

4b: Rote Kristalle, Schmp. 191–194 °C; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 27 °C, TMS): δ = 0.148 (s, 18 H), 0.177 (s, 18 H), 0.247 (s, 18 H), 1.19 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H), 1.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H), 1.46 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H), 1.49 (s, 1 H), 2.73 (sept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 1 H), 3.40 (br.s, 1 H), 3.41 (sept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 2 H), 3.79 (br.s, 1 H), 6.51 (br.s, 1 H), 6.68 (br.s, 1 H), 7.05 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 27 °C, TMS): δ = 1.11 (q), 1.37 (q), 1.67 (q), 22.28 (q), 24.09 (q \times 2), 27.39 (d), 29.08 (br.d \times 2), 31.83 (d), 34.83 (d), 36.52 (d), 122.64 (d \times 2), 124.38 (d), 128.29 (d), 144.04 (s), 147.42 (s), 149.58 (s), 150.06 (s), 150.43 (s), 151.01 (s \times 2), 152.08 (s); $^{77}\text{Se-NMR}$ (51.5 MHz, C_6D_6 , 27 °C, Me_2Se): δ = 940.6; FT-Raman (Festkörper, Anregung mit Nd-YAG-Laser, 1064 nm) 382 cm^{-1} . FAB-MS: m/z gef.: 908.3455; ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{83}^{74}\text{GeSeSi}_6$: 908.3409 ($[M + \text{H}]^+$).

Eingegangen am 7. Juli 1994 [Z 7106]

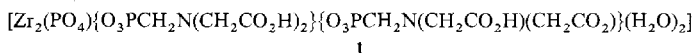
- [1] a) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283; b) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 241; c) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, New York, **1982**, S. 399, zit. Lit.
- [2] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855. Bildung und Reaktionen der entsprechenden Stannanthione und Stannansclone: N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *ibid.* **1993**, *115*, 2065; Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12*, 2573.
- [3] Obwohl die 2,4,6-Tris[*bis*(trimethylsilyl)methyl]phenyl-Gruppe in unseren früheren Veröffentlichungen mit Tb abgekürzt wurde, verwenden wir nun Tbt, um Verwechslungen mit dem Elementsymbol Terbitium zu vermeiden.
- [4] Germanthione: a) J. Barrau, V. Balaji, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2034; b) V. N. Khagashesku, S. E. Boganov, P. S. Zuev, O. M. Nefedov, J. Tamás, A. Gömöry, I. Besenyei, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 161; c) M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1237; d) M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1135; siehe auch Lit. [1].
- [5] Dimesitylgermanselon als Zwischenstufe: T. Tsumuraya, S. Saito, W. Ando, *Organometallics* **1988**, *7*, 2051.
- [6] a) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2531; Synthese von $\text{Tbt}(\text{Ar})\text{MX}_2$ (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se): b) N. Tokitoh, H. Suzuki, T. Matsumoto, Y. Matsuhashi, R. Okazaki, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7047; c) N. Tokitoh, Y. Matsuhashi, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6151; d) Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, *12*, 1351.
- [7] N. Tokitoh, T. Matsumoto, H. Ichida, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6877.
- [8] Kristallographische Daten von **4b**: $\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{GeSeSi}_6$, $M = 907.17$, triklin, $a = 13.507(2)$, $b = 20.662(5)$, $c = 9.468(2)$ Å, $\alpha = 96.35(2)$, $\beta = 89.49(2)$, $\gamma = 98.49(2)^\circ$, $V = 2597(1)$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.160$ g cm⁻³, $\mu = 14.35$ cm⁻¹. Der Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. In den letzten Cyclus der Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit voller Matrix wurden 3395 als beobachtet eingestufte Reflexe [$I > 3\sigma(I)$] einbezogen und 451 Parameter berechnet. Er führte zu einem R -Wert von 0.058 ($R_w = 0.062$). Der kürzeste intermolekulare Ge-Se-Abstand zwischen zwei im Kristall benachbarten Molekülen beträgt 5.690(2) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die Ge-Se-Bindungslänge variiert von 2.337 bis 2.421 Å: a) M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 39; b) M. Dräger, K. Häberle, *ibid.* **1985**, *280*, 183; c) V. L. Ross, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 109, zit. Lit.
- [10] Der Ge-Se-Abstand in $\text{H}_2=\text{Se}$ sollte nach Berechnungen [HF/DZ(d,p)] 2.152 Å betragen. S. Nagase, Yokohama National University, private Mitteilung.
- [11] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, S. 417, zit. Lit.
- [12] a) T. C. Wong, F. S. Guziec, Jr., C. A. Moustakis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1471; b) E. R. Cullen, F. S. Guziec, Jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7055; c) R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1429.
- [13] a) Thioketone: F. Duus in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 373; b) Selenoketone: F. S. Guziec, Jr. in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1986**, S. 215, zit. Lit.
- [14] a) G. Erker, R. Hock, C. Krüger, S. Werner, F.-G. Klärner, U. Artschwager-Perl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1067; b) R. Boese, A. Haas, M. Spchr, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 51; c) M. Segi, T. Takahashi, H. Ichinose, G. M. Li, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7865; d) K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, H. Ohta, *Chem. Lett.* **1991**, 1053; e) K. Okuma, K. Kojima, H. Ohta, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *80*, 259.

