

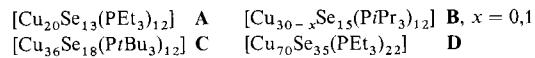
Eingegangen am 12. September 1992 [Z 5570]

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
 - [2] S. Hoffmann, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 395.
 - [3] S. Bonazzi, M. Capobianco, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. Ponzi Bossi, G. P. Spada, L. Tondelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5809.
 - [4] Dikaliumfolat wurde aus käuflicher Folsäure (Aldrich) durch Neutralisation mit der stöchiometrischen Menge Kaliumhydroxid erhalten.
 - [5] S. Bonazzi, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 495.
 - [6] F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet, J. P. Benoit, *Nature* **1989**, *339*, 724.
 - [7] T. K. Attwood, J. E. Lydon, F. Jones, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 499.
 - [8] F. Livolant, Y. Bouligand, *J. Phys. (Paris)* **1986**, *47*, 1813.
 - [9] P. Mariani, C. Mazabard, A. Garbesi, G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6369.
 - [10] S. Arnott, R. Chandrasekaran, C. A. Martila, *Biochem. J.* **1974**, *141*, 537.
 - [11] S. B. Zimmermann, G. H. Cohen, D. R. Davies, *J. Mol. Biol.* **1975**, *92*, 181.
 - [12] G. Gottarelli, P. Palmieri, G. P. Spada, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 101.
 - [13] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, 1984, S. 315–320.
 - [14] V. Luzzati in *Biological membranes* (Hrsg.: D. Chapman), Academic Press, London, 1968, Kap. 3.
 - [15] Die für die Berechnungen erforderlichen Volumenkonzentrationen wurden unter Zugrundelegung von 1.000 und 0.649 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ als spezifische Volumina von Wasser bzw. Folsäure bestimmt; D. Mastropaoletti, A. Camerman, N. Camerman, *Science* **1980**, *210*, 334.
 - [16] N. P. Franks, *J. Mol. Biol.* **1976**, *100*, 345.
 - [17] P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165.
 - [18] F. Carsughi, M. Ceretti, P. Mariani, *Eur. Biophys. J.* **1992**, *21*, 155.

Neue Cu-Te-Cluster**

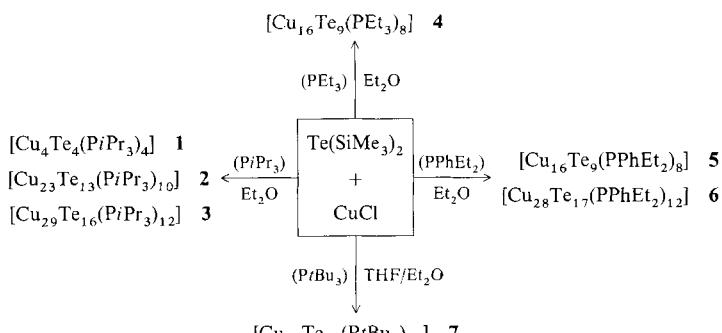
Von *Dieter Fenske** und *Jörg-Christian Steck*

PR_3 -Komplexe ($\text{R} = \text{Et, iPr, tBu}$) von CuCl reagieren in organischen Lösungsmitteln mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Abspaltung von Me_3SiCl zu metallreichen Kupferclustern. Beispiele hierfür sind die Komplexe **A–D**^[11].



Die bisher von uns durchgeföhrten Untersuchungen zeigen, daß die Clusterstruktur vom Phosphanliganden und den Synthesebedingungen abhängt^[2]. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Reaktionstemperatur und das Lösungsmittel, da bereits bei Raumtemperatur eine Tendenz zur Bildung von Cu₂Se zu beobachten ist. Obwohl zwischen den Strukturen von Cu₂Se und den Clusterkomplexen kein Zusammenhang besteht, sind letztere möglicherweise als Zwischenstufen der Synthese metastabiler, binärer Kupferselenide anzusehen. Wir haben nun analoge Umsetzungen von Te(SiMe₃)₂ mit PR₃-Cu-Komplexen untersucht (Schema 1).

In THF oder Ether bei -78°C findet keine Reaktion statt. Erst nach langsamer Erhöhung der Reaktionstemperatur entstehen im Verlauf mehrerer Tage tieffarbige Lösungen, aus denen feinkristalline Niederschläge ausfallen. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, wenn die



Scheme 1. Umsetzung von CuCl mit Phosphinen PR_3 und $\text{Ta}(\text{SiMe}_3)_2$.

flüchtigen Reaktionsprodukte bei -40°C abkondensiert werden und der Rückstand mit wenig THF oder Ether aufgelöst wird^[3].

