

Kristallabmessungen $0.7 \times 0.5 \times 0.2$ mm; $2.2 < \theta < 22.7^\circ$; 11120 gesammelte Reflexe, davon 5612 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.071$); Verfeinerung von 536 Parametern mit 288 Restraints, max. Restelektronendichte 3.856 e^{-3} Å $^{-3}$, $R_1 = 0.065$ (für $F > 2\sigma(F)$) und $wR_2 = 0.184$ (alle Daten). Eine Fehlordnung einer Cyclohexylgruppe (C31–C36) wurde an zwei Positionen mit den Besetzungen 0.6/0.4 unter Verwendung von ADP- und Distanz-Restraints anisotrop verfeinert. Die Restelektronendichte von 3.856 e^{-3} Å $^{-3}$ wurde als Sauerstoffatom verfeinert, aber die Ergebnisse zeigen, daß nur eine teilweise Besetzung möglich wäre. Um die Struktur von **6** zu bestätigen, wurde die Geometrie von **6'**, eine leicht vereinfachte Variante von **6** (die iPr_2N -Gruppen und die CH_3 -Gruppen am Siliciumatom wurden durch Wasserstoffatome ersetzt), optimiert.^[24] Die Werte für die prinzipiellen Strukturparameter stimmen in den wesentlichen Aspekten gut mit den durch die Kristallstrukturanalyse von **6** gefundenen überein.

- [13] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Simonet, A. Ghanimi, H. B. Stegmann, J. H. Teles, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2833–2836.
- [14] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [15] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968–969.
- [16] Übersichtsartikel zu viergliedrigen Vier-π-Elektronen-Phosphorylen: a) G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 282–293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 271–281; b) L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2779–2782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2618–2621.
- [17] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
- [18] Ein $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet wurde beschrieben: H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2242–2244.
- [19] a) G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358–1359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246–1247; b) V. Piquet, A. Baceiredo, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1757–1764; c) R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785–10786; d) M. Sanchez, R. Réau, C. Marsden, M. Regitz, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 173–178.
- [20] Eine ähnliche Cycloisomerisierung wurde schon postuliert: E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 103–104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 90–91.
- [21] Berechnungen sagten voraus, daß unkomplexierte Spezies des Typs **5** wesentlich energiereicher sind als die cyclischen Isomere des Typs **7**: N. J. Fitzpatrick, D. F. Brougham, P. J. Groarke, M. T. Nguyen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 969–978.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [23] SHELXL – Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [24] Die Geometrie von **6'** wurde auf dem B3PW91-Niveau mit dem Programm Gaussian 98^[25] unter Verwendung von CEP-Pseudopotentialen und assoziierten Split-valence-31G-Basisätzen optimiert.^[26] Dabei handelt es sich um einen „Small-core“-Ansatz für das Mo-Atom, bei dem 16 Elektronen explizit behandelt werden (die in den 4s-, 4p-, 4d- und 5s-Orbitalen). Zu den Phosphor- und Molybdän-Atomen wurden Polarisationsfunktionen addiert.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, M. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [26] T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555, zit. Lit.

[Pt₁₉(CO)₂₁(NO)]³⁻ und [Pt₃₈(CO)₄₄]²⁻: Biegung einer Nitrosylgruppe durch intramolekulare Elektronenübertragung als Zwischenschritt bei der Bildung eines kubisch dichtest gepackten Platincarbonylclusters aus einem Polydecker**

