

radialen Orbitalen starke Metall-Metall-Bindungen ein und mit den tangentialen Orbitalen Os-Os-Bindungen. Damit läßt sich der Clusterkern als aus zwei kondensierten Oktaedern zusammengesetzt beschreiben, die so verzerrt sind, daß die Axial-axial-Wechselwirkungen zwischen Os(2)-Os(3A) und zwischen Os(3)-Os(2A) drastisch zunehmen, während die Äquatorial-äquatorial-Wechselwirkungen entsprechend abnehmen. Tatsächlich weichen die Längen der Axial-axial- sowie der Äquatorial-äquatorial-Bindungen klar von denen im idealisierten Os₆-Oktaeder ab, wo sie ca. 4.1 bzw. 2.9 Å betragen sollten.

Die Goldatome des Clusters sind asymmetrisch μ_3 -koordiniert, mit einer stärkeren und zwei schwächeren Au-Os-Bindungen. Starke Wechselwirkungen treten auf zwischen Au(1)-Os(2) und Au(2)-Os(3) mit Bindungslängen von 2.711(2) bzw. 2.695(2) Å. Die mit 2.924(2)–2.943(2) Å längeren Au-Os-Bindungen sind zwischen Au(1)-Os(4), Au(1)-Os(5A), Au(2)-Os(4A) und Au(2)-Os(5). Damit bildet jedes Goldatom zwei Au-Os-Bindungen, die im Mittel um 0.23 Å länger als die verbleibenden Au-Os-Bindungen sind. Bemerkenswerterweise tragen die Os-Atome, mit denen das Au-Atom eine starke Bindung eingeht, nur zwei Carbonylliganden. Man kann sie als elektronenarm ansehen, und aus dieser Eigenschaft resultiert die starke Os-Au-Bindung. Die beiden Au-Atome am jeweils gleichen Ende des Os-Gerüsts sind 4.324(1) Å voneinander entfernt und damit deutlich voneinander getrennt. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **1a** läßt sich erkennen, daß der Clusterkern eine sehr ungewöhnliche Struktur hat, da die Os-Atome eine präzedenzlose röhrenförmige Anordnung bilden.

Warum gerade dieser Cluster eine offene Struktur hat, ist nicht bekannt; zweifellos ist dies aber auf eine Kombination von Faktoren zurückzuführen. Es scheint, als sei der Grund für die offene Struktur des Os-Clusterkerns von **1** in der Reduktion des Clusters [PPN]₂[Os₁₀(CO)₂₆] zu suchen. Dabei nimmt die Elektronendichte in den antibindenden Metallorbitalen zu, und der Clusterkern öffnet sich. Die nachfolgende Addition der Gold-elektrophile beeinflusst diese Struktur nicht und die Röhrenstruktur wird beibehalten. In der Oxidationsstufe 0 hat der Cluster **1** 132 Elektronen. Diese Elektronenzahl kann aber nicht durch Anwendung eines der üblichen Elektronen-Zählschemata, z.B. der Theorie der Gerüstbindungs-Elektronenpaare für kondensierte Polyeder^[8], erhalten werden. Ein derartiges Versagen von Elektronen-Zählschemata ist bei mehrkernigen Clustern nicht unbekannt. Es hat seine Ursache in der mit steigender Zahl der Metallatome zunehmenden Delokalisierung der Valenzelektronen der Metallatome über den gesamten Clusterkern. Darüber hinaus können die Goldelektrophile am Os-Cluster mit ein Grund für die Diskrepanzen beim Zählen der Elektronen sein, da diese die Polarität im Molekül aufgrund der Bildung von Bindungen zwischen den unterschiedlichen Metallzentren erhöhen.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 100 mg (27.0 μ mol) [PPN]₂[Os₁₀(CO)₂₆][5] in 50 mL sauerstoff- und wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde eine frisch hergestellte Lösung von Benzophenonkalium gegeben. Die Reduktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Die Zugabe des Reduktionsmittels wurde abgebrochen, sobald das Edukt reduziert war. Im Verlauf der Reduktion schlug die Farbe der Lösung von dunkelrot nach braun um. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL sauerstoff- und wasserfreiem Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Elektrophil im Überschuß ([Au(PPh₃)R]NO₃ gelöst in 10 mL Dichlormethan) gegeben. Dann wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension in eine rote Lösung überging. Die Lösung wurde über eine Kieselgelschicht filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dünnstichtchromatographisch mit Dichlormethan/Hexan 60:40 als Laufmittel gereinigt, wonach **1** in 30% Ausbeute erhalten wurde.

