

- [3] Für diese Verbindung liegen korrekte Analysenwerte vor; für die Selenbestimmungen mit Neutronenaktivierung danken wir Prof. Dr. P. Bräuter und Dipl.-Chem. W. Gatschke (Hahn-Meitner-Institut, Berlin).
- [4] Spektrometer Cary 82, Kryptonlaser (647.1 nm); Wellenzahlen [cm^{-1}], relative Intensitäten vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, Probentemperatur -100°C . a) Se_2S : 351 s, 253 vs, 237 m, 188 w, 154 m, 130 w, 111 m, 108 m, 76/71 m. b) Se_2S_2 : 462 w, 451 vw, 378 w, 360 sh, 354 m, 259 vs, 253 sh, 200 w, 175 w, 164 m, 129 m, 112 s, 92 m, 86 m, 79 m, 55 m, 47 m, 40 w, 30 m, 19 m. c) Se_2S_2 : 499 (C), 468 (A), 460, 361 (A), 340 (A), 330 (C), 302 (C), 279, 263, 238, 224, 212, 182, 165, 147, 126, 121, 102, 95. d) Se_2 : 277 m, 260 sh, 256 vs, 232 m, 222 s, 127 s, 88 m.
- [5] Kristalldaten von Se_2S : R_3 , $a = 1124.3(3)$, $c = 437.4(1)$ pm, $V = 0.4789(2)$ nm³, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber}} = 4.44$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 310.0$ cm⁻¹. Syntax P2₁-Diffraktometer, 1314 Reflexe, davon 342 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.069$, empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Zur HPLC-Analyse von Selenchwefelringen siehe R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 719; R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 116.
- [7] Differential-Scanning-Calorimetry; Gerät: Perkin-Elmer DSC 2.
- [8] J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1554.
- [9] Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1813.
- [10] a) R. Laitinen, R. Steudel, E.-M. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1869; b) R. Laitinen, R. Steudel, *J. Mol. Struct.* 68 (1980) 19.
- [11] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1378.
- [12] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; F. Fehér, D. Kurz, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1089; R. Steudel, S. Paßlack-Stephan, G. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 7.
- [13] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Angew. Chem.* 96 (1984) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 362.
- [14] Arbeitsvorschrift: Zu 1.60 g (3 mmol) $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$ in 300 mL wasserfreiem CS_2 wird bei 20°C innerhalb von 1 min eine Lösung von 0.24 mL (3 mmol) S_2Cl_2 gelöst in 23 mL CS_2 gegeben, wobei sich die anfangs tiefviolette Lösung aufhellt und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ausfällt. Innerhalb von 2 min wird filtriert (Glasfritte) und das Filtrat bei -78°C aufgefangen. Nach 24 h wird das auskristallisierte Rohprodukt isoliert, zur Entfernung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ bei 20°C mit Trichlormethan und Pentan gewaschen (Ausbeute 1.1 g) und dreimal aus CS_2 durch Lösen bei 20°C und Kühlen auf -78°C umkristallisiert.
- [15] Röntgen-Strukturanalyse von Se_2S_2 : P2₁/2₁, $a = 1357.4(5)$, $b = 1292.4(8)$, $c = 435.2(1)$ pm, $V = 0.7636(6)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.99$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 261.9$ cm⁻¹. Syntax P2₁-Diffraktometer: 1079 Reflexe, davon 670 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.058$, $R_w = 0.054$, empirische Absorptionskorrektur [5].
- [16] Arbeitsvorschrift: 575 mg $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$ (1 mmol) in 500 mL wasserfreiem CS_2 werden bei 20°C mit 222 mg Se_2Cl_2 (0.97 mmol) in 8 mL CS_2 unter Rühren versetzt, wobei die zuvor tiefviolette Farbe durch das bei der Reaktion gebildete und in Lösung verbleibende $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ nach hellrot umschlägt. Nach 5 min wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und an der Luft getrocknet; Ausbeute: 400 mg Se_2 (75%).
- [17] Zu HPLC von Selenhomocyclen siehe R. Steudel, E.-M. Strauss, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 28 (1984) 135; *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1085.
- [18] a) K. Nagata, Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 704; b) K. Nagata, H. Tashiro, Y. Miyamoto, *ibid.* 20 (1981) 2265.

