

rungstheoretischen Analyse<sup>[1,5]</sup> deuten lassen (vgl. Abb. 1). Beispielhaft seien hier die Orbitale  $1a_{1g}$  von  $[\text{Au}_6]^{2+}$  und  $2a_{1g}$  von  $[\text{Au}_6\text{C}]^{2+}$  genannt, die zwar weitgehend nicht-bindend bezüglich der Au-Au-Wechselwirkung sind, in die jedoch energetisch höher liegende Orbitale des jeweiligen Ausgangsclusters durch Vermittlung der Wechselwirkungspartner C bzw. 6L „einmischen“ können<sup>[1,1]</sup>. Da diese höher liegenden Orbitale einen stärkeren Au-6s- und einen entsprechend geringeren Au-5d-Charakter aufweisen, wird durch ihr Zuminssen die „geschlossene“ Au-5d-Schale aufgebrochen und die orbitalbedingte Voraussetzung für die aurophile Wechselwirkung geschaffen. Die Wirkung der äußeren Liganden übertrifft dabei die des zentralen Kohlenstoffatoms, was aus der pauschalen Ladungsbilanz (Tabelle 1) und dem Charakter einzelner Orbitale (Abb. 1 und Tabelle 2) ablesbar ist.

Eingegangen am 24. Mai 1989 [Z 3357]

- [1] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1542.
- [2] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 419.
- [3] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 417; *Helv. Chim. Acta 69* (1986) 1748; H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta 147* (1988) 143.
- [4] H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem. 99* (1987) 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1988) 1146.
- [5] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1544.
- [6] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 101* (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 101* (1989) 463.
- [7] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, G. L. Goodman, H. Schmidbaur, unveröffentlicht.
- [8] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163.
- [9] P. Pykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563.
- [10] R. Arriata-Perez, G. L. Malli, *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) 143.
- [11] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem. 17* (1978) 2187; Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *ibid. 24* (1985) 749; K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *ibid. 27* (1988) 2120.
- [12] D. E. Ellis, G. S. Painter, *Phys. Rev. B 2* (1970) 2887; A. Rosén, D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3039; A. Rosén, D. E. Ellis, A. Adachi, F. W. Averill, *ibid. 65* (1976) 3629.
- [13] J. P. Dahl, J. Avery (Hrsg.): *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum, New York 1984; S. B. Trickey (Hrsg.): *Adv. Quantum Chem. 20* (1989), im Druck.
- [14] Ein Cluster  $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2+}$  mit  $\text{L} = \text{PH}_3$  wird derzeit berechnet; allerdings ist der Aufwand hier wegen der reduzierten Symmetrie (maximal  $D_{3d}$ ) höher. Wir werden über diese Ergebnisse an anderer Stelle berichten.
- [15] T. A. Albright, J. K. Burdett, W. M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.

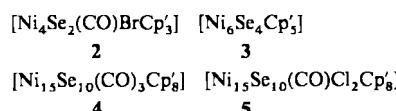
### Neue Nickelcluster mit Se und Cp' als Liganden: $[\text{Ni}_4\text{Se}_2(\text{CO})\text{BrCp}'_3]$ , $[\text{Ni}_6\text{Se}_4\text{Cp}'_5]$ , $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{10}(\text{CO})_3\text{Cp}'_8]$ und $[\text{Ni}_{15}\text{Se}_{10}(\text{CO})\text{Cl}_2\text{Cp}'_8]$ \*\*

Von Dieter Fenske\* und Achim Hollnagel

Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden, die Allyl-, Cyclopentadienyl- und Phosphanliganden enthalten, reagieren mit Silylderivaten der Elemente P, As, S, Se und Te zu metallreichen Clusterkomplexen<sup>[1,2]</sup>. Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Strukturen der gebildeten Verbindungen vom Lösungsmittel und den an das Übergangsmetallatom gebundenen Liganden beeinflußt wer-

den. Beispielsweise erhält man aus  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  Gemische von Clustern mit 2, 4, 6, 8, 9, 12, 15 und 34 Nickelatomen. Dagegen entstehen bei der Umsetzung von  $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  ( $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$ ) mit dem gleichen Selenreagens nur vierkernige Komplexe wie  $[\text{Ni}_4\text{Se}_2\text{Cp}_4]$  1 und  $[\text{Ni}_4\text{Se}_2\text{Cp}_4(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[3]</sup>.

