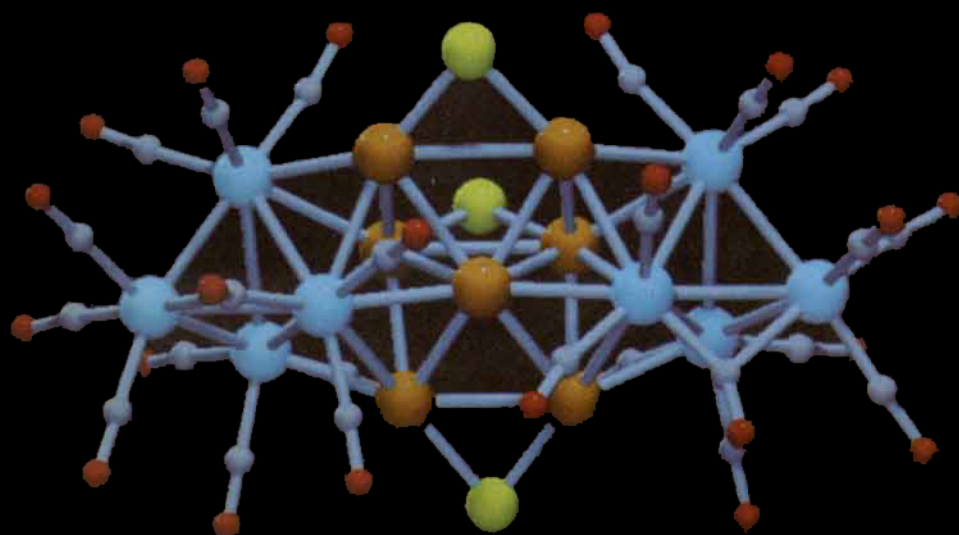


Die Dianionen $[\text{Ru}_{12}\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]^{2-}$ und $[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (Struktur oben bzw. unten) könnten für katalytische Anwendungen von Interesse sein. Mehr über die gezielte Synthese und Charakterisierung dieser Metallcluster mit spezifischen Ru,Cu-Verhältnissen erfahren Sie auf den Seiten 303 ff.



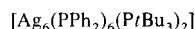
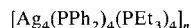
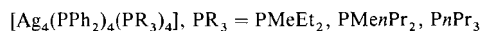
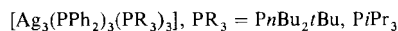
Phosphinidenverbrückte Silbercluster**

Dieter Fenske* und Falk Simon

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung von Phosphankomplexen der Übergangsmetallhalogenide mit Silylderivaten von Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe konnte bereits eine große Zahl metallreicher Cluster synthetisiert werden.^[1] Triebkraft der Reaktion ist die Abspaltung von SiMe_3Hal , wobei die Clusterbildung durch die abschirmende Wirkung der Phosphanliganden, die zudem durch ihren sterischen Anspruch auch Einfluß auf die Größe und Struktur des Clusters ausüben, ermöglicht wird.

Bei der Reaktion von Phosphankomplexen der Kupferhalogenide mit Silylphosphanen R_2PSiMe_3 , $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (R = organischer Rest) bilden sich Cluster, die Phosphido-, Phosphiniden- bzw. P^{3-} -Brücken enthalten.^[2] Erst vor wenigen Jahren konnte auf diesem Weg die Verbindung $[\text{Cu}_9\text{P}_{30}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_6(\text{PET}_3)_{18}]$ erhalten werden.^[3] Analoge Umsetzungen von AgCl -Phosphankomplexen mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ führten dagegen zur Bildung mehrkerniger Silberkomplexe,^[4, 5] in denen Ringe aus Ag- und P-Atomen oder polymere Kettenstrukturen vorliegen. Beispiele dafür sind in Schema 1 zusammen-

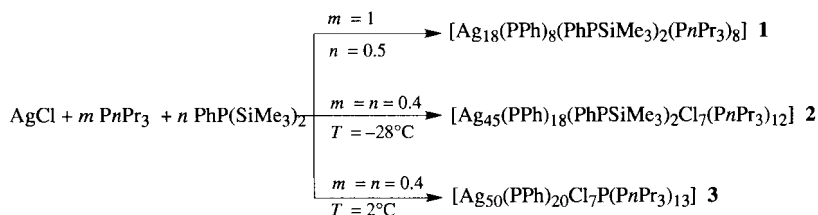


Schema 1. Beispiele für ringförmige oder polymere Ag-P-Komplexe.

mengefaßt. Der sterische Einfluß der Phenylgruppen und der Diphenylphosphido-Brückenliganden wirkt offenbar stabilisierend auf die Komplexe, verhindert aber zugleich die Bildung größerer Cluster. Bereits bekannt sind Dimetalcluster, in denen eine Komponente Silber ist, wie $[\text{Ag}_3\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}]^{4-}$,^[6] $[\text{Ag}_6\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3\{(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}\}]$ ^[7] und $[\text{Ag}_3\text{M}_3(\text{CO})_{12}(\text{dmpe})_3]$ (M = Nb, Ta; dmpe = 1,2-Ethandiybis(dimethylphosphan)).^[8] Ferner existiert eine Reihe von Ag-Au-Heterometallclustern, wobei hier als Beispiele die Verbindungen $[\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}\text{Cl}_{14}(\text{PTol})_{12}]$ ($\text{Tol} = \text{MeC}_6\text{H}_4$) und $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Br}_8(\text{PPh}_3)_{10}]\text{SbF}_6$ angeführt seien.^[9]

