

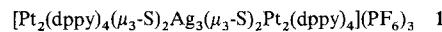
- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 579.
[2] A. Simon, H. J. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1188.
[3] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. J. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 123.
[4] R. W. Henn, R. K. Kremer, W. Schnelle, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht.
[5] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 710.
[6] H. J. Mattausch, H. Borrman, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 281.
[7] M. Bäcker, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf **1994**.
[8] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.
[9] J. D. Corbett, in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: M. Whittingham, A. Jacobson), Academic Press, New York, **1980**.
[10] J. E. Ford, J. D. Corbett, S. J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2789.
[11] J. R. Kennedy, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2564.
[12] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, *205*, 651.
[13] Gitterkonstanten wurden durch Handmessungen mit einem Koinzidenzmaßstab an Guinier-Simon-Aufnahmen [14] und anschließender Ausgleichsrechnung erhalten (für $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ aus Rietveldverfeinerung). Onset-Sprungtemperaturen wurden durch Messung der magnetischen Suszeptibilität (MPMS-Magnetometer; Fa. Quantum-Design) bestimmt (Messung bei Temperaturerniedrigung).
[14] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
[15] J. Rouxel, *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 841.
[16] Für Intercalationen in Gegenwart von Benzophenon wurden 130 mg (0.71 mmol) Benzophenon und 50 mg (2.2 mmol) frisch geschnittenes Natrium, für Reaktionen mit Naphthalin 90 mg (0.71) Naphthalin und 30 mg (1.3 mmol) Natrium, mit 200 mg (0.55 mmol) $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Nach Zugabe von 40 ml frisch destilliertem THF wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt, danach abfiltriert, mehrmals mit THF gewaschen und das überschüssige, zusammengeballte Natrium entfernt. Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die intercalierten Kristalle zeigen eine Farbvertiefung von bronze- ($\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$) nach tief kupferfarben.
[17] Röntgenpulverdiagramme wurden bei Raumtemperatur an einem INEL-Pulverdiffraktometer gemessen (0.2 mm Kapillare; $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung; $6.72^\circ \leq 2\theta \leq 113.70^\circ$; 0.03° Schrittweite); die Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm DBW-9006 [18] für zwei Phasen mit YOBr als Minoritätsphase durchgeführt. Die Profilanpassung der 3567 Datenpunkte erfolgte mit einer pseudo-Voigt-Funktion und 19 Parametern, davon 7 globale (1 Nullpunktparameter, 5 Profilparameter, 1 Asymmetrieparameter) und 11 + 1 lokalen (1 Skalierungsparameter, 1 Parameter für bevorzugte Orientierung, 4 Gitterparameter, 4 Lageparameter, 1 Besetzungsparameter für $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$; 1 Skalierungsparameter für YOBr). Thermische Schwingungen wurden nicht berücksichtigt, die C-Positionen für $d(\text{C}-\text{C}) = 1.3 \text{ \AA}$ berechnet und fixiert. Die Restwerte betragen $R_p = 0.076$, $R_{wp} = 0.105$, sowie $R_{Bragg}(I) = 0.057$ für $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ und $R_{Bragg}(I) = 0.076$ für YOBr, die Güte der Anpassung $\text{GOF} = 2.97$.
[18] D. W. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 148.
[19] Die erhaltenen Positionen (Gitterkonstanten in Tabelle 2) für $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) sind Na in $2a$ mit Lagensetzungs faktor (Site Occupation Factor) SOF = 0.116(6); Y in $4i$ mit $x = 0.3540(6)$, $z = 0.3680(3)$; Br in $4i$ mit $x = 0.6861(6)$, $z = 0.1780(3)$ und C in $4i$ (nicht verfeinert) mit $x = 0.081$, $z = 0.470$. Die Probe enthielt 92.8(9) Gew.-% $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$. Die Gitter- und Lageparameter für YOBr wurden Lit. [20] entnommen und nicht verfeinert.
[20] I. Mayer, S. Zolotov, F. Kassierer, *Inorg. Chem.* **1965**, *11*, 1637.

