

thanolösung); Kristallabmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.2$  mm; Diffraktometer und Datensammlung: STOE-IPDS ( $-80^\circ\text{C}$ ), Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 29.961(6)$ ,  $b = 21.534(4)$ ,  $c = 38.827(8)$  Å,  $\beta = 92.21(3)^\circ$ ,  $V = 25032(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.128$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 13092$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.753$  Mg m<sup>-3</sup>,  $M_r = 6604.99$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-92)[12]. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome, bis auf einige sehr stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (SHELXL-93)[13]. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch idealisiert positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Wegen starker Fehlernordnungen wurde bei der Lösungsmittelstruktur auf die Berechnung der Wasserstoffpositionen verzichtet. 107065 gemessene Reflexe, 38400 unabhängig,  $R(\text{int}) = 0.0659$ , 38368 zur Verfeinerung von 3795 Parametern benutzt. Die Triflat-Ionen und die Lösungsmittelmoleküle weisen z. T. mehrfache Lagefehlernordnungen auf, die erfolgreich als Splitlagen aufgelöst werden konnten, dabei wurden geometrische Restraints (Planarität, chemisch äquivalente 1,2-/1,3-Abstände, Minimalabstände), sowie ADP-Restraints (Bindungsrigidität, Ähnlichkeit und Isotropie) verwendet.  $\text{O}_5\text{SCF}_3$ -Ionen: Bindungslängenannäherung für S-O (1.42 Å), S-C (1.82 Å) und C-F (1.32 Å). Bei fehlgeordneten Triflationen wurden die Auslenkungsparameter der Fluor- und Sauerstoffatome der zugehörigen Splitlage jeweils für sich über Constraints gleichgesetzt. Nitromethan: Bindungslängenannäherung für N-C- und N-O-Abstände (1.55 bzw. 1.20 Å); Benzol: Verfeinerung als variable metrische Gruppen;  $n$ -Hexan: Bindungslängenannäherung für C-C-Abstände (1.54 Å). Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Gewichtungsschema:  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0939 P)^2 + 172.5727 P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $R1 = 0.0732$  ( $F > 4\sigma$ ) und  $wR2 = 0.2146$  (alle Daten),  $\text{GOF} (F^2 = S) = 1.106$ , max./min. ResteElektronendichte + 2.34/-1.25 e Å<sup>-3</sup>, ( $R1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|$ ),  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$ ,  $\text{GOF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$ , mit  $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100391“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

[13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, **1993**, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen.

[14] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394; D. P. Funeriu, Y.-B. He, H.-J. Bister, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 673.

[15] Zu Heterostrang-Helicaten mit fünffach koordinierten Cu<sup>II</sup>-Ionen siehe B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397.

## Neue Kupfertellurid-Cluster durch photoinduzierte Tellurolat-Tellurid-Umwandlung\*\*

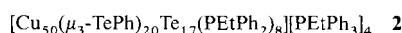
John F. Corrigan und Dieter Fenske\*

Das rege Interesse an Metallselenolat- und Metalltellurolat-Komplexen<sup>[1]</sup> ist zum Teil auf ihre potentielle Nutzbarkeit als Einkomponenten-Vorstufen (single-source precursor) für halbleitende binäre oder ternäre Phasen zurückzuführen.<sup>[2]</sup> Homoleptische Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{ER})_2]$  ( $\text{M}$  = Metall,  $\text{E}$  = Chalkogen) lassen sich unter  $\text{ER}_2$ -Eliminierung zersetzen, was zur Bildung des entsprechenden binären Festkörpers „ME“ führt.<sup>[3a]</sup> Studien hierzu wurden unter Verwendung von Chalkogenolatkomplexen von Metallen aus Gruppe 12 durchgeführt.<sup>[3]</sup> In jüngster Zeit konzentrieren sich die Untersuchungen zudem auf analoge Lanthanoidkomplexe,<sup>[4]</sup> Komplexe der frühen Übergangsmetalle<sup>[5]</sup> und Hauptgruppenmetallkomplexe.<sup>[6]</sup>

