

# Neue Übergangsmetallcluster-Komplexe mit Liganden der fünften und sechsten Hauptgruppe

Von Dieter Fenske\*, Johannes Ohmer, Johannes Hachgenei und Kurt Merzweiler

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallclustern wird in der Chemie und der Physik zunehmend Beachtung geschenkt, vor allem wegen der überraschenden Resultate, die in vielen Fällen mit der Synthese und Strukturaufklärung sowie dem Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen einhergehen. Während Untersuchungen der Reaktivität von Metallclustern gegenwärtig im wesentlichen auf drei- und vierkernige Cluster beschränkt sind, konnten in jüngster Zeit auch Synthesen für Cluster mit sehr vielen Metallatomen entwickelt werden. Mit diesen Substanzen lassen sich möglicherweise Brücken zwischen der Festkörperchemie und der Komplexchemie schlagen. In dieser Übersicht wird ein vielseitig anwendbares und ausbaufähiges Verfahren zur Synthese von Metallclustern beschrieben. Dazu werden Übergangsmetallhalogenid-Komplexe mit silylierten Verbindungen wie  $E(\text{SiMe}_3)_2$  ( $E = \text{S, Se, Te}$ ) und  $E'R(\text{SiMe}_3)_2$  ( $R = \text{Ph, Me, Et}$ ;  $E' = \text{P, As, Sb}$ ) umgesetzt. Diese Methode bietet einen einfachen Zugang zu nieder- und hochmolekularen Übergangsmetallclustern mit ungewöhnlichen Strukturen und Valenzelektronenkonzentrationen sowie vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten in der Ligandensphäre.

## 1. Einleitung

Als Cluster bezeichnet man im weitesten Sinne eine Anhäufung von Molekülen oder Atomen. Viele dieser Cluster enthalten Gruppen von Metallatomen, die durch chemische Bindungen verbunden sind. Um die Frage, ob Metall-Metall-Bindungen vorliegen, beantworten zu können, wird häufig der Vergleich mit den Bindungsverhältnissen in den reinen Metallen benutzt.

Derartige Cluster treten als diskrete Moleküle oder als durch Liganden verbrückte Einheiten auf. Zwar kennt man inzwischen „isolierte Cluster“, denen die schützende Ligandensphäre fehlt, doch scheint die Stabilität solcher Atomverbände im allgemeinen von der Art und Anzahl der Liganden abzuhängen, die das Metallatomgerüst abschirmen<sup>[1,2]</sup>. Stellvertretend dafür sei die unübersehbar große Zahl von „molekularen Clustern“ mit CO-, Cp- und Halogenoliganden genannt.

Als Maßnahme gegen die Mehrdeutigkeit des Clusterbegriffs könnte man diejenigen Verbindungen, die aus einem  $M_n$ -Cluster und daran gebundenen Liganden bestehen, auch als Metallcluster-Komplexe bezeichnen. Im folgenden werden jedoch meist die Begriffe Cluster und Clusterverbindungen verwendet werden.

Diese Substanzen sind Gegenstand einer außerordentlichen Fülle von Arbeiten und wurden bereits in einer Reihe von Übersichten behandelt<sup>[3]</sup>. In diesem Bericht werden daher vorwiegend unsere eigenen Arbeiten seit 1984 vorgestellt.

Das Interesse an der Clusterchemie ergab sich bei uns aus der Frage, ob die Synthese von mehrkernigen Komplexen mit (PP), phosphinosubstituierten Maleinsäurederivaten, z. B. 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid,

als Ligand möglich ist. Diese Ligandenklasse weist sehr niedrige Redoxpotentiale auf<sup>[4]</sup>. Als Folge dieser Eigenschaft beobachtet man bei Umsetzungen von (PP) mit Übergangsmetallverbindungen die Bildung von einkernigen Komplexen, in denen (PP) als Radikalanion an das Metall koordiniert wird<sup>[5,6]</sup>. Beispiele dafür sind:



Wir wollten nun wissen, ob auch in Übergangsmetallclustern, die (PP) als Liganden enthalten, Elektronen vom Metall auf (PP) übertragen werden, da derartige Cluster ungewöhnliche Valenzelektronenkonzentrationen aufweisen sollten. Dazu mußten jedoch erst Synthesen solcher Verbindungen entwickelt werden.

Bekannt war, daß man bei Umsetzungen von  $[(\text{PP})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ) mit  $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$  diamagnetische oder paramagnetische Komplexe mit zwei Metallatomen erhält<sup>[7,8]</sup>. Wir untersuchten aber auch, ob bei der Reaktion von  $[(\text{PP})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ) mit  $\text{PPh}(\text{SiMe}_3)_2$  PPh-verbrückte Komplexe entstehen können.

Obwohl man seit einigen Jahren weiß, daß silylierte Phosphane mit Übergangsmetallhalogeniden polymere Verbindungen bilden können, haben sich nur wenige Forscher mit diesem Reaktionstyp beschäftigt<sup>[9]</sup>. Dagegen kennt man eine beträchtliche Zahl von Reaktionen silylierter Phosphane mit Hauptgruppenelementhalogeniden, die zu Hauptgruppenelement-Phosphor-Bindungen führen<sup>[10]</sup>. Daß dieses Syntheseprinzip auch bei Übergangsmetallhalogeniden mit Erfolg eingesetzt werden kann, konnten Schäfer et al. mit der Darstellung einer Vielzahl von Phosphidoübergangsmetallkomplexen, P-funktionellen Vier- und Sechsringkomplexen sowie Diphosphen- und Diphosphorkomplexen von Ni und Pt zeigen<sup>[11-13]</sup>.

Analog reagiert  $[(\text{PP})\text{NiCl}_2]$   $[(\text{PP}) = 2,3\text{-Bis(diphenylphosphino)-}N\text{-methylmaleinimid}]$  mit  $E'\text{Ph}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $E' = \text{P, As}$ ) zu  $(\text{PPh})_2$ - bzw.  $(\text{AsPh})_2$ -Komplexen<sup>[14]</sup>. Die Bildung

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. Ohmer, Dr. J. Hachgenei, Dr. K. Merzweiler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

der an Ni koordinierten (E'Ph)<sub>2</sub>-Einheit wird dabei durch die Wanderung von SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zu den CO-Gruppen des Maleinimids begünstigt. Versuche, aus diesen Komplexen und [[MoCp(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] Heterometallcluster herzustellen, führten aber zu einer Verbindung der Zusammensetzung [[MoCp(CO)<sub>2</sub>(PPh)]<sub>2</sub><sup>[15]</sup>.

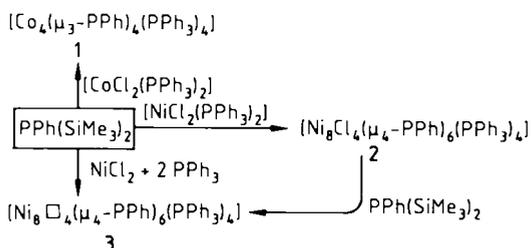
Diese Resultate zeigen, daß der (PP)-Komplex von NiCl<sub>2</sub> mit PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Substitution der Cl-Liganden reagieren kann; die Bildung mehrkerniger Metallkomplexe wurde jedoch nicht beobachtet. Aus diesem Grund haben wir untersucht, ob PR<sub>3</sub>-Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden mit PR(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu Verbindungen mit PR-Brücken umgesetzt werden können.

## 2. Cluster-Komplexe mit E'R- und E'-Brückenliganden

### 2.1. E' = P

μ<sub>3</sub>- und μ<sub>4</sub>-E'R-verbrückte Cluster (E' = P, As) erhält man beispielsweise durch Umsetzung von E'RH<sub>2</sub> oder E'RCI<sub>2</sub> mit Carbonylmetall-Komplexen<sup>[16]</sup>. In der Reaktion von [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Co, Ni) mit PR(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fanden wir einen neuen Zugang zu dieser Substanzklasse<sup>[17]</sup>.

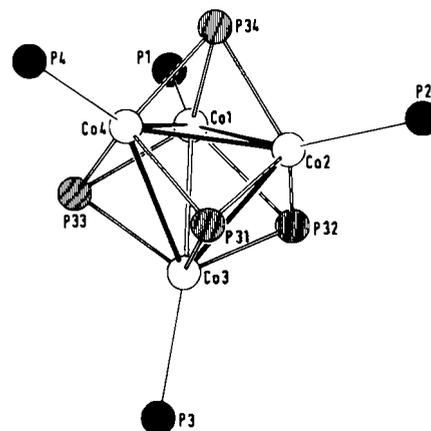
So erhält man aus [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF die μ<sub>3</sub>- bzw. μ<sub>4</sub>-PPh-verbrückten Cluster **1** bzw. **2**<sup>[17]</sup>. Setzt man dagegen das in THF schwerlösliche NiCl<sub>2</sub> mit PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und PPh<sub>3</sub> um, bildet sich der sauerstoffempfindliche Komplex **3**, der auch durch Reaktion von **2** mit PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Überschuß her-



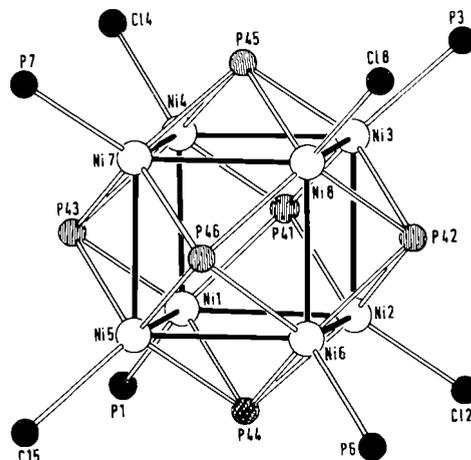
gestellt werden kann. Dagegen reagiert NiCl<sub>2</sub> mit PR(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ohne Zusatz von PPh<sub>3</sub> zu unlöslichen polymeren Verbindungen, deren Strukturen unbekannt sind<sup>[9]</sup>. Die hohe Selektivität der Umsetzungen wird darin deutlich, daß **1**, **2** und **3** in Ausbeuten bis zu 90% gebildet werden.

Durch Reaktion von [MCl<sub>n</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>m</sub>] mit PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind bisher nur Cobalt- und Nickelcluster zugänglich. Setzt man beispielsweise [FeCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Cu, Hg) oder [MCl(PPh<sub>3</sub>)] (M = Hg, Ag, Au) mit PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um, so erhält man Fe<sup>2+</sup>- bzw. Cu<sup>0</sup>-Komplexe, metallisches Hg, Ag bzw. Au. Nicht aufgeklärt sind analoge Umsetzungen von PPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Rh-, Pd- und Pt-Komplexen.

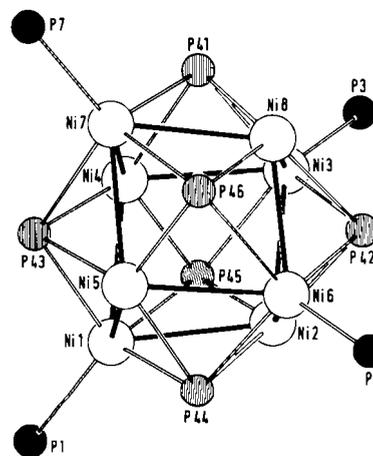
**1** (Abb. 1) enthält einen tetraedrischen Co<sub>4</sub>-Cluster, dessen vier Tetraederflächen durch μ<sub>3</sub>-PPh-Liganden überbrückt sind. Zusätzlich ist jedes Co-Atom an eine PPh<sub>3</sub>-Gruppe gebunden. Die für **1** ermittelten Bindungsparameter (T<sub>d</sub>-Symmetrie, Co-Co 256(1) pm) ordnen sich zwanglos in die der großen Zahl bisher charakterisierter Heterocubancluster ein<sup>[18]</sup>.



1



2



3

Abb. 1. Strukturen der Cluster **1**, **2** und **3** im Kristall (ohne Phenylgruppen). In **1** sind P1-P4 die P-Atome der PPh<sub>3</sub>- und P31-P34 die der μ<sub>3</sub>-PPh-Liganden. In **2** und **3** sind P1-P6 die P-Atome der PPh<sub>3</sub>- und P41-P46 die der μ<sub>4</sub>-PPh-Liganden.

Das diamagnetische **1** kann in THF reversibel zu **1**<sup>0</sup> und **1**<sup>2+</sup> oxidiert werden<sup>[19]</sup>. In Einklang damit wird **1** durch CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> sowie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> zu **1**<sup>0</sup>Cl<sup>0</sup> oxidiert. Außerdem reagiert **1** mit CH<sub>3</sub>COCl oberhalb 330 K unter Bildung von paramagnetischem **1**<sup>0</sup>[CoCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>0</sup> (μ<sub>eff</sub> = 4.55 μ<sub>B</sub> bei 300 K).

**2** (Abb. 1) weist einen nahezu regulären Ni<sub>8</sub>-Kubus (Ni-Ni 259-262 pm, Ni-Ni-Ni 89.6-90.3°) auf, dessen acht Ni-Atome alternierend durch PPh<sub>3</sub>- und Cl-Liganden koordiniert sind. Jede Kubusfläche ist durch einen μ<sub>4</sub>-PPh-Ligan-

den überbrückt. Die Struktur von **2** ist somit vergleichbar mit der Struktur des bereits von *Dahl* et al. beschriebenen  $[\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_6]^{[20]}$ .

**3** (Abb. 1) hat eine ähnliche Struktur wie **2**. Allerdings ist der  $\text{Ni}_8$ -Kubus in **3** stark verzerrt, was in den Bindungswinkeln im  $\text{Ni}_8$ -Würfel (79.2 und 100.1°) zum Ausdruck kommt. Dies hängt damit zusammen, daß vier der acht Ni-Atome (Ni1, Ni3, Ni6, Ni7) verzerrt tetraedrisch durch die P-Atome eines  $\text{PPh}_3$ - und dreier  $\mu_4$ -PPh-Liganden koordiniert werden, während die restlichen vier Ni-Atome (Ni2, Ni4, Ni5, Ni8) jeweils nur drei  $\mu_4$ -PPh-Liganden aufweisen.

Nach den üblichen Elektronenabzählregeln verfügen Ni2, Ni4, Ni5 und Ni8 über 16 und Ni1, Ni3, Ni6 und Ni7 über 18 Valenzelektronen. Eine Konsequenz dieses Elektronendefizits im Kubus ist möglicherweise die Verkürzung der Flächendiagonalen zwischen den Ni-Atomen mit 16 Valenzelektronen auf einen nichtbindenden Abstand von 323–325 pm und die Verlängerung der Abstände zwischen den Ni-Atomen mit 18 Valenzelektronen auf 384–398 pm.

Bei der Suche nach Gründen für die ungewöhnliche Stabilität von **3** findet man, daß die koordinativ ungesättigten Ni-Atome kronenartig von sechs Phenylgruppen der  $\text{PPh}_3$ - und PPh-Liganden abgeschirmt werden. Auf diese Weise entstehen im Molekül vier identische freie Koordinationsstellen, deren Durchmesser auf 400–500 pm begrenzt ist. Abbildung 2 verdeutlicht dies in einem Kalottenmodell für die Koordinationslücke an Ni5. Eine weitere Koordination der vier Ni-Atome durch  $\text{PPh}_3$ -Liganden ist wegen der sterischen Abschirmung dieser Atome nicht mehr möglich.

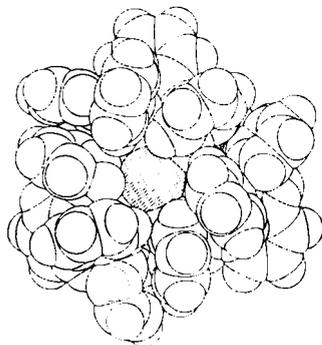


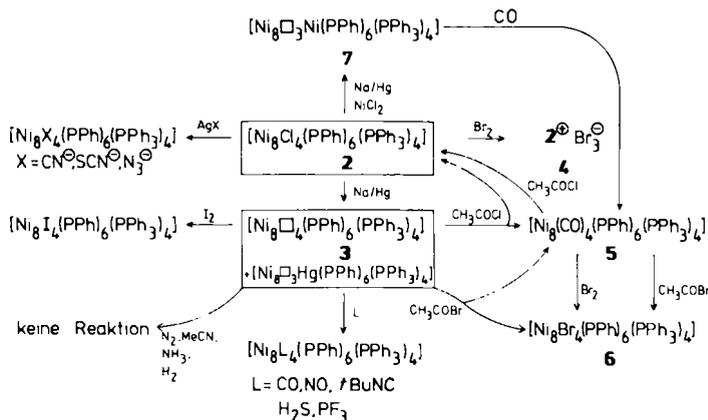
Abb. 2. Kalottenmodell einer Koordinationslücke (□) in **3** am Beispiel von Ni5 (schraffiert).

### 2.1.1. Reaktionen der Komplexe **2** und **3**

Obwohl die Zahl der strukturell charakterisierten Clusterverbindungen kaum noch überschaubar ist, blieb bisher die Analyse ihres Reaktionsverhaltens weitgehend auf kleine Clustereinheiten beschränkt<sup>[21]</sup>. Beispielsweise konnten *Huttner* et al. zeigen, daß dreikernige,  $\mu_3$ -E'R-verbückte (E' = N, P, As, Sb, Bi) Carbonylmetallcluster zu kinetisch-mechanistischen Studien herangezogen werden können<sup>[22]</sup>. In diesen Verbindungen lassen sich die an der Clusterperipherie gebundenen Liganden durch Additions-/Eliminierungsreaktionen austauschen.

Bemerkenswerterweise sind auch die  $\text{Ni}_8$ -Cluster **2** und **3** für die Untersuchung von Substitutions- und Additionsreaktionen an der Clusterperipherie geeignet. So ist die Substitution der Cl-Liganden in **2** ebenso möglich wie die

Einlagerung neutraler Moleküle in die Koordinationslücken von **3**. Schema 1 faßt die bisher durchgeführten Umsetzungen zusammen.



Schema 1. Reaktionen zur Synthese von Derivaten des  $\text{Ni}_8$ -Clusters.

Die Stabilität des  $\text{Ni}_8$ -Clusters äußert sich darin, daß **2** mit konzentrierten Bromlösungen in MeOH zu **4** reagiert. Setzt man **2** mit Na-Amalgam um, erhält man das koordinativ ungesättigte **3**. Führt man jedoch die gleiche Reaktion in Gegenwart von festem  $\text{NiCl}_2$  durch, wird in eine Koordinationslücke von **3** ein „nacktes“ Ni-Atom eingelagert, das vermutlich intermediär durch Reduktion von  $\text{Ni}^{2+}$  entsteht. Dabei bildet sich der  $\text{Ni}_9$ -Cluster **7**, dessen Koordinationslücken einen kleineren Durchmesser haben als die von **3**. Als Folge davon gelingt kein weiterer Einbau von Nickelatomen.

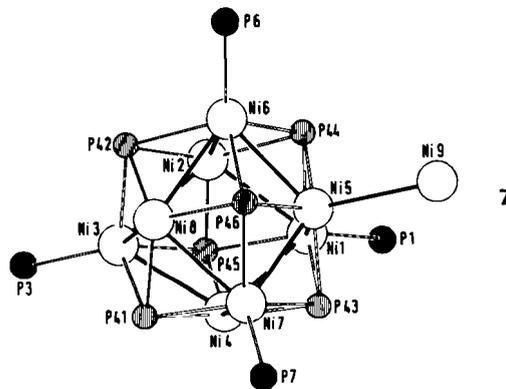


Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1–P7 sind die P-Atome der  $\text{PPh}_3$ - und P41–P46 die der  $\mu_4$ -PPh-Liganden.

