

(CDCl<sub>3</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 42.0 (<sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt, P) = 4577 Hz); EIMS: *m/z* (%) = 799 (47) [M<sup>+</sup> + H], 535 (46) [M<sup>+</sup> - PPh<sub>3</sub>], 453 (100) [PtPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 8. April,  
veränderte Fassung am 28. Juni 1994 [Z 6833]

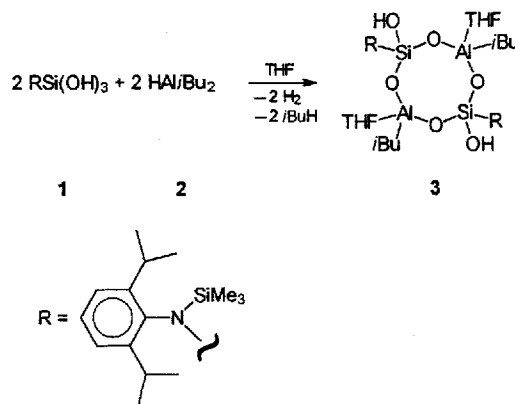
- [1] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2664.  
[2] M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, H. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1749.  
[3] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C7.  
[4] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* **1993**, *12*, 5008.  
[5] H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, C5.  
[6] H. Lang, W. Imhof, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1307.  
[7] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* **1993**, *12*, 2820.  
[8] J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Fornies, E. Lalinde, M. T. Tomás, *Organometallics* **1993**, *12*, 6.  
[9] J. Fornies, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.  
[10] Kristallstrukturanalyse von **3**: C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>O<sub>0.5</sub>PPtTi, *M<sub>r</sub>* = 833.8, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 21.674(4), *b* = 9.343(2), *c* = 36.425(7) Å,  $\beta$  = 92.23(3)°, *V* = 7370(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.50 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $\mu$  = 40.8 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 3344, *T* = 293 K, Kristallgröße 0.13 × 0.38 × 0.63 mm. Die Datensammlung erfolgte auf einem Nicolet-Autodiffraktometer (Siemens) bei Crystallitics Co. (Lincoln, Nebraska), 3 < 2 $\theta$  < 46° ( $\omega$ -Scan); 5081 unabhängige Reflexe, 2741 mit *F* > 4 $\sigma$ (*F*) wurden als beobachtet eingestuft und für die Berechnungen verwendet (Programmsystem SHELXTL-PLUS [11]). Die Zellkonstanten wurden mit den 2 $\theta$ -Werten von 30 Reflexen (einschließlich Friedel-Paaren) mit 15 < 2 $\theta$  < 30° verfeinert. Eine Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\varphi$ -Scans wurde angewendet. Sechs Standardreflexe wurden alle 300 Reflexe gemessen und zeigten keinen Intensitätsabfall. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und bis zu *R* = *R'* = 0.043 mit 397 Variablen verfeinert (Gewichtungsschema  $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0004 F_0^2$ ), höchste Veränderung/Fehler 0.001, Goodness of fit 1.13. Alle Nichtwasserstoffatome bis auf die des Lösungsmittelmoleküls wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen eingefügt und im Reitermodell verfeinert (C-H 0.96 Å und *U* = 0.1065 Å<sup>3</sup>). Eine abschließende Differenzkarte zeigte keine höheren Peaks als 1 e Å<sup>-3</sup> (maximale/minimale Elektronendichte 0.76/−1.12 e Å<sup>-3</sup>). Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB12 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
[11] SHELXTL-PLUS Software Package for the Determination of Crystal Structures, Release 4.0; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.  
[12] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, P. W. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1319.  
[13] M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *9*, 1.  
[14] a) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 463; b) G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911.  
[15] Die Reaktion von **2** (0.216 g, 0.29 mmol) mit [Cp<sub>2</sub>Ti(C≡CPh)<sub>2</sub>] (0.11 g, 0.29 mmol) in THF ergab ein Produktgemisch. Als erste Fraktion wurde bei der Kristallisation ein gelber Festkörper (0.045 g) erhalten. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum weist auf eine Mischung von Komplexen hin. Die zweite Fraktion lieferte einen orangen mikrokristallinen Festkörper (0.1 g, 41% Ausbeute), der durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Spektren als der bekannte Komplex [Cp<sub>2</sub>Ti(C≡CPh)<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)] identifiziert wurde [2].  
[16] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 212.  
[17] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 134.