Setzt man nun das bei der Reaktion von  $[\text{NiCp}'(\text{CO})_2]$  ( $\text{Cp}' = \text{Methylcyclopentadienyl}$ ) mit  $\text{Br}_2$  vermutlich gebildete  $[\text{NiCp}'(\text{CO})\text{Br}]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in Diethylether um, so entwickelt sich CO, und ein feinkristalliner schwarzer Niederschlag von 2, 3 und 4 fällt aus<sup>[4]</sup>. Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches isoliert man nach mehreren Tagen schwarze Kristalle dieser Verbindungen. Führt man die Reaktion in Gegenwart von festem  $\text{NiCl}_2$  durch, entsteht zusätzlich 5. 2–5 lösen sich nur wenig in THF, Aceton und Dichlormethan, können aber nicht unzersetzt aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.



Die IR-Spektren von 2–5 sind bis auf die in 2, 4 und 5 beobachtbaren Banden der CO-Streckschwingung [2:  $\tilde{\nu} = 2004 \text{ cm}^{-1}$ ; 4: 1992, 1975(sh); 5: 2001 (in KBr)] nahezu identisch. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der diamagnetischen Verbindungen 2, 4 und 5 zeigen die für  $\text{Cp}'$ -Liganden charakteristischen Signale.

Zur Klärung der Molekülstrukturen fertigten wir von 2–5 Röntgenstrukturanalysen an<sup>[5]</sup>. Danach ist 2 (Abb. 1) ein

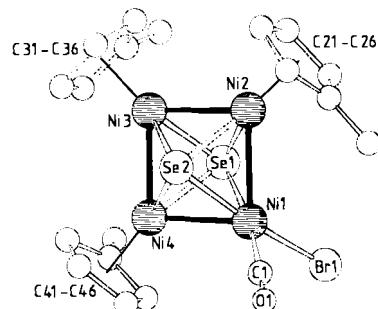


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Ni1-Ni2}$  263.1(2),  $\text{Ni1-Ni4}$  259.7(2),  $\text{Ni2-Ni3}$  255.1(2),  $\text{Ni3-Ni4}$  252.8(2),  $\mu_4\text{-Se-Ni}$  235.0–239.1(2),  $\text{Ni1-Br1}$  237.2(2),  $\text{Se1-Br1}$  301.3(2),  $\text{Ni1-C1}$  192.4(1.7),  $\text{Ni-C(Cp')}$  210.5–216.1(1.2);  $\text{Ni-Ni-Ni}$  87.6–91.4(1),  $\text{Ni-Se-Ni}$  64.9–67.6 bzw. 100.4–101.3(1),  $\text{Se2-Ni1-Br1}$  171.8(1),  $\text{Se1-Ni1-Br1}$  94.0(1),  $\text{Se1-Ni1-C1}$  171.3(4),  $\text{Se2-Ni1-C1}$  96.6(4),  $\text{C1-Ni1-Br1}$  91.3(4).

quadratisch-planarer  $\text{Ni}_4$ -Cluster, in dem  $\text{Ni}2$ ,  $\text{Ni}3$  und  $\text{Ni}4$  jeweils an einen  $\eta^5\text{-Cp}'$ -Ring gebunden sind und  $\text{Ni}1$  von einem  $\text{Br}^-$ - und einem CO-Liganden koordiniert wird. Das  $\text{Ni}_4$ -Quadrat wird zusätzlich von zwei  $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden überbrückt. Geht man davon aus, daß in 2  $\text{Se}^{2-}$ -,  $\text{Cp}'^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Liganden vorliegen, erhält Ni die formale Oxidationszahl +2.

Im Gegensatz zum 68e-Cluster  $[\text{Ni}_4\text{Se}_2\text{Cp}_4]$  1 (Ni-Ni 257–258 pm) enthält der 66e-Cluster 2 (Ni-Ni 252.8–263.1 pm) nur zwei Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde. 2 muß als reaktive Zwischenstufe beim Aufbau größerer Cluster angesehen werden. Setzt man beispielsweise 2 in THF mit  $[\text{NiCp}'(\text{CO})\text{Br}]$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  um, entsteht durch Reaktion an  $\text{Ni}1$  der sechs-kernige Cluster 3 (Abb. 2).