Das erste Beispiel für einen

Pt_4Ag_3 -Cluster – Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3-\text{S})_2\text{Ag}_3(\mu_3-\text{S})_2\text{Pt}_2(\text{dppy})_4]^{3+}$

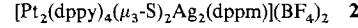
Vivian Wing-Wah Yam*, Phyllis Kok-Yan Yeung und Kung-Kai Cheung

Die Chemie löslicher Metall-Schwefel-Komplexe ist seit Jahren von großem Interesse^[1]. Kürzlich berichteten wir über die vielfältigen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften eines vierkernigen d^{10} -Kupfer(I)-Clusters mit einer μ_4 -Sulfidogruppe^[2]. Bemüht, lumineszente, mehrkernige d^8 - und d^{10} -Metallkomplexe herzustellen^[2, 3], erweiterten wir unsere Untersuchungen auf mehrkernige d^8 -Metall-Schwefel-Komplexe^[3a, b]. Wir berichten hier über die bisher nicht beschriebene Reaktion des dimeren Komplexes $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ (dppy = Diphenylpyridin-2-ylphosphan) mit Silber(I), bei der ein siebenkerniger Heterometallkomplex mit einer dreieckigen Ag_3 -Einheit und Pt-Ag-Bindungen entsteht. Es gibt zwar bereits Berichte über dreieckige d^{10} -M₃-Fragmente in Clustern^[4], die der Münzmetalle werden aber meist durch Polyhydrido-Komplex-Brückenliganden mit späten Übergangsmetallen stabilisiert^[4, 5]. Im folgenden stellen wir erstmals die Kristallstruktur und das Lumineszenzverhalten des siebenkernigen Komplexes **1** mit



einer Ag_3 -Einheit ohne Hydridobrücke vor. Daneben werden die Synthese und das photophysikalische Verhalten des verwandten vierkernigen Komplexes $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3-\text{S})_2\text{Ag}_2(\text{dppm})(\text{BF}_4)_2$ beschrieben [dppm = Methylenbis(diphenylphosphan)].

Die Reaktion von $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ mit $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ wurde im Molverhältnis 2:3 in THF/MeCN (1/1, v/v) unter Stickstoff durchgeführt. Umkristallisiert aus MeCN/Et₂O gab den siebenkernigen Cluster **1** in ca. 50 % Ausbeute in Form gelber Kristalle^[6], die durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden^[7]. Die Synthese des fünfkernigen Komplex-Kations $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3-\text{S})_2\text{Ag}(\mu_3-\text{S})_2\text{Pt}_2(\text{dppy})_4]^+$ aus $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ und $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ im Molverhältnis 2:1 gelang dagegen nicht: Die Reaktion lieferte ebenfalls **1**, allerdings in etwas geringerer Ausbeute. Dies war überraschend, da die analoge Reaktion von $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit Silber(I) das Komplex-Kation $[\text{Ag}_2\{\text{Pt}_2(\mu_3-\text{S})_2(\text{PPh}_3)_4\}_2]^{2+}$ lieferte^[8]. Der vierkernige Komplex **2** wurde hingegen wie gewünscht aus



$[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ und $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ im Molverhältnis 1:1 in THF/MeCN (1/1, v/v) unter Stickstoff hergestellt und aus MeCN/Et₂O umkristallisiert. Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Kations von **1** sowie die Numerierung der Atome. Die Struktur enthält ein gleichschenkliges Ag_3 -Dreieck, das sich wie das Metallzentrum in einem Sandwich-Komplex zwischen den beiden $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ -Einheiten befindet. Das Resultat ist eine „Faß“-artige Struktur.

