

- 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] Überblicksartikel: 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 , $Z = 2$; $M = 1148.9$; $T = 24^\circ\text{C}$; $\rho(\text{röhrt.}) = 1.877$ 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 $I > 0.5\sigma(I)$ 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 Strukturfaktorenberechnung 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 = $[\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 1.355$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$); $\Delta e/\text{\AA}^3 = 0.47$ 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 , $Z = 8$; $M = 411.5$; $T = -80^\circ\text{C}$; $\rho(\text{röhrt.}) = 1.990$ 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 Strukturfaktorenberechnung 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 = $[\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.117$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$); $\Delta e/\text{\AA}^3 = 1.33$ neben Re; shift/err = 0.00.

[8] Gelbe Nadeln, $F_p = 123.5^\circ\text{C}$ (Zers., Bildung von 5); Ausb. 100%. - IR: $\tilde{\nu}(\text{ReO}) = 925$ 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): $\tilde{\nu}(\text{ReO}) = 964$ (sst), $\tilde{\nu}(\text{ReORe}) = 720$ 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); $^5\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1.0$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, 20°C, CDCl $_3$): $\delta(\text{CH}_3) = 10.8, 15.9, 23.6$; $\delta(\text{C}=\text{C}) = 143.3, 148.5$; EI-MS (70 eV): m/z 558 (M^+); korrekte C, H, O-Analyse.

[11] Polystyrol-gebundenes Triphenylphosphan (Aldrich) mit 9.5% P, Quervernetzung durch 1,4-Divinylbenzol; 3.06 mmol Triphenylphosphan/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 $E(SiMe_3)_2$ ($E = S, Se, Te$) zu metallreichen Clustern^[1]. Dabei erhält man häufig Substanzgemische, und die Strukturen der gebildeten Cluster sind von

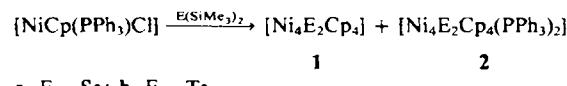
[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Hollnagel, Dr. K. Merzweiler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 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 Cyclopentadienylübergangsметallhalogeniden mit $E(SiMe_3)_2$ fanden wir z. B. für $[TiCp_2Cl_2]$, $[TiCpCl_3]$, $[TaCpCl_4]$, $[FeCp(CO)_2Br]$ und $[VCp_2Cl_2]$ 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 .



Die Molekülstrukturen von **1a**, **2a** und **2b** wurden durch Kristallstrukturanalysen geklärt^[4]. Danach liegt in **1a** (Abb. 1) ein quadratisch-planarer Ni₄-Cluster ($\bar{1}$ -Symmetrie) vor, und jedes Ni-Atom ist an einen η^5 -C₅H₅(Cp)-Ring und an zwei μ_4 -Se-Liganden gebunden. Geht man davon aus, daß in **1a** Se²⁻ und Cp⁰-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.

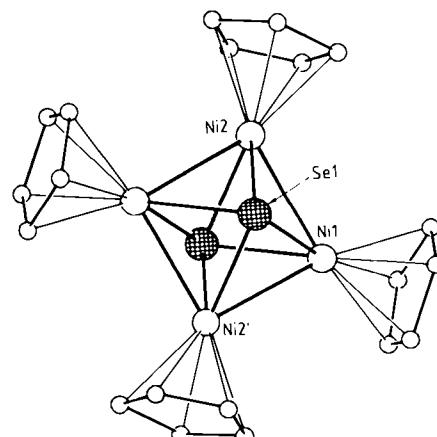


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Ni1-Ni2 257.0(1), Ni1-Ni2' 258.1(1), Ni-Se 237.2–238.4(1), Ni-C(Cp) 212.4–217.2(6), C(Cp)-C(Cp) 135.0–141.8(8); Ni-Ni-Ni 89.85–90.15(10), Ni-Ni-Se 65.4–80.0(1), Ni-Ni-Se 57.1–57.5(1), C(Cp)-C(Cp)-C(Cp) 106.0–110.2(4).

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 Se_8^{2-} 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-

che Verhältnisse wurden bereits in $[\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{PEt}_3)_3]^{2-}$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-E})_2]$ ($\text{E} = \text{S, Te, PPh}$) beobachtet^[7, 8].

Abbildung 2 gibt die Molekülstruktur von **2b** wieder^[4]. Danach enthält **2b** ($\overline{1}$ -Symmetrie) vier NiCp-Einheiten, die durch μ_3 -Te-Liganden verbrückt werden, zwei Ni-Atome (Ni1,Ni1') sind zusätzlich an PPh₃ gebunden, und die Ni-Te-Bindungen sind unterschiedlich lang. Das diamagnetische **2b** enthält 72 Valenzelektronen und folgt der 18-Elektronenregel. Dementsprechend bestehen zwischen den Ni-Atomen dieses Clusters keine bindenden Wechselwirkungen (Ni1 · · · Ni2 398, Ni2 · · · Ni2' 362 pm).