Auch 3 enthält einen ebenen  $\text{Ni}_4$ -Ring, der von zwei  $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden überbrückt wird. Dieser  $\text{Ni}_4$ -Ring wird durch zwei  $\mu_3\text{-Se}$ -Liganden (Se3, Se4) mit einer  $\text{Ni}_2$ -Hantel verbunden.

\* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Hollnagel  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

\*\*  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$ . – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

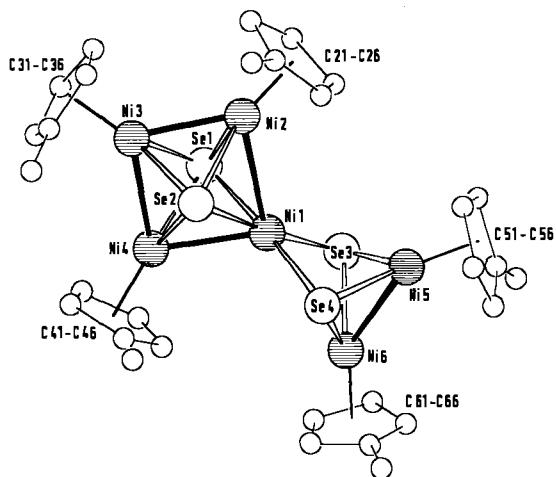


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] (Ungenauigkeit  $\pm 0.3$  pm bzw.  $\pm 0.1^\circ$ ): Ni1–Ni2 262.9, Ni2–Ni3 251.4, Ni3–Ni4 250.2, Ni1–Ni4 261.3, Ni1–Ni5 319.4, Ni1–Ni6 319.3, Ni5–Ni6 253.1, Se1–Ni(1–4) 236.8–238.2, Se2–Ni(1–4) 234.1–238.0, Se3–Ni(1,5,6) 227.1–230.7, Se4–Ni(1,5,6) 229.4–232.3, Se1–Se2 304.6, Se3–Se4 302.0; Ni-Ni-Ni im Ni<sub>4</sub>-Ring 88.1–93.1, Ni- $\mu_4$ -Se-Ni 63.6–67.3 bzw. 99.2–100.2, Ni- $\mu_3$ -Se-Ni 66.5–88.5.

Mit Ausnahme des planar von vier Se-Atomen koordinierten Ni1 sind alle Ni-Atome an einen  $\eta^5$ -Cp'-Liganden gebunden. Dabei sind die Ni- $\mu_3$ -Se-Bindungen mit 227.1–232.3 pm signifikant kürzer als die Ni- $\mu_4$ -Se-Bindungen (234.1–238.2 pm). Die Ni-Ni-Abstände im Vierring von 3 sind mit denen von 2 vergleichbar. Ebenso wie diese liegt der Abstand Ni5–Ni6 (253.1 pm) in einem Bereich, der auch bei anderen Ni-Clustern gefunden wurde<sup>[1, 6, 9, 11]</sup>. Geht man davon aus, daß in 3 fünf Ni-Ni-Einfachbindungen vorliegen, enthält der paramagnetische 101e-Cluster drei Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde.

In 2 und 3 liegt der Abstand zwischen den  $\mu_4$ - bzw.  $\mu_3$ -Se-Liganden (301.3–304.6 pm) deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand, den man in Se<sub>n</sub> bzw. Se<sub>8</sub><sup>2-</sup> gefunden hat<sup>[7]</sup> – möglicherweise besteht eine schwache Wechselwirkung zwischen den Se-Liganden, wie sie auch schon für die  $\mu_4$ -E-Liganden in [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu_4$ -E)<sub>2</sub>] (E = S, Te) diskutiert wurde<sup>[8]</sup>.