Alessandro Ceriotti,* Norberto Masciocchi,*
Piero Macchi und Giuliano Longoni

In memoriam Paolo Chini

Vielkernige Carbonylmetallcluster (high-nuclearity carbonyl clusters, HNCCs) werden oft als ausgezeichnete Modellsysteme angesehen, anhand derer man Vorgänge, wie die Chemisorption und die katalytische Aktivität, die für kleine Metallpartikel von Bedeutung sind, untersuchen kann. Diese Vorgänge sind in hohem Maß von der lokalen Struktur der aktiven Stellen (exponierte Flächen, Oberflächendefekte, Knicke, Stufen) abhängig.^[1] Zwar wurden in HNCCs einige Arten von Metallpackungen angetroffen, doch ist über Skelettmwandlungen, Kristallkeimbildungsvorgänge und die Aktivierung durch Liganden immer noch wenig bekannt.^[2, 3] Vor einigen Jahren berichteten wir über die Herstellung und die Aufklärung der Kristallstruktur von **1**, dessen Hauptachse idealisiert fünfzählige Symmetrie aufweist.^[4] Damals wurde aus der Reaktion von **1** mit protischen Säuren auch **2** isoliert, doch machte die schlechte Qualität der Kristalle von **2**, welche im Laufe der Jahre erhalten wurden, alle Versuche zunichte, seine Struktur vollständig aufzuklären. Das einzige, was herausgefunden wurde, ist, daß es sich um einen kubisch dichtest gepackten Pt₃₈-Clusterkern handelt.^[5] Infolgedessen konnte die Zahl der Kationen und Carbonylliganden nur aus Elementaranalysen^[5] und theoretischen Erwartungen abgeschätzt werden.^[6]

Die außerordentliche Redoxneigung von **1** und **2**, auf die elektrochemische und spektroelektrochemische Untersu-

[*] Prof. A. Ceriotti

Dipartimento di Chimica Inorganica
Metallorganica e Analitica e Centro CNR
Università di Milano
via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+39) 02-2362748
E-mail: ceriotti@csmtbo.mi.cnr.it

Prof. N. Masciocchi

Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche
Università dell'Insubria, sede di Como
via Lucini, I-22100 Como (Italien)
Fax: (+39) 02-70635288
E-mail: norbert@csmtbo.mi.cnr.it

Dr. P. Macchi

Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemia
Inorganica, Metallorganica e Analitica e Centro CNR
Università di Milano, Milano (Italien)

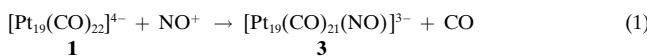
Prof. G. Longoni

Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica
Università di Bologna (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST (Cofin98), von der Universität Mailand (Projekt „Interplay of Metal-Metal and Metal-Ligand Interactions in Carbonylcluster Growth“) sowie vom CNR unterstützt. Wir danken Dr. D. M. Proserpio für hilfreiche Diskussionen.

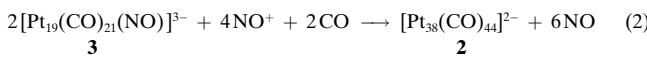
chungen hinwiesen,^[5b, 7] veranlaßte uns dazu, die Chemie von **1** erneut zu untersuchen, um dessen Verhalten als Elektronenschwamm gegenüber koordinierten Nicht-CO-Liganden zu bestimmen. Wir hatten außerdem das Ziel, den Kristallbildungsprozeß besser zu verstehen, der von einem Kern mit fünfzähliger Symmetrie (**1**) zu einem kubisch dichtest gepackten Kern (**2**) führt. Wir berichten hier über die Herstellung und Molekülstruktur des neuartigen HNCCs $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{NO})]^{3-}$ **3**. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird ebenfalls über eine neue Synthese und die vollständige strukturelle Charakterisierung von **2** berichtet, welche die genaue stereochemische Anordnung aller Carbonylliganden beinhaltet.

Verbindung **3** wurde durch kontrollierte Zugabe eines Äquivalents NOBF_4 zu einer Lösung von **1** in Acetonitril bei Raumtemperatur und unter Stickstoff erhalten [Gl. (1)]. Gleichung (1) scheint offenbar die Substitution eines Carbonyl- durch einen Nitrosylliganden darzustellen. Doch **1** und **3**



können, wie wir zeigen werden, nicht als isoelektronisch angesehen werden, da letztere Verbindung zwei Clustervalenzelektronen (CVEs) weniger hat als erstere. Das IR-Spektrum von **3** in Acetonitril zeigt Absorptionsspektren, die endständigen ($2025\text{s}, 1965\text{w} \text{ cm}^{-1}$) und kantenverbrückenden Carbonylgruppen (1817 cm^{-1}) sowie gebogenen Nitrosylliganden ($1617\text{w} \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden; die letztere Absorption wird eindeutig auch dann beobachtet, wenn Kristalle von $[\text{PPh}_4]_3\mathbf{3}$ in THF gelöst werden.