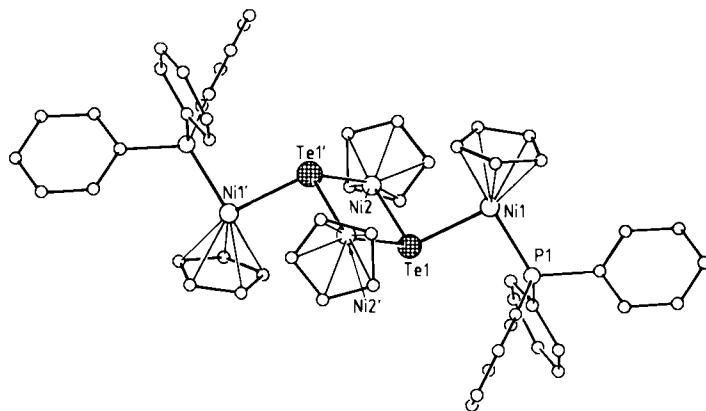


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall (ohne THF-Moleküle). Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Ni1-Tel 251.9(1), Ni2-Tel 245.7(1), Ni1-P1 214.5(2), Tel- \cdots Tel' 327.7(1), P1-C 183.7-184.2(4), Ni-C(Cp) 208.3-216.3(5), C(Cp)-C(Cp) 138.0-142.0(9); Pl-Ni1-Tel 93.1(1), Tel-Ni2-Tel' 83.7(1), Ni2-Tel-Ni1 107.5(1), Ni2-Tel-Ni2' 95.7(1), Ni1-Tel-Ni2' 106.6(1).

Ebenso wie in **1a** deuten auch in **2b** ($\text{Te}\cdots\text{Te}$ 327.7(1) pm) und im isostrukturellen **2a** ($\text{Se}\cdots\text{Se}$ 311.7(1) pm) die Abstände zwischen den verbrückenden E-Liganden auf bindende Wechselwirkungen.

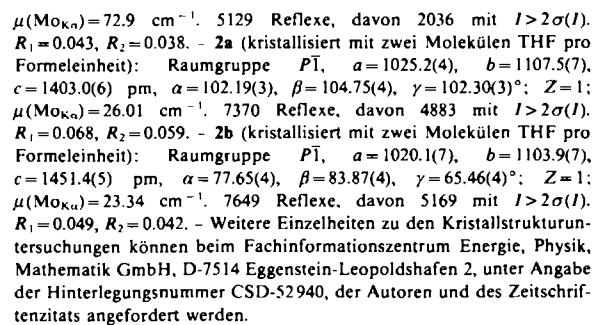
Die Bildung von 2 bei der Reaktion von PPh_3 mit dem Ni_4 -Cluster von 1 entspricht einer Clusteröffnung, für die bereits an anderen mehrkernigen Komplexen Beispiele gefunden wurden^[9]. So reagiert $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)_2]$ unter Öffnung einer Ru-Ru-Bindung mit CO zu $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[10].

Arbeitsvorschrift

1a/2a: 1.5 g (3.5 mmol) $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ werden in 40 mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.38 mL (1.75 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 mL THF versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 1 d filtriert man 0.4 g **1a** (68% Ausbeute) ab. Behandlung des Rückstandes mit 30 mL THF und Überschichtung mit Heptan ergibt kristallines **1a**. Das Filtrat der Reaktionslösung wird mit Hexan überschichtet. Dabei kristallisiert 0.30 g **2a** (29% Ausbeute) aus.

1b und **2b** erhält man analog durch Reaktion von 2.8 g (6.6 mmol) $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit 0.91 g (3.3 mmol) $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ in 40 mL THF.

Eingegangen am 20. Januar 1988 [Z 2582]



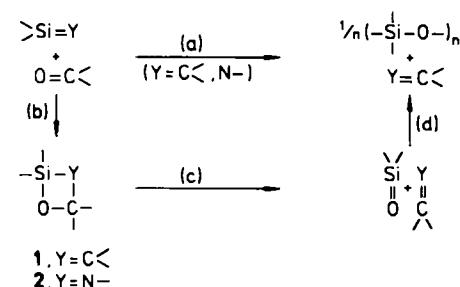
- [5] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *ibid.* **90** (1968) 3272; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.* **96** (1974) 2616.
 - [6] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 586; R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1749.
 - [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3802.
 - [8] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6904; C. H. Wei, L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 583.
 - [9] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169; G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 76; M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2311; J. Schneider, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* **115** (1982) 989.
 - [10] J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) C 23; J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, *ibid.* **224** (1982) C 49.

„Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen $>\text{Si}=\text{Y}$: Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte**

Von *Nils Wiberg**, *Klaus Schurz*, *Gerhard Müller** und
Jürgen Riede

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Werden ungesättigte Siliciumverbindungen $>\text{Si}=\text{Y}$ des Typs $>\text{Si}=\text{C}<$ (Silaethene) oder $>\text{Si}=\text{N}-$ (Silanimine) in Anwesenheit nicht-enolisierbarer Aldehyde oder Ketone erzeugt, so bilden sich – möglicherweise in einer „pseudo-Wittig-Reaktion“ auf dem Weg über 1 bzw. 2 sowie $>\text{Si}=\text{O}$ (Silanone) – unter gegenseitigem Austausch von Y und O in den Edukten Polysiloxane sowie Ethene $>\text{C}=\text{C}<$ bzw. Ketimine $>\text{C}=\text{N}-$ (Schema 1)^[2-4].



Schema 1

- [*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. K. Schurz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Dr. G. Müller, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 29. Mitteilung, sowie Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 81. Mitteilung. – 28. bzw. 80. Mitteilung: [1].