumpyrolyse von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ bei hohen Temperaturen ist (siehe Schema 1).



Arbeitsvorschrift

In ein mit der Flamme ausgeheiztes Carius-Rohr (180 cm^3) wurde festes $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2][10]$ (1 g) als Aufschlammung in Hexan (5 mL) gegeben. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb eine dünne Schicht der Os_3 -Verbindung an der Innenwand des Rohrs zurück. Das Rohr wurde 2 h bei 10^{-3} Torr evakuiert und anschließend bei diesem Druck abgeschmolzen. Während der zwölfstündigen Pyrolyse bei der gewählten Temperatur (150–190 °C) bildete sich ein dunkelbraunes Pulver. Dieses wurde zuerst mit CH_2Cl_2 (50 mL) extrahiert, um $[\text{Os}_2(\text{CO})_{16}]$, $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$, $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ und $[\text{Os}_8(\text{CO})_{23}]$ zu entfernen. Der braune, in CH_2Cl_2 unlösliche Anteil bestand hauptsächlich aus $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{H}_2\text{Os}_9(\text{CO})_{24}]$ und $[\text{H}_2\text{Os}_{10}(\text{CO})_{26}]$. Nach Extraktion mit 10 mL Aceton resultierte daraus eine dunkelbraune Lösung und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ als gelbes Pulver. Die dünnschichtchromatographische Auftrennung des Acetonextrakts (Silicagel, Aceton/Hexan 1/1 als Eluent) ergab eine orange-braune Zone aus $[\text{Os}_9\text{H}(\text{CO})_{24}]^-$ **5** ($R_f \approx 0.6$) und eine dunkelbraune aus $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{26}]^{2-}$ **4** ($R_f \approx 0.2$). Das $(\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$ -Salz von **5** (167 mg, 16%) und das Ph_4P^+ -Salz von **4** (191 mg, 18%) erhielt man durch Kationenaustausch mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{Cl}$ bzw. $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}$ und langsames Eindampfen einer Lösung des Salzes in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$ (1/1).

Eingegangen am 17. Juni 1991 [Z 4727]

[1] P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, J. *Organomet. Chem.* 377 (1989) C17; P. J. Bailey, M. J. Duer, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. Conole, M. McPartlin, H. R. Powell, C. E. Anson, *ibid.* 383 (1990) 441; B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2151; B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, P. R. Raithby, A. Sironi, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1476.

- [2] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.
 [3] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. Puga, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 173; R. J. Gouldsmit, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. Puga, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1795; B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *ibid.* 1986, 975.
 [4] E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 688.
 [5] A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *Angew. Chem.* 103 (1991) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 107.
 [6] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 706.
 [7] A. J. Amoroso, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 814.
 [8] Spektroskopische Daten für **4**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2077w, 2047vs, 2018s, 1988s, 1884w, 1846w, 1751w; FAB-MS: m/z (M^+)_{exp} 2630; ^1H -NMR (CD_2Cl_2): keine Hydridsignale im Bereich $\delta = -40$ bis 0.
 [9] Kristalldaten für $(\text{Ph}_4\text{P})_2\mathbf{4} \cdot 0.74\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{26}\text{P}_2\text{Os}_{10} \cdot 0.74\text{CHCl}_3$, $M = 3309.1$ (ohne CHCl_3), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.446(4)$, $b = 13.246(5)$, $c = 26.901(6)$ Å, $\alpha = 88.90(1)^\circ$, $\beta = 79.13(1)^\circ$, $\gamma = 68.07(1)^\circ$, $V = 4034(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 2.797\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3049.96$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 158.93\text{ cm}^{-1}$, 6119 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Strukturlösung durch Direkte Methoden und Fourier-Differenz-Techniken, verfeinert durch „Full-matrix-least-squares“-Analyse (Os und P anisotrop) auf $R = 0.058$, $R_w = 0.058$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [10] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 407.

Ein tripelhelicaler Co_2^{II} -Komplex durch Selbstorganisation – Synthese und Struktur**

Von Alan F. Williams*, Claude Piguet und Gérald Bernardinelli

Die selektive und spontane Selbstorganisation bei der Komplexbildung von zwei oder mehreren Metall-Ionen durch mehrzählige Liganden^[1] ist ein sehr interessantes Forschungsgebiet der supramolekularen Chemie. Doppelhelicale Strukturen können durch zwei Liganden, die aus mehreren zweizähligen Untereinheiten aufgebaut sind, erzeugt werden, wenn sie Kationen mit bevorzugt tetraedrischer Koordination komplexieren. Die Metall-Metall-Achse der Komplexe ist die Helixachse, um die sich die Liganden winden. Lehn et al.^[2] synthetisierten eine Reihe von Oligobipyridyl-Liganden, die Doppelhelices mit bis zu fünf Cu^{I} -Ionen bilden, und Sauvage et al.^[3] nutzten einen doppelhelicalen Komplex, der aus Cu^{I} -Ionen und einem Liganden mit zwei über $(\text{CH}_2)_4$ -Brücken verknüpften Phenanthrolineinheiten besteht, als Vorläufer in der Synthese einer molekularen Knoten-Verbindung. Die tetraedrische Koordination des Metalls ist keine notwendige Voraussetzung für die Bildung helicaler Strukturen. So berichteten wir kürzlich über einen doppelhelicalen Komplex aus Cu^{I} -Ionen, in dem der Ligand 2,6-Bis(1-methyl-benzimidazol-2-yl)pyridin (mbzimpy) im wesentlichen

[*] Dr. A. F. Williams, Dr. C. Piguet
 Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée
 Université de Genève
 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genf 4 (Schweiz)
 Dr. G. Bernardinelli
 Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X
 Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Stipendium Nummer 20.30139.90) gefördert. Wir danken Dr. O. Schaad und Frau A. Quattropiani für ihre Unterstützung.