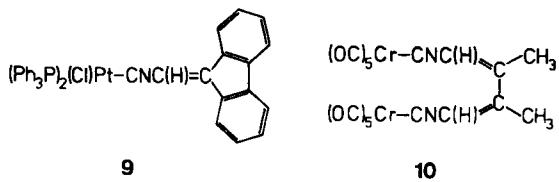
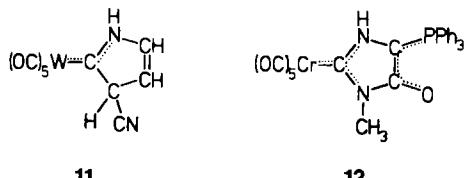


10^[10] (Isomerengemisch) um; 1 und 3 gleichen in dieser Hinsicht Schöllkopfs CNCH₂P(O)(OEt)₂^[11].



Schließlich geht koordiniertes 1 mit reaktiven Mehrfachbindungssystemen wie Heteroallenlen, Nitrilen, Acetylenen und Olefinen [3 + 2]-Cycloadditionen zu Metall-C-gebundenen Fünfringheterocyclen ein, wobei PPh₃ abgespalten wird (z. B. Bildung von 11^[12]) oder nicht (z. B. Bildung von 12^[12]). Diese Reaktionen führen bei Raumtemperatur rasch und in guten Ausbeuten zu jeweils nur einem



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

Pentacarbonyl(isocyanmethyltriphenylphosphor)-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 Nitroxiden (oder Nitriliminen) als alkyl- oder arylsubstituierten Nitril-Yilden, deren HOMOs gerade umgekehrt den größten Koeffizienten am zweifach koordinierten Kohlenstoffatom haben^[13].

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

- [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 α-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.

[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) Trimethylsilylmethyloscyanid [4], 3.5 g (13.4 mmol) PPh₃ und 3.2 g (13.4 mmol) C₂Cl₆ werden in 100 mL THF unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL eiskaltem CH₂Cl₂ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petrolether werden 3.3 g (73% bezogen auf PPh₃) farb- und geruchlose Kristalle erhalten. – 3b: Beim Vereinigen konz. wässriger Lösungen von 3a und NH₄PF₆ (1 : 1) fällt 3b sofort quantitativ aus. – 1: 2.0 g (5.9 mmol) 3a und 0.7 g (17.9 mmol) NaNH₂ werden in 100 mL THF bei –78°C 1 h dispergiert (Ultra-Turrax, 20000 Upm). Die filtrierte Lösung wird im Ölumpenvakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeengt und mit 15 mL n-Hexan versetzt. Bei –15°C kristallisieren 1.65 g (93%) gelbes 1 aus.

[7] 3a: IR [KBr]: ν(CN) = 2140 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR [90 MHz, CDCl₃]: δ = 7.19 (d, ²J_{PH} = 10.5 Hz, 2H, CH₂), 7.89 (m, 15 H, C₆H₅); ³¹P[¹H]-NMR [CDCl₃, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 22.0; ¹³C[¹H]-NMR [CDCl₃]: δ = 164.8 (s, CN), 38.1 (d, ³J_{PC} = 56.9 Hz, CH₂). – 1: IR [KBr]: ν(CN) = 2059 (w) cm⁻¹; ¹H-NMR [90 MHz, –30°C, CD₂Cl₂]: δ = 2.99 (d, ²J_{PH} = 28.5 Hz, 1H, CH), 7.63 (m, 15 H, C₆H₅); ³¹P[¹H]-NMR [–30°C, CD₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 18.9; ¹³C[¹H]-NMR [–30°C, CD₂Cl₂]: δ = 154.6 (s, CN), 22.4 (d, ³J_{PC} = 137 Hz, CH); MS [80 eV, 130°C]: m/z 301 (M⁺, 51%), 300 ([M – H]⁺, 100%).

[8] Elementaranalysen, Leitfähigkeitsbestimmungen, IR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[9] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1.

[10] 9: IR [KBr]: ν(CN) = 2180 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR [CD₂Cl₂]: δ = 7.50 (m, C₆H₅ + C₆H₄), 6.16 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, ⁴J_{PH} = 19 Hz, CH); ³¹P[¹H]-NMR [CD₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 18.4 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J_{PP} = 2170 Hz). – 10: IR [n-Hexan]: ν(CN) = 2120 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [CDCl₃]: δ = 6.10 (m, 2 H, CH), 2.03 (m, 6 H, CH₃); MS [80 eV, 110°C]: m/z 516 (M⁺, 38%), 376 ([M – 5CO]⁺, 100%).

[11] U. Schöllkopf, R. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1973, 633; U. Schöllkopf, R. Schröder, D. Stafforst, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 44.

