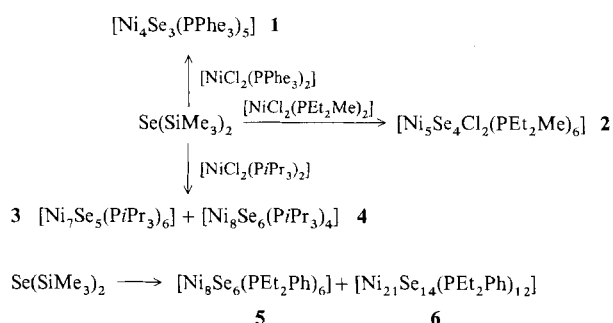


- [4] E.-U. Würthwein, J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 843.
- [5] a) J. Mani, S. Schüttel, Cong Zhang, P. Bigler, C. Müller, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 487; b) Cong Zhang, D. Bourgin, R. Keese, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3059.
- [6] a) P. A. Grieco, E. B. Brandes, S. McCann, J. D. Clark, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5851; b) P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Tagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5488.
- [7] W. A. Smits, S. M. Buhanjuk, S. O. Simonyan, A. S. Shashkov, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovsky, R. Caple, A. S. Gybin, L. G. Anderson, J. A. Whiteford, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2105.
- [8] a) W. G. Dauben, D. M. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 711; b) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1467.
- [9] E. Piers, B. Abeysekera, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 1114.
- [10] Die Synthese wurde analog einer anderen (M. Thommen, P. Gerber, R. Keese, *Chimia* **1991**, 45, 21) durchgeführt und ergab 48% **10** sowie 4.8% **11**.
- [11] Die spektroskopischen Daten (NMR, IR, MS) und Elementaranalysen der neuen Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.
- [12] Für zwei weitere intramolekulare Beispiele siehe [7]. Die *endo*-seitige [2 + 2]-Cycloaddition bei einem Bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-on gelingt auch intermolekular: D. Bourgin, *Dissertation*, Universität Bern, **1991**.
- [13] MNDO-Ergebnisse: W. Luef, R. Keese, unveröffentlicht.

Neue Zwischenstufen bei der Synthese großer Nickelcluster**

Von Dieter Fenske*, Harald Krautscheid und Michael Müller

Phosphankomplexe der Halogenide elektronenreicher Übergangsmetalle reagieren in organischen Lösungsmitteln mit Silylderivaten der Elemente P, As, Sb, S, Se und Te unter Abspaltung von SiMe_3Hal zu metallreichen Clustern^[1]. So konnten z.B. bei der Umsetzung von $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ Nickelcluster mit 3 bis 34 Nickelatomen isoliert werden^[1, 2]. Bei diesen Reaktionen entstehen immer Gemische von Clusterkomplexen, wobei die Strukturen vom Lösungsmittel, dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte und den Eigenschaften der tertiären Phosphane beeinflusst werden. Um diesen Einfluß zu prüfen, haben wir $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ $\text{R} = i\text{Pr}$, Phe ($\text{Phe} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$), Et ; $\text{R}' = i\text{Pr}$, Me , Ph) in THF umgesetzt^[3]. Dabei konnten wir neben bereits beschriebenen Clusterkomplexen die Verbindungen **1–6** isolieren und durch Kristallstrukturanalyse charakterisieren^[4, 5].



Die Clusterkomplexe **1–6** bilden schwarze Kristalle, deren IR- und NMR-Spektren wenig aussagekräftig sind. Verfolgt man den Ablauf der Clusterbildung ³¹P-NMR-spektroskopisch, so stellt man fest, daß a) die Reaktionen erst nach 15–20 Tagen abgeschlossen sind, b) als Nebenprodukt

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Krautscheid, Dipl.-Chem. M. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe

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

immer das Phosphanselenid $\text{R}_2\text{R}'\text{PSe}$ entsteht und c) in der Reaktionslösung neben anderen Verbindungen immer Komplexe der Formel $[\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{X}_2(\text{PR}_2\text{R}')_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, SeSiMe_3) **7** gebildet werden^[6]. **7** enthält einen von μ_3 -Se-Liganden überbrückten Ni_3 -Cluster, in dem an die Ni-Zentren zusätzlich noch $\text{PR}_2\text{R}'$ -Gruppen und Cl^- - oder SeSiMe_3 -Liganden gebunden sind. Möglicherweise ist **7** eine wichtige Zwischenstufe bei der Synthese metallreicher Cluster. So kann man die Bildung von **1** und **2** als Folge einer Reaktion von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ und $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ bzw. $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2]$ an den reaktiven Ni-X-Bindungen von **7** verstehen.

