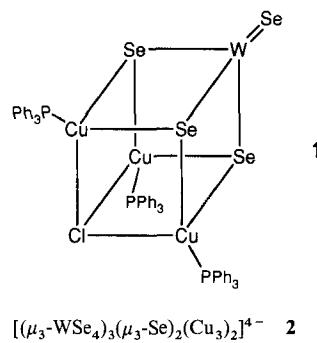


Das Anion $[(\mu_3\text{-WSe}_4)_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{Cu}_3)_2]^{4-}$, ein anorganischer Cluster mit Windradstruktur**

Von Christopher C. Christuk, Mohammad A. Ansari und James A. Ibers*

Lösliche Sulfidometallate wurden in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv untersucht, so daß zahlreiche Sulfido-homo-[¹¹] und -heterometallate [¹²] bekannt sind. Dagegen ist das Studium von Selenido- und Telluridometallaten sehr neu [¹³], und zu den meisten hergestellten Verbindungen gibt es keine Sulfidoanaloga. Beispiele hierfür sind die Metallate $[\text{Ni}_4\text{Se}_4(\text{Se}_3)_5(\text{Se}_4)]^{4-}$ [¹⁴], $[\text{Ni}_4\text{Te}_4(\text{Te}_3)_4(\text{Te}_2)_2]^{4-}$ [¹⁵], $[\text{In}_2(\text{Se}_4)_4(\text{Se})_5]^{4-}$ [¹⁶], $[\text{NbTe}_{10}]^{3-}$ [¹⁷] und $[\text{W}(\text{AsSe}_5)_2]^{2-}$ [¹⁸]. Auf der Suche nach neuen Selenidometallaten untersuchten wir die Chemie von cubanartigen Clustern mit $[\text{MSe}_4]^{2-}$ -Einheit ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Aus dem cubanartigen Cluster **1** [¹⁹] synthetisierten wir das bemerkenswerte Anion **2**.



Das Edukt **1** wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von $(\text{NPr}_4)_2[\text{WSe}_4]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]^+$ und NH_4Cl in Dimethylformamid (DMF) erhalten. Es hat dieselbe Grundstruktur wie andere bekannte Cubane [^{12, 10}], deren Reaktivität jedoch noch nicht untersucht wurde. Unter anaeroben, wasserfreien Bedingungen (Trocknung der Glasgeräte im Ofen) wurde eine Aufschlämmung von Li_2Se (15 mg, 0.16 mmol) in DMF (10 mL) unter Rühren zu **1** (239 mg, 0.16 mmol) und NEt_4Cl (26 mg, 0.16 mmol) in 15 mL DMF gegeben. Die Lösung füllte sich mit roten Mikrokristallen. 45 min Erhitzen ergab eine klare, rote Lösung, die filtriert und bei -15°C aufbewahrt wurde. Nach zwei Wochen hatten sich tiefrote, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung $(\text{NEt}_4)_4\cdot\text{2}\cdot2\text{DMF}$ (34 mg, 32 %) gebildet [¹¹]. Die überstehende Mutterlauge war nur schwach farbig, was ein Hinweis darauf ist, daß die meisten metallhaltigen Verbindungen nicht länger in Lösung waren. Triebkräfte der Reaktion sind das Erhitzen, das Ausfallen von LiCl und die Unlöslichkeit des Tetraethylammoniumsalzes von **2**. Wir vermuten, daß sich das Cuban während der Reaktion mit Se^{2-} öffnet und die entstehenden Fragmente durch Selenatome verknüpft werden. Einen spektroskopischen Hinweis auf die Entstehung von SePPh_3 als weiteres Produkt gibt es nicht.

Die Struktur von **2** (Abb. 1) [¹²] läßt sich beschreiben als zwei Cu_3 -Dreiecke ($\text{Cu}(1), \text{Cu}(5), \text{Cu}(3)$ und $\text{Cu}(2), \text{Cu}(6), \text{Cu}(4)$), die durch dreizähnige WSe_4^{2-} -Liganden verbrückt und durch Se-Atome ($\text{Se}(14)$ bzw. $\text{Se}(13)$) überdacht sind. Aufgrund der Ladungsbilanz ist anzunehmen, daß **2** formal Cu^1 - und W^{VI} -Ionen enthält. Die Cu-Cu-Abstände innerhalb

