

Abb. 2. Schematische Potentialhyperflächen für Spezies der Summenformel $C_2H_2O^{0\ominus}$ (—) und C_2H_2O (----). Die Berechnungen wurden auf einem MP3/6-311+G(d,p)//6-31+G(d)-Niveau durchgeführt. ρ = Reaktionskoordinate; A, B = Übergangszustände; relative Energien in Klammern.

Eingegangen am 4. November,
veränderte Fassung am 25. November 1986 [Z 1980]

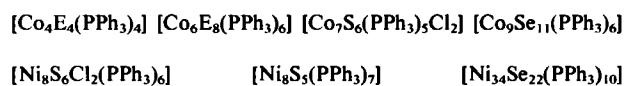
- [1] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, H. C. Schweinler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **49** (1983) 113.
- [2] Weiterführende Literatur zu C_2H_2O , und speziell zu Oxiren: a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayarç, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2192; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1869; c) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **83** (1983) 519.
- [3] Über $C_2H_2O^{0\ominus}$ -Spezies liegen unseres Wissens weder theoretische noch weiterführende experimentelle Resultate vor.
- [4] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20** (1985) 169.
- [5] W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* **19** (1984) 610.
- [6] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983.
- [7] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77.
- [8] Ausgewählte Zitate: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 1.
- [9] Die CA-Spektren von 4c und 5c sind zu finden in B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 282.
- [10] Die Notation MP3/6-311+G(d,p)//6-31+G(d) besagt, daß Einzelpunktberechnungen für auf einem 6-31+G(d)-Niveau [11a] optimierte Geometrien mit dem für Anionen mehr als ausreichenden [11b] 6-311+G(d,p)-Basissatz [11c] durchgeführt wurden. Die Effekte der Elektronenkorrelation wurden durch Störungsrechnungen nach Moller-Plesset [11d, e] bis zur dritten Ordnung (MP3) berücksichtigt. Die erweiterten (+)-Basissätze werden in [11f] beschrieben. Minima und Maxima wurden durch eine Analyse der Kraftkonstantenmatrix eindeutig charakterisiert. Vollständige Geometrien und Energiedaten der hier wiedergegebenen Strukturen (und ihrer Konformere) werden auf Anfrage mitgeteilt.
- [11] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28** (1973) 213; b) J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5609, 5612; E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **86** (1986) 681; R. H. Nobes, D. Poppinger, W.-K. Li, L. Radom in E. Buncel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbocation Chemistry, Part C*, Elsevier, Amsterdam 1987; c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650; d) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618; e) R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 4244; f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 294.
- [12] Die Tatsache, daß Ketene eine negative Elektronenaffinität hat [Prof. E. Illenberger (Berlin), Prof. N. M. M. Nibbering (Amsterdam), persönliche Mitteilung], steht nicht in Widerspruch zu den ab-initio-Resultaten. Vertikale Elektronenanlagerung an 5b liefert den Übergangszustand A der Topomerisierung von 5a. Auf dem Weg A → 5a tritt Kreuzung mit der Hyperfläche der neutralen C_2H_2O -Moleküle ein (gestrichelte Linie in Abb. 2); dies führt zu spontanem Elektronenverlust unter Rückbildung von 5b.

Neue Ni-Cluster mit Se und PR₃ (R = Ph, Et) als Liganden**

Von Dieter Fenske* und Johannes Ohmer

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von $[MCl_2(PPh_3)_2]$ (M = Co, Ni) mit $E(SiMe_3)_2$ (E = S, Se) in Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol entstehen metallreiche Cluster^[1]. Bisher konnten wir folgende Verbindungen charakterisieren^[2]:



Die Strukturen der Komplexe sind offenbar abhängig vom Verhältnis $MCl_2:PPh_3:E(SiMe_3)_2$ und vom verwendeten Lösungsmittel. Aus diesem Grund haben wir nun $Se(SiMe_3)_2$ mit $[NiCl_2(PR_3)_2]$ (R = Ph, Et) und $(NBu_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ in MeCN oder Toluol umgesetzt. Dabei entsteht innerhalb weniger Minuten ein kristalliner, schwarzer Niederschlag, der aus Ph_3PSe und mehreren Clusterverbindungen besteht. Durch Extraktion des Rückstands mit Lösungsmitteln wie THF, Toluol, $C_2H_4Cl_2$ und CH_2Cl_2 kann im Fall der Komplexe mit PPh_3 -Liganden nur ein geringer Teil gelöst werden. Überschichtet man diese Lösungen mit Hexan, erhält man **1–3** in kristalliner Form. Die Ausbeuten sind gering (10–20%). Aus den Elementaranalysen der unlöslichen Rückstände folgt, daß auch sie aus metallreichen Clustern bestehen; deren Strukturen sind jedoch bisher nicht bekannt.



* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Ohmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Hilfe bei der Messung der Kristallstrukturdaten.

Dagegen erhält man bei der Umsetzung von $[NiCl_2(PEt_3)_2]$ mit $Se(SiMe_3)_2$ in Toluol nur wenig unlöslichen Rückstand. Überschichtet man das Filtrat mit Hexan, kristallisiert an der Phasengrenze schwarzes 4 aus. 1, 3 und 4 sind diamagnetisch, 2 ist paramagnetisch. Alle vier Komplexe lösen sich praktisch nicht in organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Grunde ist eine Charakterisierung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sehr schwierig. Die IR-Spektren von 1–4 sind sehr ähnlich, sie unterscheiden sich nur unterhalb von $\tilde{\nu} = 750 \text{ cm}^{-1}$.

Kristallstrukturanalysen von 1–4^[3] ergaben folgendes:

1 (Abb. 1) enthält einen trigonal-prismatischen Ni_6 -Cluster, in dem jedes Ni-Atom verzerrt tetraedrisch von drei Se-Atomen und dem P-Atom eines PPh_3 -Liganden koordiniert ist. Die Bindungen (μ_3 -Se)-Ni und (μ_4 -Se)-Ni sind unterschiedlich lang. Im Ni_6 -Cluster sind die Ni–Ni-Bindungen innerhalb der Dreiecksflächen (Ni1 bis Ni3 und Ni4 bis Ni6) deutlich länger als zwischen diesen Flächen. Ein Cluster ähnlicher Struktur liegt im $[Pt_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3]^{2\ominus}$ -Ion vor^[4]. Allerdings sind dort die Bindungen in den Pt₃-Flächen (266 pm) kürzer als zwischen diesen Flächen (304 pm). Der 92e-Cluster 1 enthält zwei Elektronen mehr als man nach der 18-Elektronenregel und den topologischen Abzählregeln erwarten sollte^[5].

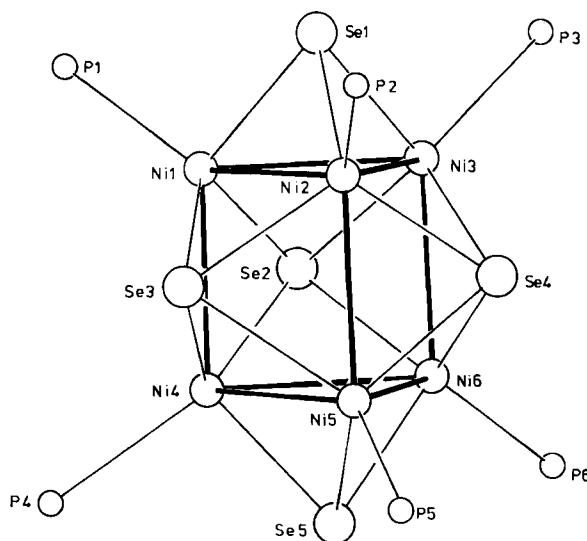


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [3]. Wichtigste Bindungslängen [pm] ($\pm 0.3 \text{ pm}$) und -winkel [$^\circ$] ($\pm 0.1^\circ$). Ni1–Ni3 273.0, Ni1–Ni2 277.4, Ni2–Ni3 276.8, Ni4–Ni5 273.0, Ni5–Ni6 275.2, Ni4–Ni6 279.8, Ni1–Ni4 260.6, Ni2–Ni5 263.3, Ni3–Ni6 266.3, Ni–P 217.9–219.4, (μ_3 -Se)-Ni 226.4–227.2, (μ_4 -Se)-Ni 237.2–241.9; Ni–Ni–Ni 59.0–61.4 (in den Ni₃-Flächen), 89.2–91.9 (in den Ni₄-Flächen), Ni-(μ_3 -Se)-Ni 74.0–76.2, Ni-(μ_4 -Se)-Ni 66–71.6 bzw. 104.7–106.3.

