

an Co1 und Co2 aufspaltet. Diese Befunde weisen auf eine bei Neunkernclustern oft zu beobachtende rasche Gerüstumlagerung hin^[4].

Röntgenstrukturanalytisch^[3] findet man für den Heteroatom-Zehnkerncluster **4** ein Co_3MoAs_6 -Polyedergerüst (Abb. 2 a), das einem verzerrten Sphenocorona^[7] (Abb. 2 b) entspricht^[9]. Gegenüber dem idealen Polyeder (Abb. 2 b) weist das Gerüst von **4** (Abb. 2 a) folgende wichtige Abweichungen auf: a) Die Vierringebenen Co1, As2, Co2, As6 und Co1, As1, Co3, As6 (Winkelsumme jeweils 359.9°) sind rautenförmig verzerrt, was zu einem As-As-Diagonalabstand von 2.87 Å führt (in Abb. 2 a gestrichelt). b) Im Unterschied zum Fünfring As1, As2, As3, As4, Co1 (Winkelsumme 539.7°; maximale Abweichung von der besten Ebene 0.05 Å) ist der entsprechende Ring im Sphenocorona nicht planar (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.30 Å). c) Dem ebenfalls rautenförmig verzerrten, fast planaren Vierring Co2, As5, Co3, As6 (Winkelsumme 358.2°, Faltungswinkel 167.4°, As5-As6 2.83 Å) stehen im idealen Polyeder (Abb. 2 b) zwei gegeneinander gekippte Dreiringebenen (Faltungswinkel 159.9°) gegenüber. Die nahezu gleich langen restlichen fünf As-As-Bindungen weisen einen Mittelwert von 2.58 Å auf.

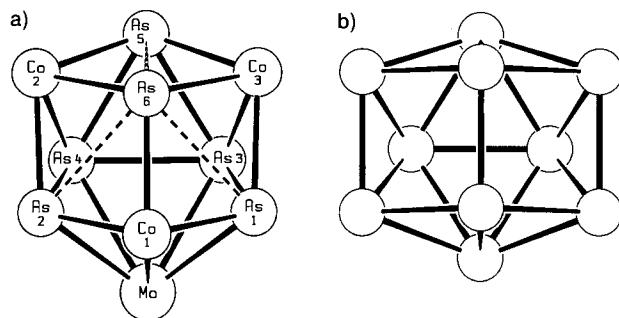


Abb. 2. a) Molekülstruktur von **4** ohne Liganden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1-Mo 2.933(3), Co1-As1 2.285(4), Co1-As2 2.286(3), Co1-As6 2.400(4), Co2-As2 2.407(4), Co2-As4 2.424(4), Co2-As5 2.315(4), Co2-As6 2.434(3), Co3-As1 2.422(4), Co3-As3 2.425(4), Co3-As5 2.309(4), Co3-As6 2.447(4), Mo-As1 2.667(3), Mo-As2 2.679(3), Mo-As3 2.714(3), Mo-As4 2.716(3), As1-As3 2.594(3), As2-As4 2.565(3), As3-As4 2.579(3), As3-As5 2.587(3), As4-As5 2.585(3), As1-As6 2.874, As2-As6 2.872, As5-As6 2.831; Co2-As5-Co3 110.1(1), Co2-As6-Co3 101.9(1), As5-Co2-As6 73.2(1), As5-Co3-As6 73.0(1), As1-Co1-As2 105.7(1), Co1-Co2-As4 115.2(1), Co1-As1-As3 115.0(1), As1-As3-As4 101.4(1), As2-As4-As3 102.4(1). b) Sphenocorona; das ideale Polyeder wurde durch Verfeinerung des Strukturmodells von **4** mit geeigneter Fixierung der Bindungslängen simuliert.

Obwohl es sich bei **4** um einen Heteroatom-Cluster handelt, ist dessen Asphärität^[10] mit 23.4% nur wenig größer als die des Sphenocoronas (18.9%^[10]), das einem M_{10} -Polyedergerüst entspräche, wie es bei Übergangsmetallclustern bislang noch nicht nachgewiesen werden konnte^[11]. **4** weist allerdings eine bemerkenswerte Strukturparallele zu Goldclustern der Zusammensetzung $[\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_7\text{X}_3]$ auf^[11, 12]. Im Innern des aus zehn Dreiecken und drei nichtebenen Vierecken bestehenden Au_{10} -Gerüsts (vgl. dazu Abb. 2) befindet sich ein interstitielles Goldatom, dem große Bedeutung für die Stabilität des peripheren Au_{10} -Gerüsts zugeschrieben wird^[11, 12]. Im Gegensatz zu den Komplexen **1**^[2], **2**^[2] und **3** weist **4**, wie ¹H-NMR-Studien^[6] zeigen, keine Moleküldynamik auf.

