

- [17] M. A. Lynn, B. E. Bursten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 437–443.
- [18] A. S. Goldmann, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159–12166.
- [19] D. E. Sherwood, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 93–100.
- [20] A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 9551.
- [21] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 373–374.
- [22] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866–872.
- [23] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [24] Gaussian 94: M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanyakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomber, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, I. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [25] J. J. Rack, S. H. Strauss, *Catal. Today* **1997**, 36, 99.

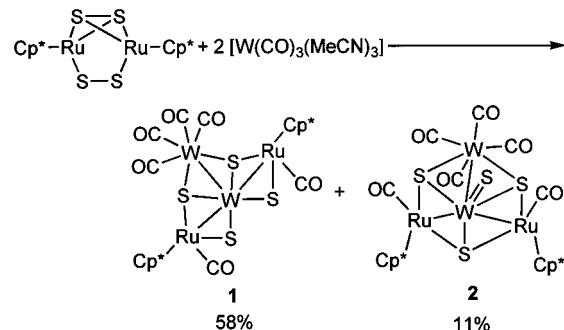
## Bildung isomerer Tetrathiowolframatcluster [ $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}$ ] aus [ $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$ ] und [ $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ]

Masahiro Yuki, Masaaki Okazaki, Shinji Inomata und Hiroshi Ogino\*

Zweikernige Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe des Typs [ $\text{Cp}^*\text{M}_2\text{S}_4$ ] ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) sind ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für den Aufbau mehrkerniger Übergangsmetall-Schwefel-Cluster und haben daher beträchtliche Aufmerksamkeit erregt.<sup>[1]</sup> Überraschenderweise ist jedoch bislang über die Reaktivität derartiger Eisen-<sup>[2]</sup> und Ruthenium-haltiger<sup>[3]</sup> Komplexe wenig bekannt. 1994 beschrieben wir die Reaktionen von [ $\text{Cp}^*\text{Fe}_2\text{S}_4$ ] mit Eisen- und Rutheniumcarbonylkomplexen unter Bildung von *cis*-[ $\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{MS}_2$ ]-Clustern ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ).<sup>[2]</sup> Rauchfuss et al. beschrieben, daß die analoge Rutheniumverbindung [ $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$ ]<sup>[4]</sup> mit [ $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)$ ] und [ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)_2$ ] zu [ $\text{Cp}^*\text{Ru}_3\text{S}_4(\text{PF}_6)$ ]<sup>[3a]</sup> bzw. [ $\text{Cp}^*\text{RhRu}_2\text{S}_4(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ <sup>[3c]</sup> reagiert. Um herauszufinden, ob diese Methode allgemein zum Aufbau von Clustern verwendbar ist, untersuchten wir die thermische Reaktion von [ $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$ ] mit [ $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ], die wir hier beschreiben. Wir stellten drastische Umverteilungen der CO- und S-Liganden zwischen den W- und Ru-Zentren fest, wobei geometrische Isomere der Tetrathiowolframatcluster [ $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\text{WS}_4)\{\text{W}(\text{CO})_4\}$ ] entstanden, die thermisch und photochemisch ineinander umgewandelt werden können.

[\*] Prof. H. Ogino, M. Yuki, Dr. M. Okazaki, Dr. S. Inomata  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University  
Sendai 980–8578 (Japan)  
Fax: (+81) 22-217-6543  
E-mail: ogino@agnus.chem.tohoku.ac.jp

Eine Lösung von [ $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{S}_4$ ] in Toluol wurde zu in Acetonitril gelöstem [ $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ ]<sup>[5]</sup> (2 Äquiv.) gegeben (Schema 1). Die Mischung wurde unter Rühren 40 min auf



Schema 1. Synthese von **1** und **2** in Toluol/Acetonitril (50°C, 40 min).

50°C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden verdampft, und die anschließende flashchromatographische Trennung des Rückstandes an Silicagel lieferte die beiden rötlichbraunen Clusterverbindungen **1** und **2** in 58 bzw. 11 % Ausbeute. Elementaranalysen und Massenspektren zufolge weisen **1** und **2** die Formel  $\text{Cp}^*\text{Ru}_2\text{W}_2\text{S}_4(\text{CO})_6$  auf,<sup>[6]</sup> was mit dem cubanartigen, gemischten Metall-Schwefel-Cluster [ $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\{\text{W}(\text{CO})_3\}_2(\mu_3\text{-S})_4$ ] in Einklang ist. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte dies allerdings nicht.<sup>[7]</sup> Danach handelt es sich bei **1** eindeutig um [ $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO}))_2\{\text{W}(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_2\}\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ ] (Abb. 1). Die Kristallstruktur von **1**

