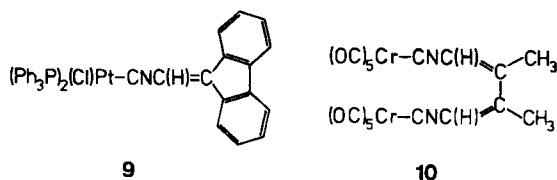
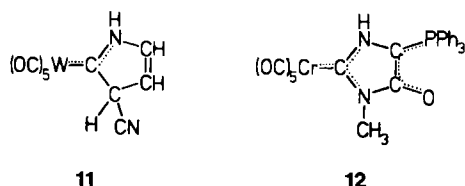


10<sup>[10]</sup> (Isomerengemisch) um; 1 und 3 gleichen in dieser Hinsicht Schöllkopfs  $\text{CNCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ <sup>[11]</sup>.



Schließlich geht koordiniertes 1 mit reaktiven Mehrfachbindungssystemen wie Heteroallen, Nitrilen, Acetylenen und Olefinen [3+2]-Cycloadditionen zu Metall-C-gebundenen Fünfringheterocyclen ein, wobei  $\text{PPh}_3$  abgespalten wird (z. B. Bildung von 11<sup>[12]</sup>) oder nicht (z. B. Bildung von 12<sup>[12]</sup>). Diese Reaktionen führen bei Raumtemperatur rasch und in guten Ausbeuten zu jeweils nur einem



Produkt, d. h. sie verlaufen hoch regio- und (mit unsymmetrischen Heteroallen) auch chemoselektiv.

Pentacarbonyl(isocyanomethyltriphenylphosphoran)-chrom und -wolfram 7a bzw. 7b sind die ersten stabilen 1,3-Dipole vom Typ Metallnitril-Ylid; wie Grenzformel 7 deutlich macht, ähneln sie jedoch mehr organischen Nitriloxiden (oder Nitrilimininen) als alkyl- oder arylsubstituierten Nitril-Yliden, deren HOMOs gerade umgekehrt den größten Koeffizienten am zweifach koordinierten Kohlenstoffatom haben<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 27. Juni,  
ergänzte Fassung am 2. September 1985 [Z 1366]