Obwohl oktaedrische Ni_6 -Cluster, z.B. $[Ni_3(CO)_3(\mu_2-CO)_3]^{2\ominus}$, bekannt sind^[6], haben wir bisher keine Verbindungen dieses Strukturtyps isolieren können. Die Strukturen von 2–5 zeigen aber, daß die Synthese flächenverknüpfter Ni_6 -Oktaeder möglich ist. Abbildung 2 gibt die Struktur des $[Ni_{12}Se_{11}(PPh_3)_8Cl]^{2\ominus}$ -Ions (Kation von 2) wieder, das, formal betrachtet, aus miteinander verbundenen Ni_3Se_9 - (Ni1 bis Ni9, Se1 bis Se9) und Ni_3Se_2 -Clustern (Ni10 bis Ni12, Se10, Se11) besteht. Diese Strukturfragmente wurden bereits in $[Ni_9S_9(PEt_3)_6]^{2\ominus}$ 5, $[Ni_3Se_2(PEt_3)_6]^{2\ominus}$ 6 und $[Ni_3S_2Cp_3]$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) gefunden^[7]. Im Diktaeder von 2 lassen sich drei Ebenen erkennen (schwarz, gestrichelt, punktiert), die jeweils aus drei Ni(Δ)- und drei Se-Atomen gebildet werden. Innerhalb dieser Schichten sind die Ni–Ni-Bindungen länger als zwischen den Schichten.

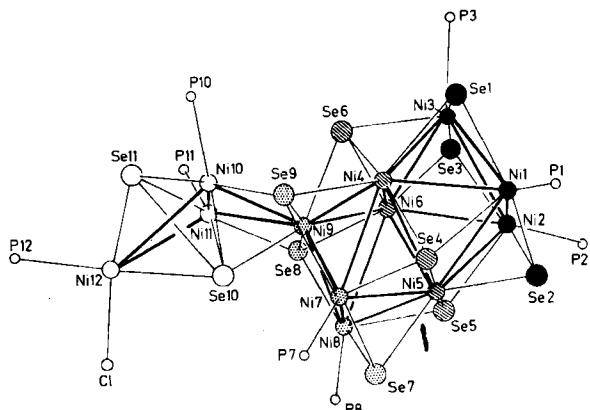


Abb. 2. Struktur des Kations von 2 vom Kristall (ohne Phenylgruppen) [3]. Wichtigste Bindungslängen [pm] ($\pm 0.4 \text{ pm}$) innerhalb der Polyederflächen aus 3 Ni-Atomen (Δ): $\Delta[Ni1-Ni2-Ni3]$ 296–299, $\Delta[Ni4-Ni5-Ni6]$ 289–308, $\Delta[Ni7-Ni8-Ni9]$ 268–313, $\Delta[Ni5-Ni7-Ni8]$ 273–313, $\Delta[Ni4-Ni6-Ni9]$ 253–308, $\Delta[Ni3-Ni4-Ni6]$ 279–308, $\Delta[Ni1-Ni2-Ni5]$ 276–296, $\Delta[Ni9-Ni10-Ni11]$ 261–283, $\Delta[Ni10-Ni11-Ni12]$ 283–311, sowie zwischen den Ni₃-Ebenen: Ni1–Ni4 266, Ni2–Ni6 277, Ni4–Ni7 289, Ni6–Ni8 289; (μ_3 -Se)-Ni 225–232, (μ_4 -Se)-Ni 229–245, Ni–P 217–220, Ni12–Cl 220; und Bindungswinkel [$^\circ$] ($\pm 0.2^\circ$): Ni-(μ_3 -Se)-Ni 71–82, Ni-(μ_4 -Se)-Ni 66–72 bzw. 120–135.

Die Polyederflächen des Diktaeders in 2 werden wie die in 5 von μ_3 -Se- (Se1 bis Se3, Se7) und μ_4 -Se-Liganden (Se4 bis Se6) bedeckt. Se8 und Se9 sind jeweils an drei Ni-Atome des Diktaeders (Ni–Se: 233–245 pm) gebunden und wirken zugleich als Brücke zu Ni10 bzw. Ni11 (Ni–Se: 230–233 pm). Die von Ni9 ausgehenden Ni–Ni-Bindungen sind relativ kurz (253–268 pm), die innerhalb des Ni10 bis Ni12-Clusterfragments dagegen ziemlich lang (283–311 pm). Dies deutet auf schwache Wechselwirkungen zwischen den Atomen Ni10 bis Ni12 hin, die an einen μ_3 -Se- (Se11) und einen μ_4 -Se-Liganden (Se10, Ni–Se: 229–232 pm) gebunden sind. Der Abstand zwischen Se10 und Se11 ist sehr klein (311 pm) und damit in Einklang mit dem entsprechenden Abstand in 6.