[12] 11: IR [KBr]: ν(NH) = 3427 (s), ν(N=C) = 1419 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [(D₆)Aceton]: δ = 7.81 (m, 1 H, N–CH), 7.02 (m, 1 H, C=CH–C), 6.65 (m, 1 H, CH–CN); ¹³C[¹H]-NMR [(D₆)Aceton]: δ = 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°C]: m/z 416 (M⁺, 2%), 92 (C₅H₄N₂, 100%). – 12: IR [KBr]: ν(NH) = 3459 (w), ν(>C=O) = 1595 (s), ν_{as}(N=C=N) = 1455 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR [(D₆)DSMO]: δ = 11.18 (s, 1 H, NH), 7.74 (m, 15 H, C₆H₅), 3.39 (s, 3 H, CH₃); ³¹P[¹H]-NMR [(D₆)DSMO, 85% H₃PO₄ ext.]: δ = 4.8; ¹³C[¹H]-NMR [(D₆)DSMO]: δ = 222.6 (s, trans-CO), 218.2 (s, cis-CO), 187.0 (d, ³J_{PC} = 2 Hz, Carben-C), 164.5 (d, ³J_{PC} = 22 Hz, >C=O), 134.0–120.3 (m, C₆H₅), 66.7 (d, J_{PC} = 146 Hz, C=PPh₃), 30.4 (s, CH₃).

[13] P. Carmella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6397; vgl. jedoch K. Burger, H. Goth, E. Daltrozzo, *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

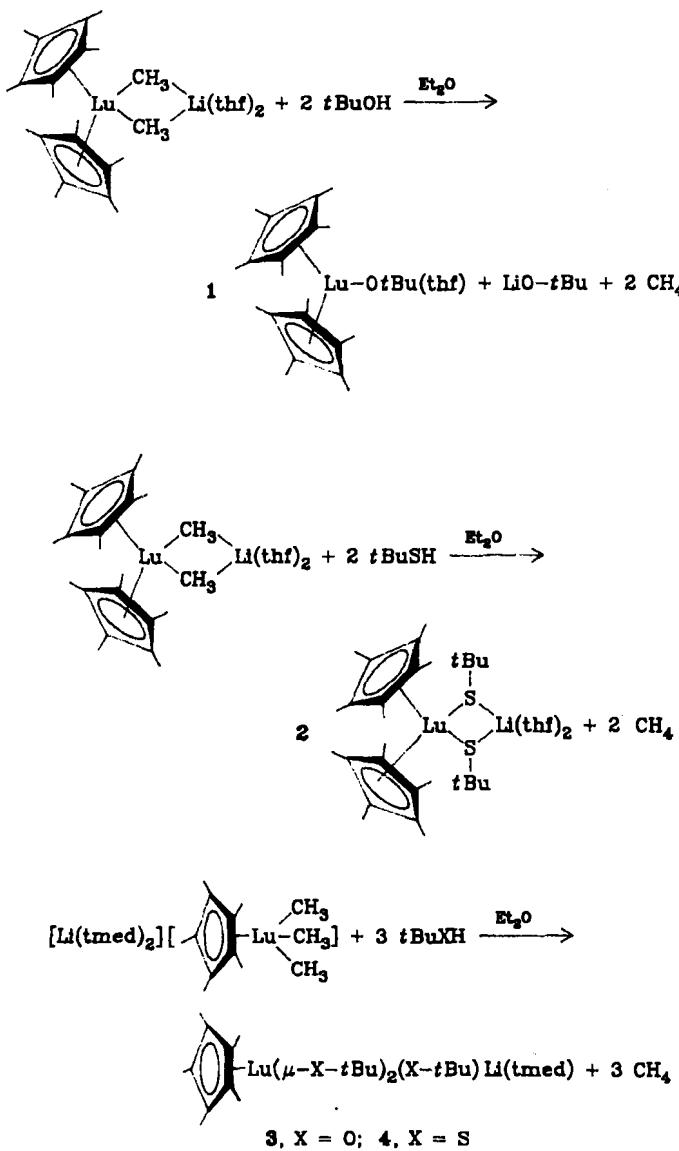
Von den „harten“, elektropositiven Metallen der Lanthanoidenreihe sind bisher nur sehr wenige Organometall-Verbindungen bekannt, in denen neben organischen Gruppen andere Ligandsysteme über „weiche“ Atome wie Schwefel, Phosphor oder Silicium gebunden sind^[1]. Gerade solche Verbindungen sind aber wegen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

[*] 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^[3]. 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(penta-methylcyclopentadienyl)lutetium-di(μ -methyl)bis(tetrahydrofuran)lithium^[5] 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 $[Li(tmed)_2][C_5Me_5Lu(CH_3)_3]^{[6]}$ ($tmed =$ Tetramethylethyldiamin) reagiert sowohl mit $tBuOH$ als auch mit $tBuSH$ unter Bildung der verbrückten Organolanthanoid-Verbindungen **3** bzw. **4**^[7].



