

der Ketten untereinander erfolgt über gemeinsame Kanten und Ecken. Durch die spezielle Anordnung der Ketten entstehen längs der *c*-Achse Kanäle mit langgestrecktem sechseckigen Querschnitt (Abb. 4), in denen die Na^{+} -Ionen lokalisiert sind. Obwohl die Temperaturfaktoren auf eine relativ hohe Beweglichkeit der Na^{+} -Ionen in den Kanälen hindeuten, gelang es bisher nicht, die Na^{+} -Ionen gegen andere Kationen auszutauschen. Strukturchemisch bemerkenswert ist wiederum die drastische Verkürzung zweier jeweils gegenüberliegender Dodekaederkanten, aus der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von 2.218 Å resultieren. Unseres Wissens sind das die kürzesten nichtbindenden Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände, die bisher in Übergangsmetall-Sauerstoff-Polyedern gefunden wurden.

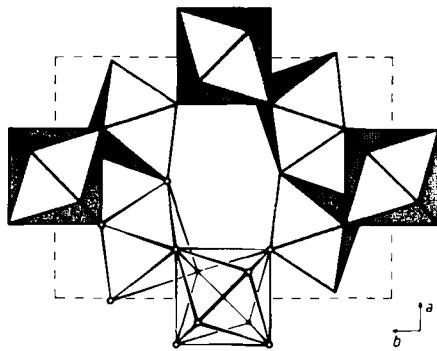


Abb. 4. NaNb_3O_8 : Projektion der Kristallstruktur auf die *a,b*-Ebene.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind die Dimensionen der NbO_8 -Dodekaeder in NbBO_4 und $\text{HD-NaNb}_3\text{O}_8$, also zwei Verbindungen mit völlig verschiedenen Kristallstrukturen, nahezu gleich. Wir sind daher überzeugt, daß MO_8 -Polyeder, speziell MO_8 -Dodekaeder ($\text{M} = \text{Nb}$, aber wohl auch Ta , Mo , W), in stärkerem Maße strukturbestimmend sein können, als bisher angenommen wurde^[18].

NaTa_3O_8 , das bei 35 kbar und 1100°C aus NaTaO_3 und Ta_2O_5 synthetisiert werden kann, ist zu NaNb_3O_8 isotyp^[19]. Wegen der sehr ähnlichen Ionenradien von Nb^{5+} und Ta^{5+} unterscheiden sich Gitterdimensionen und Bindungslängen für NaNb_3O_8 und NaTa_3O_8 kaum (kürzester O-O-Abstand im $\text{Ta}(1)\text{O}_8$ -Dodekaeder: 2.225 Å).

Eingegangen am 4. Februar,
vereinigte Fassung am 14. März 1988 [Z 2605/2606]

- [1] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 925.
- [2] a) Beispiele hierfür sind, neben vielen anderen, CaCO_3 (Aragonit, C-O 1.282 Å, O-O 2.220 Å) [2b] und Na_3NO_4 (N-O 1.384 Å, O-O 2.260 Å) [2c]; b) J. P. R. de Villiers, *Am. Mineral.* 56 (1971) 758; c) M. Jansen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 698.
- [3] R. J. Hill, M. D. Newton, G. V. Gibbs, *J. Solid State Chem.* 47 (1985) 185.
- [4] a) C. W. Burnham, M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) 269; J. K. Winter, S. Ghose, *Am. Mineral.* 64 (1979) 573. Der O-O-Abstand von 2.25 Å ist nicht unumstritten und könnte auch durch eine Fehlordnung vorgetäuscht werden [4b]; b) E. Eberhard, S. Hamid Rahman, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 56.
- [5] Kommerziell erhältliches gesintertes BN enthält ca. 2% B_2O_3 als Sinterhilfe.
- [6] a) Modifizierte Belt-Apparatur [6b], BN-Tiegel, 30 min; b) K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
- [7] a) Nach älteren Arbeiten [7b, c] scheint TaBO_4 isotyp zu NbBO_4 zu sein. Genaue Strukturdaten sind bisher jedoch nicht bekannt. Wir sind mit Versuchen zur Einkristallzüchtung von TaBO_4 beschäftigt; b) A. I. Zaslavskij, R. A. Zvinskuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 90 (1953) 781; c) M. E. Mrose, W. J. Rose, *Am. Min. Soc. Prog.* 1961, 111A.
- [8] E. M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* 70 (1966) 11.
- [9] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Miner.* 56 (1971) 782.