Die Strukturbestimmung von **7** (Abb. 3) zeigt, daß die Bindungslängen im  $\text{Ni}_8$ -Kubus von **7** vergleichbar sind mit denen in **3**. Der Abstand von Ni5 zu Ni9 liegt mit 268.2 pm im Bereich einer Ni-Ni-Einfachbindung. Da an Ni9 keine weiteren Liganden gebunden sind, kommt nur die sterische Abschirmung dieses Atoms durch die sechs Phenylgruppen als Grund für die Stabilität von **7** in Frage. Eine Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Systemen der Phenylgruppen ist wegen der sehr großen Ni-C<sub>Ph</sub>-Abstände (326–380 pm) unwahrscheinlich.

Möglicherweise liegen jedoch schwache Bindungen zu drei Phenylprotonen vor (Ni-H 247–294 pm), die zu einer verzerrt tetraedrischen Koordination von Ni9 führen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Sachverhalts

ist wegen des Paramagnetismus von **7** nicht möglich. Bei der Reaktion von **2** mit Na-Amalgam konnten wir inzwischen neben **3** einen zu **7** isostrukturellen Komplex isolieren, in dem eine Koordinationslücke mit einem Hg-Atom besetzt ist (siehe Schema 1).

Versuche zum Einbau von Pd-, Pt- und Au-Atomen in die Koordinationslücken von **3** führten zu bisher nicht identifizierten Komplexen, in denen allerdings aufgrund der ungewöhnlich großen Elementarzellen von 35000–55000 Å<sup>3</sup> sehr große Clusterstrukturen vorliegen sollten. Ausgehend von **2** lassen sich jedoch andere Liganden wie CN<sup>−</sup>, SCN<sup>−</sup> und N<sub>3</sub><sup>−</sup> an den Cluster binden, indem man **2** mit den Ag-Salzen dieser Anionen umsetzt. In allen Komplexen bleibt die alternierende Abfolge von PPh<sub>3</sub> und den zusätzlichen Liganden erhalten, was auf die fehlende Mobilität der PPh<sub>3</sub>-Gruppen hindeutet.

Das koordinativ ungesättigte **3** ist ebenfalls Ausgangspunkt vieler Reaktionen (Schema 1). So reagiert **3** mit CH<sub>3</sub>COCl zu einem Gemisch aus **2** und **5** (Abb. 4). Möglicherweise entsteht intermediär ein Acylkomplex, der unter Bildung von **5** zerfällt. **5** läßt sich auch durch Reaktion von **7** mit CO herstellen. Aus **5** und CH<sub>3</sub>COBr oder Br<sub>2</sub> erhält man den bromsubstituierten Cluster **6**.

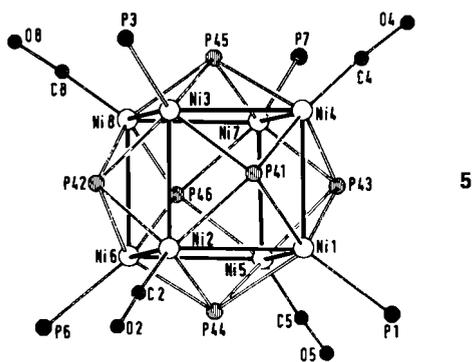


Abb. 4. Struktur von **5** im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1–P7 sind die P-Atome der PPh<sub>3</sub>- und P41–P46 die der PPh-Liganden.

Des weiteren können die Koordinationslücken von **3** mit Liganden wie CO, *t*BuNC, H<sub>2</sub>S und PF<sub>3</sub> besetzt werden. Dagegen beobachtet man mit MeCN, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> keine Reaktion; im Festkörper konnten keine Hinweise auf eine Koordination dieser Moleküle gefunden werden. Schließlich koordiniert sich auch N<sub>2</sub> – selbst unter einem Druck von 150 bar – nicht an **3**.

### 2.1.2. Strukturelle, spektroskopische und magnetische Eigenschaften der Ni<sub>8</sub>-Cluster

Eine sinnvolle Diskussion der Bindungsverhältnisse in Clustern setzt in erster Linie voraus, daß man die Zusammenhänge zwischen Valenzelektronenzahl, Struktur und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften versteht. Aufgrund der strukturellen und chemischen Vielfalt dieser Substanzklasse war es bisher jedoch nicht möglich, ein allgemeines Konzept zur Beschreibung von Bindungen in diesen Verbindungen zu entwickeln. Doch kennt man mittlerweile eine Vielzahl von Modellen, die mit unterschiedlichem Erfolg angewendet werden können. Dazu gehören die 18-Elektronenregel, die Wade-Regeln, semiempirische

MO-Berechnungen, die topologischen Abzählregeln von *Teo* und *Mingos* sowie die Isolobalbeziehungen von *Hoffmann*<sup>[23–27]</sup>.

Nach der 18-Elektronenregel sollten Übergangsmetallcluster mit kubischer Struktur 120 Valenzelektronen enthalten. Diese Bedingung ist z. B. in [Ni<sub>8</sub>(CO)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] erfüllt<sup>[20]</sup>. Betrachtet man hingegen die Elektronenbilanz der von uns synthetisierten Cluster, findet man zum Teil deutliche Abweichungen von diesem Kriterium. Rechnet man PPh<sub>3</sub> und Cl<sup>−</sup> als 2- und μ<sub>4</sub>-PPh als 4-Elektronendonoren, verfügen beispielsweise **2** und **3** über 116 bzw. 112 Valenzelektronen.

Tabelle 1. Valenzelektronenzahl VE sowie Ni-Ni- und Ni-P-Bindungslängen in [Ni<sub>8</sub>X<sub>4</sub>(PPh)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

Verbindung	X	VE e <sup>−</sup>	für Ni-Ni-Bindungen	Ni-Ni [pm]	Ni-P [pm]	
					PPh <sub>3</sub>	PPh
<b>3</b>	—	112	16	251–254	221	212–216 224–228
<b>4</b>	Cl	115	19	256–260	222–224	220–224
<b>2</b>	Cl	116	20	259–262	224–225	220–222
<b>6</b>	Br	116	20	259–262	224–225	220–222
<b>5</b>	CO	120	24	265–269	226–229	218–222

Aus Tabelle 1 wird ein Zusammenhang zwischen den Ni-Ni-Bindungslängen und der Elektronenbilanz deutlich. Erstaunlicherweise sind die Ni-Ni-Abstände umso kürzer, je weniger Elektronen für die Bildung von Ni-Ni-Bindungen zur Verfügung stehen. Weniger ausgeprägt ist diese Abhängigkeit bei den Ni–P-Bindungen.

Die magnetischen Eigenschaften der Ni<sub>8</sub>-Cluster lassen sich ebenfalls nicht mit einfachen Annahmen interpretieren. Jedoch gestatten Messungen der magnetischen Suszeptibilität Aussagen über mögliche Kopplungen der Elektronen im Cluster. Bereits vor einigen Jahren wurden solche Untersuchungen von *Holm* et al. an [Fe<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>4</sub>(SPh)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup>-Clustern (n = 2, 3) durchgeführt<sup>[28]</sup>.

Erwartungsgemäß ist **5** (120 VE) diamagnetisch und **4** (115 VE) paramagnetisch. Unklar ist dagegen die Ursache für den bei **3** (112 VE), **2** und **6** (116 VE) gefundenen Paramagnetismus. Beispielsweise beobachtet man bei **2** ein temperaturabhängiges magnetisches Moment von μ<sub>eff</sub>(T[K]) = 2.37 μ<sub>B</sub> (300), 2.48 (200), 2.54 (100), 2.44 (25), 1.86 (10), 0.94 (4). Dies könnte man damit erklären, daß **2** Ni-Atome in zwei Oxidationsstufen (4Ni<sup>0</sup> + 4Ni<sup>+</sup>) enthält; das magnetische Verhalten entspräche dann einer antiferromagnetischen Kopplung der d<sup>9</sup>-Zentren Ni<sup>+</sup>.

Übergangmetallcluster gehen unter Erhalt des Metallatomgerüsts reversible Redoxprozesse ein<sup>[29]</sup>. Auch **2**–**6** können reversibel oxidiert und reduziert werden. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem Befund, daß **2**–**6** starke Abweichungen von der 18-Elektronenregel tolerieren.

Die Charakterisierung paramagnetischer Cluster mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird dadurch erschwert, daß man häufig nur sehr breite Signale beobachtet. Um so mehr verwundern die scharfen Resonanzsignale mit starker Temperaturabhängigkeit im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2**. Der Paramagnetismus von **2** macht sich jedoch in unterschiedlichen isotropen Verschiebungen der Phenylprotonen der μ<sub>4</sub>-PPh- und der PPh<sub>3</sub>-Liganden bemerkbar. Dabei

lassen sich die *o*-, *m*- und *p*-Protonen eindeutig unterscheiden. Bei Temperaturen von 323 bis 213 K findet man in CDCl<sub>3</sub> folgende Verschiebungen  $\delta$ : PPh<sub>3</sub>: *o*-H 3.15–0.93, *m*-H 10.60–12.75, *p*-H 3.37–1.27; PPh: *o*-H 6.82–6.01, *m*-H 6.93–7.20, *p*-H 5.59–5.22. Eine Auftragung der isotropen Verschiebungen gegen *T* zeigt, daß eine dem Curieschen Gesetz entsprechende Abhängigkeit vorliegt<sup>[30]</sup>.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren können nur von den diamagnetischen Derivaten erhalten werden. Die in THF gefundenen chemischen Verschiebungen von  $\delta = 0$ –20 für die PR<sub>3</sub>- und 620–640 für die  $\mu_4$ -PR-Liganden entsprechen der Erwartung<sup>[31]</sup>.

Zu den IR-Spektren der Verbindungen 2–7 sei schließlich angemerkt, daß sie – bis auf den Bereich zwischen 1500 und 2000 cm<sup>-1</sup> – praktisch identisch sind. Sie haben keinen diagnostischen Wert.

## 2.2. E' = As; As-verbrückte Cluster

Versucht man, nach dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen Syntheseprozess [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit AsPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umzusetzen, findet man keine Hinweise auf die Bildung von Komplexen mit AsPh-Brücken. So erhält man bei der Umsetzung von [FeCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und AsPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lediglich Fe, (AsPh)<sub>n</sub> und Me<sub>3</sub>SiCl.

Dagegen läßt sich bei der Reaktion von [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit AsPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> neben wenig metallischem Cobalt ein Cluster der Zusammensetzung [Co<sub>4</sub>As<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 8 isolieren<sup>[32]</sup>. 8 ist paramagnetisch und entsteht in 95% Ausbeute. Nach der Kristallstrukturanalyse (Abb. 5) enthält 8 ein Co<sub>4</sub>-Tetraeder, dessen Flächen durch drei  $\mu_3$ -As- und einen  $\mu_3$ -As<sub>3</sub>-Liganden überbrückt werden. Zusätzlich ist an jedes Co-Atom eine PPh<sub>3</sub>-Gruppe gebunden.

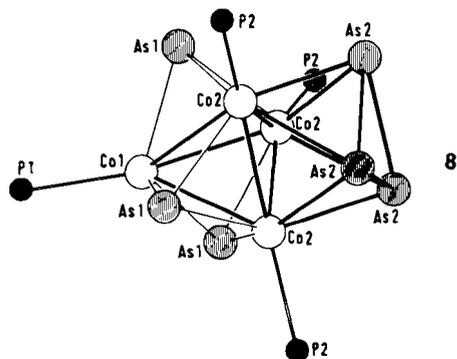


Abb. 5. Struktur von 8 im Kristall (ohne Phenylgruppen). As1 sind die  $\mu_3$ -As-Atome, P1 und P2 die P-Atome der PPh<sub>3</sub>-Liganden und As2 die As-Atome des  $\mu_3$ -As<sub>3</sub>-Liganden. 8 hat eine kristallographisch dreizählige Symmetrie.

8 (56 VE) läßt sich von einem Heterocubanecluster der Formel [Co<sub>4</sub>( $\mu_3$ -As)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ableiten, bei dem ein  $\mu_3$ -As durch einen  $\mu_3$ -As<sub>3</sub>-Liganden ersetzt ist. Alternativ kann 8 als Co<sub>3</sub>As<sub>3</sub>-Oktaeder angesehen werden, das mit einer CoAs<sub>3</sub>-Einheit verknüpft ist. Die anderen bisher bekannten E'<sub>3</sub>-Komplexe (E' = P, As) betrachtete man dagegen als Derivate von tetraedrischem E'<sub>4</sub>, bei denen E' durch isolobale Übergangsmetallkomplexfragmente ersetzt wurde<sup>[33,34]</sup>.

Der As-As-Abstand (246.3 pm) innerhalb der  $\mu_3$ -As<sub>3</sub>-Einheit ist vergleichbar mit den As-As-Abständen in As<sub>4</sub>, (AsPh)<sub>6</sub> und [(triphos)CoAs<sub>3</sub>Co(triphos)]<sup>2+</sup> und nur etwa

10 pm länger als der As-As-Abstand in den As<sub>3</sub>-Komplexen [CoAs<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] und [MoCpAs<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>[34,35]</sup>. Die Bildung von 8 bereits bei Raumtemperatur ist überraschend, da sie die Spaltung der As–C<sub>Ph</sub>-Bindung erfordert. Allerdings fand man schon früher Hinweise auf die Instabilität von As–C-Bindungen<sup>[36]</sup>.

Neueste Resultate belegen, daß auch [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit AsPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Spaltung der As–C<sub>Ph</sub>-Bindungen zu As-verbrückten Komplexen reagiert. So kann man bei der Umsetzung von [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit AsPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF den Cluster 9 isolieren<sup>[37]</sup>.



Das Metallatomgerüst in 9 (Abb. 6) besteht aus einem Ni<sub>8</sub>-Würfel, in dessen Zentrum sich ein weiteres Ni-Atom befindet. Die Flächen des Ni-Kubus werden durch sechs  $\mu_4$ -As-Liganden überbrückt, und die Ni-Atome haben zusätzlich entweder einen Cl- (Ni2, Ni4, Ni8) oder einen PPh<sub>3</sub>-Liganden (Ni1, Ni3, Ni5, Ni6, Ni7). 9 verfügt mit

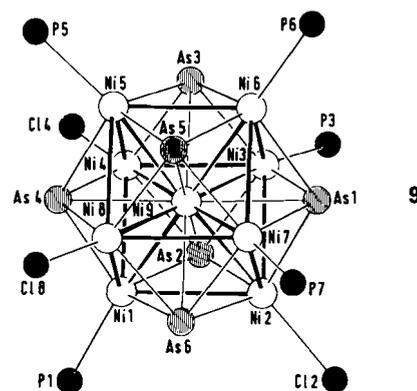


Abb. 6. Struktur von 9 im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1–P7 sind die P-Atome der PPh<sub>3</sub>-Gruppen.

121 Valenzelektronen nur über ein Elektron weniger, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde. Nach der von *Mingos* für Cluster mit interstitiellen Metallatomen vorgeschlagenen Elektronenabzählregel<sup>[26a]</sup> sollte die Zahl der Valenzelektronen in dicht gepackten Metallclustern ( $12n_s + \Delta_i$ ) ( $n_s$  = Zahl der Metallatome an der Clusteroberfläche,  $\Delta_i$  = Charakteristikum der interstitiellen Atomgruppe aus  $n_i$  Atomen) betragen. Für kubisch-innenzentrierte Polyeder ( $n_i = 1$ ) ist  $\Delta_i$  18 oder 24 (radiale bzw. tangentielle Bindungen dominieren). Dementsprechend müßte 9 114 bzw. 120 Valenzelektronen aufweisen.

Die Ni–Ni-Bindungen entlang der Würfelkanten (277–285 pm) sind 20–30 pm länger als die Bindungen zu dem in der Mitte des Kubus befindlichen Ni9 (238–248 pm); die Abstände zu den  $\mu_4$ -As-Atomen sind für Ni1–Ni8 (230–234 pm) 20–30 pm kürzer als für Ni9 (261–264 pm). Der kubisch-innenzentrierte Cluster 9 kann, ähnlich dem [Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>0</sup>-Ion und dem Rh<sub>14</sub>-Kern des [Rh<sub>14</sub>(CO)<sub>25</sub>]<sup>4-</sup>-Ions, als Fragment eines größeren zentrierten Clusters angesehen werden<sup>[38,39]</sup>.

Erste Untersuchungen zeigten, daß bei den Umsetzungen von [NiCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit silylierten Arsanen auch metallreichere Komplexe entstehen, die durch Kondensation von kubisch-innenzentrierten Clustern über gemeinsame Flächen gebildet werden.

9 ist noch aus einem anderen Grund interessant: Wie 2 verfügt 9 über reaktive Ni-Cl-Bindungen. Durch Abspaltung der Cl-Atome ist es möglich, einen zu 3 ähnlichen, koordinativ ungesättigten Komplex zu synthetisieren. Die dabei entstehenden Koordinationslücken sind wegen des anderen Brückenliganden ( $\mu_4$ -As statt  $\mu_4$ -PPh) größer und können durch voluminösere Liganden besetzt werden.

### 3. S- und Se-verbrückte Cluster-Komplexe von Cobalt und Nickel mit $PR_3$ -Liganden

Die Existenz des koordinativ ungesättigten Clusters 3 berechtigt zu der Frage, ob es möglich ist, auch Cluster mit größeren Koordinationslücken zu synthetisieren. Da diese Lücken eine Folge der Abschirmung von Metallatomen durch Liganden an der Clusterperipherie sind, bieten sich mehrere Wege zur Synthese an.

1. Ersatz von  $PPh_3$  durch  $PR_3$ : Die Reaktion von Komplexen  $[NiCl_2(PR_3)_2]$  mit  $PPh(SiMe_3)_2$  führt für  $R = Me$ , Et zu Diphosphenkomplexen oder Clustern unbekannter Struktur; für  $R = C_4H_9$ , *cyclo*- $C_6H_{11}$  erhält man Verbindungen der Formel  $[Ni_8\mu_4(PPh)_6(PR_3)_4]$  mit Eigenschaften analog zu denen von 3.

2. Ersatz von  $PPh_3$  durch  $E'Ph_3$  ( $E' = As, Sb$ ): Komplexe  $[NiCl_2(E'Ph_3)_2]$  setzen sich mit  $PPh(SiMe_3)_2$  ebenfalls zu Clustern des Typs  $[Ni_8\mu_4(PPh)_6(E'Ph_3)_4]$  um.

3. Ersatz von  $\mu_4$ -PPh durch  $\mu_4$ -PR ( $R = Me, tBu$ ): Bei der Umsetzung von  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  mit  $PR(SiMe_3)_2$  bilden sich Komplexe bisher unbekannter Strukturen.