1 bildet rote und 2–7 metallisch glänzende Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die IR-Spektren haben keinen diagnostischen Wert, da sie im Bereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ nur die für die PR_3 -Liganden charakteristischen Schwingungen enthalten. Zur Aufklärung der Molekülstrukturen wurden daher an 1–7 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[4].

Setzt man CuCl mit $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{P}(\text{Pr})_3$ um, erhält man zunächst in hohen Ausbeuten **1**, das sich jedoch in Ether innerhalb weniger Tage in ein kristallines Gemisch aus **2** und **3** umwandelt. In **1** (Abb. 1) bilden die vier Cu-Atome eine Schmetterlingsstruktur, die von zwei $\mu_4\text{-Te}_2^-$ -Liganden (Te-Te 280.0(3), 281.2(3) pm) überbrückt wird (Cu-Cu 279.4–309.5(4) pm). Zusätzlich ist jedes Cu-

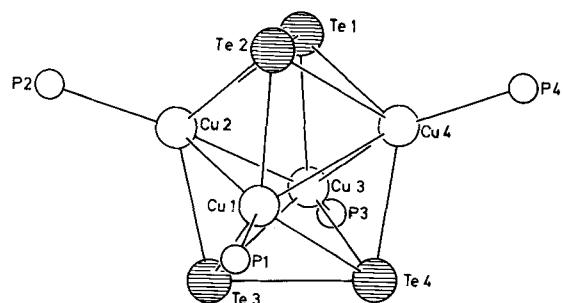
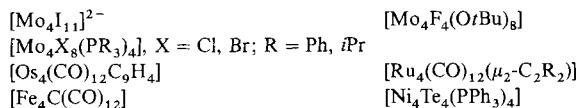


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne C-Atome); Cu-Cu-Abstände und Te-Cu-Abstände bis 290 pm als Bindungen eingezeichnet.

Atom durch das P-Atom eines PiPr_3 -Liganden koordiniert. Dadurch ist jedes Cu verzerrt tetraedrisch von drei Te- und einem P-Atom umgeben. Die Cu-Te-Abstände sind unterschiedlich lang und können in einen kurzen (257.4(2)–258.5(2) pm) und zwei längere (265.8(3)–285.6(4) pm) aufgeteilt werden. Über vierkernige Metallcluster mit Schmetterlingsstruktur wurde bereits von anderen Autoren berichtet. Beispiele dafür sind in Schema 2 zusammengefaßt^[5, 6].

Geht man davon aus, daß in **1** Te_2^{2-} -Liganden vorliegen, erhalten die Cu-Zentren die Ladung +1. Während man mehrere dichalcogenidoverbrückte Komplexe mit S und Se kennt, z.B. $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Se}_5]$ und $[(\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_7)_2(\text{S}_2)\text{I}]^{171}$, sind nur



Schema 2. Vierkernige Metallcluster mit Schmetterlingsstruktur.

wenige Verbindungen mit Te-Te-Brückenliganden bekannt. Im Komplex $\{(\text{triphos}M)_2\text{Te}_2\}$ ($M = \text{Co, Ni}$; triphos = $2\text{-}\{(\text{Diphenylphosphino})\text{methyl}\}\text{-2-methyl-1,3-propandiyli}\text{-bis}(\text{diphenylphosphan})$) beträgt der Te-Te-Abstand 280.2 pm^[19], in $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_x\text{Te}_2(\text{CO})_x]$ ($x = 1, 2$) 313 pm^[19], in $[(\text{Cp}_2\text{HfTe}_2)_2]$ 280.2 pm^[10] und in dem in Schema 2 angegebenen Ni_4Te_4 -Cluster 286.1 pm. Unter der Voraussetzung, daß die Te_2^- -Liganden als Acht-Elektronen-Donoren gerechnet werden, enthält **1** 64 Valenzelektronen, was in Einklang mit der 18-Elektronenregel für Schmetterlingsstrukturen ist^[11].