Experimentelles

3 [4]: Zu 81 mg (0.094 mmol) **1** [2] [300 mg (0.29 mmol) **2** [2]] gibt man eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, die durch 90 min Bestrahen (wassergekühlte 150W-Quecksilberhochdrucklampe) von 240 mg (0.091 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ in 50 mL frisch destilliertem THF hergestellt wurde. Nach 20 h Rühren bei Raum-

temperatur wird die Reaktionslösung eingeengt, mit ca. 1 g Al_2O_3 (basisch, 2% H_2O) versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säule 25 × 2.5 cm, gepackt mit Al_2O_3 /Petrolether) eluiert man mit Petrolether/Toluol (1/1) ausschließlich **3** als auberginefarbene [4] als dunkelbraune Fraktion. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhält man 47 mg (47%) **3** [260 mg (74%) **4**] in spektroskopisch reiner Form. Beim Umkristallisieren durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **3** [4] in Dichlormethan mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur bildet **3** violette, hexagonale Kristallplättchen [4] dunkelbraune bis schwarze Kristallnadeln.

Eingegangen am 21. Januar 1993 [Z 5820]

- [1] Neueste Übersichten: a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; b) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; c) T. P. Fehlner, C. E. Housecroft, R. N. Grimes in *Inorganometallic Chemistry* (Hrsg.: T. P. Fehlner), Plenum, New York, **1992**, Kapitel 2, 3, 6.
- [2] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 141–149.
- [3] a) **3** kristallisiert monoklin, $C2/c$ (15); $a = 37.654(7)$, $b = 9.459(1)$, $c = 17.016(3)$ Å, $\beta = 105.772(8)$ °, $Z = 8$, 3781 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$; $2\theta_{\text{max}} = 48$ °), davon 2805 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 316 Parameter, $R(R_w) = 0.062$ (0.061). b) **4** kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, $a = 11.609(2)$, $b = 16.948(4)$ Å, $\beta = 99.16(1)$ °, $Z = 4$, 5187 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$; $2\theta_{\text{max}} = 48$ °), davon 3369 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 267 Parameter, $R(R_w) = 0.072$ (0.077). **4** enthält pro Formeleinheit ca. 1 fehlgeordnetes Molekül CH_2Cl_2 . Ein Cl-Atom besetzt zwei verschiedene allgemeine Punktlagen (Populationsverhältnis 0.6/0.4). c) Enraf-Nonius (CAD-4), $T = 298$ K, Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHELSX-86, SHELSX-76. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57030, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397, zit. Lit.
- [5] M. E. O'Neill, K. Wade, *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 259–269.
- [6] ¹H-NMR (400 MHz): **3** (C_7D_8 , TMS ext.): δ (298 K) = 1.28 (s, 30 H); δ (190 K) = 1.30 (s, 15 H), 1.10 (s, 15 H), $T_c = 231$ K, $\Delta G_{T_c} = 46 \pm 1$ kJ mol⁻¹; **4** (C_6D_6): δ (298 K) = 1.63 (s, 30 H), 1.91 (s, 15 H). IR (CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$): **3**: 1931 (vs), 1857 (br, s), **4**: 1929 (vs), 1862 (br, s).
- [7] Das Sphenocorona (Zalgaller-Polyeder Nr. 86 [8]) hat C_{2v} -Symmetrie und besteht aus 10 Ecken (2:4:2:2), 14 Flächen (12 gleichseitige Dreiecke, 2 Quadrate) und 22 Kanten.
- [8] V. A. Zalgaller, *Seminars in Mathematics, Vol. 2 (Convex Polyhedra with Regular Faces)*, Consultants Bureau, New York, **1969**, S. 1–92.
- [9] Ausführliche Diskussion der Koordinationszahl 10 in D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**, S. 188–193.
- [10] L. A. Aslanov, V. T. Markov, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1989**, *45*, 661–671.
- [11] D. M. P. Mingos, A. S. May in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**, S. 62–70.
- [12] P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1481–1487.