Abbildung 1 zeigt oben die Clusterstruktur von **1**. Danach liegt ein stark verzerrtes Ni_4 -Tetraeder vor (Ni-Ni : 239.3–288.9 pm), in dem als Folge der sterischen Abschirmung durch die PPh_3 -Liganden nur zwei (von vier) Tetraederflächen von μ_3 -Se (Se1 , Se2) bedeckt werden können. Zusätzlich wirkt Se3 als μ_2 -Brücke. Durch die an Ni koordinierten Phosphane erhalten nur Ni3 und Ni4 eine ähnliche chemische Umgebung, Ni2 ist trigonal-planar an P2 , Se1 und Se2 gebunden, und Ni1 ist tetraedrisch koordiniert. **1** erfüllt mit 60 Valenzelektronen (VE) die 18e-Regel für Cluster mit Tetraederstruktur. Im Widerspruch dazu ist der Ni_4 -Cluster jedoch sehr stark verzerrt.

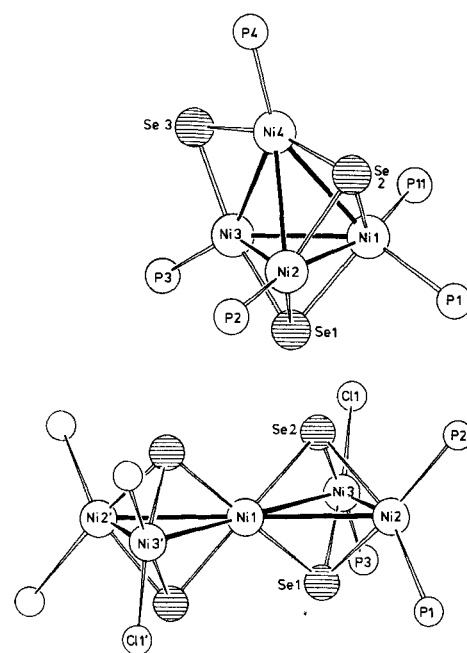


Abb. 1. Molekülstrukturen von **1** (oben) und **2** (unten) im Kristall (ohne C-Atome). Wichtigste Abstände (± 0.3 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): **1**: Ni1-Ni2 239.3, Ni1-Ni3 283.3, Ni1-Ni4 279.5, Ni2-Ni3 288.9, Ni2-Ni4 288.3, Ni3-Ni4 265.8 (μ_3 -Se)-Ni 223.0–238.6, (μ_2 -Se)-Ni 221.9–223.4; Ni3-Se3-Ni4 73.3, $\text{Ni}-(\mu_3\text{-Se})$ -Ni 61.4–79.2, Ni-Ni-Ni 49.4–67.0. **2**: Ni1-Ni2 294.2, Ni1-Ni3 322.8, Ni2-Ni3 298.3, (μ_3 -Se)-Ni 229.2–234.5, Ni3-Cl1 223.3; Ni-Se-Ni 78.5–89.2, Ni2-Ni1-Ni3 57.6, Ni1-Ni3-Ni2 56.4, Ni1-Ni2-Ni3 66.0, Ni2-Ni1-Ni2' 180.0, Ni2-Ni1-Ni3' 122.4.

2 (Abb. 1, unten) besteht aus einem ebenen spirocyclischen Ni_5 -Cluster mit $\bar{1}$ -Symmetrie, der durch Eckenverknüpfung von zwei Ni_3 -Einheiten gebildet wird und dessen Ni_3 -Flächen von jeweils zwei μ_3 -Se-Liganden verbrückt werden. Der strukturelle Zusammenhang mit **7** wird dadurch deutlich, daß auch in **2** ein Ni-Atom (Ni2) an zwei PEt_2Me -Liganden und Ni3 an einen Cl^- - und einen PEt_2Me -Liganden gebunden sind. Dadurch erhalten alle Ni-Atome eine schwach verzerrte planar-quadratische Koordination. Die Struktur von **2** ähnelt den Strukturen von $[\text{Pd}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{NiPd}_4\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$ ^[7]. Erst kürzlich berichte-

ten Kubiak et al. über einen spirocyclischen HgNi_4 -Clusterkomplex^[7]. Bei den Ni-Ni-Abständen in **2** (294.2–322.8 pm) kann man nicht mehr von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen ausgehen, die bei einer formalen Aufteilung der in **2** enthaltenen 80 VE über 16 VE pro Ni-Zentrum verfügen.

