

- 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<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $M = 1148.9$ ;  $T = 24^\circ\text{C}$ ;  $\rho(\text{röntg.}) = 1.877$  g·cm<sup>-3</sup>;  $F_{000} = 1104$ ; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.7107$  Å ( $M\alpha_{\text{Cu}}$ ), 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 Strukturfaktorenrechnung einbezogen; empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 64.2$  cm<sup>-1</sup>;  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.024$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.016$ ;  $\text{GOF} = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 1.355$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ );  $\Delta\rho/\text{Å}^3 = 0.47$  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<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $M = 411.5$ ;  $T = -80^\circ\text{C}$ ;  $\rho(\text{röntg.}) = 1.990$  g·cm<sup>-3</sup>;  $F_{000} = 1552$ ; CAD4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.7107$  Å ( $M\alpha_{\text{Cu}}$ ), 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 Strukturfaktorenrechnung einbezogen; empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 89.6$  cm<sup>-1</sup>;  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.039$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.026$ ;  $\text{GOF} = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.117$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ );  $\Delta\rho/\text{Å}^3 = 1.33$  neben Re; shift/err = 0.00.
- [8] Gelbe Nadeln,  $F_p = 123.5^\circ\text{C}$  (Zers., Bildung von 5); Ausb. 100%. - IR:  $\tilde{\nu}(\text{ReO}) = 925$  cm<sup>-1</sup> (sst);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 1.40$  (s, 3H),  $\delta(\text{CH}_2, \alpha) = 2.48$  (t, 6H),  $\delta(\text{CH}_2, \beta) = 1.51$  (tt, 6H),  $\delta(\text{CH}, \gamma) = 1.80$  (sept, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ReCH}_3) = 24.36$ ,  $\delta(\text{CH}_2, \alpha) = 47.81$ ,  $\delta(\text{CH}_2, \beta) = 26.18$ ,  $\delta(\text{CH}, \gamma) = 20.61$ ;  $\text{FD-MS}$  (70 eV):  $m/z$  361 ( $M^+$ ,  $^{187}\text{Re}$ ); 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<sup>-1</sup> (m);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ReCH}_3) = 2.76$  (s, 6H),  $\delta(\text{CCH}_3) = 2.88$ , 3.25 (2q, 12H);  $^1J(\text{H}, \text{H}) = 1.0$  Hz;  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 10.8$ , 15.9, 23.6;  $\delta(\text{C}=\text{C}) = 143.3$ , 148.5;  $\text{EI-MS}$  (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 $[\text{Ni}_4\text{E}_2\text{Cp}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (E = Se, Te)\*\*

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

Übergangsmetallhalogenide reagieren in Gegenwart von Phosphanliganden mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  (E = S, Se, Te) zu metallreichen Clustern<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2,3]</sup>.

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 Übersichten 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  $\text{PPh}_3$ .



1

2

a, E = Se; b, E = Te

Die Molekülstrukturen von 1a, 2a und 2b wurden durch Kristallstrukturanalysen geklärt<sup>[4]</sup>. Danach liegt in 1a (Abb. 1) ein quadratisch-planarer  $\text{Ni}_4$ -Cluster ( $\bar{4}$ -Symmetrie) vor, und jedes Ni-Atom ist an einen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$ -Ring und an zwei  $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden gebunden. Geht man davon aus, daß in 1a  $\text{Se}^{2+}$ - und  $\text{Cp}^-$ -Liganden vorliegen, erhält Ni die formale Oxidationszahl +2. Die Ni-Ni-Bindungslängen ähneln denen anderer Ni-Cluster mit Ni-Ni-Bindungen<sup>[1,5]</sup>. 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.

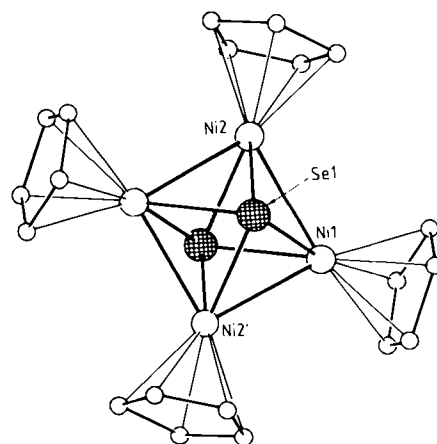


Abb. 1. Struktur von 1a im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Ni1-Ni2 257.0(1), Ni1-Ni2' 258.1(1), Ni-Se 237.2-238.4(1), Ni-C(Cp) 212.4-217.2(6), C(Cp)-C(Cp) 135.0-141.8(8); Ni-Ni-Ni 89.85-90.15(10), Ni-Se-Ni 65.4-80.0(1), Ni-Ni-Se 57.1-57.5(1), C(Cp)-C(Cp)-C(Cp) 106.0-110.2(4).

Der Abstand zwischen den beiden  $\mu_4$ -verbrückenden Se-Liganden liegt mit 305.3(1) pm deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand, den man in Se oder  $\text{Se}_8^{2+}$  gefunden hat<sup>[6]</sup>. 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  $[\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-E})_2]$  (E = S, Te, PPh) beobachtet<sup>[7,8]</sup>.