Eine weitere allmähliche Zugabe von zwei Äquivalenten NOBF_4 zu **3** in Acetonitril führt, abhängig von der umgebenden Atmosphäre, zu unterschiedlichen Produkten. So führt die Reaktion von **3** mit NO^+ in einer CO-Atmosphäre selektiv zu **2**, das als kaum lösliches quartäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz ausfällt [Gl. (2)].



3

Aus der Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt sich, daß **1** bequem direkt in **2** umgewandelt werden kann, indem man unter einer CO-Atmosphäre drei Äquivalente NOBF_4 zu **1** gibt. Verbindung **2** zeigt in THF zwei scharfe IR-Banden ($2056\text{s}, 1807\text{m} \text{ cm}^{-1}$). Dagegen wurde bei der IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre die zusätzliche Bildung bisher nicht charakterisierter oxidierte Spezies festgestellt, welche keine metallgebundenen Nitrosylgruppen enthalten.

Die Molekülstruktur von **3** wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall seines PPh_4^+ -Salzes erhalten. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige (aber einander sehr ähnliche) Anionen.^[8] Wie in der Ausgangsverbindung **1** enthält jedes Anion einen Pt_{19} -Metallkern, der aus der Verschmelzung dreier pentagonaler Bipyramiden entlang einer gemeinsamen Achse erhalten wurde, was zu einer $\text{Pt-Pt}_5\text{-Pt-Pt}_5\text{-Pt-Pt}_5\text{-Pt}$ -Anordnung mit idealisierter D_{5h} -Symmetrie führt (Abbildung 1). Elf endständige und zehn kantenverbrückende Carbonylgruppen

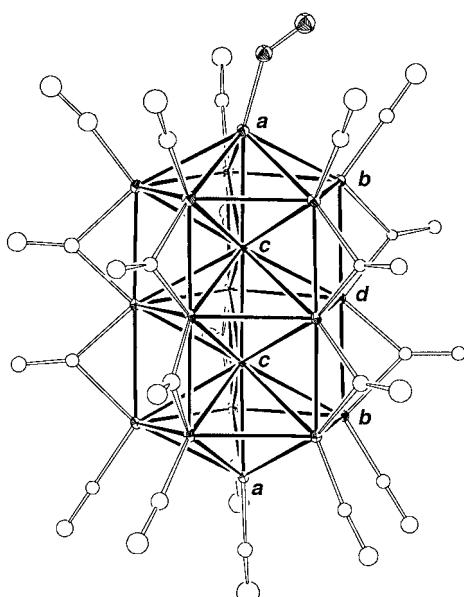


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **3**, das den nichtverbrückenden Nitrosylliganden an einem apikalen Pt-Atom zeigt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Durchschnittliche Pt···Pt-Abstände [Å] (Werte von **1** in Klammern): $a-b$ ($20 \times$) 2.74 (2.75), $a-c$ ($4 \times$) 2.66 (2.68), $b-c$ ($20 \times$) 2.79 (2.81), $b-d$ ($20 \times$) 2.72 (2.72), $c-d$ ($20 \times$) 2.79 (2.80), $c-c$ ($2 \times$) 2.64 (2.64), $b-b$ ($20 \times$) 2.86 (2.87), $d-d$ ($10 \times$) 2.87 (2.90); weitere Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-N 1.79(2)–1.82(2), N-O 1.14(2)–1.15(2), C-O_{endständig} 1.16 (Mittelwert), C-O_{kantenverbrückend} 1.21 (Mittelwert); Pt-N-O 142(1)–150(2).

sowie eine endständig gebundene Nitrosylgruppe umgeben den Metallkern, und das Konnektivitätsmuster von **1** wird völlig aufrechterhalten, vernachlässigt man die C/N-Angaben. Da sich die Geometrien von Metallkern und Ligand in den beiden unabhängigen Baueinheiten von **3** gut miteinander vergleichen lassen und die Durchschnittswerte der acht chemisch verschiedenen Sätze von Intermetallabständen der Ausgangsverbindung **1** (innerhalb von 0.03 Å) miteinander übereinstimmen (siehe Legende zu Abbildung 1), läßt sich die ursprüngliche, bei **1** durchgeführte detaillierte Diskussion der Art der verschiedenen Metall-Metall-Wechselwirkungen auch auf **3** anwenden.