Abbildung 2 gibt die Struktur von **3** wieder, die durch eine Spiegelebene durch die Atome Se1, Se2, Se4, Ni1, Ni2 und Ni5 charakterisiert ist. Die Clusterstruktur kann man mit zwei spitzenverknüpften Tetraedern beschreiben. In Übereinstimmung mit dem Clusterkondensationskonzept besitzt dieser (bislang unbekannte) Clustertyp 102 VE^[15]. Im Tetraeder aus Ni1, Ni3, Ni3' und Ni5 haben diese Atome Abstände von 258.3–280 pm. Dabei treten die kürzeren Bindungen zu Ni5 auf, das an die Ni-Atome des zweiten Tetraeders (Ni2, Ni4 und Ni4') über sehr kurze Abstände gebunden ist (233–234 pm). Vergleichbar kurze Ni-Ni-Bindungen wurden bisher nur in zweikernigen Komplexen wie $[\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{X}_2]$ (X = MeCN, Ph_2C_2 , CO) gefunden^[8]. Dagegen sind die Abstände zwischen Ni2, Ni4 und Ni4' mit 330 pm außerhalb des Bereiches, den man für Ni-Ni-Bindungen diskutiert.

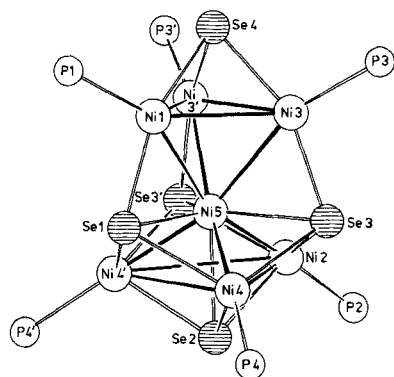


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne C-Atome). Wichtigste Abstände (± 0.3 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): Ni1–Ni3 274.4, Ni1–Ni5 258.3, Ni2–Ni5 233.0, Ni3–Ni5 259.4, Ni3–Ni3' 280.0, Ni4–Ni5 234.0, Se4–Ni 227.1 und 228.1 (μ_4 -Se)–Ni 227.4–251.2, Ni–P 214.3–218.9; Ni1–Se4–Ni3 74.1, Ni2–Se2–Ni5 56.9, Ni2–Se2–Ni4 95.1, Ni2–Se3–Ni4 88.9, Ni3–Se3–Ni4 105.0, Ni2–Ni5–Ni4 96.3, Ni2–Ni5–Ni3 96.5, Ni1–Ni5–Ni2 156.4, Ni1–Ni5–Ni3 64.0, Ni1–Ni3–Ni5 57.8, Ni3–Ni1–Ni5 58.2.

Die Polyederflächen des Bitetraeders werden von einem μ_3 -Se4 und μ_4 -Se (Se1, Se2, Se3, Se3')-Liganden bedeckt. Offensichtlich besteht zwischen den Strukturen von **3**, **7** und **1** ein topologischer Zusammenhang. **3** hat einen deutlich erkennbaren Bezug zu früher isolierten Verbindungen, z.B. zu $[\text{Ni}_8\text{S}_5(\text{PPh}_3)_7]$, das zwei kantenverknüpfte Ni_5 -Bipyramiden enthält, und zu $[\text{Ni}_9\text{E}_9(\text{PPh}_3)_6]$ (E = S, Se), das aus einem Ni_9 -Cluster besteht, der aus zwei flächenverknüpften Ni_6 -Oktaedern gebildet wird^[11, 9]. Vermutlich handelt es sich bei **3** um eine Zwischenstufe auf dem Weg zu Clustern mit *trans*-flächenverknüpften Oktaedern der Formel $[\text{Ni}_{3n+3}\text{E}_{3n+3}(\text{PR}_3)_6]$.