## Lösliche organische Derivate von Alumosilicaten mit Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- und Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gerüsten\*\*

Mavis L. Montero, Isabel Usón und Herbert W. Roesky\*

Professor Klaus Möckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl Alumosilicate in der Natur weit verbreitet sind und als Zeolithe große praktische und technische Bedeutung erlangt haben, gibt es wenige lösliche organische Derivate dieser Verbindungen<sup>[1]</sup>. Fehér et al.<sup>[2]</sup> beschreiben ein AlSi<sub>7</sub>-Alumosilasesquioxan, das für den Aufbau von Zeolithen nach dem Sol-Gel-Verfahren allerdings wenig geeignet ist, weil die Si-C-Bindungen gegen Hydrolyse nahezu inert sind. Ziel unserer Untersuchungen war es deshalb, lösliche organische Derivate von Alumosilicaten herzustellen, die gute Abgangsgruppen an den Silicium- und Aluminiumatomen enthalten. Dazu haben wir das Silantriol **1**<sup>[3]</sup> mit HAl*i*Bu<sub>2</sub> **2** umgesetzt. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Temperatur erhält man die organischen Derivate **3** und **4**.



Verbindung **3** bildet sich bei Zugabe von **1** zu einer Lösung von **2** bei −78 °C in THF, ohne daß **1** kondensiert. Bei der Reaktion entstehen Isobutan und Wasserstoff. In herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ist **3** gut löslich. Einkristalle erhält man aus *n*-Hexan. Die Struktur von **3** (Abb. 1) enthält einen achteckrigen Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ring mit verbrückenden Sauerstoffatomen. Der Ring liegt in der Sesselkonformation vor, wobei sich O(2) und O(2A) 0.38 Å entfernt von der Ebene befinden, in der die anderen sechs Atome liegen (Abweichung 0.03 Å). Die gleiche Struktureinheit findet man im Mineral Gismondin<sup>[4]</sup> (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, bei dem die kondensierten achteckrigen Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ringe allerdings sowohl in der Sessel- als auch in der Bootkonformation vorliegen. Die Koordination am Aluminium in **3** ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln von 99.4(2) bis 116.2(2)°. Die Al-O-Bindungslängen innerhalb des Ringes (im Mittel 1.72 Å) stimmen recht gut mit den entsprechenden im Gismondin (1.75 Å) überein. Die Al-O-Bindung zum koordinierenden THF ist erwartungsgemäß länger (1.879(5) Å). Die Siliciumatome haben ebenfalls eine verzerrt

\* Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. L. Montero, Dr. I. Usón  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/3933 73.

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie der Hoechst AG gefördert. I. U. dankt der Europäischen Union für ein Postdoktorandenstipendium (ERB CHBG 930338).

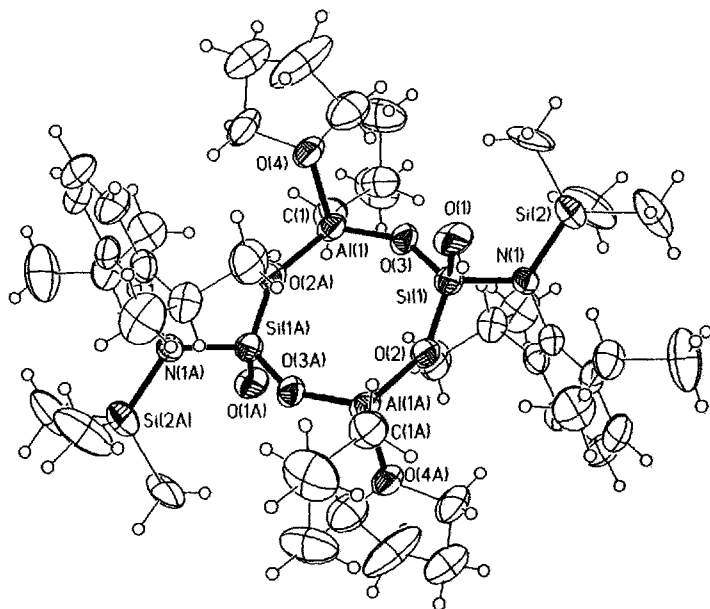
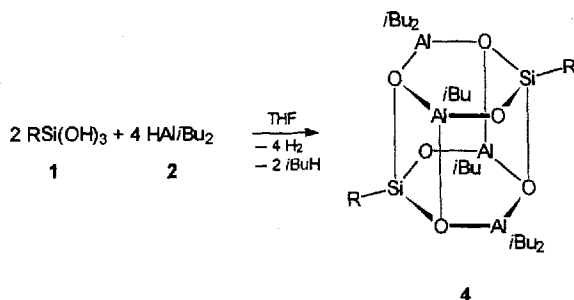


