

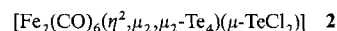
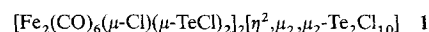
Stichworte: Cluster · Platinverbindungen · Silberverbindungen

Synthese und Charakterisierung des neuartigen Eisencarbonyl-Tellurchlorid-Clusters $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-TeCl})_2][\eta^2, \mu_2, \mu_2\text{-Te}_4\text{Cl}_{10}]$ und seine Zersetzung zu $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2, \mu_2, \mu_2\text{-Te}_4)(\mu\text{-TeCl}_2)]^{**}$

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 $[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ zu einem kationischen Komplex oxidieren, der isoelektronisch zu $[\text{Bi}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{[8]}$, einer Verbindung mit einem Element der 15. Gruppe, ist und untersuchten daher seine Reaktivität gegenüber SO_2Cl_2 und SOCl_2 , bekannten Oxidationsmitteln für Hauptgruppen-Clusterzentren^[9]. Statt der Oxidation zu $[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2+}$ 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 Te_4 -Einheit sowie eine lineare TeCl_2 -Einheit enthält.



$[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ **3** reagiert mit SO_2Cl_2 (oder SOCl_2) in CH_2Cl_2 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 CH_2Cl_2 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 CH_3CN löslich, aber in Lösung extrem instabil; die Halbwertszeit 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 ^{13}C -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.

- [1] T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 73; A. Müller, B. Krebs, *Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere 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. Psillakis, 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. Bachechi, 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] I: Elementaranalyse: ber. für $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gef.): C 42.87 (42.95), H 3.05 (3.01), N 2.94 (2.73); UV/Vis (MeCN): $\lambda(\epsilon) = 394$ nm ($2900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 1742 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$, 1114 $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{3+}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 6.5\text{--}8.5$ (m, 112 H, dppp); molare Leitfähigkeit (298 K, Me_2CO): $410 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (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): $\lambda(\epsilon) = 394$ nm ($1225 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 2198 $[\text{M} - \text{BF}_4]^{+}$, 2111 $[\text{M} - 2\text{BF}_4]^{2+}$, 1055 $[\text{M} - 2\text{BF}_4]^{2+}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 3.64$ (hept., 2H, CH_2), 7.0–8.0 (m, 72 H, 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, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.435 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 36.83 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 7392$; $R = 0.059$ für 6283 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$; Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); ω -2 θ -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 TeXsan auf einem Silicon-Graphics-Indy-Computer. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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@chemcrs.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. Bees, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, 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. Mancke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1036.
- [11] R. Usón, J. Fornies, 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 entgasen Proben von **2** ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) unter Zusatz von unterschiedlichen Halogenalkanen (im Konzentrationsbereich $0.05\text{--}0.85 \text{ mol L}^{-1}$) 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 $\text{CBr}_4 \gg \text{CHBr}_3 \geq \text{CCl}_4 \gg \text{CHCl}_3 \approx \text{CH}_2\text{Br}_2 \approx \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