Die selektive Koordination des NO-Fragmentes an ein apikales Pt-Atom läßt sich leicht anhand der Pt-N-O-Winkel (142(2) und 150(2)°) erkennen; die Werte der M-C-O-Winkel aller anderen endständigen Liganden liegen im Bereich von 172(2) bis 179(2)°.^[9] Die M-N-O-Winkel von gebogenen σ-gebundenen Nitrosylliganden liegen typischerweise zwischen 120 und 160°.^[10] Die solchermaßen festgestellte Verbiegung weist darauf hin, daß die Nitrosylgruppe in **3** σ-gebunden ist und sich formal wie ein Ein-Elektron-Donor verhält. Offensichtlich trat über eine intramolekulare Redoxreaktion eine Umverteilung der CVEs (von 238 in **1** auf 236 in **3**) auf, was zur Folge hat, daß sich zwei vorher über den Metalcluster delokalisierte Elektronen nun am NO-Liganden befinden. Es scheint daher, daß das vielseitige NO-Fragment dadurch, daß es linear oder gebogen ist, isostrukturelle Cluster mit einer unterschiedlichen Zahl von CVEs wie diejenigen, die bei der elektrochemischen Oxidation von **1** auftreten, stabilisieren kann.^[7]

Die zu **3** führende intramolekulare Redoxreaktion wurde mit semiempirischen Extended-Hückel(EH)-MO-Metho-

den (CACAO^[11]) anhand der Wechselwirkung eines $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}]^{3-}$ -Fragments mit idealisierter C_{5v} -Symmetrie mit einem endständig gebundenen NO-Liganden berechnet. Diesen Berechnungen zufolge ist die Stabilisierungsenergie, die aus der $\pi^*(\text{NO})\text{-d}_{xz},\text{d}_{z^2}$ -Wechselwirkung im gebogenen Zustand erhalten wird, größer als die der destabilisierenden $\sigma(\text{NO})\text{-d}_z$ -Überlappung.^[12] Darüber hinaus zeigt ein Walsh-Diagramm ein Minimum der EH-Gesamtenergie, wenn sich der Pt-N-O Winkel 140° nähert, was mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Daß diese Berechnung zumindest qualitativ verlässlich ist, wurde durch die Computerberechnung der entsprechenden Diagramme der einkernigen Verbindungen $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{NO})]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $\text{R} = \text{Et}$ ^[13] und $\text{M} = \text{Co}$, $\text{R} = \text{Me}$ ^[14]) mit einem linearen bzw. einem gebogenen Nitrosylganden und des hier relevanteren $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{CO})]^{4-}$ -Ions **1** (für das die lineare Geometrie des apikalen Carbonyls korrekt vorausgesagt wurde) gezeigt.

Die Koordination eines gebogenen NO-Liganden an elektronenreiche Metallzentren ist gut dokumentiert; basierend auf spektroskopischen Untersuchungen wurde vorgeschlagen, daß die Verbiegung von linearem metallgebundenem NO bei der Reduktion oder bei photochemischer Anregung auftritt, und man nimmt an, daß dies der NO-Aktivierung bei vielen Reaktionen vorangeht.^[15] Unseres Wissens nach ist **3** der erste strukturell charakterisierte Carbonylcluster mit einer gebogenen Nitrosylgruppe.

Die von ihrem $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Salz^[8] abgeleitete Struktur von **2** basiert auf dem bereits festgestellten kubisch dichtest gepackten Metallkern mit idealisierter O_h -Symmetrie (Abbildung 2). Die 38 Platinatome bilden ein gestutztes v_3 -Oktaeder mit nur drei chemisch unterschiedlichen Arten