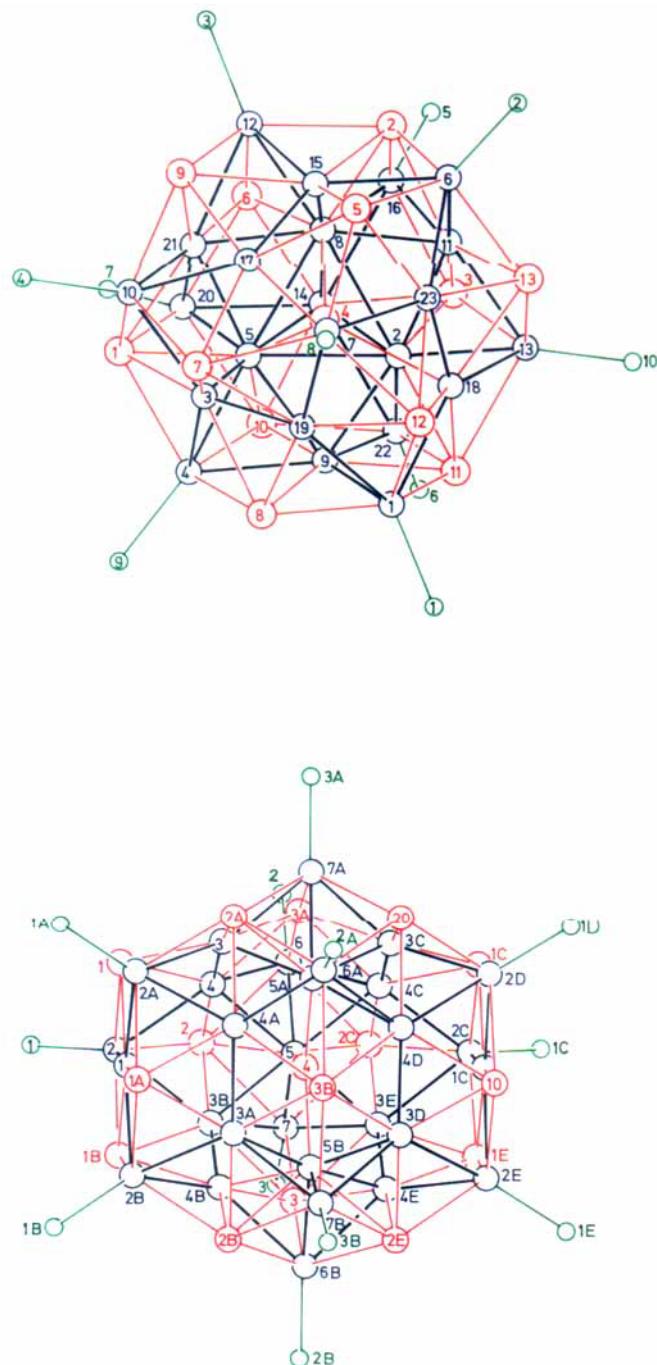


Abb. 2. Strukturen von **2** (oben) und **3** (unten) im Kristall (ohne C-Atome: Cu: blau, Te: rot, P: grün). Cu-Cu-Bindungen (blau) sind bis 300 pm, Cu-Te-Bindungen (rot) bis 290 pm eingezeichnet. Die Cu-, Te- und P-Atome sind nur mit blauen, roten bzw. grünen Ziffern beschriftet. Wichtigste Abstände in **2** in pm (± 1 pm): $\text{Te}_4\text{-Cu}$: 254–300, $(\mu_5\text{-Te})\text{-Cu}$ 253–284, $(\mu_6\text{-Te})\text{-Cu}$ 259–290; Cu-Cu-Abstände um die Cu-Atome 2, 5, 8: 254–263, um die Cu-Atome 1, 4, 6, 7, 10, 12, 13, 16, 20, 22: 251–298, um die Cu-Atome 17, 19, 23: 252–273, um die Cu-Atome 3, 15, 18: 252–276, um die Cu-Atome 9, 11, 21: 258–297, um Cu14: 257–298.

In **2** (Abb. 2 oben) bilden die Cu-Atome einen nahezu sphärischen Cluster mit etwa dreizähligiger Symmetrie. Außer Te4, das im Zentrum des Moleküls liegt und von neun Cu-Atomen umgeben ist, besetzen alle Te-Atome die Clusterperipherie und wirken als μ_5 - (Te3, Te5–Te10, Te12, Te13) oder μ_6 -Brückenliganden (Te1, Te2, Te11). Auch die Cu-Atome liegen in unterschiedlichen Bindungsformen vor. Cu2, Cu5 und Cu8 befinden sich innerhalb des Clusters und sind sowohl an drei Te- als auch an acht Cu-Atome gebunden. Die von PiPr_3 koordinierten Cu (Cu1, Cu4, Cu6, Cu7, Cu10, Cu12, Cu13, Cu16, Cu20, Cu22) sind von jeweils drei Cu- und drei Te-Atomen umgeben. Die verbleibenden zehn Cu-Atome enthalten in der Koordinationssphäre jeweils drei Te-Liganden und im Abstand von 254–300 pm zusätzlich noch drei Cu- (Cu17, Cu19, Cu23), vier Cu- (Cu3, Cu15, Cu18), fünf Cu- (Cu9, Cu11, Cu12) oder sechs Cu-Atome (Cu14).