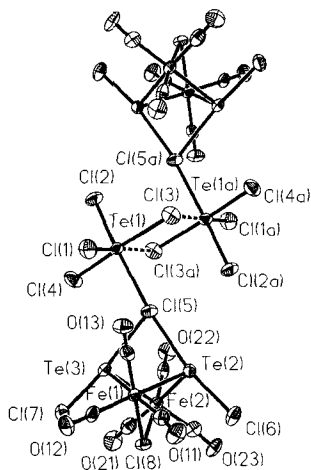


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te(1)-Cl(1) 2.343(2), Te(1)-Cl(2) 2.341(2), Te(1)-Cl(3) 2.716(2), Te(1)-Cl(4) 2.858(2), Te(1)-Cl(5) 2.376(2), Te(1)-Cl(5) 2.829(2), Te(2)-Cl(5) 2.857(2), Te(2)-Cl(6) 2.401(2), Te(3)-Cl(5) 2.860(2), Te(3)-Cl(7) 2.409(2), Te-Fe_{min} 2.604(2), Fe-Cl(8)_{min} 2.334(2); *cis*-Cl-Te(1)-Cl_{min} 89.98(8), *trans*-Cl-Te(1)-Cl_{min} 176.11(7), Te(1)-Cl(5)-Te(2) 171.35(9), Te(1)-Cl(5)-Te(3) 114.10(7), Te(2)-Cl(5)-Te(3) 73.63(5), Te-Fe-Te_{min} 82.26(4), Te-Fe-Cl(8)_{min} 84.17(6), Cl(5)-Te(2,3)-Cl_{min} 171.92(7), Fe-Te-Fe_{min} 75.70(4), Fe(1)-Cl(8)-Fe(2) 86.41(6).

der für Carbonylliganden in Cluster-molekülen zu erwartenden Bereiche, obwohl das Signal bei $\delta \approx 195$ für einen an ein Eisenzentrum gebundenen CO-Liganden schon sehr hochfeldverschoben ist. Die Signale sind sehr scharf, was auf wenig oder keinen Austausch zwischen den beiden unterschiedlich umgebenen Carbonylliganden bei Raumtemperatur schließen läßt. Es gelang uns nicht, ^{125}Te -NMR-Spektren aufzunehmen, vermutlich wegen des Quadrupoleffekts der Cl-Kerne, obwohl auch dynamische Prozesse nicht ausgeschlossen werden können.

Im Festkörper besteht **1** (Abb. 1)^[10a] aus zwei $[\{\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-TeCl})_2\}]^+$ -Einheiten, die durch die Koordination der zwei $\mu\text{-Te}$ -Atome an einen Chloroliganden des komplexen $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Ions somit über einen ungewöhnlichen, dreifach verbrückenden Chloroliganden verbunden sind. Die Eisenzentren sind annähernd oktaedrisch koordiniert, während die Koordination der Telluratome am besten als trigonal-bipyramidal mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar in äquatorialer Position beschrieben werden kann. Die terminalen Chloroliganden sind etwas vom Clusterkern weg und zu Cl(5) hin geknickt, was zu einem kleineren Cl-Te-Cl(5)-Winkel (im Mittel 171.92(7)°) führt. Die wahrscheinlichste Ursache für diesen Effekt ist sterische Abstoßung zwischen den terminalen Chloroliganden und den Carbonylgruppen an den Eisenzentren. Für Te(1) fanden wir nur sehr geringe Abweichungen von der oktaedrischen Koordination. Tellur ist in vielen seiner Komplexverbindungen oktaedrisch von Halogenoliganden koordiniert^[11], aber in molekularen Organoübergangsmetallverbindungen wurde diese Koordinationsweise bisher noch nie beobachtet. Es gibt allerdings einige sehr interessante Hauptgruppenelement-Tellurchlorid-Verbindungen mit quadratisch-pyramidal umgebenem Tellur^[12]. An Te(1) befindet sich ein einzelnes Elektronenpaar, das zwar stereochemisch nicht aktiv zu sein scheint, aber einen Einfluß auf die Te-Cl-Bindungslängen haben könnte. Die mittleren Te-Fe-Abstände (2.604(2) Å)^[2-5] sowie die mittleren Fe-Cl-Abstände (2.334(2) Å)^[13] liegen im üblichen Bereich.

Die Winkel um das Cl(5) sind insofern ungewöhnlich, als sie sehr stark von denen einer pyramidalen Anordnung abweichen. Das Cl-Atom ist planar (Winkelsumme an Cl(5) = 359.1°), jedoch sind die Winkel ungleich, wie man in Abbildung 1 erkennen kann. Am auffälligsten ist der fast gestreckte Te(1)-Cl(5)-Te(2)-Winkel, was von der Abstoßung zwischen der Clustereinheit und den anderen Chloroliganden der $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Gruppe herrühren kann.