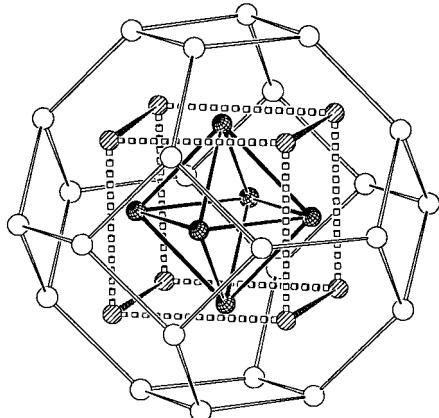


Abbildung 2. Perspektivische Darstellung des Pt_{38} -Käfigs von **2**. Das innenliegende Pt_6 -Oktaeder ist von einer O_h -symmetrischen Schale aus 32 Pt-Atome umhüllt. Leere Kreise: Wyckoff-*d*-Position, schraffierte Kreise: Wyckoff-*b*-Position, kreuzschraffierte Kreise: Wyckoff-*a*-Position. Durchschnittliche $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstände [\AA]: *a-a* ($12 \times$) 2.881(5), *a-b* ($24 \times$) 2.784(28), *a-d* ($24 \times$) 2.859(37), *b-d* ($48 \times$) 2.848(31), *d-d* ($24 \times$) 2.844(23). Die Mittelwerte x_{av} und die Standardabweichungen σ (in Klammern) chemisch äquivalenter Wechselwirkungen wurden nach $x_{av} = 1/n\sum x_i$ bzw. $\sigma_{n-1}^2 = 1/(n-1)\sum(x_i - x_{av})^2$ berechnet.

von Metallatomen: 6 in *a*-, 8 in *b*- und 24 in *d*-Wyckoff-Positionen (in der Punktgruppe O_h). Zusätzlich trägt dieser Cluster 32 endständige Carbonylgruppen (eine an jedem an der Oberfläche befindlichen Atom (*b* und *d*) und 12

kantenverbrückende CO-Liganden (zwei an entgegengesetzten Seiten der sechs quadratischen Flächen aus *d*-Atomen); die idealisierte Gesamtsymmetrie wird somit auf D_{2d} erniedrigt (Abbildung 3). Während die $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstände im Be-

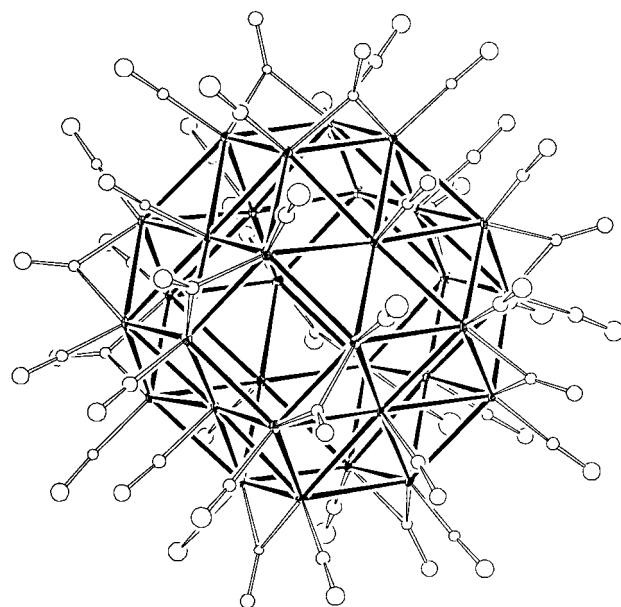


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **2**. Zur Vereinfachung wurde der innenliegende Pt_6 -Oktaeder nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit; Abstände [\AA]: $\text{C-O}_{\text{endständig}}$ 1.15 (Mittelwert), $\text{C-O}_{\text{Brücke}}$ 1.22 (Mittelwert).

reich 2.749(1)–2.919(1) \AA liegen, beobachtet man bei dem vollständig umhüllten Pt_6 -Oktaeder eine viel einheitlichere Verteilung (2.803(1)–2.818(1) \AA), die nicht von der weniger symmetrischen Umgebung in Mitleidenschaft gezogen wird, welche die Platinatome der Oberfläche bilden. Diese lassen sich in zwei Sätze aufteilen: 1) sechs Zentren leicht konkaver (durchschnittliche Abweichung ca. 0.07 \AA) Sechsecke und 2) 24 peripherie *d*-Atome, deren Carbonyl-verbrückte Kanten kürzere $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Abstände (durchschnittlich 2.814 \AA) aufweisen als die nichtverbrückten (durchschnittlich 2.859 \AA). Die Analyse der Bindungslängen und der Geometrie der Carbonylgruppen wie auch die Herstellungsmethode, die zur Anwendung kam, schließen die Anwesenheit von Hydridliganden innerhalb des Clusters oder nahe an seiner Oberfläche aus.