4. Ersatz von  $\mu_4$ -PPh durch die sterisch weniger anspruchsvollen Liganden S und Se: Die Verbindungen  $E(SiMe_3)_2$  ( $E = S, Se, Te$ ) reagieren unter Spaltung der

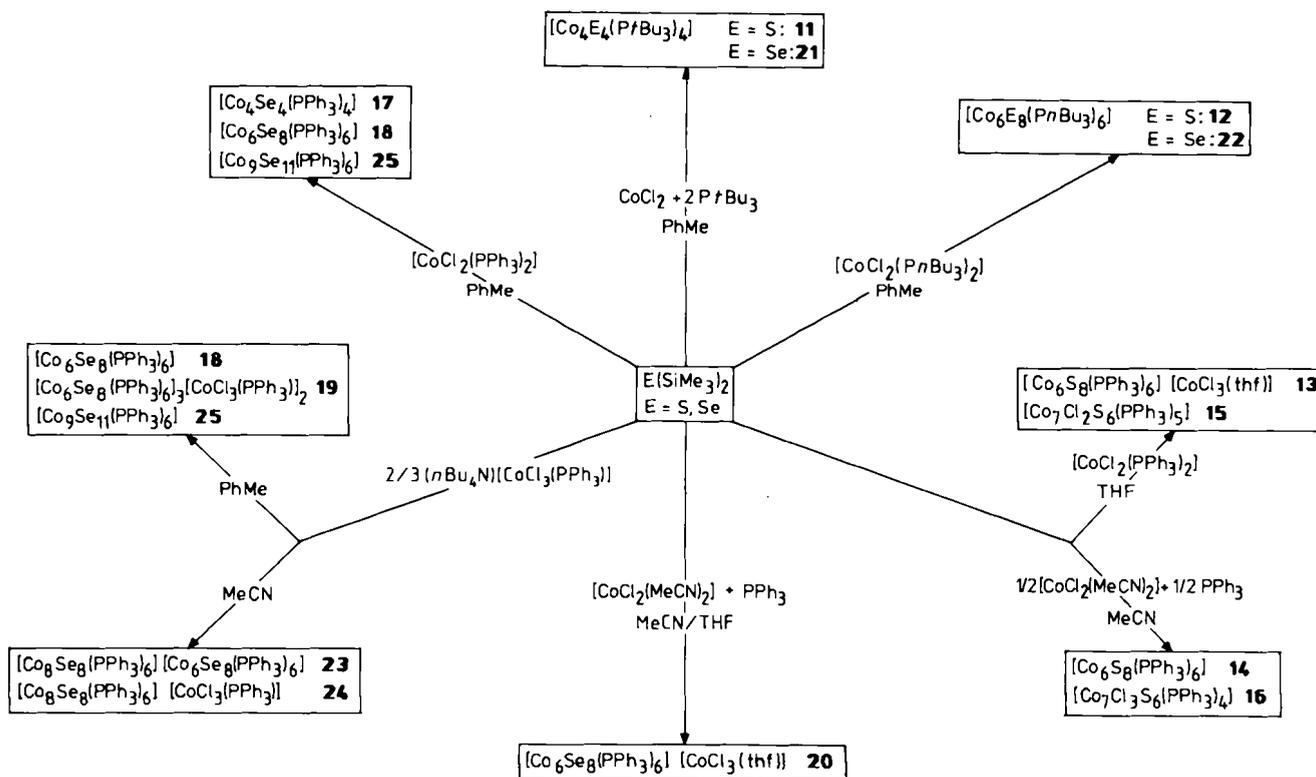
E-Si-Bindung mit Übergangsmetallhalogenid-Komplexen zu Clusterverbindungen mit S-, Se- bzw. Te-Liganden. Es sind bereits viele Methoden zur Synthese von Komplexen mit Chalkogenoliganden bekannt, aber die Verwendung silylierter Chalkogenide eröffnet einen besonders einfachen Zugang zu derartigen Übergangsmetallclustern<sup>[40-42]</sup>.

Bisher haben wir  $PR_3$ -Komplexe folgender Übergangsmetallhalogenide mit  $E(SiMe_3)_2$  umgesetzt:  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $PtCl_2$ ,  $RhCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $W_2Cl_6$  und „ $MoCl_2$ “.

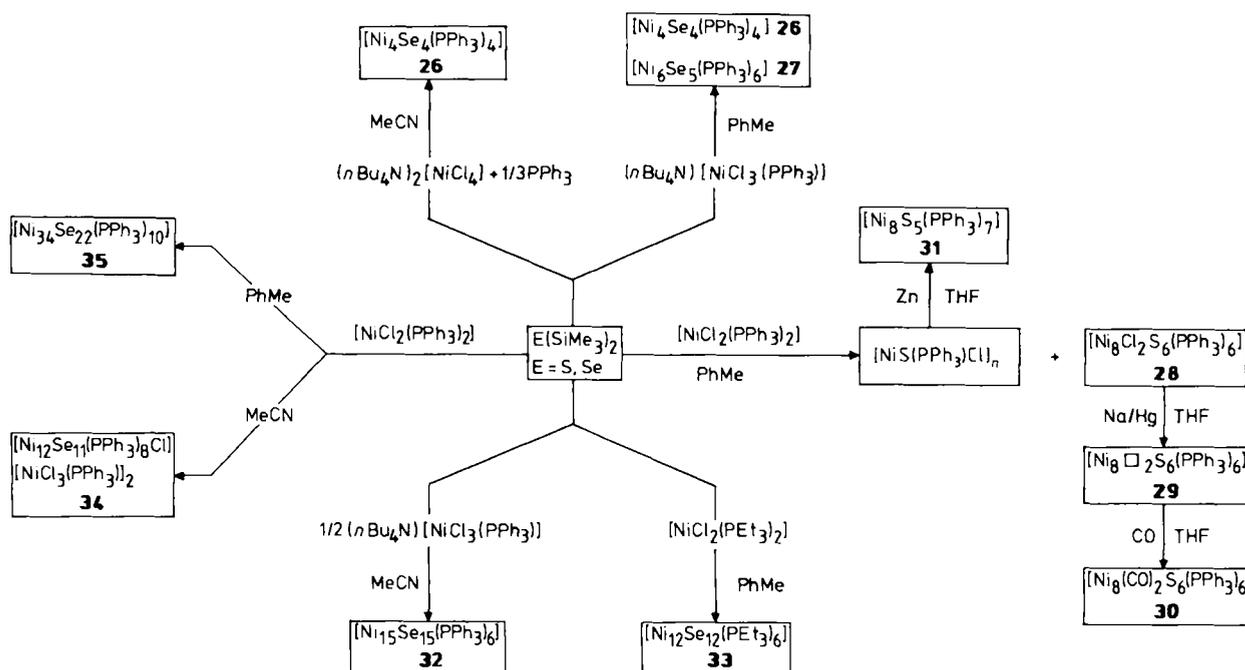
Abhängig vom Metall und von den daran gebundenen Liganden entstehen dabei entweder binäre Chalkogenide ( $Mn, Fe, Cu, Hg$ ) oder Gemische von Clusterverbindungen, die durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden können. Offensichtlich spielen bei diesen Reaktionen die Löslichkeitsprodukte der binären Chalkogenide und die Komplexbildungskonstanten der Cluster eine wesentliche Rolle.

Die IR-Spektren dieser Substanzen werden durch die Schwingungsbanden der  $PR_3$ -Liganden geprägt und sind folglich nahezu identisch. Eine Aufnahme von NMR-Spektren wird durch die geringe Löslichkeit und durch die leichte Oxidierbarkeit der Cluster in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  erschwert. Zudem ist der Informationsgehalt dieser Spektren sehr gering. Die anfallenden Verbindungen wurden daher vorwiegend durch Kristallstrukturanalysen identifiziert.

Die Schemata 2 und 3 zeigen, welche Co- und Ni-Cluster bei den Umsetzungen von  $E(SiMe_3)_2$  ( $E = S, Se$ ) mit Co- bzw. Ni-Komplexen entstehen. Nicht aufgeführt sind bei diesen Reaktionen gebildete Nebenprodukte wie elementares Metall, binäre Verbindungen ME und Phosphorane  $EPR_3$  ( $R = nBu, tBu, Ph$ ).



Schema 2. Synthesen chalkogenverbrückter Co-Cluster.



Schema 3. Synthesen chalcogenverbrückter Ni-Cluster.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß dafür, welche Molekülstrukturen gebildet werden, folgende Faktoren ausschlaggebend sind:

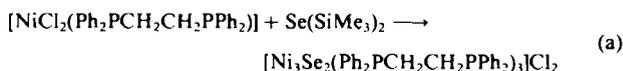
1. Das Verhältnis  $M : E : PR_3$ .
2. Das Lösungsmittel: Bisher wurden Reaktionen in Toluol, MeCN, THF und niedrig schmelzenden Salzgemischen ( $F_p < 400$  K) durchgeführt.
3. Die Wachstumsbedingungen bei der Kristallisation: Die Löslichkeit der gebildeten Verbindungen wird ganz entscheidend von den Substituenten R des  $PR_3$ -Liganden beeinflusst. Während Spezies mit  $PPh_3$ -,  $PtBu_3$ - und  $P(C_6H_{11})_3$ -Liganden in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind, lösen sich die mit  $PEt_3$ - und insbesondere die mit  $PnBu_3$ -Liganden bereits in unpolaren Reagentien wie Heptan oder Ether. Diese Beobachtung sollte uns in Zukunft in die Lage versetzen, die Löslichkeit der synthetisierten Clusterverbindungen besser steuern zu können, so daß auch hochmolekulare Cluster spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Untersuchungen zugänglich werden dürften.

Es muß jedoch betont werden, daß häufig Komplexmische entstehen, deren Trennung mit zunehmender Clustergröße problematischer wird. Die nun folgende Besprechung der Strukturen der synthetisierten Verbindungen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nach der Zahl der Metallatome geordnet.

### 3.1. $M_3$ - und $M_4$ -Cluster

Bei den Umsetzungen von  $[MCl_2(PR_3)_2]$  ( $M = Co, Ni$ ) mit  $E(SiMe_3)_2$  lassen sich keine zweikernigen Komplexe isolieren. Die kleinste von uns synthetisierte Clustereinheit enthält der in geringen Ausbeuten gebildete dreikernige Komplex  $[Ni_3Cl_2S_2(PPh_3)_4]$  **10** (Abb. 7a). Dagegen entsteht bei der Reaktion (a) in hoher Ausbeute ein  $Ni_3$ -Cluster, der ebenso wie **10** aus einem  $Ni_3$ -Dreieck (Ni-Ni 298; **10**, Ni-Ni 290–293 pm) besteht, in dem die Ni-Atome an  $\mu_3$ -E-Ligan-

den gebunden sind. Die Ni-Atome sind darüber hinaus durch die P-Atome des zweizähligen Phosphanliganden



(in **10** durch  $Cl^\ominus$  und  $PPh_3$ ) koordiniert. Eine Verbindung mit ähnlicher Struktur liegt in  $[Ni_3S_2(PEt_3)_6]^{2+}$  vor, das durch Reaktion von  $H_2S$  mit  $[NiCl_2(PEt_3)_2]$  erhalten wurde<sup>[53]</sup>.

Cluster mit der in Abbildung 7b angegebenen  $M_4E_4$ -Heterocubanstruktur erhält man z. B. aus  $CoCl_2$ ,  $PtBu_3$  und  $E(SiMe_3)_2$  (**11** bzw. **21**). Dagegen entsteht die zu **21** analoge  $PPh_3$ -substituierte Verbindung **17** im Gemisch mit den Clustern **18** und **25**. Nach den Kristallstrukturanalysen weisen **11**, **17** und **21** (Abb. 7)  $Co_4$ -Cluster mit  $T_d$ -Symmetrie auf, deren Tetraederflächen durch  $\mu_3$ -S- bzw.  $\mu_3$ -Se-Liganden überbrückt werden. Aus der zusätzlichen Koordination der Co-Atome durch  $PPh_3$  resultiert eine verzerrt tetraedrische Umgebung der Metallatome<sup>[18, 43, 44]</sup>.

Erwartungsgemäß sind die sechs Co-Co-Abstände der diamagnetischen  $60e-Co_4E_4$ -Cluster nahezu gleich groß, jedoch 10–15 pm länger als in **1** (**11**: 270–272; **17**: 262–268; **21**: 264–270 pm). Im  $64e$ -Cluster **26** dagegen (vier über die 18-Elektronenregel hinausgehende Elektronen) sind die M-M-Abstände in vier kurze (259–263 pm) und zwei lange (293.2 und 279.1 pm) aufgespalten. Daher ist das  $Ni_4$ -Gerüst in Richtung einer angenäherten  $D_{2d}$ -Symmetrie verzerrt, wie sie von Dahl et al. für Heterocubancluster mit 64 Valenzelektronen vorausgesagt wurde<sup>[45]</sup>. Ansonsten weist **26** die gleiche Struktur wie die bereits beschriebenen  $Co_4$ -Tetraeder auf.

### 3.2. $M_6$ -Cluster

Bei der Reaktion von  $(nBu_4N)[NiCl_3(PPh_3)]$  mit  $Se(SiMe_3)_2$  in Toluol läßt sich neben **26** zusätzlich Verbindung **27** isolieren<sup>[46]</sup>. In **27** (Abb. 8b) liegt ein  $Ni_6$ -Prisma

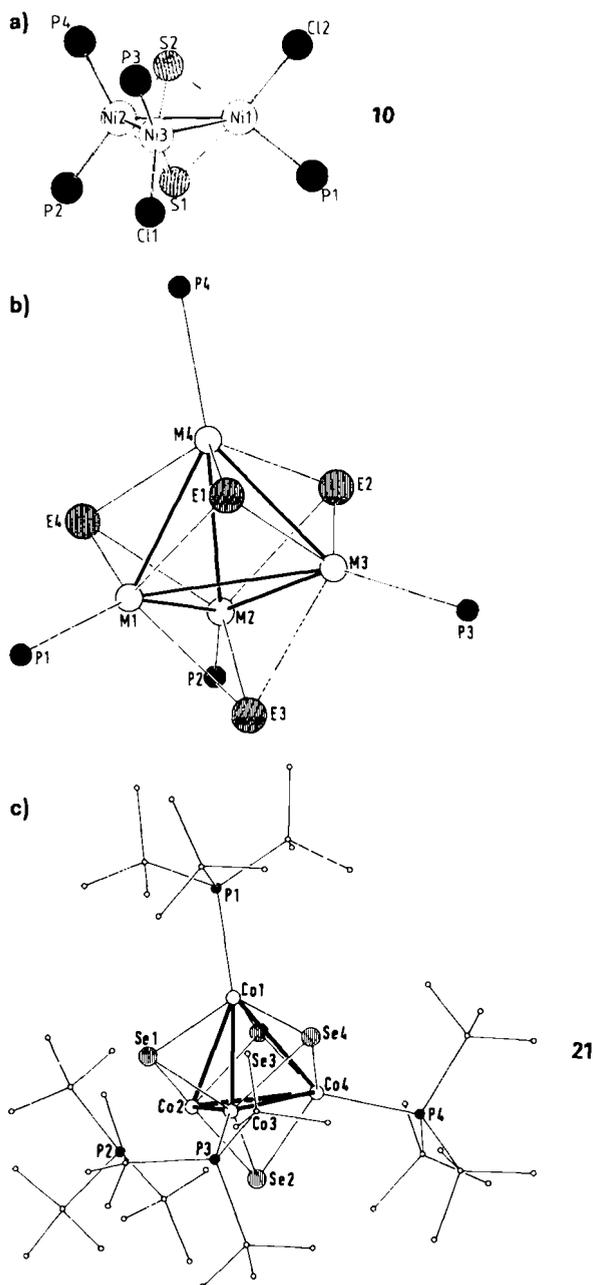


Abb. 7. a) Struktur von **10** im Kristall. b) Struktur des  $[M_4E_4(PR_3)_4]$ -Gerüsts (ohne Reste R), wie es für die Cluster **11**, **17**, **21** und **26** typisch ist. c) Struktur von **21** im Kristall.

vor, dessen Flächen durch zwei  $\mu_3$ - und drei  $\mu_4$ -Se-Atome überbrückt werden. An jedes Ni-Atom ist zudem eine  $PPh_3$ -Gruppe gebunden. Auf diese Weise sind alle Ni-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Im  $Ni_6$ -Prisma sind die Ni-Ni-Abstände innerhalb der Dreiecksflächen

(Ni1-Ni3 und Ni4-Ni6) mit 273.0–279.8 pm deutlich größer als die zwischen diesen Flächen (260.2–266.3 pm). Möglicherweise hängt diese Verzerrung damit zusammen, daß **27** als 92e-Cluster zwei Elektronen mehr enthält, als man nach der 18-Elektronenregel und den topologischen Abzählregeln erwarten sollte<sup>[25]</sup>.

Ein Cluster ähnlicher Struktur wie in **27** liegt im trigonal-prismatischen Ion  $[Pt_3(\mu_2-CO)_3(CO)_3]^{2\ominus}$  vor<sup>[47]</sup>. Dort sind allerdings die Bindungen in den  $Pt_3$ -Flächen (266 pm) kürzer als die zwischen diesen Flächen (304 pm).

Im Laufe unserer Untersuchungen konnten auch mehrere oktaedrische  $Co_6$ -Cluster hergestellt werden: Die Neutralverbindungen **12**, **14**, **18** und **22** sowie die Salze **13**, **19** und **20**.

Das diesen Verbindungen zugrundeliegende Strukturprinzip wird in Abbildung 8a am Beispiel von **18** verdeutlicht: Die Dreiecksflächen eines  $Co_6$ -Oktaeders sind durch acht  $\mu_3$ -E-Liganden überbrückt. Zur Vervollständigung der verzerrt-tetraedrischen Koordinationssphäre ist an jedes Co-Atom ein  $PR_3$ -Ligand gebunden. In Tabelle 2 werden die Bindungsparameter der von uns hergestellten  $Co_6$ -Cluster<sup>[48, 54]</sup> mit denen der von *Cecconi et al.* synthetisierten Cluster  $[Co_6S_8(PEt_3)_6]^{n\oplus}$  ( $n = 0, 1$ )<sup>[49]</sup> verglichen. Dabei lasen sich vier Punkte hervorheben:

1. Alle angegebenen 97- und 98e-Cluster haben 13 bzw. 14 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde. Auch andere Elektronenabzählregeln, z. B. die topologischen Abzählregeln von *Teo et al.* oder *Mingos et al.*<sup>[25, 26]</sup>, können diesen Elektronenüberschuß nicht erklären. Die großen Co-Co-Abstände (280–300 pm) sind vermutlich eine Folge dieser hohen Valenzelektronenzahl. In Übereinstimmung damit sind die Co-Co-Abstände in den neutralen Komplexen bis zu 10 pm länger als in den aus ihnen abgeleiteten Monokationen (vgl. z. B. **18** und **19**). Diese Beobachtung könnte ein Indiz dafür sein, daß das bei der Einelektronenoxidation entfernte Elektron aus einem antibindenden Clusterorbital stammt. Die Symmetrie des Clusters bleibt von der Veränderung der Elektronenzahl unberührt.

2. Die Co–Co-Bindungen in den selenverbrückten  $Co_6$ -Oktaedern **18** und **22** sind deutlich länger als die in den Schwefelderivaten **14** bzw. **12**. Zugleich sind die nichtbindenden Se-Se- bzw. S-S-Abstände etwa 50 pm kleiner als die Summen der van-der-Waals-Radien dieser Atome und rücken somit in den Bereich schwacher Kontakte. Möglicherweise ist die Schwächung der Co-Co-Bindungen eng mit der zunehmenden Wechselwirkung zwischen den S(Se)-Liganden gekoppelt. Alternativ können daher alle in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen als kubische  $E_8$ -Cluster ( $E = S, Se$ ) beschrieben werden, deren  $E_4$ -Flächen

Tabelle 2. Gemittelte Strukturparameter für die Reihe der isostrukturellen Cluster  $[Co_6(\mu_3-E)_8(PR_3)_6]^{m\oplus}$  ( $E = S, Se; R = Et, nBu, Ph; m = 0, 1$ ).