Die Te-Cl-Abstände zu den terminalen Chloroliganden der Clustereinheit (Te(2)-Cl(6) und Te(3)-Cl(7)) liegen im Bereich

der üblichen Bindungslängen (im Mittel 2.405 Å)^[11, 14], ebenso wie die der terminalen Chloroliganden an den Telluratomen der zentralen $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Einheit (im Mittel 2.353(2) Å). Die Te(1)-Cl(3)- und Te(1)-Cl(3a)-Abstände sind viel größer (2.716(2) Å bzw. 2.858(2) Å). Diese Asymmetrie ist nicht überraschend, denn Brückenliganden haben oft verschiedene Abstände zu den benachbarten Zentren. In der Regel liegt jedoch einer der beiden Kontakte im Bereich einer üblichen Bindungslänge. Die größere Bindungslänge bei den hier diskutierten zwei Bindungen könnte durch den Einfluß des freien Elektronenpaares an Te(1) verursacht werden. Die Verbrückung zweier Tellurzentren durch zwei Chloroliganden tritt auch bei anderen anorganischen Halogeniden des Tellurs auf. Die Abstände zwischen den Te-Atomen und dem μ_3 -Chloroliganden Cl(5) sind auch sehr lang und fast gleich, nur der Te(1)-Cl(5)-Abstand ist etwas kürzer (2.829(2) Å) als die anderen (im Mittel 2.859(2) Å).

Die Verbindung **1** enthält mehr Chloroliganden als SO_2Cl_2 gemäß der Reaktionsstöchiometrie liefern kann, also muß das halogenierte Lösungsmittel CH_2Cl_2 für die Entstehung des Clusters eine Schlüsselrolle spielen. Den Verbleib des Methylenfragments aus dem Lösungsmittel haben wir nicht untersucht. Aus einem Strukturvergleich des Ausgangsclusters $[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ mit dem Produkt **1** läßt sich der Reaktionsmechanismus nicht ableiten. Man kann nur sagen, daß trotz des Verlustes einer beachtlichen Menge an Eisen (photometrisch nachgewiesen als FeCl_2) der Großteil des Tellurs in dem von uns untersuchten Produkt noch vorliegt. Ebenso erfordert die Umwandlung von **1** zu **2** notwendigerweise den Verlust von Chlorid und einem Teil des Eisens, möglicherweise durch Abspaltung des zentralen $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Ions vom Cluster.

Verbindung **2** liegt im festen Zustand^[10b] in Form diskreter Moleküle vor, mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen pro asymmetrischer Einheit (Abb. 2). Diese Moleküle sind sich strukturell sehr ähnlich, aber einige der Bindungslängen und -winkel differieren um etwas mehr als 3σ . Zwei $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexfragmente sind über eine $[\text{Te}_4]^{2-}$ -Einheit doppelt und eine ungewöhnliche TeCl_2 -Einheit nochmals verbrückt. Ungewöhnlich ist an diesem Komplex auch, daß Tellur nebeneinander im oxidierten (TeCl_2) und reduzierten Zustand (Te_4^{2-})