der gleichseitigen Cu_3 -Dreiecke (Cu-Cu-Cu-Winkel zwischen $58.1(1)$ und $62.5(1)^\circ$) betragen durchschnittlich $2.880(3)$ Å, während die Abstände zwischen den ekliptisch stehenden Cu_3 -Dreiecken im Bereich von $3.519(3)$ bis $3.580(3)$ Å liegen. Die letztgenannten Abstände sind für direkte Cu-Cu-Wechselwirkungen zu groß, daher kann die Struktur nicht ausgehend von einem trigonalen Prisma aus sechs Cu-Atomen beschrieben werden. Zahlreiche Verbindungen mit Cu_3 -Dreieckstrukturen [¹³] und durch Chalcogenatome überdachten M_3 -Dreieckstrukturen [^{2, 14}] sind bekannt, aber keine, in denen wie bei **2** diese beiden Strukturmerkmale im gleichen Molekül vorhanden sind. Während MQ_4^{2-} -Einheiten ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}$, selten Se) oft als ein- [²¹] und zweizähnige Liganden [^{2, 15}] auftreten, gibt es weit weniger Beispiele dafür, daß sie als drei- [^{2, 9, 10}] oder vierzähnige Liganden [¹⁶] fungieren. Im Anion **2** sind die WSe_4^{2-} -Liganden dreizähnig.

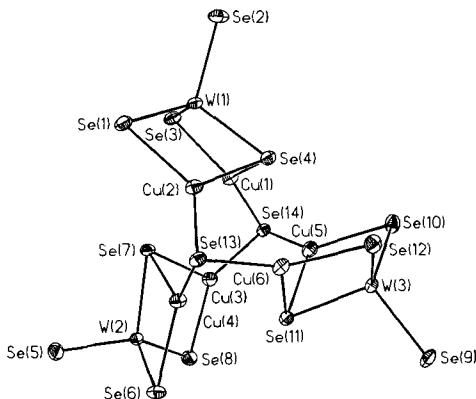


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W(1)-Se(1) 2.339(2), W(1)-Se(2) 2.289(2), W(1)-Se(3) 2.338(2), W(1)-Se(4) 2.400(2), W(1)-Cu(1) 2.741(2), W(1)-Cu(2) 2.734(3), Cu(1)-Se(3) 2.369(3), Cu(1)-Se(4) 2.386(3), Cu(1)-Se(14) 2.339(3), Cu(1)-Cu(3) 2.842(3); Se(1)-W(1)-Se(2) 110.2(1), Se(1)-W(1)-Se(3) 109.2(1), Se(1)-W(1)-Se(4) 109.3(1), W(1)-Se(3)-Cu(1) 71.2(1), W(1)-Se(4)-Cu(1) 69.9(1), Se(3)-Cu(1)-Se(4) 108.5(1), Se(3)-Cu(1)-Se(14) 125.0(1), Se(4)-Cu(1)-Se(14) 124.1(1), Cu(1)-Se(14)-Cu(3) 75.0(1), Cu(1)-Se(14)-Cu(5) 76.2(1), Cu(3)-Se(14)-Cu(5) 74.1(1).

Die W-Zentren in **2** sind nahezu tetraedrisch koordiniert, die Se-W-Se-Winkel liegen zwischen $106.8(1)$ und $110.9(1)^\circ$ und sind damit etwas kleiner als die entsprechenden Winkel im Edukt **1** ($108.13(8)$ – $111.4(1)^\circ$). Die Unterschiede in den Winkeln $\text{Se}_{\text{Brücke}}\text{-W-Se}_{\text{terminal}}$ und $\text{Se}_{\text{Brücke}}\text{-W-Se}_{\text{Brücke}}$ ähneln stark denen bei verwandten Verbindungen [^{2, 17}]. Die Winkel an den überdachenden Se-Atomen sind spitz und liegen, ähnlich den Winkel an anderen überdachenden Chalcogenen [^{14, 18}], zwischen $74.1(1)$ und $79.3(1)^\circ$. Der Raumbedarf der WSe_4^{2-} -Liganden führt zu einer Verschiebung der überdachenden Se-Atome vom Zentrum des Clusters weg. Eine leichte Vergrößerung der Se-Cu-Se-Winkel ($108.2(1)$ – $109.8(1)^\circ$) gegenüber denen im Edukt-Cuban **1** ($104.2(1)$ – $108.6(1)^\circ$) ist wahrscheinlich gleichfalls eine Folge sterischer Effekte.