Die Molekülstrukturen von 4 und 5 sind praktisch identisch: In 4 sind drei Ni-Atome (Ni10, Ni13, Ni15) an CO-Liganden gebunden, und in 5 werden dieser Liganden (C1-O1 und C2-O2) durch Cl1 und Cl2 ersetzt. Die in Abbildung 3 wiedergegebenen Strukturen von 4 und 5 zeigen, daß ein bisher unbekanntes Clusterkondensationsprinzip vorliegt. Danach besteht 4 aus einer zentralen quadratischen Ni<sub>5</sub>-Pyramide (Ni9, Ni11, Ni12, Ni14, Ni15), in der die Ni-Ni-Abstände in der Ni<sub>4</sub>-Basis [4: 282–294.8; 5: 278.9–289.9 pm] deutlich größer sind als die Abstände zur Pyramiden spitze Ni15 [4: 271.8–273.5; 5: 270.3–273.9 pm]. An den Ni<sub>5</sub>-Cluster sind acht weitere Ni-Atome gebunden (Ni2–4, Ni6–8, Ni10, Ni13), deren Abstände voneinander 252.3–268.3 pm betragen. Durch die an Ni10 und Ni13 gebundenen Atome Ni1 bzw. Ni5 (Ni-Ni: 259.0–261.5 pm) wird das Clustergerüst vervollständigt. An die peripheren Ni-Atome 1–8 von 4 und 5 sind acht  $\eta^5$ Cp'-Gruppen gebunden, und alle Flächen des Ni<sub>15</sub>-Polyeders werden von Se-Liganden bedeckt, die entweder als  $\mu_4$ -(Se2, Se3, Se5, Se7, Se8, Se10) oder als  $\mu_5$ -Se-Liganden (Se1, Se4, Se6, Se9) fungieren. Die Ni-Se-Abstände in 4 und 5 entsprechen den Werten, die wir bereits in anderen Clusterkomplexen gefunden haben (Ni- $\mu_4$ -Se: 227.7–248.6, Ni- $\mu_5$ -Se: 233.1–257.8 pm)<sup>[9]</sup>. Die ungewöhnliche  $\mu_5$ -Koordination von Se-Atomen wie in 4 und 5 haben wir erst kürzlich im Komplex-Ion [Co<sub>8</sub>Se<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> beobachtet<sup>[10]</sup>.

In einer anderen Betrachtungsweise könnte man die Struktur des Ni<sub>15</sub>-Clusters als aus vier Ni<sub>3</sub>-Dreiecken zusammengebaut beschreiben (Ni1, Ni2, Ni8; Ni9–Ni11; Ni12–Ni14 und Ni4–Ni6). Dabei sind die Ni-Ni-Abstände in den äußeren Ringen (Ni1, Ni2, Ni8 und Ni4–Ni6) mit 368–378 pm sehr lang und in den inneren Ringen (Ni9–Ni11; Ni12–Ni14) mit 258.5–283.0 pm im Bereich von Ni-Ni-Bindungen. Durch die Atome Ni3, Ni7 und Ni15 wird das Clustergerüst vervollständigt.