Bestimmung der Struktur einer gemischten Phosphat/Phosphonat-Schichtverbindung aus Synchrotron-Röntgen-Pulverbeugungsdaten**

Damodara M. Poojary, Baolong Zhang und Abraham Clearfield*

Trotz neuer Entwicklungen von Geräten und Methoden ist die Strukturbestimmung aus Pulverbeugungsdaten noch kein Standardverfahren. Zu den komplexesten Strukturen, die bisher mit dieser Methode gelöst worden sind, gehören die von $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ ^[1], die der dreiwertigen Metallphosphite $[(\text{M}_2\text{HPO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = Ga, Al, Fe)^[2,3] sowie die von $[(\text{AlPO}_4)_3\text{CH}_3\text{NOH}]$ ^[4] und von $[\{\text{HgRu}(\text{CO})_4\}_4]$ ^[5]. $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ und Ga-Phosphit enthalten in der asymmetrischen Einheit 29 Atome (einschließlich der H-Atome). Die Struktur von $\beta\text{-Ba}_3\text{AlF}_9$ wurde aus konventionellen Pulverbeugungsdaten bestimmt, die der Ga-Verbindung durch Kombination von Neutronen- und Synchrotronen. Hier berichten wir über die Pulver-Röntgenstrukturanalyse einer neuen Schichtverbindung, in der eine der Phosphatgruppen einen großen komplexierenden organischen Rest enthält.

Phosphatozirconium-Schichtverbindungen sind wegen ihrer praktischen Anwendung, z.B. als Ionenaustauscher, Katalysatoren und auf dem Gebiet der Intercalationschemie, von Interesse. Die Strukturen der meisten bisher untersuchten Phosphatozirconium-Verbindungen ähneln denen von $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-ZrP}$)^[6] oder $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma\text{-ZrP}$)^[7,8]. Da diese Zr-Verbindungen nur schwer in Form von Einkristallen zu erhalten sind, können ihre Strukturen nur aus Pulverbeugungsdaten bestimmt werden. Mit Pulvermethoden haben wir die Strukturen einiger Schichtverbindungen wie **1** bestimmt und dabei neue Phosphatozirconium-Schichttypen entdeckt, die sich von denen in α - und γ -ZrP unterscheiden^[9,10]. Die Verbindung **1** ist eine gemischte Phosphat/Phosphonat-Schichtverbindung mit einem ungewöhnlichen Zr/P-Verhältnis von 2:3.



Die Röntgen-Pulverdaten wurden mit einem automatisierten Rigaku-Diffraktometer mit rotierender Anode ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 50 kV, 180 mA) gemessen. Das Beugungsmuster wurde mit Ito-Methoden^[11] indiziert. Die systematischen Auslöschungen stimmen mit den Raumgruppen $P2_1/c$ und Pc überein. Die integrierten Intensitäten wurden anhand des Profils bestimmt und eine Patterson-Karte berechnet, wobei nur eindeutig indizierte Reflexe bei kleinen Winkeln verwendet wurden. Die Position des Zr-Atoms und die der P-Atome wurden aus der Patterson-Karte bestimmt und für die Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[12] verwendet. Fourier-Karten zeigten die Positionen der Sauerstoffatome, die das Metallatom und die Phosphoratom koordinieren. Die Atome der Phosphonatomethyliminodiessigsäure-Gruppe, $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (PMIDA), konnten nicht lokalisiert werden. Um die Qualität der Daten zu verbessern und die leichten Atome zu lokalisieren, nahmen wir

[*] Prof. Dr. A. Clearfield, Dr. D. M. Poojary, B. Zhang
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-4719

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9107715) und vom US Department of Energy, Division of Materials Science und Division of Chemical Science, gefördert. Wir danken Dr. David E. Cox für die Hilfe bei den Synchrotronmessungen (National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory).