Die Synthese von **4** (Abb. 3, oben) macht deutlich, daß unter gleichen Bedingungen offenbar auch andere Clusterstrukturen gebildet werden können. **4** besteht aus einem zentralen, nahezu regelmäßigen Tetraeder (gestrichelt), das aus den Atomen Ni5–Ni8 besteht, an dessen Tetraederflächen vier weitere Ni-Atome (Ni1–Ni4) gebunden sind. Dabei sind die Ni-Ni-Bindungen im inneren Tetraeder mit 281.1–284.6 pm deutlich größer als die Bindungen zu den peripheren Ni-Atomen (247.6–250.1 pm). In einer alternativen Betrachtungsweise erkennt man in den acht Ni-Zentren die Eckpunkte eines Kubus, der als Folge starker Wechselwir-

kungen über die Flächendiagonalen zu einem aus unregelmäßigen Dreiecken bestehenden Dodekaeder verzerrt worden ist. Diese Verzerrung ist eine Folge der unterschiedlichen Koordination der Ni-Atome.

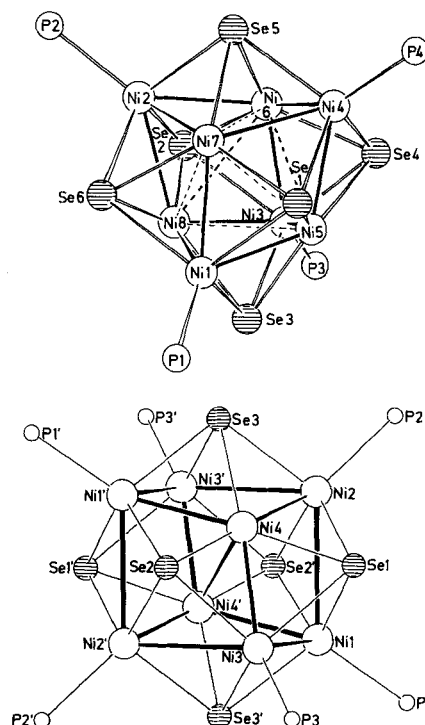


Abb. 3. Molekülstrukturen von **4** (oben) und **5** (unten) im Kristall (ohne C-Atome). Wichtigste Abstände (± 0.4 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): **4**: Ni–Ni 247.6–250.1 und 281.1–284.6, Ni–Se 227.5–230.1 und 242.2–245.6, Ni–P 218.7–220.0; Ni1–Se1–Ni5 63.7, Ni1–Se1–Ni4 110.9, Ni5–Se1–Ni7 76.6, Ni5–Ni1–Ni7 69.4, Ni1–Ni5–Ni3 107.8, Ni1–Ni5–Ni7 55.1, Ni1–Ni5–Ni6 104.0, Ni6–Ni5–Ni7 60.3; **5**: Ni–Ni4 238.3, Ni4–Ni4' 266.7, Ni1–Ni2 277.9, Ni1–Ni3 274.7, Ni2–Ni3' 273.5, (μ_4 -Se)–Ni 225.3–226.3 und 239.9–247.2, Ni–P 221.0–221.6; Ni1–Ni2–Ni3' 92.4, Ni2–Ni1–Ni3 93.5, Ni2'–Ni3–Ni1 93.7, Ni4–Ni2–Ni1 73.3, Ni2–Ni4–Ni3 115.2, Ni2–Ni4–Ni1' 114.2, Ni1'–Ni4–Ni3 113.2, Ni4'–Ni4–Ni3 75.2, Ni2–Ni4–Ni4' 76.8.

Während Ni5–Ni8 an jeweils drei Se-Liganden gebunden sind, werden Ni1–Ni4 von drei Se- und einem $\text{P}(\text{Pr})_3$ -Liganden koordiniert. Offensichtlich hat die unterschiedliche Koordination der Ni-Atome ihre Ursache in dem großen sterischen Anspruch der $\text{P}(\text{Pr})_3$ -Gruppen^[10]. Dies wird im Kalottenmodell der Struktur von **4** deutlich, da die an Ni5–Ni8 vorhandenen Koordinationslücken von den *i*Pr-Gruppen so wirkungsvoll abgeschirmt werden, daß eine weitere Koordination von Liganden nicht möglich ist.