Vier Arten von Se-Atomen sind im Anion **2** vorhanden: überdachende Se-Atome, die an drei Cu-Atome gebunden sind, sowie dreifach, zweifach und einfache koordinierende Se-Atome in den WSe_4 -Einheiten. Entsprechend treten drei Bereiche an Cu-Se-Bindungslängen auf: $2.327(3)$ – $2.347(3)$ Å (überdachendes Se), $2.355(3)$ – $2.369(3)$ Å (zweifach koordinierendes Se) und $2.385(3)$ – $2.388(3)$ Å (dreifach koordinierendes Se), während der mittlere Cu-Se-Abstand in **1** $2.408(3)$ Å beträgt [⁹].

[*] Prof. Dr. J. A. Ibers, C. C. Christuk, Dr. M. A. Ansari
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208-3113 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation (Grant CHE89-22754) gefördert.

Die W-Se-Bindungslängen (Mittelwerte) lassen sich in ähnlicher Weise in drei Kategorien einteilen: 2.290(2) Å für die terminalen Se-Atome, was einer Verlängerung gegenüber den Bindungslängen in **1** (2.201(4) Å) entspricht; 2.397(3) Å für die dreifach koordinierenden Se- und 2.344(2) Å für die zweifach koordinierenden Se-Atome gegenüber 2.376(3) Å für die W-Se_{Brücke}-Bindungen in **1**. Der mittlere W-Cu-Abstand von 2.738(3) Å in den WSe₄Cu₂-Einheiten von **2** deutet auf eine geringfügig stärkere W^{VI}-Cu^I-Wechselwirkung als in **1** hin, in dem der mittlere Abstand 2.753(3) Å beträgt und die Orbitale von drei statt zwei Cu-Atomen um die Überlappung mit denen des W-Atoms konkurrieren.

Eingegangen am 24. Juni,
ergänzte Fassung am 31. August 1992 [Z 5428]

CAS-Registry-Nummern:

1, 143618-53-5; **2**, 143901-53-5; (NPr₄)₂[WSe₄], 145594-19-8; [Cu(PPh₃)₄]⁺, 81218-61-3

- [1] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 89–122.
- [2] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzik, M. Dartmann, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Römer, M. Römer, H. Dornfeld, U. Wienbörker, W. Hellmann, M. Zimmermann, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 367–391.
- [3] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266.
- [4] J. M. McConnachie, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7078–7079.
- [5] J. M. McConnachie, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 85–92.
- [6] M. G. Kanatzidis, S. Dhingra, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2024–2026.
- [7] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3682–3683.
- [8] S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 888–894.
- [9] C. C. Christuk, M. A. Ansari, J. A. Ibers, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 5–16.
- [11] Befriedigende C,H,N-Analyse.
- [12] Kristallographische Daten von (NEt₄)₄·**2**·2DMF: *M* = 2705.5; monoklin, *a* = 13.932(1), *b* = 17.240(2), *c* = 14.475(2) Å, *β* = 92.31(1) $^\circ$, *V* = 3473.9 Å³, *T* = 106 K, $\lambda(Mo_{K\alpha})$ = 0.70926 Å, Raumgruppe *C₂2*-P2₁, *Z* = 2, μ = 141 cm⁻¹, 9654 beobachtete Reflexe, davon 7802 mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, 428 Variable, R = 0.049, R_w = 0.044; Datensammlung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit ω -2θ-Scans für $\theta \leq 28^\circ$. Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-PC-Programmpaket (G. M. Sheldrick, SHELXTL-PC, Version 4.1) gelöst und verfeinert. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden durch wiederholte Differenzelektronendichte-Berechnungen ermittelt; Endverfeinerung mit absorptionskorrigierten Meßdaten und anisotroper Verfeinerung der W-, Se-, Cu-, O- und N-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56659, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C39–C42; N. Bresciani, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *10*, L5–L6; G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2566–2569; J. A. Tiethof, J. K. Stalick, P. W. R. Corfield, D. W. Meek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1141–1142; T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 267–268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 262–264; G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 445–451; *ibid.* **1985**, *107*, 7914–7920; C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 428–439; D. M. Ho, R. Bau, *ibid.* **1983**, *22*, 4079–4083; H. C. Kang, Y. Do, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1988**, *27*, 1716–1725.
- [14] C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 944–949; R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 412–414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 432–433.
- [15] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934–955.
- [16] G. Zhou, Y. Guo, S. Zhang, Y. Tang, *Huaxue Xuebao* **1985**, *43*, 107–112; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 196819r; G. Jin, X. Xin, A. Dai, J. Wu, B. Wang, P. Zheng, *Ziran Zazhi* **1987**, *10*, 873; *Chem. Abstr.* **1987**, *109*, 84947u.
- [17] A. Müller, I. Paulat-Böschen, B. Krebs, H. Dornfeld, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 691–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 633; Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 1600–1602.
- [18] D. Fenske, H. Krautschädl, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309–312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321–323.