Doch ist eine kleine Zahl dicht gepackter HNCCs mit vollständig umhüllten Gruppen von Metallatomen bekannt, z.B. $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$,^[5a,b] $[\text{H}_{6-n}\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{n-}$ ($n = 4$ –6),^[16] $[\text{Ni}_{36+x}\text{Pt}_4(\text{CO})_{45+x}]^{6-}$ ($x = 0, 1$),^[17] $[\text{H}_x\text{Rh}_{28}\text{N}_4(\text{CO})_{41}]^{4-}$ ($x = 0$ oder 2)^[18] und $[\text{H}_{12}\text{Pd}_{28}\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{27}(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_3)]^{12-}$.^[19] Da diese Verbindungen auch als Elektronenschwämmen interessant sind,^[16b] besteht die Hoffnung, daß sich deren Zahl aufgrund der seit kurzem bestehenden Verfügbarkeit von CCD-Flächen-Detektoren schnell vergrößert. Innerhalb dieser Klasse ist Verbindung **2** die mit dem größten homometallischen Kern, der ausschließlich durch Carbonylliganden stabilisiert wird, und darüber hinaus auch die mit dem kleinsten Polyeder, bei dem ein innerer Oktaeder vollständig von einer

zweiten Schale von Metallatomen umgeben ist. Sie ähnelt in dieser Hinsicht den wohlbekannten Verbindungen $[H_xRh_{13}(CO)_{24}]^{(5-x)-}$ ($x = 1-3$)^[20] und **1**, welche ein bzw. zwei Metallatome einschließen.^[21]

Derzeit bemühen wir uns, den Kondensationsprozeß von **1** zu **2**, die Reaktivität des gebogenen NO-Liganden und das Redoxverhalten von **3** aufzuklären.

Experimentelles

[PPh₃]₃-3: Eine Lösung von NOBF₄ (10 mg, 0.086 mmol) in Acetonitril (5 mL) wurde in kleinen Portionen zu einer Lösung von [NBu₄]₄**1** (460 mg, 0.087 mmol) in Acetonitril (15 mL) gegeben. Die entstehende Mischung wurde ungefähr 1 h gerührt, währenddessen die Reaktion IR-spektroskopische verfolgt wurde. Das feste Produkt wurde durch Zugabe einer Lösung von PPh₃Cl (500 mg) in Isopropanol (40 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Isopropanol (20 mL) gewaschen und aus Acetonitril (20 mL) und Diisopropylether (50 mL) umkristallisiert, wobei 230 mg [PPh₃]₃**3** (48% Ausbeute bezogen auf Pt) erhalten wurden. Elementaranalyse (%): ber.: C 20.90, H 1.13, N 0.26; gef.: C 21.00, H 1.05, N 0.20.

[N(PPh₃)₂]₂-2: [N(PPh₃)₂]₂**1** (1.94 g, 0.3 mmol) wurde unter CO in Acetonitril (40 mL) gelöst. Eine Lösung von NOBF₄ (105 mg, 0.9 mmol) in Acetonitril (5 mL) wurde langsam zugegeben und die Mischung 4 h gerührt. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, mit Acetonitril (10 mL) gewaschen und aus THF (20 mL) und Cyclohexan (60 mL) umkristallisiert, wobei 580 mg [N(PPh₃)₂]₂**2** (40% Ausbeute bezogen auf Pt) erhalten wurden. Elementaranalyse (%): ber.: C 14.32, H 0.62, N 0.29; gef.: C 14.10, H 0.75, N 0.25.

Eingegangen am 23. Juni 1999 [Z 13617]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3724–3727

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Clusterverbindungen • Nitrosylverbindungen • Platin