4 hat 112 VE und fügt sich in eine Reihe von bekannten kubischen Ni_8 -Clustern ein. Dabei beobachtet man mit zunehmender Abweichung von der zu erwartenden Valenzelektronenzahl (120 VE) Verkürzungen der Ni-Ni-Bindungen und eine Verzerrung des Ni_8 -Würfels^[11]. Als Maß für die Verzerrung kann das Verhältnis (v) der Flächendiagonale zur Kantenlänge des Würfels dienen. In Clustern mit 120 VE, z.B. in $[\text{Ni}_8\text{S}_6(\text{PPh}_3)_8]$ oder $[\text{Ni}_8\text{Se}_6(\text{PnBu}_3)_8]$, findet man regelmäßige Ni_8 -Kuben (Ni–Ni: 270 pm) mit $v = 1.41$ ^[11]. Dagegen beträgt v im 112 VE enthaltenen $[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_4]$ (Ni–Ni: 251.7–254.1; Ni...Ni: 323–325 pm) 1.28, und in **4** vermindert sich dieser Wert sogar auf 1.14^[12]. Die unterschiedliche Bindungssituation der Ni-Zentren hat auch Einfluß auf die Ni-Se-Bindungslängen, die bei den Ni-Atomen mit Koordinationszahl 3 (Ni5–Ni8) mit 227.5–230.1 pm etwa 15 pm kürzer sind als die bei den Ni-Atomen mit Koordinationszahl 4 (Ni1–Ni4, 242.2–245.6 pm).

Der dirigierende Einfluß der Liganden auf die Clusterstruktur wird deutlich bei der Molekülstruktur von **5**. Ebenso wie in **4** liegt ein verzerrter Kubus ($\bar{1}$ -Symmetrie) vor, dessen Kubusflächen von μ_4 -Se-Liganden bedeckt werden. Dabei weisen sechs Ni-Atome die Koordinationszahl vier auf und sind an drei Se- und einen PEt_2Ph -Liganden gebunden (Ni1, Ni2, Ni3, Ni1', Ni2', Ni3'), und Ni4 sowie Ni4' sind nur an drei Se-Liganden gebunden. Dieses Koordinationsdefizit führt offenbar zu einer Verzerrung des Ni_8 -Kubus über die Raumdiagonale (Ni4-Ni4' 266.7 pm). Die von Ni4 ausgehenden Bindungen zu Ni1', Ni2 und Ni3 sind mit 238.3 pm deutlich kürzer als die anderen Ni-Ni-Abstände, die 266.7–277.9 pm betragen. Ebenso wie bei **4** sind auch bei **5** die Ni-Se-Bindungen zu dem Ni-Zentrum mit Koordinationszahl drei mit 225.3–226.3 pm etwa 14–21 pm kürzer als die zu den Ni-Zentren mit Koordinationszahl vier. **5** enthält 116 VE und damit vier Elektronen weniger als man für kubische Cluster erwarten sollte.

Bei der Umsetzung von $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ kann man – abhängig von der Reaktionszeit – auch noch den metallreichen Clusterkomplex **6** isolieren. Seine Struktur ($\bar{1}$ -Symmetrie) besteht aus einem zentrierten Ni_{13} -Kuboktaeder (Ni5-Ni11 und invertierte Lagen), von dem zwei Ni_4 -Flächen (Ni5-Ni8, Ni5'-Ni8') unter Bildung von zwei Kuben an Ni1-Ni4 gebunden sind (Abb. 4). Alle Ni-Ni-Abstände liegen im Bereich von 257.6–280.0 pm und entsprechen damit den Werten, die man bereits in anderen selenverbrückten Ni-Clustern gefunden hat^[1]. Das zentrale, leicht verzerrte Kuboktaeder stellt einen Ausschnitt aus einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung dar. Bisher bekannte Verbindungen, die dieses Strukturfragment enthalten, sind beispielsweise $[\text{Pt}_6\text{Ni}_{38}(\text{CO})_{48}\text{H}_2]^{4-}$, $[\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_{12}]$ und $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}]$ ^[13].

Die Struktur des Ni_{21} -Gerüsts kann als Zwischenstufe einer Reihe von „Superclustern“ angesehen werden, in denen ein zentriertes M_{13} -Kuboktaeder von n -Schalen umgeben ist, die $(10n^2 + 2)$ -Metallatome ($n \geq 2$) enthalten. Dieses von G. Schmid vorgeschlagene Prinzip wird beispielsweise

im $[\text{M}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Au}$) realisiert^[14]. In diesem Sinne sind Ni1-Ni4 und Ni1'-Ni4' als Teil einer zweiten Schale anzusehen, die maximal 42 Ni-Atome enthalten könnte.