[*] Dr. V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, Dr. K.-K. Cheung
Department of Chemistry, The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (Hong Kong)
Telefax: Int. + 2857-1586
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[**] V. V.-W. Y. dankt dem Research Grants Council, der Croucher Foundation und der University of Hong Kong für die finanzielle Unterstützung, P. K.-Y. Yeung der University of Hong Kong für ein Graduiertenstipendium. – dppy = Diphenylpyridin-2-ylphosphan.

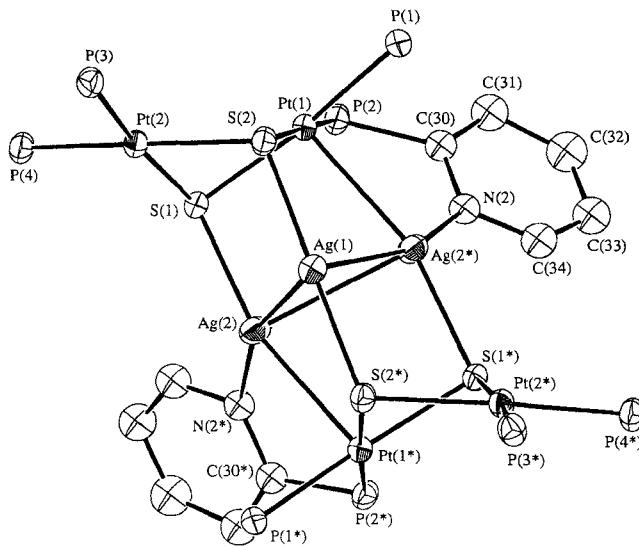
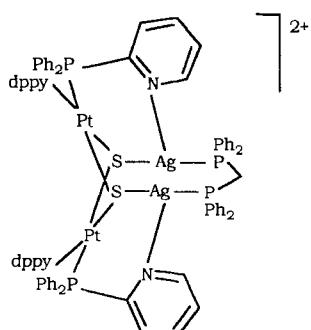


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Kations von 1 sowie Numerierung der Atome. Die Phenyl- und die nichtkoordinierenden Pyridylringe wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit. Koordinaten der symmetrierverwandten Atome (*): ($-x, y, (1/2) - z$). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pt(1)-Ag(2)^{2*} 2.824(2), Ag(1)-Ag(2) 2.854(3), Ag(2)-Ag(2^{*}) 3.042(4), Pt(1)-S(1) 2.339(6), Pt(1)-S(2) 2.353(6), Pt(2)-S(1) 2.359(6), Pt(2)-S(2) 2.350(6), Ag(1)-S(2) 2.430(6), Ag(2)-S(1) 2.489(6), Ag(2)-N(2^{*}) 2.38(2), Pt \cdots Pt^{*} 3.23, S \cdots S^{*} 3.11; Ag(2)-Ag(1)-Ag(2^{*}) 64.41(10), Ag(1)-Ag(2)-Ag(2^{*}) 57.79(5), S(2)-Ag(1)-S(2^{*}) 178.9(3), S(1)-Ag(2)-Pt(1^{*}) 164.5(2), S(1)-Ag(2)-N(2^{*}) 102.9(5), Pt(1)-Ag(2^{*})-N(2) 83.9(5), Pt(1)-S(1)-Pt(2) 86.8(2), Pt(1)-S(1)-Ag(2) 98.4(2), Pt(1)-S(2)-Pt(2) 86.7(2), Pt(1)-S(2)-Ag(1) 99.3(2).