In einer alternativen Beschreibung kann man die Struktur von **2** auch von einem verzerrten Ikosaeder ableiten, das von den zwölf peripheren Te-Atomen gebildet wird (Te-Te 393.7(7)–472.2(7) pm). Oberhalb der zwanzig Te_3 -Flächen liegen die zehn an PiPr_3 gebundenen Cu-Atome, und unterhalb der verbleibenden Flächen sind zehn weitere Cu-Atome angeordnet. Der auf diese Weise gebildete Hohlraum wird von drei weiteren Cu-Atomen (Cu2, Cu5, Cu8) sowie Te4 besetzt.

Möglicherweise ist **2** eine Zwischenstufe der Bildung von **3** (Abb. 2 unten), das dreizählig Symmetrie aufweist und aus fünf parallelen, ebenen Schichten aufgebaut ist, wie sie auch im Cluster **B**, $x = 1$, vorliegen^[11]. Die mittlere Schicht ist eine Spiegelebene und hat die Zusammensetzung $[\text{Cu}_9\text{Te}_4(\text{PiPr}_3)_6]$ (Cu5, Cu6, Cu7; Te3, Te4; P2, P3), die daran gebundenen zweiten Schichten bestehen aus sechs Cu- (Cu3, Cu4) und drei Te-Atomen (Te2), und die äußersten Schichten haben die Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{Te}_3(\text{PiPr}_3)_3]$. Dieses Strukturfragment findet sich auch in der Struktur von **2**. Wie in **2** wird auch in **3** das Clusterzentrum von Te4 besetzt, das trigonal-planar an drei Cu-Atome (Cu-Te 255.1(3) pm) gebunden ist. Die 15 peripheren Te-Atome bilden ein Frank-Kasper-Polyeder (Te-Te 392–480 pm) aus 26 Te_3 -Flächen^[12]. Oberhalb von 12 Dreiecksflächen dieses Polyeders liegen die an PiPr_3 gebundenen Cu-Atome (Cu2, Cu6, Cu7; Cu-Te 266.7(3)–275.7(3) pm), und unterhalb der restlichen 14 Flächen befinden sich die aus Cu1, Cu3 und Cu4 (Cu-Te 256.7(3)–259.9(3) pm) durch Symmetrieroberungen erzeugten 14 Cu-Atome. Die Cu-Cu-Abstände in **3** (256.3(3)–276.3(4) pm) sind etwa 10–20 pm größer als in **B**, $x = 1$ ^[11].

Zu völlig anderen Produkten kommt man, wenn man statt des sterisch anspruchsvollen Triisopropyl-, das Triethyl- oder das Diethylphenylphosphan als Ligand einsetzt^[13].

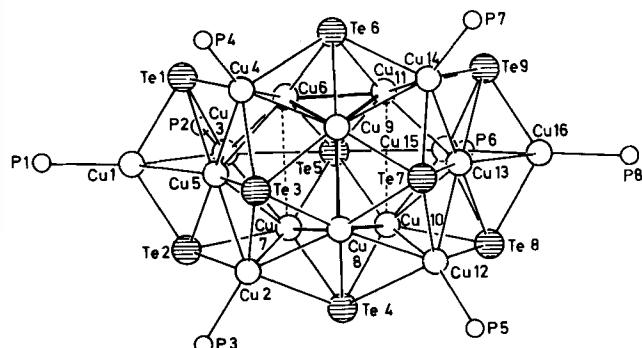


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall (ohne C-Atome). Wichtigste Abstände in pm ($+0.4$ pm): Cu6-Cu7 = Cu11-Cu12 329.2 (gestrichelt), Cu8-Cu9 255.9, Te5-Cu 258.0–275.4; in den Schmetterlingsstrukturfragmenten Cu1, Cu3, Cu5, Cu6 257.3(4)–268.3(5) und Cu11, Cu13, Cu15, Cu16 258.9(5)–272.4(5).

Man erhält ausschließlich die Cluster 4 bzw. 5, die in Form dunkelgrüner Nadeln kristallisieren (Ausbeute 40%). Abbildung 3 gibt am Beispiel von 4 die beiden Clustern gemeinsame Struktur wieder. Danach besitzt 4 eine Spiegelebene, die durch die Atome Te4, Te5, Te6, Cu8 und Cu9 gebildet wird. Die Struktur des Cu-Clusters kann man von einem verzerrten, trigonalen Cu₆-Prisma (Cu6–Cu11; Cu–Cu 249.1(5)–306.0(5) und 329.2(4) pm) ableiten, bei dem sechs Kanten von Cu-Atomen (Cu2, Cu4, Cu12, Cu14) oder Cu₂-Einheiten (Cu3/Cu5; Cu13/Cu15) überbrückt werden. Das Clu-

stergerüst wird durch Cu1 und Cu16 vervollständigt. Dadurch erhält man zu 1 analoge Schmetterlingsstrukturfragmente, die von den Cu-Atomen 1, 3, 5 und 6 sowie 11, 13, 15 und 16 gebildet werden. Die Te-Liganden wirken (mit Ausnahme des μ_6 -koordinierenden Te5) als μ_5 -Brückenliganden.