Me₃SiNPNSiMe₃³, das Monophosphor-Analogon eines Triazenido-Liganden**

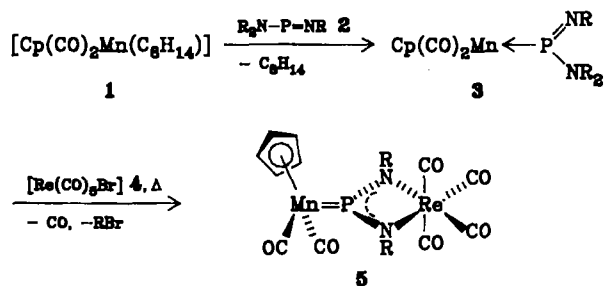
Von Otto J. Scherer*, Ekkehard Franke und Jürgen Kaub

Ersetzt man im Triazenido-Liganden A das zentrale N durch ein P-Atom, dann erhält man das Monophosphor-Analogon B (vgl. dazu das komplexchemisch stabilisierte RPCHPR, $R = 2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[1]). Während bei A nur

die beiden endständigen N-Atome zur Koordination (einzähnig, chelatisierend oder μ -verbrückend) herangezogen werden^[2], findet man bei B zusätzlich zum Chelat- den η^1 -P-Koordinationsstyp (B als dreizähniger 6e-Donorligand).



Der *cis*-Cycloocten-Komplex 1 reagiert unter Ligandenaustausch mit dem Amino(imino)phosphan 2 zum Komplex 3, der sich mit dem Rhenium-Komplex 4 zur Spezies 5 umsetzt, in der B als 6e-Donor vorliegt.



Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; R = SiMe₃; C₈H₁₄ = *cis*-Cycloocten

5^[3] bildet gelbe, extrem luftempfindliche (Braunfärbung) Kristalle, die in Hexan wenig, in Benzol, Toluol und CH₂Cl₂ leicht löslich sind. Sein ³¹P{¹H}-NMR-Signal ($\delta = 394.6$) ist gegenüber dem der Vorstufe 3 ($\delta = 312.5$) deutlich tieffeldverschoben^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] belegt die dreizählige Koordination des RNPNR⁻-Liganden (Abb. 1). 5 weist annähernd C_s-Symmetrie auf. Die Umgebung am P- (360°) und den N-Atomen (359° , 360°) ist trigonal-planar. Die Atome Mn, P, N1, N2, Si2, Re, C15 und C17 liegen in einer Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C₅H₅(centr.), Mn, P und N1, P, N2 beträgt 91° .

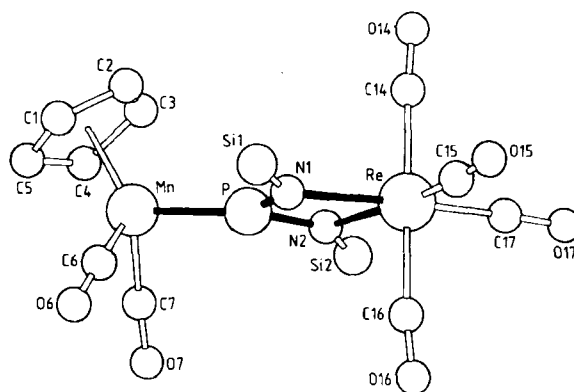


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (Methylgruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] (siehe auch Text): Mn-P 2.122(8), P-N1 1.60(3), P-N2 1.62(2), N1-Si1 1.78(3), N2-Si2 1.78(2), Re-N1 2.19(2), Re-N2 2.19(2), Re-C15 1.94(3), Re-C17 1.89(3); N1-P-N2 97(1), P-N1-Re 98(1), P-N2-Re 98(1), N1-Re-N2 66.7(8), P-Mn-C6 93.4(8), P-Mn-C7 95.0(8), P-Mn-C₅H₅(centr.) 123.