Im folgenden soll über Reaktionen von AgCl mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart tertiärer Phosphane PR_3 berichtet werden, die den Zugang zu phosphinidenverbrückten Silberclustern eröffneten. In organischen Lösungsmitteln entstehen bei diesen Reaktionen zunächst gelbe Lösungen, die sich in wenigen Minuten dunkelrot färben. Bei Verwendung von PMe_3 , PMeEt_2 , $\text{PMe}n\text{Pr}_2$ und PET_3 als tertiäres Phosphan fällt nach kurzer Zeit unter Entfärbung der Lösung ein rotes Pulver aus. Abkondensieren des Lösungsmittels und Aufnehmen des verbleibenden roten Öls in Diethylether, Toluol oder Pentan führt ebenfalls zur

Bildung eines roten Pulvers ($\text{PR}_3 = \text{P}n\text{Bu}_2\text{tBu}$, PET_2Ph). Nur bei Umsetzungen in Gegenwart von $\text{P}n\text{Pr}_3$ können auf diese Weise in Pentan oder Heptan als Lösungsmittel kristalline Produkte erhalten werden. Durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte (Schema 2) konnten die Verbindungen **1–3** erhalten werden. Sie alle wurden kristallographisch charakterisiert.^[10]



Schema 2. Synthese der Ag-P-Komplexe **1–3**.

In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **1** im Kristall wiedergegeben. **1** kristallisiert aus Heptan in Form dünner, roter Plättchen mit monoklinem Habitus. Das Ag_{18} -Polyeder ($\bar{1}$ -Symmetrie) besteht aus folgenden Elementen: zwei trigonalen

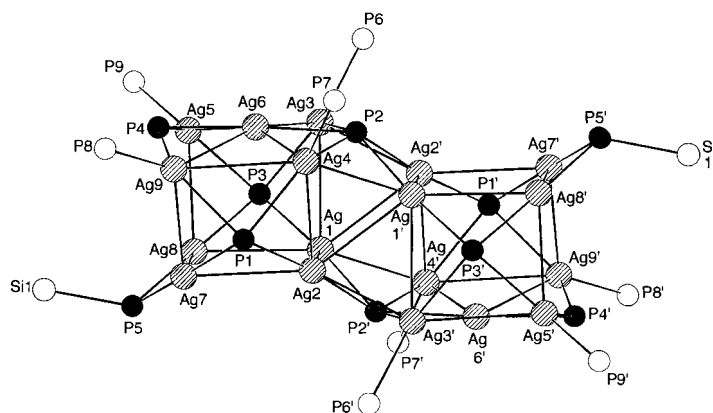


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ohne C- und H-Atome). Ag-Ag-Abstände bis 330 pm sind durch Striche gekennzeichnet. Wichtigste Abstände in pm (± 0.1 pm): Ag1–Ag2 300.9, Ag1–Ag3 318.0, Ag1–Ag4 289.1, Ag1–Ag8 311.3, Ag1–Ag2' 313.9, Ag2–Ag3' 291.9, Ag2–Ag4 314.6, Ag2–Ag7 317.7, Ag3–Ag5 324.4, Ag3–Ag6 291.9, Ag4–Ag6 288.6, Ag4–Ag9 328.6, Ag5–Ag6 301.9, Ag5–Ag8 301.4, Ag6–Ag9 306.1, Ag7–Ag8 316.2, Ag7–Ag9 295.9.

Silberatom-Prismen (Ag1 , Ag2 , $\text{Ag1}'$, $\text{Ag2}'$, Ag3 , Ag4 und $\text{Ag1}'$, $\text{Ag2}'$, $\text{Ag3}'$, $\text{Ag4}'$) mit einer gemeinsamen Fläche (Ag1 , Ag2 , $\text{Ag1}'$, $\text{Ag2}'$), zwei Würfeln, die mit den Flächen, die von Ag1–Ag4 bzw. Ag1'–Ag4' gebildet werden, verschmolzen sind (Ag5 , Ag7 , Ag8 , Ag9 bzw. die entsprechenden gestrichelten Atome), zwei Silberatomen (Ag6 und Ag6'), die jeweils eine Würfelfläche überdachen und zugleich eine Prismenkante (Ag3 , Ag4 bzw. Ag3' , Ag4') überbrücken. Letzteres führt zu einer Verzerrung der Prismen und der Würfel. Die Ag-Ag-Abstände liegen im Bereich von 288.6(1) bis 328.6(1) pm, und die P-Atome von PPh und PhPSiMe_3 fungieren als μ_2 - (P5), μ_3 - (P4), μ_4 - (P1 , P3) oder μ_5 -Brückenliganden (P2). Die terminal gebundenen $\text{P}n\text{Pr}_3$ -Liganden (P6–P9) sind alle an die Silberatome der Würfelfläche koordiniert, die von Ag6 überdacht ist. Dadurch wird dieses sterisch abgeschirmt. Für die Ag-P_{Brücke}-Abstände bestimmten wir Werte von 240.8(2) bis 275.9(2) pm, die Ag-P_{terminal}-Abstände betragen 245.3(2)–246.8(2) pm. An P5 ist noch eine reaktionsfähige SiMe_3 -Gruppe gebunden, an der ein weiteres Clusterwachstum denkbar ist. Entsprechend erhält man bei der Umsetzung in anderen stöchiometrischen Verhältnissen