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)–O(2) 1.717(4), Al(1)–O(3) 1.718(4), Al(1)–O(4) 1.879(5), Al(1)–C(1) 1.945(7), Si(1)–O(2) 1.598(4), Si(1)–O(3) 1.590(4), Si(1)–O(1) 1.813(5), Si(1)–N(1) 1.735(5); O(2)–Al(1)–O(3) 116.1(2), O(3)–Al(1)–O(4) 99.4(2), O(3)–Al(1)–C(1) 116.2(3), O(2)–Al(1)–O(4) 100.2(2), O(2)–Al(1)–C(1) 113.1(3), O(4)–Al(1)–C(1) 109.3(3), O(2)–Si(1)–O(3) 113.6(2), O(2)–Si(1)–N(1) 108.9(2), O(3)–Si(1)–N(1) 111.1(2), O(2)–Si(1)–O(1) 109.8(2), O(3)–Si(1)–O(1) 106.2(2), O(1)–Si(1)–N(1) 107.0(2).

tetraedrische Umgebung mit Bindungswinkeln von 106.2(2) bis 113.6(2)°. Die mittlere Länge der endocyclischen Si–O–Bindung von 1.59 Å stimmt mit der im Gismondin (1.60 Å) gut überein<sup>[4]</sup>, während die der exocyclischen Si–O–Bindungen deutlich größer sind (Si–OH 1.813(5) Å)<sup>[5]</sup>. Charakteristisch für **3** ist die OH-Valenzschwingung (3413 cm<sup>−1</sup>) im IR-Spektrum.

Die Reaktion von **1** mit **2** im Molverhältnis 1:2 liefert Verbindung **4** als einen kristallinen farblosen Festkörper. Das Ergebnis



der Kristallstrukturanalyse von **4** (Abb. 2) zeigt, daß das Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gerüst aus zwei viereckigen AlSiO<sub>2</sub>- sowie vier sechsgliedrigen Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Ringern aufgebaut ist und als ein an den Spitzen abgeschnittener, verzerrter Oktaeder beschrieben werden kann<sup>[5]</sup>.

Das Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gerüst in **4** leitet sich von dem Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ring in **3** durch zusätzliche Koordination von zwei Aluminiumatomen (Al(1), Al(1A)) ab, die an die Hydroxygruppe des einen Siliciumatoms und an die beiden Oxidbrückenliganden des anderen Siliciumatoms gebunden sind. Um diese Koordination zu ermöglichen, muß der achteckrige Ring gefaltet werden. In dem so entstandenen Käfig weicht die Koordinationsgeometrie der sechs Metallatome stärker als in **3** vom Tetraeder ab (Bin-