Mit Ausnahme von Ni4 bis Ni6 und Ni9 sind alle Ni-Atome an das P-Atom eines PPh_3 -Liganden gebunden. Ni12 wird zusätzlich von einem Cl[⊖]-Liganden koordiniert. Diese Ni–Cl-Bindung ist die reaktive Stelle des Moleküls, an der durch Umsetzung mit $Se(SiMe_3)_2$ und $NiCl_2$ der Cluster vergrößert werden kann. Auf Grund der Topologie der Ni- und Se-Atome könnte man 2 als eine Zwischenstufe auf dem Weg zu höherkondensierten Clustern mit trans-flächenverknüpften Oktaedern ansehen.

Vergleichbare Strukturen treten bei molybdänreichen Chalkogeniden auf. Hier konnten Verbindungen isoliert werden, die durch „Kondensation“ von M_6E_8 -Einheiten ($E = S, Se$)^[8] gebildet werden, und z.B. $[Mo_{12}Se_{14}]^{2\ominus}$, $[Mo_{18}Se_{20}]^{4\ominus}$, $[Mo_{24}Se_{26}]^{6\ominus}$ sowie $[Mo_{30}Se_{32}]^{8\ominus}$ -Cluster enthalten^[9]. Die Molekülstrukturen von 3 (Abb. 3) und 4 (Abb. 4) machen deutlich, daß auch mit Nickel derartige Clusterstrukturen entstehen können. 3 und 4 bestehen aus vier bzw. drei miteinander verknüpften, leicht verzerrten Ni_6 -Oktaedern.

Im Gegensatz zu den Chevrel-Phasen und zu $[Co_3Se_{11}(PPh_3)_6]$ sind die Basalflächen (3: Ni1 bis Ni3, Ni13 bis Ni15, 4: Ni1 bis Ni3) nicht mit Se-Liganden besetzt. Alle anderen Polyederflächen sind von μ_3 -Se- (3: Se1 bis Se3, Se13 bis Se15, Ni–Se: 226–231; 4: Se1 bis Se3, Ni–Se: 227–234 pm) oder μ_4 -Se-Liganden (3: Se4 bis Se6, Ni–Se: 231–249, 4: Se4 bis Se6, Ni–Se: 232–244 pm) bedeckt. Bemerkenswerterweise ist in 4 der Abstand der μ_4 -Se-Liganden zu Ni1, Ni2, Ni3 mit 244–246 pm ca. 12 pm größer als der zu den übrigen Ni-Atomen. Ähnliches findet man

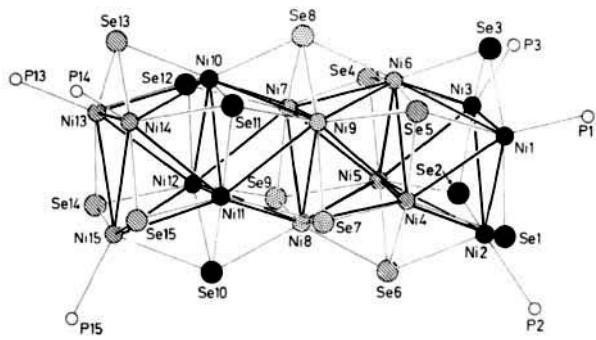


Abb. 3. Struktur von 3 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [3]. Wichtigste Bindungsängen [pm] (± 0.6 pm) innerhalb der Polyederflächen aus 3 Ni-Atomen: $\Delta[\text{Ni}1\text{-Ni}3]$ 296–301, $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]$ 288–291, $\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]$ 282–291, $\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]$ 288–290, $\Delta[\text{Ni}13\text{-Ni}15]$ 295–302, sowie zwischen den Ni_3 -Flächen: $\Delta[\text{Ni}1\text{-Ni}3]\text{-}\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]$ 275–288, $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]\text{-}\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]$ 270–275, $\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]\text{-}\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]$ 271–277, $\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]\text{-}\Delta[\text{Ni}13\text{-Ni}15]$ 270–278; ($\mu_3\text{-Se}$)-Ni 226–231, ($\mu_4\text{-Se}$)-Ni 231–249, Ni-P 218–221; und Bindungswinkel [$^\circ$] ($\pm 0.2^\circ$): Ni- $(\mu_3\text{-Se})$ -Ni 70.6–83.3, Ni- $(\mu_4\text{-Se})$ -Ni 66.8–78.0 bzw. 130.5–133.5.