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. F. Simon
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921
E-mail: dehnen@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

($m = n = 0.4$) in Pentan bei Aufbewahrung der Reaktionslösung bei -28°C binnen weniger Tage dunkelrote Nadeln von **2**. Dessen kristallographische Charakterisierung war mit Problemen verbunden. Zum einen konnte ein Teil der Kohlenstoffatome der Phosphanliganden nicht lokalisiert werden, zum anderen sind die Atome, die sich im Innern des Clusters befinden, fehlgeordnet. Die Struktur von **2** ist in Abbildung 2 dargestellt. Die

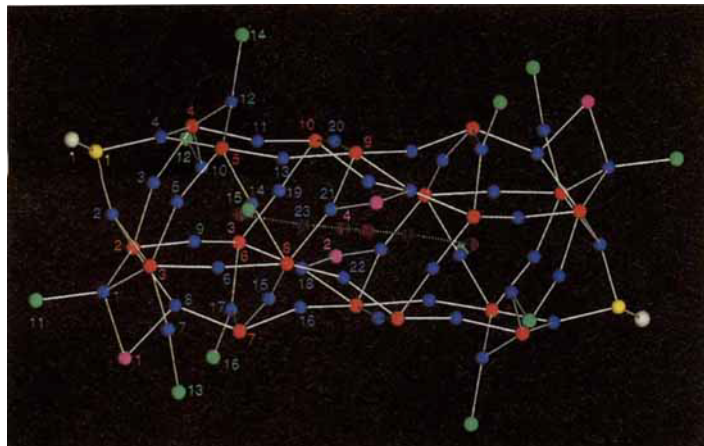


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ohne C- und H-Atome). Ag-Atome sind blau, P-Atome der PPh-Liganden rot, der PhPSiMe₃-Liganden gelb und der PnPr₃-Liganden grün, Si-Atome grau und Cl-Atome violett dargestellt. Alle abgebildeten Atome sind mit Zahlen gekennzeichnet, die über den Farbcode den entsprechenden Elementen zugeordnet werden können. In der Abbildung ist nur ein Satz symmetrieäquivalenter Atome numeriert.

Metallhülle des torusförmigen Clusters ($\bar{1}$ -Symmetrie) besteht aus 44 Silberatomen. Bei den daran gebundenen 18 PPh-Liganden kann man zwischen μ_4 - (P6, P7, P10) und μ_5 -Brücken (P2, P3, P4, P5, P8, P9) unterscheiden (Ag-P: 237.7(10)–278.4(12) pm). Cl1 und Cl2 fungieren ebenso wie das Phosphoratom der PhPSiMe₃-Gruppe (P1) als μ_2 -Brücken (Ag-Cl: 263.2(9)–274.8(9) pm, Ag-P: 241.0(13) und 243.7(13) pm). Sterisch abgeschirmt wird das Metallgerüst durch die Phenylgruppen der Brückenliganden sowie durch insgesamt 12 terminale PnPr₃-Liganden (P11–P16), die mit einem Abstand zwischen 239.0(20) und 248.3(11) pm an die Silberatome Ag1, Ag7, Ag10, Ag12, Ag14 und Ag17 gebunden sind.

Im Innern des torusförmigen Clusters befinden sich Ag23, Cl3 und Cl4 (und die entsprechenden gestrichenen Atome). Die Lagen von Ag23 und Cl4 können jedoch nur unter Annahme einer Fehlordnung mit halber Besetzungszahl sinnvoll verfeinert werden. Der Abstand Ag23-Cl3 beträgt 229.3(12) pm und der Abstand Ag23-Cl4' 234.0(20) pm. Alle weiteren Abstände zu Cl3 und Cl4 sind beträchtlich größer (> 290 pm). Stellt man die Ladungsbilanz für **2** auf, wobei angenommen wird, daß die Liganden als PPh²⁻, (PhPSiMe₃)⁻ und Cl⁻ vorliegen, so kommt man zu dem Schluß, daß wie in **1** Silber in der Oxidationsstufe +1 vorliegt.