[10] Kristallstrukturdaten NbBO_4 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; tetragonal, Raumgruppe $14/4\text{md}$, $a = 6.2141(6)$ Å, $c = 5.476(1)$ Å, $V = 211.46$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 5.27$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 52$ cm⁻¹, 2308 gemessene Intensitäten, 1980 beobachtet mit $l > 2\sigma(l)$, davon 308 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.028$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.7 + 0.34 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 1.08$, $-13 \leq h \leq +13$, $0 \leq k \leq 13$, $-11 \leq l \leq +11$. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SHELLX76): 4 Nb in 4a, 4 B in 4b, 16 O in 16 h mit $x = 0.0712(3)$, $z = 0.1994(4)$, $R = 0.025$, $R_{\text{w}} = 0.021$ (einschließlich unbeobachteter Reflexe), 12 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max.}} = 2.0$ e Å⁻³.

[11] J. L. Hoard, J. V. Silverton, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 235.

[12] Einkristalle erhält man bei Verwendung eines Pt-Tiegels und mit etwas H_2O als Mineralsitzer.

[13] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1777.

[14] Y. Boulland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 112.

[15] D. C. Craig, N. C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 89.

[16] Bezogen auf die Normaldruckphase [13] ist $\Delta V/V_0 = -0.119$.

[17] Kristallstrukturdaten NaNb_3O_8 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*, $a = 7.3244(4)$, $b = 10.3100(5)$, $c = 7.0426(4)$ Å, $V = 531.82$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 5.37$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 62$ cm⁻¹, 2782 gemessene Intensitäten, davon 1010 mit $F > 3\sigma(F)$ unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.019$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.38 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 1.08$, $0 \leq h \leq +15$, $0 \leq k \leq +22$, $-15 \leq l \leq +15$. Empirische Absorptionskorrektur über Ψ -Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SDP 3.0): 4 Na in 4a, 4 Nb(1) in 4b, 8 Nb(2) in 8j mit $x = 0.25239(4)$, $y = 0.26430(2)$, 8 O(1) in 8j mit $x = 0.9833(3)$, $y = 0.1670(2)$, 8 O(2) in 8j mit $x = 0.1067(3)$, $y = 0.4237(2)$, 16 O(3) in 16k mit $x = 0.1985(2)$, $y = 0.3611(1)$, $z = 0.2996(3)$, 34 Parameter, $R = 0.040$, $R_{\text{w}} = 0.035$, $S = 0.769$.

[18] a) Hinweise dafür finden sich auch in Komplexverbindungen, z. B. $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NOBr})_4\text{C}_6\text{H}_5$, [18b] und $[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_4]_2(\text{O}(\text{HCl}))_2\text{CH}_3\text{CN}$ [18c]; b) W. D. Bonds, R. D. Archer, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1764; c) A. R. Davis, F. W. Einstein, *ibid.* 14 (1975) 3030.

[19] Kristallstrukturdaten NaTa_3O_8 : Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 24^\circ\text{C}$; orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*, $a = 7.242(2)$, $b = 10.462(3)$, $c = 7.001(3)$ Å, $V = 530.44$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 8.69$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 652$ cm⁻¹, 3299 gemessene Intensitäten, davon 894 mit $F > 3\sigma(F)$ unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.037$), ω -2θ-Scan, $\Delta\omega = 0.75 + 0.34 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 1.15$, $0 \leq h \leq +16$, $-24 \leq k \leq +24$, $0 \leq l \leq +16$. Empirische Absorptionskorrektur über Ψ -Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SHELLX76): 4 Na in 4a, 4 Ta(1) in 4b, 8 Ta(2) in 8j mit $x = 0.23846(6)$, $y = 0.26424(4)$, 8 O(1) in 8j mit $x = 0.9902(13)$, $y = 0.1742(7)$, 8 O(2) in 8j mit $x = 0.1183(10)$, $y = 0.4322(7)$, 16 O(3) in 16 k mit $x = 0.1926(8)$, $y = 0.3570(5)$, $z = 0.2971(8)$, 34 Parameter, $R = 0.042$, $R_{\text{w}} = 0.031$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von NbBO_4 , NaNb_3O_8 und NaTa_3O_8 können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52988, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Alkin-Koordination an Organorheniumoxide mit Rhenium in hohen Oxidationsstufen**