Die Abstände Ag(1)-Ag(2) und Ag(2)-Ag(2^{*}) deuten mit 2.854(3) und 3.042(4) \AA auf schwache Ag-Ag-Wechselwirkungen. In metallischem Silber beträgt der Ag-Ag-Abstand 2.889(6) \AA ^[9]. Andere Ag-Ag-Abstände, bei denen wahrscheinlich eine Bindung vorliegt, betragen zwischen 2.740 und 3.085 \AA ^[5a, 10]. Es gibt allerdings auch Beispiele für Strukturen, in denen die Metallatome zwar ziemlich nah beieinander liegen, es aber zu keiner bindenden Wechselwirkung kommt. Der Pt(1)-Ag(2)-Abstand von 2.824(2) \AA entspricht analog einer Pt-Ag-Bindung^[11]. Im verwandten Komplex-Kation $[\text{Ag}_2\{\text{Pt}_2(\mu_3-\text{S})_2-(\text{Ph}_3\text{P})_4\}_2]^{2+}$ wird keine Pt-Ag-Bindung festgestellt (Pt \cdots Ag 3.450(3)–3.905(3) \AA ^[8]). Der $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ -Ligand ändert seine Konformation bei der Koordination an die Ag₃-Einheit: Während der Pt₂S₂-Vierring im ungebundenen Zustand eine für diese Verbindungsklasse ungewöhnlich flache quadratisch-planare Geometrie aufweist^[3a], ist er im Komplex über die Diagonale geknickt. Dabei vergrößert sich der Diederwinkel von 0 auf 132.6°. Der Pt(1)-Pt(2)-Abstand in 1 ist mit 3.23 \AA kürzer als im Stammkomplex $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ (3.555(1) \AA)^[3a]. Die Entfernung S \cdots S ist mit 3.11 \AA etwas größer als die in $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ (3.005(2) \AA). Die Winkel Ag(1)-Ag(2)-Ag(2^{*}) und Ag(2)-Ag(1)-Ag(2^{*}) liegen mit 57.79(5) bzw. 64.41(10)° nah an dem Wert von 60° für ein gleichseitiges Dreieck, wie es in einem verwandten Ag₃-Cluster festgestellt wurde^[5a]. Von 2 gibt es zwar keine Kristallstrukturanalyse, doch ist anzunehmen, daß das Stickstoffatom des dppy-Liganden an das Silberatom gebunden ist, so daß beide Silberatome dreifach koordiniert sind (Schema 1).



Schema 1. Strukturvorschlag für das Komplex-Kation in 2.

Die UV/Vis-Spektren der Komplexe 1 und 2 zeigen eine niedrigerenergetische Absorptionsbande bei ca. 400 nm. Die Anregung fester Proben von 1 und 2 bei $\lambda > 350$ nm ergibt bei 77 K eine lang andauernde Lumineszenz bei $\lambda_{\text{em}} = 560$ –660 nm (Tabelle 1). Bei Raumtemperatur wurde für eine feste Probe von

Tabelle 1. Photophysikalische Daten der Komplexe 1 und 2.

Komplex	Zustand	T [K]	λ_{em} [nm]	τ_0 [μs]
1	fest	298	560	<0.1
	fest	77	560, 635 sh	
	in EtOH/MeOH [a]	77	560, 630 sh	
	in MeCN	298	600	<0.1
2	fest	298	630	1.5 ± 0.2
	fest	77	660	
	in EtOH/MeOH [a]	77	630	

[a] 4/1 (v/v).