Ein neuer Kohlenstoffligand; eine durch ein Re-Atom überdachte Re-C₃-Re-Kette **

Von Weiqing Weng, Atta M. Arif und J. A. Gladysz *

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

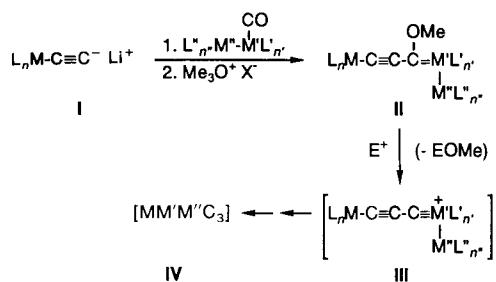
Mehrkerneige Übergangsmetallkomplexe mit elementarem Kohlenstoff C_x als Ligand konnten isoliert werden^[1–3]. Die C_x -Liganden können einzelne, in den Metallclustern eingeschlossene C-Atome bis hin zu C_1 - bis C_4 -Ketten, die zwei Metallatome als einzige Brücke verknüpfen, sein. Diese Cluster haben vielversprechende katalytische und Materialeigenschaften^[4]. Besonders die bahnbrechenden Arbeiten von Shriver et al. und Bradley zeigten, daß die hohe Reaktivität

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. W. Weng, Dr. A. M. Arif
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. + 801/581-8433

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy gefördert.

dieser Cluster auf exponierte C-Atome zurückzuführen ist^[11]. Deshalb versuchten wir, neue mehrkernige Komplexe mit chemisch zugänglichen, ungewöhnlichen C_x-Liganden zu synthetisieren.

Vor kurzem zeigten wir, daß Acetylid-Übergangsmetallkomplexe [L_nMC≡CH] zu L_nMC≡C⁻Li⁺ I lithiert werden können^[5]. Diese Komplexe I erwiesen sich als hervorragende Synthesereagentien, die mit Elektrophilen Derivate in hohen Ausbeuten bilden. Wir wollten Trimetallkomplexe mit C₃-Liganden, ein bisher unbekannter Typ von Kohlenstoffaddukt, über die Bildung von Fischer-Carbenkomplexen II aus zweikernigen Carbonylverbindungen entsprechend Schema 1 herstellen^[6]. Aus vielen Fischer-Carbenkomplexen wurden Alkoxygruppen mit Hilfe von Elektrophilen abgespalten, wobei kationische oder neutrale Carbinkomplexe entstanden^[7]. II würde durch diese Abspaltung die C₃-Komplexe III liefern, die mit dem Metallatom M'', das sich in der Nähe des elektrophilen C≡M'-Zentrums befindet, weitere Reaktionen eingehen können.

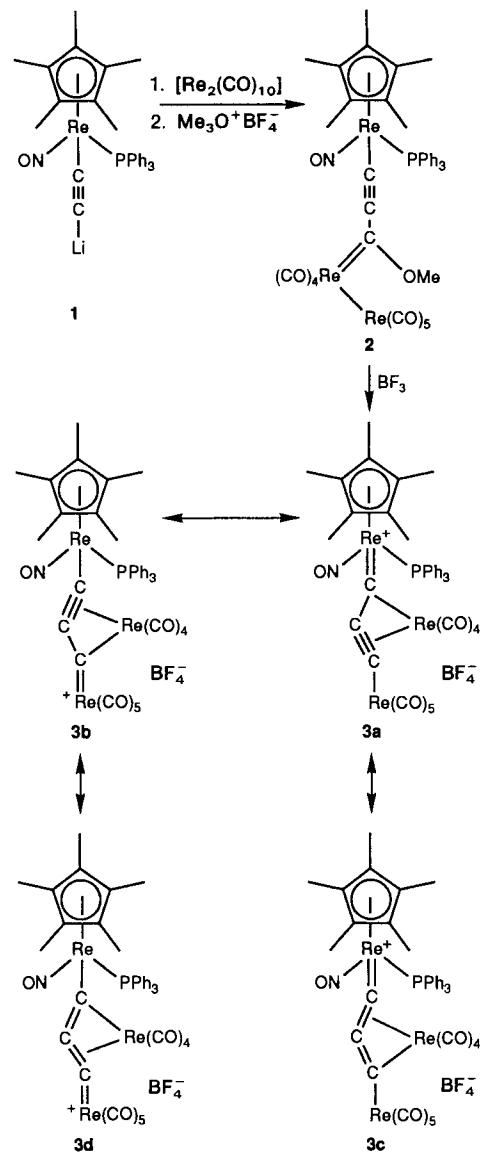


Schema 1. Geplanter Syntheseweg zu C₃-Trimetallkomplexen [MM'M''C₃].