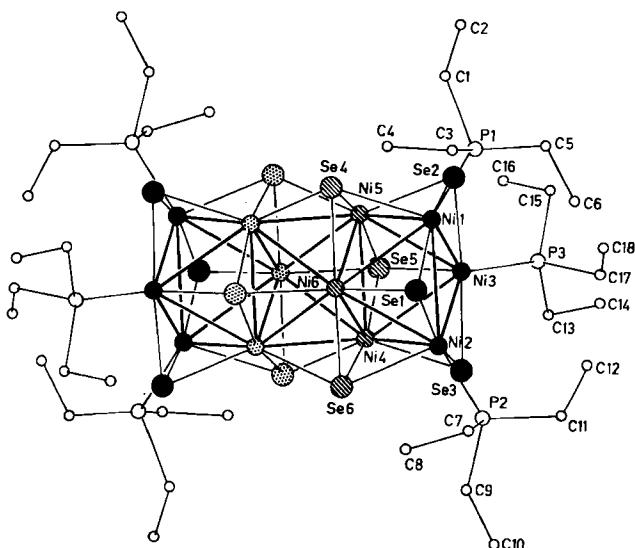


Abb. 4. Struktur von 4 im Kristall (ohne H-Atome) [3]. Wichtigste Bindungsängen [pm] (± 0.6 pm): $\Delta[\text{Ni}1\text{-Ni}3]$ 295–297, $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]$ 288–293, Ni1-Ni6 276, Ni1-Ni5 278, Ni2-Ni4 277, Ni2-Ni6 278, Ni3-Ni4 272, Ni3-Ni5 275, ($\mu_3\text{-Se}$)-Ni 227–234, ($\mu_4\text{-Se}$)-Ni 232–246, P-C 180–184, C-C 151–154, Ni-P 216–217. Die Bindungswinkel des Clusters liegen im Bereich der Werte von 3.

auch in 3 bei den Se-Liganden Se4 bis Se6 und Se10 bis Se12. Dagegen kann man die ($\mu_4\text{-Se}$)-Ni-Bindungen von Se7 bis Se9 in zwei kurze (231–233 pm) und zwei lange Bindungen (238–240 pm) aufteilen. Sowohl 3 als auch 4 enthalten Ni-Atome in unterschiedlichem Bindungszustand:

- 1) Ni-Atome der Basalflächen sind jeweils an zwei $\mu_3\text{-Se}$, einen $\mu_4\text{-Se}$ und einen PR_3 -Liganden sowie an vier Ni-Atome gebunden.
- 2) Ni-Atome im Inneren der Oktaederkette sind entweder von einem $\mu_3\text{-Se}$ und drei $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden (3: Ni4 bis Ni6, Ni10 bis Ni12; 4: Ni4 bis Ni6) oder von vier $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden (3: Ni7 bis Ni9) koordiniert. Diese Metallatome sind jeweils an sechs weitere Ni-Atome gebunden.

3 und 4 enthalten parallele Schichten (Abstand 216(3) pm, Abweichung von der Ebene ± 10 pm), die jeweils von drei Ni- und drei Se-Atomen gebildet werden. Innerhalb dieser Schichten sind die Ni–Ni-Bindungen unterschiedlich lang. Die längsten findet man in den äußeren Ni_3 -Flä-

chen (3: $\Delta[\text{Ni}1\text{-Ni}3]$, $\Delta[\text{Ni}13\text{-Ni}15]$, 4: $\Delta[\text{Ni}1\text{-Ni}3]$), also zwischen den Atomen, die an PR_3 gebunden sind.

Deutlich kürzer sind die Ni–Ni-Bindungen in den inneren Schichten (3: $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]$, $\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]$, $\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]$ 270–288 pm, 4: $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]$ 275–288, $\Delta[\text{Ni}4\text{-Ni}6]\text{-}\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]$ 270–275, $\Delta[\text{Ni}7\text{-Ni}9]\text{-}\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]$ 271–277, $\Delta[\text{Ni}10\text{-Ni}12]\text{-}\Delta[\text{Ni}13\text{-Ni}15]$ 270–278; ($\mu_3\text{-Se}$)-Ni 226–231, ($\mu_4\text{-Se}$)-Ni 231–249, Ni-P 218–221; und Bindungswinkel [$^\circ$] ($\pm 0.2^\circ$): Ni- $(\mu_3\text{-Se})$ -Ni 70.6–83.3, Ni- $(\mu_4\text{-Se})$ -Ni 66.8–78.0 bzw. 130.5–133.5.