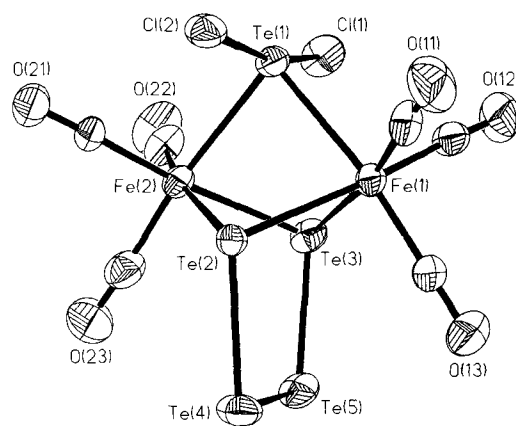


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te-Fe_{min} 2.624(2), Te(2)-Te(4) 2.744(2), Te(3)-Te(5) 2.730(2), Te(4)-Te(5) 3.738(2), Te(1)-Cl(1) 2.549(4), Te(1)-Cl(2) 2.705(3), Fe-Te-Fe_{min} 81.94(7), Fe-Te(1)-Cl(1)_{min} 96.2(1), Fe-Te(1)-Cl(2)_{min} 92.94(9), Cl(1)-Te(1)-Cl(2) 167.9(1), Te(2)-Te(4)-Te(5) 99.12(5), Te(3)-Te(5)-Te(4) 96.26(5), Te(1)-Fe-Te_{min} 81.08(7), Te(2)-Fe-Te(3)_{min} 82.83(6). Werte für das andere unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit: Te-Fe_{min} 2.618(2), Te(7)-Te(9) 2.734(1), Te(8)-Te(10) 2.739(1), Te(9)-Te(10) 2.740(2), Te(6)-Cl(3) 2.579(3), Te(6)-Cl(4) 2.662(3), Fe-Te-Fe_{min} 81.46(6), Fe-Te(6)-Cl(3)_{min} 94.86(9), Fe-Te(6)-Cl(4)_{min} 92.65(9), Cl(3)-Te(6)-Cl(4) 170.0(1), Te(7)-Te(9)-Te(10) 98.85(4), Te(8)-Te(10)-Te(9) 96.79(5), Te(6)-Fe-Te_{min} 81.38(6), Te(7)-Fe-Te(8)_{min} 83.33(5).

vorliegt. Die verbrückende TeCl_2 -Einheit hat eine bipyramidale Anordnung von Elektronenpaaren, wobei eine äquatoriale Position von einem freien Elektronenpaar besetzt ist, wie im Falle der an Fe gebundenen Te-Atome in 1. Da also das Tellurzentrum der TeCl_2 -Einheit offensichtlich ein freies Elektronenpaar hat, betrachten wir es als Te^{4+} , das als Donor jedem Eisenatom ein Elektron zur Verfügung stellt. Somit erhält jedes Eisenatom schon ohne Fe-Fe-Bindung eine 18-Elektronen-Konfiguration.

Die quadratische Te_4 -Einheit verbrückt die zwei Eisenzentren symmetrisch über Te(2) und Te(3). Die Te-Te-Te-Winkel der Te_4^{2-} -Kette (im Mittel $97.69(5)^\circ$) sind etwas größer als 90° , was für eine an Metallatome gebundene E_4 -Einheit üblich ist, wie an einer ganzen Reihe von einkernigen Komplexen nachgewiesen wurde. Die Te-Te-Abstände innerhalb der Te_4 -Einheit sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und auch im üblichen Bereich für einen an Metallatome gebundenen Tellurring^[15]. Unseres Wissens gibt es nur eine weitere Verbindung mit einer E_4 -Einheit als Brücke zwischen zwei Metallatomen, $[\text{Cp}^*\text{M}_2(\mu\text{-Se})(\eta^2, \mu_2, \mu_2\text{-Se}_4)]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)^[16].

Der Cl-Te-Cl-Winkel ist fast gestreckt ($167.9(1)^\circ$), die Te-Cl-Abstände sind ungleich. Bei dem einen Molekül in der asymmetrischen Einheit ähnelt einer der Te-Cl-Abstände denen bekannter anorganischer Tellurchloride^[11, 13], aber der andere (zu Cl(2)) ist deutlich länger. Das zweite Molekül ist symmetrischer. Es gibt keine kurzen intermolekularen Abstände unterhalb ca. 3.8 Å, die diesen Effekt bewirken könnten.

