

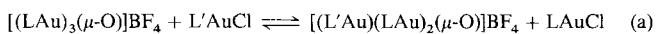
- [4] a) H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 726; b) H. Fischer, S. Zeuner, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, C21; c) H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *ibid.* **1989**, *377*, 105; d) M. Muraoka, T. Yamamoto, K. Enomoto, T. Takeshima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, *1241*; e) H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, L. Linford, C. F. Marais, R. Otte, J. T. Z. Hatingh, A. Lombard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1* **1989**, *1565*.
- [5] W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 316; C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, C53; W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 314; A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5939; L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C41; H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 58; W. A. Herrmann, J. Rohrmann, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C1; J. H. Shin, G. Parkin, *Organometallics* **1995**, *14*, 1104.
- [6] R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5949.
- [7] K. Okuma, Y. Komiya, I. Kaneko, Y. Tachibana, E. Iwata, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1653; P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8671; M. Segi, S. Nakajima, S. Suga, S. Murai, S. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *ibid.* **1988**, *110*, 1976; G. Erker, R. Hock, R. Nottle, *ibid.* **1988**, *110*, 624; J. Nakayama, K. Akimoto, M. Hoshino, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 53; G. W. Kirby, A. N. Tretheway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1152; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* **1986**, *71*, zit. Lit.
- [8] N. Tokitoh, N. Takeda, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7907.
- [9] N. Tokitoh, N. Takeda, T. Imakubo, M. Goto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1992**, *1599*; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2757.
- [10] TbtCHSe, **4** wurde durch Umsetzung von TbtCHN₂ [9] mit [(C₅H₅)₂TiSe₂] [11] in Gegenwart einer katalytischen Menge CuCl bei Raumtemperatur als eine nicht trennbare Mischung mit schwankendem Selengehalt hergestellt. Elementaranalytisch wurde als durchschnittlicher stöchiometrischer Selenanteil 5.1 ermittelt.
- [11] A. Shaver, J. M. McCall, *Organometallics* **1984**, *3*, 1823.
- [12] Verbindung **7** zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam zu TbtCHO und MesNCSe.
- [13] S. Watanabe, T. Kawashima, R. Okazaki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Die Strukturen von **1a** und **1b** in Lösung wurden durch ¹H-¹H-NMR-Experimente bestimmt, deren Ergebnisse den bei TbtCHS erhaltenen ähnlich sind [8]. Zur Rotationsisomerie sterisch gehinderter substituierter Benzole siehe: J. Siegel, A. Gutiérrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1569; J. S. Lomas, V. Bry-Capdeville, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *459*, zit. Lit.
- [15] G. Erker, R. Hock, C. Krüger, S. Werner, F. G. Klärner, U. Artschwager-Perl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1067.
- [16] Kristallographische Daten von **3a**: C₃₃H₆₀O₂SeSi₂W, *M* = 968.16, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 12.859(3), *b* = 16.680(7), *c* = 11.748(6) Å, α = 107.67(3), β = 97.32(3), γ = 95.50(3)°, *V* = 2357(1) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.364 g cm⁻³, μ = 34.09 cm⁻¹. Der letzte Cyclus der Verfeinerung (vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate) basierte auf 2776 beobachteten Reflexen [*I* > 3.00 σ (*I*)] und 415 variablen Parametern; *R* (*R*_w) = 0.054 (0.032). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [18] P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop, E. R. T. Tiekkink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1939.
- [19] K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, Y. Tsujimoto, H. Ohta, Y. Yokomori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2151.

Doppelt sauerstoffzentrierte Rhodium-Gold-Cluster**

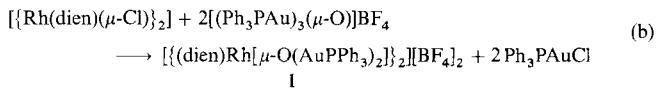
Hui Shan und Paul R. Sharp*

Wegen ihrer unerwarteten Stabilität und der „Hyperkoordination des Zentralatoms sind hauptgruppenatomzentrierte Goldcluster wie $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_n\text{C}]^{(n-4)+}$ ($n = 5, 6$), $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{N}]^{2+}$ und $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_4\text{S}]^{2+}$ bemerkenswert^[1]. Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität dieser Cluster leisten bindende Wechselwirkungen zwischen den Gold(I)-Atomen innerhalb des Clusters („Auriophilie“^[2]). Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung verwandter Cluster, in denen sowohl Au · · · Rh- als auch Au · · · Au-Wechselwirkungen stabilisierend wirken. Außerdem enthalten diese neuartigen Cluster nicht nur ein zentrales Hauptgruppenatom sondern zwei, wobei die Sauerstoffzentren ungewöhnlich trigonal-pyramidal koordiniert sind.