- [5] R. Appel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 801. Wir danken Prof. Appel für wertvolle Hinweise.
- [6] *Arbeitsvorschriften*: 3a: 3.0 mL (21.2 mmol) Trimethylsilylmethylisocyanid [4], 3.5 g (13.4 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 3.2 g (13.4 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  werden in 100 mL THF unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroether werden 3.3 g (73% bezogen auf  $\text{PPh}_3$ ) farb- und geruchlose Kristalle erhalten. – 3b: Beim Vereinigen konz. wäßriger Lösungen von 3a und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (1:1) fällt 3b sofort quantitativ aus. – 1: 2.0 g (5.9 mmol) 3a und 0.7 g (17.9 mmol)  $\text{NaNH}_2$  werden in 100 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  1 h dispergiert (Ultra-Turrax, 20000 Upm). Die filtrierte Lösung wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingengt und mit 15 mL n-Hexan versetzt. Bei  $-15^\circ\text{C}$  kristallisieren 1.65 g (93%) gelbes 1 aus.
- [7] 3a: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2140$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=7.19$  (d,  $^2J_{\text{PH}}=10.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.89 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=22.0$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=164.8$  (s, CN), 38.1 (d,  $J_{\text{PC}}=56.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ). – 1: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2059$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [90 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=2.99$  (d,  $^2J_{\text{PH}}=28.5$  Hz, 1H, CH), 7.63 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=18.9$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=154.6$  (s, CN), 22.4 (d,  $J_{\text{PC}}=137$  Hz, CH); MS [80 eV,  $130^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  301 ( $M^+$ , 51%), 300 ( $[M-\text{H}]^+$ , 100%).
- [8] Elementaranalysen, Leitfähigkeitsbestimmungen, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.
- [9] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.
- [10] 9: IR [KBr]:  $\nu(\text{CN})=2180$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\delta=7.50$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  +  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.16 (s +  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $^4J_{\text{PH}}=19$  Hz, CH);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=18.4$  (s +  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $J_{\text{PP}}=2170$  Hz). – 10: IR [n-Hexan]:  $\nu(\text{CN})=2120$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta=6.10$  (m, 2H, CH), 2.03 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); MS [80 eV,  $110^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  516 ( $M^+$ , 38%), 376 ( $[M-5\text{CO}]^+$ , 100%).
- [11] U. Schöllkopf, R. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1973, 633; U. Schöllkopf, R. Schröder, D. Stafforst, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1974, 44.
- [12] 11: IR [KBr]:  $\nu(\text{NH})=3427$  (s),  $\nu(\text{N}=\text{C})=1419$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ]:  $\delta=7.81$  (m, 1H, N-CH), 7.02 (m, 1H, C=CH-C), 6.65 (m, 1H, CH-CN);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{Aceton}$ ]:  $\delta=200.4$  (s, trans-CO), 196.7 (s, cis-CO), 191.7 (Carben-C), 129.6 (s, N-CH), 120.9 (s, C=CH-C), 112.1 (s, CH-CN), 89.7 (s, CN); MS [80 eV,  $40^\circ\text{C}$ ]:  $m/z$  416 ( $M^+$ , 2%), 92 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$ , 100%). – 12: IR [KBr]:  $\nu(\text{NH})=3459$  (w),  $\nu(\text{C}=\text{O})=1595$  (s),  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})=1455$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ]:  $\delta=11.18$  (s, 1H, NH), 7.74 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.]:  $\delta=4.8$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ]:  $\delta=222.6$  (s, trans-CO), 218.2 (s, cis-CO), 187.0 (d,  $^2J_{\text{PC}}=2$  Hz, Carben-C), 164.5 (d,  $^2J_{\text{PC}}=22$  Hz,  $\text{C}=\text{O}$ ), 134.0–120.3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 66.7 (d,  $J_{\text{PC}}=146$  Hz, C=PPh<sub>3</sub>), 30.4 (s,  $\text{CH}_3$ ).
- [13] P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6397; vgl. jedoch K. Burger, H. Goth, E. Daltrozo, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 473.
- [14] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2235.

## Ein neuer Weg zu Pentamethylcyclopentadienyllutetiumalkoholaten und -thiolaten\*\*

Von Herbert Schumann\*, Ilse Albrecht und Ekkehardt Hahn

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Von den „harten“, elektropositiven Metallen der Lanthanoidenreihe sind bisher nur sehr wenige Organometall-Verbindungen bekannt, in denen neben organischen Gruppen andere Ligandensysteme über „weiche“ Atome wie Schwefel, Phosphor oder Silicium gebunden sind<sup>[1]</sup>. Gerade solche Verbindungen sind aber wegen ihrer sehr reaktionsfähigen, möglicherweise stark kovalenten Ln–X-Bindungen als Reagentien für organische Synthesen interes-