Das Metallgerüst wird durch 14 Se-Liganden stabilisiert, die ausschließlich als μ_4 -Brücken (Ni-Se 231.0–241.9 pm) vorliegen. Zusätzlich ist die Ni-Peripherie (Ni1-Ni4, Ni9, Ni10 und invertierte Lagen) an 12 PEt_2Ph -Gruppen gebunden, die den $\text{Ni}_{21}\text{Se}_{14}$ -Kern vollständig abschirmen. **6** enthält 290 VE, das sind 16 Elektronen mehr als die 18-Regel voraussagt, wenn alle in Abbildung 4 eingezeichneten Ni-Ni-Bindungen als Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen betrachtet werden. In guter Übereinstimmung mit der Valenzelektronenzahl von **6** liefert das Clusterkondensationskonzept von D. M. P. Mingos eine Valenzelektronenzahl von 286^[15].

Eingegangen am 21. Oktober 1991 [Z 4983]

CAS-Registry-Nummern:

1, 138407-33-7; **2**, 138384-25-5; **3**, 138458-77-2; **4**, 138458-76-1; **5**, 138458-78-3; **6**, 138628-92-9; $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2]$, 138384-26-6; $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 128213-14-9; $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$, 17523-33-0; $[\text{NiCl}_2(\text{PPr}_3)_2]$, 17731-65-6; $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$, 4099-46-1.

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 706; *ibid.* **1985**, *97*, 993 bzw. **1985**, *24*, 993; D. Fenske, J. Ohmer, *ibid.* **1987**, *99*, 155 bzw. **1987**, *26*, 148.
- [3] Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthesen von **1–6**: 4 mmol $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ werden in 50 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 1 mL (4 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ wird die Lösung dunkelbraun. Nach zwei Wochen werden alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur abdestilliert. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Diethylether (**1** und **2**) oder aus Heptan (**3** bis **6**) erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Ausbeuten liegen zwischen 10–40 %.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: Stoe Stadi IV, MoK_α , empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan (Profilanalyse). – **1** 0.5 Et_2O : Gitterkonstanten (230 K): $a = 1416.0(9)$, $b = 1423.9(9)$, $c = 2816.7(14)$ pm, $\alpha = 100.08(4)$, $\beta = 95.09(4)$, $\gamma = 98.56(4)^\circ$, $V = 5491 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 17.1 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 19781 Reflexe, davon 13018 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 739 Parameter (Se, Ni, P, C anisotrop), $R_1 = 0.076$, $R_2 = 0.056$. – **2**: Gitterkonstanten (200 K): $a = 911.9(5)$, $b = 1201.0(6)$, $c = 2369.9(13)$ pm, $\beta = 107.3(4)^\circ$, $V = 2550 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 48.4 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 6367 Reflexe, davon 3677 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 215 Parameter (Se, Ni, Cl, P, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R_1 = 0.067$, $R_2 = 0.046$. – **3**: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1321.5(6)$, $b = 2221.0(11)$, $c = 1326.0(7)$ pm, $\beta = 112.0(3)^\circ$, $V = 3608 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11), $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 43.3 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; 8620 Reflexe, davon 5417 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 313 Parameter (Se, Ni, P anisotrop), $R_1 = 0.069$, $R_2 = 0.048$. – **4**: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1474.8(13)$, $b = 2019.4(12)$, $c = 2070.6(13)$ pm, $\alpha = 98.93(4)$, $\beta = 100.20(4)$, $\gamma = 106.55(3)^\circ$, $V = 5678 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 63.8 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 18936 Reflexe, davon 11754 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$; 897 Parameter (Se, Ni, P, C anisotrop), $R_1 = 0.086$, $R_2 = 0.079$. In der asymmetrischen Einheit kristallisieren zwei unabhängige, aber im Rahmen der Standardabweichungen identische Moleküle von **4**. – **5**: Gitterkonstanten (290 K): $a = 1505.6(9)$, $b = 1224.3(6)$, $c = 1985.7(10)$ pm, $\beta = 94.43(4)$, $V = 3649.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 100.35 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 8461 Reflexe, davon 5350 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$; 328 Parameter (Se, Ni, P, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.067$. – **6**: THF: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1509.9(19)$, $b = 1647.5(8)$, $c = 1809.9(19)$ pm, $\alpha = 103.44(4)$, $\beta = 96.00(4)$, $\gamma = 115.71(5)^\circ$, $V = 3845 \times 10^6 \text{ pm}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 58.02 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 15600 Reflexe, davon 11588 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, 709 Parameter (Se, Ni, P, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet), $R_1 = 0.047$, $R_2 = 0.042$.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, J. Magull, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, *45*, 127.
- [7] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, C. Oliver, S. Weisgerber, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1384; Jinkang Gong, Jean Huang, P. E. Fanwick, C. B. Kubiak, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 396.