Als Ausgangsverbindung wurde der C₂-Komplex [{Re*}-(C≡CLi)] **1** ({Re*}=(η⁵-C₅Me₅)Re(NO)(PPh₃)) eingesetzt^[5] und nacheinander mit [Re₂(CO)₁₀] und Me₃O⁺BF₄⁻ versetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man entsprechend Schema 2 den Alkinylcarben-Trirheniumkomplex *cis*-[{Re*}-(C≡C-C(OMe)=)Re(CO)₄{Re(CO)₅}]**2** in 92% Ausbeute. Komplex **2** wurde durch Mikroanalyse, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie ($\nu_{C\equiv C}$ = 2097 cm⁻¹) charakterisiert^[8].

Viele Eigenschaften von **2** ähneln denen des von Fischer et al. auf analogem Weg hergestellten Carben-Dirheniumkomplexes [RC(OR')=Re(CO)₄{Re(CO)₅}]^[9]. Daß die Substituenten an der Re=C-Bindung cisoid angeordnet sind, wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch (-50 °C/C₂D₈; δ) nachgewiesen. Das Spektrum weist ein Signal für die vier äquivalenten CO-Liganden der Re(CO)₅-Gruppe (197) und vier Signale für die restlichen CO-Liganden (201, 200, 196, 192; 1:2:1:1)^[10] auf. Das Signal für die C=Re-Einheit (240) ist jedoch nicht so stark tieffeldverschoben wie das entsprechende der Carben-Dirheniumkomplexe (318–377). Außerdem liegt das Resonanzsignal für die ≡C-Re-Einheit (203, d, J_{CP} = 14 Hz) und die ν_{NO}-Bande im IR-Spektrum (1664 cm⁻¹) zwischen den entsprechenden Werten der Acetylidkomplexe [{Re*}(C≡CR)] (98–86, d, J_{CP} = 16–18 Hz; 1629–1637 cm⁻¹) und der Vinylidenkomplexe [{Re*}(=C=CHR)]⁺BF₄⁻ (329, d, J_{CP} = 10–11 Hz; 1681–1698 cm⁻¹)^[5a]. Diese Daten weisen auf einen bedeutenden Anteil der zwitterionischen Grenzstruktur [⁺Re=C=C=C(OMe)-Re⁻] an der Struktur von **2** hin.

Fischers Carben-Dirheniumkomplexe reagieren mit Al₂X₆ zu den kationischen Carbinkomplexen [(RC≡)Re(CO)₄{Re(CO)₅}]⁺AIX₄⁻, die charakteristische ¹³C-NMR-Resonanzsignale für die C≡Re-Einheit (δ = 356) bei tiefem Feld aufweisen^[9c]. Deshalb wurde **2** mit BF₃ in ähnlicher Weise



Schema 2. Synthese von Re₃C₃-Komplexen.

umgesetzt, wobei der kationische C₃-Komplex **3** in 64% Ausbeute isoliert wurde. Die Werte der Mikroanalyse und das Molekülion im FAB-Massenspektrum stimmen mit denen des analogen Carbinkomplexes überein. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt drei Resonanzsignale für den C₃-Liganden (297.1, d, J_{CP} = 10 Hz, 146.6 s, 95.1 s), wobei das Signal bei tiefem Feld eine P-C-Kopplung aufweist, die charakteristisch für ein an eine Cyclopentadienylrheniumeinheit gebundenes Kohlenstoffatom ist.

Das in Abbildung 1 dargestellte Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **3** zeigt das neue Umlagerungsprodukt [{Re*}-(μ-η¹:η¹:η³-CCC){Re(CO)₄}Re(CO)₅]⁺BF₄⁻. Die C₃-Kette ist gewinkelt [152(4)^o], an beiden Enden an je ein Rheniumatom koordiniert und von einem dritten Rheniumatom überdeckt. Für die Bildung von **3** sind mehrere Mechanismen denkbar. Wir vermuten, daß zuerst der Komplex [{Re*}-(CCC){Re(CO)₄}Re(CO)₅]⁺BF₄⁻ mit linearem C₃-Ligand gebildet wird. Ein endständiges Kohlenstoffatom verbrückt anschließend die Re(CO)₄- und Re(CO)₅-Einheiten, und danach wandert die Re(CO)₄-Einheit zum CCC-π-System.