Eingegangen am 3. August 1995 [Z 8280D]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Cluster · Goldverbindungen · Osmiumverbindungen

- [1] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 224; S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *ibid.* **1993**, 166; E. Charalambous, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *ibid.* **1990**, 688; A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 107.
- [2] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, D. Braga, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 975; Z. Akhter, S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 165; L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, T. Kitch, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8698.
- [3] V. Dearing, S. R. Drake, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 921.
- [4] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 608.
- [5] A. J. Amoroso, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1505.
- [6] Spektroskopische Daten von **1a**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2048 (vs), 2013 (vs), 1970 (w), 1957 (w). MS (Negativ-Ionen-LSI-MS): m/z 4181 (ber. 4180 für ¹⁹²Os). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C, TMS): δ : 7.33–7.67 (m, 40H), 187 (d, 7.4 Hz). ³¹P-NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 23 °C, P(OMe)₃): δ = –77.83 (s). Spektroskopische Daten von **1b**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2048 (vs), 2013 (vs), 1970 (w), 1957 (w). MS (Negativ-Ionen-LSI-MS): m/z 4421 (ber. 4428 für ¹⁹²Os). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 23 °C, TMS): δ = 7.34–7.71 (m); ³¹P-NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 23 °C, P(OMe)₃): δ = –62.62 (s).
- [7] Kristallographische Daten von [Os₁₀(CO)₂₄·Au(PPh₃Me)₄]·CH₂Cl₂ (**1a**·CH₂Cl₂): Au₄Os₁₀P₄O₂₄C₇₆H₅₂·CH₂Cl₂, $M = 4163.00$ (ohne CH₂Cl₂), monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nicht-Standardgruppe Nr. 14), $a = 15.173(2)$, $b = 17.500(3)$, $c = 18.438(3)$ Å, $\beta = 103.25(1)^\circ$, $V = 4765(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.960$ g cm⁻³, $F(000) = 3756$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 19.587$ mm⁻¹. Die Struktur wurde durch Kombination von Direkten Methoden und Fourier-Techniken gelöst. Die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 für 6521 Reflexe, 298 Parameter (Os, Au und P anisotrop) und drei Restriktionen konvergierte bei $wR2 = 0.1811$ (alle Daten), $R = 0.0684$ (4009 Daten mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-13" 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. +1223/336033; E-mail: techcd@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 706.

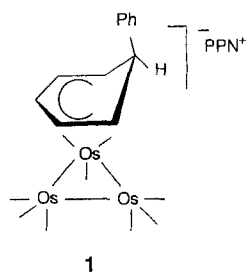
Reaktionen zwischen einem Triosmiumcluster mit side-on koordiniertem Carbenliganden und Schwefelverbindungen unter Bildung eines Thioketonkomplexes**