eine Emissionsdauer von $\tau_0 \approx 1.5 \mu\text{s}$ gemessen. Die hohe Lebensdauer des Anregungszustandes legt nahe, daß die Emission auf einem spinverbotenen Übergang beruht. Ähnliches wurde mit dem Stammkomplex $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ festgestellt^[3a]. Wahrscheinlich läßt sich die Entstehung dieser Übergänge aus dem $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ -Kern ableiten. Sowohl die niedrigerenergetische Absorption bei 370–400 nm als auch die Emission bei ca. 630 nm werden nur mit $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ und den Komplexen 1 und 2 beobachtet, nicht dagegen mit $[\text{Pt}(\text{dppy})_2\text{Cl}_2]$. Deshalb nehmen wir an, daß es sich bei diesen niedrigerenergetischen Übergängen weder um dppy-Intraliganden- (IL) noch um Charge-Transfer-Übergänge vom Metall zum Liganden ($d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{dppy})$, MLCT) handelt. Da die Sulfidogruppe gute σ -Donoreigenschaften aufweist, resultiert der niedrigerenergetische Emissionszustand wahrscheinlich aus Zuständen mit hohem Anteil an Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Charakter, die für den Platin-Schwefel-Kern charakteristisch sind^[3a]. Wir können allerdings bei den Komplexen 1 und 2 einen LMCT-Übergang vom Typ d-s/S \rightarrow Ag nicht ausschließen. Als Feststoff sowie in einem glasartig erstarrten Gemisch aus EtOH und MeOH emittiert 1 im Unterschied zu $[\text{Pt}_2(\mu-\text{S})_2(\text{dppy})_4]$ und 2 auch bei ca. 560 nm. Mögliche Ursachen für diese Bande könnten in der Ag₃/Ag-S- oder in der Pt-Ag-Wechselwirkung im Clusterkern liegen. Bei Silberthiocarbamat-Clustern wurde bei niedriger Temperatur und ähnlichen Energien ein Emissionsverhalten festgestellt, das ebenfalls durch d-s/LMCT-Übergänge hervorgerufen wird^[12]. Der verwandte Komplex $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3-\text{S})_2\text{Cu}_2(\text{dppm})](\text{PF}_6)_2$ emittiert bei ca. 695 nm und 77 K im festen Zustand^[13]. Diese Rotverschiebung im Vergleich mit der Emission von 2 könnte auf einem Emissionszustand mit hohem Schwefel \rightarrow Metall-LMCT-Anteil beruhen. Unter der Voraussetzung, daß das erste quasi-reversible Oxidationspaar von 2 bei +0.53 V und die erste irreversible Oxidationsstufe von 1 bei +0.66 V (Potentiale gegen Ferrocenium/Ferrocen) im wesentlichen auf Oxidationen der Metallzentren zurückzuführen sind, wurden die Reduktionspotentiale der Anregungszustände, $E^\circ(\{\text{Pt}_2\text{Ag}_2\}^{3+/2+*})$ und $E^\circ(\{\text{Pt}_4\text{Ag}_3\}^{4+/3+*})$, zu ca. –1.09 bzw. –0.96 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (spektroskopische Nullpunktenergie $E_{0-0} \approx 2.00 \text{ eV}$) abgeschätzt.

Erste Untersuchungen haben ergeben, daß 2 photochemisch mit Halogenalkanen reagiert^[14]. Vergleicht man die relativen Quantenausbeuten in einer Reihe strukturverwandter Halogenalkane wie CBr_4 , CHBr_3 und ihrer Chloranaloga, scheint die Änderung der Reaktivität der Änderung der Reduktionspotentiale der Halogenalkane zu folgen. Das spricht für einen photochemischen Mechanismus.

Eingegangen am 13. September 1995 [Z 8395]