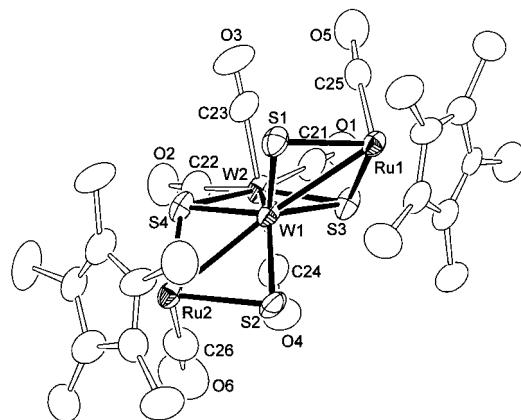


Abb. 1. Struktur von **1** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-W2 2.9053(7), W1-Ru1 2.874(2), W1-Ru2 2.869(2), W1-S1 2.212(3), W1-S2 2.196(3), W1-S3 2.268(4), W1-S4 2.272(3), W2-S3 2.551(3), W2-S4 2.553(3), Ru1-S1 2.403(4), Ru1-S3 2.387(3), Ru2-S2 2.395(3), Ru2-S4 2.384(4), O3...O5 3.18(2), O4...O6 3.19(2); W2-W1-Ru1 98.82(3), W2-W1-Ru2 98.98(3), Ru1-W1-Ru2 162.08(4), S1-W1-S2 111.8(1), S1-W1-S3 106.5(1), S1-W1-S4 109.1(1), S2-W1-S3 107.6(1), S2-W1-S4 106.9(1), S3-W1-S4 115.0(1).

belegt, daß die Umverteilung der CO- und S-Liganden zwischen den Ru- und W-Atomen verlustfrei abgelaufen ist. Das W1-Atom mit vier S-Liganden ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die S-W-S-Winkel Werte zwischen 106.5(1) und 115.0(1)° aufweisen. Das  $\text{WS}_4$ -Fragment ist über zwei S-Atome an ein W-Atom und über vier S-Atome an zwei Ru-Atome gebunden, wobei zwei der vier S-Atome ein Ru-

und zwei W-Atome  $\mu_3$ -verbrücken und die anderen an ein Ru- und ein W-Atom  $\mu_2$ -artig gebunden sind. An die Ru1- und Ru2-Atome sind jeweils ein Cp\*- und ein CO-Ligand gebunden. Das W2-Atom ist von vier CO- und zwei S-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Die drei Metall-Metall-Abstände W1-W2 (2.9053(7) Å), W1-Ru1 (2.874(2) Å) und W1-Ru2 (2.869(2) Å) liegen in dem für Metall-Metall-Einfachbindungen erwarteten Bereich. Die W-S-Abstände für W<sup>V</sup>(=S)<sub>4</sub> von 2.196(3)–2.272(3) Å ähneln denen anderer Tetrathioolwolframatcluster, über die früher berichtet wurde, und belegen den Mehrfachbindungscharakter. Demgegenüber sind die Bindungen der beiden  $\mu_3$ -S-Atome (S3, S4) zu dem oktaedrisch koordinierten W2-Atom (2.551(3), 2.553(3) Å) um 0.28 Å länger als die Bindungen dieser S-Atome zu dem tetraedrisch koordinierten W1-Atom. Dies spiegelt den dativen Bindungscharakter der erstgenannten Bindung wider. Die NMR-Daten von **1** sind in Einklang mit der kristallographisch bestimmten Struktur (Abb. 1).

Die Struktur von  $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO}))_2\text{W}(\mu_3\text{-S})_3(=\text{S})]\{\text{W}(\text{CO})_4\}$  **2** ist in Abbildung 2 gezeigt. Auch bei dieser Verbindung sind die CO- und S-Liganden zwischen Ru und W verlustfrei