Jochem U. Köhler, Jack Lewis* und Paul R. Raithby

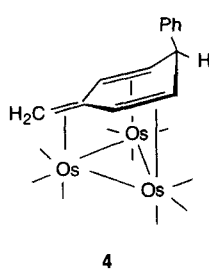
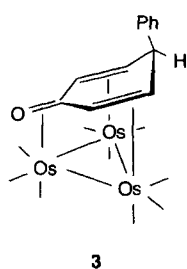
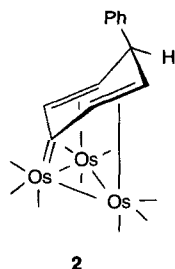
In den letzten Jahren wurden Übergangsmetallcluster mit flächenüberbrückenden, π -koordinierten Arenliganden eingehend untersucht^[1], da sie Modellverbindungen für die Adsorption von Arenen an Metalloberflächen sind^[2]. Es ist daher wichtig, die Reaktivität dieser Liganden zu untersuchen. Der Carbonyl-triosmiumcluster [Os₃(CO)₉(μ_3 : η^2 : η^2 : η^2 -C₆H₆)] reagiert mit Nucleophilen wie Phenyllithium unter Bildung des Cyclohexadienylkomplexes [PPN][Os₃(CO)₉(μ_3 : η^2 : η^1 : η^2 -C₆H₆Ph)] **1** (PPN = [(Ph₃P)₂N]⁺)^[3]. Durch Abstraktion eines Hydridions

[*] Prof. the Lord Lewis, Dr. J. U. Köhler, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336343

[**] J. U. K. dankt der Europäischen Union (HCM-Programm) und dem EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) für Stipendien.



vom Cyclohexadienylliganden des Komplexes **1** stellten wir vor kurzem den Carbenkomplex **2** her, in dem der Carbenligand „side-on“ an eine Nonacarbonyltriosmium-Einheit koordiniert ist. Aus dem Carbenkomplex **2** entsteht in Gegenwart von Luft und einer Lewis-Base leicht der Cyclohexadienonkomplex **3**^[4].



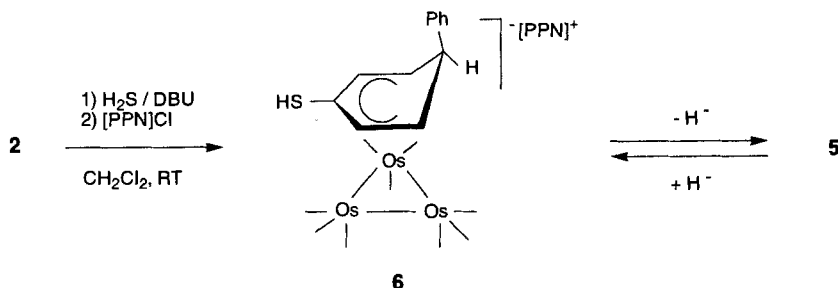
Die elektrophilen Eigenschaften des Carbenkohlenstoffatoms von Komplex **2** konnten wir durch Umsetzung mit Wittig-Reagens (Triphenylphosphanmethanylid) zeigen. Wie erwartet, bildete sich eine C-C-Doppelbindung, die side-on an eines der Osmiumatome des Clusters **4** koordiniert^[5].

Uns interessierte nun, ob analog zum Cyclohexadienonkomplex **3** auch die Bildung einer η^2 -koordinierten C-S-Doppelbindung möglich sei. Einkernige Fischer-Carbenkomplexe reagieren mit elementarem Schwefel leicht zu Verbindungen mit *O*-Methylarylthiocarboxylat-Liganden, die jedoch nicht länger an das Metall koordinieren^[6]. Zu einer Lösung des Komplexes **2** in Dichlormethan wurde nun elementarer Schwefel gegeben und die Suspension 45 Minuten gerührt. Eine Reaktion fand dabei nicht statt. Bei Zugabe von NEt_3 als Lewis-Base entstand nach weiteren 45 Minuten der Thioke-tonkomplex **5** in 72 % Ausbeute (Schema 1). Wir nehmen an, daß im ersten Reaktionsschritt, wie für die Umwandlung von **2** in **3**

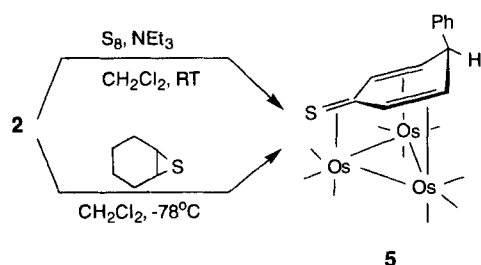
$[\text{PF}_6]^-$ aus dem Methylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CH}_2)]^+[\text{PF}_6]^-$ verwendet^[7].

