

ter, Mo α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -2 θ -Scan, Profilanpassung nach Absorptionskorrektur mit ψ -Scans. Im Falle von **2** wurde der Kristall mit einer Tieftemperaturvorrichtung von Oxford Cryosystems gekühlt (J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 105). Beide Strukturen wurden mit Schweratommethoden gelöst; alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. **2** wurde auf der Basis von F^2 mit SHELXL-92 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Gamma Test Version, Universität Göttingen, 1993) bis $wR2 = 0.2236$ für 8581 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 45^\circ$) [$R1 = 0.0895$ für 6036 beobachtete Reflexe, $F_o > 4\sigma(F)$]. **3** wurde auf der Basis von F mit SHELX-76 verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Refinement, University of Cambridge, 1976) bis $R = 0.0369$ ($R_w = 0.0409$) für 2534 beobachtete Reflexe ($2\theta \leq 45^\circ$, $F_o > 4\sigma(F)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] C. D. Garner, P. Sutton, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1949.

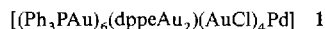
[8] In CD $_2$ Cl $_2$ erscheinen zusätzlich zu einer großen Zahl paramagnetisch verschobener Signale, von denen acht **1** zugeordnet werden können, intensitätsstarke Signale von MeLH. In CDCl $_3$ treten sehr starke Signale von MeLH auf sowie die acht Signale von **1**; diese sind sehr schwach.

[(Ph $_3$ PAu) $_6$ (dppeAu $_2$)(AuCl) $_4$ Pd], ein ikosaedrischer Au $_{12}$ -Cluster mit zentralem Pd-Atom**

Martin Laupp und Joachim Strähle*

Die Photolyse von [Ph $_3$ PAuN $_3$] führt unter reduktiver Eliminierung der Azidogruppe zur Bildung von homometallischen Goldclustern^[1, 2]. In Gegenwart von Metallcarbonylen entstehen Heterodimetallcluster [(Ph $_3$ PAu) $_x$ M(CO) $_y$] $^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$). Die Zusammensetzung der Cluster wird dabei vom Elektronenbedarf des Übergangsmetalls M bestimmt, das eine stabile Edelgaslektronenkonfiguration anstrebt. Dieser sehr einfache Zugang zu neuen Clustern hat uns veranlaßt, die Photolysereaktion auch auf andere Azidokomplexe zu übertragen. Während die Photolyse von Ag I - und Cu I -Komplexen nicht zur Bildung stabiler Cluster führt, konnten wir mit dem Azidoplatin(II)-Komplex [(dppe)Pt(N $_3$) $_2$] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) und [Co $_2$ (CO) $_8$] den Cluster [(dppe)PtCo $_2$ (CO) $_7$] darstellen und aus [(Ph $_3$ P) $_2$ Pt(N $_3$) $_2$], [Ph $_3$ PAuN $_3$] und [Ph $_3$ PAuCl] den Cluster [(Ph $_3$ PAu) $_6$ (AuCl) $_3$ Pt(CO)] erhalten^[3]. In letzterem bilden die neun Goldatome ein Gerüst, das als Ikosaeder, dem eine Dreiecksfläche fehlt, beschrieben werden kann. Das Platinatom befindet sich im Zentrum des unvollständigen Ikosaeders und weist mit seinem CO-Liganden auf die Mitte der fehlenden Ikosaederfläche.

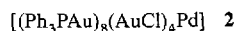
Da nur sehr wenige Gold-Palladium-Cluster bekannt sind, haben wir die analoge Cophotolyse auch mit [Ph $_3$ PAuN $_3$] und dem Azidopalladiumkomplex [(dppe)Pd(N $_3$) $_2$] durchgeführt und erhielten dabei den Cluster **1**, bei dem die zwölf Goldatome



ein vollständiges Ikosaeder bilden, in dessen Zentrum ein Palladiumatom eingebaut ist. Die Anwesenheit eines Palladiumatoms geht eindeutig aus der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse sowie dem Massenspektrum des Clusters hervor.

Die Strukturverfeinerung^[4] zeigt außerdem, daß sich das Pd-Atom im Clusterzentrum befindet.

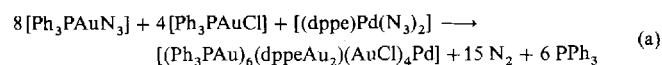
Eine vermutlich analoge Struktur wie **1** hat auch das Photolyseprodukt **2** von [(Ph $_3$ P) $_2$ Pd(N $_3$) $_2$], [Ph $_3$ PAuN $_3$] und [Ph $_3$ PAuCl]. Zwar liegt von **2** noch keine Kristallstrukturanalyse vor, doch ergibt sich die Zusammensetzung dieses Clusters aus dem Massenspektrum.