	Co-Co [pm]	E-E [pm]	Co-E [pm]	Co-P [pm]	Co-( $\mu_3$ -E)-Co [°]	Abweichung der Co-Atome von der $E_4$ -Ebene [pm]
$[Co_6S_8(PEt_3)_6]^\ominus$	279.4	310.1	223.4	216.2	77.4	42–43
$[Co_6S_8(PEt_3)_6]$	281.7	309.5	223.3	213.8	78.2	45
$[Co_6S_8(PPh_3)_6]^\ominus$ in <b>13</b>	281.9	308.6	222.8	218.0	78.5	45
$[Co_6S_8(PPh_3)_6]$ <b>14</b>	287.5	308.2	223.8	216.8	80.3	49
$[Co_6S_8(PnBu_3)_6]$ <b>12</b>	281.5	309.4	223.5	213.5	78.0	45
$[Co_6Se_8(PnBu_3)_6]$ <b>22</b>	294.6	327.2	235.4	214.7	77.6	45
$[Co_6Se_8(PPh_3)_6]^\ominus$ in <b>19</b>	290.1	324.5	234.3	218.2	76.9	42–43
$[Co_6Se_8(PPh_3)_6]$ <b>18</b>	300.9	322.0	235.1	217.0	79.6	50

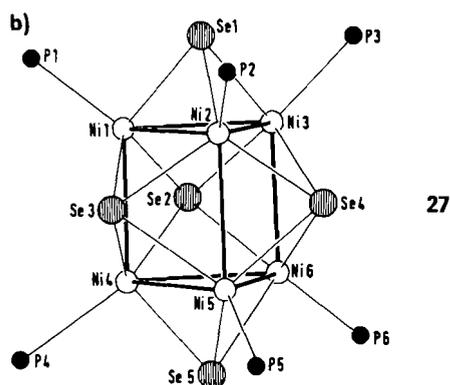
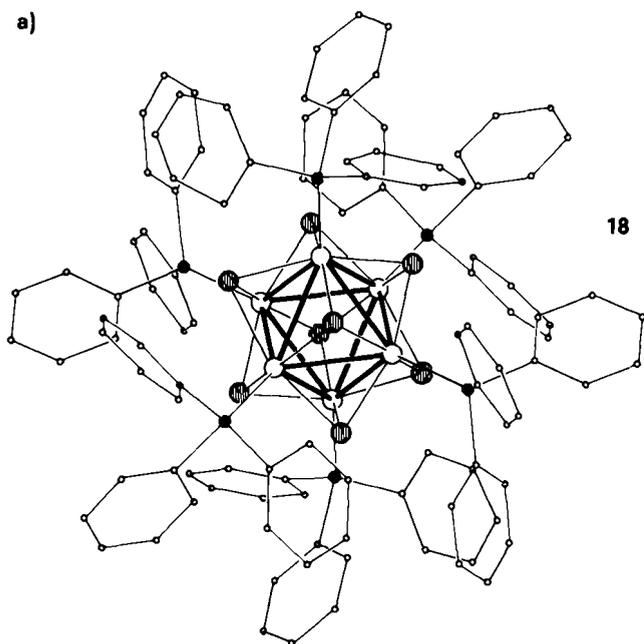


Abb. 8. a) Struktur eines  $[\text{Co}_7\text{E}_8(\text{PPH}_3)_6]$ -Clusters im Kristall am Beispiel von 18. b) Struktur von 27 im Kristall (ohne Phenylgruppen).

durch sechs  $\text{Co}(\text{PPh}_3)$ -Gruppen überbrückt sind; die Co-Atome befinden sich 42–50 pm über den  $\text{E}_8$ -Kubusflächen. Dieser Wert ist deutlich größer als der von  $[\text{Mo}_6\text{Se}_8]^{4-}$  ( $\pm 14.5$  pm)<sup>[50]</sup>, in dem man ebenfalls schwache Wechselwirkungen zwischen den Se-Liganden annimmt.

3. Die Co-Cluster mit  $\text{PPh}_3$ -Liganden haben längere Co–Co-Bindungen als die analogen mit  $\text{PEt}_3$ - oder  $n\text{Bu}_3$ -Liganden.

4. Die Co–E-Abstände werden weder vom Ladungszustand noch durch die Phosphanliganden beeinflusst. Demzufolge sollten die bindenden Co–E-Orbitale energetisch tiefer liegen als die bindenden Co–Co-, Co–P- oder E–E-Orbitale, d.h. die Co–E-Bindungen könnten einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung des Clustergerüsts leisten.

### 3.3. $\text{M}_7$ -Cluster

Bei den Umsetzungen von  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  oder von  $[\text{CoCl}_2(\text{MeCN})_2]$  und  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  entstehen die Verbindungen 15 bzw. 16, deren Metallgerüste aus  $\text{Co}_7$ -Clustern bestehen (Abb. 9)<sup>[48]</sup>.

Die Clusterstrukturen in 15 und 16 lassen sich von einem Kubus ableiten, bei dem eine Ecke entfernt wurde. Auf diese Weise entsteht ein Polyeder aus drei  $\text{Co}_4$ - und

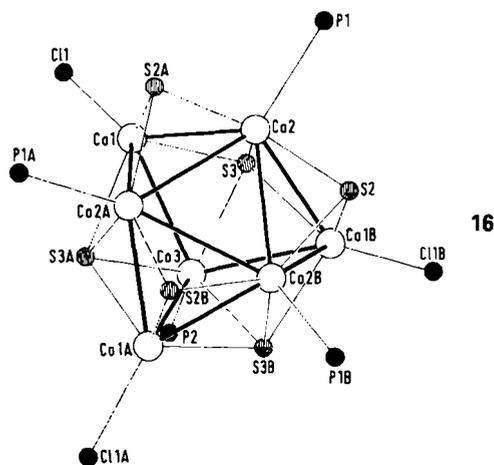


Abb. 9. Struktur von 16 im Kristall (ohne Phenylgruppen). Die dreizählige Achse verläuft entlang der  $\text{Co}_3$ –P2-Bindung.

vier  $\text{Co}_3$ -Flächen. Mit Ausnahme der Dreiecksfläche  $[\text{Co}_2\text{Co}_2\text{A-Co}_2\text{B}]$  sind alle  $\text{Co}_4$ - und  $\text{Co}_3$ -Flächen durch  $\mu_4$ - bzw.  $\mu_3$ -S-Liganden überbrückt. Der Unterschied zwischen 15 und 16 liegt darin, daß in 15 zwei und in 16 drei Cl-Atome an den  $\text{Co}_7$ -Cluster koordiniert sind; die restlichen Co-Atome haben jeweils eine  $\text{PPh}_3$ -Gruppe gebunden. Neben neun kurzen Co–Co-Bindungen (15: 257.4–263.7; 16: 257.1–262.2 pm) findet man drei lange: für die chalcogenfreie Dreiecksfläche von 15: 289.7, von 16: 283.4 pm. 16 ist isostrukturell zu dem von Holm et al. hergestellten Cluster  $[\text{Fe}_7\text{Cl}_3\text{S}_6(\text{PEt}_3)_4]$  und kann als Bindeglied zwischen prismatischen und kuboktaedrischen Clustern diskutiert werden<sup>[51]</sup>. Das paramagnetische 15 (99 VE) und das diamagnetische 16 (98 VE) haben zwei bzw. drei Elektronen weniger, als nach der 18-Elektronenregel zu erwarten sind. Dies äußert sich darin, daß 15 und 16 bereitwillig mit CO reagieren. Dabei entsteht aus 15 und CO eine Verbindung der Formel  $[\text{Co}_7(\text{CO})_3\text{Cl}_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_5]$ . Vermutlich läuft die CO-Addition an der schwefelfreien Polyederfläche des Clusters ab.

### 3.4. $\text{M}_8$ -Cluster

Ebenso wie in den  $\mu_4$ -PPh-verbrückten  $\text{Ni}_8$ -Clustern 2–7 (Abschnitte 2.1 und 2.1.1) liegt auch in 28 (Schema 3) ein schwach verzerrter  $\text{Ni}_8$ -Kubus ( $\bar{1}$ -Symmetrie) vor (Abb. 10a), nur daß die Würfelflächen in 28 durch  $\mu_4$ -S-Liganden überbrückt sind und sechs Ni-Atome einen  $\text{PPh}_3$ - sowie zwei einen Cl-Liganden gebunden haben<sup>[48]</sup>. Die Ni–Ni-Bindungslängen im 118e-Cluster 28 (266–270 pm) können zwanglos in die in Tabelle 1 angegebenen Werte eingeordnet werden.

Reduziert man 28 mit Na/Hg in THF, entsteht 29, in dem zwei Ni-Atome nur noch durch je drei  $\mu_4$ -S-Liganden koordiniert sind. Die dadurch entstandenen Koordinationslücken ( $\square$ ) haben eine ähnliche Umgebung wie in 3. Deshalb reagiert 29 mit CO zu 30. Die Addition größerer Moleküle wurde bislang noch nicht untersucht. Koordinationslücken können aber auch erzeugt werden, wenn man den Cluster 28 mit  $\text{AgPF}_6$  umsetzt. Dabei läßt sich das Salz  $[\text{Ni}_8\square_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$  isolieren.

28 wird bei der Reaktion von  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF neben einer Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{NiSPPH}_3\text{Cl}]_n$  mit bisher unbekannter Struktur gebildet.

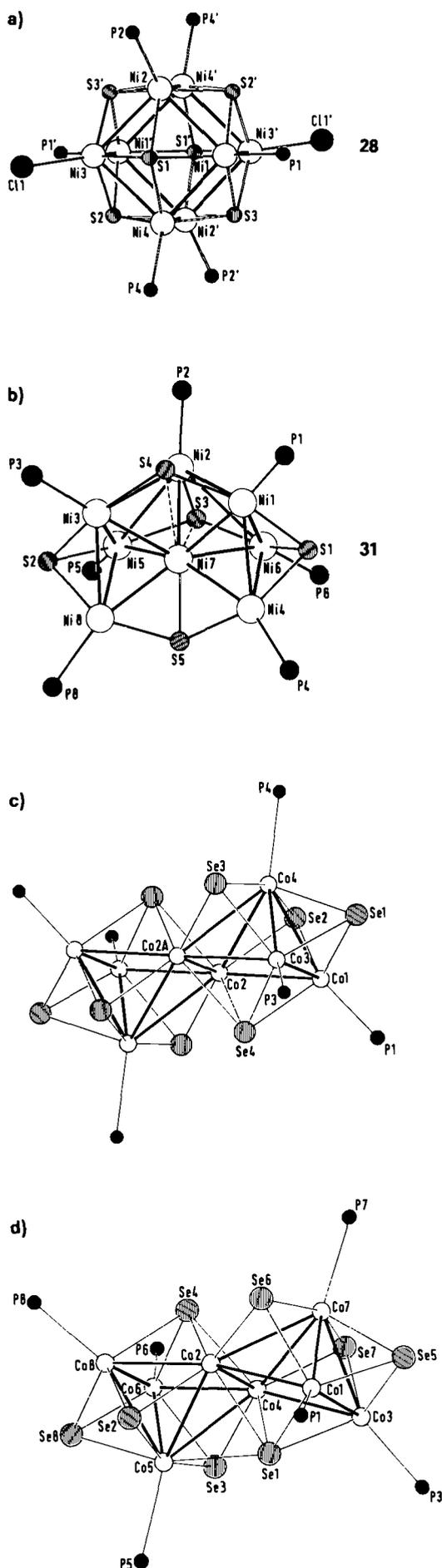


Abb. 10. Strukturen von a) **28**, b) **31**, c)  $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^\ominus$  in **23** und d)  $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^\ominus$  in **24** im Kristall (ohne Phenylgruppen).

Dieser Komplex läßt sich aus THF oder Aceton umkristallisieren, doch waren noch keine Einkristalle zu erhalten. Enthologeniert man ihn mit Zn in THF, so führt dies in 60% Ausbeute zu **31**, dessen  $\text{Ni}_8$ -Cluster aus zwei kantenverknüpften, trigonalen Bipyramiden besteht (Abb. 10b). Außer Ni7 haben alle Ni-Atome jeweils eine  $\text{PPh}_3$ -Einheit gebunden. Aufgrund des großen Platzbedarfs der  $\text{PPh}_3$ -Liganden können aber nicht alle Polyederflächen mit Schwefel besetzt werden. S1 und S2 sind  $\mu_3$ -Liganden (Ni-S 211–217 pm), auch S5 kann als  $\mu_3$ -Ligand betrachtet werden, allerdings mit ungewöhnlichen Ni-S-Ni-Bindungswinkeln (72.4–137.4°); S3 und S4 sind  $\mu_4$ -Liganden (Ni1–6-S3/4 213–219 pm), wenn zusätzlich die Kontakte zu Ni7 (258.6 bzw. 268.8 pm) als schwache Bindungen interpretiert werden. Eine Beschreibung der Bindungen in dem 114e-Cluster ist wegen der unterschiedlichen Ni-Ni-Abstände (240–297 pm) problematisch<sup>[52,53,61]</sup>.

Wie wichtig der Einfluß des Lösungsmittels ist, zeigt sich bei der Reaktion von  $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ . In Toluol erhält man neben dem bereits beschriebenen **18** (Abschnitt 3.2) und dem in Abschnitt 3.5 behandelten  $\text{Co}_9$ -Cluster **25** die Verbindung **19**, die im Kristall sowohl neutrale als auch einfach positiv geladene  $\text{Co}_6$ -Polyeder aufweist. Eine Unterscheidung zwischen kationischen und neutralen Spezies im Kristall ist aber wegen der statistischen Verteilung der Moleküle nicht möglich; die Co-Co-Abstände in den  $\text{Co}_6$ -Einheiten sind alle gleich groß und entsprechen dem Mittelwert der Metall-Metall-Abstände im neutralen **18** und im ionischen **20**.

Ersetzt man Toluol als Lösungsmittel durch Acetonitril, so erhält man **23** und **24** (Schema 2)<sup>[54]</sup>. In kristallinem **23** liegen ungeladene  $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^\ominus$ - (siehe Abb. 10c) und  $[\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]$ -Cluster (oktaedrisch) nebeneinander vor. Dagegen besteht **24** aus den Ionen  $[\text{Co}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_6]^\ominus$  (Abb. 10d) und  $[\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)]^\ominus$ . Beide  $\text{Co}_8$ -Polyeder sind aus zwei kantenverknüpften, *trans* angeordneten, quadratischen  $\text{Co}_5$ -Pyramiden aufgebaut, deren Flächen durch  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -Se-Liganden überbrückt werden. Die Co-Atome der beiden basalen Flächen (**23**: Co1, Co3, Co4; **24**: Co1, Co3, Co7; Co5, Co6, Co8) haben  $\text{PPh}_3$ -Liganden gebunden.

Im Gegensatz zum neutralen weist das kationische  $\text{Co}_8$ -Polyeder kein Inversionszentrum auf; die Ebenen der beiden quadratischen  $\text{Co}_5$ -Pyramiden sind in **24** nicht mehr coplanar.

Diese Symmetriereduktion hat möglicherweise folgenden Grund: Die Einelektronenoxidation von **23** zu **24** begünstigt die Bildung einer zusätzlichen schwachen Bindung zwischen Co5 und Se1 (258 pm), die eine Verkipfung der beiden  $\text{Co}_5$ -Pyramiden zur Folge hat. Der Faltungswinkel zwischen der Ebene Co1-Co2-Co3-Co4 und der Ebene Co2-Co4-Co6-Co8 beträgt im Kation von **24** 12.5°. Es ist bemerkenswert, daß bei der Oxidation von **23** zu **24** der Verlust eines Elektrons mit dieser erstaunlichen strukturellen Veränderung einhergeht. Die Co-Co-Abstände bleiben davon allerdings weitgehend unberührt; sie betragen in den  $\text{Co}_8$ -Clustern von **23** und **24** 244.2–279.5 bzw. 247.3–279.4 pm. Damit sind die Co-Co-Bindungen erheblich kürzer als in **18**. Dieser Befund ist damit in Einklang, daß in **18** die 18-Elektronenregel um 14 Elektronen überschritten wird, während **23** (116e) und **24** (115e) nahezu die zu erwartenden 114 Valenzelektronen enthalten.

### 3.5. Cluster mit flächenverknüpften Co- und Ni-Oktaedern

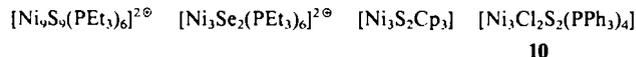
Seit den siebziger Jahren kennt man Verbindungen, deren Strukturen im Festkörper Clustereinheiten aufweisen, die durch Kondensation von Oktaedern über Ecken, Kanten oder Flächen entstanden sind. Dazu zählen die metallreichen Subhalogenide von Übergangsmetallen<sup>[55, 56, 58]</sup> und die Chevrel-Phasen<sup>[50, 57, 64]</sup>. Wie die Struktur von  $[\text{Co}_9\text{Se}_{11}(\text{PPh}_3)_6]$  **25** (Abb. 11a) verdeutlicht, können nach diesem Prinzip auch elektronenreiche Übergangsmetallcluster aufgebaut sein<sup>[44, 46]</sup>. Alle Flächen des  $\text{Co}_9$ -Clusters in **25** sind von  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -Se-Liganden bedeckt, und die Co-Atome der basalen Polyederflächen (Co1, Co4, Co9; Co6, Co7, Co8) sind zusätzlich durch sechs  $\text{PPh}_3$ -Gruppen koordiniert.

Die Co-Co-Bindungslängen betragen 271–298 pm; die kürzesten Abstände findet man zwischen den Co-Atomen der Verknüpfungsfläche (Co2, Co3, Co5). Verbindungen mit ähnlichen Strukturen sind  $[\text{Ni}_9\text{S}_9(\text{PET}_3)_6]^{2\ominus}$  und  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_9]^{2\ominus}$ <sup>[59, 60]</sup>. Offensichtlich nimmt durch die Kondensation von zwei  $\text{Co}_6$ -Oktaedern die Toleranz bezüglich der Valenzelektronenkonzentration zu, da **25** als 137e-Cluster 17 Valenzelektronen mehr enthält, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde.

Der Weg zu **25** muß über kleinere reaktive Komplexe führen, und es lassen sich die beiden  $\text{Co}_8$ -Cluster in **23** und **24** als Vorstufen diskutieren, bei denen wegen weiterer Redoxvorgänge der Faltungswinkel zwischen den quadratischen Ebenen der  $\text{Co}_5$ -Pyramiden so groß werden könnte, daß eine für den Einbau eines Co-Atoms geeignete Lücke entsteht. Flächenverknüpfte Metallatom-Oktaeder treten auch in den Ni-Verbindungen **32** (Abb. 11b) und **33** (Abb. 11c) sowie im Dikation von **34** (Abb. 11d) auf (siehe auch Schema 3).