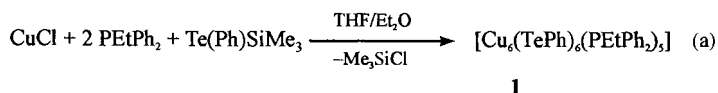
[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. F. Corrigan  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/661921  
E-mail: john@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Gemeinschaft (HCM-Programm) unterstützt. J. F. C. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Trotz des Anstiegs der Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sind Strukturuntersuchungen, die detaillierten Aufschluß über den Ablauf des Molekül  $\rightarrow$  Festkörper-Übergangs geben, selten. Arnold et al. beschrieben die durch Lewis-Base induzierte Umwandlung von Selenolaten und Tellurolaten der frühen Übergangsmetalle zu selenid- bzw. telluridhaltigen Molekülen als den ersten Schritt der Bildung ausgedehnter Festkörper aus molekularen Edukten.<sup>[5]</sup> Piers et al. berichteten ausführlich über die reversible Eliminierung von Dialkyltelluran aus Decamethylscandocentellurolat, was zur Entstehung des dimeren Telluridkomplexes  $[(\text{Cp}^*\text{Sc}_2)_2(\mu\text{-Te})]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) führt.<sup>[7]</sup> Wir beginnen nun, dieses Reaktionsverhalten für die Synthese großer Metalltellurid-Clusterkomplexe zu nutzen. Hier berichten wir über die  $\text{TePh}_2$ -Eliminierung aus dem phosphanstabilisierten Kupfer(I)-tellurolat-Komplex **1** und die damit einhergehende Kondensation zum gemischten Tellurid/Tellurolat-Cluster **2**.



Unter Zugabe von Phosphan im Überschuß läßt sich  $\text{CuCl}$  leicht in Diethylether lösen. Gibt man zu einer solchen Lösung von  $\text{CuCl}:\text{PEtPh}_2$  (1:2) in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  das Silyl-haltige Tellurolat  $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ , so entsteht eine gelbe, homogene Lösung. Nach Übersichten mit  $n$ -Heptan erhält man gelbe Kristalle von **1** [Gl. (a)] in hohen Ausbeuten (80–88 %).<sup>[8]</sup> In der Mole-



külstruktur von **1**<sup>[9]</sup> (Abb. 1) ist eine nichtbindende, oktaedrische Anordnung von Tellurolatliganden ( $\text{Te} \cdots \text{Te}$ : 4.035(1)–4.576(1) Å) zu erkennen. Mit Ausnahme von  $\text{Te}_3$ , das zwei Kupfer-Tellur-Bindungen bildet, verbrückt jeder der Liganden drei Kupferatome. Die  $\mu\text{-TePh-Cu}$ -Abstände (im Durchschnitt 2.560(1) Å) sind deutlich kleiner als die  $\text{Te-Cu}$ -Distanzen bei den  $\mu_3$ -verbrückenden Liganden (2.577(1)–2.700(1), im Durchschnitt 2.652(4) Å). Vier der Kupferatome haben eine tetraedri-

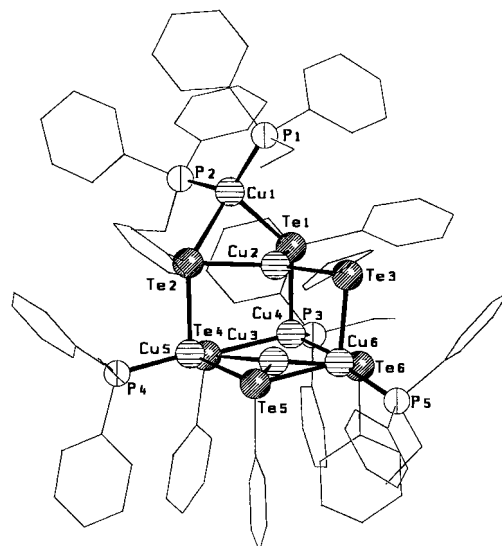


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen und Winkel werden im Text diskutiert. Te-Atome werden als dunkle Kugeln und Cu-Atome mit horizontaler Schraffur dargestellt.

sche Koordinationssphäre, die sie entweder durch die Bindung an drei Telluratome und ein Phosphoratom (Cu4-Cu6) oder durch die Ausbildung zweier Cu-Te- und zweier Cu-P-Bindungen (Cu1) erreichen. Cu2 und Cu3 koordinieren an zwei einander gegenüberliegende Deltaederflächen des  $\text{Te}_6$ -Oktaeders (maximale Abweichung von der  $\text{Te}_3$ -Fläche: 0.22 Å; Winkelsumme: 357.8–360.0°). Den Metallzentren kann die Oxidationsstufe I ( $d^{10}$ ) zugeordnet werden. Daraus läßt sich eine Clustervalenzelektronenzahl von 98 oder 88 ableiten, je nachdem, ob man die  $\mu_3$ -TePh-Liganden als 5e- oder 3e-Donoren zählt. Der Cluster **1** ähnelt dem homoleptischen, sechskernigen Kupferselenolat-Komplex  $[\text{Cu}_6\{\text{Se}(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_6]$ , von dem kürzlich berichtet wurde.<sup>[10]</sup> In diesem befinden sich die Kupferatome an den Flächen eines  $\text{Se}_6$ -Antiprismas.

Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von **1** treten keine Signale auf, und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Raumtemperatur) zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = -10.3$ . Lösungen von **1** sind leuchtend gelb. Sie weisen eine starke Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 72000$ ) und eine schwächere bei  $\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 13500$ ) auf. Die  $d^{10}$ -Konfiguration am Kupfer und die großen Extinktionskoeffizienten deuten auf einen „Charge-transfer“-artigen Prozeß hin; für die energiereichere Bande können jedoch auch Übergänge innerhalb der Liganden nicht ausgeschlossen werden. Läßt man die Lösungen am Tageslicht stehen, findet eine allmähliche Farbvertiefung bis hin zu Braun statt. Nach vier Tagen sind die Absorptionssignale bei 287 und 397 nm nicht mehr zu beobachten. Wird Verbindung **1** in Benzol gelöst, so kristallisieren im Verlauf einiger Tage braune Plättchen des Salzes **2**, das den gemischten Tellurid/Tellurolat-Cluster  $[\text{Cu}_{50}(\mu_3\text{-TePh})_{20}\text{Te}_{17}(\text{PETPh}_2)_8]^{4-}$  und das Kation  $[\text{PETPh}_3]^+$  enthält, das aus dem ursprünglich gebundenen Phosphan gebildet worden ist (Ausbeute: 50%).<sup>[8]</sup> Im Unterschied hierzu zeigen Lösungen von **1** in Benzol, die vor Licht geschützt werden, auch nach einigen Wochen bei Raumtemperatur keine Anzeichen für eine Farbvertiefung. Eine Ansicht des Clusterkerns wird in Abbildung 2 gemäß der Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse wiedergegeben.<sup>[9]</sup> Obgleich die plättchenförmigen Kristalle nur schwach streuen, was die Intensität und Qualität der Daten nachteilig beeinflusst, können alle Kohlenstoffatome in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden. Davon ausgenommen sind nur die an die Atome P11 und P12 der fehlgeordneten Gegenionen  $[\text{PETPh}_3]^+$  gebundenen C-Atome.<sup>[9]</sup> Die Anordnung der Telluridliganden ist das auffallende Strukturmerkmal des Clusterkerns: Die Moleküle enthalten eine

„obere“ und eine „untere“ Schicht aus  $\mu_3$ -TePh-Liganden (Te1-Te10 bzw. Te11-Te20), sowie eine „zentrale“ Telluridschicht (Te21-Te30). Zwischen diesen Schichten sind die 50 Kupferatome und die verbleibenden sieben Telluridliganden angeordnet. Nimmt man für die Kupferzentren die Oxidationsstufe I an, so machen 20 TePh<sup>-</sup>- und 17 Te<sup>2-</sup>-Liganden die Anwesenheit von vier Phosphoniumionen pro asymmetrischer Einheit notwendig. Der Cluster in **2** ist diamagnetisch, was sich mit obiger Betrachtung deckt. Das stöchiometrische Cu:Te-Verhältnis in **2** steht im Gegensatz zu den nichtstöchiometrischen Verhältnissen, die man in eher sphärisch aufgebauten, dichter gepackten Cu-Te-Clustern vorfindet;<sup>[11]</sup> es stimmt allerdings mit Beobachtungen an verwandten, großen Ag/Te/TePh-Clustern überein.<sup>[12]</sup>