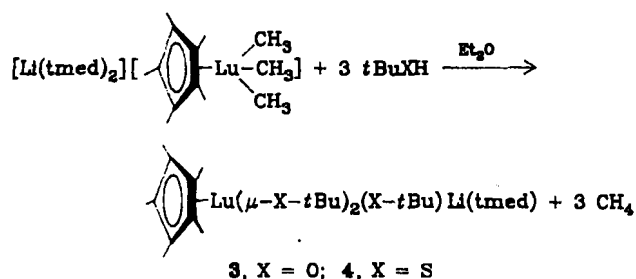
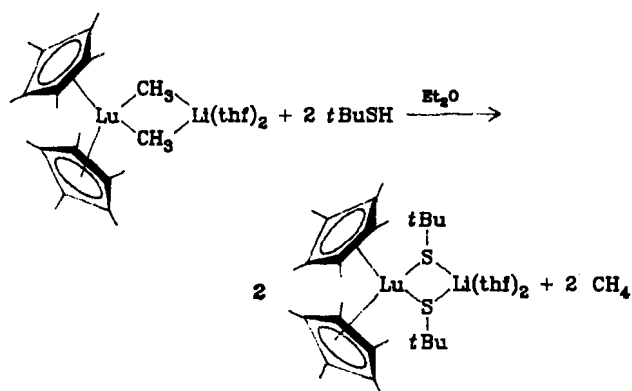
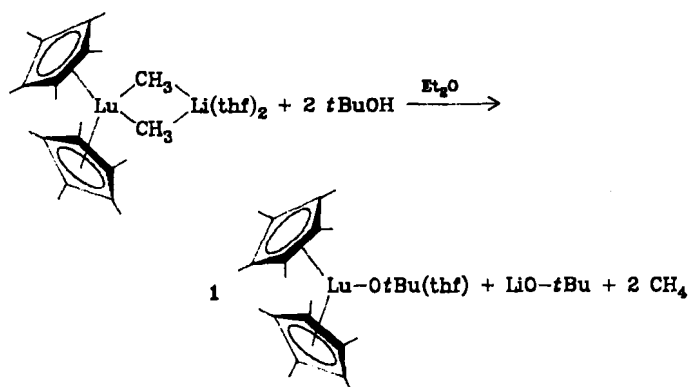
- [1] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 89 (1977) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 339.
- [2] B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 480; B. Weinberger, F. Degel, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 51.
- [3] Im Unterschied zu  $\alpha$ -Monohalogenisocyaniden sind Di- und Trihalogenisocyanide komplexstabilisiert gut zugänglich: W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 75.
- [4] R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) 385; R. Smith, T. Livinghouse, *Synth. Commun.* 14 (1984) 639.

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. I. Albrecht, Dr. E. Hahn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Sondermittel der Technischen Universität Berlin unterstützt. – 31. Mitteilung: H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

sant. Während bisher mit  $[(C_5Me_5)_2YbS_2CNEt_2]^{[2]}$  nur eine Organolanthanoid-Schwefel-Verbindung charakterisiert werden konnte, sind Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-phosphan-Derivate in größerer Zahl beschrieben worden<sup>[3]</sup>. Deren eindeutige Charakterisierung durch Röntgen-Strukturanalysen war bisher jedoch, im Gegensatz zu  $[Li(dme)_3][(C_5H_5)_2Sm(SiMe_3)_2]^{[4]}$  (dme = 1,2-Dimethoxyethan), dem ersten Organolanthanoid-Silicium-Komplex, nicht möglich.

Wir fanden nun einen einfachen, vielversprechenden Weg zu dieser interessanten Verbindungsklasse. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lutetium-di( $\mu$ -methyl)bis(tetrahydrofuran)lithium<sup>[5]</sup> reagiert in Ether mit *tert*-Butylalkohol bei  $-78^\circ C$  unter Bildung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lutetium-*tert*-butylalkoholat **1**, während mit *tert*-Butylhydrosulfid unter Erhaltung der Brückenstruktur die Verbindung **2** (thf = Tetrahydrofuran) entsteht. Das als Ionenpaar vorliegende  $[Li(tmed)_2][C_5Me_5Lu(CH_3)_3]^{[6]}$  (tmed = Tetramethylethylendiamin) reagiert sowohl mit *t*BuOH als auch mit *t*BuSH unter Bildung der verbrückten Organolanthanoid-Verbindungen **3** bzw. **4**<sup>[7]</sup>.



Für **3** und **4** ist ebenfalls eine  $Lu(\mu-X)_2Li$ -Einheit anzunehmen, da nur jeweils ein Molekül TMED an Lithium gebunden ist. In den NMR-Spektren beider Verbindungen