Stichworte: Cluster · Platinverbindungen · Silberverbindungen

- [1] T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 73; A. Müller, B. Krebs, *Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmophere and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1984; R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *38*, 1; A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987, S. 515.
- [2] V. W.-W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1571.
- [3] a) V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 267; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2587; c) V. W.-W. Yam, L. P. Chan, T. F. Lai, *Organometallics* **1993**, *12*, 2197; d) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2075; e) V. W.-W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *Organometallics* **1993**, *12*, 2383; f) V. W.-W. Yam, W. K. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2097; g) V. W.-W. Yam, S. W. K. Choi, *ibid.* **1994**, 2057.
- [4] Siehe zum Beispiel: D. Imhof, L. M. Venanzi, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 185; R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2767.
- [5] Siehe zum Beispiel: a) A. J. Amoroso, J. C. Jeffrey, P. L. Jones, J. A. McCleverty, E. Psillasakis, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1175; b) A. Albinati, F. Demartin, P. Janser, L. F. Rhodes, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2115; c) A. Albinati, J. Eckert, P. Hofmann, H. Rüegger, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2377; d) F. Bacheli, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1760; e) T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 262; f) L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1759.
- [6] 1: Elementaranalyse: ber. für **1** · 2H₂O (gef.): C 42.87 (42.95), H 3.05 (3.01), N 2.94 (2.73); UV/Vis (MeCN): $\lambda(\text{e}) = 394 \text{ nm}$ (2900 L mol⁻¹ cm⁻¹); Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z*: 1742 [*M* - 2BF₄]²⁺, 1114 [*M* - 3BF₄]³⁺; ¹H-NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K): $\delta = 6.5\text{--}8.5$ (m, 112H, dppy); molare Leitfähigkeit (298 K, Me₂CO): 410 Ω^{-1} cm² mol⁻¹ (3:1-Elektrolyt). — **2**: Elementaranalyse: ber. für **2** (gef.): C 49.04 (49.37), H 3.46 (3.35), N 2.74 (2.55); UV/Vis (MeCN): $\lambda(\text{e}) = 394 \text{ nm}$ (1225 L mol⁻¹ cm⁻¹); Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z*: 2198 [*M* - BF₄]⁺, 2111 [*M* - 2BF₄]⁺, 1055 [*M* - 2BF₄]²⁺; ¹H-NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K): $\delta = 3.64$ (hept., 2H, CH₂), 7.0–8.0 (m, 72H, Ph und 3,4,5-Py), 8.18 (d, 4H, 6-Py).
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 27.611(3)$, $b = 22.392(5)$, $c = 29.384(3)$ Å, $\beta = 104.025(9)^\circ$, $V = 17625(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.435 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 36.83 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 7392$; $R = 0.059$ für 6283 Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$; Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); ω -2θ-Scan. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Abschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix unter Verwendung des MSC-Kristallstrukturpakets Texan auf einem Silicon-Graphics-Indy-Computer. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-3“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] C. E. Briant, T. S. A. Hor, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, C15.
- [9] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, 2. Aufl., Wiley, New York, **1963**, S. 10. Der Kernabstand von 2.88 Å wurde aus der Kantenlänge der Elementarzelle (4.086 Å) berechnet.
- [10] Siehe zum Beispiel: P. J. M. W. L. Birker, G. C. J. Verschoor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 322; N. W. Alcock, P. Moore, P. A. Lampe, K. F. Mock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 207; N. C. Baenziger, A. W. Struss, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1807; W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664; G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1682; H. Dietrich, W. Storck, G. J. Manecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1036.
- [11] R. Usón, J. Forniés, B. Menjón, F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomás, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4651.
- [12] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220.
- [13] V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Die Untersuchungen zur Photoreaktivität wurden durch Bestrahlung von entgassten Proben von **2** (4×10^{-4} mol L⁻¹) unter Zusatz von unterschiedlichen Halogenalkanen (im Konzentrationsbereich 0.05–0.85 mol L⁻¹) in Aceton durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Oriel-200-W-Quecksilber-(Xenon)-Lampe mit Wasserlinse zur Entfernung von IR-Strahlung. Über ein UV-Filter gelangte nur Licht mit einer Wellenlänge $\lambda > 350$ nm ins Reaktionsgefäß. Die Änderungen im UV/Vis-Spektrum wurden mit einem Hewlett-Packard-HP8452A-Diodenarray-Spektrophotometer gemessen. Der Vergleich der relativen Quantenausbeuten mit einer Reihe von strukturverwandten Halogenalkanen gab die folgende Reaktivitätsabstufung CBr₄ ≫ CHBr₃ ≫ CCl₄ ≫ CHCl₃ ≈ CH₂Br₂ ≈ CH₂Cl₂.