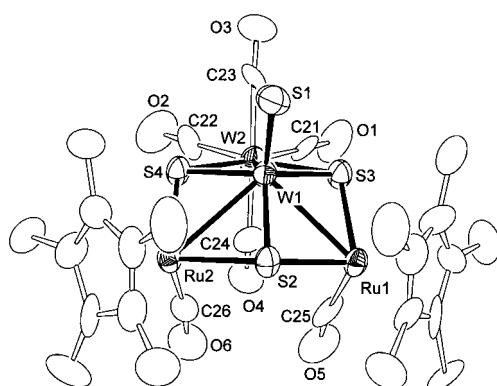


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W1-W2 2.997(1), W1-Ru1 2.900(2), W1-Ru2 2.892(2), W1-S1 2.125(7), W1-S2 2.261(6), W1-S3 2.274(6), W1-S4 2.276(5), W2-S3 2.558(6), W2-S4 2.566(6), Ru1-S2 2.394(6), Ru1-S3 2.421(6), Ru2-S2 2.373(6), Ru2-S4 2.408(6), O4···O5 3.07(3), O4···O6 3.09(3), O5···O6 3.14(3); W2-W1-Ru1 95.45(5), W2-W1-Ru2 95.69(5), Ru1-W1-Ru2 94.55(6), S1-W1-S2 109.9(2), S1-W1-S3 110.2(3), S1-W1-S4 110.4(3), S2-W1-S3 107.4(2), S2-W1-S4 106.8(2), S3-W1-S4 112.0(2).

umverteilt worden. Im Unterschied zu **1** weist **2** einen endständigen S-Liganden auf. Das WS<sub>3</sub>-Fragment ist über zwei S-Atome an ein W-Atom und über drei S-Atome an zwei Ru-Atome gebunden, wobei zwei der drei S-Atome ein Ru- und zwei W-Atome  $\mu_3$ -verbrücken und das andere an zwei Ru-Atome und ein W-Atom  $\mu_2$ -gebunden ist. Die drei-Metall-Metall-Bindungen W1-W2 (2.997(1) Å), W1-Ru1 (2.900(2) Å) und W1-Ru2 (2.892(2) Å) sind etwas länger als die analogen Bindungen in **1**. Die Verlängerung der Metall-Metall-Bindungen ist auf die starke sterische Abstoßung zwischen den CO-Liganden an W2 und den zwei Ru-Atomen in **2** zurückzuführen (O4···O5 (3.07(3) Å), O4···O6 (3.09(3) Å), O5···O6 (3.14(3) Å)). Alle spektroskopischen Daten von **2** belegen, daß die Struktur, die **2** im Kristall einnimmt, auch in Lösung vorliegt.

Untersuchungen der Reaktivitäten von **1** und **2** ergaben, daß die Isomerisierung von **1** zu **2** und umgekehrt in Lösung sowohl bei thermischer als auch bei photochemischer Induktion auftrat [Gl. (1)]. Wurde eine Lösung von **1** in [D<sub>6</sub>]Benzol



bestrahlt, verringerte sich die Menge von **1**, während sich die von **2** vergrößerte. Nach einstündiger Bestrahlung war der Cluster **1** vollständig umgesetzt, und es bildete sich **2** in ca. 50 % Ausbeute sowie ein nichtidentifizierter brauner Niederschlag. Bei der Thermolyse einer Lösung von **2** in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 80 °C über 2 h verschwand **2** vollständig unter Bildung von **1** in ca. 90 % Ausbeute. Der Unterschied in der thermodynamischen Stabilität zwischen **1** und **2** kann sterisch bedingt sein: Die sterische Behinderung der CO-Liganden am W- und an den beiden Ru-Atomen ist in **1** weniger stark ausgeprägt als in **2**.

Tetrathiometallate [MS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> werden seit drei Jahrzehnten als Bausteine für Synthesen von Übergangsmetallclustern eingesetzt. Es gibt jedoch bis jetzt nur wenige Beispiele, bei denen [MS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen an metallorganische Fragmente koordiniert sind.<sup>[8]</sup> Unser System ist das erste Beispiel, bei dem die [MS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheit drei metallorganische Gruppen verknüpft. Der Mechanismus und die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion werden derzeit untersucht.

### Experimentelles

**1** und **2**: Eine Lösung von [Cp<sup>\*</sup>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (161 mg, 0.268 mmol) in Toluol (15 mL) wurde zu einer Lösung von [W(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] in Acetonitril gegeben, die durch Erhitzen einer Lösung von [W(CO)<sub>6</sub>] (189 mg, 0.536 mmol) in Acetonitril (5 mL) hergestellt wurde. Die Mischung wurde 40 min unter Röhren auf 50 °C erwärmt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit 10 mL Toluol/Hexan (1/1) extrahiert. Aus dem Extrakt und dem unlöslichen Material wurden **1** und **2** wie folgt erhalten: Der Extrakt wurde flashchromatographisch gereinigt (Silicagel, Eluens Toluol/Hexan, 1/1). Durch Einengen der röthlichbraunen Fraktion konnte **1** in 58 % Ausbeute isoliert werden. Analytisch reine Proben wurden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan erhalten. Das unlösliche, dunkelbraune Material wurde in Dichlormethan gelöst und flashchromatographisch gereinigt (Silicagel, Eluens Dichlormethan). Die röthlichbraune Fraktion wurde gesammelt. Durch Einengen der Fraktion wurde röthlichbraunes **2** in 11 % Ausbeute erhalten. Analytisch reines **2** lag nach Umkristallisieren aus Toluol/Hexan vor.