Synchrotron-Pulverbeugungsdaten am Strahlengang X7A der National Synchrotron Light Source auf, der mit einem Ge(111)-Monochromator- und einem Ge(220)-Analytorkristall ausgestattet war. Die Probe war in eine Kapillare eingeschlossen, und die Daten wurden in Schritten von 0.008° für $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ an einer rotierenden Probe gesammelt. Die Meßzeit pro Meßschritt betrug 1–10 s. Durch Rietveld-Verfeinerung und die weitere Strukturlösung konnten mit dem neuen Datensatz alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden. Die gemessenen und die berechneten Pulverbeugungsmuster sind in Abbildung 1, die kristallographischen Daten in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

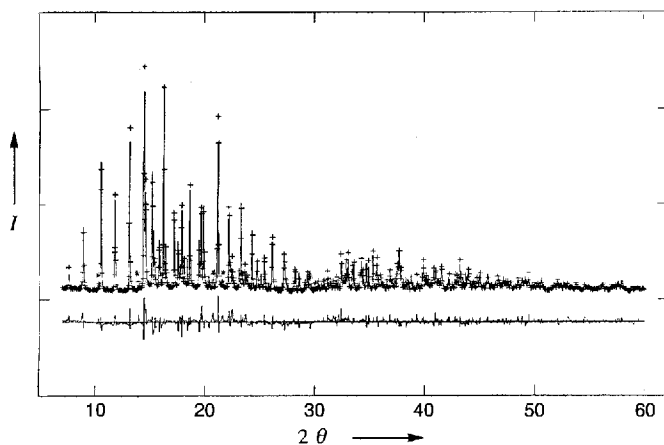


Abb. 1. Überlagerung (oben) und Differenz (unten) der gemessenen und berechneten Beugungsmuster (Röntgen-Beugungsintensität I gegen 2θ).

Tabelle 1. Kristallographische Daten für **1** [a].

Scan-Bereich (2θ) $4-60^\circ$, Schrittweite 0.008° , Meßzeit pro Schritt 1–10 s, Synchrotron-Strahlung, $\lambda = 1.1487 \text{ \AA}$.

$C_{10}H_{15}N_3O_{20}P_3Zr_2$, $M_r = 762.35$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 13), $a = 14.9010(3)$, $b = 8.6541(1)$, $c = 9.1367(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97.960(2)^\circ$, $V = 1666.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.19 \text{ Mg m}^{-3}$, $T = 23^\circ \text{C}$.

Zahl der gemessenen Reflexe $N_o = 850$, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe $N_{\text{un}} = 50$; Abstände [\AA]: P–O 1.53(2), Zr–O 2.03(3), O–O (PO_4) 2.55(2), O–O (ZrO_6 , *cis*) 2.90(2); 60 Strukturparameter, 11 Profilparameter, $R_{\text{wp}}(\text{statistisch}) = R_{\text{wp}}/(\chi^2)^{1/2} = 0.07$, $\chi^2 = \sum w(I_o - I_c)^2 / (N_o - N_{\text{var}})$, $R_{\text{wp}} = (\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum w I_o^2)^{1/2} = 0.129$, $R_p = (\sum |I_o - I_c| / \sum I_o) = 0.101$, $R_F = \langle |F_o| - |F_c| \rangle / \langle |F_o| \rangle = 0.067$.

[a] Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Atomparameter [\AA] und isotrope Temperaturfaktoren U_{iso} [\AA^2] für **1**.