Zur Strukturbeschreibung von 6 (Abb. 4 oben) betrachtet man sinnvollerweise zuerst die 16 phosphanfreien Cu-Atome (Cu4, Cu5, Cu8, Cu11, Cu17–Cu28). Diese beschreiben ein verzerrtes, von Te1 innenzentriertes Frank-Kasper-Polyeder mit 28 Dreiecksflächen, die von den 12 durch PPh₃ koordinierten Cu-Atomen (Cu1–Cu3, Cu6, Cu7, Cu9, Cu10, Cu12–Cu16) und 16 peripheren Te-Liganden besetzt werden, die ebenfalls ein – wegen der Te-Te-Bindungen stark verzerrtes – Frank-Kasper-Polyeder (Te-Te 287.9(3)–469.8(7) pm) beschreiben. Die Cu-Cu-Abstände variieren sehr stark und betragen zwischen 238(2) und 311.5 pm. Von den 28 Cu-Atomen sind die zwölf durch das Phosphan koordinierten an drei Cu- und drei Te-Atome gebunden; die anderen weisen höhere Koordinationszahlen auf: Cu19–Cu26 bilden Bindungen zu fünf Cu- und drei Te-, Cu17, Cu18, Cu27 und Cu28 zu fünf Cu- und vier Te- und Cu4, Cu5, Cu8 und Cu11 zu sechs Cu- und vier Te-Atomen. Die Te-Liganden wirken als μ_5 - (Te2–Te4, Te9–Te16) oder μ_8 -Liganden (Te1). Nur Te5 und Te8 sowie Te6 und Te7 bilden Te₂²⁻-Brücken, die an jeweils acht Cu-Atome gebunden sind.

Ähnlich wie in 3 bilden auch im Komplex 7 mit dem sperrigen Liganden Tris(*tert*-butyl)phosphan (Abb. 4 unten) die 15 peripheren Te-Atome (Te2–Te16) ein von Te1 zentriertes Frank-Kasper-Polyeder, das jedoch als Folge der Bildung von Te-Te-Bindungen (Te2–Te11, Te4–Te10 und Te15–Te16: 287.7–289.5(5) pm) sehr stark verzerrt ist. Alle übrigen Te-Te-Abstände liegen im Bereich von 418–488.3 pm. Oberhalb von zehn dieser Flächen befinden sich die durch PtBu₃ koordinierten Cu-Atome (Cu1, Cu8, Cu10, Cu12, Cu15, Cu17, Cu18, Cu20, Cu22, Cu23), die unterschiedlich gebunden sind: Cu10, Cu15 und Cu20 bilden Bindungen zu zwei Cu- und zwei Te-Atomen, Cu8, Cu17, Cu18, Cu22 und Cu23 sind von zwei Cu- und drei Te-Atomen und Cu1 und Cu12 von drei Cu- und drei Te-Atomen umgeben. Unterhalb der verbliebenen 16 Te₃-Flächen sind 16 Cu-Atome angeordnet (Cu2–Cu7, Cu9, Cu11, Cu13, Cu14, Cu16, Cu19, Cu21, Cu24–Cu26), die ebenfalls verschiedene Koordinationszahlen aufweisen: Sieben (drei Te- und vier Cu-Atome) findet man für Cu3, Cu4, Cu9, Cu16, Cu19 und Cu25; Cu2 und Cu13 sind an drei Te- und fünf Cu-Atome gebunden, während Cu7 und Cu11 von drei Te- und sechs Cu-, Cu14, Cu21 und Cu26 von vier Te- und fünf Cu-Atomen umgeben sind. Die höchsten Koordinationszahlen haben Cu5, Cu6 und Cu24 mit drei Te- und sieben Cu-Atomen als Nachbarn. Die Cu-Cu-Abstände liegen in 7 in einem Bereich von 258.1–290.7(7) pm.