Bisher war nur ein Cluster mit einem vollständigen Au $_{12}$ -Ikosaeder mit Zentralatom bekannt, der Homometall-Goldcluster [(PhMe $_2$ PAu) $_{10}$ (AuCl) $_2$ Au] $^{3+}$ ^[5]. In diesem Cluster ist das Ikosaederzentrum von einem Au-Atom besetzt. Wir stellen nun die isoelektronischen Cluster **1** und **2** vor, die erstmals ein Heteroatom im Zentrum enthalten.

Die von Pignolet et al.^[6, 7] dargestellten Gold-Palladium-Cluster weisen Au $_6$ Pd- und Au $_8$ Pd-Gerüste auf. Die Kristallstrukturanalysen zeigen, daß in [(Ph $_3$ PAu) $_8$ Pd] $^{2+}$ ^[6] die acht Goldatome eine vom Pd-Atom zentrierte, kronenförmige Struktur bilden, während in [(Ph $_3$ PAu) $_8$ Pd(CO)] $^{2+}$ und [(Ph $_3$ PAu) $_6$ {(MeO) $_3$ PAu} $_2$ Pd{P(OMe) $_3$ }] $^{2+}$ die acht Au-Atome als hemisphärisches Ikosaederfragment angeordnet sind^[7].

Bei der photolytischen Synthese von **1** [Gl. (a)] wird zunächst eine Mischung aus [Ph $_3$ PAuN $_3$] und [(dppe)Pd(N $_3$) $_2$] mit einer



Quecksilberdampf-Hochdrucklampe 2 h bestrahlt. Nach Zugabe von [Ph $_3$ PAuCl] wird die Bestrahlung noch 1 h fortgesetzt. **1** wird nach der chromatographischen Auftrennung des Photolyseprodukts in ca. 15% Ausbeute als tiefrote, säulenförmige Kristalle isoliert, die außerhalb der Mutterlauge rasch verwittern.

Bemerkenswert ist, daß beim Clusteraufbau aus den einkernigen Einheiten der Diphosphanligand auf die Goldatome übertragen wird, obwohl die Synthese von **2** zeigt, daß der Diphosphanligand zur Stabilisierung des Clusters nicht erforderlich ist.

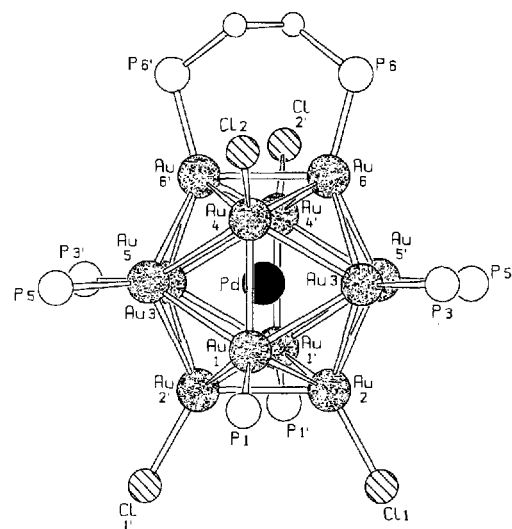


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [12] (von den Phosphanliganden wurden nur die P-Atome, im Falle von dppe zusätzlich die Ethylenbrücke gezeichnet). Wichtige Atomabstände [pm]: Au1-Au2 285.4(2), Au1-Au2' 287.3(1), Au1-Au3 289.7(2), Au1-Au4 288.9(2), Au1-Au5 291.4(1), Au2-Au2' 289.9(2), Au2-Au3 288.2(2), Au2-Au5' 293.5(2), Au3-Au4 290.2(2), Au3-Au5 290.5(1), Au3-Au6 287.4(2), Au4-Au5 287.8(1), Au4-Au6 292.0(1), Au5-Au6' 287.8(2), Pd-Au1 272.2(2), Pd-Au2 274.0(4), Pd-Au3 276.7(1), Pd-Au4 275.2(2), Pd-Au5 276.7(2), Pd-Au6 273.5(3), Au-P $_{PPh_3}$ 229.0(8)–230.5(7), Au6-P $_{dppe}$ 227.9(9), Au2-Cl1 237.5(7), Au4-Cl2 239.2(9).

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. M. Laupp
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/29-2436

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Degussa, Wolfgang, danken wir für die Überlassung von Tetrachlorogoldsäure.