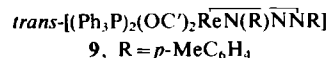
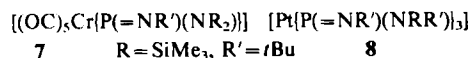
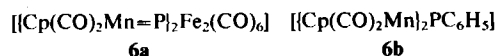
Bei dem an den P-Atomen ebenfalls planaren Cluster 6a^[6a] mit P₂Fe₂-Schmetterlingsgerüst sind die vergleichbaren Ebenen annähernd parallel. Diese auch nach Berechnungen^[7] bevorzugte Orientierung ist bei 5 möglicherweise

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. E. Franke, Dipl.-Chem. J. Kaub [*] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[*] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

infolge sterischer und elektronischer Einflüsse energetisch ungünstiger. Die exocyclische Mn-P-Bindung ist bemerkenswert kurz (2.122(8) Å). Sie ist nur geringfügig länger als die von **6a**^[6a] (Mittelwert 2.10 Å), aber noch kürzer als die beim Phosphandiyl-Komplex **6b**^[6b] (Mittelwert 2.184 Å). Ihr kann – wie auch bei **6** diskutiert^[6] – Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben werden.



Offensichtlich weist der Me₃SiNPNSiMe₃³-Ligand, verstärkt durch seine Anbindung an das Re(CO)₄-Fragment, ein ausgeprägteres π -Acceptorverhalten als die Amino(imino)phosphan-Liganden in den Komplexen des Typs **7**^[8a] und **8**^[8b] auf. Die Re-N- (2.19(2) Å) und die dazu *trans*-ständigen Re-C-Bindungen (C15, C17) sind etwa so lang wie die analogen Bindungen im Triazenido-Komplex **9**^[9] (Mittelwerte: Re-N 2.19, Re-C 1.92 Å). Der Mittelwert der P-N-Abstände (1.61 Å) liegt bei **5** in der Größenordnung, die man anhand der Werte des freien Liganden **2** (P=N 1.545(2), P–N 1.674(1) Å^[10]) erwarten würde.

Eingegangen am 6. September,
veränderte Fassung am 10. Oktober 1985 [Z 1453]

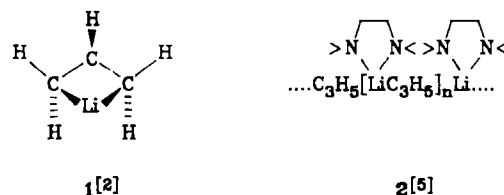
- [1] R. Appel, W. Schuh, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.
- [2] Zum Beispiel F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 133; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 131.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: **3**: 1.197 g (4.18 mmol) **1** [11] und 1.165 g (4.18 mmol) **2** [12] werden in 20 mL Toluol ca. 3.5 h bei 90°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird noch mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. **3** fällt quantitativ als rotes, NMR-spektroskopisch reines Öl an, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (NMR- und IR-Daten [4]). **5**: 1.901 g (4.18 mmol) **3** und 1.698 g (4.18 mmol) **4** werden in 30 mL Xylol ca. 15 h (¹H-NMR-Kontrolle des Reaktionsendes) unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird noch mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der gelbe, teilweise zähflüssige Rückstand wird in ca. 30 mL Toluol gelöst, über Filterflocken filtriert und jeweils 1 d auf 0 und –35°C gekühlt. Nach Abdekantieren des Toluols werden die gelben Kristalle mit ca. 3 mL kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum (10 Torr) getrocknet. Ausbeute 1.28 g (46%).
- [4] ³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, 20°C, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ ext.). Bei der Umsetzung von **3** nach **5** tritt kurzzeitig ein Singulett bei δ = 234.9 auf, das wir der Zwischenstufe [Cp(CO)₂Mn–P(NR₂)(=NR)–Re(CO)₄Br] zuordnen. ¹³C{¹H}-NMR (50.28 MHz, [D₆]Aceton, TMS int.) **3** (–60°C): δ = 231.7 (d, CO, ²J(PC) = 34.2 Hz), 85.8 (s, C₅H₅), 4.10, 3.63 (s, SiCH₃). **5** (–40°C): δ = 232.9 (d, CO, Mn, ²J(PC) = 19.8 Hz), 197.7, 191.7 (s, CO, Re), 83.4 (s, C₅H₅), 1.6 (s, SiCH₃). ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈, TMS int.) **3** (80°C): δ = 4.19 (d, 5 H, ³J(PH) = 1.8 Hz), 0.32 (s, 18 H), 0.21 (s, 9 H). **5** (20°C): δ = 4.08 (d, 5 H, ³J(PH) = 1.5 Hz), 0.41 (s, 18 H). IR: **3** (*n*-Hexan) ν (CO) = 1970 (s), 1912 cm^{–1} (s). **5** (C₆H₆): ν (CO) = 2020 (s), 1940 (sh), 1910 (vs, br), 1890 (s, br), 1840 cm^{–1} (m, br).
- [5] **5**: P₂/2, a = 18.070(6), b = 11.361(3), c = 12.325(4) Å, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.87 g·cm^{–3}. 1417 beobachtete von 1893 unabhängigen Reflexen (M_{OK} , $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45^\circ$): R = 0.059, R_w = 0.053. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51579, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451; b) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *ibid.* 87 (1975) 714 bzw. 14 (1975) 705.
- [7] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.
- [8] a) S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195; b) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414.