Zur Verdeutlichung des Aufbaus von **2** ist in Abbildung 3 nur das Metallatomgerüst dargestellt. Danach wird **2** durch Verknüpfung von Ag-Fünfringen über gemeinsame Ecken aufgebaut. Diese Fünfringe sind jeweils von den P-Atomen der PPh-Gruppen μ_5 -überdacht (z. B. P5 über dem Ag4, Ag5, Ag14, Ag13, Ag12-Ring; Abb. 2). Durch die Verknüpfung von drei Fünfringen über Ecken entstehen Ag-Dreiecke. Beispielsweise sind an den Fünfring, der von Ag1, Ag2, Ag5, Ag6 und Ag7 gebildet wird, zwei weitere Fünfringe kondensiert (Ag5, Ag4, Ag12, Ag13, Ag14 und Ag6, Ag14, Ag21, Ag22, Ag15), die

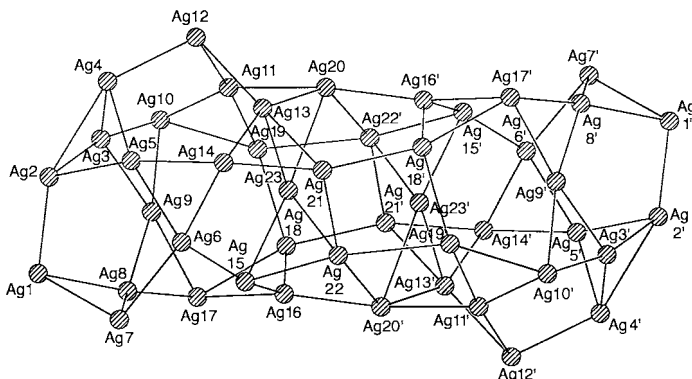


Abb. 3. Metallgerüst von **2** in der gleichen Orientierung wie in Abb. 2. Ag-Ag-Abstände bis 330 pm sind durch Striche gekennzeichnet [13].

wiederum Ag14 als gemeinsames Atom haben. Hierdurch entsteht ein Dreieck aus Silberatomen (Ag5, Ag6, Ag14), das aus sterischen Gründen nicht überdacht wird.

Der kürzeste Ag-Ag-Abstand ist 275.8(4) pm (Ag5-Ag6 und Ag6-Ag15), und der Großteil der übrigen Ag-Ag-Abstände liegt zwischen etwa 290 und 300 pm. Die Ursache für die relativ kurzen Ag-Ag-Abstände sind aber nicht Metall-Metall-Bindungen, sondern es ist die Verbrückung durch die PPh²⁻-Liganden. Allerdings könnten d¹⁰-d¹⁰-Dispersionswechselwirkungen zur Stabilisierung des Clusters beitragen.

Bewahrt man einen Reaktionsansatz, wie er auch zur Synthese von **2** genutzt wurde, bei einer höheren Temperatur (2 °C) auf, so erhält man nach zwei Tagen dunkelrote Nadeln von **3**. In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur von **3** im Kristall gezeigt. **3**

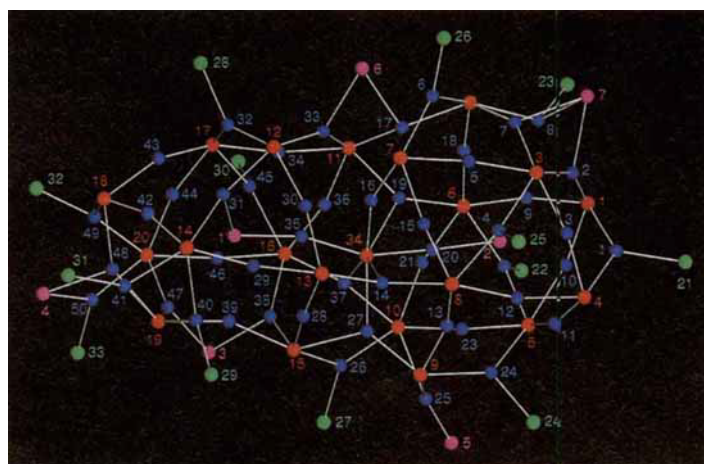


Abb. 4. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne C- und H-Atome). Ag-Atome sind blau, P-Atome der PPh-Liganden rot und der PnPr₃-Liganden grün, P³⁴- (P34) rot und Cl-Atome violett dargestellt. Alle abgebildeten Atome sind mit Zahlen gekennzeichnet, die über den Farbcode den entsprechenden Elementen zugeordnet werden können.

enthält 50 Silberatome, von denen sich zwei im Innern des Clusters befinden (Ag20, Ag35). Die 20 PhP-Liganden fungieren als μ_4 - (P1, P4, P7, P9, P10, P11, P12, P13, P18) oder μ_5 -Brücken (P2, P3, P5, P6, P8, P14, P15, P16, P17, P19, P20) (Ag-P: 236.9(13)–283.0(20) pm). Ferner enthält **3** insgesamt 7 Chloroliganden, wobei Cl7 drei Silberatome im Abstand von 279.0(20) bis 283.1(13) pm verbrückt. Die drei Chloratome Cl3, Cl4 und Cl6 fungieren als μ_2 -Brücken (Ag-Cl: 258.4(12)–277.3(11) pm). Aufgrund der Ladungsbilanz und der Atomabstände muß man

davon ausgehen, daß im Zentrum des Clusters zwei Cl^- (Cl1, Cl2) und ein P^3- -Ligand (P34) vorliegen, wobei Cl1 an Ag35 (241.8(13) pm) und Cl2 an Ag20 (240.1(14) pm) gebunden ist. Die Abstände zu den weiteren Silberatomen sind größer als 293 pm. Dies zeigt, daß Cl1 und Cl2 im wesentlichen durch ionische Wechselwirkungen gebunden sind.