Die Struktur von **3** kann als eine Mischung zweier Grenzstrukturen mit Re=C-C≡C-Re-Grundgerüst (**3a, b**) betrachtet werden (Schema 2). Die Re-C- und C-C-Bindungslängen (Abb. 1) belegen, daß Struktur **3a** überwiegend vorliegt; dies stimmt mit den stärkeren Donoreigenschaften des

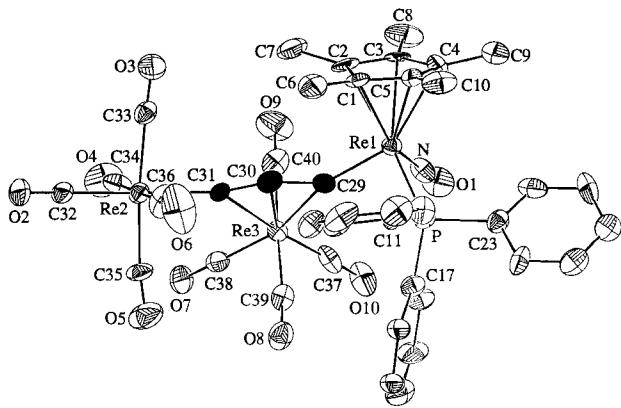


Abb. 1. Struktur des Kations von **3**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Re1-C29 1.94(3), C29-C30 1.41(6), C30-C31 1.28(5), C31-Re2 2.09(4), Re3-C29 2.24(3), Re3-C30 2.27(4), Re3-C31 2.43(4), Re1-P 2.440(9), Re1-N 1.73(3); Re1-C29-C30 140(3), C29-C30-C31 152(4), C30-C31-Re2 155(3).

Ph_3P -substituierten Rheniumatoms überein. Die $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}$ -Bindungslänge in **3** entspricht der in zwei Alkylidencyclopentadienyl-Komplexen $[\{\text{Re}\}(=\text{CRR}')]^+\text{X}^-$ ^[11]. Alternativ kann **3** auch mit einem $\text{Re}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{Re}$ -Grundgerüst (**3c, d**) formuliert werden. Allerdings setzen diese Grenzstrukturen nahezu gleich lange C-C-Bindungen voraus.

Komplex **3** ist nur entfernt mit bereits beschriebenen Verbindungen verwandt. Beispielsweise kann man **3** als einen Komplex von $[\text{Re}(\text{CO})_4]$ mit einem π -Propargylliganden, $\eta^3\text{-RC}\equiv\text{C}-\text{CR}'\text{R}''$ ^[12], oder mit der alkylidensubstituierten Variante $\eta^3\text{-RC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CR}'\text{R}''$ als Liganden^[13] betrachten, bei dem alle Substituenten am C_3 -Gerüst durch Rheniumatome ersetzt wurden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von **2** und **3** werden zur Zeit untersucht. Bemerkenswert ist, daß ihre Spektren im sichtbaren Bereich intensive Absorptionen zeigen, die bei ähnlichen Verbindungen nicht beobachtet werden können^[14]. Eine ergänzende Charakterisierung und Erweiterung des Synthesewegs von Schema 1 werden demnächst beschrieben.

Eingegangen am 4. Januar 1993 [Z 5797]

- [1] a) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 1; b) P. L. Bogdan, C. Woodcock, D. F. Shriver, *Organometallics* **1987**, *6*, 1377, zit. Lit.
- [2] Ausgewählte Literaturzitate von 1992 zu Carbodoclustern: a) C. J. Adams, M. I. Bruce, M. J. Liddell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1314; b) M. H. Chisholm, C. E. Hammond, V. J. Johnston, W. E. Streib, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7056; c) M. Akita, S. Sugimoto, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *ibid.* **1992**, *114*, 7581; d) S. W. Simerly, S. R. Wilson, J. R. Sharpley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5146.
- [3] Wichtige Literatur zu $[\text{L}_n\text{M}(\text{C})_x\text{M}'\text{L}'_n]$ -Komplexen: a) W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 318; b) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2324; c) G. Koutsantonis, J. P. Selegue, *ibid.* **1991**, *113*, 2316; d) F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *ibid.* **1991**, *113*, 8466; e) P. Binger, P. Müller, P. Philipp, B. Gabor, R. Myntott, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2209; f) P. J. Stang, R. Tykwiński, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411; g) R. Crescenzi, C. L. Sterzo, *Organometallics* **1992**, *11*, 4301.
- [4] a) Y. Izumi, T. Chihara, H. Yamazaki, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1395; b) Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1992**, *11*, 4293, zit. Lit.; c) J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165.
- [5] a) J. A. Ramsden, W. Weng, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3635; b) J. A. Ramsden, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5890.
- [6] Reaktionen mit einkernigen Carbonylkomplexen und Synthese von C_3 -Dimetallkomplexen siehe: W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824.
- [7] H. Fischer in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH, Weinheim, **1988**, Kap. 1.