**1**: Elementaranalyse: ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub>W<sub>2</sub>: C 27.48, H 2.66; gef.: C 27.83, H 2.74; MS (FAB, Xe, m-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1138 [M<sup>+</sup>]; IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2031, 1975, 1959, 1921, 1848  $\nu_{(\text{CO})}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 1.68 (s, 30H; Cp<sup>\*</sup>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 207.8, 204.3, 200.5 (CO), 100.5 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 10.2 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); UV/Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>]) = 314 (1.7 × 10<sup>4</sup>), 349 (1.5 × 10<sup>4</sup>), 408 (1.2 × 10<sup>4</sup>), 480 (sh), 535 (sh).

**2**: Elementaranalyse: ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub>W<sub>2</sub>: C 27.48, H 2.66; gef.: C 27.71, H 2.95; MS (FAB, Xe, m-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1138 [M<sup>+</sup>]; IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2019, 1975, 1905(sh), 1882  $\nu_{(\text{CO})}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 1.59 (s, 30H; Cp<sup>\*</sup>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>2</sub>]Dichlormethan):  $\delta$  = 209.7, 208.1, 205.3, 196.2 (CO), 100.4 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 10.3 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); UV/Vis (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>]) = 325 (2.4 × 10<sup>4</sup>), 429 (1.1 × 10<sup>4</sup>), 510 (8.2 × 10<sup>3</sup>), 682 (2.3 × 10<sup>3</sup>).

Eingegangen am 13. Februar 1998 [Z11478]

**Stichwörter:** Cluster · Isomerisierungen · Ruthenium · Schwefel · Wolfram

- [1] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1645–1658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1613–1626, zit. Lit.
- [2] T. Mitsui, S. Inomata, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4934–4936.
- [3] a) E. J. Houser, H. Krautscheid, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1283–1284; b) Q. Feng, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4702–4703; c) A. Venturelli, T. B. Rauchfuss, A. K. Verma, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1360–1365.
- [4] T. B. Rauchfuss, D. P. S. Rodgers, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3114–3115.
- [5] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434.
- [6] Bei Schwefelclustern ist nur ein Beispiel von strukturell charakterisierten geometrischen Isomeren bekannt: a) P. Braunstein, J. M. Jud, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 318–319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 307–308; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, D. N. Duffy, W. M. Butler, *Organometallics* **1983**, *2*, 165–167.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{26}H_{30}O_6Ru_2S_4W_2$ ,  $M_r = 1136.60$ , Kristallabmessungen  $0.50 \times 0.40 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ,  $a = 22.41(1)$ ,  $b = 13.432(6)$ ,  $c = 11.148(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.07(3)^\circ$ ,  $V = 3355(2) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.249 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{gef.}} = 2.23 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2136$ ,  $\mu = 80.08 \text{ cm}^{-1}$ , Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator,  $\omega - 2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ , 8247 gemessene Reflexe, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren: 0.7316–1.0000), 4762 beobachtete Reflexe mit ( $I > 3\sigma(I)$ ), Patterson-Methoden (DIRDIF92 PATTY), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung, 361 Parameter, H-Atome nicht lokalisiert,  $R = 0.045$  und  $R_w = 0.065$  [ $w = 1/(\sigma^2 F_o)$ ], maximale Restelektronendichte  $1.09 \text{ e \AA}^{-3}$ . Kristallstrukturanalyse von **2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $C_{28}H_{34}Cl_4O_6Ru_2S_4W_2$ ,  $M_r = 1306.47$ , Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ,  $a = 15.642(8)$ ,  $b = 11.132(6)$ ,  $c = 23.463(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.64(2)^\circ$ ,  $V = 4058(2) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.138 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{gef.}} = 2.1 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2472$ ,  $m = 68.92 \text{ cm}^{-1}$ , Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator,  $\omega - 2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ , 10167 gemessene Reflexe, Lorentz-Polarisations-, Zerfalls- (27.4%) und Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren: 0.7988–1.0000), 3634 beobachtete Reflexe mit ( $I > 3\sigma(I)$ ), Patterson-Methoden (DIRDIF92 PATTY), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung, 415 Parameter, H-Atome nicht lokalisiert,  $R = 0.056$  und  $R_w = 0.075$  [ $w = 1/(\sigma^2 F_o)$ ], maximale Restelektronendichte  $2.12 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101083“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) K. E. Howard, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3561–3567; b) P. A. Shapley, Z. Gebeyehu, N. Zhang, S. R. Wilson, *ibid.* **1993**, *32*, 5646–5651; c) S. Ogo, T. Suzuki, K. Isobe, *ibid.* **1995**, *34*, 1304–1305; d) B. Zhuang, P. Yu, L. Huang, L. He, J. Lu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 125–131; e) W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3–4; f) J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 77–82; g) Y. Mizobe, M. Hosomizu, Y. Kubota, M. Hidai, *ibid.* **1996**, *507*, 179–185.