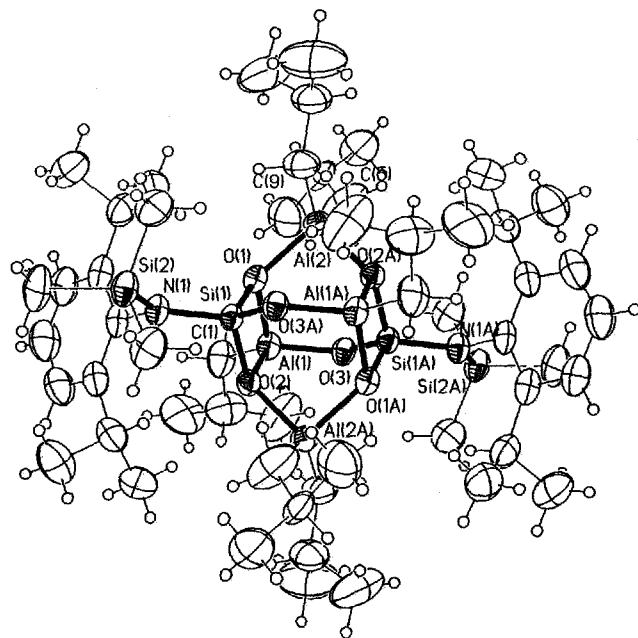


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)–O(2) 1.869(2), Al(1)–O(3) 1.745(2), Al(1)–O(1) 1.878(2), Al(1)–C(1) 1.933(3), Al(2)–O(1) 1.879(2), Al(2)–O(2) 1.882(2), Al(2)–C(5) 1.938(4), Al(2)–C(9) 1.976(3), Si(1)–O(3) 1.598(2), Si(1)–O(2) 1.680(2), Si(1)–O(1) 1.685(2), Si(1)–N(1) 1.688(2), O(3)–Al(1)–O(2) 103.54(9), O(3)–Al(1)–O(1) 104.09(9), O(2)–Al(1)–O(1) 79.98(9), O(3)–Al(1)–C(1) 123.4(1), O(2)–Al(1)–C(1) 118.5(1), O(1)–Al(1)–C(1) 118.4(1), O(1)–Al(2)–O(2) 95.33(9), O(1)–Al(2)–C(5) 111.1(2), O(2)–Al(2)–C(5) 106.5(2), O(1)–Al(2)–C(9) 110.1(1), O(2)–Al(2)–C(9) 103.9(1), C(5)–Al(2)–C(9) 125.2(2), O(3)–Si(1)–O(2) 110.3(1), O(2)–Si(1)–O(1) 91.4(1), O(3)–Si(1)–O(1) 110.5(1), O(3)–Si(1)–N(1) 112.8(1), O(2)–Si(1)–N(1) 114.7(1), O(1)–Si(1)–N(1) 115.3(1).

dungswinkel von 80.0–125.2° an den Aluminiumatomen von 91.4–115.3° an den Siliciumatomen). Die Abstände zu den μ<sub>2</sub>-Sauerstoffatomen sind annähernd so groß wie die in **3** und Gismondin<sup>[4]</sup> (Al(1)–O(3) 1.745(2), Si(1)–O(3) 1.598(2) Å), während die Bindungen zu den μ<sub>3</sub>-Sauerstoffatomen wesentlich länger sind (im Mittel Al–O 1.87, Si–O 1.69 Å).

Die vier Silicium-, die beiden Stickstoff-, zwei Aluminium- (Al(1), Al(1A)) und zwei Sauerstoffatome (O(3), O(3A)) liegen in einer Ebene (Abweichung 0.006 Å), die senkrecht (89.8°) zu der Ebene (Abweichung 0.006 Å) der Atome Al(2), Al(2A), O(1), O(1A), O(2) und O(2A) steht.

Die Verbindungen **3** und **4** sollten besonders aussichtsreiche Edukte für die Synthese von neuen Zeolithen unter schonenden Bedingungen nach dem Sol-Gel-Verfahren sein, weil sowohl die Si–N- als auch die Al–C-Bindung hydrolytisch leicht spaltbar sind.

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von **1** (1.63 g, 5.00 mmol) in THF (30 mL) wird bei −78 °C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von HAl*i*Bu<sub>2</sub> (0.71 g, 5.00 mmol) in *n*-Hexan/THF (5 mL, 20 mL) gegeben. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Hexan (30 mL) um. Man erhält 3.85 g (80%) **3**. Schmp. 178 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS): δ = −0.27 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.03 (s, 9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.70 (m, 1H; CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 6H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 6H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (m, 4H, THF), 3.60 (m, 4H, THF), 3.85 (m, 2H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.56 (s, 1H, OH), 6.80 (m, 3H; H<sub>arom</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS): δ = −77.0 (Si<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), 1.27 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol): ν[cm<sup>−1</sup>] = 3413, 1438, 1363, 1248, 1063, 963, 803, 685, 417; MS(EI): *m/z* (%): 234 (20) [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 161 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>; korrekte Elementaranalyse.