Im Kristall liegt der Cluster **1** auf einer C_2 -Achse der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ ^[4]. Sie verläuft durch das Pd-Atom und das Zentrum der Ethylenbrücke des Diphosphanliganden (Abb. 1). Die Au-Au-Abstände liegen mit 285.2(2) bis 293.5(2) pm im typischen Bereich der Abstände zwischen peripheren Goldatomen, wie sie auch im Homometallcluster $[(PhMe_2PAu)_{10}(AuCl)_2Au]^{3+}$ ^[5] gefunden werden. Die Pd-Au-Abstände (272.2(2) bis 276.7(1) pm) sind dagegen deutlich kürzer und deuten auf stark bindende Wechselwirkungen hin. Sie ähneln den Au-Au-Abständen zum zentralen Goldatom im zuvor erwähnten homometallischen Au_{13} -Cluster^[5]. Nach Mingos^[8, 9] können die größeren homometallischen Goldcluster, die durch ein zentrales sowie n periphere Goldatome charakterisiert sind, entsprechend ihrer Topologie einem sphärischen Typ mit $12n + 18$ Valenzelektronen und einem abgeflachten, toroidalen Typ mit $12n + 16$ Valenzelektronen zugeordnet werden. Bei den sphärischen Clustern, deren n periphere Au-Atome näherungsweise auf einer Kugeloberfläche liegen, befinden sich $10(n + 1)$ nichtbindende Elektronen in den vollbesetzten d-Orbitalen der $n + 1$ Goldatome; $2n$ Elektronen sind für die Bindung zu den Liganden der peripheren Goldatome erforderlich. Somit verbleiben acht Elektronen für die Gerüstbindungen zwischen den Metallatomen. Sie befinden sich in vier bindenden Cluster-MOs, während bei den toroidalen Clustern sechs bindende MOs resultieren. Der Cluster **1** gehört zum Typ der sphärischen Cluster. Er ist mit ebenfalls $12n + 18 = 162$ Valenzelektronen isoelektronisch mit $[(PhMe_2PAu)_{10}(AuCl)_2Au]^{3+}$ ^[5] und verfügt über acht bindende Gerüstelektronen, die von den acht Gold(0)-Zentren des $[Au_{12}]^{4+}$ -Gerüsts zur Verfügung gestellt werden.

Experimentelles

1: 491 mg (0.8 mmol) $[(dppe)Pd(N_3)_2]$ werden zunächst mit 423 mg (0.8 mmol) $[Ph_3PAuN_3]$ in 70 mL frisch destilliertem THF 2 h unter Rühren und einem schwachen N_2 -Strom mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Anschließend gibt man zur Reaktionslösung noch 410 mg (0.8 mmol) $[Ph_3PAuCl]$ und bestrahlt noch 1 h. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 /THF (1:1) läßt sich eine rote Fraktion abtrennen. Diese wird bis zur Trockne eingengt und mit CH_2Cl_2 wieder aufgenommen. Nach Überschieben der Lösung mit Diisopropylether bilden sich innerhalb 14 Tagen bei 0 °C tiefrote, säulenförmige Kristalle von **1** in etwa 15 % Ausbeute, die vermutlich Solvatmoleküle enthalten und daher außerhalb der Mutterlauge rasch verwittern. Die Anwesenheit von Pd wird durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse nachgewiesen. FAB-MS: m/z (%): 4548.2 (15) $[M^+ - Cl]$, 4285.3 (30) $[M^+ - Cl - PPh_3]$, 4088.8 (100) $[M^+ - Cl - PPh_3 - Au]$, 4054.0 (40) $[M^+ - 2Cl - PPh_3 - Au]$, 3792.5 (35) $[M^+ - 2Cl - 2PPh_3 - Au]$. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (32.39 MHz, CD_2Cl_2 , -30 °C, H_3PO_4): δ = 65.05 (PPh_3), 28.74 (dppe).

2: Vorgehensweise wie bei der Synthese von **1**; anstelle von $[(dppe)Pd(N_3)_2]$ wird jedoch $[(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2]$ eingesetzt. Es ergeben sich tiefrote, luftstabile Kristalle in etwa 10 % Ausbeute. FAB-MS: m/z (%): 4673.8 (15) $[M^+ - Cl]$, 4215.5 (40) $[M^+ - Cl - PPh_3 - Au]$, 4177.5 (100) $[M^+ - 2Cl - PPh_3 - Au]$, 3916.8 (80) $[M^+ - 2Cl - 2PPh_3 - Au]$, 3721.7 (50) $[M^+ - 2Cl - 2PPh_3 - 2Au]$, 3685.3 (35) $[M^+ - 3Cl - 2PPh_3 - 2Au]$, 3421.2 (20) $[M^+ - 3Cl - 3PPh_3 - 2Au]$.