Von Josef K. Felixberger, Josef G. Kuchler, Eberhardt Herdtweck, Rocco A. Paciello und Wolfgang A. Herrmann*

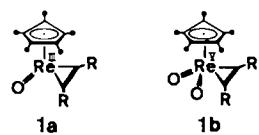
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Es war bisher unsicher, ob sehr elektronenarme Übergangsmetalle in Organometalloxiden Alkine komplexieren, zumal neuere MO-theoretische Resultate eher dagegen

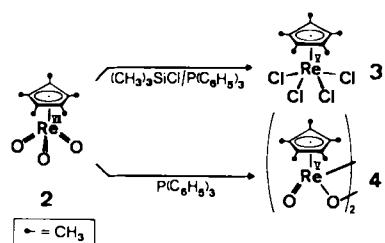
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, Dr. E. Herdtweck, Dr. R. A. Paciello
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. (Stipendium für J. K. F.) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für R. A. P.) gefördert. - 54. Mitteilung: J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* im Druck.

sprechen^[11]. Hiermit in Einklang lassen sich die isolierbaren Re^{III} -Komplexe **1a** ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) nicht zu den bisher unbekannten sauerstoffreichereren Re^{V} -Derivaten **1b** oxidieren^[12]. Auch in allen übrigen bekannten Alkinrhodium-Komplexen hat das Metallatom maximal die Oxidationsstufe +3^[3]. Da sich Alkine mit Organorheniumoxiden oxidativ zu Furan-Derivaten kuppeln lassen^[4], waren wir um die Synthese geeigneter Modellverbindungen bemüht. Wir berichten jetzt über eine neue, einfache Verbindungs-klasse des fünfwertigen Rheniums.

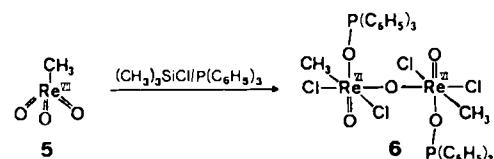


Triphenylphosphan hat sich als mildes, selektives Desoxidationsmittel von Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) **2** zur Synthese funktionalisierter Re^{V} -Derivate bewährt^[5]. So ist der Tetrachloro-Komplex **3** nach Schema 1 mit Triphenylphosphan/Trimethylchlorsilan erreichbar, während das zweikernige Oxid **4** bei alleiniger Einwirkung des Phosphans auf **2** entsteht^[5].



Schema 1.

Es zeigte sich nun, daß keine der genannten Reaktionen auf das Methylrhodium(VII)-oxid **5**^[6] übertragbar ist. Bei Anwesenheit basischer Liganden neigt diese Verbindung im Gegensatz zum π -Komplex **2** zur Erhöhung der Koordinationszahl, weil die Methylgruppe viel weniger Raum beansprucht als der um neun C-Atome reichere π -Ligand. So entsteht bei Einwirkung von Triphenylphosphan/Trimethylchlorsilan auf **5** nach Schema 2 in 70% Ausbeute nur der zweikernige Rhodium(VI)-Komplex **6**, der nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) eine zentrosymmetrische Molekülstruktur hat^[7]; folglich sind die beiden etwas verzerrt oktaedrisch konfigurierten Molekül-hälften linear über eine Oxobrücke, O₂, verknüpft. Elektronischer d¹-d¹-„Superaustausch“ in der Re₂O₂Re'-Strukturinheit mit ihren verkürzten Metall-Sauerstoff-Bindungen (184.7(<1) pm) erklärt den Diamagnetismus dieser Re_2^{VI} -Verbindung.



Schema 2.

Anders als **2** bildet **5** mit einfachen Stickstoffbasen Addukte, so mit 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) einen Komplex der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{NC}_7\text{H}_{13}$ ^[8].