Abbildung 2 gibt die Molekülstruktur von **2b** wieder<sup>[4]</sup>. Danach enthält **2b** ( $\bar{1}$ -Symmetrie) vier NiCp-Einheiten, die durch  $\mu_3$ -Te-Liganden verbrückt werden, zwei Ni-Atome (Ni1, Ni1') sind zusätzlich an  $\text{PPh}_3$  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).

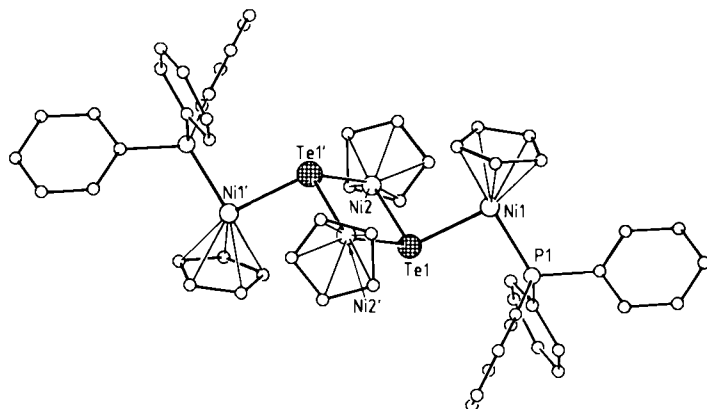


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall (ohne THF-Moleküle). Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni1-Te1 251.9(1), Ni2-Te1 245.7(1), Ni1-P1 214.5(2), Te1...Te1' 327.7(1), P1-C 183.7-184.2(4), Ni-C(Cp) 208.3-216.3(5), C(Cp)-C(Cp) 138.0-142.0(9), P1-Ni1-Te1 93.1(1), Te1-Ni2-Te1' 83.7(1), Ni2-Te1-Ni1 107.5(1), Ni2-Te1-Ni2' 95.7(1), Ni1-Te1-Ni2' 106.6(1).

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

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

#### 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 Überschlachtung mit Heptan ergibt kristallines **1a**. Das Filtrat der Reaktionslösung wird mit Hexan überschichtet. Dabei kristallisieren 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]

$\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 72.9 \text{ cm}^{-1}$ . 5129 Reflexe, davon 2036 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.043$ ,  $R_2 = 0.038$ . - **2a** (kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro Formeleinheit): Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1025.2(4)$ ,  $b = 1107.5(7)$ ,  $c = 1403.0(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 102.19(3)$ ,  $\beta = 104.75(4)$ ,  $\gamma = 102.30(3)^\circ$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 26.01 \text{ cm}^{-1}$ . 7370 Reflexe, davon 4883 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.068$ ,  $R_2 = 0.059$ . - **2b** (kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro Formeleinheit): Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1020.1(7)$ ,  $b = 1103.9(7)$ ,  $c = 1451.4(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 77.65(4)$ ,  $\beta = 83.87(4)$ ,  $\gamma = 65.46(4)^\circ$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 23.34 \text{ cm}^{-1}$ . 7649 Reflexe, davon 5169 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.042$ . - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52940, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

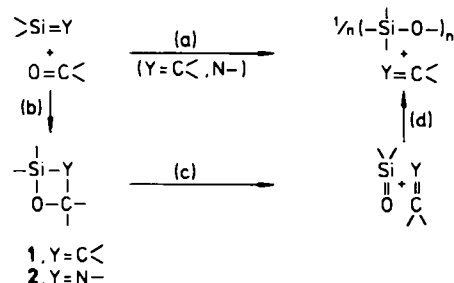
- [5] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *ibid.* **90** (1968) 3272; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.* **96** (1974) 2616.
- [6] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *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. Scheidsteger, 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 $\text{>Si=Y}$ : 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  $\text{>Si=Y}$  des Typs  $\text{>Si=C<}$  (Silaethene) oder  $\text{>Si=N-}$  (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  $\text{>Si=O}$  (Silanone) – unter gegenseitigem Austausch von Y und O in den Edukten Polysiloxane sowie Ethene  $\text{>C=C<}$  bzw. Ketimine  $\text{>C=N-}$  (Schema 1)<sup>[2-4]</sup>.



Schema 1.

- [1] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 432; *Angew. Chem.* **97** (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 706; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *ibid.* **97** (1985) 993 bzw. **24** (1985) 993; D. Fenske, J. Ohmer, *ibid.* **99** (1987) 155 bzw. **26** (1987) 148; D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 803.
- [2] D. Fenske, P. Maue, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [3] D. Fenske, P. Maue, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 928.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: 293 K; Siemens AED II,  $2\theta \leq 56^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, empirische Absorptionskorrektur,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ; alle Atome außer H anisotrop verfeinert; Patterson-Methoden. - **1a**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 986.4(4)$ ,  $b = 779.7(2)$ ,  $c = 1357.5(4) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.99(3)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;

[\*] 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].