Synthese und Charakterisierung des neuartigen Eisencarbonyl-Tellurchlorid-Clusters

[Fe₂(CO)₆(μ-Cl)(μ-TeCl₂)₂[η²,μ₂,μ₂-Te₂Cl₁₀]
und seine Zersetzung zu
[Fe₂(CO)₆(η²,μ₂,μ₂-Te₄)(μ-TeCl₂)]**

Jeffrey R. Eveland und Kenton H. Whitmire*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Cluster aus Carbonyl- oder Phosphankomplexen von Übergangsmetallen und den schwereren Chalcogeniden wurden vor allem in den letzten zehn Jahren untersucht. Dabei zeigte sich, daß Verbindungen dieses Typs auf vielfältige Weise reagieren können, wobei auch immer wieder neue Strukturtypen entstehen^[1], von einfachen Komplexen und kleinen Elementensembles^[2–5] über mehrkernige Cluster bis hin zu großen Käfigstrukturen^[6]. Außerdem wurden in den letzten Jahren noch einige neuartige Komplexe von Polychalcogenid-(Zintl-)Ionen mit Übergangsmetallen synthetisiert^[1d,e]. Abgesehen von einem einzigen, neueren Fall^[7] gibt es keine Berichte über Verbindungen mit intakten Chalcogenid-Halogen-Bindungen. Wir wollten den quadratisch-pyramidalen Cluster [Te₂Fe₃(CO)₉] zu einem kationischen Komplex oxidieren, der isoelektronisch zu [Bi₂Fe₃(CO)₉]^[8], einer Verbindung mit einem Element der 15. Gruppe, ist und untersuchten daher seine Reaktivität gegenüber SO₂Cl₂ und SOCl₂, bekannten Oxidationsmitteln für Hauptgruppen-Clusterzentren^[9]. Statt der Oxidation zu [Te₂Fe₃(CO)₉]²⁺ fand jedoch eine komplexe Halogenierung statt, bei der einige neue Verbindungen entstanden. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Eisencarbonyl-Tellurchlorid-Clusters **1** und seine Zersetzung zum Komplex **2**, der eine neuartige doppelt verbrückende Te₄-Einheit sowie eine lineare TeCl₂-Einheit enthält.

[Fe₂(CO)₆(μ-Cl)(μ-TeCl₂)₂[η²,μ₂,μ₂-Te₂Cl₁₀] **1****[Fe₂(CO)₆(η²,μ₂,μ₂-Te₄)(μ-TeCl₂)]** **2**

[Te₂Fe₃(CO)₉]**3** reagiert mit SO₂Cl₂ (oder SOCl₂) in CH₂Cl₂ glatt zu **1**. Dieses kann als oranger Feststoff isoliert werden, in einer Ausbeute von 89 %, bezogen auf Te, oder 40 %, bezogen auf Fe, was darauf hinweist, daß Tellur in dieser Umsetzung der limitierende Reaktionspartner ist. Verbindung **1** ist in Lösung weitgehend stabil und kann aus CH₂Cl₂ durch Abkühlen einer gesättigten Lösung auf –20 °C oder durch Lösungsmitteldiffusion mit Hexan umkristallisiert werden. Aus einer Lösung von **1** entsteht nach ein bis anderthalb Wochen der Komplex **2** als oranger Feststoff in 73 % Ausbeute, bezogen auf Te, oder 44 %, bezogen auf Fe. **2** ist in CH₃CN löslich, aber in Lösung extrem instabil; die Halbwertzeit beträgt ca. drei Minuten. Im festen Zustand ist es längere Zeit haltbar. Die CO-Analysen von **1** und **2** waren in guter Übereinstimmung mit den aus den Kristallstrukturanalysen^[10] abgeleiteten Formeln. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **1** zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale für die Carbonylliganden ($\delta = 204.1$ und 194.8) mit einem relativen Flächenverhältnis von ca. 1:2. Diese Signale liegen innerhalb

[*] Prof. Dr. K. H. Whitmire, J. R. Eveland
Department of Chemistry
Rice University
Houston, TX 77251-1892 (USA)
Telefax: Int. +713/285-5155
E-mail: whitmir@pop.rice.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und von der Robert A. Welch Foundation gefördert.