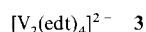


im Gegensatz zu einfach verbrückten  $[V-O-V]^{4+}$ -Einheiten, die meist linear (oder fast linear) sind<sup>[12]</sup> – neu bei  $V^{III}$ -O-Verbindungen. In  $[V_2O(OAc)_2(tacn)_2]^{2+}$  ( $tacn = 1,4,7$ -Triazacyclononan) ist die V-O-V-Einheit beispielsweise mit einem Winkel von  $130.2^\circ$  abgelenkt<sup>[13]</sup>. Der  $V \cdots V$ -Abstand in **2** ( $2.579(3)$  Å) ist kürzer als in **1** und mit dem im Komplex-Ion **3** ( $edt = \text{Ethan-1,2-dithiolat}$ ) vergleichbar<sup>[14]</sup>.



In Analogie zu **3** weisen EHMO-Rechnungen am Modellkomplex  $[V_2O(SH)_4(NH_3)_4]$  auf eine V-V-Bindung in **2** hin. Dies stimmt auch mit dem spitzen  $V1-S3-V1'$ -Winkel (ca.  $63^\circ$ ) überein. Das kleine magnetische Moment von **2** (ca.  $0.6 \mu_B$  pro Vanadium) deutet auf die Kopplung der verbleibenden zwei Elektronen durch brückenvermittelte antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen hin (wieder in Analogie zu **3**), die zu einem Singulett-Grundzustand und einem angeregten Triplett-Zustand führt. So ist **2** ein seltenes Beispiel für  $V^{III}$ -Verbindungen mit V-V-Bindung<sup>[14, 15]</sup>.

Somit ist die V-S-Chemie auch weiterhin eine Quelle interessanter neuer Strukturtypen und neuer  $V^{III}$ -Verbindungen mit V-V-Bindungen und/oder starken Wechselwirkungen, die sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zur Mo-S-Chemie aufweist. So hat Komplex **1** ein strukturell und elektronisch analoges Gerüst zu dem einer wohlbekannten Klasse von Mo-S-Verbindungen, während es für **2** keine exakte Analogverbindung gibt.

## Experimentelles

**1:** Schwefel (0.128 g, 4.00 mmol) wurde zu einer Lösung von  $[V(SPh)_2(bpy)_2]PF_6$  [**17**] (0.722 g, 1.00 mmol) in MeCN (35 mL) gegeben; man erhitzte die Lösung für 2–3 h auf  $65^\circ C$ . Die ursprünglich dunkelrote Lösung wurde langsam dunkelgrün, und es bildete sich ein lohfarbener Niederschlag. Man filtrierte die Lösung und engte das Filtrat um 50 % ein. Nach Zugabe von  $Et_2O$  (30 mL) und Kühlen der Lösung auf  $0^\circ C$  für ca. 15 h fällt **1** als grünes Pulver aus (0.12 g, 37 % Ausbeute).

**2:**  $[VCl_3(thf)_3]$  (0.711 g, 2.00 mmol), NaSPh (0.798 g, 6.00 mmol) und  $Me_2bpy$  (0.368 g, 2.00 mmol) wurden unter Rühren in THF (40 mL) gelöst. Nach 1 h wurde Wasser (0.018 mL, 1.0 mmol) zugegeben, wodurch die rote/purpurne Lösung schnell dunkelgrün wurde. Nach einer weiteren Stunde wurde die Lösung filtriert, und das Filtrat auf 10 mL eingengt. Nach Zugabe von 40 mL  $Et_2O$  fiel **2** als dunkelgrünes Pulver aus (0.380 g, 41.2 % Ausbeute).

Eingegangen am 14. Oktober 1992 [Z 5625]

- [1] a) B. G. Silbernagel, R. R. Mohan, G. H. Singhal, *ACS Symp. Ser.* **1984**, 248, 91; b) B. G. Silbernagel, *J. Catal.* **1979**, 56, 315; c) S. Asaoka, S. Nakata, C. Takeuchi, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 344, 275; d) M. Rose-Brussin, D. Moranta, *Appl. Catal.* **1984**, 11, 85; e) P. C. H. Mitchell, C. E. Scott, J. P. Bonelle, J. G. Grimblot, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 1047.
- [2] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse für Komplex **1**. Kristalldaten:  $C_{30}H_{24}N_6S_2V_3PF_6 \cdot 2CH_3CN$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $T = -156^\circ C$ ,  $a = 12.438(2)$ ,  $b = 14.468(2)$ ,  $c = 11.528(2)$  Å,  $\alpha = 91.40(1)$ ,  $\beta = 90.39(1)$ ,  $\gamma = 85.09(1)^\circ$ ,  $V = 2066.18$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $6^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ , 533 verfeinerte Parameter, 4546 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ;  $R = 0.0450$ ,  $R_w = 0.0468$ .
- [3]  $[V_3S(S_2)_3\{S_2CN(iBu)_2\}_3]$  und  $[V_3S(S_2)_3\{S_2CN(iBu)_2\}_3]^-$  wurden in einem Konferenz-Abstract erwähnt: S. G. Novick, E. I. Stiefel, H. H. Murray, *Abstracts of Papers, 4th Chemical Congress of North America, New York, American Chemical Society, Washington D.C., 1991*; INOR 372. Die Metallzentren haben in diesen Verbindungen jedoch andere Oxidationsstufen als in Komplex **1** ( $2V^{IV}$ ,  $V^{III}$  bzw.  $V^{IV}$ ,  $2V^{III}$ ).
- [4] J. K. Money, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 507.
- [5] a) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 607; b) A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 434; c) H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz, H. Wunderlich, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 975; d) T. R. Halbert, K. McGauley, W. H. Pan, R. S. Czernuszewicz, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1849; e) P. Klingelhöfer, U. Müller, C. Friebe, J. Pebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 22; f) V. P. Fedin, Y. V. Mironov, A. V. Virovets, N. V. Podbereskaya, V. Ye. Fedorov, *Polyhedron* **1992**, 11, 2083.