Für **3** und **4** ist ebenfalls eine Lu(μ -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 Parallelfall kennt man in $[Li(tmed)_3][Th(CH_3)_7]$, von dem in Lösung sechs Brücken-CH₃-Gruppen und eine endständige CH₃-Gruppe auch nur ein CH₃-Signal ergeben^[8].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[9] (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.

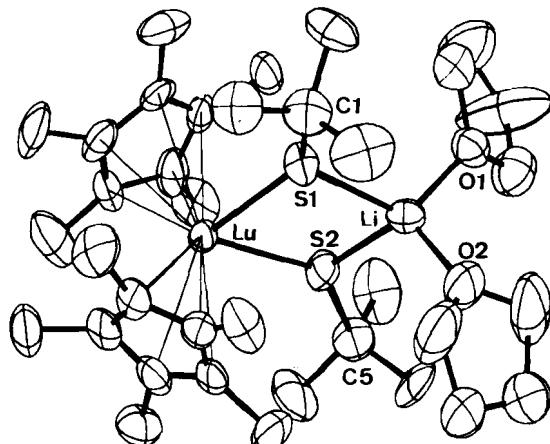


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[(C_5Me_5)_2Lu(\mu-S-tert-Bu)_2Li(thf)]$ im Kristall [9]. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Lu- \cdots Li 3.89(2), S1- \cdots S2 3.252(4), Lu-S1 2.709(3), Lu-S2 2.723(3), Lu-Cp1 2.364(10), Lu-Cp2 2.370(10), Mittelwert Lu-C(η^5) 2.66(2), S1-C1 1.853(12), S2-C5 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).

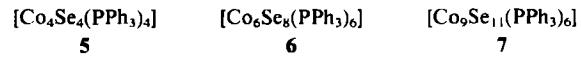
Der Cp1-Lu-Cp2-Winkel (Cp bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen) und der Mittelwert der zehn Lu-C(η^5)-Abstände (2.66(2) \AA) liegen, auf der Basis früherer Beobachtungen, im erwarteten Bereich. Die Cyclopentadienylringe sind planar (maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0.015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

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. Tempelton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.
- [3] a) H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127; b) G. Biela, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335; c) H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (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) C 5.
- [7] 1 bis 4 wurden durch vollständige Elementaranalysen charakterisiert. Zersetzungspunkte und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren (25°C, C₆D₆ (1 und 3), C₆D₆O (2 und 4), rel. TMS): 1: Zersetzungspunkt: 139°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 1.92 (s, C₅(CH₃)₅), 1.22 (s, tBu), 1.73 und 3.59 (m, thf); ¹³C-NMR (20.149 MHz): δ = 12.34 (s, C₅(CH₃)₅), 115.81 (s, C₅(CH₃)₅), 72.16 (s, C₄), 35.36 (s, C₄), 25.31 und 72.69 (thf); 2: Zersetzungspunkt: 260°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.03 (s, C₅(CH₃)₅), 1.40 (s, tBu), 1.72 und 3.58 (m, thf); ¹³C-NMR (67.922 MHz): δ = 13.42 (s, C₅(CH₃)₅), 117.50 (s, C₅(CH₃)₅), 44.21 (s, C₄), 38.86 (s, C₄), 26.25 und 68.13 (thf); 3: Zersetzungspunkt: 120°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.13 (s, C₅(CH₃)₅), 1.27 (s, tBu), 2.25 und 2.40 (s, tmed); ¹³C-NMR (20.149 MHz): δ = 12.27 (s, C₅(CH₃)₅), 114.51 (s, C₅(CH₃)₅), 69.88 (s, C₄), 34.94 (s, C₄), 46.94 und 57.82 (s, tmed); 4: Zersetzungspunkt: 260°C; ¹H-NMR (80 MHz): δ = 2.14 (s, C₅(CH₃)₅), 1.57 (s, tBu), 2.26 und 2.40 (tmed); ¹³C-NMR (67.922 MHz): δ = 12.60 (s, C₅(CH₃)₅), 117.30 (s, C₅(CH₃)₅), 43.75 (s, C₄), 39.05 (s, C₄), 46.14 und 58.67 (tmed).
- [8] H. Lauke, P. J. Swepston, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6841.
- [9] 2: P2₁/n, Nichtstandardaufstellung von P2₁/c, $a = 19.016(7)$, $b = 17.206(6)$, $c = 11.899(4)$ Å, $\beta = 101.82(3)$ °, $V = 3810.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.351$ g cm⁻³; MoK_α-Strahlung bei -105(3)°C, 1°-ω-Scans im 2θ-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⁻¹), 6 ϕ-Scans im 2θ-Bereich $5.25^\circ \leq 2\theta \leq 34.20^\circ$. Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken (SHELX-76); $R = 0.0517$, $R_w = 0.0641$ ($w = k/[\sigma(F_0)^2 + g \cdot F_0^2]$, $k = 1.2339$, $g = 0.001650$) 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-51477, 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.