Eingegangen am 19. August 1993 [Z 6299]

[1] G. Beuter, A. Brodbeck, M. Holzer, S. Maier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 27–34.

[2] M. Holzer, J. Strähle, G. Baum, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[3] M. Breuer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1564–1574.

[4] Kristalldaten für **1**: $C2/c$, $a = 2953.8(8)$, $b = 1862.4(3)$, $c = 2921.8(6)$ Å, $\beta = 107.85(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.058$ für 6928 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 383 verfeinerten Parametern (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, SDP-Plus, MoK_α -Strahlung, ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$. Empirische Absorptionskorrektur, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXS 86 [10]), Verfeinerung (SDP [11]) mit anisotropen Temperaturparameter für die Metall-, Cl- und P-Atome; H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese verbleibende Restelektronendichte konnte keinem Solvatmolekül zugeordnet werden. Eine probeweise Verfeinerung mit einem Au-Atom im Clusterzentrum verschlechterte den R -Wert auf 0.071, und der

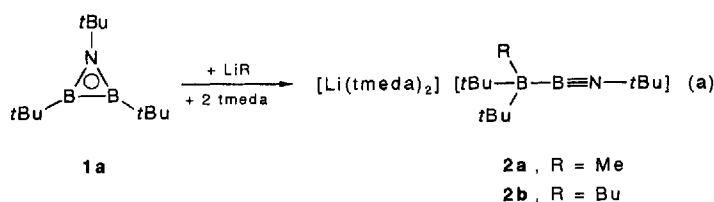
isotrope Temperaturfaktor vergrößerte sich von 2.15×10^4 auf 6.72×10^4 pm². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57681 angefordert werden.

- [5] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201–202.
[6] L. N. Ito, B. J. Johnson, A. M. Muetting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2026–2028.
[7] L. N. Ito, A. M. P. Felicissimo, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 988–994.
[8] D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **1984**, 3, 1289–1297.
[9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, London, **1990**.
[10] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Fortran-Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1986**.
[11] B. A. Frenz und Fa. Enraf-Nonius, Structure Determination Package VAXSDP, Version 3.0, **1986**.
[12] E. Keller, SCHAKAL, Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, Freiburg, **1986**.

(Iminoboryl)borate $[(tBuN\equiv B)BfBu_2R]^-$ aus dem Azadiboriridin NB_2tBu_3 ($R = Me, Bu$)

Ellen Eversheim, Ulli Englert, Roland Boese und Peter Paetzold *

Das Azadiboriridin NB_2tBu_3 **1a** reagiert mit CO ^[1] und BH_3 ^[2] an der B-B-Bindung zu unerwarteten Produkten. Wir haben jetzt **1a** mit den Alkylolithiumverbindungen LiMe und LiBu in Gegenwart von N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (tmeda) umgesetzt und eine unter Umlagerung einer tBu -Gruppe verlaufende Öffnung einer B-N-Ringbindung beobachtet [Gl. (a)].



Für die Konstitution der farblosen, festen Produkte **2a, b** ist typisch, daß das ^{11}B -NMR-Signal von **1a** ($\delta = 51.9$) durch zwei stark hochfeldverschobene Signale bei $\delta = 17.7$, -15.9 (**2a**) bzw. $\delta = 16.3$, -13.4 (**2b**) ersetzt ist, während die B- tBu -Gruppen gemäß 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum äquivalent bleiben. Die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1)^[3] beweist, daß im Anion ein zwei- und ein vierfach koordiniertes Boratom aneinander gebunden sind, wobei ihr Abstand (1.725 Å) im Bereich von B-B-Einfachbindungen liegt, und daß eine B-N-Dreifachbindung mit einer für Iminoborane typischen Länge (1.250 Å)^[4] vorhanden ist. Die Atomkette B1-B2-N1-C9 weicht dementsprechend nur wenig von der Linearität ab.

Die Anionen **2** sind isoelektronisch mit Alkynylboraten vom Typ $[R_3B-C\equiv CR]^-$. Man kann sie aber auch als Addukte der Lewis-Säuren $BRtBu_2$ an das Anion $B\equiv NtBu^-$ auffassen, das

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, E. Eversheim, Dr. U. Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

Priv.-Doz. Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen