

- [3] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872.
- [4] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484; K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *ibid.* **1995**, *117*, 5550; K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 259.
- [5] A. Rajca, K. Lu, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10335.
- [6] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11674.
- [7] A. Rajca, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8121.
- [8] Calix[4]aren **3** wurde in Anlehnung an die Vorschriften in Lit.^[2,5] erhalten.
- [9] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821; E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340; E. Negishi, T. Takahashi, A. O. King, *Org. Synth.* **1988**, *66*, 67; M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4171.
- [10] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 441; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1926**, *112*, 661; W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619.
- [11] E. Belorizky, P. H. Fries, *J. Chim. Phys.* **1993**, *90*, 1077.
- [12] K. Itoh, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1251; S. J. Jacobs, D. A. Schultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1744.
- [13] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**.
- [14] Werte für $|\theta|$ deutlich unter 0.1 K sind sehr klein und können in Anbetracht des Temperaturbereichs und des experimentellen Fehlers vernachlässigt werden.
- [15] Die Brillouin-Funktionsanalyse der Magnetisierungsdaten (M in Abhängigkeit von H) bei 1.8, 3, 5 und 10 K, die unter Verwendung derselben Werte für J/k_B und N wie bei der Auftragung von MT gegen T erhalten wurden (siehe Abb. 3), liefert sehr gute Näherungen mit $S=12.0$ und $M_{\text{sat}}=0.0179$ emu im Bereich von 1.8–5 K; bei 10 K beträgt $S=11.7$ und $M_{\text{sat}}=0.0177$ emu. Die vergleichsweise geringeren Werte von S und M_{sat} bei 10 K, sowohl für die experimentellen als auch für die Referenzdaten der Auftragung von M gegen H , weisen auf die nicht vernachlässigbare Besetzung angeregter Zustände mit niedrigerem Spin bei $T>5$ K hin.

Neue Eisen-Quecksilber-Cluster: [Hg₇{Fe(CO)₄}₅(*S*tBu)₃Cl], [Hg₁₄Fe₁₂{Fe(CO)₄}₆S₆(*S*tBu)₈Br₁₈] und [Hg₃₉Fe₈{Fe(CO)₄}₁₈S₈(*S*tBu)₁₄Br₂₈]**

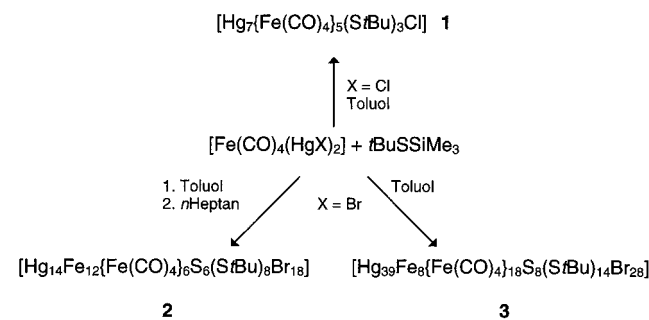
Dieter Fenske* und Marco Bettenhausen

Umsetzungen von Salzen der Münzmetalle mit Phosphanen und silylierten Chalkogenverbindungen führten bereits zu vielen neuen Produkten.^[1] Beispielsweise konnten durch Reaktionen von PR₃-Komplexen (R = organische Gruppe) der Kupfer- und Silberhalogenide mit silylierten Derivaten des Selen und Tellurs Cu-Se-Cluster wie [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀]^[2] bzw. viele Ag-Te-Cluster wie [Ag₄₈(*n*BuTe)₂₄Te₁₂(PET₃)₁₄]^[3] hergestellt und charakterisiert werden. Erst kürzlich gelangen so auch die Synthesen von [Cd₃₂Se₁₄(SePh)₃₆(PPh₃)₄] und [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆] sowie deren Strukturbestimmungen.^[4] Diese Verbindungen ähneln strukturell den bereits beschriebenen

[Cd₃₂Se₁₄(SR)₃₆(L)₄]-Clustern (R = organische Gruppen, L = H₂O, DMF).^[5] Die Verbindung [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆] konnte durch Umsetzen von [Fe(CO)₄(HgCl)₂] mit PhSeSiMe₃ erhalten werden. Die Herstellung von [Fe(CO)₄(HgCl)₂] wurde bereits 1928 von Hock und Stuhlmann^[6] beschrieben. Vor kurzem gelang es, durch Reaktion von [Fe(CO)₄(HgOAc)₂] mit *t*BuP(SiMe₃)₂ den phosphinidenverbrückten Quecksilbercluster [(HgPrBu)₄]₃ zu synthetisieren,^[7] der durch Umsetzungen von HgCl₂ mit silylierten Phosphanen bisher nicht zugänglich war.

Hier berichten wir über Reaktionen von [Fe(CO)₄(HgX)₂]-Verbindungen (X = Cl, Br) mit dem silylierten Schwefelderivat *t*BuSSiMe₃. Es wurden erst wenige metallreiche, chalcogenverbrückte Quecksilberkomplexe beschrieben, z. B. die adamantanartig aufgebauten Verbindungen [Hg₄(SPh)₆(PPh₃)₄](ClO₄)₂ und [Hg₄(SPh)₅(μ₂-Br)Br₄](PPh₄)₂^[8] sowie der Komplex [Hg₄(*S*tBu)₄(μ₂-Cl)₂(Cl)₂(py)₂].^[9] Von Clegg, Sola und Mitarbeitern wurde die Verbindung [Hg₇(SC₆H₁₁)₁₂Br₂] isoliert und röntgenographisch charakterisiert.^[10]

Suspendiert man [Fe(CO)₄(HgX)₂] (X = Cl, Br) in Toluol, so erhält man nach Zugabe von *t*BuSSiMe₃ in einigen Tagen gelbe bis rote Lösungen. Aus diesen kann man direkt oder nach Übersichten mit *n*-Heptan Kristalle der Eisen-Quecksilber-Cluster **1–3** züchten, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden (Schema 1).^[11]



Schema 1. Synthese der Eisen-Quecksilber-Cluster **1–3**.

Die Reaktion von [Fe(CO)₄(HgCl)₂] mit *t*BuSSiMe₃ führt zu einer gelben Lösung, aus der in drei Tagen orangefarbene Nadeln von **1** kristallisieren (Abb. 1). Der Cluster **1** besteht aus einem Hg₃Fe₂- (Hg5-Fe4-Hg6-Fe5-Hg7) und einem Hg₄Fe₃-Fragment (Hg1-Fe1-Hg2-Fe2-Hg3-Fe3-Hg4). Diese Hg-Fe-Ketten werden untereinander von drei Schwefelzentren (S1–S3) der *S*tBu-Gruppen und einem Chlorzentrum verbrückt. Dieses befindet sich im Zentrum des Moleküls mit Hg-Cl-Abständen von 298.2(7) bis 359.6(7) pm, die deutlich oberhalb der Summe der Ionenradien von Hg²⁺- und Cl⁻-Ionen (Cl-Hg1 302.5(7), Cl-Hg5 303.5(7), Cl-Hg7 298.2(7) pm), d. h. im Bereich der van-der-Waals-Radien liegen (Cl-Hg2 359.6(7), Cl-Hg3 330.4(7), Cl-Hg4 337.0(7), Cl-Hg6 348.7(7) pm). Dies zeigt, daß die Hg-Cl-Bindungen sehr schwach sind. In Übereinstimmung damit liegen die nach einer Formel von Brese und O'Keeffe abgeschätzten ν_{ij} -Werte der Hg-Cl-Bindungen im Bereich von 0.03 bis 0.14.^[12] Wenn man das Chlorzentrum wegen der langen Hg-Cl-Abstände nicht berücksichtigt, sind die Quecksilberzentren verzerrt

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. M. Bettenhausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49)721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unterstützt. Wir danken G. Baum für die Anfertigung der Abbildungen 3a und 3b.

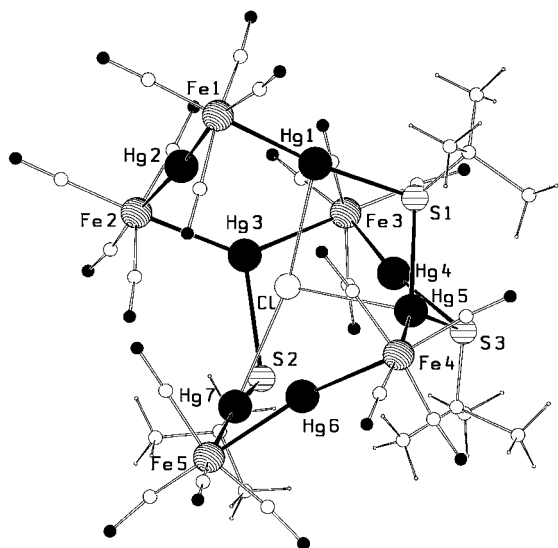


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Hg-Cl-Abstände bis 330 pm sind durch Striche gekennzeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Hg-Hg 329.4(2)–373.1(2); Hg-Fe-Hg 80.21(10)–88.65(11); Cl-Hg1 302.5(7), Cl-Hg5 303.5(7), Cl-Hg7 298.2(7); Hg mit Koordinationszahl 3 (Hg3, Hg5): Hg-Fe 254.1(4)–267.2(4), Hg-S 254.9(8)–281.9(7), Winkelsumme 355.3–359.6; Hg mit Koordinationszahl 2 (Hg1, Hg2, Hg4, Hg6, Hg7): Hg-Fe 250.5(4)–257.6(4), Hg-S 241.3(8)–245.0(8), Fe-Hg-Fe und Fe-Hg-S 167.5(2)–175.3(2).

trigonal-planar (Hg3, Hg5) sowie nahezu linear koordiniert (Hg1, Hg2, Hg4, Hg6 und Hg7). Alle Eisenzentren sind wie im Reaktant verzerrt oktaedrisch von vier CO-Liganden und zwei *cis*-ständigen Quecksilberzentren umgeben (Hg-Fe-Hg 80.21(10)–88.65(11)°). In $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ beträgt der mittlere Hg-Fe-Hg-Winkel 80.9°.^[13] Wegen der großen Hg-Hg-Abstände (329.4(2)–373.1(2) pm) kann man davon ausgehen, daß nur sehr schwache Hg-Hg-Wechselwirkungen vorliegen, die deutlich schwächer sind, als die in $[\{(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}\}_4]$, in dem Hg-Hg-Abstände von 289 pm vorliegen.^[14] Ähnlich sind die Bindungsverhältnisse in $[\{(\text{HgPrBu})_4\}_3]$ ^[7] (Hg-Hg 333.0(1)–356.4(1) pm).

Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgBr})_2]$ mit *t*BuSiMe₃ in Toluol führen zu **2** und **3**. Die Verbindung **2** wird durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Heptan nach zwei Wochen in Form von kleinen, orangefarbenen Kristallen erhalten. In Abbildung 2 ist die Molekülstruktur des Hg₁₄Fe₁₂-Clusters im Kristall gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die an die Eisenzentren gebundenen CO-Liganden und die an Schwefelzentren gebundenen *t*Bu-Gruppen nicht dargestellt. Im Zentrum des Clusters befindet sich ein Inversionszentrum. Ebenso wie in **1** sind in der Peripherie noch sechs FeHg₂-Einheiten (Hg1-Fe1-Hg2; Hg3-Fe2-Hg4; Hg5-Fe3-Hg6 und symmetrieäquivalente Zentren) vorhanden, die so auch im Reaktant enthalten sind. Die Eisenzentren Fe1, Fe2, Fe3, Fe1', Fe2' und Fe3' sind verzerrt oktaedrisch von vier CO-Liganden und zwei *cis*-ständigen Quecksilberzentren umgeben (Hg-Fe-Hg 77.96–79.62(9)°). Die kürzesten Hg-Hg-Abstände liegen bei 318.2 pm und sind somit gegenüber den Abständen in **1** um ca. 12 pm kürzer.

Die Eisenzentren Fe4–Fe9 und symmetrieäquivalente Eisenzentren sind verzerrt tetraedrisch von Br[–], *t*BuS[–]-

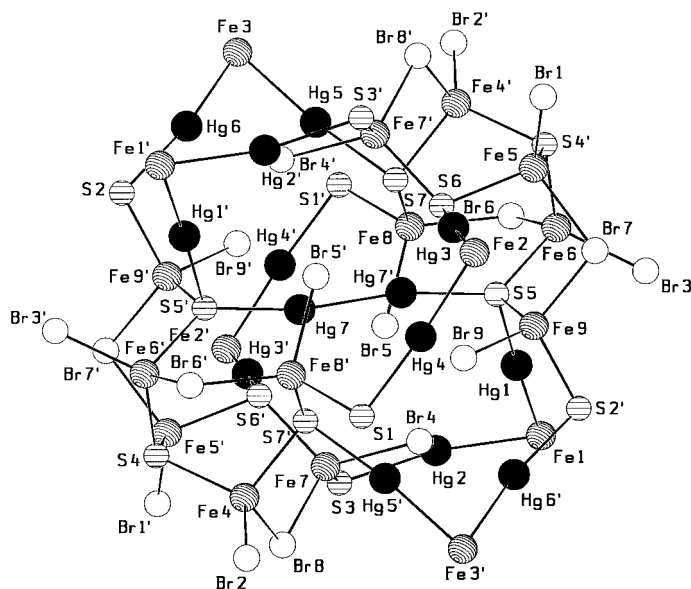


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ohne C-, H- und O-Zentren). An die Zentren Fe1–Fe3 und Fe1'–Fe3' sind noch jeweils vier CO-Gruppen gebunden und an die Zentren S1–S4 und S1'–S4' noch jeweils eine *t*Bu-Gruppe. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Hg^I-Hg^I 245.6(10)–254.6(8), Hg^I-S 237.1(6)–250.2(8), Hg^{II}-Hg^{II} 318.2(2)–322.5(1), Hg-Fe-Hg 77.96(9)–79.62(9), Hg^{II}-S 240.2(5)–242.4(5), Hg-Fe 251.0(3)–253.6(3), Fe-S 233.4(5)–240.3(6), Fe-(μ₂-Br) 246.0(3)–251.3(4), Fe-Br_{terminal} 234.3(4)–236.4(4).

und × S^{2–}-Liganden umgeben. Zum Kern des Clusters weisen sechs μ₃-verbrückende S^{2–}-Liganden (S5–S7, S5'–S7'), die ein trigonales Antiprisma bilden. In diesem Antiprisma befindet sich eine dreifach fehlgeordnete Quecksilberhantel. Eine der Lagen dieser Hantel ist in Abbildung 2 gezeigt (Zentren Hg7 und Hg7'), und jede dieser Lagen befindet sich zwischen jeweils zwei gegenüberliegenden Schwefelatomen mit Hg-Hg-Abständen von 245.6(10) bis 254.6(8) pm und Hg-S-Abständen von 237.1(6) bis 250.2(8) pm.

Für das Vorliegen einer Hg₂²⁺-Hantel, gibt es mehrere Gründe. Zum einen gibt es kurze Hg-Hg-Abstände auch in $[\text{Hg}_2(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{NO}_3$ ^[15] (254.8 pm) und $[\text{Hg}_2\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_4](\text{NO}_3)_2$ ^[16] (252.7 pm). Die Hg-S-Abstände sind in **2** im Vergleich zu Literaturwerten allerdings um ca. 10 pm kürzer. Zum anderen liefert eine Abschätzung der Valenzsumme nach Brese und O'Keeffe^[12] für Hg7 Valenzen im Bereich von 1.2, und für die übrigen Quecksilberzentren aus den Hg₂Fe-Fragmenten wurden Valenzen von 2.0 berechnet.^[17] Außerdem ist die Ladungsbilanz des Clusters mit der Hg₂²⁺-Hantel insgesamt ausgeglichen.

Geht man davon aus, daß *t*BuS[–], S^{2–}, Br[–] und $(\text{Fe}(\text{CO})_4)^{2–}$ -Liganden vorliegen, erhält man für den Hg₁₄Fe₁₂-Cluster eine formale Ladung von +50. Unter der oben genannten Voraussetzung, daß die zentrale Hg₂-Hantel die Ladung +2 trägt und die restlichen Quecksilberzentren (Hg1–Hg6 und symmetrieäquivalente Zentren) die formale Oxidationszahl +2 aufweisen, müßten demnach die tetraedrisch koordinierten Eisenzentren (Fe4–Fe9 und symmetrieäquivalente Zentren) formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Unterstützt wird diese Annahme durch die Valenz-

summen der Eisenzentren Fe4–Fe9, die zwischen 2.3 und 2.4 liegen.

Orangefarbene Nadeln von **3** kristallisieren in einigen Wochen direkt aus der Reaktionslösung. Der Kristallstruktur zufolge besteht die Verbindung aus zwei gleichen $\text{Hg}_{19}\text{Fe}_{13}$ -Teilclustern, die über ein zentrales, im Inversionszentrum befindliches Quecksilberzentrum (Hg1) miteinander verbrückt sind (Abb. 3a, b). Die CO- und *t*Bu-Gruppen wurden in Abbildung 3b aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Das Hg1-Zentrum ist linear von zwei Schwefelzentren von *t*BuS-Gruppen koordiniert, wenn man die innerhalb der Koordinationssphäre des Hg1-Zentrums liegenden Br3-Liganden mit einem Abstand von 315.3 pm nicht hinzurechnet. Im Reaktant enthaltene FeHg_2 -Einheiten sind ebenfalls in diesem Cluster enthalten (Fe2–Fe7, Fe11–Fe13 und symmetrieäquivalente Zentren), es gibt aber auch Quecksilber- (Hg1, Hg20) und Eisenzentren (Fe1, Fe8–Fe10), die

keine Hg-Fe-Bindung aufweisen. Charakteristisch ist ein annähernd planarer Fe_3S_3 -Sechsring (S7, Fe8, S6, Fe10, S8, Fe9) im Zentrum der $\text{Hg}_{19}\text{Fe}_{13}$ -Teilcluster. Die größte Abweichung eines Zentrums aus der Ebene des Sechsrings beträgt ca. 13 pm. Von Holm und Mitarbeitern wurde bereits über Eisenthioate $[\text{Fe}_3(\text{SR})_3\text{X}_6]^{3-}$ (R = organischer Rest; X = Cl, Br) berichtet,^[18] deren Aufbau dem Zentrum dieses $\text{Hg}_{19}\text{Fe}_{13}$ -Teilclusters gleicht.

Beschreibt man den Cluster ausgehend von dem zentralen Sechsring, so verbinden drei S-Hg-Fe-Hg-S-Hg-Ketten (z. B. S6-Hg14-Fe11-Hg15-S9-Hg20) jeweils ein Schwefelzentrum des Sechsrings mit dem endständigen Quecksilberzentrum (Hg20) und ebenso drei S-Hg-Fe-Hg-Br-Fe-S-Hg-Ketten (z. B. S6-Hg3-Fe2-Hg2-Br2-Fe1-S1-Hg1) den Fe_3S_3 -Ring mit dem verbrückenden Quecksilberzentrum (Hg1). Am ersten Quecksilberzentrum (Hg3) zweigt jeweils über ein Schwefelzentrum (S3) verbrückt eine weitere Hg_2Fe -Einheit ab (Hg4-

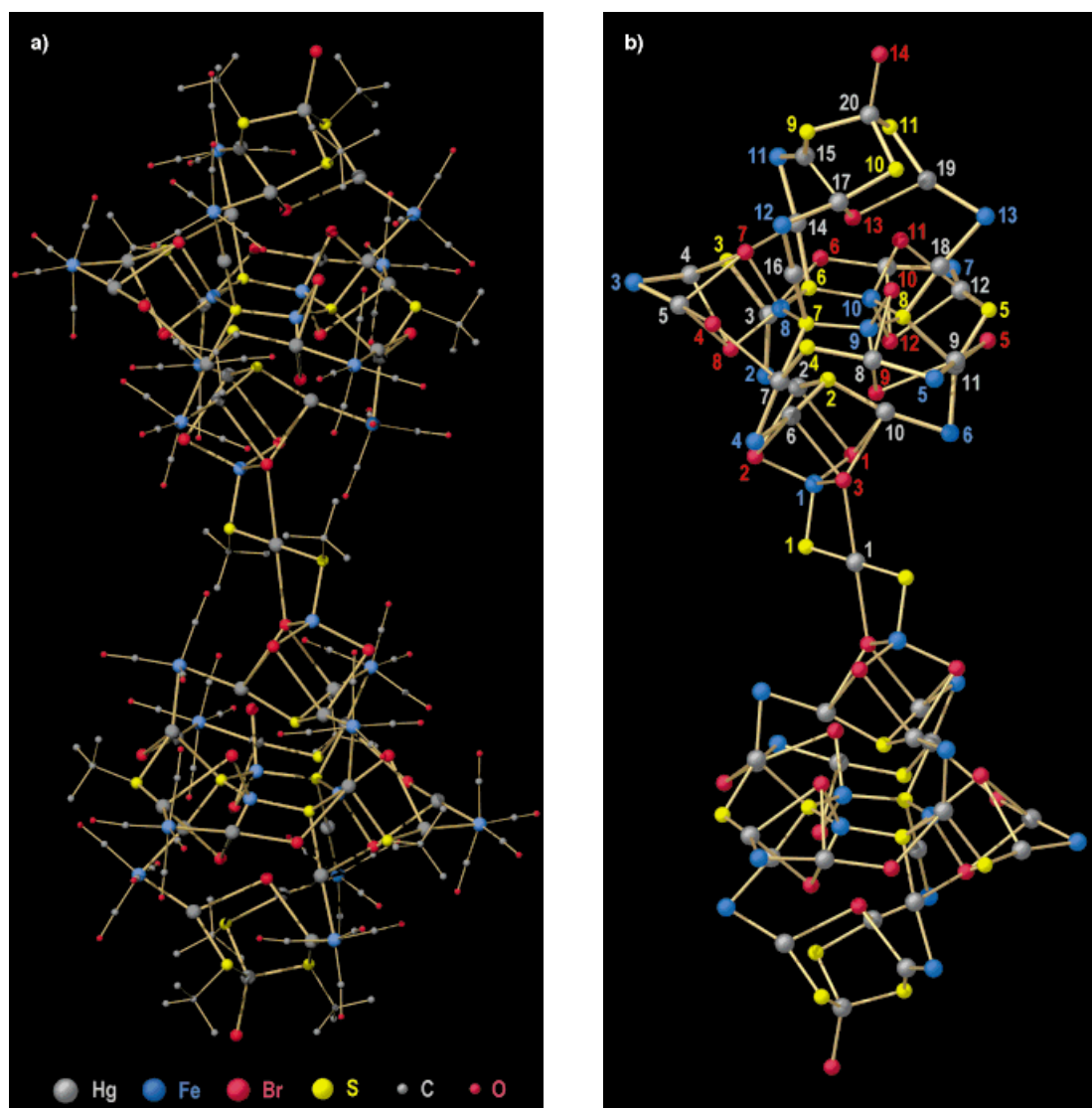


Abb. 3. Zwei Ansichten der Struktur von **3** im Kristall. a) Mit allen Schweratomen sowie farblicher Zuordnung der Zentren. b) Ohne C-, H- und O-Zentren. Hg-Br-Abstände bis 334 pm sind durch Striche gekennzeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Hg-Hg 306.4(2)–336.5(2); Hg-Fe-Hg 74.04(11)–83.71(11); Hg-Fe 251(2)–256.3(4), Hg1-S1 235.7(9), Hg-(μ_2 -S) 237.8(13)–259.2(8), Hg-(μ_3 -S2) 244.5(6)–245.0(6), Hg-(μ_4 -S) 239.7(7)–280.3(7), Fe-S 230.3(9)–236.8(9), Hg-Br14 246.0(5), Hg-Br 250.3(3)–252.7(13) und 292.3(4)–333.4(7).

Fe₃-Hg₅), die in der Ebene des Sechsrings liegt. Ebenso wie in **1** weisen die Quecksilberzentren in **3** die formale Ladung +2 auf (d¹⁰-Konfiguration). Dementsprechend sind nur sehr große Hg-Hg-Abstände vorhanden, die 306.4(2) pm überschreiten.

Experimentelles

1: Zu einer Suspension von 0.43 g (0.67 mmol) [Fe(CO)₄(HgCl)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.53 mL (2.7 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Es entsteht sofort ein gelbes Pulver und die Lösung färbt sich innerhalb von zwei Tagen gelb. Nach drei Tagen bilden sich aus der Reaktionslösung orangefarbene Nadeln von **1** (Ausbeute 45 %).

2: Zu einer Suspension von 0.34 g (0.47 mmol) [Fe(CO)₄(HgBr)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.18 mL (0.9 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Überschießt man die braune Reaktionslösung mit *n*-Heptan, so bilden sich nach zwei Wochen kleine, orangefarbene Kristalle von **2** neben viel schwarzbraunem Niederschlag (Ausbeute 15 %).

3: Zu einer Suspension von 0.50 g (0.7 mmol) [Fe(CO)₄(HgBr)₂] in 20 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 0.27 mL (1.4 mmol) *t*BuSSiMe₃ gegeben. Innerhalb einiger Wochen bilden sich in der gelbbraunen Reaktionslösung ein hellbrauner Niederschlag und kleine, orangefarbene Kristalle von **3** (Ausbeute 30 %). Die Elementaranalysen (Hg, Fe, C, H) von **1–3** entsprechen den angegebenen Formeln.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11205]

Stichwörter: Cluster • Eisen • Quecksilber • Röntgenstrukturanalyse • S-Liganden

- [1] I. Dance, K. Fischer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637.
- [2] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303.
- [3] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943; J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1176.
- [4] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2215.
- [5] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, 259, 1426; T. Voßmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12881.
- [6] H. Hock, H. Stuhlmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 2097; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1929**, 62, 431.
- [7] R. Ahlrichs, M. von Arnim, J. Eisenmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 233.
- [8] J. J. Vittal, P. A. W. Dean, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 2043; P. A. W. Dean, J. J. Vittal, Y. Wu, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2180.
- [9] A. J. Canty, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 677.
- [10] T. Alsina, W. Clegg, K. A. Fraser, J. Sola, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1010.
- [11] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-IPDS (MoK_α-Strahlung); Datensammlung und -verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). – **1:** monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), *Z* = 4, *T* = 200 K; *a* = 1106.4(2), *b* = 4379.6(9), *c* = 1208.7(2) pm, β = 107.69(3)°, *V* = 5580(2) × 10⁶ pm³, μ(MoK_α) = 206.57 cm⁻¹, 2θ_{max} = 48°, 17550 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 7529 unabhängige (*R*_{int} = 0.1259) und 6014 beobachtete mit *I* > 2σ(*I*), 622 Parameter (Hg-, Fe-, Cl-, S-, O- und C-Zentren wurden anisotrop verfeinert und H-Zentren auf idealisierten Lagen eingeführt); max. Restelektronendichte 3.868 e Å⁻³; *R*₁ = 0.0758, *wR*₂ = 0.2407. – **2**: 2 C₇H₈; monoklin, Raumgruppe *C*2/*c* (Nr. 15), *Z* = 4, *T* = 200 K; *a* = 3061.7(8), *b* = 1651.2(6), *c* = 3244.9(10) pm, β = 110.97(2)°, *V* = 15318(8) × 10⁶ pm³, μ(MoK_α) = 205.43 cm⁻¹, 2θ_{max} = 45°, 36397 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 9740 unabhängige (*R*_{int} = 0.0874) und 6748 beobachtete mit *I* > 2σ(*I*), 695 Parameter (Hg-, Fe-, Br-, S-, O- und C-Zentren wurden anisotrop verfeinert und H-Zentren auf idealisierten Lagen eingeführt); max. Restelektronendichte 2.394 e Å⁻³; *R*₁ =