Zwischen Ag20 und Ag35 liegt ein P^3- -Ion (P34), das sich im Zentrum einer stark verzerrten pentagonalen Bipyramide aus Silberatomen (Ag19, Ag16, Ag14, Ag27, Ag37, Ag35 und Ag20) befindet. Die kürzesten Abstände hat P34 zu den Silberatomen Ag20 und Ag35 mit 241.8(14) bzw. 243.2(14) pm. Die fünf anderen Ag-P-Abstände liegen im Bereich von 255.9(12) bis 277.3(11) pm. Ag20 ist von sechs Silberatomen im Abstand von 288.3(4) bis 324.9(4) pm umgeben, die fünf Silberatome um Ag35 sind mit 303.3(6)–342.7(8) pm etwas weiter entfernt. Der Cluster wird sterisch durch die 20 Phenylgruppen der Brückenliganden sowie durch 13 terminal an Silberatome koordinierte PnPr_3 -Liganden (P21–P33) abgeschirmt. Die Ag-P_{terminal}-Abstände liegen im Bereich von 240.2(14) bis 249.0(14) pm.

Betrachtet man nur das Metallatomgerüst von **3** (Abb. 5), so fällt auch hier, wie schon bei **2**, der Aufbau aus Ag-Fünfringen auf. Die Fünfringe sind von den P-Atomen der PPh-Brückenliganden überdacht. Auch hier ergibt sich aus der Ladungsbilanz eine Oxidationsstufe von +1 für die Silberatome.

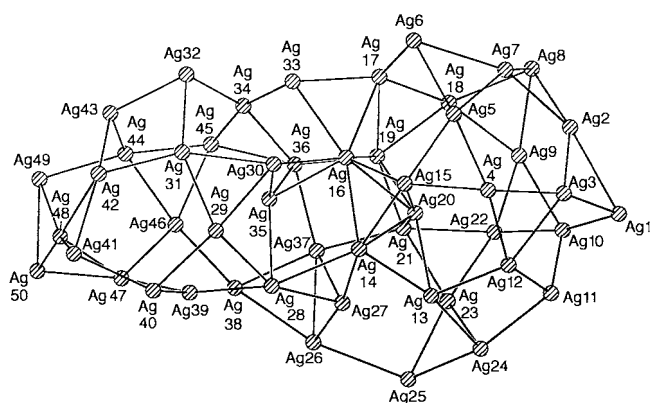
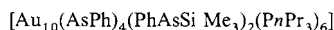
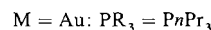
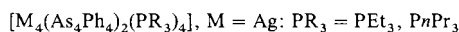


Abb. 5. Metallatomgerüst von **3** in der gleichen Orientierung wie in Abb. 4. Ag-Ag-Abstände bis 330 pm sind durch Striche gekennzeichnet [14].

Bei weiterer Verringerung der relativen Konzentration des Silylphosphans ($n = 0.1$) kristallisieren aus der dunkelroten Lösung nach wenigen Tagen farblose Plättchen von $[\text{Ag}(\text{PnPr}_3)\text{Cl}]_4$. Hierbei handelt es sich um einen tetrameren Chlorphosphansilber-Komplex mit Heterocubanstruktur. Beispiele für diesen Strukturtyp gibt es auch mit anderen tertiären Phosphanen.^[11]

NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen **1–3** konnten wegen der geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden. In den IR-Spektren von **1–3** treten die für Phenylgruppen charakteristischen Oberschwingungen ($1800\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) und die für aromatische C-H-Bindungen charakteristischen Valenzschwingungen bei 3050 cm^{-1} auf. Die aliphatischen C-H-Bindungen der PnPr_3 -Liganden führen zu Banden bei $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. P-H-Schwingungsbanden sind in den Spektren nicht zu erkennen.

Untersuchungen zur Reaktion von AgCl und $[(\text{PMe}_3)\text{AuCl}]$ mit der zu $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ homologen Arsenverbindung $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ zeigten, daß auf dem hier beschriebenen Weg auch die Synthese arsinidenverbrückter Silber- und Goldcluster möglich ist. Bisher konnten die in Schema 3 zusammengestellten Verbindungen isoliert und strukturell aufgeklärt werden.^[12]



Schema 3. Arsinidenverbrückte Silber- und Goldcluster, die analog zu den Clustern **1–3** hergestellt werden konnten.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 0.43 g (3 mmol) AgCl und 0.59 mL (3 mmol) PnPr_3 in 75 mL Heptan wurden bei Raumtemperatur 0.43 mL (1.15 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ gegeben, woraufhin sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach 30 min wurde auf ein Drittel des Volumens eingengt. Rote, sehr dünne Plättchen von **1** bildeten sich bei -24°C nach mehreren Wochen neben hellrotem Pulver (Ausbeute: 52%).