Die 20 Phenyltellurolatliganden binden jeweils an drei Kupferatome (Te-Cu: 2.525(4)–2.969(4) Å). Zusammen mit den acht  $\text{PETPh}_2$ -Liganden schirmen sie den inneren Cu–Te-Kern effektiv ab. Die Telluridliganden, welche die mittlere  $\text{Te}_{10}$ -Schicht bilden, fungieren als  $\mu_6$ - oder  $\mu_7$ -Brücken zwischen den Kupferatomen, an die sie im Abstand von 2.521(4) bis 2.983(4) Å binden. Die sieben übrigen  $\text{Te}^{2-}$ -Liganden (Te-Cu: 2.561(3)–3.142(4) Å) wirken  $\mu_6$ -,  $\mu_7$ - oder  $\mu_8$ -verbrückend. Durch ein  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 688$  konnte  $\text{TePh}_2$  in den Reaktionslösungen nachgewiesen werden, was das Vorliegen von Telluridliganden in **2** erklärt.<sup>[13]</sup> Arnold et al. berichteten kürzlich über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung der gemischten Tellurid/Tellurolat-Cluster  $[\text{Ln}_5\text{Te}_3\{\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_9]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ), die bei der Zersetzung homoleptischer Metalltellurolat-Vorstufen und gleichzeitiger Bildung von  $\text{Te}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  entstehen.<sup>[14]</sup>

Die Cu···Cu-Abstände in **2** (2.463(5)–3.022(5) Å) lassen sich mit der Oxidationsstufe I der Kupferzentren vereinbaren;<sup>[14]</sup> ihre Koordinationssphären variieren zwischen (verzerrt) trigonal-planar und tetraedisch. Obgleich dem Cluster **2** und dem binären Festkörper  $\text{Cu}_2\text{Te}$ <sup>[15]</sup> ein schichtartiger Aufbau gemeinsam ist, gibt es aufgrund des Auftretens von Ditellurideinheiten ( $\text{Te}_2^{2-}$ ) und formalen Cu–Cu-Bindungen in  $\text{Cu}_2\text{Te}$  nur wenig Ähnlichkeiten in diesen beiden Verbindungen. Es ist bisher nicht gelungen, Zwischenstufen bei der Bildung von **2** aus **1** zu isolieren. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Lösungen, aus denen **2** kristallisiert, erkennt man jedoch breite Signale zwischen  $\delta = +2$  und  $-12$ , was auf die Gegenwart weiterer Cluster hinweist. Einblicke in den Reaktionsweg bietet nun die Isolierung und strukturelle Charakterisierung<sup>[9]</sup> des zwölkernigen, gemischten Tellurid/Tellurolat-Komplexes **3**.<sup>[8]</sup> Dieser ist das

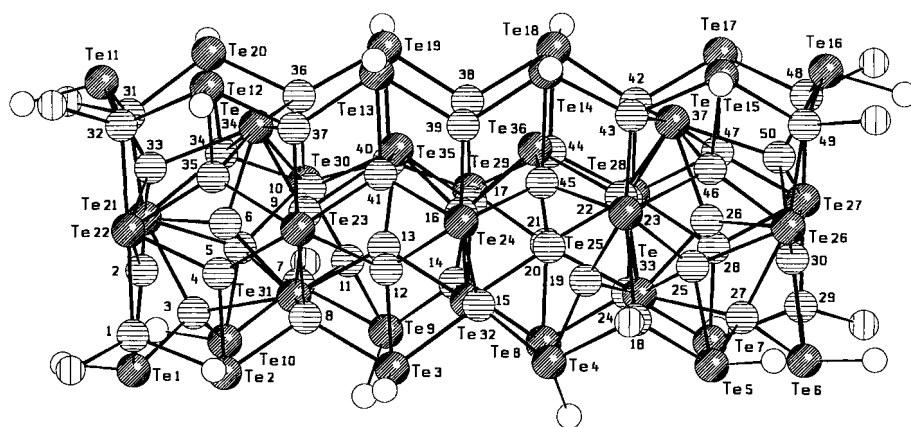
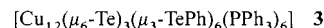


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen und Winkel werden im Text diskutiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Abbildung von C-Atomen (mit Ausnahme der *ipso*-C-Atome an den Tellurolatliganden) verzichtet.



einzige kristalline Produkt (Ausbeute: 40%) einer der Synthese von **1** analogen Reaktion, wird jedoch unter Verwendung von  $\text{PPh}_3$  als Liganden und bei Tageslicht erhalten (Abb. 3). Ähnlich wie das Anion von **2** besteht dieser Cluster aus zwei Tellurolatschichten und einer zentralen Telluridschicht. Die zwölf Cu-Atome binden entweder etwas oberhalb (Cu11, Cu41) oder innerhalb (Cu21, Cu31) der Deltaederflächen an das nichtbindende Tellurgefüge. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige, aber chemisch äquivalente Moleküle, die auf kristallographischen dreizähligen Achsen zu lie-