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** zeigt zusätzlich zu den Signalen im Phenylbereich drei weitere Signale bei $\delta = 4.74$ (t), 3.84 (dd), 2.77 (d) (im Verhältnis 1:2:2). Dies weist darauf hin, daß der Cyclohexadienylring weiterhin an das Triosmium-dreieck koordiniert ist. Im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **3** sind die Signale leicht zu höherem Feld verschoben; die Kopplungskonstanten dagegen sind gleich. In Lösung und an Luft wandelt sich der Thioke-tonkomplex **5** langsam in den Cyclohexanonkomplex **3** um. ^1H -NMR-Messungen über mehrere Tage hinweg ergaben, daß dabei zuerst der Schwefel unter Bildung des Carbenkomplexes **2** abgespalten wird, welcher sich dann in **3** umwandelt.

Die Reaktivität des Carbenkomplexes **2** gegenüber H_2S wurde untersucht. Der in Dichlormethan gelöste Carbenkomplex **2** reagierte nicht mit H_2S . Bei Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zur Deprotonierung änderte sich die Farbe der Lösung von orange nach gelb. Im IR-Spektrum verschob sich die Carbonylabsorptionsbande zu niedrigeren Wellenlängen und zeigte ein für anionische Carbonyl(cyclohexadienyl)triosmium-Komplexe typisches Muster (vgl. **1**^[3]). (Ein sehr ähnliches IR-Spektrum wird allerdings auch schon durch die Wechselwirkung von DBU mit dem Carbenkomplex hervorgerufen: CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO}) = 2040$ (m), 2035 (sh), 1994 (vs), 1987 (vs), 1958 (m), 1934 (m), 1918 (m) cm^{-1} . Diese Reaktion wird gegenwärtig untersucht). Der anionische Thiolkomplex **6** wurde in Form seines PPN^+ -Salzes isoliert (Schema 2). Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit dem eines anionischen, schwe-



Schema 2. Reaktion des Carbenkomplexes **2** mit H_2S /DBU unter Bildung von **6** und Hydridabstraktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ unter Bildung von **5** sowie Rückreaktion von **5** zu **6** mit $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$.



Schema 1. Zwei Methoden zur Herstellung des Thioke-tonkomplexes **5** aus dem Carbenkomplex **2**. RT = Raumtemperatur.

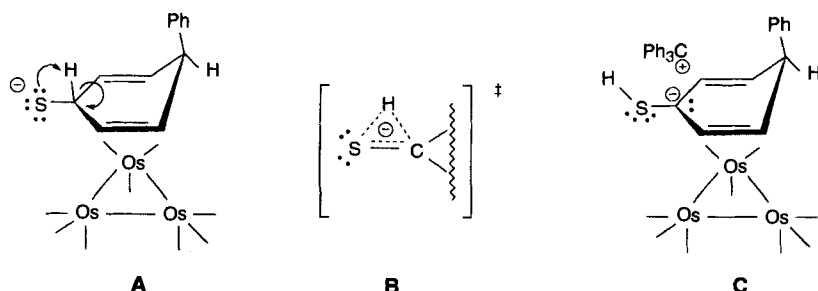
vorgeschlagen^[4], ein nucleophiler Angriff der Base erfolgt und anschließend die Reaktion mit Schwefel.

Die Synthese von **5** gelang auch durch die Reaktion des Carbenkomplexes **2** mit Cyclohexensulfid (Schema 1). Dieses Reagens wurde bereits zur Synthese des η^2 -koordinierten Thioformaldehydkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-S}=\text{CH}_2)]^+$

felsubstituierten Cyclohexadienyltriosmiumkomplexes überein (es ähnelt dem von **1**^[3]: Zusätzlich zu den Signalen der Phenylgruppen treten bei $\delta = 4.96$ (s) (SH), 4.56 (t), 3.93 (d), 2.31 (dd) (im Verhältnis 1:1:2:2) vier weitere Signale auf, die dem Thiolring zugeordnet werden).