findet man jedoch für die drei *tert*-Butyl-Liganden nur ein Signal, was mit einem schnellen Austausch der endständigen X-*t*Bu-Gruppen mit den beiden Brückenliganden zu erklären ist. Einen Parallellfall kennt man in  $[Li(tmed)_3][Th(CH_3)_7]$ , von dem in Lösung sechs Brücken- $CH_3$ -Gruppen und eine endständige  $CH_3$ -Gruppe auch nur ein  $CH_3$ -Signal ergeben<sup>[8]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9]</sup> (Abb. 1) zeigt **2** als Bis(*tert*-butylthio)-verbrückten, zweikernigen Lutetium-Lithium-Komplex. Das Lutetiumatom ist verzerrt tetraedrisch von den Zentren zweier Cyclopentadienylringe und den zwei Brückenatomen umgeben, während die zwei Schwefelatome und die beiden Sauerstoffatome der THF-Moleküle die Koordinationssphäre des Lithiums bilden. In den bisher röntgenographisch untersuchten Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexen  $[Cp_2Ln(\mu-X)_2Li(B)_{1-2}]$ ,  $Cp = C_5Me_5$ ,  $Ln = Yb$ ,  $B = Et_2O$ ,  $X = Cl$ ,  $I^{[10]}$ ,  $Cp = C_5H_5$ ,  $B = tmed$ ,  $X = CH_3$ ,  $Ln = Er^{[11]}$ ,  $Lu^{[11]}$ , bilden die vier Atome  $Ln(\mu-X)_2Li$  jeweils eine, kristallographisch bedingt, planare Einheit. In **2** findet man hingegen einen Diederwinkel von  $168.1(7)^\circ$  zwischen den Ebenen  $S1-Lu-S2$  und  $S1-Li-S2$ . Eine gefaltete  $Ln(\mu-X)_2Li$ -Einheit mit zwei Cp-Liganden am Ln-Atom ist unseres Wissens einmalig und tritt auch nicht bei den Vierringen in  $[(C_5Me_5)_2Yb(\mu-Cl)_2AlCl_2]^{[10]}$ , und  $[(C_5Me_5)_2Lu(\mu-CH_2)_2P(CH_3)_2]^{[12]}$  oder in  $[(C_5Me_5)_2YbS_2CNEt_2]^{[2]}$ , der einzigen weiteren kristallographisch charakterisierten Organolanthanoid-Schwefel-Verbindung, auf.

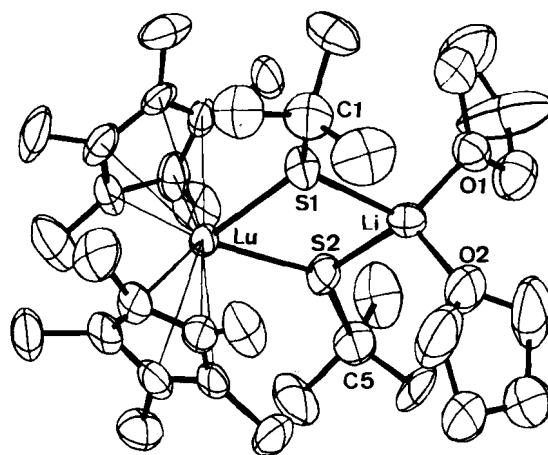
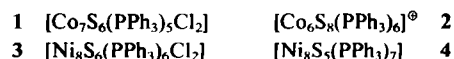


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von  $[(C_5Me_5)_2Lu(\mu-S-tBu)_2Li(thf)_2]$  im Kristall [9]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel  $^\circ$ :  $Lu \cdots Li$  3.89(2),  $S1 \cdots S2$  3.252(4),  $Lu-S1$  2.709(3),  $Lu-S2$  2.723(3),  $Lu-Cp1$  2.364(10),  $Lu-Cp2$  2.370(10), Mittelwert  $Lu-C(\eta^5)$  2.66(2),  $S1-C1$  1.853(12),  $S2-C5$  1.863(12),  $S1-Li$  2.41(2),  $S2-Li$  2.48(2),  $Li-O1$  1.95(2),  $Li-O2$  1.95(2),  $Cp1-Lu-Cp2$   $131.5(3)$ ,  $S1-Lu-S2$   $73.6(1)$ ,  $Lu-S1-Li$   $101.8(4)$ ,  $Lu-S2-Li$   $99.7(4)$ ,  $S1-Li-S2$   $83.5(6)$ ,  $O1-Li-O2$   $102.6(10)$ ; Diederwinkel zwischen den Ebenen  $S1-Lu-S2$  und  $S1-Li-S2$   $168.1(7)$  ( $Cp1$  und  $Cp2$  bezeichnen die Mittelpunkte der oberen bzw. unteren Cyclopentadienylgruppe).