Atom	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]	U_{iso} [\AA^2]
Zr1	0.1026(2)	0.2558(4)	0.0582(3)	0.049(2)
P1	0.1227(4)	0.1117(6)	0.4197(6)	0.015(8)
P2	0	0.5429(9)	0.25	0.015
O1	0.1415(6)	0.150(1)	0.262(1)	0.014(9)
O2	0.1375(6)	0.939(1)	0.453(1)	0.014
O3	0.0239(4)	0.158(1)	0.440(1)	0.014
O4	0.0615(5)	0.443(1)	0.165(1)	0.014
O5	0.0596(6)	0.350(1)	0.859(1)	0.014
O(W)	0.2283(5)	0.341(1)	0.058(1)	0.014
O7	0.4567(11)	0.214(2)	0.424(2)	0.12(1)
O8	0.4153(5)	0.423(2)	0.257(2)	0.12
O9	0.3553(15)	0.157(2)	0.906(2)	0.12
O10	0.3838(20)	0.995(2)	0.702(3)	0.12
N1	0.2903(8)	0.226(2)	0.522(2)	0.10(1)
C1	0.1967(6)	0.222(1)	0.553(1)	0.08(1)
C2	0.3023(8)	0.336(2)	0.403(2)	0.08
C3	0.3956(12)	0.317(3)	0.360(3)	0.08
C4	0.3559(11)	0.267(3)	0.658(2)	0.08
C5	0.3523(22)	0.128(2)	0.759(2)	0.08

Die Koordination am Metallatom sowie die Numerierung der Atome sind in Abbildung 2, die Anordnung der Schichten im Gitter in Abbildung 3 gezeigt. Die Struktur enthält Phosphat- und Phosphonatgruppen. Das Phosphoratom einer Phosphatgruppe liegt auf einer zweizähligen Achse und das einer Phosphonatgruppe auf einer allgemeinen Position, so daß sich ein

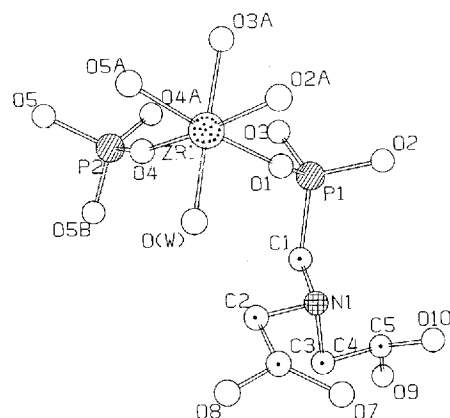


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr1–O1 2.083(5), Zr1–O2 2.042(6), Zr1–O3 2.070(5), Zr1–O4 2.029(5), Zr1–O5 2.015(6), Zr1–O(W) 2.012(6), Mittelwerte: P–O 1.55(1); O–Zr–O (*trans*, 177), O–P–O 110(1).

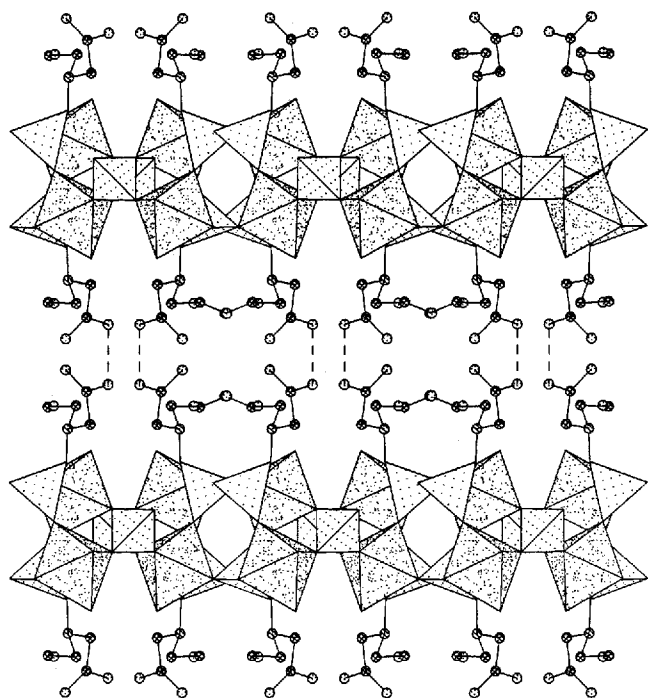


Abb. 3. Projektion der Struktur entlang der b -Achse. Dargestellt sind die ZrO_6 -Oktäeder, die PO_4 - und die PO_3 -Tetraeder, die $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ -Gruppen sowie Wasserstoffbrückenbindungen (---).