2, 3: 0.42 g (2.93 mmol) AgCl wurden in 25 mL Pentan mit 0.23 mL (1.17 mmol) PnPr_3 suspendiert. Nach 2 h gab man zu der weißen Suspension 0.33 mL (1.17 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$, woraufhin sich die Lösung binnen weniger Minuten von gelb über orange nach dunkelrot verfärbte. Bei -28°C kristallisierten nach wenigen Tagen aus dieser Lösung dunkelrote Nadeln von **2**. Kristalle der Verbindung **3** bildeten sich bei 2°C (Ausbeute: **2**: 60%, **3**: 46%).

Eingegangen am 19. August 1996 [Z 9466]

Stichworte: Brückenliganden • Cluster • P-Liganden • Silber

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277–1296; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1364–1367 bzw. **1993**, *32*, 1303–1305; D. Fenske, J.-C. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254–257 bzw. **1993**, *32*, 238–242.
- [2] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257–261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242–245.
- [3] D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311–1312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1290–1292.
- [4] A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1360–1368.
- [5] J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1681.
- [6] V. G. Albano, L. Grossi, G. Longoni, M. Monari, S. Mulley, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5708–5713.
- [7] C. E. Briant, R. G. Smith, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 586–588.
- [8] F. Calderazzo, G. Pampaloni, U. Englert, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 45–57.
- [9] B. K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2224–2226; B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 943–945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 897–900; B. K. Teo, M. Hong, H. Zhang, D. Huang, X. Shi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 204–206; B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2083–2091; B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4329–4331; R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1755; B. K. Teo, H. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 445–447.
- [10] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-IPDS (MoK_α -Strahlung); Datensammlung und -verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). **1:** triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); Gitterkonstanten (213 K): $a = 16.499(3)$, $b = 18.254(4)$, $c = 19.136(3)$ Å, $\alpha = 62.49(1)^\circ$, $\beta = 73.45(1)^\circ$, $\gamma = 78.12(2)^\circ$, $V = 4881(2)$ Å³; $Z = 1$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 19.55\text{ cm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 51.0^\circ$; 53 435 gemessene Reflexe, davon 14 128 unabhängig; max. Restelektronendichte $1.54\text{ e}^- \text{Å}^{-3}$; 616 Parameter (Ag, P, Si und C der Phenylgruppen anisotrop, der $n\text{Pr}$ -Gruppen isotrop; Lage der H-Atome für idealisierte Positionen berechnet); $R_1 = 0.053$. **2:** triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); Gitterkonstanten (200 K): $a = 19.920(5)$, $b = 22.478(8)$, $c = 24.422(11)$ Å, $\alpha = 84.03(2)^\circ$, $\beta = 70.10(2)^\circ$, $\gamma = 64.73(2)^\circ$, $V = 9287(6)$ Å³; $Z = 1$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 25.34\text{ cm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$; 42 711 gemessene Reflexe, davon 22 942 unabhängig; max. Restelektronendichte $1.40\text{ e}^- \text{Å}^{-3}$; 714 Parameter (Ag, P und Cl anisotrop, Si und C isotrop; die Lagen von Ag23 und Cl sind halbbesetzt; die Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert (C-C 1.39 Å, C-C-C 120°); die Propylgruppen sind stark fehlgeordnet, ein Teil der C-Atome konnte nicht lokalisiert oder nur mit verringerter Besetzungszahl verfeinert werden; die Positionen der H-Atome der Phenylgruppen wurden berechnet); $R_1 = 0.124$. **3:** triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); Gitterkonstanten (160 K): $a = 21.777(6)$, $b = 27.219(7)$, $c = 31.207(10)$ Å, $\alpha = 87.52(3)^\circ$, $\beta = 85.82(2)^\circ$, $\gamma = 79.75(3)^\circ$; $V = 18 146(14)$ Å³; $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 28.63\text{ cm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$; 69 085 gemessene Reflexe, davon 43 315 unabhängig; max. Restelektronendichte $1.24\text{ e}^- \text{Å}^{-3}$; 1576 Parameter (Ag, P und Cl anisotrop, C isotrop; die Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert (C-C 1.39 Å, C-C-C 120°); die Propylgruppen sind teilweise fehlgeordnet; die Positionen der H-Atome der

Phenylgruppen wurden berechnet; ein Molekül **3** kristallisiert mit 1.5 Pentanmolekülen in der asymmetrischen Einheit); $R_1 = 0.124$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405276, -405277 und -405778 angefordert werden.