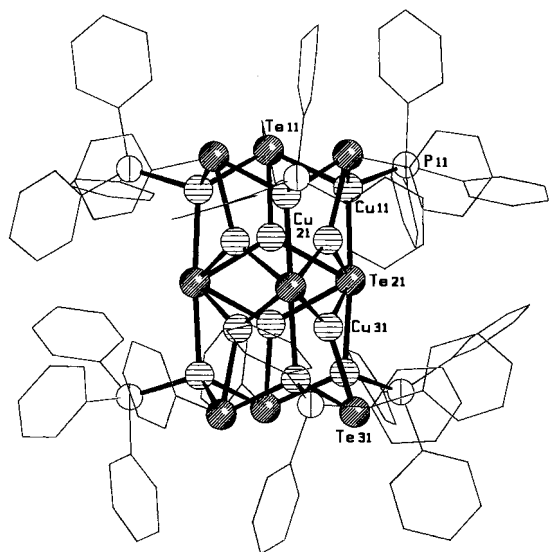


Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall (Molekül **1**). Ausgewählte Atomabstände [Å]: TePh–Cu 2.603(2)–2.645(2);  $\mu_6$ -TePh–Cu: 2.610(2)–2.731(2); Cu···Cu 2.557(2)–2.675(2).

gen kommen.<sup>[9]</sup> Das Te<sub>9</sub>-Polyeder wird von zwei Te<sub>6</sub>-Oktaedern gebildet, die über eine gemeinsame Fläche aus drei Telluridliganden verknüpft sind. Somit läßt es sich in einfacher Weise als Kondensationsprodukt zweier (TePh)<sub>6</sub>-Einheiten von **1** betrachten.

Wir untersuchen derzeit die allgemeine Anwendbarkeit photolytischer Methoden für die Synthese großer Metall/Chalkogenid/Chalkogenolat-Cluster und -Nanopartikel.

Eingegangen am 5. Februar 1997 [Z 10077]

**Stichworte:** Cluster · Kupfer · Tellur · Photolyse

- [1] J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 353.
- [2] a) W. Hirpo, S. Dhinra, A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1597; b) A. R. Strzelecki, P. A. Timinski, B. A. Helsel, P. A. Bianconi, *ibid.* **1992**, 114, 3159; c) H. B. Singh, N. Sudha, *Polyhedron* **1996**, 15, 745, zit. Lit.
- [3] a) D. S. Margolis, R. W. Pitman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 799; b) M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7200; c) M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 638.
- [4] a) D. R. Cary, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1791; b) D. R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 84501; c) M. Berardini, J. Emge, J. G. Brennan, *ibid.* **1993**, 115, 8501; d) D. R. Cary, G. E. Ball, J. Arnold, *ibid.* **1995**, 117, 3492.
- [5] a) C. P. Gerlach, V. Christou, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2758; b) V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6240.
- [6] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8214.
- [7] a) W. E. Piers, D. J. Parks, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1994**, 13, 4547; b) W. E. Piers, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1993**, 12, 4723.
- [8] Elementaranalyse: berechneter Wert (gefundener Wert): [Cu<sub>6</sub>(TePh)<sub>6</sub>(P(Ph)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] **1**, C<sub>106</sub>H<sub>105</sub>P<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>, C 47.50 (47.44)%, H 3.95 (3.83). [Cu<sub>50</sub>(TePh)<sub>30</sub>Te<sub>17</sub>(P(Ph)<sub>2</sub>)<sub>14</sub>][P(Ph)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> **2**, C<sub>312</sub>H<sub>306</sub>P<sub>12</sub>Cu<sub>50</sub>Te<sub>37</sub>, C 30.42 (30.45), H 2.45 (2.42), P 3.02 (2.80)%. [Cu<sub>12</sub>(Te)<sub>9</sub>(TePh)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]**1.5**(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) **3**, C<sub>153</sub>H<sub>129</sub>P<sub>6</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub>, C 45.21 (44.61), H 3.20 (3.15).
- [9] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); Datensammlung und Verfeinerung: C<sub>106</sub>H<sub>105</sub>P<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> **1** bei 193 K: gelbes Polyeder, 0.40 × 0.30 × 0.23 mm,  $M = 2680.6$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 17.981(4)$ ,  $b = 23.891(5)$ ,  $c = 23.735(5)$  Å,  $\beta = 90.39^\circ$ ,  $V = 10145(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.755$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 30.51$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ , 41 727 gemessene Reflexe, davon 18 291 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0433$ ) und 15 469 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_o)$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  mit SHELXTL verfeinert. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrekturen versehen. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden als Substituenten der entsprechenden C-Atomen berechnet (1108 Parameter).  $R = 0.0461$  ( $wR_2 = 0.1124$ ), GOF = 1.111. Maximale Restelektronendichte =  $2.37$  e Å<sup>-3</sup>.