Zr/P-Verhältnis von 2:3 ergibt. Die Atome P2, O4 und O5 der Phosphatgruppen befinden sich annähernd in einer Ebene ($x = 0$) und verbrücken jeweils vier Zirkoniumatome, die etwas oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordnet sind. Ebenso sind die drei Sauerstoffatome (O1, O2 und O3) einer Phosphonatgruppe an Metallatome gebunden. Die oktaedrische Koordination eines Zr-Atoms wird von zwei Sauerstoffatomen zweier Phosphatgruppen, drei Sauerstoffatomen von Phosphonateinheiten und vom Sauerstoffatom O(W) eines Wassermoleküls gebildet.

Die Carboxylatsauerstoffatome der PMIDA-Gruppe sind nicht an Metallatome gebunden, sondern befinden sich zwischen den Metallphosphatschichten. Die Carboxylatgruppen benachbarter Schichten sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, zum einen zwischen O7 der C3-Carboxylateinheit und O10 der benachbarten C5-Carboxylatgruppe (O7-O10 2.82(3) Å) und zum anderen zwischen zwei O8-Sauerstoffatomen (O8-O8' 2.54(1) Å), die zu zwei Schichten gehören und durch eine zweizählige Symmetrieachse ($\frac{1}{2}$, y , $\frac{1}{4}$) aufeinander abgebildet werden. Wegen der Symmetrie und der Ladungsneutralität können wir annehmen, daß sich diese beiden Sauerstoffatome ein Proton teilen. Es gibt also nur ein Proton für je zwei C3-Carboxylatgruppen, während die C5-Carboxylatgruppe vollständig protoniert ist. Dies kann besser erklärt werden, wenn wir die Symmetrie auf die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe *Pc* reduzieren. Die Struktur enthält in dieser Raumgruppe zwei unabhängige PMIDA-Gruppen, und der Ladungsausgleich wird durch Deprotonierung einer Carboxylatgruppe in einer der beiden PMIDA-Gruppen erreicht. Diese Erklärung stimmt auch gut mit den Ergebnissen des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von **1** überein, das für die Phosphonatgruppen statt eines Singulets ein Dublett aufweist. Die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe *Pc* (37 Atome) konvergierte möglicherweise wegen der zu geringen Zahl an gemessenen Reflexen nicht. Die PMIDA-Gruppe wechselwirkt offenbar über das Sauerstoffatom O9 mit einem der koordinierten Wassermoleküle (O9-O(W') 2.96(2) Å). Die P1-C1-Bindungslänge von 1.80(1) Å stimmt gut mit denen in anderen Phosphonat-Strukturen^[13–15] überein. Die Kohlenstoffatome C1, C2 und C4 sind regulär tetraedisch umgeben (C2-C3 1.51(1), C4-C5 1.52(1) Å). Der gemittelte C-N-C-Bindungswinkel beträgt 111(1)° und der entsprechende N-C-Abstand 1.48(1) Å. Die Carboxylatgruppen sind nahezu planar mit einem durchschnittlichen Bindungswinkel von 119(1)°, und der Mittelwert der C-O-Bindungslänge in diesen Gruppen beträgt 1.36(1) Å.

So weit wir wissen, ist dies das erste Beispiel für eine gemischte Phosphat/Phosphonat-Verbindung, deren Struktur charakterisiert wurde. Trotz des ungewöhnlichen Zr/P-Verhältnisses von 2:3 weist **1** einige Ähnlichkeiten mit den bekannten α - und γ -Zirconiumphosphaten auf: Die Verbrückung durch das Phosphat in **1** entspricht der in γ -ZrP, und die durch das Phosphonat ähnelt der in α -ZrP. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die γ -Struktur zusätzlich eine H_2PO_4 -Gruppe enthält, die nur an zwei Metallatome koordiniert. **1** ist die erste Schichtverbindung, bei der festgestellt wird, daß ein Wassermolekül an ein Zirconiumatom koordiniert, wie dies bei anderen Metallatomen häufig vorkommt^[11,5,16]. Intercalations- und Ionenaustauschreaktionen von **1** werden zur Zeit untersucht.