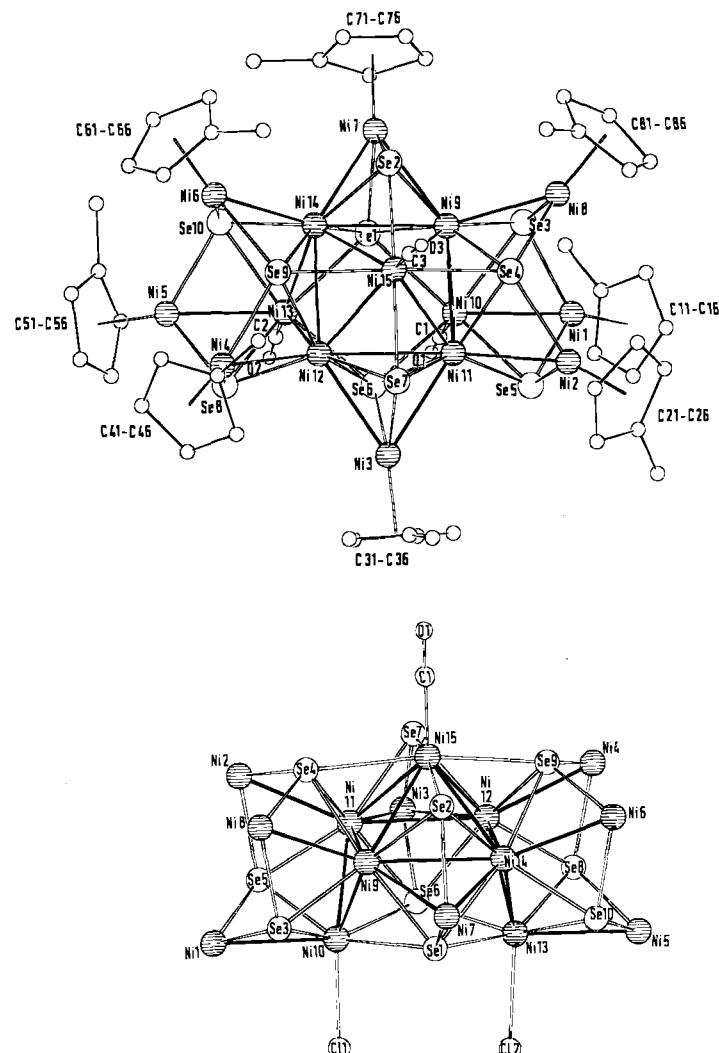


Abb. 3. Oben: Struktur von 4 im Kristall. Die Bindungslängen und -winkel in 5 unterscheiden sich von denen in 4 um maximal  $\pm 4$  pm bzw.  $\pm 2^\circ$ . Unten: Struktur von 5 im Kristall (ohne Cp'-Gruppen). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] in 4 (Ungenauigkeit  $\pm 0.2$  pm bzw.  $\pm 0.1^\circ$ ): Ni1–Ni10 259.6, Ni2–Ni11 259.6, Ni3–Ni 261.3–265.9, Ni4–Ni12 252.3, Ni5–Ni13 259.0, Ni6–Ni14 257.2, Ni7–Ni 265.9–268.3, Ni8–Ni9 254.5, Ni9–Ni11 282.0, Ni11–Ni12 294.8, Ni12–Ni14 283.0, Ni9–Ni14 291.1, Ni15–Ni 271.8–273.5, Ni9–Ni10 259.5, Ni10–Ni11 259.0, Ni12–Ni13 258.5, Ni13–Ni14 259.0,  $\mu_4$ -Se-Ni 228.3–248.6,  $\mu_5$ -Se-Ni 232.7–258.2, Ni-C(Carbonyl) 180–184(1), C–O: 108–113(2); Winkel im Viereck Ni9, Ni11, Ni12, Ni14 89.2–91.0, Ni15–Ni 62.3–64.7. Winkel im Dreieck Ni7, Ni9, Ni14 56.6–66.0. Winkel im Dreieck Ni12, Ni13, Ni14 56.9–66.3. Winkel im Dreieck Ni3, Ni11, Ni12 55.3–66.3, Ni-( $\mu_4$ -Se)-Ni an Se2 und Se7 67.8–76.7 bzw. 125.5–126.4, an Se3, Se5, Se8 und Se10 64.9–68.5 bzw. 107.0–119.2, Ni-( $\mu_5$ -Se)-Ni an Se1 und Se6 63.5–95.9 bzw. 117.0–126.7, an Se4 und Se9 63.5–106.8 bzw. 120.7–125.3.

Geht man davon aus, daß in 4 und 5 Se<sup>2-</sup>, Cp<sup>2-</sup>- und in 5 Cl<sup>-</sup>-Liganden vorliegen, erhalten die Ni<sub>15</sub>-Cluster in 4 bzw. 5 die formale Ladung +28 bzw. +30. Unter der Voraussetzung, daß die in Abbildung 3 wiedergegebenen Ni-Ni-Bindungen Einfachbindungen sind, muß es überraschen, daß die nach der 18-Elektronenregel vorausgesagte Valenzelek-

tronenkonzentration von 226e in **4** (236e) und **5** (234e) relativ gut erfüllt wird. Die 18-Elektronenregel wird für **5** sogar streng erfüllt, wenn die langen Ni-Ni-Abstände im zentralen  $\text{Ni}_4$ -Ring (282–294 pm) als nichtbindende Kontakte interpretiert werden.

Über die Synthese von mehrkernigen Nickelkomplexen mit Cp-Liganden wurde auch schon von anderen Autoren berichtet. Beispiele für derartige Verbindungen sind  $[\text{Ni}_6\text{Cp}_6]^{n\oplus}$  ( $n = 0, +1$ ),  $[\text{Ni}_5\text{Cp}_3\text{S}_4]$  und  $[\text{Ni}_3\text{Cp}_3\text{S}_2]^{11}$ . Die zur Zeit laufenden Arbeiten machen aber deutlich, daß eine gezielte Variation der Cp-Liganden zu metallreicherem Clusterverbindungen mit neuartigen Strukturen führen kann.