- [9] R. Graziani, L. Toniolo, U. Casellato, R. Rossi, L. Magon, *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 119.
- [10] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [11] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Bd. 3. Enke, Stuttgart 1981, S. 1887.
- [12] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.

Kristallstruktur der η^3 -Allyllithium-Verbindung [1,3-Diphenylallyllithium·Diethylether]_n**

Von Gernot Boche*, Heinz Etzrodt, Michael Marsch, Werner Massa, Gerhard Baum, Hans Dietrich und Waruno Mahdi

Allylübergangsmetall-Komplexe gehören zu den am besten untersuchten Spezies der Organometallchemie^[1]. Bei Allyllithium stand der Beweis einer bei den Übergangsmetall-Komplexen gefundenen η^3 -Struktur im Festkörper aus. Berechnungen zufolge weist monomeres Allyllithium eine η^3 -Struktur auf, in der die H-Atome, wie in einigen Übergangsmetall-Komplexen^[1,1], charakteristisch aus der Ebene der C-Atome herausgebogen sind (vgl. **1**)^[2–4].



Eine Kristallstrukturbestimmung von Allyllithium·Tetramethylethyldiamin (TMEDA) vergab, daß Polymerketten vorliegen, in denen die mit TMEDA koordinierten Li-Atome jeweils zwei endständige Allyl-C-Atome verknüpfen (vgl. **2**)^[5]. In Tetrahydrofuran existiert Allyllithium als monomere^[6b] η^3 -Verbindung^[6].

Bei 1,3-Diphenylallyllithium·Diethylether **3** fanden wir erstmals auch im Festkörper η^3 -Allyllithium-Einheiten. Sie sind zu polymeren Ketten aggregiert^[7] (Abb. 1). Die Lithiumatome befinden sich annähernd symmetrisch ober- und unterhalb der Allylgruppe. Der im Vergleich zu Li–C1 und Li–C3 kürzere Abstand Li–C2 entspricht der Situation in den meisten Allylübergangsmetall-Komplexen^[1d,8]. Der Winkel C1–C2–C3 ist mit 131(1)° stark aufgeweitet. Dies steht in Einklang mit der vergleichsweise geringen Kopplungskonstante ¹J(¹³CH²) von Allylalkalimetall-Verbindungen in Lösung und mit quantenmechanischen Berechnungen^[1h,4]. Die in monomeren Allyllithium-Verbindungen erwartete Abbiegung der Substituenten (siehe **1**) tritt bei **3** wohl wegen der Stapelung nicht in Erscheinung. Die 1,3-Diphenylallyl-Einheiten sind annähernd planar (maximale Abweichung von der besten Ebene: 8 pm) und entlang der Kettenrichtung um 120° gegeneinander geneigt. **3** kristallisiert aus einem Diethylether/Hexan/Benzol-Gemisch^[8]. In Diethylether weist Allyllithium einen Aggrega-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. H. Etzrodt, M. Marsch, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. H. Dietrich, W. Mahdi, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Allmann, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg, danken wir für hilfreiche Diskussionen und der NATO für ein Reisestipendium.