Chalkogenverbrückte oktaedrische  $\text{Ni}_6$ -Cluster konnten wir bislang nicht isolieren, obwohl Verbindungen dieses Strukturtyps, z. B.  $[\text{Ni}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3]_2^{2\ominus}$ , bekannt sind<sup>[47]</sup>. Vermutlich sind hierfür elektronische Faktoren ausschlaggebend. Ein hypothetisches „ $[\text{Ni}_6\text{Se}_6(\text{PPh}_3)_6]^-$ “ hätte insgesamt 104 Valenzelektronen. Das wären nicht nur 20 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde, sondern auch sechs Elektronen mehr als im analogen **18**, dessen große Co-Co-Abstände (Tabelle 2) bereits auf die Besetzung antibindender Clusterorbitale hindeuten.

Das Cluster-Dikation von **34** ist aus miteinander verbundenen  $\text{Ni}_9\text{Se}_9$ - ( $\text{Ni}1\text{--Ni}9$ ,  $\text{Se}1\text{--Se}9$ ) und  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ -Einheiten ( $\text{Ni}10\text{--Ni}12$ ,  $\text{Se}10$ ,  $\text{Se}11$ ) aufgebaut (Abb. 11d). Diese Strukturfragmente wurden bereits in folgenden Komplexen gefunden<sup>[53, 59, 61]</sup>:



Die Polyederflächen des Dioktaeders in **34** werden durch  $\mu_3$ -Se- ( $\text{Se}1\text{--Se}3$ ,  $\text{Se}7$ ) und  $\mu_4$ -Se-Liganden ( $\text{Se}4\text{--Se}6$ ) überbrückt.  $\text{Se}8$  und  $\text{Se}9$  sind jeweils an drei Ni-Atome des Dioktaeders gebunden und wirken zugleich als Brücken zu  $\text{Ni}11$  bzw.  $\text{Ni}10$ . Die von  $\text{Ni}9$  ausgehenden Ni–Ni-Bindungen sind alle relativ kurz (253–268 pm), diejenigen in dem aus  $\text{Ni}10\text{--Ni}12$  gebildeten Clusterfragment dagegen ziemlich lang (283–311 pm). Dies kann seine Ursache in nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Atomen  $\text{Ni}10\text{--Ni}12$  haben. Offensichtlich wird der Zusammenhalt

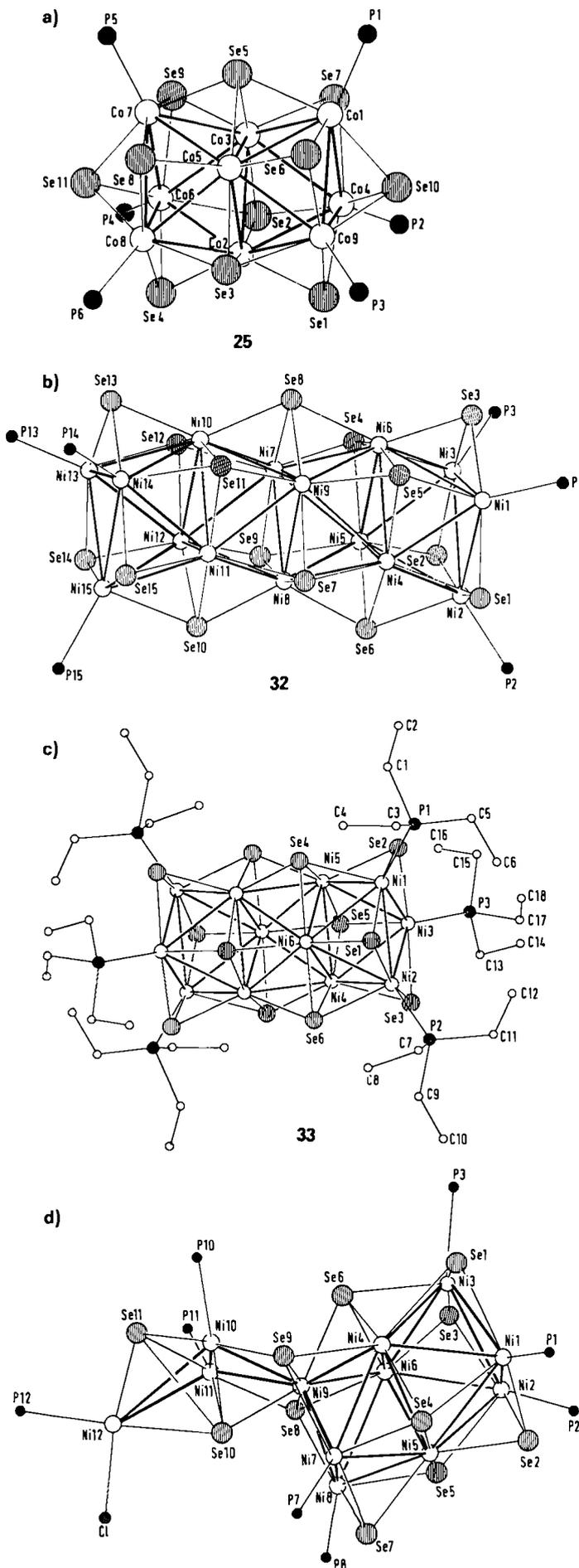


Abb. 11. Strukturen von a) **25**, b) **32**, c) **33** und d) dem Dikation von **34** im Kristall (a, b und d ohne Phenylgruppen).

dieses Ni<sub>3</sub>-Dreiecks hauptsächlich durch die Brückenliganden Se10 ( $\mu_4$  bei Berücksichtigung der Bindung Se10–Ni9) und Se11 ( $\mu_3$ ) bewirkt. Der Abstand zwischen Se10 und Se11 ist sehr kurz (311 pm) und stimmt mit dem entsprechenden Abstand in  $[\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$  überein.

Mit Ausnahme von Ni4–Ni6 und Ni9 haben alle Ni-Atome einen PPh<sub>3</sub>-Liganden, Ni12 ist zudem noch an einen Cl-Liganden gebunden. Aufgrund der Topologie der Ni- und Se-Atome muß man das Kation von **34** als eine Zwischenstufe auf dem Weg zu höherkondensierten Clustern mit *trans*-flächenverknüpften Metallatom-Oktaedern ansehen. Dabei ist die Ni–Cl-Bindung die reaktive Stelle des Moleküls, an der durch Umsetzung mit Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  das Metallatom-Polyeder weiter wachsen kann.

Folgerichtig bestehen **32** und **33** aus vier bzw. drei flächenverknüpften, leicht verzerrten Ni<sub>6</sub>-Oktaedern (Abb. 11b, c). Außer den Basalflächen sind alle Polyederflächen in **32** und **33** durch  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -Se-Liganden überbrückt (Ni–Se in **32** 231–249 pm, in **33** 232–244 pm). Die Ni-Atome der basalen Flächen haben zusätzlich PPh<sub>3</sub>- bzw. PEt<sub>3</sub>-Gruppen gebunden.

In einer alternativen Betrachtungsweise lassen sich die Molekülstrukturen von **32** und **33** als eine Stapelung von parallelen Schichten (Abstand 216(3) pm, Abweichung von der Ebene  $\pm 10$  pm), die jeweils von drei Ni- und drei Se-Atomen gebildet werden, interpretieren. Diese Ni<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>-Ebenen sind so angeordnet, wie es für eine hexagonal-dichteste Packung zutrifft (Abfolge ABAB). Selbstverständlich läßt sich diese Beschreibung auch auf die Dioktaeder in **25** und **34** übertragen.

Die Ni–Ni–Abstände sind in **32–34** zwischen den Schichten kürzer (**32**: 270–288; **33**: 272–278; **34**: 266–289 pm) als innerhalb der Ni<sub>3</sub>-Ebenen (**32**: 288–301; **33**: 288–297; **34**: 268–313 pm). Außerdem findet man, daß die Ni–Ni-Bindungen in den äußeren Ni<sub>3</sub>-Flächen (292–301 pm), also zwischen den Ni-Atomen, die an PR<sub>3</sub> gebunden sind, deutlich länger sind als in den inneren Schichten.

Den Strukturen der Chevrel-Phasen, z. B.  $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}]^{2+}$ ,  $[\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}]^{4+}$ ,  $[\text{Mo}_{24}\text{Se}_{26}]^{6+}$  oder  $[\text{Mo}_{30}\text{Se}_{32}]^{8+}$ , liegt das gleiche Prinzip zugrunde wie den Ni-Clustern **32–34** und den Co-Verbindungen **18** und **25**<sup>[57,62,63]</sup>. Bezüglich ihrer Elektronenbilanz unterscheiden sie sich aber erheblich. Beispielsweise enthalten die 222e- bzw. 180e-Cluster **33** und **32** 24 bzw. 30 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel, die für Chevrel-Phasen weitgehend gilt, annehmen sollte. Offensichtlich werden in **33** und **32** zunehmend antibindende Zustände besetzt. Besonders deutlich werden die Unterschiede bei einem Vergleich der Valenzelektronenkonzentrationen. Während die Chevrel-Phasen 3.33–4.33 Valenzelektronen pro Metallatom enthalten, verfügen die Co- und Ni-Cluster über 6.17–6.78 bzw. 8 Valenzelektronen pro Metallatom<sup>[64]</sup>.

Wir sind sicher, daß bei den beschriebenen Umsetzungen auch noch viel größere Cluster gebildet werden. Tatsächlich kann man Reaktionsrückstände erhalten, die nach ihren Analysen und ihren Eigenschaften sehr große Molmassen haben müssen. Allerdings ist deren Charakterisierung wegen der zunehmenden Schwerlöslichkeit problematisch. Die Zusammensetzungen dieser Verbindungen sollten den allgemeinen Formeln  $[\text{Co}_{3n+3}\text{E}_{3n+5}(\text{PR}_3)_6]$  und  $[\text{Ni}_{3n+3}\text{E}_{3n+3}(\text{PR}_3)_6]$  (E = S, Se; n = Zahl der flächenverknüpften Oktaeder) entsprechen.

Für die Valenzelektronenkonzentrationen der Ni-Verbindungen zeichnet sich eine einfache Abzählregel ab:  $3 \times 10 + 3 \times 4 = 42$  Elektronen für jede Ni<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>-Einheit, plus  $6 \times 2$  Elektronen für die terminalen PPh<sub>3</sub>-Liganden.

### 3.6. $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$ , ein Cluster ungewöhnlicher Struktur

$[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$  **35** kristallisiert aus dem Reaktionsfiltrat der Umsetzung von  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Während sich die Strukturen von **25** und **32–34** als Verknüpfung von Oktaedern beschreiben lassen, liegt dem Cluster **35** ein sonst noch nicht gefundenes Aufbauprinzip zugrunde (Abb. 12a)<sup>[44]</sup>.

**35** ( $\bar{1}$ -Symmetrie) enthält eine zentrale Ni<sub>14</sub>-Einheit, die aus zwei auf Lücke angeordneten planaren Ni<sub>5</sub>-Ringen (durch ausgefüllte Kreise dargestellte Ni-Atome; Abstand zwischen den Ringen 448–456 pm) und einer dazwischen liegenden Ni<sub>4</sub>-Ebene (Ni9, Ni16, Ni9', Ni16') besteht; Ni9 ist fehlgeordnet. Formal betrachtet entsteht das Ni<sub>34</sub>-Polyeder durch Anlagerung von fünf Ni<sub>4</sub>-Fragmenten mit Schmetterlingsstruktur an das pentagonal antiprismatische Ni<sub>14</sub>-Gerüst. Die Flächen der Ni<sub>34</sub>-Einheit werden schließlich durch zwei  $\mu_5$ - (über den beiden Ni<sub>5</sub>-Ringen, Ni– $\mu_5$ -Se 236–246 pm) und 20  $\mu_4$ -Se-Atome (Ni– $\mu_4$ -Se 226–246 pm) überbrückt. Zusätzlich haben zehn Ni-Atome an der Clu-

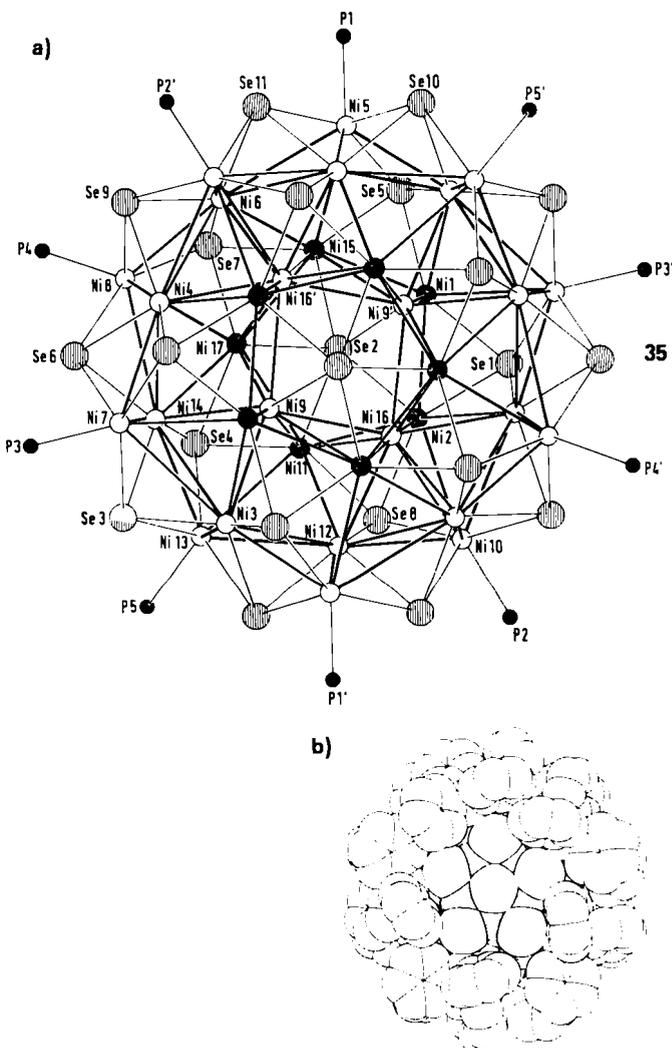


Abb. 12. a) Struktur von **35** im Kristall (ohne Phenylgruppen). b) Kalottenmodell (ohne H-Atome) von **35**. Die freie Ni-Clusteroberfläche ist dunkel dargestellt.

sterperipherie (Ni5, Ni7, Ni8, Ni10, Ni13 sowie die invertierten Lagen) jeweils eine PPh<sub>3</sub>-Gruppe gebunden. Das Kalottenmodell von **35** (Abb. 12b) demonstriert, daß auf diese Weise alle Ni-Atome durch die Se- und PPh<sub>3</sub>-Liganden äußerst wirkungsvoll abgeschirmt werden.

Eine alternative Betrachtungsweise, die den hochsymmetrischen Aufbau von **35** deutlicher hervorhebt, berücksichtigt die Fünzfähigkeit sowie die ausgeprägte Schichtstruktur des Ni<sub>3,4</sub>-Polyeders. Die fünfzählige Symmetrie der Ni<sub>5</sub>- und Se<sub>5</sub>-Ebenen wird lediglich durch die im Clusterzentrum eingeschobene Ni<sub>4</sub>-Einheit gestört. Möglicherweise ist dies auch der Grund für die Fehlordnung von Ni9 innerhalb dieser Schicht.

Der Cluster hat einen Durchmesser von etwa 3000 pm. Die Ni-Ni-Abstände in **35** liegen zwischen 236 und 312 pm. Daher ist eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe der 18-Elektronenregel nicht mehr möglich. **35** enthält 448 Valenzelektronen, ein Wert, der gut mit der Elektronenzahl übereinstimmt, die man für M<sub>n</sub>-Cluster (n > 13) auf der Basis der Hume-Rothery-Regeln für intermetallische Phasen berechnet (440–444)<sup>[25]</sup>. Das macht deutlich, daß mit zunehmender Zahl der Metallatome die Eigenschaften der Cluster denen des Metalls immer ähnlicher werden. Dies darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich der Aufbau der Ni<sub>3,4</sub>-Einheit nicht auf Prinzipien zurückführen läßt, wie sie für die Strukturen von Metallen oder intermetallischen Phasen gelten.

Bei der Synthese von **35** und den anderen in Schema 3 angegebenen Verbindungen (außer **33**) beobachtet man immer die Bildung von PPh<sub>3</sub>Se. Möglicherweise ist die Entstehung großer Cluster das Resultat einer Reaktion kleinerer Komplexe mit PPh<sub>3</sub>, bei der verbrückende μ-E-Liganden mit PPh<sub>3</sub> zu PPh<sub>3</sub>E reagieren. Die dabei gebildeten koordinativ ungesättigten mehrkernigen Komplexe könnten dann zu metallreichen Komplexen reagieren.

Selbstverständlich kann man über den Mechanismus der Bildung derart komplexer Moleküle nur spekulieren. Man sollte allerdings davon ausgehen können, daß die Aggregation zu höherkondensierten Verbindungen über kleinere Fragmente verläuft. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei den von uns hergestellten Verbindungen M<sub>3</sub>-Einheiten (M = Co, Ni) als Zwischenstufen eine entscheidende Rolle spielen.

Hierfür spricht beispielsweise die Existenz von **10** und den von *Cecconi* et al. hergestellten Cluster-Kationen [Ni<sub>3</sub>E<sub>2</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (E = S, Se)<sup>[53]</sup>. Bemerkenswerterweise findet man nun in **34** gerade eine derartige Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>-Einheit direkt verknüpft mit einem bereits höherkondensierten, aus drei Ni<sub>3</sub>-Flächen aufgebauten Ni<sub>9</sub>-Cluster (Abb. 11d). Um die mögliche strukturbestimmende Bedeutung der M<sub>3</sub>-Einheiten zu illustrieren, wird in Abbildung 13 versucht, die Metallatomgerüste der diskutierten schwefel- und selenverbrückten Co- und Ni-Cluster schematisch zu ordnen.