Die 222- bzw. 180e-Cluster 3 und 4 enthalten 30 bzw. 24 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel annehmen sollte. Offensichtlich werden in 3 und 4 zunehmend antibindende Zustände besetzt. Dies wird auch dadurch verdeutlicht, daß 3 und 4 über acht Valenzelektronen pro Ni-Atom verfügen, während die Chevrel-Phasen 3.33–4.33 Valenzelektronen pro Metallatom enthalten^[11]. Wir können davon ausgehen, daß bei den beschriebenen Umsetzungen auch noch größere Cluster gebildet werden. Allerdings ist deren Charakterisierung wegen der zunehmenden Schwerlöslichkeit problematisch. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen sollte der allgemeinen Formel $[\text{Ni}_{3n+3}\text{Se}_{3n+3}(\text{PR}_3)_6]$ (n = Zahl der verknüpften Oktaeder) entsprechen.

Arbeitsvorschriften

1: 10.03 g (0.015 mol) (NBu_4) $[\text{NiCl}_3(\text{PPh}_3)]$ werden in 100 mL Toluol gelöst und mit 3.2 mL (0.015 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die Lösung wird sofort schwarz. Nach 5 d Reaktionszeit filtriert man den feinkristallinen Niederschlag ab. Durch Behandlung mit THF gehen 4 g in Lösung. Nach Überschichtung mit Heptan bilden sich an der Phasengrenze dunkelbraune Kristalle von 1. Ausbeute 20%.

2: 15.03 g (0.023 mol) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ werden in 150 mL MeCN suspendiert und mit 10.0 mL (0.047 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 5 d Reaktionszeit filtriert man den Niederschlag (6 g) ab. Dieser wird zunächst mit 100 mL Toluol behandelt und danach aus 100 mL THF umkristallisiert. 2 bildet sich durch Überschichtung der THF-Lösung mit Hexan. Ausbeute 10%.

3: 8.08 g (0.012 mol) (NBu_4) $[\text{NiCl}_3(\text{PPh}_3)]$ werden in 100 mL MeCN gelöst und mit 5.4 mL (0.025 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 5 d Reaktionszeit sind etwa 6 g eines feinkristallinen Niederschlages entstanden. Zur Abtrennung des gebildeten Ph_3PSe behandelt man mit 50 mL Toluol. Nach Zugabe von 100 mL CH_2Cl_2 (zum unlöslichen Rückstand) gehen 1.2 g 3 in Lösung. Überschichtung mit Hexan führt zur Bildung schwarzer Kristalle von 3. Ausbeute 10%.

4: 5.6 g (0.023 mol) $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ werden in Toluol gelöst und mit 5.0 mL (0.023 mol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt. Nach 4 d Reaktionszeit werden ca. 100 mg eines feinkristallinen Niederschlages abfiltriert. Das Filtrat wird mit Heptan überschichtet. An der Phasengrenze entstehen schwarze Kristalle von 4. Ausbeute 20%.

Eingegangen am 1. Oktober,
veränderte Fassung am 10. November 1986 [Z 1944]