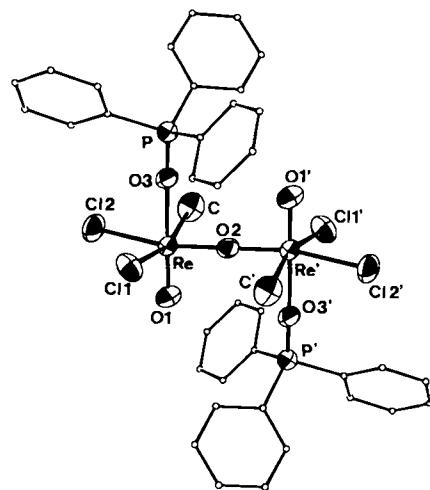
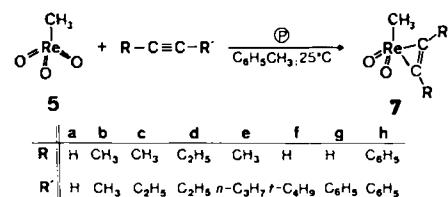


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) von **6**, das aus Methylchlorid/*n*-Pentan (1:1) bei -25°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Re-Cl1 242.9(2), Re-Cl2 234.2(2), Re-C 213.0(6), Re-O1 165.5(4), Re-O2 184.7(<1), Re-O3 211.5(4), P-O3 152.4(4); ReO₂Re' 180.0, O₂ReCl1 95.03(5), O₂ReCl2 168.74(5), CReCl1 161.7(2), ReO₃P 171.7(3) [12].

Die für die weitere Verwendung von Komplexen des Typs **6** nachteilige Komplexierung des Reduktionsmittels Triphenylphosphan behinderte auch Versuche zur Desoxygenierung von **5** in Gegenwart anderer Liganden. Einen Ausweg eröffnete die Anwendung von polymergebundem Triphenylphosphan (P); das bei der Reduktion gebildete polymere Phosphanoxid ist unlöslich und wird dem Reaktionssystem entzogen. Nur auf diese Weise konnten die neuen Verbindungen **7** synthetisiert werden (Schema 3). Unabhängig von den Substituenten der Alkine gelingt die Reaktion bei Raumtemperatur in Stundenfrist. Die Produkte können aus den filtrierten Reaktionslösungen durch Kristallisation rein erhalten werden.



Schema 3.

Für den Tolan-Komplex **7h** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 2)^[7]. Danach leiten sich die Verbindungen **7** vom Edukt **5** durch reduktive Substitution einer Oxogruppe gegen den betreffenden Alkin-Liganden ab, ohne daß es zu einer Alkin/Sauerstoff-Kupplung kommt. Die Acetylen-Einheit, das Rhodiumatom sowie das Kohlenstoffatom der Methylgruppe liegen in einer Ebene; diese halbiert den Winkel zwischen den beiden Oxogruppen. Der zu 209.2(7) pm für Molekül A und 203.4(6) pm für Molekül B ermittelte Abstand zwischen den Metallatomen und der Methylgruppe entspricht einer Einfachbindung, während die Re-O-Bindungen (171.0(4) und 174.0(4) pm für A; 166.8(5) und 172.3(5) pm für B) typische Doppelbindungen sind. Die zu 128.0(9) pm gefundene CC-Bindungslänge des Alkins spricht für eine Doppelbindung; der Abstand des Metalls zur Bindungsmitte des Acetylen-Liganden beträgt 193.1 pm für A und

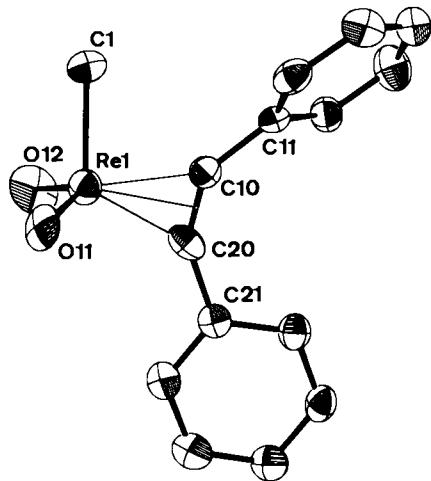
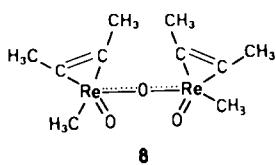


Abb. 2. Molekülstruktur (ORTEP) des Tolan-Komplexes **7h** im Kristall bei -80°C . Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Hexan bei -25°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Einheitszelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle A und B, die sich strukturell nur unwesentlich unterscheiden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] für Molekül A: Re-C1 209.2(7), Re-O11 171.0(4), Re-O12 174.0(4), Re-C10 205.7(7), Re-C20 201.2(7), C10-C20 128.0(9), C10-C11 146.8(9), C20-C21 148.8(9); C1ReO11 102.0(3), C1ReO12 102.2(3), O11ReO12 119.5(2), C11C10C20 141.8(7), C10C20C21 146.9(7) [12].