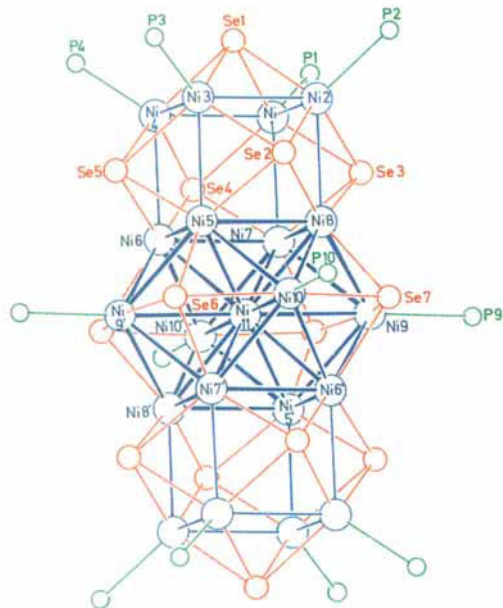


Abb. 4. Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne C-Atome). Ni: blau, Se: rot, P: grün. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Winkel ($\pm 0.1^\circ$): Im Kuboktaeder: Ni-Ni 260.6–272.4, Ni11-Ni 257.6–280.0; in den Ni_8 -Kuben: Ni1-Ni2 263.8, Ni2-Ni3 265.7, Ni3-Ni4 265.1, Ni1-Ni7 262.1, Ni2-Ni8 259.3, Ni3-Ni5 261.4, Ni4-Ni6 262.3, (μ_4 -Se) Ni 231.0–241.9, Ni-P 219.4–225.8; Ni2-Ni1-Ni7 91.1, Ni1-Ni4-Ni3 90.3, Ni6-Ni11-Ni7 61.1, Ni8'-Ni11-Ni5 62.0, Ni7-Ni11-Ni9 121.4, Ni7-Ni11-Ni9 58.5.

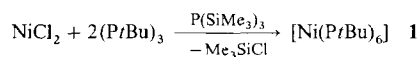
- [8] R. D. Adams, F. A. Cotton, G. A. Rusholme, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 275; O. S. Mills, B. W. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 595; A. A. Hock, O. S. Mills, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, (Hrsg.: S. Kirshner), Macmillan, New York, **1961**, S. 640.
- [9] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 706; C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 47.
- [10] C. A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [11] D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 121; J. K. Burdett, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4081; M. Müller, D. Fenske, unveröffentlicht.
- [12] D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 982.
- [13] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C35.
- [14] G. Schmid, *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 51; G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 778; G. Schmid, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2321.
- [15] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1352; *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 31; *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 106; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 419; *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 29; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 157.

Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ und $[\text{Ni}_5(\text{PrBu})_6(\text{CO})_5]$ sowie Rechnungen zur elektronischen Struktur von $[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ und $(\text{PR})_6$, $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Me}^{**}$

Von Reinhart Ahlrichs*, Dieter Fenske*, Hannes Oesen und Uwe Schneider

Die cyclischen Phosphane $(\text{PR})_n$ (R = organische Gruppe, $n = 3-6$) sind bestens bekannt^[1], und sie können als Liganden in Übergangsmetallkomplexen verwendet werden^[2, 3]. Setzt man beispielsweise $(\text{PR})_n$ mit Metallcarbonylen um, erhält man entweder Derivate mit Cyclophosphanen oder PR-Ketten als Liganden. In einigen Fällen wurde auch eine Ringerweiterung der Cyclophosphane beobachtet. So erhält man bei der Reaktion von $(\text{PEt})_4$ mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ den einkernigen Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt})_3]$ ^[4]. Wir fanden nun eine einfache Synthese von $[\text{Ni}(\text{PrBu})_6]$ **1**.

Setzt man NiCl_2 in THF mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und $(\text{PrBu})_3$ um, entsteht eine schwarze Lösung, aus der in etwa 30% Ausbeute gelbe Kristalle von **1** isoliert werden können. Offensichtlich entsteht **1** als Folge einer Redoxreaktion von NiCl_2 und einer Ringerweiterung des P_3 - zum P_6 -Ring. **1** ist diamagnetisch und zerfällt in Lösung langsam zu Nickel und $(\text{PrBu})_4$ ^[5]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** beobachtet man ein Resonanzsignal bei $\delta = -183$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, H_3PO_4 ext. Standard), und im Massenspektrum findet man das Molekül-Ion mit der zu erwartenden Isotopenverteilung.