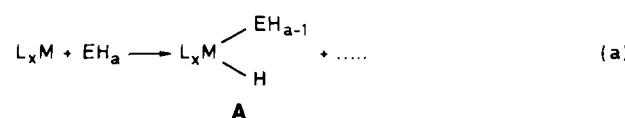
- [1] D. Fenske, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 34 (1986) 432.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenni, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenni, *ibid.* 97 (1985) 993 bzw. 24 (1985) 993.
- [3] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – 1: 1 kristallisiert mit 2 Molekülen THF, Raumgruppe P_{21}/a , Gitterkonstanten (180 K): $a = 2710.1(13)$, $b = 1444.8(6)$, $c = 2926.4(14)$ pm, $\beta = 94.86(2)^\circ$, $Z = 4$; Datensammlung: Syntex-R3, $2\theta \leq 52^\circ$, M_{OK} , 21109 Reflexe, davon 12046 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur; Strukturlösung: Patterson-Methode, Ni, Se, P anisotrop, C isotrop. $R_1 = 0.096$, $R_2 = 0.089$. – 2: Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten (180 K): $a = 2074.9(13)$, $b = 2184.3(14)$, $c = 2486.6(15)$ pm, $\alpha = 63.79(4)$, $\beta = 69.19(4)$, $\gamma = 88.00(4)^\circ$, $Z = 2$; Datensammlung: Syntex-R3, M_{OK} , $2\theta \leq 48^\circ$, 27116 Reflexe, davon 12463 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur; Strukturlösung: als Folge einer Fehlordnung des PPh_3 -Liganden im $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)]^{10-}$ -Ion konnten nicht alle C-Atome des Anions lokalisiert werden. MULTAN-80, Patterson-Methode, Ni, Se, Cl anisotrop, C isotrop, Ph-Ringe als starre Gruppen verfeinert (C-C: 139.5 pm). $R_1 = 0.082$, $R_2 = 0.086$. – 3: 3 kristallisiert mit 2 Molekülen CH_2Cl_2 , Raumgruppe P_{21}/c , Gitterkonstanten (140 K): $a = 2059.2(10)$, $b = 2244.0(9)$, $c = 2659.8(13)$ pm, $\beta = 103.55(4)^\circ$, $Z = 4$; Datensammlung:

- Siemens-AED2, $2\theta \leq 46^\circ$, Mo K_α , 15115 Reflexe, davon 6239 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur; Strukturlösung: Patterson-Methoden, alle Atome isotrop. $R_1 = 0.073$, $R_2 = 0.074$. – 4: Raumgruppe $C2/c$, Gitterkonstanten (170 K): $a = 3166.8(23)$, $b = 1381.7(10)$, $c = 2319.7(15)$ pm, $\beta = 136.26(4)^\circ$. $Z = 4$; Datensammlung: Siemens-AED2, $2\theta \leq 52^\circ$, Mo K_α , 10213 Reflexe, davon 6964 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo}_K) = 95.04 \text{ cm}^{-1}$; Strukturlösung: Patterson-Methoden, Ni, Se, P anisotrop, C isotrop, H-Lagen berechnet und als starre CH_2/CH_3 -Gruppen vereinfacht. $R_1 = 0.071$, $R_2 = 0.060$.
- [4] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.
- [5] B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1257.
- [6] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2618.
- [7] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 47; F. Ceconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3802; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3272.
- [8] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [9] R. Chevrel, M. Sergent, *Top. Curr. Phys.* 32 (1982) 25; R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25; M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, Ø. Fischer, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 288 (1979) 429; R. Chevrel, M. Sergent, B. Seeber, Ø. Fischer, A. Grüttner, K. Yvon, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 567; A. Grüttner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 285.
- [10] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 261; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2616; L. R. Byers, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1942; J. J. May, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3045.
- [11] W. Höhne, H. G. von Schnerring, A. Lipka, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* 71 (1980) 135.

Oxidative Addition von Tellurwasserstoff an Organometallfragmente**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Christian Hecht,
Eberhardt Herdtweck und Heinz-Josef Kneuper

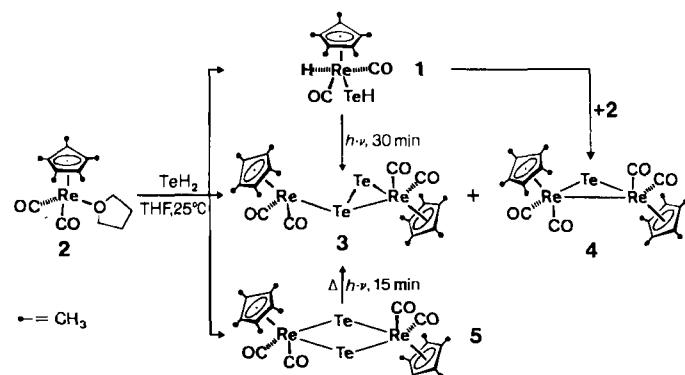
In der neueren Literatur finden sich vermehrt Berichte über die Vorteile einfacher, binärer Hydride wie GeH_4 , SnH_4 , AsH_3 und TeH_2 beim Einbau substituentenfreier Hauptgruppenelementatome in Organometallkomplexe^[1]. Beispiele für Verbindungen, die durch diese unter milden Bedingungen und zumeist mit guten Ausbeuten ablaufenden Reaktionen erhalten werden, sind die Zinn- und die Tellurverbindungen $L_xM=\text{Sn}=\text{ML}_x$ (linear) bzw. $L_xM=\text{Te}=\text{ML}_x$ (gewinkelt) ($L_xM=(\eta^5-\text{C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$)^[2,3a]. Auch der sternförmige Komplex $[(\mu_3\text{-Te})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ wurde so erhalten^[3b]. Man versucht, die Bildung dieser ungewöhnlichen Komplexe durch eine einleitende, oxidative Addition des Elementhydrids an die reaktiven Komplexfragmente L_xM gemäß Gleichung (a) und nachfolgende Kupplungsreaktionen unter H_2 -Abspaltung zu erklären^[1,4]. Diese bisher eher spekulativen Vorstellung wird durch die jetzt erstmals gelungene oxidative Addition von Tellurwasserstoff an ein Übergangsmetallfragment gestützt.