Ausgangspunkt dieser formalen Betrachtung soll die M<sub>3</sub>-Einheit in **10** sein. Das Überbrücken dieser Dreiecksfläche mit einem vierten Metallatom führt zu einem M<sub>4</sub>-Tetraeder (z. B. **21**, **26**). Die Addition zweier weiterer Metallatome liefert dann entweder ein trigonal-prismatisches Polyeder, wie im Falle des Ni<sub>6</sub>-Prismas von **27**, oder ein Oktaeder (hier ist die Vielzahl der Co<sub>6</sub>-Cluster einzureihen). Werden in einem weiteren Schritt zwei Metallatome zwischen die beiden M<sub>3</sub>-Ebenen eingeschoben, so kommt

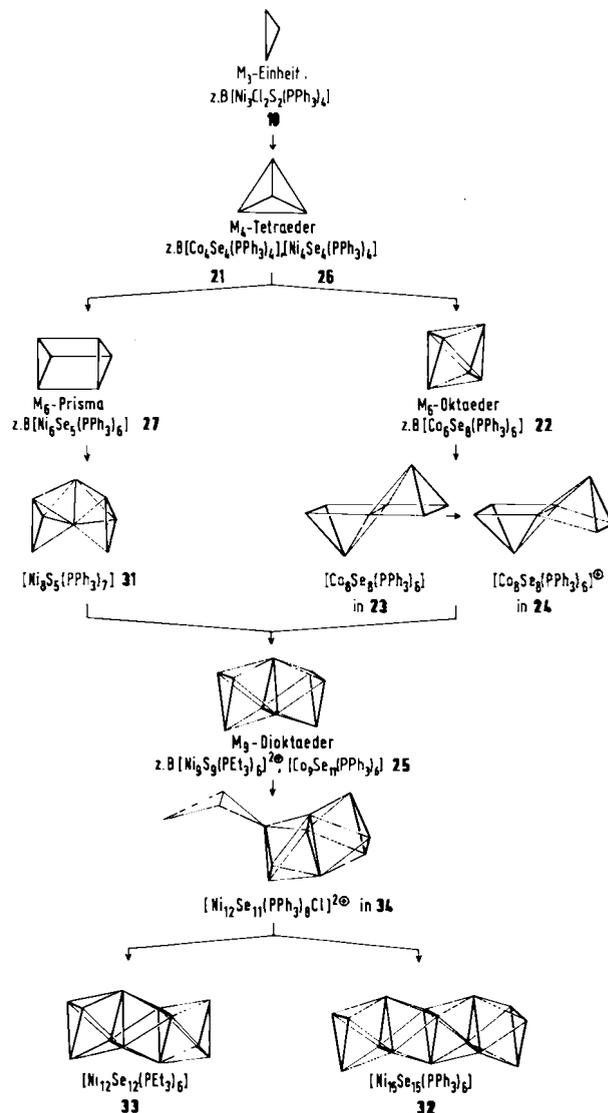


Abb. 13. Schematische Darstellung der Metallatomgerüste chalcogenverbrückter Co- und Ni-Cluster mit endständigen PR<sub>3</sub>-Liganden.

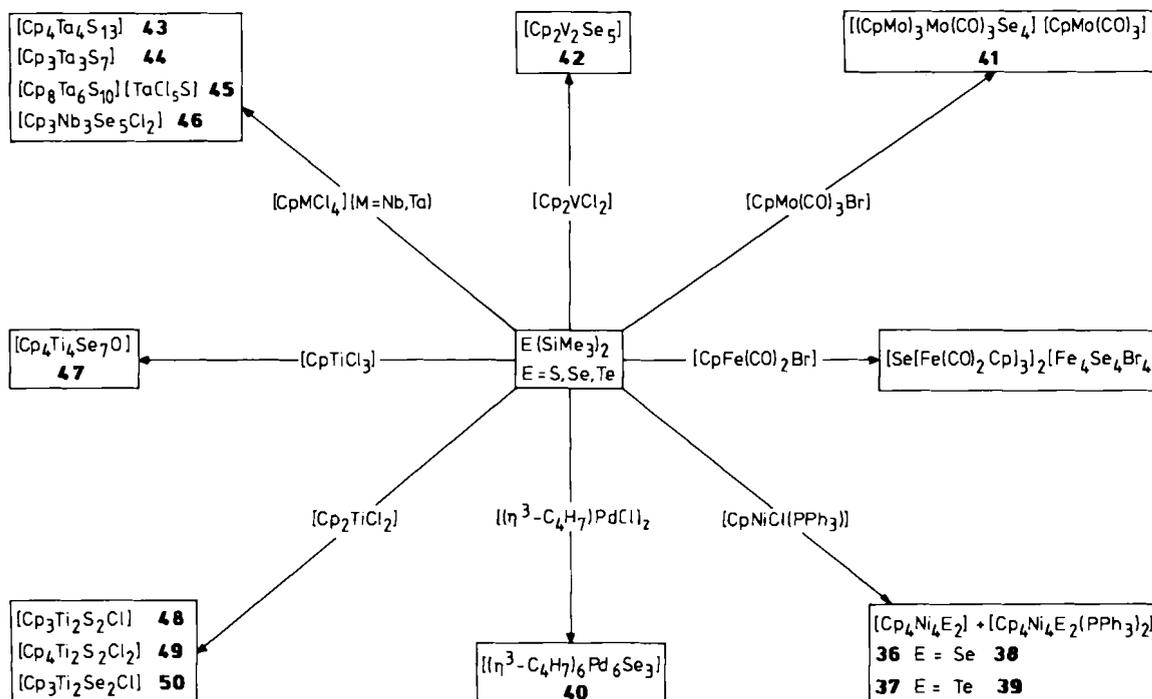
man ausgehend vom Prisma zu einem Polyeder aus zwei kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden (z. B. **31**) und ausgehend vom Oktaeder zu Polyedern aus zwei kantenverknüpften quadratisch-planaren Pyramiden (z. B. Teile von **23** und **24**). Die erneute Addition eines Metallatoms ergibt schließlich das in [Ni<sub>9</sub>S<sub>9</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup><sup>[59]</sup> und **25** vorliegende flächenverknüpfte M<sub>9</sub>-Dioktaeder. Darin sind bereits drei M<sub>3</sub>-Ebenen versetzt übereinandergestapelt. Eine weitere Stapelung von M<sub>3</sub>-Flächen führt schließlich über das Ni<sub>12</sub>-Dikation von **34** zu den *trans*-flächenverknüpften Tri- und Tetraoktaedern in **33** bzw. **32**. Die Frage, ob auch **35** über solche Einheiten entsteht, läßt sich vermutlich erst nach Aufklärung des detaillierten Clusterwachstumsmechanismus beantworten.

#### 4. Chalcogenverbrückte Übergangsmetallcluster-Komplexe mit η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-, η<sup>3</sup>-Allyl- und CO-Liganden

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln gezeigt wurde, sind tertiäre Phosphane in der Lage, die Synthese von Clustern elektronenreicher Übergangsmetalle zu begünstigen

und zugleich die Bildung der Metallpniktide bzw. -chalkogenide zurückzudrängen, die bei der Umsetzung von Phosphancobalt- und -nickelchloridkomplexen mit  $E(\text{SiMe}_3)_2$  ( $E = \text{PPh}, \text{AsPh}, \text{S}, \text{Se}$ ) immer zu beobachten ist.

Wir haben nun dieses Syntheseverfahren auf die Herstellung von mehrkernigen Komplexen mit Cp-, Allyl- und CO-Liganden übertragen. Zu diesem Zweck wurden bisher nur orientierende Reaktionen von Cyclopentadienyl-, Allyl- und CO-Komplexen der Übergangsmetallhalogenide mit  $E(\text{SiMe}_3)_2$  ( $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) durchgeführt. Unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung wurde eine Reihe von Verbindungen (Schema 4) mit neuartigen Molekülstrukturen erhalten, die in den Abbildungen 14–21 wiedergegeben sind.



Schema 4. Reaktionen von  $E(\text{SiMe}_3)_2$  mit Cp-, Allyl- und CO-Komplexen von Übergangsmetallhalogeniden.

#### 4.1. Cluster elektronenreicher Übergangsmetalle

Aus  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  erhält man ein diamagnetisches Produkt, das aus zweifach negativ geladenen Heterocubancustern  $[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Br}_4]^{2-}$  und den Ionen  $[\text{Se}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]^\ominus$  aufgebaut ist. Die strukturellen Parameter des  $\text{Fe}_4\text{Se}_4$ -Käfigs lassen sich unproblematisch in die der bereits von vielen Autoren untersuchten Verbindungsklassen der  $[\text{Fe}_4\text{E}_4\text{X}_4]^{2-}$ -Cluster ( $E = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{SPh}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) einordnen<sup>[65, 66]</sup>. Im  $\text{Fe}_4$ -Tetraeder liegen zwei kurze (276.2–278.7 pm) und vier lange (280.2–282.5 pm) Bindungen vor. Das zu  $(\text{CH}_3)_3\text{Se}^\ominus$  isolobale Kation  $[\text{Se}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]^\ominus$  weist eine abgeflachte  $\text{Fe}_3\text{Se}$ -Pyramide ohne bindende Kontakte zwischen den Fe-Atomen ( $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$  400 pm) auf. Ein identisches Kation wurde erst kürzlich von *Herrmann et al.* hergestellt<sup>[67]</sup>.

Möglicherweise können silylierte Chalkogene auch zur Synthese von biologisch interessanten Komplexen verwendet werden. Dafür sprechen Arbeiten von *Holm et al.*<sup>[68]</sup>, die bei Umsetzungen von  $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{M}(\text{OEt})_3]$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  zu S-verbrückten Clustern gelangten<sup>[69, 70]</sup>.

Wie die Synthese des Salzes **41** belegt, entsteht auch aus  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Br}]$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  ein Heterocubancuster

(Mo–Mo 294–301 pm). Das Kation von **41** (Abb. 14e) besteht aus drei  $\text{CpMo}$ -Gruppen (Mo1, Mo2, Mo4), einer  $(\text{CO})_3\text{Mo}$ -Gruppe und vier das  $\text{Mo}_4$ -Tetraeder überbrückenden Se-Liganden.

$E(\text{SiMe}_3)_2$  bildet mit  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MCl}]_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) außergewöhnlich instabile sechskernige Komplexe, deren Derivate mit  $E = \text{S}$  schon auf anderem Weg hergestellt wurden<sup>[71]</sup>. Bedeutend stabiler sind die analogen Verbindungen mit  $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ -Liganden, z. B. **40**. Dieses enthält wie  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_6\text{Ni}_6\text{S}_3]$  ein schwach verzerrtes trigonales  $\text{M}_6$ -Prisma (Abb. 14d); die  $\text{Pd}_4$ -Flächen werden durch  $\mu_4$ -Se-Liganden überbrückt, und an die Pd-Atome ist jeweils eine  $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ -Gruppe gebunden. Die Pd–Pd-Abstände (288.4–

313.2 pm) sind verschieden und erheblich größer als die in anderen Pd-Clustern<sup>[72]</sup>.

Aus  $[\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)]$  und  $E(\text{SiMe}_3)_2$  bilden sich in hohen Ausbeuten die vierkernigen diamagnetischen Komplexe **36** und **37** neben geringen Anteilen an **38** bzw. **39**, die auch aus **36** bzw. **37** und  $\text{PPh}_3$  zugänglich sind. **36** (Abb. 14a) und **37** weisen nahezu regelmäßige  $\text{Ni}_4$ -Quadrate ( $\bar{I}$ -Symmetrie) auf, bei denen jedes Ni mit einer  $\eta^5\text{-Cp}$ -Gruppe und zwei  $\mu_4$ -E-Liganden verbunden ist<sup>[73]</sup>. Unter der Annahme, daß in **36** und **37** vier Ni–Ni-Einfachbindungen vorliegen, würden die 68e-Cluster über vier Elektronen mehr verfügen, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten sollte. Die Ni–Ni-Bindungslängen (257 pm) ordnen sich in den Bereich bekannter Werte ein<sup>[63, 74]</sup>. Ebenso wie im  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ -Fragment von **34** sind in **36** die Se–Se-Abstände (303 pm) kleiner als die van-der-Waals-Abstände, die man in Selen und  $\text{Se}_8^{2-}$  gefunden hat<sup>[75]</sup>. Ursache dafür könnten schwache Wechselwirkungen zwischen den Se-Liganden sein<sup>[53, 59, 76]</sup>.

Setzt man dagegen das instabile  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ni}(\text{CO})\text{Br}]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  um, erhält man  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{Ni}_6\text{Se}_4]$ . Abbildung 14b zeigt, daß dieser Komplex eine zu **36** analoge  $\text{Ni}_4\text{Se}_2$ -Einheit enthält (Ni–Ni 250–263 pm), die über zwei

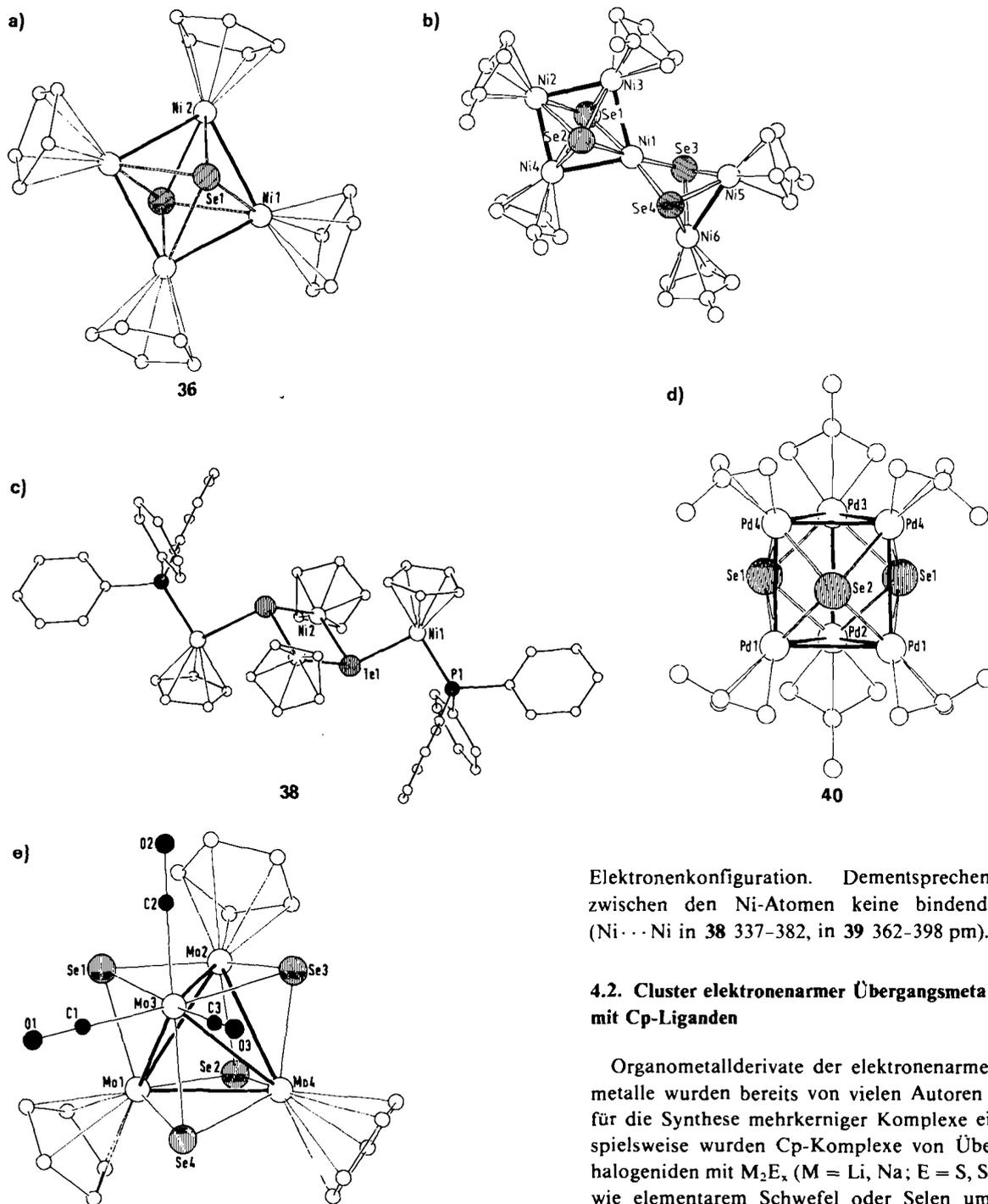


Abb. 14. Strukturen von a) 36, b)  $[(C_5H_4Me)_2Ni_2Se_4]$ , c) 38, d) 40 und e) dem Kation von 41.

$\mu_3$ -Se-Brücken mit einer  $[(C_5H_4Me)Ni]_2$  Gruppe (Ni-Ni 253 pm) verbunden ist. Eine zu 36 isostrukturelle Verbindung, in der die  $\mu_4$ -Se-Liganden durch  $\mu_4$ -As-Liganden ersetzt sind, entsteht durch Reaktion von  $[CpNiCl(PPh_3)]$  mit  $As(SiMe_3)_3$ .

Die Struktur von 38 (Abb. 14c) kann man als Folge einer Öffnung aller Ni-Ni-Bindungen von 36 verstehen. Beispiele für die Spaltung von M-M-Bindungen wurden auch schon von anderen Autoren gefunden<sup>[77]</sup>. 38 und 39 enthalten vier CpNi-Einheiten, die über  $\mu_3$ -E-Liganden verbunden sind. Zusätzlich sind die äußeren Ni-Atome durch  $PPh_3$ -Gruppen koordiniert. In den diamagnetischen Verbindungen 38 und 39 erreicht jedes Ni-Atom die 18-

Elektronenkonfiguration. Dementsprechend bestehen zwischen den Ni-Atomen keine bindenden Kontakte (Ni...Ni in 38 337–382, in 39 362–398 pm).

#### 4.2. Cluster elektronenarmer Übergangsmetalle mit Cp-Liganden

Organometallderivate der elektronenarmen Übergangsmetalle wurden bereits von vielen Autoren als Vorstufen für die Synthese mehrkerniger Komplexe eingesetzt. Beispielsweise wurden Cp-Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden mit  $M_2E_x$  (M = Li, Na; E = S, Se; x = 1,2) sowie elementarem Schwefel oder Selen umgesetzt<sup>[78]</sup>. Es können aber auch  $S(SiMe_3)_2$  und  $Se(SiMe_3)_2$  mit Erfolg eingesetzt werden. Beispielsweise bildet sich bei der Reaktion von  $[CpCrCl_2(PBu_3)]$  mit  $Se(SiMe_3)_2$  der bereits bekannte<sup>[79]</sup> Heterocubancluster  $[Cp_4Cr_4Se_4]$ .

Aus  $[Cp_2VCl_2]$  und  $Se(SiMe_3)_2$  erhält man diamagnetisches 42, über dessen Synthese auch schon *Rauchfuss, Rheingold et al.* berichteten<sup>[80]</sup>.

In 42 liegen drei verschiedene Se-Brücken vor (Abb. 15;  $\mu$ -Se: V-Se 237;  $\mu$ - $\eta^1$ -Se<sub>2</sub>: V-Se 245–246, Se2-Se5 230.2;  $\mu$ - $\eta^2$ -Se<sub>2</sub>: V-Se 252–254, Se1-Se4 231 pm). Beispiele für solche Brücken sind auch von anderen Komplexen bekannt<sup>[81]</sup>. Im Vergleich zu  $[Cp_2V_2S_5]$  (V-V 266 pm) ist der V-V-Abstand in 42 (277 pm) ungewöhnlich lang<sup>[80]</sup>.

Erstaunlicherweise ist es bisher noch nicht gelungen, ein zu 42 analoges Ta-Derivat herzustellen. Vielmehr entsteht bei der Zugabe einer Lösung von  $[CpTaCl_4]$  in THF zu  $S(SiMe_3)_2$  ein kristallines Gemisch aus 43 und 44<sup>[82]</sup>. Läßt

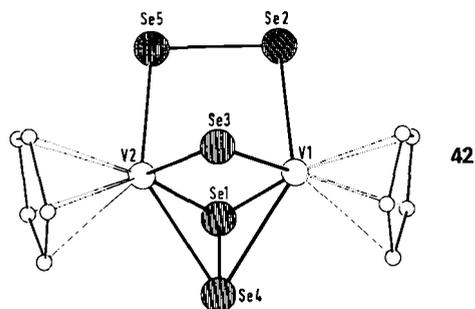


Abb. 15. Struktur von **42** im Kristall.

man dagegen eine Lösung von  $S(\text{SiMe}_3)_2$  in THF in die  $[\text{CpTaCl}_4]$ -Lösung eindiffundieren, isoliert man in hoher Ausbeute das Salz **45**.