193.6 pm für B. Daß im Festkörper zwei unabhängige Moleküle beobachtet werden, ist ausschließlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Molekül A und Molekül B unterscheiden sich signifikant nur in den Torsionswinkeln der Acetylen-Einheit.

Nach den ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 1) fungieren die Alkine in den $\text{d}^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Komplexen **7** als 2e-Liganden^[9]. NMR-spektroskopisch ist eine rasche Rotation der Alkin-Liganden um die Bindungssachse zum Metall nicht nachweisbar, auch nicht in der Stammverbindung **7a**. Diese hat nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein starres Gerüst: Die rheniumständige Methylgruppe koppelt mit nur *einem* Proton des C_2H_2 -Liganden ($^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz), welches seinerseits eine 3J -Kopplung von 0.25 Hz mit der anderen CH-Einheit aufnimmt. NOE-Experimente mit **7a** und **7b** zeigen, daß die am Metall befindliche Methylgruppe mit der ihr abgewandten Acetylen-Hälfte koppelt (vgl. Abb. 2). Jeweils zwei nicht ineinander überführbare Isomere treten bei **7c** (2-Pentin) und **7e** (2-Hexin) auf. Sie sind NMR-spektroskopisch unterscheidbar (Tabelle 1), und ihre Existenz beruht auf der entgegengesetzten Orientierung der Alkin-Liganden relativ zum pyramidalen, C_{2v} -symmetrischen CH_3ReO_2 -Stützfragment (siehe Schema 3).

Der Re^{V} -Komplex **7b** ist mit weiterem polymergebundenen Triphenylphosphan in siedendem Toluol (2 d) zum zweikernigen Re^{IV} -Derivat **8** reduzierbar^[10]. Alkin-Komplexe des vierwertigen Rheniums waren bisher nicht bekannt.



Diese Ergebnisse zeigen, daß die Methylrhenium(VII)-Verbindung **5** stufenweise durch polymergebundenes Triphenylphosphan unter Erhalt der Methylrhenium-Partialstruktur zu Derivaten des sechs-, fünf- und vierwertigen

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der ausgewählten Alkin-Komplexe **7a-d** und **7f-h**.

Verb.	^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C) [a]	$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (68 MHz, CDCl_3 , 25 °C) [b]	IR (KBr) [cm^{-1}] $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	IR (KBr) [cm^{-1}] $\nu(\text{Re}=\text{O})$
7a	2.71 (CH_3 ; d, 3 H; $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$) 9.33 (CH; d, 1 H; $^3J_{\text{H,H}} = 0.2$) 9.51 (CH; dq)	6.2 (CH_3), 129.0/ 138.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$) [b]	1629 m	975 sst, 965 sst, 926 sst, 896 sst
7b	2.47 (ReCH_3 ; s, 3 H) 2.72, 2.87 (CH_3C ; $2 \times \text{q}$, $2 \times 3 \text{ H}$; $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$)	5.3 (ReCH_3), 8.7, 14.3 (CH_3C), 131.0, 138.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$)	1835 s	968 sst, 933 sst
7c	Isom. I Isom. II [c] 2.48 2.47 (ReCH_3 ; s, 3 H) 1.37 1.44 (CH_2CH_3 ; t, 3 H; $^3J = 7.3$, $^5J = 1.0$) 3.14 2.99 (CH_2CH_3 ; qq, 2 H; $^3J = 7.3$, $^5J = 1.0$)	4.3, 5.1 (ReCH_3), 9.0, 13.2, 13.5, 14.6, (ReCH_3 ; s, 3 H) 18.3, 22.0 (CH_2 / CH_3), 131.2, 135.9, (CH_2CH_3 ; t, 3 H; $^3J = 7.3$) 2.74 2.92 (CCH_3 ; t, 3 H; $^5J = 1.0$) 3.14 2.99 (CH_2CH_3 ; qq, 2 H; $^3J = 7.3$, $^5J = 1.0$)	1826 s	970 sst, 931 sst
7d	2.48 (ReCH_3 ; s, 3 H), 1.35, 1.41 (CH_2CH_3 ; $2 \times \text{t}$, 6 H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$), 3.01, 3.20 (CH_2 ; $2 \times \text{tq}$, 4 H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$, $^5J_{\text{H,H}} = 1.0$)	4.1 (ReCH_3) [d], 13.6, 13.9 (CH_2CH_3), 18.1, 21.9 (CH_2), 136.1, 140.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$)	1821 s	973 sst, 935 sst
7f	2.65 (ReCH_3 ; s, 3 H), 1.41 (C_2H_5); s, 9 H, 8.75 (CH_2 ; s, 1 H)	5.1 (ReCH_3), 30.0 (C_2H_5), 33.8 (C_2H_5), 125.3 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 153.5 ($\text{C}\equiv\text{CtBu}$)	1733 s	975 sst, 936 sst, 904 m
7g	2.78 (ReCH_3 ; s, 3 H), 9.37 ($\text{C}\equiv\text{CH}$; s, 1 H), 7.53 (C_6H_5); m, 3 H), 7.82 (C_6H_5 ; m, 2 H)	6.3 (ReCH_3), 126.7, 129.2, 132.0, 133.2 (C_6H_5), 131.5, 140.9 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 153.5	1735 s	970 sst, 933 sst, 921 sst
7h	2.63 (ReCH_3 ; s, 3 H), 7.52 (C_6H_5); m, 8 H), 7.83 (C_6H_5 ; m, 2 H)	7.9 (ReCH_3), 127.8, 129.0, 129.1, 129.5, 129.9, 130.3, 131.6, 132.0 (C_6H_5), 135.1, 143.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$)	—	968 sst, 934 sst, 908 sst