[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, C. Hecht, Dr. E. Herdtweck, Dr. H.-J. Kneuper
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG, der Degussa AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 32. Mitteilung: [7].

Läßt man auf den photochemisch erzeugten, substitutionslabilen Solvenskomplex 2 in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur extern erzeugten, mineralsäurefreien Tellurwasserstoff unter Lichtausschluß (!) einwirken, erhält man nach säulenchromatographischer Tief temperatur Aufarbeitung des Rohprodukts die vier neuen Organorheniumkomplexe 1 und 3–5 (Schema 1). Die Bestandteile des Hydrids TeH_2 sind nur im einkernigen Komplex 1 vollständig erhalten. Gemäß ^1H - und ^{125}Te -NMR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Befunden ist 1 ein TeH/H -Komplex vom Typ A mit annähernd quadratisch-pyramidal Koordination des Übergangsmetallatoms und trans-ständigen Ligandsätzen (Abb. 1a, Tabelle 1).



Schema 1.

In Substanz isoliertes, dunkelrotbraunes 1 ist in Inertgasatmosphäre zwar thermisch stabil, aber ausgeprägt photolabil: Bei Bestrahlung mit Duranglas-gefiltertem UV-Licht wandelt es sich unter H_2 -Abspaltung nahezu quantitativ in 3, den stabilsten der vier Komplexe, um. Dieser enthält eine unsymmetrische Te_2 -Brücke (Abb. 1b, Tabelle 1), wie sie bisher nur in Organometallverbindungen mit Schwefel und Selen bekannt war^[6,7]. Die Bindungslängen im Re_2Te_2 -Gerüst entsprechen der Elektronenbilanz dieser Einheit: So sind die $\text{Re}_2\text{Te}_2/1$ -Abstände [$279.3(<1)/280.6(<1)$ pm] mit einer π -artigen side-on-Komplexierung einer Te_2 -Einheit gut verträglich^[8], und der $\text{Re}-\text{Te}-\text{Re}$ -Abstand [$263.2(<1)$ pm] widerspricht der zu postulierenden ReTe -Doppelbindung nicht; für ReTe -Einfachbindungen erwartet man Abstände im Bereich von 285 pm^[9]. Der Komplex 3 kann auch aus der Verbindung 5 (gleiche Summenformel) erhalten werden, und zwar sowohl photochemisch (Bestrahlung mit UV-Licht in THF) als auch thermisch (in siedendem THF). Diese ungewöhnliche Komplexisomerie beschränkt sich auf die Konstitution des Re_2Te_2 -Gerüsts.

Der in sehr geringen Mengen anfallende rotbraune Komplex 4 mit einem Re_2Te -Dreiring hat im Festkörper C_2 -Symmetrie (Abb. 1c, Tabelle 1). Während die analoge Manganverbindung $[(\mu\text{-Te})(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ aufgrund der dort vorliegenden MnTeMn -Doppelbindungen keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Manganatomen aufweist und der MnTeMn -Winkel auf 124° aufgeweitet ist [$d(\text{Mn} \cdots \text{Mn}) = 421$ pm], beträgt der $\text{ReTe}-\text{Re}$ -Winkel in 4 nur $71.76(1)^\circ$, und der (bindende) $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand ist mit 314 pm jenem von $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (311.4 pm) vergleichbar^[10]. Obwohl die ReTe -Bindungen (267.9 pm) Mehrfachbindungscharakter haben dürften, ist die Elektronendichte in der Te-Brücke noch ausreichend, um dem Brückenatom nucleophile Eigenschaften zu verleihen. So lässt sich 4 bei -78°C mit HBF_4 oder