**44** (Abb. 16b) enthält ein verzerrtes  $\text{Ta}_3$ -Dreieck ( $\text{Ta1}\cdots\text{Ta2}$ ,  $\text{Ta1}\cdots\text{Ta3}$  360,  $\text{Ta2}\cdots\text{Ta3}$  324 pm), das durch zwei  $\mu_3$ -S-Liganden (S1, S2) überbrückt ist (S1-Ta 245–260, S2-Ta 251 pm). Zusätzlich sind Ta1 und Ta3 sowie Ta1 und Ta2 durch  $(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2)\text{-S}_2$ - (S-S 205–207, S-Ta1 248–255, S4-Ta3, S7-Ta2 268 pm) sowie Ta2 und Ta3 durch einen  $\mu_2$ -S-Liganden (S3) verbunden (S3-Ta 240–242 pm). Unter Berücksichtigung der Cp-Liganden sind Ta2 und Ta3 verzerrt oktaedrisch koordiniert und Ta1 hat die Koordinationszahl 7. Durch Reaktion an den beiden Ta–Cl-Bindungen kann aus **44**,  $[\text{CpTaCl}_4]$  und  $S(\text{SiMe}_3)_2$  der vierkernige Cluster **43** entstehen. Ein Vergleich der Topologien von **44** und **43** (Abb. 16a) ermöglicht eine Aussage über die dabei notwendige Umorientierung der Li-

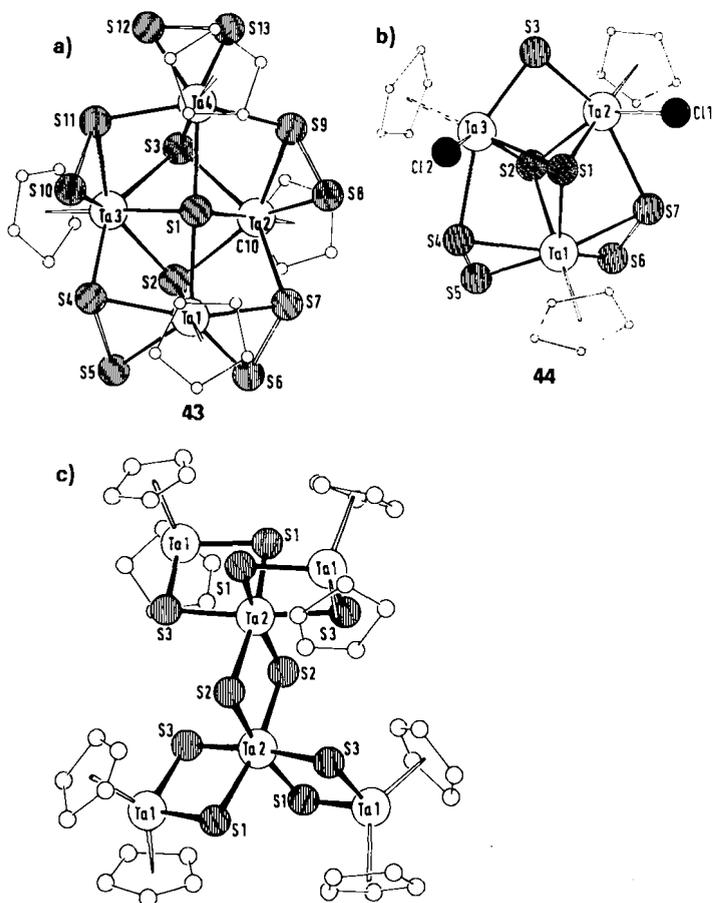


Abb. 16. Strukturen von a) **43**, b) **44** und c) dem Kation von **45** im Kristall.

ganden: Aus den  $\mu_3$ - (S1, S2) und  $\mu_2$ -Liganden (S3) in **44** werden  $\mu_4$ - (S1) und  $\mu_3$ -Liganden (S2, S3) in **43**, und Ta4 wird durch zwei  $(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2)\text{-S}_2$ -Fragmente mit Ta2 und Ta3 verknüpft. Dadurch erhalten die vier Ta-Atome in **43** ( $\text{Ta}\cdots\text{Ta}$  362–370 pm) jeweils ein stark verzerrtes, pentagonal-bipyramidales Koordinationspolyeder. Nimmt man an, daß die Brücken in **43** und **44** als  $\text{S}_2^{2\ominus}$  und  $\text{S}^{2\ominus}$  vorliegen, haben die Ta-Atome in beiden Verbindungen die Ladung +5; dies ist in Einklang mit dem beobachteten diamagnetischen Verhalten.

Im Kation von **45** (Abb. 16c) sind  $\text{TaS}_6$ -Oktaeder (Ta2) und tetraedrische  $\text{Cp}_2\text{TaS}_2$ -Gruppen (Ta1) über  $\mu_2$ -S-Liganden (Ta-S 235–243 pm) kantenverknüpft. Zwischen den Ta-Atomen ( $\text{Ta1}\cdots\text{Ta2}$  338,  $\text{Ta2}\cdots\text{Ta2}$  353 pm) bestehen keine bindenden Kontakte.

Inzwischen haben wir Hinweise dafür gefunden, daß die Kombination von tetraedrischen  $\text{Cp}_2\text{TaS}_2$ - und oktaedrischen  $\text{TaS}_6$ -Gruppen auch zu höherkondensierten Clustern führt.

Die Individualität der Elemente der Vanadiumgruppe wird besonders deutlich bei der Reaktion von  $[\text{CpNbCl}_4]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ . In Toluol werden keine zu **43–45** analogen Komplexe gebildet, sondern ausschließlich die braune Verbindung **46**<sup>[82]</sup>.

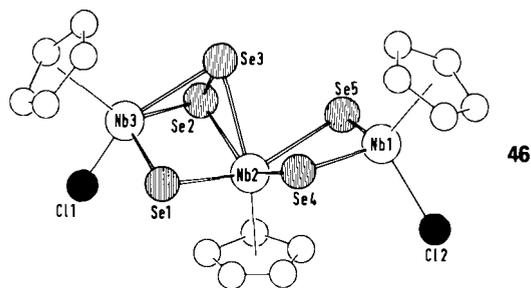


Abb. 17. Struktur von **46** im Kristall.

**46** (Abb. 17) enthält drei unterschiedlich koordinierte Nb-Atome: Nb1 ist verzerrt tetraedrisch von  $\eta^5\text{-Cp}$ , Se4, Se5 und Cl2 umgeben ( $\text{Nb1-C}_{\text{Cp}}$  236.6–244.2,  $\text{Nb1-Se}$  239,  $\text{Nb1-Cl2}$  236.6 pm). Nb3 (Koordinationszahl 5) wird durch  $\eta^5\text{-Cp}$ , Se1, Se2, Se3 und Cl1 koordiniert ( $\text{Nb3-C}_{\text{Cp}}$  240.1–244.0,  $\text{Nb3-Se1}$  238.3,  $\text{Nb3-Se2/Se3}$  261–263,  $\text{Nb3-Cl1}$  242.9 pm). Nb2 (Koordinationszahl 6) hat ein  $\eta^5\text{-Cp}$  und die Atome Se1–Se5 gebunden ( $\text{Nb2-C}_{\text{Cp}}$  235.0–241.8,  $\text{Nb2-Se}$  266.5–271.7 pm).

Unter der Annahme von  $\text{Cp}^\ominus$ ,  $\text{Se}^{2\ominus}$ ,  $\text{Se}_2^{3\ominus}$  und  $\text{Cl}^\ominus$  muß **46** eine gemischtvalente Verbindung sein, in der Nb1 und Nb3 die Ladungen +4 haben und Nb2 die Ladung +5. Dies ist in Einklang mit dem beobachteten paramagnetischen Verhalten von **46** und dem 10-Linien-Resonanzsignal im ESR-Spektrum einer Lösung von **46** in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  ( $g=2.0047$ ,  $a_{\text{Nb}}=11.6$  mT).

Schließlich seien noch einige Ergebnisse aus Umsetzungen der Cyclopentadienyl-Komplexe von Titanhalogeniden mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  genannt. Bei der Diffusion einer Lösung von  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF in eine von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  in THF bilden sich in guten Ausbeuten die zweikernigen Komplexe **48–50**<sup>[82]</sup>. **48** (Abb. 18) besteht aus einer  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Gruppe, die über zwei  $\mu_2$ -S-Liganden an eine  $\text{CpTiCl}$ -Gruppe gebunden ist. Beide Ti-Atome sind dadurch verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ebenso wie im isostrukturellen **50** sind die Ti–E-Bindungen in **48** zu dem an Cl1 ge-

bundenen Ti2 (**48**: Ti2-S 223, Ti1-S 243; **50**: Ti2-Se 237, Ti1-Se 259 pm) etwa 20 pm kürzer als die zu Ti1.

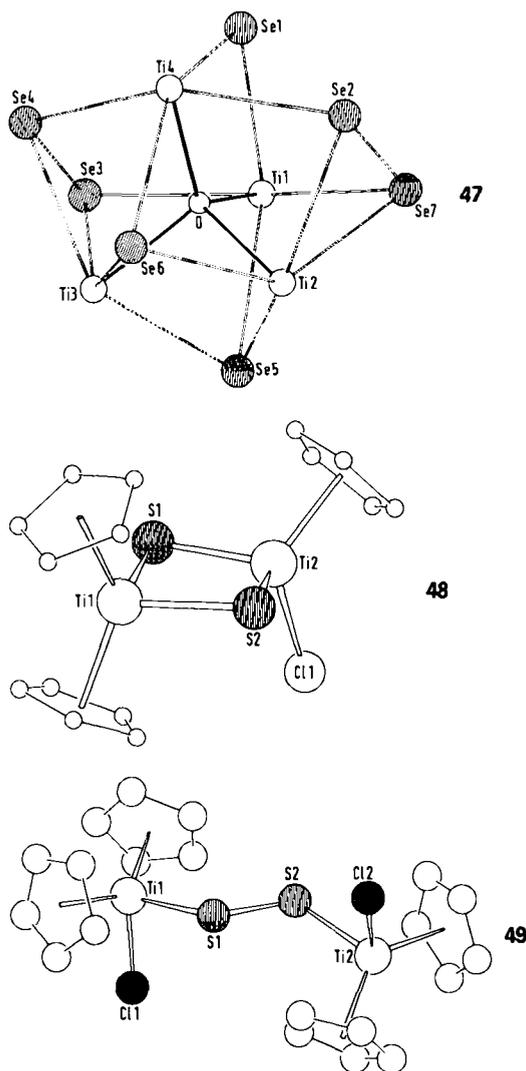


Abb. 18. Strukturen von **47** (ohne Cp-Gruppen), **48** und **49** im Kristall.

Die Struktur von **49** (Abb. 18) kann man beschreiben als zwei  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ -Fragmente, die durch eine  $\text{S}_2^{2-}$ -Gruppe verknüpft sind (S1-S2 208.3, Ti-S 239 pm). Obwohl **48** und **50** Ti-Cl-Bindungen aufweisen, konnten bisher keine größeren Cluster hergestellt werden.

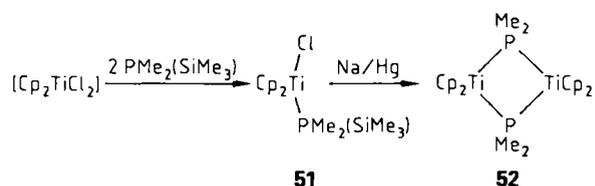
Setzt man aber  $[\text{CpTiCl}_3]$  in THF mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  um, entsteht ein Niederschlag, aus dem man nach Kristallisation aus  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  in geringen Ausbeuten den vierkernigen Komplex **47** isoliert<sup>[82]</sup>.

**47** besteht aus einem  $\text{Ti}_4$ -Tetraeder (Ti...Ti 311.4–346.2 pm), in dessen Zentrum ein Sauerstoffatom eingelagert ist (Ti-O 195–216 pm). In **47** sind die Ti-Atome sechsfach koordiniert, und die Se-Liganden lassen sich als  $\mu_2$ -Se- (Se1-Ti 253 pm),  $\mu_3$ -Se- (Ti-Se5/Se6 260–274 pm) und  $\text{Se}_2$ -Brücken, die drei Ti-Atome verbrücken (Se3-Se4 232, Se2-Se7 234 pm), beschreiben. Dabei sind die Ti-Se-Abstände zu den  $\text{Se}_2$ -Brückenatomen unterschiedlich (Ti3-Se3 263, Ti3-Se4 266, Ti1-Se3 270, Ti4-Se4 268 pm). *Rauchfuss, Rheingold* et al. konnten kürzlich die Struktur von  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{Ti}_4\text{S}_8\text{O}_2]$  aufklären, das, im Unterschied zu **47**, einen  $\text{Ti}_4$ -Cluster enthält, der an vier  $\text{S}_2$ -Einheiten und einen  $\mu_2$ -O-Liganden gebunden ist<sup>[83]</sup>.

Die gleichen Autoren erhielten durch Reduktion von  $[(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{TiCl}_3]$  mit Zn und anschließende Umsetzung mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  die Heterocubancluster  $[(\text{RC}_5\text{H}_4)_4\text{Ti}_4\text{S}_4]$  (R = Me, *i*Pr)<sup>[83]</sup>.

## 5. Orientierende Reaktionen mit $\text{PMe}_2(\text{SiMe}_3)$ und $\text{SPh}(\text{SiMe}_3)$

Die bisher beschriebenen Umsetzungen verdeutlichen das Synthesepotential disilylierter Derivate von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe. Erwartungsgemäß reagieren aber auch monosilylierte Verbindungen wie  $\text{PMe}_2(\text{SiMe}_3)$  und  $\text{SPh}(\text{SiMe}_3)$  mit Übergangsmetallhalogeniden zu mehrkernigen Komplexen. So erhält man aus  $\text{PMe}_2(\text{SiMe}_3)$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  in guter Ausbeute den grünen, sehr sauerstoffempfindlichen Komplex **51**<sup>[84]</sup>.



In **51** (Abb. 19) ist Ti verzerrt tetraedrisch von zwei  $\eta^5$ -Cp- ( $\text{Ti-C}_{\text{Cp}}$  237–241 pm), einem Cl- ( $\text{Ti-Cl}$  248.6 pm) und einem  $\text{PMe}_2(\text{SiMe}_3)$ -Liganden koordiniert; die Ti-P-Bindung ist ungewöhnlich lang (263.9 pm) – deutlich länger als die Ti-P-Bindungen in anderen Komplexen<sup>[85]</sup>. Das paramagnetische **51** hat 17 Valenzelektronen. Nach *Hoffmann* et al. sollte der Winkel zwischen den Ti-gebundenen Liganden von der d-Elektronenkonfiguration des Ti-Zentrums bestimmt werden<sup>[86]</sup>. Der Erwartung entsprechend findet man für den Winkel Cl1-Ti1-P1 einen Wert von  $81.2^\circ$ .

In dem zweikernigen Komplex **52** (Abb. 19) ist jedes Ti an zwei  $\eta^5$ -Cp-Liganden und an die beiden  $\mu_2$ - $\text{PMe}_2$ -Liganden gebunden. Der von Ti1, Ti2, P1 und P2 gebildete Vierring ist praktisch eben. Seine Bindungsparameter (P1-

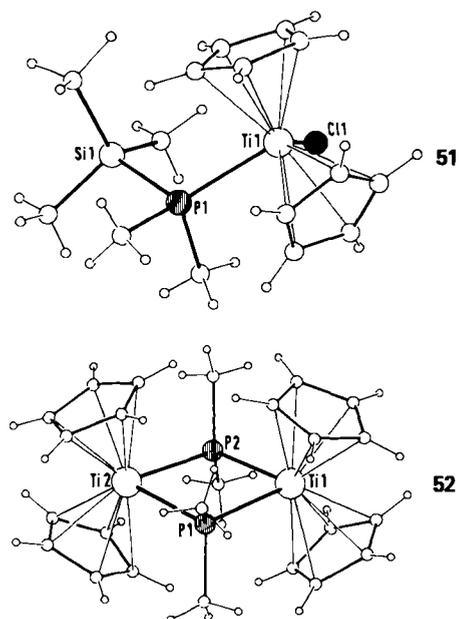
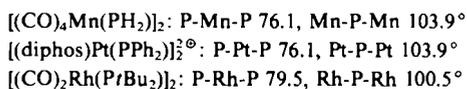


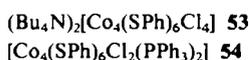
Abb. 19. Strukturen von **51** und **52** im Kristall.

Ti-P2 83.3, Ti1-P-Ti2 96.1–96.8°; Ti···Ti 392 pm) entsprechen weitgehend denen anderer  $M_2P_2$ -Ringe ohne Metall-Metall-Bindung<sup>[12,87]</sup>. Charakteristisch für  $M_2P_2$ -Einheiten, in denen keine M–M-Bindung formuliert werden kann, sind ein Winkel von 75–80° an den Metallatomen und einer von 100–105° an den Phosphoratomen. Beispiele dafür sind:



Mit den zwei Cp-Liganden und dem 3-Elektronendonor  $PMe_2$  erhält jedes Ti-Atom in **52** 17 Valenzelektronen. Dies erklärt das paramagnetische Verhalten, das bei tiefen Temperaturen durch antiferromagnetische Kopplung in Diamagnetismus übergeht.

Auch monosilylierte Sulfane wie  $SPh(SiMe_3)$  lassen sich zur Synthese mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe verwenden. (Dieselben Komplexe können allerdings auch z. B. aus  $NaSPh$  und Übergangsmetallhalogeniden erhalten werden<sup>[40,88]</sup>.) Beispielsweise bildet sich bei der Umsetzung von  $(Bu_4N)[CoCl_3(PPh_3)]$  mit  $SPh(SiMe_3)$  praktisch quantitativ **53**<sup>[89,90]</sup>. Setzt man dagegen  $[CoCl_2(PPh_3)_2]$  mit  $SPh(SiMe_3)$  um, entsteht der neutrale Cluster **54**. In **53**



und **54** hat Co die Ladung +2; in Einklang damit sind diese Komplexe paramagnetisch. Ein ESR-Signal ist allerdings bis zu einer Temperatur von –150°C nicht zu beobachten.

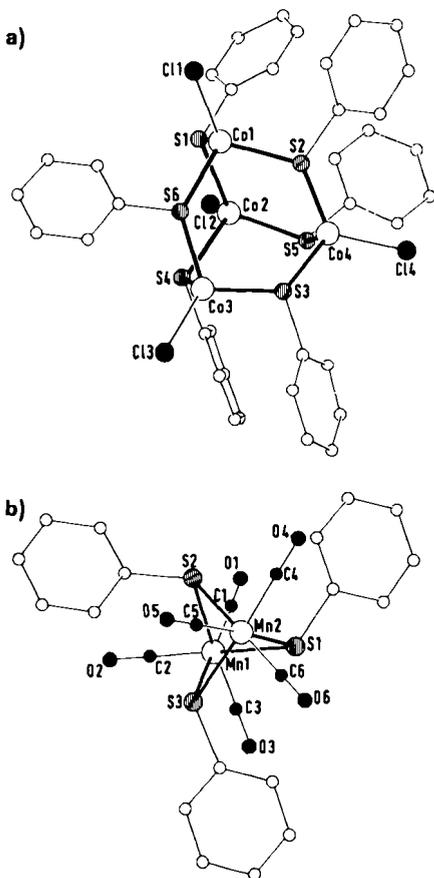


Abb. 20. Strukturen der Anionen von a) **53** und b) **55** im Kristall.