[a] Kopplungskonstanten in Hz. [b] CH-Kopplungskonstanten [Hz]: ReCH_3 135.1; C_2H_2 226.0 [$^1J(\text{CH})$] und 13.0 [$^2J(\text{CH})$] (Mittelwerte). [c] I/II = 65/35 (NMR-spektroskopisch). [d] $^1J(\text{C,H}) = 135.5$ Hz.

Rhenium reduziert werden kann. Es ist offenbar auf den fehlenden π -Donor-Effekt des Methyl- im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen, daß Alkin-Komplexe vom Typ **7** stabile Substanzen sind, während die analogen C_5Me_5 -Komplexe **1b** nicht existieren.

Arbeitsvorschriften

7a: Eine Lösung von 500 mg (2.01 mmol) **5** in 20 mL acetylengesättigtem Toluol wird mit 700 mg (2.14 mmol) polymergebundenem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [11] versetzt und 16 h in C_2H_2 -Atmosphäre gerührt. Dann wird über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Umkristallisation des Rückstands aus *n*-Hexan bei -30°C ergibt 130 mg (25%) gelbe Kristalle. $\text{Fp} = 79^{\circ}\text{C}$.

7b-h: Es wird wie bei der Synthese von **7a** verfahren, wobei das Molverhältnis Alkin : **5** 2:1 betragen muß. Ausbeuten 60–95%. Korrekte Elementaranalysen liegen für alle Verbindungen vor.

Eingegangen am 8. Januar,
veränderte Fassung am 9. Februar 1988 [Z 2568]

[1] B. E. Bursten, R. H. Cayton, *Organometallics* 6 (1987) 2004.

[2] a) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C 1; b) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, unveröffentlicht.

[3] a) J. M. Mayer, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3878; b) J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *ibid.* 107 (1985) 7454; c) E. Valencia, B.

D. Santarsiero, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *ibid.* 109 (1987) 6896.

[4] E. J. M. de Boer, J. de With, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8271.

[5] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988), im Druck.

[6] W. A. Herrmann, J. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394.