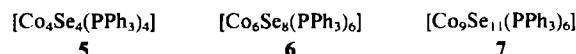
Der  $Cp1-Lu-Cp2$ -Winkel ( $Cp$  bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen) und der Mittelwert der zehn  $Lu-C(\eta^5)$ -Abstände (2.66(2) Å) liegen, auf der Basis früherer Beobachtungen, im erwarteten Bereich. Die Cyclopentadienylringe sind planar (maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0.015 Å). Der  $Lu-S$ -Abstand (2.709(3) und 2.723(3) Å) ist mit dem  $Yb-S$ -Abstand in  $[(C_5Me_5)_2YbS_2CNEt_2]$  (2.70(1) Å<sup>[2]</sup>) vergleichbar (Ionenradien für  $Yb$  und  $Lu$  in der Koordinationszahl 8: 0.985 bzw. 0.977 Å<sup>[13]</sup>). Allerdings ist der  $S1-Lu-S2$ -Winkel größer als der  $S-Yb-S'$ -Winkel im Dithiocarbamat<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 1. Juli 1985 [Z 1370]

- [1] Vgl. z. B. die Übersichten a) H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474; b) H. Schumann, W. Genthe in K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 445.
- [2] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.
- [3] a) H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127; b) G. Bielang, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335; c) H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1244; d) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709.
- [4] H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. J. Heeg, *Organometallics* 4 (1985) 800.
- [5] I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta* 110 (1985) 145.
- [6] H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C5.
- [7] 1 bis 4 wurden durch vollständige Elementaranalysen charakterisiert. Zersetzungspunkte und  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (25°C,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (1 und 3),  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$  (2 und 4), rel. TMS): 1: Zersetzungspunkt: 139°C;  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz):  $\delta = 1.92$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.22 (s, *t*Bu), 1.73 und 3.59 (m, *thf*);  $^{13}\text{C}$ -NMR (20.149 MHz):  $\delta = 12.34$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 115.81 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 72.16 (s,  $\text{C}_n$ ), 35.36 (s,  $\text{C}_p$ ), 25.31 und 72.69 (*thf*); 2: Zersetzungspunkt: 260°C;  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz):  $\delta = 2.03$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.40 (s, *t*Bu), 1.72 und 3.58 (m, *thf*);  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.922 MHz):  $\delta = 13.42$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 117.50 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 44.21 (s,  $\text{C}_n$ ), 38.86 (s,  $\text{C}_p$ ), 26.25 und 68.13 (*thf*); 3: Zersetzungspunkt: 120°C;  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz):  $\delta = 2.13$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.27 (s, *t*Bu), 2.25 und 2.40 (s, *tmed*);  $^{13}\text{C}$ -NMR (20.149 MHz):  $\delta = 12.27$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 114.51 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 69.88 (s,  $\text{C}_n$ ), 34.94 (s,  $\text{C}_p$ ), 46.94 und 57.82 (s, *tmed*); 4: Zersetzungspunkt: 260°C;  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz):  $\delta = 2.14$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.57 (s, *t*Bu), 2.26 und 2.40 (*tmed*);  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.922 MHz):  $\delta = 12.60$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 117.30 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 43.75 (s,  $\text{C}_n$ ), 39.05 (s,  $\text{C}_p$ ), 46.14 und 58.67 (*tmed*).
- [8] H. Lauke, P. J. Swepston, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6841.
- [9] 2:  $\text{P}_{21}/n$ , Nichtstandardaufstellung von  $\text{P}_{21}/c$ ,  $a = 19.016(7)$ ,  $b = 17.206(6)$ ,  $c = 11.899(4)$  Å,  $\beta = 101.82(3)^\circ$ ,  $V = 3810.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.351$  g cm<sup>-3</sup>;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei  $-105(3)^\circ\text{C}$ ,  $1^\circ$ - $\omega$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$ , 5979 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 25.9$  cm<sup>-1</sup>),  $6\psi$ -Scans im  $2\theta$ -Bereich  $5.25^\circ \leq 2\theta \leq 34.20^\circ$ . Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken (SHELX-76);  $R = 0.0517$ ,  $R_w = 0.0641$  ( $w = k/[\sigma(F_o)^2 + g \cdot F_o^2]$ ,  $k = 1.2339$ ,  $g = 0.001650$ ) für 4228 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) und 403 verfeinerte Parameter (Reflex-Parameter-Verhältnis 10.5:1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.
- [11] a) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* 4 (1985) 321; b) H. Schumann, F. W. Reier, E. Hahn, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [12] H. Schumann, I. Albrecht, F. W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 522.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.