0.0501, *wR*₂ = 0.1333. Bei der Fehlordnung von Hg7 wurde eine Besetzung der dreifach fehlgeordneten Lage von 1/3 angenommen. – **3**: 5 C₇H₈; monoklin, Raumgruppe *I*2/*a* (Nr. 15), *Z* = 4, *T* = 190 K; *a* = 3145.9(6), *b* = 3205.8(6), *c* = 3380.2(7) pm, β = 101.62(3)°, *V* = 33391(12) × 10⁶ pm³, μ(MoK_α) = 224.80 cm⁻¹, 2θ_{max} = 45°, 59953 Reflexe (empirische Absorptionskorrektur), davon 21145 unabhängige (*R*_{int} = 0.1009) und 14405 beobachtete mit *I* > 2σ(*I*), 1099 Parameter (Hg-, Br-, Fe- sowie S-Zentren wurden anisotrop, O- und C-Zentren isotrop verfeinert; H-Zentren wurden nicht berechnet); max. Restelektronendichte 2.775 e Å⁻³; *R*₁ = 0.0628, *wR*₂ = 0.1718. **3** ist teilweise, auch im Schweratomgerüst, fehlgeordnet (Hg12-Hg15, Fe7, Fe11, Br6, Br7, Br11 und S9). Hinweise für das Vorliegen einer Überstruktur konnten nicht gefunden werden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408008, -408009 und -408010 angefordert werden.

- [12] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192.
- [13] C. L. Raston, A. H. White, S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 1905.
- [14] W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 803.
- [15] K. Brodersen, A. Knörr, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1193.
- [16] K. Brodersen, G. Liehr, W. Rölz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 166.
- [17] Zur Abschätzung der Valenzsumme nach Brese und O'Keeffe^[12] wurden die tabellierten Bindungs-Valenz-Parameter aus der Veröffentlichung verwendet. Für den nicht aufgeführten Wert für Hg-Fe(CO)₄ wurde ein Wert von 2.47 angenommen.
- [18] M. A. Witener, J. K. Baschkin, K. S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5607.

Synthese und Struktur von 2,6-Trip₂C₆H₃Tl (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂): eine auch im Festkörper monomere Arylthallium(I)-Verbindung mit einem einfach koordinierten Thalliumatom**

Mark Niemeyer* und Philip P. Power

Für Thallium, das schwerste Element der Gruppe 13, ist die Oxidationsstufe +I in wässrigen Medien die stabilste, doch trifft dies nicht für die bisher wenig untersuchten Organothallium(I)-Verbindungen mit σ-gebundenen Substituenten zu.^[1] Unter den Verbindungen mit einer Tl^I-C-Bindung waren lange Zeit nur solche mit Cyclopentadienyl-Liganden strukturell charakterisiert.^[2] Erst kürzlich berichteten Uhl et al. über die Synthese von Tl[C(SiMe₃)₃].^[3] Diese erste strukturell abgesicherte Alkylthallium(I)-Verbindung ist im Festkörper tetramer. Im Gegensatz dazu konnten Thallium(I)-Derivate, die Bindungen von einwertigem Thallium zu höheren Homo-

[*] Dr. M. Niemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4241
E-mail: niemeyer@iac.uni-stuttgart.de
Prof. P. P. Power
Department of Chemistry, University of California
Davis CA 95616 (USA)

[**] M. N. dankt Herrn Dr. K. W. Klinkhammer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Prof. Dr. G. Becker für die großzügige Unterstützung.