Im Cluster-Anion von **53** (Abb. 20a) werden die vier Co-Atome durch sechs  $\mu_2$ -SPh-Brücken (Co-S 230–234 pm) verbunden. Dadurch entsteht ein adamantanähnlicher Käfig, in dem alle Co verzerrt tetraedrisch von einem Cl- und drei SPh-Liganden umgeben sind. Der Strukturtyp von **53** wird für Cluster der Zusammensetzung  $[M_4^I(SR)_{10-n}X_n]^{2\ominus}$  ( $M = Fe, Co, Cd, Zn$ ;  $X = Cl, Br, SR$ ) häufig beobachtet<sup>[91]</sup>. Ebenso wie bei diesen Verbindungen ist das  $Co_4$ -Tetraeder von **53** schwach verzerrt (Co···Co 376.0–393 pm).

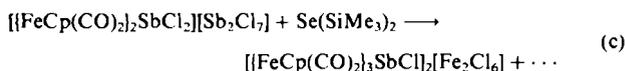
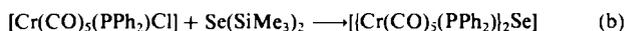
Durch Substitution der Cl-Liganden waren einige Derivate von **53** zugänglich. Allerdings gelang es nicht, Heterometallcluster herzustellen. So entsteht beispielsweise bei der Umsetzung von **53** mit  $NaMn(CO)_5$  unter Austausch der SPh-Liganden der zweikernige Mangankomplex **55**, dessen Anion die in Abbildung 20b angegebene Struktur hat: Zwei  $Mn(CO)_3$ -Gruppen sind durch drei SPh-Liganden verbunden<sup>[92]</sup>.



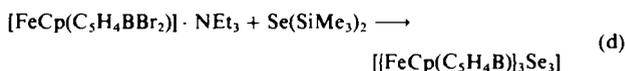
## 6. Reaktionen von $E(SiMe_3)_2$ ( $E = S, Se$ ) mit Derivaten von Hauptgruppenelementhalogeniden

Silylierte Hauptgruppenelemente können auch zur Synthese von mehrkernigen Hauptgruppenelementverbindungen eingesetzt werden. Ein Beispiel dafür ist die in guter Ausbeute ablaufende Reaktion (b).

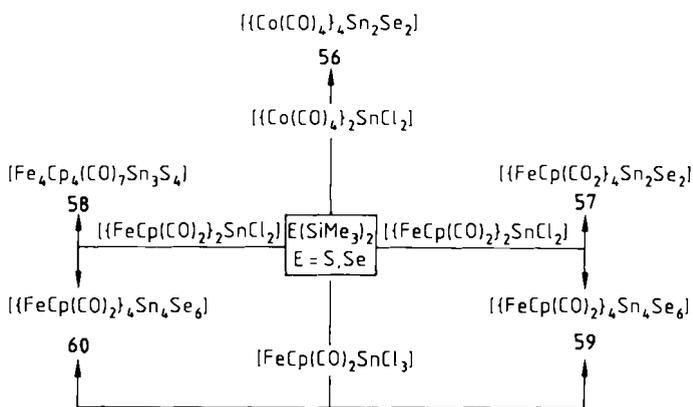
Dagegen beobachtet man bei der Umsetzung (c) die Bildung eines komplexen Eisensalzes, dessen Kation bereits früher beschrieben wurde<sup>[93]</sup>, und von bisher strukturell ungelösten Sb-Fe-Komplexen.



Auch  $[FeCp(CO)_2BiCl_2]$  und  $Se(SiMe_3)_2$  reagieren zu außerordentlich schwerlöslichen Produkten mit sehr großen Molmassen. Schließlich wird bei der Reaktion (d) in 80%



Ausbeute ein Komplex mit einem planaren  $B_3Se_3$ -Ring gebildet (B-Se: 193–195 pm; Abb. 21a).



Durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt sind die Verbindungen **56–60**. **56** und **57** (Abb. 21) weisen  $Sn_2E_2$ -Vier-

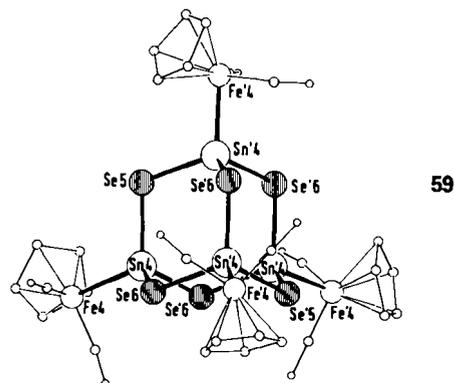
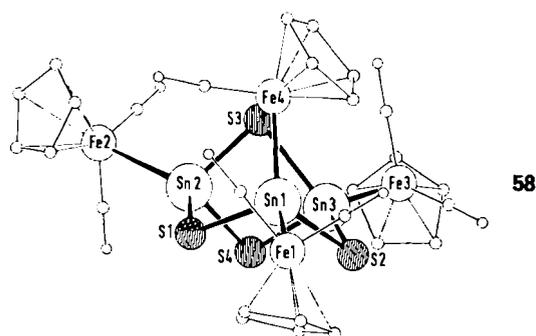
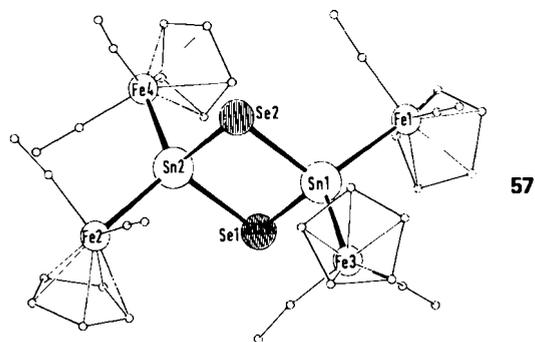
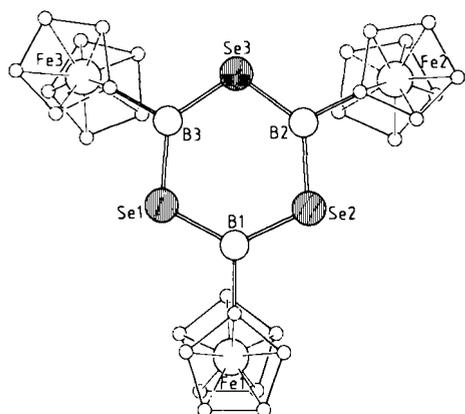


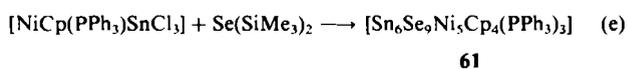
Abb. 21. Strukturen von  $[(\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{B}))_2\text{Se}_3]$  und von **57**–**59** im Kristall.

ringe auf, in denen jeweils zwei  $\text{Co}(\text{CO})_4$ - bzw.  $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ -Gruppen an die Sn-Atome gebunden sind.

**59** (Abb. 21) und **60** enthalten  $\text{Sn}_4\text{E}_6$ -Käfige mit Adamantanstruktur, in denen die Sn-Atome jeweils an drei E-Atome und an eine  $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ -Gruppe gebunden sind<sup>[94]</sup>. Diese Verbindungen entstehen bei der Reaktion von  $[(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2\text{SnCl}_2]$  mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  nur in sehr geringer Ausbeute (5%); die Ausbeute wird erheblich größer (75%), wenn man  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]$  umsetzt.

Besonderes Interesse kommt der Struktur des als Nebenprodukt gebildeten **58** zu (Abb. 21). Ähnlich wie **59** im Adamantankäfig enthält auch **58** einen gewellten  $\text{Sn}_3\text{E}_3$ -Sechsring, dessen Sn-Atome alle an  $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ -Gruppen (Fe1, Fe2, Fe3) gebunden sind. S3 wirkt als  $\mu_3$ -Brücke zwischen Sn2, Sn3 und dem Fe-Atom einer  $\text{FeCp}(\text{CO})$ -Einheit (Fe4), die zudem an Sn1 gebunden ist.

Es können aber auch wesentlich kompliziertere Käfigstrukturen entstehen [z. B. **61** in Reaktion (e)]. Die Struktur



von **61** (Abb. 22) kann ausgehend von einem  $\text{Sn}_6\text{Se}_6$ -Ring (Sn1–Sn6, Se1–Se3, Se7–Se9) beschrieben werden, bei dem die Sn-Atome paarweise (Sn1, Sn2; Sn3, Sn6; Sn4, Sn5) zusätzlich über  $\mu_3$ -Se-Brücken (Se4–Se6) an das zentrale Ni5 gebunden sind. Ni5 ist zudem noch an eine  $\text{CpNi}$ -

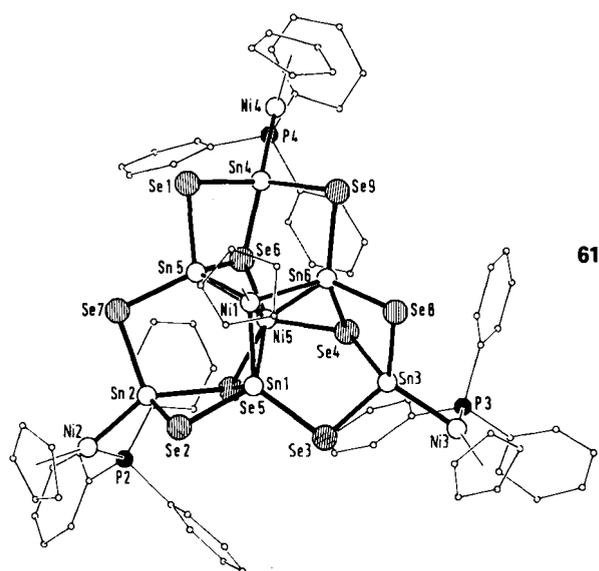


Abb. 22. Struktur von **61** im Kristall.

Gruppe gebunden (Ni1–Ni5 267.3 pm). Diese beiden Ni-Atome sind über drei Sn-Atome des zwölfgliedrigen Rings (Sn1, Sn5, Sn6) verknüpft (Ni–Sn 249–256 pm); die restlichen Sn-Atome (Sn2, Sn3, Sn4) sind jeweils an das Ni-Atom einer  $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)$ -Gruppe gebunden (Ni–Sn 243–244 pm).

## 7. Zusammenfassung

Die in diesem Bericht beschriebenen Arbeiten zeigen, daß silylierte Verbindungen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Clusterverbindungen eingesetzt werden können, aber auch daß auf diesem Gebiet noch viel zu tun ist. Dem Leser wird klar geworden sein, daß dem Mitarbeiter „Zufall“ eine Reihe unerwarteter Ergebnisse zu verdanken ist. Von besonderem Wert wird daher die gezielte Synthese von großen molekularen Clustern sein, die, als Brücken zwischen der Komplex- und der Festkörperchemie, interessante physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen sollten.

Der Aufsatz enthält viele, zum Teil noch nicht veröffentlichte Resultate folgender Mitarbeiter: R. Basoglu, H. Fleischer, H. Graef, K. Höffgen, A. Hollnagel, J. Magull, P. Maué, C. Persau, F. Rogel, F. Rudolph und L. Weisse. Ihnen gilt unser besonderer Dank. Dank schulden wir auch dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, an dem viele der vorgestellten Strukturen bestimmt wurden. Ferner bedanken wir uns bei dem Fonds der Chemischen Industrie und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 28. März 1988 [A 692]

- [1] T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 197.
- [2] G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922; G. Schmidt, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [3] B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*. Wiley, New York 1980; R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* 15 (1972) 287; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 285; J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 129; H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; A. Simon, *ibid.* 93 (1981) 23 bzw. 20 (1981) 1; H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *ibid.* 85 (1973) 742 bzw. 12 (1973) 649; H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding (Berlin)* 32 (1977) 1; *Angew. Chem.* 90 (1978) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 379.
- [4] H. J. Becher, D. Fenske, M. Heymann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 27.
- [5] D. Fenske, *Chem. Ber.* 112 (1979) 363.
- [6] W. Bensmann, D. Fenske, *Angew. Chem.* 91 (1979) 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 677.
- [7] D. Fenske, W. Bensmann, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1093.
- [8] W. Bensmann, D. Fenske, E. Matern, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 575.
- [9] D. Fenske, unveröffentlicht.
- [10] G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1982) 329.
- [11] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 351; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1980) 105; *ibid.* 459 (1979) 157.
- [12] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; H. Schäfer, J. Zipfel, B. Migula, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 111; B. Deppisch, H. Schäfer, D. Binder, W. Leske, *ibid.* 519 (1984) 53; H. Schäfer, J. Zipfel, B. Gutekunst, U. Lemmert, *ibid.* 529 (1985) 157.
- [13] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 748; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129; H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.
- [14] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.
- [15] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 338.
- [16] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1609; R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6904; G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 743.
- [17] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [18] Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3389; M. A. Neumann, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *ibid.* 94 (1972) 3383; R. S. Gall, C. T.-W. Chu, L. F. Dahl, *ibid.* 96 (1974) 4019; G. Schmid, *Angew. Chem.* 90 (1978) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 392.
- [19]  $10^{-3}$  M Lösung in Tetrahydrofuran  $[(C_4H_9)_2N][PF_6]$  ( $10^{-2}$  M als Leitsalz):  $1 \xrightarrow{0.42 \text{ V}}$   $1^{\oplus}$   $\xrightarrow{1.09 \text{ V}}$   $1^{2\oplus}$ .
- [20] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046.
- [21] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [22] G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 743.
- [23] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [24] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10.
- [25] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1251; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *ibid.* 23 (1984) 1257; B. K. Teo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1362.
- [26] a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1352; b) R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1661; c) D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* 68 (1987) 29.
- [27] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89; R. Hoffmann, *ibid.* 94 (1982) 725 bzw. 22 (1982) 711.
- [28] E. J. Laskowski, R. B. Frankel, W. O. Gillum, G. C. Papaefthymiou, J. Renaud, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5322.
- [29] Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 408.
- [30] F. H. Köhler, R. de Cao, K. Ackermann, J. Sedlmaier, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1406.
- [31] a) P. S. Pregosin, R. W. Kunzlin:  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer, Berlin 1979; b) J. Schneider, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 989; c) J. Schneider, G. Huttner, *ibid.* 116 (1983) 917.
- [32] D. Fenske, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175.
- [33] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 301; A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyil, L. Marko, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235; Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [34] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Wiezer, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 369; M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* 90 (1978) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 676; M. Di Vaira, S. Midollini, S. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1757.
- [35] a) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631; b) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *ibid.* 96 (1984) 979 bzw. 23 (1984) 968.
- [36] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *Organometallics* 1 (1982) 1429; R. A. Jones, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1078.
- [37] D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.
- [38] J. G. W. van der Linden, M. L. H. Paulissen, J. E. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1903.
- [39] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37; G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *ibid.* 192 (1980) C42.
- [40] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322; F. Richter, H. Beurich, M. Müller, N. Gärtner, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3774; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 455; G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 318; G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744; A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enmark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.
- [41] F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Cryst. Struct. Commun.* 11 (1982) 25; G. Christou, B. Ridge, H. N. Rydow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1423; R. D. Adams, I. T. Horvath, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4718.
- [42] M. Laing, P. M. Kiernau, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 221; C. E. Strouse, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6032.
- [43] L. L. Nelson, F. Y.-K. Lo, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 309; M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1402.
- [44] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 993.
- [45] Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 408.
- [46] D. Fenske, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 148.
- [47] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.
- [48] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706.
- [49] F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1981) L47; F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *ibid.* 76 (1983) L183; F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, P. Zanello, *Polyhedron* 5 (1986) 2021.
- [50] O. Bars, J. Guillevic, D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 6.
- [51] I. Noda, B. S. Snyder, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3851.
- [52] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L431.
- [53] F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3802.
- [54] D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 803.
- [55] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [56] A. Simon, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 2.
- [57] R. Chevrel, M. Sergent, B. Seeber, O. 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; M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 288 (1979) 429.
- [58] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [59] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 47.

- [60] S. Martinengo, A. Fumagalli, R. Bonifichi, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 825.
- [61] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3272.
- [62] R. Chevrel, M. Sergent, *Top. Curr. Phys.* 32 (1982) 25.
- [63] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.
- [64] W. Höhle, H. G. von Schnering, A. Lipka, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* 71 (1980) 135.
- [65] D. Fenske, P. Maué, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 928.
- [66] M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1851; M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4925; W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1105; A. Müller, N. Schladerbeck, H. Bögge, *Chimia* 39 (1985) 24; B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3523; K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2984.
- [67] C. Hecht, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [68] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1831; *ibid.* 22 (1983) 3809; J. R. Dorfman, J.-J. Girerd, E. D. Simhon, T. D. P. Stack, R. H. Holm, *ibid.* 23 (1984) 4407; J. Sola, Y. Do, J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7784.
- [69] D. M. Schleich, M. J. Martin, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 359.
- [70] D. Fenske, P. Maué, unveröffentlicht.
- [71] B. Bogdanović, R. Goddard, P. Göttisch, C. Krüger, K. Schlichte, Y. Hung Tsay, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 609; D. Fenske, A. Hollnagel, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 634.
- [72] S. Otsuka, Y. Tatsuno, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 445; G. W. Bushnell, K. R. Dixon, P. M. Moroney, A. D. Rattray, CH'eng Wan, *ibid.* 1977, 709; P. M. Bailey, A. Keasey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1825.
- [73] D. Fenske, A. Hollnagel, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 965.
- [74] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6621; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.* 96 (1974) 2616.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] G. Huttner, J. Schneider, H. 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; [31c]; J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C 23.
- [78] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742; C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 41; *ibid.* 303 (1986) 1, 39; C. E. Holloway, I. A. Walker, M. Melnik, *ibid.* 321 (1987) 143.
- [79] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, H. Bock, A. Veltmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3134.
- [80] A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C42* (1986) 1878; J. Darkwa, J. R. Lockemeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 141; C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1551.
- [81] H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1765; M. R. Du Bois, D. L. Du Bois, M. C. van Derveer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3064; G. J. Kubas, P. J. Vergamini, *ibid.* 20 (1981) 2667; M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1281.
- [82] P. Maué, D. Fenske, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [83] G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1886.
- [84] R. Payne, J. Hachgenei, G. Fritz, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1535.
- [85] G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2297; B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 416; G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2347; L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 394; D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 982.
- [86] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [87] A. J. Carty, F. Hartstock, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1349; R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 2 (1983) 470.
- [88] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496; K. S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, *ibid.* 103 (1981) 4054; G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 319; W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *ibid.* 96 (1984) 604 bzw. 23 (1984) 634.
- [89] D. Fenske, J. Meyer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 1207.
- [90] Das gleiche Cluster-Anion konnte aus NaSPh, CoCl<sub>2</sub> und Et<sub>4</sub>NCl hergestellt werden: W. Tremel, K. Greime, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [91] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121; D. Coucouvanis, M. Kanatzidis, E. Simhon, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1874; P. A. W. Dean, J. J. Vital, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3722; I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6285.
- [92] J. W. McDonald, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1734.
- [93] Trinh-Toan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2654.
- [94] A. Haas, H. J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1045; A. Blecher, M. Dräger, B. Mathiasch, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1361; H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1175; J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2063.