## SSZ-23: ein Zeolith mit sieben- und neungliedrigen Porenöffnungen\*\*

Miguel A. Cambor, María-José Díaz-Cabañas, Josquin Perez-Pariente, Simon J. Teat, William Clegg, Ian J. Shannon, Philip Lightfoot, Paul A. Wright und Russell E. Morris\*

In Millionen von Jahren dauernden natürlichen Prozessen und in vier Jahrzehnten Laborarbeit wurden über 60 thermisch stabile Alumosilikat-Zeolithe erhalten.<sup>[1]</sup> Ihre geordneten mikroporösen Strukturen ermöglichen es, kleine Moleküle nach Form und Größe zu unterscheiden; dies wird bei Trennverfahren und Katalysereaktionen ausgiebig genutzt. Wir haben festgestellt, daß SSZ-23 der erste Alumosilikat-Zeolith mit Porenöffnungen ist, die von neun Tetraederzentren begrenzt werden (neungliedrige Porenöffnungen). Dieses überraschende Ergebnis sollte bei der Verwendung von SSZ-23 als Molekularsieb und als Katalysator bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen zu wesentlich anderen Formselektivitäten führen, wodurch ein Weg zu neuen und verbesserten Trennverfahren und Katalyseprozessen eröffnet werden könnte.

Festkörperchemiker beschreiben anorganische Oxide, die aus unendlich ausgedehnten Anordnungen von Ionen bestehen, mit Hilfe der zugrundeliegenden Baueinheiten: Tetraeder, Oktaeder, Ketten, Ringe, Schichten und Blöcke. Damit erhält man nicht nur ein Ordnungsprinzip für die Strukturchemie, sondern auch Anregungen für Synthesen neuer Materialien mit verwandten, aber dennoch verschiedenen Strukturen und Zusammensetzungen, die daher vom Stammssystem abweichende, gewünschte Eigenschaften aufweisen. Verbindungen mit mikroporösen Gerüsten weisen besonders

[\*] Dr. R. E. Morris, Dr. I. J. Shannon, Dr. P. Lightfoot, Dr. P. A. Wright  
School of Chemistry

St. Andrews University  
St. Andrews, KY16 9ST (Großbritannien)

Fax: (+44) 1334-463-808

E-mail: rem1@st-andrews.ac.uk

Dr. M. A. Cambor, M.-J. Díaz-Cabañas

Instituto de Tecnología Química

Universidad Politécnica de Valencia

Avda. Los Naranjos s/n, E-46071 Valencia (Spanien)

Dr. J. Perez-Pariente

Instituto de Catalysis y Petrolequímica

CSIC, Campus Universidad Autónoma, Cantoblanco,

E-28049 Madrid (Spanien)

Dr. S. J. Teat, Prof. W. Clegg

Department of Chemistry, University of Newcastle

Newcastle upon Tyne,

NE1 7RU (Großbritannien)

und

CCLRC Daresbury Laboratory,  
Warrington WA4 4AD (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC und dem CCLRC sowohl finanziell als auch durch Gewährung von Meßzeit unterstützt. R. E. M. und I. J. S. danken der Royal Society of Edinburgh und BP für die Vergabe von Forschungsstipendien. M. A. C. und M.-J. D.-C. danken für finanzielle Unterstützung durch den CICYT (Spanien, MAT97-0723). M. A. C. dankt Dr. H. Koller für die Überlassung des in Lit.[11] zitierten Manuskripts vor dessen Veröffentlichung. P. A. W., P. L. und J. P.-P. danken dem British Council sowie dem CSIC Madrid.