[8] a) Präparative, spektroskopische, analytische und kristallographische Einzelheiten sind auf Anfrage vom Autor zu erhalten; b) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57169, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

- [9] a) E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller, D. Nöthe, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3027; b) E. O. Fischer, T. L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 648; c) E. O. Fischer, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 265.

[10] Andere *cis*-(L) $\text{Re}(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})_3\text{J}$ -Komplexe geben ähnliche ^{13}C -NMR-Signalmuster: a) W. Tam, M. Marsi, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1413; b) C. P. Casey, S. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2544.

[11] J. Kowalczyk, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 729, zit. Lit.

[12] a) V. V. Krivik, E. S. Tait, P. V. Petrovskii, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, *Mendeleev Commun.* **1991**, 103; b) C. P. Casey, T. L. Underiner, P. C. Vosejpk, J. A. Gaynor, Jr., P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10826; c) T. M. Huang, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *ibid.* **1993**, *115*, 1170.

[13] a) J. Gotzig, H. Otto, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 247; b) G. Jia, A. L. Rheingold, D. W. Mcck, *Organometallics* **1989**, *8*, 1378; c) A. K. McMullen, J. P. Selegue, J.-G. Wang, *ibid.* **1991**, *10*, 3421; d) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorrio, G. J. Leigh, C. A. McGahey, A. T. Rowley, M. Bravo, C. E. McKenna, M.-C. McKenna, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 522; e) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453; f) L. D. Field, A. V. George, G. R. Purches, I. H. M. Slip, *Organometallics* **1992**, *11*, 3019.

[14] UV/VIS [nm] ($\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$): CH_2Cl_2 : **2**, 276 sh (21000), 304 (18000), 342 sh (14000), 464 (26000); **3**, 268 sh (22000), 300 sh (16000), 344 sh (12000), 432 (11000).

Ein zweidimensionales H_2O -Netzwerk aus kantenverknüpften O_6 -Ringen in der Doppelschichtstruktur von $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Von Ki-Min Park, Reiko Kuroda und Toschitake Iwamoto*

Die Struktur von zweidimensionalem Eis, d. h. von einem zweidimensionalen Netzwerk aus H_2O -Molekülen, ist von der Verknüpfungsart der O-Atome abhängig. Die Kristallstrukturanalyse von $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **1** ergab, daß die H_2O -Moleküle ein Netzwerk aus kantenverknüpften O_6 -Ringen bilden, in dem die H_2O -Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind und jedes O-Atom drei Nachbarn hat. Dabei sind in **1** mehr H-Atome vorhanden, als für die vollständige Verknüpfung der H_2O -Moleküle notwendig wäre.

Zweidimensionale Eis-ähnliche Netzwerke sind von Hydraten mit Schichtstruktur und Hydrat-Einlagerungsverbindungen bekannt^[11]. Netzwerke mit kantenverknüpften Fünfringen bilden Hydrate mit Diolen und Aminen als Gäste^[21]: In $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[2d] liegen gefaltete, kantenverknüpfte Fünfringe vor, die von den O-Atomen der H_2O -Moleküle und denen der OH-Gruppen des Diols (Verhältnis 2:1) gebildet werden, wobei die O-Atome Koordinationszahl (CN) drei und vier (Verhältnis 2:1) haben. In dieser Verbindung sind alle H-Atome an den Wasserstoffbrückenbindungen, die dieses Netzwerk zusammenhalten, beteiligt. In $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{F} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ^[3] bilden die H_2O -Moleküle und F^- -Ionen ein zweidimensionales Netzwerk, in dem die O- und F-Atome CN = 4 aufweisen.

Ist ein Netzwerk von kantenverknüpften Sechsringen nur aus H_2O -Molekülen aufgebaut, sollten die O-Atome CN = 3 haben, so daß ein H-Atom oder ein freies Elektronenpaar an

[*] Prof. Dr. T. Iwamoto, Dr. K.-M. Park, Prof. Dr. R. Kuroda
Department of Chemistry, College of Arts and Sciences
The University of Tokyo
Komaba, Meguro, Tokyo 153 (Japan)
Telefax: Int. + 813/3485-2904