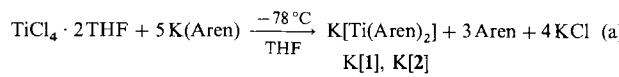
Ein neuartiger Zugang zu Bis(aren)titan(0)- und -(–I)-Komplexen; Struktur von Bis(aren)titanaten(1–)**

Von David W. Blackburn, Doyle Britton und John E. Ellis*
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Bis in die jüngste Zeit^[1] waren Bis(aren)titan-Komplexe ausschließlich durch Metallatom-Ligand-Cokondensation zugänglich. Dabei wurden Titan-^[2–7] oder Kaliumatome^[8,9] erzeugt und als Reagenzien eingesetzt. Die dafür benötigten speziellen Apparaturen^[10] stehen jedoch meist nicht zur Verfügung. Wir berichten hier über Synthesen für Verbindungen dieser Substanzklasse, bei denen keine Metallatome oder Metallatom-Reaktoren eingesetzt werden, und beschreiben erstmals die Struktur eines Bis(aren)titanats(1–); von dieser Substanzklasse waren bisher nur zwei Beispiele bekannt^[11]. Bei unserer Methode wird TiCl₄ · 2 THF durch Arenanionen reduziert; für diese Zwecke genügen konventionelle Apparaturen und Standard-Schlenk-Techniken.

Obwohl Arenanionen, besonders das Naphthalin-Radikalanion, bei anorganischen und metallorganischen Synthesen schon vielfach eingesetzt wurden^[12], ist über die planvolle Verwendung dieser Reagentien bei der Synthese von Bis(aren)metall-Komplexen^[13, 14] überraschend wenig bekannt. Unseres Wissens sind [Cr(Biphenyl)₂]⁺^[15] und [Cr(Tetralin)₂]^[16] tatsächlich die einzigen Verbindungen dieses Typs, die durch Umsetzung von Arenanionen mit Übergangsmetall-Reagentien und ohne den Einsatz von Metallatomen synthetisiert wurden^[17].

In den Gleichungen (a) und (b) sind die Synthesen der neuen Ti-Verbindungen zusammengefaßt; Einzelheiten siehe *Experimentelles*.



1, 3: Aren = Biphenyl; **2, 4: Aren** = 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl

Die tief purpurnen, paramagnetischen Anionen **1** und **2** wurden in befriedigender Reinheit als [K([15]Krone-5)₂]⁺- oder [K([2.2.2]Cryptand)]⁺-Salze ([2.2.2]Cryptand = 4,7, 13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) in Ausbeuten von 70–80% erhalten, während die dunkelgrünen, diamagnetischen Metallocene **3** und **4** am besten durch in-situ-Oxidation von frisch hergestelltem **1** bzw. **2** mit I₂ dargestellt wurden [Gl. (b)]. Kalium-Komplexbildner waren bei der zuletzt genannten Synthese nicht nötig; **3** und **4** entstanden in befriedigender Reinheit in Ausbeuten von 20–30 %. Diese beiden Komplexe sind in reiner Form als Feststoffe thermisch stabil (Zers. bei ca. 170 °C) und ihre NMR- und Massenspektren sind mit der angegebenen Formel in Einklang (siehe *Experimentelles*). Die gereinigten Komplexe **3** und **4** scheinen nicht, analog zu den bekannten Chrom-

[*] Prof. Dr. J. E. Ellis, D. W. Blackburn, Prof. Dr. D. Britton
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Highly Reduced Organometallics, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. D. W. B. dankt der National Science Foundation für ein Doktoranden-Stipendium.
– 29. Mitteilung: J. E. Ellis, K.-M. Chi, A. J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 194.