- [11] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3382–3388; B. K. Teo, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2467–2474; M. R. Churchill, J. D. Donahue, F. J. Rotella, *ibid.* **1976**, *15*, 2752–2758.
- [12] D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 45.
- [13] Wichtigste Ag–Ag–Abstände in **2** in pm (± 0.4 pm): Ag1–Ag2 279.5, Ag1–Ag7 299.4, Ag1–Ag8 311.6, Ag2–Ag3 288.9, Ag2–Ag4 323.1, Ag2–Ag5 289.7, Ag3–Ag4 289.5, Ag3–Ag9 279.5, Ag3–Ag10 290.1, Ag4–Ag5 283.2, Ag4–Ag12 285.5, Ag5–Ag6 275.8, Ag5–Ag14 299.0, Ag6–Ag7 288.7, Ag6–Ag14 287.8, Ag6–Ag15 275.8, Ag7–Ag8 319.4, Ag8–Ag9 279.2, Ag8–Ag17 310.1, Ag10–Ag11 287.7, Ag10–Ag19 292.7, Ag11–Ag12 291.4, Ag11–Ag19 296.9, Ag11–Ag20 297.0, Ag12–Ag13 294.2, Ag13–Ag20 298.4, Ag13–Ag14 299.1, Ag13–Ag21 281.8, Ag13–Ag23 321.4, Ag14–Ag21 296.4, Ag15–Ag16 296.6, Ag15–Ag22 281.7, Ag15–Ag23 316.9, Ag16–Ag18 288.7, Ag16–Ag17 290.3, Ag16–Ag20' 287.4, Ag17–Ag18 308.7, Ag18–Ag19 293.3, Ag18–Ag21' 292.1, Ag19–Ag22' 326.7, Ag20–Ag16' 287.9, Ag20–Ag22' 323.4, Ag20–Ag23 318.4, Ag21–Ag22 289.8.
- [14] Wichtigste Ag–Ag–Abstände in **3** in pm (± 1.4 pm): Ag1–Ag2 320.0, Ag1–Ag3 294.3, Ag1–Ag10 294.3, Ag2–Ag3 280.0, Ag2–Ag7 280.6, Ag2–Ag8 311.2, Ag3–Ag4 287.4, Ag3–Ag12 291.5, Ag4–Ag5 287.1, Ag4–Ag12 298.3, Ag4–Ag15 293.5, Ag5–Ag6 287.7, Ag5–Ag7 276.9, Ag5–Ag15 273.6, Ag6–Ag7 312.3, Ag6–Ag17 286.9, Ag7–Ag8 287.7, Ag8–Ag9 297.1, Ag8–Ag18 291.0, Ag9–Ag10 280.0, Ag9–Ag18 282.1, Ag9–Ag22 298.5, Ag10–Ag11 281.3, Ag10–Ag22 290.6, Ag11–Ag12 305.8, Ag11–Ag24 290.9, Ag12–Ag13 293.5, Ag13–Ag14 280.4, Ag13–Ag20 307.8, Ag13–Ag24 292.8, Ag13–Ag27 330.1, Ag14–Ag15 278.8, Ag14–Ag16 312.7, Ag14–Ag20 293.0, Ag14–Ag27 289.4, Ag14–Ag28 309.0, Ag15–Ag16 289.9, Ag15–Ag20 324.9, Ag16–Ag17 306.5, Ag16–Ag20 300.3, Ag16–Ag30 293.9, Ag16–Ag33 301.1, Ag16–Ag35 303.3, Ag17–Ag18 283.1, Ag17–Ag19 302.9, Ag17–Ag33 287.7, Ag18–Ag19 285.9, Ag19–Ag20 288.3, Ag19–Ag21 280.1, Ag19–Ag36 287.5, Ag20–Ag21 329.1, Ag21–Ag22 295.4, Ag21–Ag23 281.5, Ag21–Ag37 288.2, Ag22–Ag23 290.0, Ag23–Ag24 289.4, Ag23–Ag25 283.9, Ag24–Ag25 307.4, Ag25–Ag26 328.5, Ag26–Ag27 288.4, Ag26–Ag37 293.7, Ag26–Ag38 304.9, Ag27–Ag28 285.6, Ag27–Ag37 318.7, Ag28–Ag29 283.9, Ag28–Ag35 321.7, Ag28–Ag39 301.8, Ag29–Ag30 282.4, Ag29–Ag31 283.9, Ag30–Ag31 305.2, Ag30–Ag35 319.2, Ag31–Ag32 298.6, Ag31–Ag42 282.3, Ag32–Ag34 285.5, Ag32–Ag43 393.4, Ag33–Ag34 280.6, Ag34–Ag36 283.2, Ag34–Ag45 289.6, Ag35–Ag36 317.0, Ag36–Ag37 287.9, Ag36–Ag45 293.4, Ag37–Ag38 288.3, Ag38–Ag39 298.3, Ag39–Ag40 295.2, Ag39–Ag47 297.5, Ag40–Ag41 282.3, Ag41–Ag42 284.5, Ag41–Ag48 279.5, Ag42–Ag43 291.1, Ag42–Ag48 298.2, Ag43–Ag44 278.6, Ag44–Ag45 291.9, Ag44–Ag46 280.8, Ag44–Ag49 292.3, Ag45–Ag46 288.7, Ag46–Ag47 282.8, Ag47–Ag48 292.3, Ag47–Ag50 290.4, Ag48–Ag49 305.6, Ag45–Ag50 299.0, Ag49–Ag50 297.8.