werden<sup>[1]</sup>. Wir haben nun analoge Reaktionen mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[2]</sup> durchgeführt. Setzt man  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  in Toluol mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  um, fällt innerhalb weniger Minuten ein kristalliner, schwarzer Niederschlag aus, der aus 5 und 6 besteht; aus dem Filtrat kristallisiert 7 in großen, schwarzen Kristallen aus<sup>[3]</sup>. 5 löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) und kann auf diese Weise vom schwerlöslichen 6 abgetrennt werden.



5 und 6 sind diamagnetisch, 7 ist paramagnetisch. Die  $\text{PPh}_3$ -Liganden von 5–7 ergeben im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (in Dimethylsulfoxid) Signale bei  $\delta = 35.67$  (5), 35.8 (6) bzw. 36.0 und 70.3 (7) und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale im Bereich von  $\delta = 7.35$ –7.60 (5), 7.13–7.7 (6) bzw. 6.95–8.10 (7). Die IR-Spektren von 5–7 sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur unterhalb 450 cm<sup>-1</sup>. Diese Befunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von Kristallstrukturanalysen<sup>[4]</sup>.

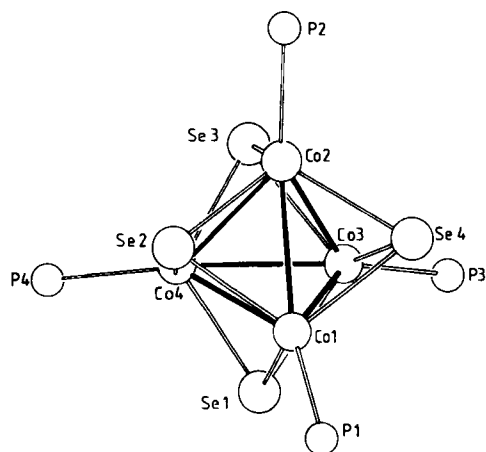


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [4]. Wichtigste Abstände ( $\pm 0.2$  pm) und Winkel ( $\pm 0.1^\circ$ ): Co-Co 261.6–268.3, Co-Se 233.7–237.5, Co-P 220–224, Se...Se 377–384; Co-Co-Co 58.6–61.2, Co-Se-Co 67.4–69.4, P-Co-Se 106.5–114.4, Se-Co-Se 105.7–110.1.

## Neue Co- und Ni-Cluster mit Se und $\text{PPh}_3$ als Liganden: $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-Se})_4(\text{PPh}_3)_4]$ , $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PPh}_3)_6]$ , $[\text{Co}_9(\mu_4\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{Ni}_{34}(\mu_5\text{-Se})_2(\mu_4\text{-Se})_{20}(\text{PPh}_3)_{10}]^{**}$

Von Dieter Fenske\*, Johannes Ohmer und Johannes Hachgenei

Professor Klaus Krogmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung der S-verbrückten Co- und Ni-Cluster 1–4, die in hohen Ausbeuten aus  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten

\* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Ohmer, Dipl.-Chem. J. Hachgenei Institut für Anorganische Chemie der Universität Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für Unterstützung bei den Kristallstrukturanalysen.