Die in 1–7 auftretenden Cu-Te-Teilstrukturen weisen keine Beziehung zur Struktur von Cu₂Te auf^[14], die durch zweidimensional vernetzte und durch Te₂-Brücken verbundene Schichten aus hexagonalen Cu₆-Prismen gekennzeichnet ist. 2, 3, 6 und 7 sind vielmehr schalenförmig aufgebaut, wobei die Cu-Atome, die die innere Schale bilden, in erster Sphäre von Te²⁻ und in zweiter Sphäre von PR₃-koordinierten Cu-Atomen umgeben sind; ihre Strukturprinzipien zeigen jedoch auffällige Ähnlichkeiten zu denen intermetallischer Phasen, z.B. der Laves-Phasen^[15]. In beiden Fällen können zur Strukturbeschreibung Frank-Kasper-Polyeder herangezogen werden. Zur Verdeutlichung dieses Prinzips ist in Abbildung 5 die Struktur des Te₁₅-Polyeders und des ihn durchdringenden Cu-Clusters in 3 wiedergegeben.

Die Bindungsverhältnisse in 2–7 lassen sich nicht mehr mit einfachen Abzählregeln beschreiben. Unter der Voraus-

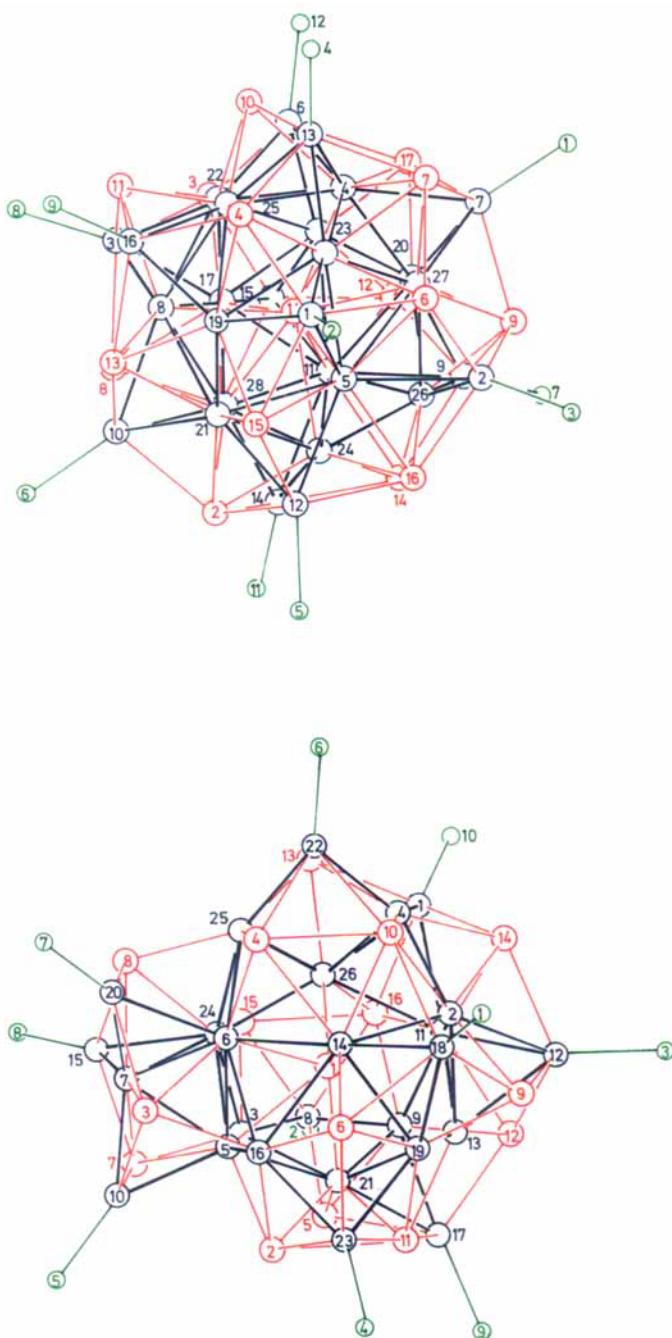


Abb. 4. Strukturen von 6 (oben) und 7 (unten) im Kristall (ohne C-Atome; Cu: blau, Te: rot, P: grün). Cu-Cu-Bindungen (blau) sind bis 300 pm, Cu-Te-Bindungen (rot) und Te-Te-Bindungen (rot) bis 290 pm eingezeichnet. Die Cu-, Te- und P-Atome sind nur mit blauen, roten bzw. grünen Ziffern beschriftet. Wichtigste Abstände in pm (± 0.5 pm): 6: Cu-Cu 238.0–311.5; Te-Cu (1–3, 6, 7, 9, 10, 12–16) 260.0–273.1; Te-Cu (19–26) 242.0–260.7, Te-Cu (17, 18, 27, 28) 250.0–284.0, Te-Cu (4, 5, 8, 11) 269.2–283.4, Te5 (von Cu28 verdeckt): Te8 287.9, Te6-Te7 289.3. – 7: Cu-Cu 258.1–290.7, Te-Cu (10, 15, 20) 261.0–269.6, Te-Cu (1, 8, 12, 17, 18, 22, 23) 264.7–297.7, Te-Cu (2–7, 9, 11, 13, 16, 19, 24, 25) 252.2–273.7, Te-Cu (14, 21, 26) 255.5–289.2.