Die Koordinationssphäre um das Eisenzentrum zeigt keine Besonderheiten; die Winkel liegen sehr nahe 90° (im Mittel $93.1(7)^\circ$). Die Te-Fe-Bindungslängen (im Mittel 2.642(2) Å) liegen im Bereich für verbrückende Tellur-Eisen-Bindungen.

Experimentelles

1: 1.50 g (2.22 mmol) $[\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ wurden in einen Schlenk-Kolben eingewogen und in 80 mL CH_2Cl_2 gelöst. 0.36 mL (4.5 mmol, 0.60 g) SO_2Cl_2 wurden mit einer Spritze zugegeben und die Lösung eine Stunde gerührt. Die tieforange Lösung wurde dann durch Diatomeerde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff ergab nach Waschen mit drei 20-mL-Portionen Et_2O und dem Trocknen in Vakuum analysenreines 1 (Ausbeute 1.25 g, 89% bezogen auf Te). Nach dem Umkristallisieren des Feststoffs durch Lösen in 30 mL CH_2Cl_2 und zwei Tage Kühlen auf -20°C erhielten wir leuchtend orange Plättchen. 1 ist in THF, CH_2Cl_2 und CH_3CN löslich, in Aceton teilweise löslich und in Hexan, Diethylether und Toluol unlöslich. Die Verbindung ist stark koordinierendes Lösungsmittel wie CH_3CN gegenüber instabil. IR ($\nu\text{-CO}$ [cm^{-1}], CH_2Cl_2): 2115 (w), 2101 (vs), 2085 (w), 2072 (m), 2049 (ms). ^{13}C -NMR (62.90 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 204.1$, 194.8 (s, CO). CO-Gehalt bestimmt durch Reaktion mit $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]_2\text{Br}_3$ in CH_2Cl_2 und anschließende Mengenbestimmung des freigesetzten CO mit einer Toepler-Pumpe. CO_{ber} : 1.08 mmol, CO_{gef} : 1.07 mmol.

2: 0.5000 g (0.528 mmol) 1 wurden in einen Schlenk-Kolben eingewogen und in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach einer Woche Stehenlassen bei Raumtemperatur war eine Mischung von tieforange, wülfelförmigen Kristallen und einem schwarzen Pulver ausgefallen. Das schwarze Pulver konnte durch Aufwirbeln und Abdekantieren der Suspension teilweise entfernt werden, so daß wir nach mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur mit jeweils frisch zugesetztem CH_2Cl_2 fast reines 2 erhielten. Die manuell aus dem schwarzen Rückstand ausgelesenen Kristalle waren analysenrein (Ausbeute 0.227 g, 73% bezogen auf Te). 2 ist unlöslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln außer in CH_3CN , aber in Lösung extrem instabil. IR ($\nu\text{-CO}$ [cm^{-1}], CH_3CN): 2075 (vs), 2036 (m). CO-Analyse wie bei 1: CO_{ber} : 0.82 mmol, CO_{gef} : 0.80 mmol.

Eingegangen am 25. Oktober 1995 [Z 8497]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cluster · Eisenverbindungen · Halogenverbindungen · Tellurverbindungen

- [1] Übersichtsartikel: a) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 91; b) K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.* **1988**, 17, 95; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 56; d) M. C. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 509; e) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037.
[2] a) E. J. Voss, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1087; b) P. Mathur, B. Manimaran, M. M. Hossain, R. Shanbag, J. Murthy, I. S. Saranathan, C. V. V. Satyanarayana, M. M. Bhadrabade, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 173; c) S. Hüfner, K. Polborn, W. Beck, *Organometallics* **1995**, 14, 953.

- [3] a) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1982**, 1, 499; b) A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, P. Mathur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 1741.
[4] a) S. Schulz, M. Andruh, T. Pape, T. Heinze, H. W. Roesky, L. Häming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1994**, 13, 4004; b) C. S. Strouse, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6032; c) P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3586; d) K. Fischer, W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4946; e) L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3843; f) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 53; g) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1993**, 12, 1988; h) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, J. W. van Hal, *ibid.* **1995**, 14, 1792.
[5] a) G. Cetini, P. L. Stanghellini, R. Rosetti, O. Gambino, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 373; b) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3583; c) H. Schumann, M. Magerstädt, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 407; d) B. W. Eichhorn, R. W. Haushalter, J. S. Merola, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 728; e) G. Gervasio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 147; f) L. C. Roof, D. M. Smith, G. W. Drake, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 337.
[6] a) J. G. Brennan, T. Siegrist, Y.-U. Kwon, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10334; b) D. Fenske, J.-C. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 238; c) S. Pohl, U. Opitz, *ibid.* **1993**, 105, 950 bzw. **1993**, 32, 863; d) S. Dehnen, D. Fenske, *ibid.* **1994**, 106, 2369 bzw. **1994**, 33, 2287; e) D. Fenske, A. Fischer, *ibid.* **1995**, 107, 340 bzw. **1995**, 34, 307.
[7] L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3722.
[8] M. W. Churchill, J. C. Fettingner, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 13.
[9] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 976.
[10] a) Kristallstrukturdaten für 1, $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Te}_3$; $M_r = 946.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 16.401(3)$, $b = 10.549(2)$, $c = 14.035(3)$ Å, $\beta = 115.13(3)^\circ$, $V = 2198.4(7)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 2.859$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 6.213$ mm⁻¹. Auf einem Rigaku-AFC5S-Diffraktometer wurden bei $T = 223(2)$ K 2406 unabhängige Reflexe zwischen $\theta = 2.37$ und 22.49° im 2θ - ω -Scan gesammelt und eine Absorptionskorrektur mit PSI-Scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-PC) gelöst und im Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (F^2) (SHELXL-93, G. M. Sheldrick) bis auf $R = 0.0255$ (F) und $wR = 0.0647$ (F^2) für die beobachteten Daten ($I > 2\sigma(I)$) verfeinert, GOF = 1.064. b) Kristallstrukturdaten für 2, $\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{Te}_{10}$; $M_r = 1977.32$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 9.045(2)$, $b = 13.684(3)$, $c = 17.961(4)$ Å, $\alpha = 72.74(3)$, $\beta = 82.19(3)$, $\gamma = 75.15^\circ$, $V = 2047.7(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 3.207$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 8.673$ mm⁻¹. Auf einem Rigaku-AFC5S-Diffraktometer wurden bei $T = 223(2)$ K 6428 unabhängige Reflexe zwischen $\theta = 2.24$ und 25.00° gesammelt und eine Absorptionskorrektur mit PSI-Scans durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und im Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (F^2) bis auf $R = 0.0418$ (F) und $wR = 0.1167$ (F^2) für die beobachteten Daten ($I > 2\sigma(I)$) verfeinert, GOF = 0.994. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59195 angefordert werden.
[11] a) A. C. Hazell, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 165; b) P. H. Collins, M. Webster, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1260; c) B. Krebs, B. Buss, D. Altena, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 257; d) B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2795.
[12] a) J. Münzenberg, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1915; b) H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *ibid.* **1991**, 124, 519.
[13] a) E. Solari, F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1345; b) D. K. Mills, Y. M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1421; c) F. A. Cotton, R. L. Luck, K.-A. Son, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 11; d) F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1131; e) K. R. Dunbar, A. Quillevère, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 293; f) A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 47.
[14] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 499.
[15] a) S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3134; b) W. A. Flomer, J. W. Kolis, *ibid.* **1989**, 28, 2513; c) M. A. Ansari, C. H. Mahler, G. S. Chorghade, Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *ibid.* **1990**, 29, 3832; d) T. B. Rauchfuss, S. Dev, S. R. Wilson, *ibid.* **1992**, 31, 153; e) M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *ibid.* **1989**, 28, 4667.
[16] a) H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 907; b) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 237.