Erste Versuche zur Protonierung von **6** mit HBF_4 deuten eher auf eine Reaktion am Clusterkern als an der Thiolgruppe hin. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte bei Zugabe von deuteriertem Methanol den aufgrund der Acidität der Thiolgruppe zu erwartenden H/D-Austausch. Trotzdem wurde bei Verwendung des Triphenylmethyl(Trityl)-Kations zur Untersuchung einer weiteren Hydridabstraktion aus dem anionischen Komplex **6** überraschenderweise der Thioke-tonkomplex **5** isoliert (Schema 2). Dies bedeutet, daß, zumindest formal, von der aciden Thiolgruppe ein Hydridion (H^-) unter Bildung einer Thioke-tongruppe abgespalten wurde. Die Zugabe eines Hydriddonors wie $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ zu einer Lösung des Thioke-tonkomplexes **5** (von dem wir annehmen, daß das Kohlenstoffatom der Thioke-tongruppe elektrophil ist) ergab den Thiolkomplex **6**. Wir vermuten, daß das Hydridion am Kohlenstoffatom der Thioke-tongruppe unter

Bildung einer Thiolatgruppe angreift (Resonanzstruktur A, Schema 3). Anschließend wird über den Übergangszustand B ein Proton vom Kohlenstoffatom übertragen. Die Abstraktion des Hydridions könnte als Umkehrung dieser Reaktion angese-



Schema 3.

hen werden. Das Tritylkation würde sich dem Carbocyclus von der dem Metallkern abgewandten Seite nähern und den Cyclohexadienylring in Richtung der Resonanzstruktur C polarisieren. Das die Thiolgruppe tragende Kohlenstoffatom muß daher einen gewissen anionischen Charakter haben. Dann wird von der aciden Thiolgruppe via Übergangszustand B ein Proton auf das stärker basische, carbanionische Kohlenstoffatom übertragen und schließlich als Hydridion durch das Tritylkation entfernt. Das System hat daher formal eine ambivalente Thiolgruppe. Die acide Thiolgruppe kann in einen Hydriddonor und das elektrophile Schwefelatom im Fall des Thioketons in eine nucleophile Gruppe überführt werden. Ähnliche Reaktionen könnten einen Zugang zu neuen Ligandreaktionen in der Koordinationssphäre dreikerniger Übergangsmetallcluster eröffnen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre und Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Reinigung auf DC-Platten (CH_2Cl_2 (40%)/Hexan (60%)) sowie Filtrationen wurden an der Luft durchgeführt und die Produkte unter Stickstoff aufbewahrt.

5: a) Reaktion von 2 mit Schwefel in Gegenwart von NEt_3 : 8 mg elementaren Schwefels und ein Tropfen Triethylamin wurden zu einer orangen Lösung von 2 (31 mg) in 4 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Suspension wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt und dünnschichtchromatographisch gereinigt. 23 mg (72%) 5 wurden als oranges Pulver erhalten. Zusätzlich wurde eine kleine Menge 3 isoliert. – b) Reaktion von 2 mit Cyclohexensulfid: Die orangen Lösung von 2 (36 mg) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde bei -78°C mit Cyclohexensulfid behandelt (12 mg, ca. 3 Äquiv.). Die gelbliche Lösung wurde 5 min bei -78°C belassen, wobei die Farbe wieder nach orange umschlug und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Nach DC-Reinigung wurden 31 mg (82%) 5 als oranges Pulver isoliert. – c) Reaktion von 6 mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$: Eine Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ (11 mg, ca. 1.2 Äquiv.) in 2 mL CH_2Cl_2 wurde bei -78°C tropfenweise zu einer gelben Lösung von 6 (46 mg in 3 mL CH_2Cl_2) gegeben. Nach 5 min bei -78°C wurde die orangen Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Reaktionslösung wurde über DC gereinigt und 5 (13 mg, 42%) als oranges Pulver isoliert. (5 mg (17%) des Cyclohexadienonkomplexes 3 wurden als Nebenprodukt isoliert.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.1\text{--}7.6$ (m, 5 H, Ph), 4.74 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H, CHPh), 3.84 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2.5 Hz, 2 H, CH), 2.77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, CH); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2084$ (m), 2040 (sh), 2035 (vs), 2010 (m), 1987 (m), 1964 (sh); MS (Positivionen-FAB): m/z 1014 (wiederberechnet); Elementaranalyse: gefunden (berechnet) C 26.56 (24.85), H 1.21 (0.99).