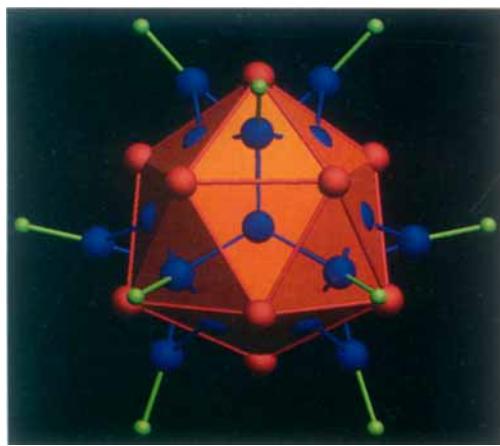


Abb. 5. Struktur des Te_{15} -Frank-Kasper-Polyeders (rot) und des ihn durchdringenden Cu-Clusters (blau) in 3 [17].

setzung, daß Te^{2-} - und Te_2^{2-} -Liganden vorliegen, würden die Cu-Atome in 1 die formale Ladung +1 (d^{10} -Konfiguration) erhalten, während in 2–7 gemischtvalente Zustände angenommen werden müssen. Da die Cu-Cu-Abstände in 1–7 (257–309 pm) deutlich größer als die für Cu-Cu-Bindungen diskutierten sind, kann man wohl davon ausgehen, daß bindende Cu-Cu-Wechselwirkungen nur von geringer Bedeutung sind^[16]. Zur Zeit versuchen wir, die elektronischen Strukturen der vorgestellten Cluster zu berechnen.

Eingegangen am 11. August 1992 [Z 5508]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] D. Fenske, H. Krautschäid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796; D. Fenske, H. Krautschäid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1452.
- [2] D. Fenske, H. Krautschäid, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321.
- [3] Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthesen von 1–7: 1 mmol CuCl wird in 50 mL Lösungsmittel (THF, Ether) suspendiert und durch Zugabe des Phosphans gelöst ($\text{CuCl}:\text{P} = 1:2.5\text{--}5.0$). Die klare, farblose Lösung wird bei -78°C mit einem halben Äquivalent $\text{Tet}(\text{SiMe}_3)_2$ bezogen auf die CuCl-Einwaage versetzt und anschließend langsam erwärmt. Bei ungefähr -40°C setzt die Reaktion unter Dunkelfärbung ein. Jetzt werden während etwa einer halben Stunde bei konstanter Temperatur flüchtige Reaktionsprodukte abkondensiert, wobei ein hochviskoses Öl zurückbleibt. Dieses Öl wird mit wenig vorgekühltem Lösungsmittel aufgenommen und die Mischung bis zur vollständigen Homogenisierung kurz gerührt. Danach läßt man die Lösung innerhalb mehrerer Tage lichtgeschützt auf Raumtemperatur kommen.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: STOE IPDS; Mo_{Ka} ; 200 K; zu Vergleichszwecken wurden Datensätze von 1–3 auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI IV) gemessen (Mo_{Ka} , empirische Absorptionskorrektur). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56621, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. 1: $a = 1313.2(8)$, $b = 2524.6(9)$, $c = 1703.2(8)$ pm, $\beta = 111.66(5)^\circ$, $V = 5247.9 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 37.16 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56.3^\circ$; 40403 Reflexe, davon 10056 unabhängig mit $I > 3\sigma(I)$; 435 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome der *iPr*-Gruppen berechnet); $R = R_w = 0.072$. 2: $a = 1659.7(8)$, $b = 2524.6(9)$, $c = 1703.2(8)$ pm, $\beta = 98.59(4)^\circ$, $V = 14547.2 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 61.64 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 48.4^\circ$; 47088 Reflexe, davon 12959 unabhängig mit $I > 3\sigma(I)$; 1222 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome der *iPr*-Gruppen berechnet); $R = R_w = 0.066$, $R_u = 0.066$. 3: $a = 1982.3(10)$, $c = 2696.9(17)$ pm, $V = 10512.5 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 45.55 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 86723 Reflexe, davon 5123 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 204 Parameter (Cu, Te, P anisotrop, C isotrop berechnet; H-Atome der *iPr*-Gruppen nicht lokalisierbar); $R = R_w = 0.074$. 4: $a = 1286.1(8)$, $b = 2251.8(24)$, $c = 3077.1(24)$ pm, $\beta = 101.72(4)^\circ$, $V = 8008.1 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 66.28 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 34314 Reflexe, davon 15015 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 518 Parameter (Cu, Te, P anisotrop verfeinert, C isotrop berechnet; Lage der H-Atome der Ethylgruppen berechnet); $R = R_w = 0.070$. 5: $a = 1229.3(10)$, $b = 1294.0(10)$, $c = 3626.6(54)$ pm, $\alpha = 90.41(8)$, $\beta = 93.22(5)^\circ$, $\gamma = 113.76(5)^\circ$, $V = 5212.0 \times$