In früheren Arbeiten haben wir einen Sauerstoff-Halogen-Austausch zwischen Oxo- und Halogenkomplexen des Golds vom Typ $[(\text{LAu})_3(\mu\text{-O})]\text{BF}_4$ bzw. $\text{L}'\text{AuCl}$ beobachtet [Gl. (a), L und L' = Phosphan]^[3]. Wir stellten fest, daß diese Austausch-



reaktion auch bei anderen Metallhalogeniden stattfindet. So führen die Reaktionen zwischen $\{(\text{Rh}(\text{dien})(\mu\text{-Cl})_2\}$, dien = 1,5-Cyclooctadien (cod), Norbornadien (nbd), mit zwei Äquivalenten $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3(\mu\text{-O})]\text{BF}_4$ zu den orangegelben bis gelben Produkten **1** [Gl. (b), dien = cod, nbd].



Die ¹H-NMR-Spektren von **1** belegen die Anwesenheit magnetisch äquivalenter Dien- und Ph₃P-Liganden. In den ³¹P-NMR-Spektren erscheint eine scharfe Resonanz bei δ = 25, die sich nur geringfügig von der der Ausgangsverbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3(\mu\text{-O})]\text{BF}_4$ (δ = 27)^[4] unterscheidet. Diese Daten und die Zusammensetzung von **1** legen eine hochsymmetrische Struktur mit nahezu tetraedrisch koordinierten Sauerstoffatomen nahe. Die Röntgenstrukturanalyse^[5] von **1**, dien = nbd, brachte ein überraschendes Ergebnis: Das Dikation (Abb. 1) zeigt eine planar angeordnete $[(\text{nbd})\text{Rh}(\mu\text{-O})_2\text{Rh}(\text{nbd})]^{2-}$ -Einheit, die an jedem Sauerstoffatom zwei Ph₃PAu⁺-Gruppen trägt. Jeweils eine dieser Ph₃PAu⁺-Gruppen (Au1) befindet sich innerhalb der $[(\text{nbd})\text{Rh}(\mu\text{-O})_2\text{Rh}(\text{nbd})]^{2-}$ -Ebene, während die andere (Au2) senkrecht auf dieser Ebene steht. Insgesamt resultiert daraus für die Sauerstoffatome eine trigonal-pyramidal Koordinationssphäre^[6]. Diese ungewöhnliche Anordnung läßt sich nach eingehender Betrachtung der Metall-Metall-Abstände verstehen: Das außerhalb der Ebene befindliche, axiale Gold-

[*] Prof. P. R. Sharp, H. Shan

Department of Chemistry
University of Missouri
Columbia, MO 65211 (USA)
E-mail: chemprs@showme.missouri.edu

[**] Late Transition Metal Oxo and Imido Complexes, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, Office of Energy Research, US Department of Energy (DE FG02-88ER13880), der National Science Foundation (teilweise Finanzierung der Geräte für die Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie (CHE-9011804 bzw. Nr. 8908304 und 9221835)) sowie Johnson Matthey (Leihgabe von Edelmetallsalzen) gefördert. – 16. Mitteilung: J. J. Li, W. Li, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 604.

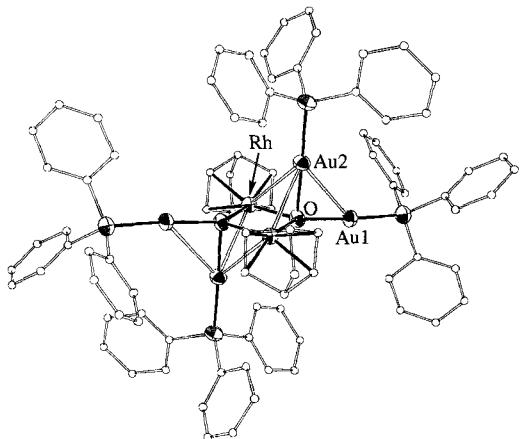


Abb. 1. Struktur des Dikations von **1**, dien = nbd, im Kristall; ORTEP-Zeichnung (50% Wahrscheinlichkeit für alle Nicht-Wasserstoffatome, Wasserstoffatome weggelassen). Das Dikation liegt auf einem Inversionszentrum.