6: a) Reaktion von 2 mit $\text{H}_2\text{S}/\text{DBU}$: Eine Lösung des Carbenkomplexes 2 (19 mg) in 5 mL CH_2Cl_2 wurde mit H_2S behandelt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von DBU (1 Tropfen DBU in 1 mL CH_2Cl_2) gegeben bis ein Farbumschlag nach gelb eintrat. Die Lösung wurde weitere 5 min gerührt und 13 mg $[\text{PPN}]\text{Cl}$ zugegeben. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand mit 3 mL $i\text{PrOH}$ behandelt. Dabei bildete sich ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag des Produktes, der filtriert und mit 2 mL Hexan gewaschen wurde. Es wurden 24 mg (79%) 6 erhalten. – b) Reaktion von 5 mit $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$:

Eine orangen Lösung von 5 (30 mg) in 5 mL THF wurde auf -78°C abgekühlt und mit $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ (0.1 mL einer 1.0 M Lösung in THF) versetzt. Nach 5 min wurde tropfenweise eine Lösung von $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (21 mg) in 2 mL $i\text{PrOH}$ zugegeben. Die Lösung wurde weitere 5 min bei -78°C gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand wie oben behandelt. Es wurden 25 mg (52%) 6 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.09\text{--}7.65$ (m, 35 H, Ph), 4.96 (s, 1 H, SH), 4.56 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H, CHPh), 3.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, CH), 2.31 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2.3 Hz, 2 H, CH); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2044$ (m), 1999 (s), 1959 (m), 1934 (m), 1918 (sh); MS (Negativionen-FAB): m/z 1015 (wie für das Anion berechnet; Elementaranalyse: gef. (ber.) C 44.12 (44.04), H 2.68 (2.64), N 0.92 (0.90), P 3.82 (3.99).

Eingegangen am 13. September 1995 [Z 8397]

Stichworte: Carbenkomplexe · Cluster · Komplexe mit Schwefelliganden · Osmiumverbindungen

- [1] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 247; b) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1585–1620.
- [2] a) G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1013. b) G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [3] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 481–487.
- [4] A. J. Edwards, M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. U. Köhler, J. Lewis, P. R. Raithby, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1093.
- [5] A. J. Edwards, J. U. Köhler, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3251.
- [6] E. O. Fischer, S. Riedmüller, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 915–919; H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, C34; K. H. Dötz, W. Sturm, H. G. Alt, *Organometallics*, **1987**, 6, 1324.
- [7] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1056–1058.

$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$ (M = Mg, Zn, Cd, Hg) und $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{Na}$: neuartige Phasen vom $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp mit oktaedrischen und zentriert-ikosaedrischen Clustern**

Zhen-Chao Dong und John D. Corbett*

Alkalimetall-Thallium-Systeme sind besonders reich an Phasen mit Thalliumcluster-Anionen^[1–7]. Das liegt möglicherweise einerseits daran, daß das Verhältnis von Atomzahl zu Clusterladung in den Polyanionen annähernd 1 ist und andererseits am starken relativistischen Effekt des Elements Thallium^[6]. Die Verwendung verschiedener Kationen hat sich als sehr nützlich erwiesen, um die Strukturstabilität zu variieren, denn durch die höhere Flexibilität kann man effizientere Packungen der Kationen und Polyanionen erreichen. So konnten neue Cluster synthetisiert werden, die in binären Systemen bisher nicht bekannt waren, z.B. Ti_5^{7-} ($\approx D_{3h}$) und Ti_9^{9-} -Ionen (C_{2v} , Defektikosaeder)

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. Z.-C. Dong
Ames Laboratory and Department of Chemistry
Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, U.S. Department of Energy (DOE) gefördert. Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das DOE unter der Vertragsnummer D-7405-Eng-82 geführt.