### Arbeitsvorschrift

2.2 g (6.63 mmol)  $[\text{NiCp}'(\text{CO})]$ , werden in 35 mL Diethylether gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 0.34 mL (6.60 mmol)  $\text{Br}_2$  versetzt. Nach 30 min tropft man eine Lösung von 1.41 mL (6.60 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 mL Diethylether zu. Dabei bildet sich CO; gleichzeitig fällt ein kristalliner schwarzer Niederschlag aus, der aus einem Gemisch aus **2**, **3** und **4** besteht. Nach 24 h Reaktionszeit filtriert man den Rückstand ab. Im Filtrat kristallisiert nach mehreren Tagen ein Gemisch aus **2** (schwarze Nadeln), **3** (schwarze Sechsecke) und **4** (schwarze Rhomben) aus. Fügt man die oben beschriebene Umsetzung in Gegenwart von 0.2 g festem  $\text{NiCl}_2$  durch, entsteht zusätzlich **5** (schwarze Säulen). Ausbeuten: 30% **2**, 20% **3**, 20% **4**, 30% **5**.

Eingegangen am 26. Mai 1989 [Z 3360]

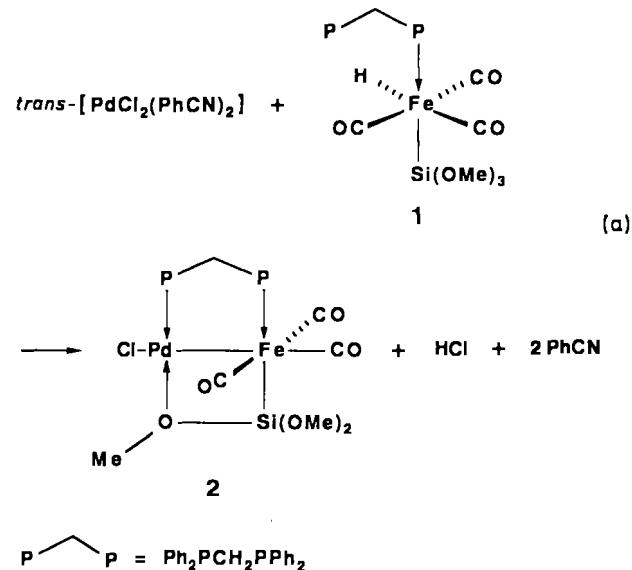
- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenn, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1277.
- [2] P. G. Maué, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **B** **43** (1988) 1213; *ibid.*, im Druck; D. Fenske, P. G. Maué, K. Merzweiler, *ibid.* **B** **42** (1987) 928.
- [3] D. Fenske, A. Hollnagel, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 965.
- [4] W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97; E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1725.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: Stoer-Stadi-IV-Diffraktometer  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung: Pattersonmethode, alle Atome anisotrop verfeinert. – **2**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrNi}_4\text{OSe}_2$ ; Gitterkonstanten (190 K):  $a = 941.6(5)$ ,  $b = 951.7(6)$ ,  $c = 1368.1(11)$  pm,  $\alpha = 97.13(4)$ ,  $\beta = 100.72(3)$ ,  $\gamma = 112.81(4)^\circ$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 85.6 \text{ cm}^{-1}$ ; Datensammlung und Verfeinerung:  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ , 4073 Reflexe, davon 2584 mit  $J > 2\sigma(J)$ , 244 Parameter ohne H-Atome;  $R_1 = 0.060$ ,  $R_2 = 0.064$ . – **3**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{Ni}_6\text{Se}_4$ ; Gitterkonstanten (190 K):  $a = 1336.4(5)$ ,  $b = 1931.1(9)$ ,  $c = 1399.6(6)$  pm,  $\beta = 115.08(3)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 44.73 \text{ cm}^{-1}$ ; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 54^\circ$ , 7666 Reflexe, davon 5235 mit  $J > 2\sigma(J)$ ,  $\text{Cp}'$ -Ringe fehlgeordnet, 384 Parameter ohne H-Atome;  $R_1 = 0.086$ ,  $R_2 = 0.084$ . – **4**:  $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{Ni}_{15}\text{O}_3\text{Se}_{10}$ ; Gitterkonstanten (190 K):  $a = 1108.9(7)$ ,  $b = 1948.7(12)$ ,  $c = 2927.1(14)$  pm,  $\beta = 90.41(4)^\circ$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 100.98 \text{ cm}^{-1}$ ; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 52^\circ$ , 13531 Reflexe, davon 10860 mit  $J > 2\sigma(J)$ , 713 Parameter ohne H-Atome;  $R_1 = 0.056$ ,  $R_2 = 0.062$ . – **5**:  $\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Ni}_{15}\text{OSe}_{10}$ , **5** kristallisiert mit 1 mol Diethylether/Formeleinheit; Gitterkonstanten (190 K):  $a = 1062.8(5)$ ,  $b = 1408.2(6)$ ,  $c = 2387.0(11)$  pm,  $\alpha = 99.40(3)$ ,  $\beta = 98.17(4)$ ,  $\gamma = 102.85(4)^\circ$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 95.3 \text{ cm}^{-1}$ ; Datensammlung und Verfeinerung: Profilanalyse,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 54^\circ$ , 15560 Reflexe, davon 11715 mit  $J > 2\sigma(J)$ , 715 Parameter ohne H-Atome;  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.064$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53965, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martino, J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 2616; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, Inorg. Chem. **22** (1983) 3802.
- [7] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, J. Chem. Phys. **46** (1967) 586; R. K. MacMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **10** (1971) 1749.
- [8] R. C. Ryan, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 6904; C. H. Wei, L. F. Dahl, Cryst. Struct. Commun. **4** (1975) 583.
- [9] D. Fenske, J. Ohmer, Angew. Chem. **99** (1987) 155; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 148.
- [10] D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, Z. Naturforsch. **B** **42** (1987) 803.
- [11] M. S. Paquette, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, Angew. Chem. **81** (1969) 152; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8** (1969) 144; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 3272.