atom (Au2) ist sowohl an das Goldatom (Au1) in der Ebene als auch an die beiden Rhodiumatome gebunden (Abb. 1). Der Au-Au-Abstand von 3.008 Å liegt in dem für alle hauptgruppen-elementzentrierten Goldcluster und andere Goldverbindungen mit „aurophilen“ Wechselwirkungen typischen Bereich^[1, 2]. Die Rh-Au-Abstände (3.020 und 2.984 Å) ähneln denen in Verbindungen mit langen Au-M-Bindungen (M = Rh, Ir, Pt)^[7]. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen in **1** scheinen für die ungewöhnliche Koordinationssphäre der Sauerstoffatome verantwortlich zu sein und weisen auf die Verwandtschaft mit den hauptgruppenatomzentrierten Goldclustern hin. Der Komplex **1** ist der erste sauerstoffzentrierte *heteronucléaire* Cluster dieses Typs^[8], und erstmals sind zwei Hauptgruppenatomzentren vorhanden. Schließlich sollte **1** noch mit dem kürzlich beschriebenen Cluster $[(LAu)_4O]^{2+}$ ($L = (2-CH_3C_6H_4)_3P$)^[9] verglichen werden: In diesem sauerstoffzentrierten Goldcluster befindet sich das Sauerstoffatom in einer tetraedrischen Umgebung, und obwohl Au · · · Au-Wechselwirkungen vorhanden sind, sind die Au-Au-Abstände größer (3.359 Å) als in **1**, was auf die tetraedrische Anordnung der Metallatome zurückzuführen ist.

Bei **1** handelt es sich also um einen neuartigen, zweifach sauerstoffzentrierten Cluster, bei dem die ungewöhnliche trigonal-pyramidal Koordinationssphäre der Sauerstoffatome durch Au-Au- und Au-Rh-Bindungen hervorgerufen wird. Die beschriebenen Austauschreaktionen (b) könnten sich auch für die Darstellung weiterer ungewöhnlicher hauptgruppenatomzentrierter Cluster aus Gold und anderen Übergangsmetallen eignen.

Experimentelles

1, dien = cod: Eine Lösung aus $[\{Rh(cod)(\mu-Cl)\}_2]$ (40.2 mg, 0.0815 mmol) in THF (10 mL) wird unter starkem Rühren mit festem $[(Ph_3PAu)_3(\mu-O)]BF_4$ (241 mg, 0.0163 mmol) zur Reaktion gebracht. Innerhalb von 5 min entsteht eine fast klare, rotorange Lösung, und es fällt langsam ein orangegelber Feststoff aus. Nach 15 min Rühren wird das orangegelbe Produkt abfiltriert, zunächst mit THF, dann mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 190 mg (94.9%). Passende C,H-Analyse; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C): $\delta = 7.34 - 7.59$ (m, 30 H, Ph), 3.93 (br, 4 H, CH), 2.08 (br, 4 H, CH_2), 1.65 (dt, 4 H, CH_2 , $J(H-H) = 8.4$ Hz, $J'(H-H) = 5.5$ Hz); ^{31}P -NMR (121.2 MHz, CH_2Cl_2 , 22 °C, ext H_3PO_4): $\delta = 25$; IR (Film zwischen NaCl-Fenstern): $\nu = 3075 - 2829$ (m, CH), 1482, 1437 (m, C=C), 1104 (s), 1060 cm^{-1} (br, s, B-F).

1, dien = nbd: Eine Lösung aus $[\{Rh(nbd)(\mu-Cl)\}_2]$ (46.1 mg, 0.100 mmol) in THF (10 mL) wird unter starkem Rühren mit festem $[(Ph_3PAu)_3(\mu-O)]BF_4$ (269 mg, 0.200 mmol) zur Reaktion gebracht. Innerhalb von 5 min entsteht eine fast klare, orangefarbene Lösung, und es scheidet sich langsam ein gelber Feststoff ab. Nach 15 min Rühren wird das gelbe Produkt abfiltriert, zunächst mit THF und dann mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 230 mg (94.5%). Passende C,H-

Analyse; 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 22 °C): $\delta = 7.36 - 7.59$ (m, 30 H, Ph), 3.75 (m, 4 H, CH), 3.66 (br, 2 H, CH), 1.12 (br, 2 H, CH_2); ^{31}P -NMR (101.3 MHz, CH_2Cl_2 , 22 °C, ext H_3PO_4): $\delta = 25$; IR (Film zwischen NaCl-Fenstern): $\nu = 3060 - 2860$ (m, CH), 1480, 1438 (m, C=C), 1104 (m), 1063 cm^{-1} (br, s, B-F).