[7] 6: Rotbraune Prismen; monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a=1201.4(2)$, $b=986.3(1)$, $c=1741.8(4)$ pm, $\beta=100.02(2)^\circ$; $V=2032 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z=2$; $M=1148.9$; $T=24^\circ\text{C}$; $\rho(\text{röntg.})=1.877$ g · cm $^{-3}$; $F_{000}=1104$; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator, $\lambda=0.7107$ Å (Mo K_α), Meßbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$, $t(\text{max})=90$ s, $h(0/11)$, $k(0/9)$, $l(-16/16)$; 2153 gemessene Reflexe, davon 158 ausgelöscht, 1877 unabhängige Reflexe, 1474 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach Patterson-Methode; full-matrix-least-squares-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Struktur faktorenberechnung einbezogen; empirische Absorptionskorrektur, $\mu=64.2$ cm $^{-1}$; $R=\Sigma(|F_0|-|F_c|)/\Sigma|F_0|=0.024$; $R_w=[\Sigma w(|F_0|-|F_c|)^2/\Sigma w F_0^2]^{1/2}=0.016$; GOF=[$\Sigma w(|F_0|-|F_c|)^2/(NO-NV)$] $^{1/2}=1.355$ ($w=1/\sigma^2(F_0)$); $\Delta e_0/\text{Å}^3=0.47$ neben Re; shift/err=0.00. 7b: Farblose Prismen; monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a=950.8(3)$, $b=2083.5(8)$, $c=1411.1(6)$ pm, $\beta=100.70(2)^\circ$, $V=2747 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z=8$; $M=411.5$; $T=-80^\circ\text{C}$; $\rho(\text{röntg.})=1.990$ g · cm $^{-3}$; $F_{000}=1552$; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator, $\lambda=0.7107$ Å (Mo K_α), Meßbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$, $t(\text{max})=60$ s; $h(-10/10)$, $k(0/22)$, $l(-15/15)$; 7335 gemessene Reflexe, davon 248 ausgelöscht, 3552 unabhängige Reflexe, 3061 unabhängige Reflexe mit $I > 0.5\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach Patterson-Methode; full-matrix-least-squares-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Struktur faktorenberechnung einbezogen; empirische Absorptionskorrektur, $\mu=89.6$ cm $^{-1}$; $R=\Sigma(|F_0|-|F_c|)/\Sigma|F_0|=0.039$; $R_w=[\Sigma w(|F_0|-|F_c|)^2/\Sigma w F_0^2]^{1/2}=0.026$; GOF=[$\Sigma w(|F_0|-|F_c|)^2/(NO-NV)$] $^{1/2}=2.117$ ($w=1/\sigma^2(F_0)$); $\Delta e_0/\text{Å}^3=1.33$ neben Re; shift/err=0.00.

[8] Gelbe Nadeln, $F_p=123.5^\circ\text{C}$ (Zers., Bildung von 5); Ausb. 100%. - IR: $\nu(\text{ReO})=925$ cm $^{-1}$ (sst); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C, CDCl $_3$): $\delta(\text{CH}_3)=1.40$ (s, 3 H), $\delta(\text{CH}_2,\alpha)=2.48$ (t, 6 H), $\delta(\text{CH}_2,\beta)=1.51$ (tt, 6 H), $\delta(\text{CH},\gamma)=1.80$ (sept, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, 20°C, CDCl $_3$): $\delta(\text{ReCH}_3)=24.36$, $\delta(\text{CH}_2,\alpha)=47.81$, $\delta(\text{CH}_2,\beta)=26.18$, $\delta(\text{CH},\gamma)=20.61$; FD-MS (70 eV): m/z 361 (M^+ , ^{187}Re); korrekte C,H,N,Re-Analyse; laut Röntgenstrukturanalyse trigonal-bipyramidal mit äquatorialen Oxo-Liganden.

[9] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.

[10] Orangefarbene Kristalle, $F_p=185^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 90%. - IR (KBr): $\nu(\text{ReO})=964$ (sst), $\nu(\text{ReORe})=720$ cm $^{-1}$ (m); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C, CDCl $_3$): $\delta(\text{ReCH}_3)=2.76$ (s, 6 H), $\delta(\text{CCH}_3)=2.88, 3.25$ (2q, 12 H); $^5J(\text{H,H})=1.0$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, 20°C, CDCl $_3$): $\delta(\text{CH}_3)=10.8, 15.9, 23.6$; $\delta(\text{C}\equiv\text{C})=143.3, 148.5$; EI-MS (70 eV): m/z 558 (M^+); korrekte C,H,O-Analyse.

[11] Polystyrol-gebundenes Triphenylphosphoran (Aldrich) mit 9.5% P, Quervernetzung durch 1,4-Divinylbenzol; 3.06 mmol Triphenylphosphoran/g Polymer.