1 [Co ₄ Se ₆ (PPh ₃) ₅ Cl ₂]	[Co ₆ S ₈ (PPh ₃) ₆] ⁰	2
3 [Ni ₈ S ₆ (PPh ₃) ₆ Cl ₂]	[Ni ₈ S ₅ (PPh ₃) ₇]	4

werden^[1]. Wir haben nun analoge Reaktionen mit Se(SiMe₃)₂^[2] durchgeführt. Setzt man [CoCl₂(PPh₃)₂] in Toluol mit Se(SiMe₃)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^[3]. 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 PPh₃-Liganden von 5-7 ergeben im ³¹P-NMR-Spektrum (in Dimethylsulfoxid) Signale bei δ = 35.67 (5), 35.8 (6) bzw. 36.0 und 70.3 (7) und im ¹H-NMR-Spektrum Signale im Bereich von δ = 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⁻¹. Diese Befunde sind in Einklang mit den Ergebnissen von Kristallstrukturanalysen^[4].

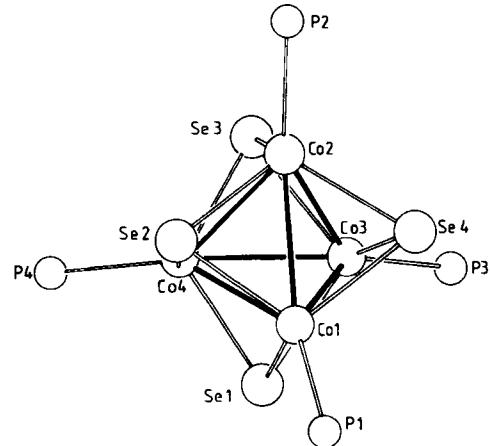


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [4]. Wichtigste Abstände (±0.2 pm) und Winkel (±0.1°): Co-Co 261.6–268.3, Co-Se 233.7–237.5, Co-P 220–224, Se–Se 377–384; Co-Co-Co 58.6–61.2, Co-Se-Co 67.4–69.4, P-Co-Se 106.5–114.4, Se-Co-Se 105.7–110.1.

Neue Co- und Ni-Cluster mit Se und PPh₃ als Liganden: [Co₄(μ₃-Se)₄(PPh₃)₄], [Co₆(μ₃-Se)₈(PPh₃)₆], [Co₉(μ₄-Se)₃(μ₃-Se)₈(PPh₃)₆] und [Ni₈(μ₅-Se)₂(μ₄-Se)₂₀(PPh₃)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 [MCl₂(PPh₃)₂] (M=Co, Ni) und S(SiMe₃)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.

Der Co₄Se₄-Cluster 5 (Abb. 1) besteht aus einem schwach verzerrten Co₄-Tetraeder, an dessen Flächen μ₃-Se-Liganden gebunden sind; die Co-Atome werden zusätzlich von je einem PPh₃-Liganden koordiniert. Die Struktur des 60e-Co₄Se₄-Clusters ähnelt der anderer Heterocubane wie z. B. [Fe₄Se₄(NO)₄]^[5]. Die Co-Co-Abstände sind mit 261.6–268.3 pm deutlich länger als in [Co₄(PPh₃)₄] (257.1–258.6 pm)^[6].

Der Co₆Se₈-Cluster 6 (Abb. 2) hat 1-Symmetrie; die Co₃-Flächen werden von je einem μ₃-Se-Liganden überbrückt^[4], und jedes Co-Atom ist von einem PPh₃-Liganden koordiniert. Komplexe mit gleicher Struktur sind bereits auf anderem Weg synthetisiert worden, z. B. 2 und [M₆S₈(PET₃)₆]ⁿ⁰ (M=Co, n=1, 0; M=Fe, n=2)^[7]. Die Co-Co-Bindungen in 2 (280–282 pm) und [Co₆S₈(PET₃)₆] (279–282 pm) sind erheblich kürzer als die in 6 (299–301 pm); die S-S- bzw. Se-Se-Abstände betragen 307–310 pm (2) bzw. 324–326 pm (6). Damit sind die Se-Se-Kontakte in 6 deutlich kürzer als in Mo₃Se₄ (350–374 pm)^[8,9] und erheblich unterhalb der van-der-Waals-Kontakte in Selen oder