- [1] *Catalytic Chemistry* (Hrsg.: B. C. Gates), Wiley, New York, **1992**; *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] A. Ceriotti, R. Della Pergola, L. Garlaschelli in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Vol. 18 (Hrsg.: L. J. De Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 41.
- [3] G. Longoni, M. C. Iapalucci in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 91.
- [4] D. M. Waschecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6110.
- [5] a) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 37, zit. Lit.; b) J. D. Roth, G. J. Lewis, L. K. Safford, X. Jiang, L. F. Dahl, M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6159; c) D. M. Waschecheck, Dissertation, University of Wisconsin-Madison, **1980**.
- [6] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1352.
- [7] Verbindung **1** unterliegt beispielsweise zwei Paaren eng beieinanderliegender Ein-Elektronen-Reduktionen und einem Paar eng beieinanderliegender Ein-Elektronen-Oxidationen: „Chains, Clusters, Inclusion Compounds, Paramagnetic Labels, and Organic Rings“: P. Zanello in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: P. Zanello), Elsevier, **1994**, S. 163, zit. Lit.
- [8] a) Kristallstrukturdaten von $[PPh_3]_3[Pt_{19}(CO)_{21}(NO)]$ ($[PPh_3]_3\text{-}3$): triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 19.928(3)$, $b = 23.685(4)$, $c = 24.058(4)$ Å, $\alpha = 113.63(1)$, $\beta = 90.21(1)$, $\gamma = 102.78(1)$ °, $V = 10.091(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.517$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 263.3$ cm⁻¹[8e]. b) Kristallstrukturdaten von $[N(PPh_3)_2]_2[Pt_{38}(CO)_{44}]$ ($[N(PPh_3)_2]_2\text{-}2$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 32.768(2)$, $b = 14.110(2)$, $c = 36.459(2)$ Å, $\beta = 105.80(1)$ °, $V = 16.220(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.98$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 327.2$ cm⁻¹[8e]. c) Graphitmonochromatisierte MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Experimentelle Vorgehensweise (Werte von $[N(PPh_3)_2]_2\text{-}2$ in Klammern): An einem Kristall der
- ungefährigen Abmessungen $0.10 \times 0.15 \times 0.25$ mm ($0.05 \times 0.10 \times 0.15$ mm), der in der Luft aufgesetzt, aber während der Datensammlung durch einen kühlenden N₂-Strom geschützt wurde, wurden bei 193 K (173 K) auf einem Bruker-SMART-Diffraktometer, das mit einem CCD-Flächen-Detektor ausgerüstet war, 140702 (37301) Reflexe mit $\theta < 30.5^\circ$ (26.0°) aufgenommen. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten korrigiert (empirische Absorptionskorrekturen mit SADABS: G. M. Sheldrick, unveröffentlicht). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for Structural Refinement*, Universität Göttingen, **1997**) mit 53926 (14000) unabhängigen Reflexen verfeinert. Den Pt- und P-Atomen wurden anisotrope Abweichungsparameter zugeordnet. Die endgültigen Gütekoeffizienten betragen $R = 0.050$ (0.056) und $R_w = 0.086$ (0.163); $\Delta\rho_{\text{max}} = 3.0$ (4.3) e Å⁻³ liegt nahe an den Pt-Atomen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127446 (**3**) und CCDC-127447 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Daß Pt-N-O-Winkel dieser Art keine experimentelle Artefakte sind, liegt in der ausgeprägten Ähnlichkeit der geometrischen Parameter begründet, die aus den beiden kristallographisch unabhängigen Anionen abgeleitet wurden. Zusätzlich lässt sich eine partielle Fehlordnung des NO-Fragments an den gegenüberliegenden apikalen Platinatomen feststellen (leichte Verbiegung ihrer nichtverbrückenden, endständigen Carbynylliganden: $161(2)$ – $163(2)$ °); daher sind die im Text angegebenen Pt-N-O-Winkel notwendigerweise zu groß.
- [10] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339.
- [11] C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [12] R. Hoffmann, M. M. L. Chen, M. Elian, A. R. Rossi, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2666.
- [13] M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vaciago, L. Zambonelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 583.
- [14] P. R. H. Alderman, P. G. Owston, J. M. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 668.
- [15] G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 991.
- [16] a) A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marichionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697; b) F. Demartin, F. Fabrizi de Biani, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, A. Ceriotti, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3721.
- [17] F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Macchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 531.
- [18] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1450.
- [19] J. M. Bemis, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4545.
- [20] $x = 1$: G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 519; $x = 2$: V. G. Albano, G. Ciani, S. Martinengo, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 978; R. Bau, M. H. Drabnis, L. Garlaschelli, W. T. Klooster, Z. Xie, T. F. Koetzle, S. Martinengo, *Science* **1997**, *275*, 1099; $x = 3$: V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 859.
- [21] Allerdings ist der Pt₁₉-Metallatomkäfig nicht mit einer Translationssymmetrie in Einklang.