[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52902, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zur Reaktion von $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$; die Strukturen von $[\text{Ni}_4\text{Se}_2\text{Cp}_4]$ und $[\text{Ni}_4\text{E}_2\text{Cp}_4(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{E} = \text{Se, Te}$)**

Von Dieter Fenske*, Achim Hollnagel und Kurt Merzweiler
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallhalogenide reagieren in Gegenwart von Phosphanliganden mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$) zu metallreichen Clustern^[1]. Dabei erhält man häufig Substanzgemische, und die Strukturen der gebildeten Cluster sind von

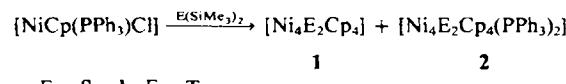
[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Hollnagel, Dr. K. Merzweiler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

den Eigenschaften des eingesetzten Lösungsmittels abhängig. Möglicherweise haben aber auch die Phosphanliganden einen Einfluß auf die Clustergröße.

Auch bei der Umsetzung von Cyclopentadienylübergangsmetallhalogeniden mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ fanden wir z. B. für $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{TiCpCl}_3]$, $[\text{TaCpCl}_4]$, $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{Br}]$ und $[\text{VCp}_2\text{Cl}_2]$ die Bildung mehrkerniger Komplexe; sie enthielten maximal sechs Metallatome^[2,3].

Setzt man nun $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ um, beobachtet man in THF als Lösungsmittel eine rasche Verfärbung von violett nach dunkelbraun. Gleichzeitig fällt ein feinkristalliner schwarzer Niederschlag von 1 aus, der in THF gut löslich ist. Durch Überschichten dieser Lösung mit Heptan erhält man 1 in Form schwarzer Blättchen. Aus dem Filtrat der Reaktionslösung isoliert man (nach Zugabe von Hexan) schwarze Nadeln von 2. 2a und 2b erhält man auch durch Umsetzung von 1a bzw. 1b mit PPh_3 .



a, E = Se; b, E = Te

Die Molekülstrukturen von 1a, 2a und 2b wurden durch Kristallstrukturanalysen geklärt^[4]. Danach liegt in 1a (Abb. 1) ein quadratisch-planarer Ni_4 -Cluster ($\bar{1}$ -Symmetrie) vor, und jedes Ni-Atom ist an einen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$ -Ring und an zwei μ_4 -Se-Liganden gebunden. Geht man davon aus, daß in 1a $\text{Se}^{2\ominus}$ - und Cp^\ominus -Liganden vorliegen, erhält Ni die formale Oxidationszahl +2. Die Ni-Ni-Bindungslängen ähneln denen anderer Ni-Cluster mit Ni-Ni-Bindungen^[1,5]. Unter der Voraussetzung, daß im 68e-Cluster 1a vier Ni-Ni-Einfachbindungen existieren, enthält 1a vier Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde.

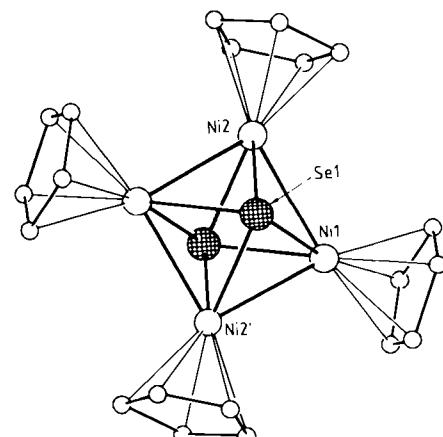


Abb. 1. Struktur von 1a im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ni1-Ni2 257.0(1), Ni1-Ni2' 258.1(1), Ni1-Se 237.2–238.4(1), Ni1-C(Cp) 212.4–217.2(6), C(Cp)-C(Cp) 135.0–141.8(8); Ni1-Ni-Ni 89.85–90.15(10), Ni1-Se-Ni 65.4–80.0(1), Ni1-Ni-Se 57.1–57.5(1), C(Cp)-C(Cp)-C(Cp) 106.0–110.2(4).

Der Abstand zwischen den beiden μ_4 -verbrückenden Se-Liganden liegt mit 305.3(1) pm deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand, den man in Se oder $\text{Se}_8^{2\ominus}$ gefunden hat^[6]. Dies könnte man mit einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Se-Liganden erklären. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei gegebenem Ni-Se-Abstand eine direkte Beziehung zwischen den Ni-Ni-Bindungslängen und dem Se-Se-Abstand besteht. Ähnli-