10^6 pm 3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 65.15 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 36170 Reflexe; aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte nur das Schwermetallatomgerüst verfeinert werden; die an P gebundenen organischen Gruppen sind fehlgeordnet; $R = R_w = 0.160$. 6: $a = 1904.4(15)$, $b = 1921.5(11)$, $c = 2210.4(13)$ pm, $\alpha = 97.35(4)$, $\beta = 93.22(5)$, $\gamma = 90.68(5)^\circ$, $V = 8008.1 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 65.15 \text{ cm}^{-1}$; 103524 Reflexe, davon 17550 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 1583 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert, Lage der H-Atome berechnet); $R = R_w = 0.096$. 7: $a = 2533.9(17)$, $b = 2967.9(28)$, $c = 2833.9(10)$ pm, $\beta = 92.27(4)^\circ$, $V = 21294.9 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 45.70 \text{ cm}^{-1}$; 56104 Reflexe, davon 17800 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$; 1776 Parameter (Cu, Te, P, C anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome berechnet); $R = R_w = 0.082$.

- [5] S. Stensvad, B. J. Helland, M. W. Babich, R. A. Jacobson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6257; M. H. Chisholm, R. J. Errington, K. Folting, J. C. Huffman, *ibid.* **1982**, *104*, 2025; M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. L. Kelly, *ibid.* **1979**, *101*, 7100; R. E. McCarley, T. R. Ryan, C. C. Torardi in *Reactivity of Metal-Metal-Bonds (ACS Symp. Ser.* **1981**, *155*, 41); H. Chen, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 373; G. Granozzi, R. Bertoncello, M. Acampora, D. Ajò, D. Osella, S. Aime, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 383; P. L. Stanghellini, M. J. Sailor, P. Kusnesof, K. H. Whizmire, J. A. Hriljac, J. W. Kohls, Y. Zheng, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2950.
- [6] D. Fenske, J. Steck, unveröffentlicht.
- [7] D. Fenske, P. Maué, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 531; A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 245.
- [8] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 374.
- [9] L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3843.
- [10] A. Grissinger, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [11] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1613.
- [12] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184; *ibid.* **1959**, *12*, 483.
- [13] C. A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [14] H. Nowotny, *Metallforschung* **1946**, *1*, 40; *Struct. Rep.* **1945** **1946**, 50.
- [15] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1415.
- [16] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [17] Herrn Professor Dr. R. Neser (ETH Zürich) danken wir für die Bereitstellung des Programms zum Zeichnen des Polyeders.

Neue Phosphido-verbrückte Kupfercluster **

Von Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske* und Werner Holstein
Professor Hartmut Bärnighausen
zum 60. Geburtstag gewidmet

Silylierte Phosphane reagieren mit Übergangsmetallhalogeniden unter Bildung von Trimethylsilylhalogeniden und mehrkernigen Clusterkomplexen. Bereits 1968 berichtete Abel, daß CuCl und NiCl₂ mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ zu unlöslichen, offensichtlich oligomeren Phosphiden wie $[\text{CuPPH}_2]_n$ bzw. $[\text{Ni}(\text{PPH}_2)_2]_n$ reagieren, deren Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten^[1].

Erst kürzlich konnten wir jedoch zeigen, daß bei der Umsetzung von NiCl₂ mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ der Nickelcluster $[\text{Ni}_{12}\text{Cl}_2(\text{PPh})_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)_4(\text{PPH}_2)_8]$ gebildet wird^[2]. Führt man dagegen analoge Umsetzungen mit $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Co}$) und $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ durch, isoliert man in sehr hohen Ausbeuten $[\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{PPh})_6(\text{PPH}_3)_4]$ bzw. $[\text{Co}_4(\text{PPh})_4(\text{PPH}_3)_4]$ ^[3]. Offensichtlich wird die Struktur der gebildeten Cluster von den PR₃-Liganden beeinflußt.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Eichhöfer, Dipl.-Chem. W. Holstein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.