Synthese und Struktur von sowie Bindungsverhältnisse in $[(\text{HgPrBu})_4]_3^{**}$

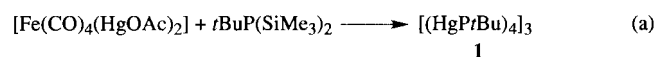
Reinhart Ahlrichs,* Malte von Arnim,
Jan Eisenmann und Dieter Fenske*

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphankomplexe von Übergangsmetallchloriden reagieren mit silylierten Phosphanen unter Abspaltung von SiMe_3Cl und Bildung phosphanido- sowie phosphinidenverbrückter Metallcluster.^[1] In den letzten Jahren konnten wir zeigen, daß bei der Umsetzung von ZnCl_2 oder CdCl_2 mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ in Gegenwart von PR_3 phosphanidoverbrückte Mehrkernkomplexe

$[\text{M}_4(\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$) gebildet werden.^[2] Bei der Reaktion von Quecksilberchlorid mit $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von PR_3 ($\text{R} = \text{Ph, } t\text{Bu}$) läßt sich dagegen nur die Bildung von elementarem Quecksilber und organosubstituierten Oligophosphorverbindungen beobachten.

Weniger stark oxidierend als Quecksilberchlorid wirken Quecksilber-Eisentetracarbonyl-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$ ($\text{X} = \text{Hal, OAc}$).^[3] Setzt man das Acetylderivat mit einem Äquivalent $t\text{BuP}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol um, so wachsen binnen 24 h in der orangegelben Reaktionslösung orangefarbene Nadeln der Zusammensetzung $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ [Gl. (a)].



Im IR-Spektrum von **1** findet man die charakteristischen Banden der PrBu -Liganden. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Eine Aufnahme von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren war daher nicht möglich. Hinweise auf die Bildung von anderen Oligomeren haben wir nicht finden können. In der Gasphase ist **1** offenbar nicht stabil: Im Massenspektrum beobachtet man nur Bruchstücke des Molekülions. Oberhalb von 200°C zersetzt sich **1** unter Bildung von Hg und $(\text{PrBu})_3$.

1 kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ und kann nach der Röntgenstrukturanalyse^[4] als Trimer aus $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheiten beschrieben werden. Innerhalb der $(\text{HgP})_4$ -Ringe liegen die Hg–P-Bindungslängen zwischen 242.0(4) und 244.8(4) pm, und die Quecksilberatome werden nahezu linear von jeweils zwei PrBu -Liganden koordiniert (Abb. 1). Die Bindungswinkel an den Phosphoratomen weichen nur wenig von 90° ab. Damit liegen die Quecksilberatome etwa auf den Kantenmitten eines von vier P-Atomen gebildeten Vierecks. Anders als bei der von Gäde und Weiss^[5] synthetisierten Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$, für die wegen der Nichtlinearität der Mn–Hg–Mn-Anordnung (157.2°) und der sehr kurzen Hg–Hg-Abstände (289 pm) sekundäre attraktive d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Hg^{II} -Atomen postuliert werden, liegen in **1** die Hg–Hg-Abstände innerhalb der $(\text{HgP})_4$ -Ringe zwischen 333.0(1) und 356.4(1) pm. Attraktive d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen können daher keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur haben.

Abbildung 2 verdeutlicht, wie sich drei Moleküle $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ im Kristall zum $[(\text{HgPrBu})_4]_3$ -Trimer zusammenlagern. Als Folge der Kristallsymmetrie weist dieses C_{3h} -Symmetrie auf, und es liegt ein trigonales Prisma aus sechs Quecksilberatomen ($\text{HgI} - \text{HgIE}$) vor. Die in den Abbildungen 1 und 2 zwischen den Quecksilberatomen eingezeichneten gestrichelten Linien dienen nur der Verdeutlichung der Koordinationsverhältnisse und sollen keine Bindungen darstellen. Ebenso wie in den $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheiten liegen im Trimer nur sehr schwache Hg–Hg-Wechselwirkungen vor.

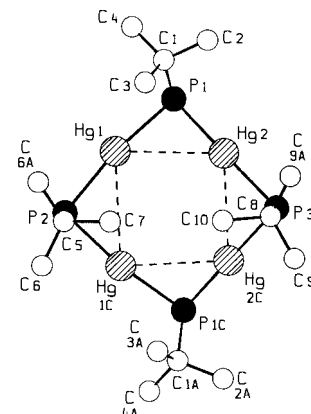


Abb. 1. Struktur einer $(\text{HgPrBu})_4$ -Einheit in **1**. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Hg1–P1 242.2(4), Hg1–P2 244.8(4), Hg2–P1 242.0(4), Hg2–P3 242.4(4), Hg1–Hg1C 356.4(1), Hg2–Hg2C 333.0(1), Hg1–Hg2 341.6(1); P1–Hg1–P2 170.8(2), P1–Hg2–P3 174.8(2), Hg1–P1–Hg2 89.7(2), Hg1–P2–Hg1C 93.4(2), Hg2–P3–Hg2C 86.8(2).

[*] Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dr. M. von Arnim
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.43, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/696324
E-mail: ramail@ichim3.chemie.uni-karlsruhe.de
Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. Eisenmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921
E-mail: dehnen@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) unterstützt.