Experimentelles

2.27 g (10 mmol) H_2PMIDA [16] wurde in 39 mL 5 N Ammoniumhydroxid-Lösung gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wurde durch Zugabe von HCl auf 1 eingestellt. Danach wurde die Lösung mit 0.68 mL (10 mmol) Phosphorsäure (85proz.) versetzt. Eine $[\text{ZrF}_6]^{3-}$ -Lösung wurde aus 3.22 g (10 mmol) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL destilliertem Wasser und 1 mL HF hergestellt. Die beiden Lösungen wurden in einem Teflon-Kolben, der mit einem Rückflußkühler aus Teflon bestückt war, gemischt und eine Woche auf 60 °C erhitzt. Das entstandene weiße, kristalline Pulver wurde heiß abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C einen Tag getrocknet.

Eingegangen am 28. Mai 1994 [Z 6979]

[1] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 287.

[2] R. E. Morris, W. T. A. Harrison, J. M. Nicol, A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, *Nature* **1992**, *359*, 519.

[3] D. M. Poojary, Y. Zhang, D. E. Cox, P. R. Rudolf, S. Cheng, A. Clearfield, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 155.

[4] P. R. Rudolf, C. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6122.

- [5] N. Masciocchi, P. Cairati, F. Ragaini, A. Sironi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4499.
 [6] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
 [7] A. N. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen, M. S. Lehman, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 865.
 [8] D. M. Poojary, B. Zhang, Y. Dong, G. Peng, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
 [9] D. M. Poojary, L. A. Vermeulen, E. Vicenzi, A. Clearfield, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, im Druck.
 [10] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2453.
 [11] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
 [12] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS. Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **1988**.
 [13] D. M. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 996.
 [14] Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821.
 [15] C. Bhardwaj, H.-L. Hu, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4294.
 [16] K. Moedritzer, R. R. Irani, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.

$[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$ und $[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{SeC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$: neuartige Heterocubancluster von Mangan**

Hans-Oscar Stephan und Gerald Henkel*

Professor Wilhelm Preetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Sulfido(thiolato)-Übergangsmetallkomplexe sind als Modelle für die aktiven Zentren von Metalloproteinen wie den Ferredoxinen oder den Nitrogenasen biologisch relevant und werden daher schon seit langem untersucht. Sind die Metallatome zweiwertig, konnten bisher adamantanartig aufgebaute Verbindungen, z.B. $[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ neben Komplexen der Formel $[\text{M}_3\text{S}(\text{SR})_6]^{2-}$ mit defekter Heterocubanstruktur (M = Fe, Co) oder defekter Schwefel-Cubanstruktur (M = Ni) sowie der Cobalt-Schwefel-Komplex $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_n]^{n-}$ (n = 4, 5) mit vollständiger Metall-Cubanstruktur, isoliert werden^[1]. Mit Ausnahme der Nickelkomplexe sind die Metallzentren in allen diesen Verbindungen – genauso wie in den gemischten Cubanclustern $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{n-}$ (n = 1–3)^[2,3] und in den Clustern $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{SR})_6]^{3-}$ mit defekter Metall-Cubanstruktur^[4] – tetraedisch umgeben; allerdings haben die Metalle hier gebrochene Oxidationszahlen, die zwischen zwei und drei liegen.

Trotz intensiver Forschung gelang es bisher nicht – auch nicht bei versuchtem Ersatz der Sulfid-Ionen durch Selenid- oder Tellurid-Ionen – gemischte Cubancluster der Zusammensetzung $[\text{M}_4\text{X}_4(\text{SR})_4]^{4-}$ (X = S, Se, Te) zu isolieren, in denen die Metallatome ausschließlich zweiwertig sind. Vor kurzem konnten wir mit der Synthese von $[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{TeC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$ ^[5] jedoch zeigen, daß die Oxidationsstufe +2 in gemischten Cubanclustern durch eine vollständige Tellur-Ligandensphäre stabilisiert werden kann. Wir haben nun mit **1** und **2** die ersten schwefel- und



selenhaltigen M^{II} -Heterocubancluster und gleichzeitig auch die ersten Chalkogenido(thiolato)- und Chalkogenido(selenolato)-Mangankomplexe hergestellt und charakterisiert.

[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dr. H.-O. Stephan
 Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
 Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
 Telefax: Int. + 203/3792110

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.