**4:** Eine Lösung von **2** (0.95 g, 6.70 mmol) wird in *n*-Hexan (35 mL) und THF (25 mL) vorgelegt. Dazu gibt man tropfenweise bei −78 °C innerhalb einer Stunde

eine Lösung von **1** (1.10 g, 3.35 mmol) in THF (25 mL). Unter Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 3 h lang unter Rückfluß. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und entfernt die flüchtigen Produkte sowie die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Es bleibt ein weißer Feststoff zurück, der in *n*-Hexan (20 mL) gelöst wird. Beim Abkühlen dieser Lösung ( $-21^{\circ}\text{C}$ ) erhält man 1.12 g (61 %) **4** als weißen, mikrokristallinen Feststoff. Schmp.  $>200^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = -0.43$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.30 (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.50 (d, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.87 (m, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz, 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19–1.27 (m, 18H;  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz, 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.61 (m, 2H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.03 (m, 3H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = -65.3$  ( $\text{SiO}_3$ ), 12.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1246, 1186, 1053, 915, 801, 684, 599, 483$ ; MS(EI):  $m/z$  (%): 1041 (100) [ $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 11. Mai 1994 [Z 6925]

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford 1984; S. Engels, *Anorganische Festkörperreaktionen*, Akademie, Berlin 1981; A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: P. A. Jacobs), Elsevier, Amsterdam 1991; F. Schwochow, L. Puppe, *Angew. Chem.* 1975, 87, 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1975, 14, 620.
- [2] a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7288; b) F. J. Feher, K. J. Weller *Organometallics*, 1990, 9, 2638.
- [3] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1352.
- [4] K. Fischer, *Am. Mineral.* 1963, 48, 664.
- [5] Kristallstrukturdaten von **3**:  $\text{C}_{46}\text{H}_{88}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$ ,  $M_r = 963.50$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.333(2)$ ,  $b = 20.258(3)$ ,  $c = 14.059(3)$  Å,  $\beta = 107.08(1)^{\circ}$ ,  $V = 2812.9(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.138$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1048$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 150$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.184$  mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer von einem Kristall mit den Abmessungen  $0.60 \times 0.15 \times 0.15$  mm im Bereich von  $7^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$  nach der Learnt-profile-Methode [6] gemessen. Von den 3793 gesammelten Reflexen sind 3668 unabhängig und 3638 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt.  $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0.0718$  ( $F > 3\sigma F$ ),  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2} = 0.2019$  (sämtliche Daten) für  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  und  $g_1 = 0.0399$  und  $g_2 = 7.1139$ ; minimale/maximale Restelektronendichte:  $0.487/-0.287$  e Å<sup>-3</sup>. – Kristallstrukturdaten von **4**:  $\text{C}_{54}\text{H}_{106}\text{Al}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4\text{-C}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $M_r = 1185.86$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.115(2)$ ,  $b = 18.531(3)$ ,  $c = 15.395(3)$  Å,  $\beta = 92.82(2)^{\circ}$ ,  $V = 3737.1(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.054$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1300$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 213$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.169$  mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer von einem Kristall mit den Abmessungen  $0.5 \times 0.5 \times 0.5$  mm im Bereich von  $7^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$  nach der Learnt-profile-Methode [6] gemessen. Von den 8925 gesammelten Reflexen sind 6555 unabhängig und 6544 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt.  $R1 = 0.0531$  ( $F > 4\sigma F$ ) und  $wR2 = 0.1587$  (sämtliche Daten) für  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  und  $g_1 = 0.0826$  und  $g_2 = 2.812$ ; minimale/maximale Restelektronendichte:  $0.437/-0.420$  e Å<sup>-3</sup>. – Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [7] gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  mit allen Daten verfeinert (SHELXL-93) [8]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 158.
- [7] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, 467.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen, 1993.