### Komplexe mit einer $\eta^2$ - $\mu_2$ -SiO-Brücke; Struktur des Zweikernkomplexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2\text{OMe}\}(\mu\text{-dppm})\text{PdCl}](\text{Fe-Pd})^{**}$

Von Pierre Braunstein\*, Michael Knorr,  
Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Die noch relativ wenigen Molekülcluster mit Eisen-Palladium-Bindungen<sup>[1]</sup> konnten erfolgreich als Vorstufen für Heterogenkatalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ -Trägern, insbesondere für die mit hoher Selektivität verlaufenden reduktiven Carbonylierungen<sup>[2]</sup>, verwendet werden. Daher ist die Synthese und das Studium der Eigenschaften weiterer derartiger Verbindungen von großem Interesse. Daneben stoßen auch Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen auf ein wiedererwachtes Interesse<sup>[3]</sup>. Um diese beiden Entwicklungen zu kombinieren, haben wir versucht, Pd-Fe-Si-Systeme zu synthetisieren. Wir berichten hier über die ersten Komplexe mit einem Siloxy-Liganden als  $\eta^2$ - $\mu_2$ -SiO-Brücke zwischen zwei Metallzentren, d. h. über Komplexe mit einem neuartigen viergliedrigen MM'SiO-Metallacyclus als Strukturelement.

Wir hofften, daß bei der Reaktion des *mer*-Hydridokomplexes **1**<sup>[4]</sup> mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  in Toluol durch HCl-Eliminierung und dppm-unterstützte Bildung einer Metall-Metall-Bindung (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) ein Pd-Fe-Zweikernkomplex entstehen würde [Gl. (a)]. Die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **2** ergab zusätzlich das



Vorliegen eines bislang unbekannten  $\eta^2$ - $\mu_2$ -Siloxo-Brückenliganden (Abb. 1).

In **2** ist das Fe-Atom oktaedrisch umgeben, und die *trans*-P-Fe-Si-Anordnung der Ausgangsverbindung **1** blieb erhalten. Durch die Koordination des Sauerstoffatoms einer der Si-OMe-Gruppen resultiert für das Pd-Atom eine quadratisch-planare Koordinationssphäre (das Atom O(4) weicht

[\*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. Knorr  
Laboratoire de Chimie de Coordination UA 416 CNRS  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica  
Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR  
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS (Paris), CNR (Rom), von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract Nr. ST2J-0347-C) und der DFG (M. K.) gefördert.