Nach einer Kristallstrukturanalyse^[6] besteht **1** aus einem P_6 -Ring, in dessen Zentrum sich ein Ni-Atom befindet (Abb. 1). Die maximale Abweichung der Atome aus der

NiP_6 -Ebene beträgt ± 1.1 pm. Dabei liegen drei P-Atome oberhalb und drei unterhalb dieser Ebene. Der Ni-P-Abstand ist mit 229.0(1) pm relativ groß^[7]. Beispielsweise findet man in $[(\text{PrBu})_2\text{Ni}(\text{PrBu})_4]$ **2**, einem Strukturisomer von **1**, für die Ni-P-Bindungen Werte von 215–226 pm^[8]. Auffällig sind ferner die ungewöhnlich großen P-P-Abstände (229.1(1) pm) in **1**, die etwa 6–12 pm länger sind als im freien $(\text{PPh})_6$ (223.7(5) pm), in **2** (219.6–223.7(4) pm) und in $(\text{PrBu})_3$ (218.5–221.8 pm)^[8–10].

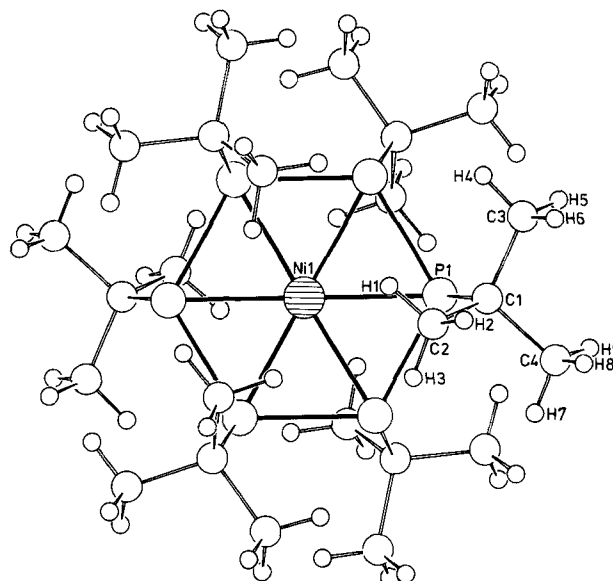


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni-P 229.0(1), P-C 191.6(1), C-C 151.9–153.1(3), P-P 229.1(7); P-Ni-P 60.0(0), 120.0(0), 180.0(0), Ni-P-C 114.7(1), P-P-C 100.4, 104.5.

Die Synthese von **1** ist erstaunlich, da es offenbar bisher noch nicht gelungen ist, freies $(\text{PrBu})_6$ zu isolieren oder Komplexe dieses Typs darzustellen. Wie Abbildung 2 verdeutlicht, wird das im Zentrum des P_6 -Ringes von **1** liegende Ni-Atom aber so effektiv von den $t\text{Bu}$ -Gruppen abgeschirmt, daß dies als Grund für die Stabilität von **1** angesehen werden kann.

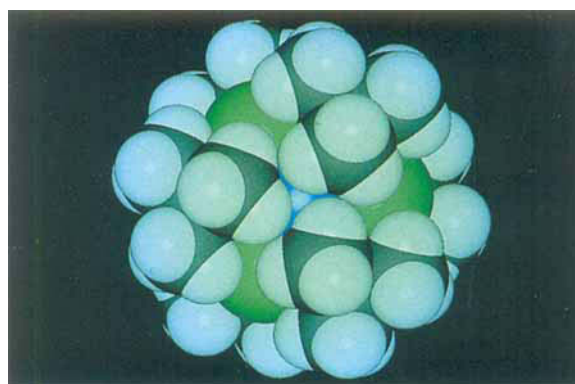


Abb. 2. Kalottenmodell von **1** (Ni blau, P grün, H weiß).

Eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **1** könnte davon ausgehen, daß Ni in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Wir haben deshalb versucht, **1** durch direkte Reaktion von $(\text{PrBu})_3$ mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ darzustellen. Dabei beobachtet man in Diethylether eine rasche CO-Entwicklung und die Bildung einer dunklen Lösung. Nach Abkondensation des Lösungs-

[*] Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. U. Schneider
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Oesen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe

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