## Polynucleare Lanthanoidkomplexe: Bildung von $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_6\text{Se}_{11}\}$ , einem Se-zentrierten $\text{Sm}_6$ -Komplex \*\*

William J. Evans\*, Gerd W. Rabe, Mohammad A. Ansari und Joseph W. Ziller

Kürzlich berichteten wir über die Verwendung der Organosamariumkomplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]^{[1]}$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]^{[2]}$  zur Synthese ungewöhnlicher Polyelement-Anionen mit Hauptgruppen-Elementen.  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]$ -Komplexe, die  $(\text{Bi}_2)^{2-}$ ,  $(\text{Sb}_2)^{3-}$  und  $(\text{Se}_2)^{2-}$ -Ionen enthalten, sind aus  $\text{BiPh}_3^{[3]}$ ,  $\text{SbnBu}_3^{[4]}$  bzw. elementarem Selen<sup>[5]</sup> erhalten worden. Die Chemie der Elemente der 6. Hauptgruppe ist kompliziert, da in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen und Reagensverhältnissen mehrere Reihen von Verbindungen entstehen können. Beispielsweise wurden für  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  die Komplexe  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{thf})_2(\mu\text{-E})]\}$  und  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-Se}_3)(\text{thf})\}$  identifiziert, die ineinander überführt werden können<sup>[5, 6]</sup>. Auch  $(\text{E}_2)^{2-}$ -Komplexe sind in diesem System zugänglich, wie durch Synthese von  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-Te}_2)\}^{[5, 7]}$  gezeigt wurde. Andere Komplexe wurden im  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}/\text{E}$ -System beobachtet, konnten bislang aber nicht identifiziert werden.

Wir berichteten hier über  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_6\text{Se}_{11}\}$  **1**, ein neues Produkt aus diesem Reaktionssystem. **1** ist die erste Verbindung einer neuen Klasse polynuclearer Lanthanoidkomplexe. Da der Komplex **1** aus siebzehn Samarium- und Selenatomen aufgebaut ist, könnte er für die Herstellung verdünnter Halbleitermaterialien, die Lanthanoid-Metalle und Chalkogene enthalten, von Interesse sein; dieses Gebiet wird derzeit rege bearbeitet<sup>[8–12]</sup>. Auch im Bereich der Chalkogene ist der Komplex **1** präzedenzlos: Obwohl es eine Unmenge von Übergangsmetall-Chalkogen-Clustern gibt, die durch substituierte Phosphane, Thiole oder organische Liganden stabilisiert werden<sup>[13]</sup>, hat keiner eine Struktur wie **1**.

Der Komplex **1** kann reproduzierbar aus NMR-Proben von  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-Se}_3)(\text{thf})\}$  **2**<sup>[5]</sup> in Toluol bei Raumtemperatur in 3–7 Tagen in einem stickstoffhaltigen Handschuhkasten erhalten werden. Einkristalle mit den gleichen Zellparametern wurden aus drei Proben von **2** in Toluol erhalten, jedoch nicht aus Benzol. Versuche, S- und Te-haltige Analoga nach dieser Methode zu synthetisieren, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Die geringe Löslichkeit von **1** in Lösungsmitteln, mit denen es nicht reagiert, hat die NMR-spektroskopische Charakterisierung behindert, doch konnte die Identität von **1** durch Röntgenkristallographie sichergestellt werden (Abb. 1)<sup>[14]</sup>.

Die sechs  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}$ -Einheiten in **1** beschreiben ein in einer Ebene verzerrtes Oktaeder, so daß die einzigen Sm-Se-Sm-Winkel, die nicht nahe den erwarteten  $90^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  liegen, die Winkel von  $74.6(1)^{\circ}$  für Sm(1)-Se(6)-Sm(3) und  $105.4(1)^{\circ}$  für Sm(1')-Se(6)-Sm(3) (sowie deren inversionssymmetrische Äquivalente) sind. Der Abstand zwischen den Sm-Atomen und den einzelnen C-Atomen der  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ -Gruppen (Durchschnitt  $2.679$  Å) weist klar auf die Anwesenheit von  $\text{Sm}^{\text{III}}$  hin, da über keinen Sm<sup>II</sup>-C( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )-Abstand von weniger als  $2.79(1)$  Å berichtet wurde<sup>[15, 16]</sup>.

[\*] Prof. W. J. Evans, Dr. G. W. Rabe<sup>[†]</sup>, Dr. M. A. Ansari, Dr. J. W. Ziller  
Department of Chemistry, University of California  
Irvine, CA 92717 (USA)

[†] Neue Adresse:  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. G. W. R. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.