Eingegangen am 11. Oktober 1995 [Z 8464]

Stichworte: Aurophilie · Cluster · Goldverbindungen · Rhodiumverbindungen

- [1] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544; F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, *101*, 464 bzw. **1989**, *28*, 463; E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature (London)* **1991**, *352*, 141; F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 769.
- [2] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *32*, 11–21.
- [3] Y. Yang, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1946–1951.
- [4] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 343–349.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **1** · 2THF (dien = nbd) bei 22 °C: Kristalle aus THF, $0.33 \times 0.13 \times 0.05$ mm, triklin, $P\bar{1}$, $a = 11.430(3)$, $b = 11.985(4)$, $c = 17.712(6)$ Å, $\alpha = 79.43(2)$, $\beta = 83.46(2)$, $\gamma = 73.62(2)$, $V = 2283(1)$ Å 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.87$ g cm $^{-3}$, $\mu = 7.23$ mm $^{-1}$, Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, $\theta - 2\theta$ -Scanmodus ($2\theta < 46^\circ$, 6579 gemessene, 6337 unabhängige Reflexe), Graphit-Monochromator, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.70930$ Å). NRCVAX-Programme für alle Rechnungen: E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384–387. Empirische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 62.7/100\%$). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung an F_o , Wasserstoffatome nach dem Reitermodell, alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme der der Solvensmoleküle mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R(R_w) = 0.037$ (0.044) (4572 beobachtete Reflexe mit $F_o > 2.5\sigma F_{\text{c}}$, 473 Parameter). Die vier größten Restelektronendichten (1.50 bis 0.94 e Å $^{-3}$) liegen am BF_4^- -Ion. Ausgewählte Abstände und Winkel (mit a gekennzeichnete Atome sind symmetrieequivalent durch Inversion): Au1-Au2 3.008(1), Au2-Rh 3.020(1), Au2-Rh₂ 2.984(1), Au1-O 2.026(7), Au2-O 2.083(7), Rh-O 2.118(7), Rh-O₂ 2.095(7); Au1-Au2-Rh 72.88(3), Au1-Au2-Rh₂ 80.04(3), Rh-Au2-Rh₂ 65.74(3), Au2-Rh-Au₂ 114.26(4), O-Rh-O₂ 78.6(3), Au1-O-Au2 94.1(3), Au1-O-Rh 119.6(3), Au1-O-Rh₂ 138.5(4), Au2-O-Rh 91.9(3), Au2-O-Rh₂ 91.1(3), Rh-O-Rh₂ 101.4(3). – Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
- [6] $[\text{Cu}_{10}O_6(\text{Mes})_6]$ (Mes = Mesityl) ist unseres Wissens das bisher einzige Beispiel für einen Komplex mit trigonal-pyramidal-koordiniertem Sauerstoffatom: M. Hakansson, M. Ortendahl, S. Jagner, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2018–2024.
- [7] H.-K. Yip, H.-M. Lin, Y. Wang, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2939; C. E. Briant, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, *ibid.* **1986**, 835; A. L. Balch, J. K. Nagle, D. E. Oram, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 454; A. L. Balch, V. J. Catalano, M. M. Olmstead, *ibid.* **1990**, *112*, 2010; J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3943; A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *ibid.* **1989**, *28*, 3148; A. L. Balch, V. J. Catalano, M. M. Olmstead, *ibid.* **1990**, *29*, 585; A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *ibid.* **1990**, *29*, 3203.
- [8] Heteronucléare bor- und kohlenstoffzentrierte Goldcluster sind bekannt: siehe beispielsweise A. G. Cowie, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1710; K. S. Harpp, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, M. S. J. Shongwe, *ibid.* **1988**, 965; C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1332; C. E. Housecroft, M. S. J. Shongwe, A. L. Rheingold, *ibid.* **1989**, *8*, 2651; A. K. Chipperfield, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *ibid.* **1990**, *9*, 681; S. M. Draper, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 9.
- [9] H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Nature (London)* **1995**, *377*, 503.