– [C<sub>232</sub>H<sub>220</sub>P<sub>8</sub>Cu<sub>50</sub>Te<sub>37</sub>][C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>P<sub>4</sub>] · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 200 K: braunes Plättchen, 0.22 × 0.22 × 0.02 mm,  $M = 12475.6$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 35.986(4)$ ,  $b = 19.955(2)$ ,  $c = 57.004(8)$  Å,  $\beta = 106.83(1)^\circ$ ,  $V = 38181(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.115$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 54.39$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 40.0^\circ$ , 101 160 gemessene Reflexe, davon 35 173 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.1083$ ) und 23 318 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_o)$ . Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1** jedoch wurden nur Cu-, Te- und P-Atome anisotrop verfeinert. Alle Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert, und H-Atome wurden nicht berechnet (1562 Parameter). Die [P(Ph)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-Kationen sind über Inversionszentren hinweg fehlgeordnet. P–C- und C–C-Abstände innerhalb dieser Kationen wurden mit gemeinsamen Werten verfeinert. In den Gegenionen konnten nicht alle C-Atome lokalisiert werden.  $R = 0.0777$  ( $wR_2 = 0.2102$ ), GOF = 1.11. Maximale Restelektronendichte =  $1.97$  e Å<sup>-3</sup>. – C<sub>144</sub>H<sub>120</sub>P<sub>6</sub>Cu<sub>12</sub>Te<sub>9</sub> · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 200 K: grünes, hexagonales, flaches Bruchstück, 0.27 × 0.19 × 0.04 mm,  $M = 4064.3$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 28.049(1)$ ,  $c = 71.959(4)$  Å,  $V = 49029(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.652$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 32.04$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$ , 28 704 gemessene Reflexe, davon 12 849 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0674$ ) und 9119 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_o)$ . Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1**, jedoch wurden Atome des Lösungsmittelmoleküls isotrop verfeinert (1034 Parameter).  $R = 0.0598$  ( $wR_2 = 0.1667$ ), GOF = 1.036. Maximale Restelektronendichte =  $1.70$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100373“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/33 6033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [10] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmann, M. Anthamatten, P. Glaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1011.
- [11] a) J.-C. Steck, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 238; b) J. F. Corrigan, S. Balter, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 729.
- [12] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943.
- [13] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 943.
- [14] A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10 686.
- [15] H. Nowotny, *Metallforschung* **1946**, 1, 40.

## Difluorvinyliden, F<sub>2</sub>C=C:\*\*

Jürgen Breidung, Hans Bürger,\* Carsten Kötting, Rodion Kopitzky, Wolfram Sander,\* Michael Senzlober, Walter Thiel\* und Helge Willner\*

Vinylidene R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C: lagern sich so schnell in die um 35–45 kcal mol<sup>-1</sup> stabileren Alkine R<sup>1</sup>C≡CR<sup>2</sup> um, daß ihr direkter Nachweis nur in wenigen Fällen gelungen ist. So konnten aus der Schwingungsprogression in den Photoelektronen(PE)-Spektren der Anionen H<sub>2</sub>CC<sup>-</sup>[<sup>1,2</sup>] und FHCC<sup>-</sup>[<sup>3</sup>] in der Gasphase

- [\*] Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. M. Senzlober  
Anorganische Chemie, FB 9, Universität-Gesamthochschule  
D-42097 Wuppertal  
Telefax: Int. + 202/439 2901  
E-mail: buerger1@wr3.uni-wuppertal.de
- Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. C. Kötting  
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität  
D-44780 Bochum  
Telefax: Int. + 234/709 4353  
E-mail: sander@neon.orch.ruhr-uni-bochum.de
- Prof. Dr. W. Thiel, Dr. J. Breidung  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8057 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/361 9895  
E-mail: thiel@oci.unizh.ch
- Prof. Dr. H. Willner, Dr. R. Kopitzky  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-30167 Hannover  
Telefax: Int. + 511/762 3006  
E-mail: willner@mbox.acci.uni-hannover.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.