- [6] a) V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Geras'ko, B. A. Kolesov, Y. Ye. Fedorov, A. V. Mironov, D. S. Yufit, Yu. L. Slovohtov, Yu. T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 217; b) V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev, O. A. Geras'ko, V. Ye. Fedorov, J. Macicek, *Polyhedron* **1991**, 10, 1311.
- [7] U. Müller, V. Krug, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 293.
- [8] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse für Komplex **2**. Kristalldaten:  $C_{48}H_{44}N_4OS_4V_2 \cdot OC_4H_8$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 16.954(3)$ ,  $b = 15.969(2)$ ,  $c = 18.830(3)$  Å,  $\beta = 107.96(1)^\circ$ ,  $V = 4849.49$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $6^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ , 291 verfeinerte Parameter, 2115 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ;  $R = 0.0644$ ,  $R_w = 0.0646$ .
- [9] a) J. R. Dilworth, B. D. Neaves, P. Dahlstrom, J. Hyde, J. A. Zubieta, *Trans. Met. Chem.* **1982**, 7, 257; b) K. Yamanouchi, J. E. Enemark, J. W. McDonald, W. E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3529.
- [10] C. Coudwell, B. Meunier, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 603.
- [11] a) P. M. Boorman, K. A. Kerr, V. D. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 506; b) T. E. Wolf, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4140.
- [12] a) P. Chandrasekhar, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3677; b) J. K. Money, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *ibid.* **1987**, 26, 944; c) J. A. Jensen, G. S. Girolomi, *ibid.* **1989**, 28, 2114; d) G. Christou, D. Heinrich, J. K. Money, J. R. Rambo, J. C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron* **1989**, 8, 1723; e) P. Knopp, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 363; f) S. G. Brand, N. Edelstein, C. J. Hawkins, G. Shalimoff, M. R. Snow, E. R. T. Tieckink, *ibid.* **1990**, 29, 434; g) Y. Zhang, R. H. Holm, *ibid.* **1990**, 29, 911.
- [13] a) K. Wiegardt, M. Köppen, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1530; b) M. Köppen, G. Fresen, K. Wiegardt, R. M. Llusar, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 721.
- [14] a) R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1314; b) D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 885; c) J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3179.
- [15] a) O. A. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski-Dubois, *Organometallics* **1984**, 3, 831; b) S. Gambarotta, M. Mazzanti, C. Floriani, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1116; c) J. Darkwa, J. R. Lockmeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 141.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] N. S. Dean, G. Christou, unveröffentlicht.

## Die ersten solvensfreien Chelat- und Cuban-artigen Bariumkomplexe: effektive Sol-Gel-Bildner\*\*

Von Sushil K. Pandey, Alexander Steiner, Herbert W. Roesky\* und Dietmar Stalke

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

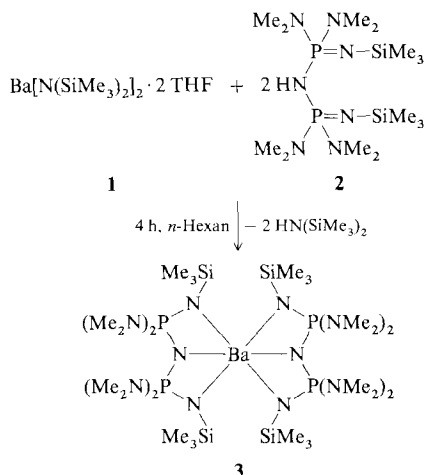
Cyclophosphazene<sup>[1]</sup> sind wichtige Substanzen als Vorstufen für die Polymerchemie<sup>[2]</sup>. Die Chemie dieser Verbindungen, besonders die von Cyclophosphazenen mit Ba-N-Verknüpfungen, ist bislang kaum erforscht und unseres Wissens keine Phosphazene-Barium-Verbindung bekannt. Bis 1990<sup>[3]</sup> waren auch molekulare Bariumamide gänzlich unbekannt. Besonders diesen galt unser Interesse, da sie als Ausgangsverbindungen zur Synthese komplexer Oxide, wie sie bei Hochtemperatursupraleitern<sup>[4]</sup> verwendet werden, dienen können. Die Hydrate der Metalloxide können über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.

Wir berichten hier über die ersten solvensfreien Chelat- und Cuban-artigen Bariumkomplexe aus Bariumbis(trime-

\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. S. K. Pandey, Dipl.-Chem. A. Steiner, Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. K. P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

thylsilyl)amid<sup>[5]</sup>. Chelatkomplex **3** entsteht quantitativ bei der 1:2-Reaktion von Amid **1** mit **2**<sup>[6]</sup> unter Eliminierung von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  bei 25 °C in *n*-Hexan. Verbindung **3** fällt als



weißer, feuchtigkeitsempfindlicher und nichtflüchtiger Feststoff an. Erhitzt man **3** auf 110 °C bei 0.01 bar, so zersetzt sich die Verbindung zu **2** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 18.5$ ) und in geringem Maße zu weiteren Zersetzungsprodukten. Wird eine übersättigte Lösung von **3** in Toluol bei 0 °C für zwei Tage und anschließend bei Raumtemperatur nochmals zwei Tage stengelassen, so erhält man geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3** im Kristall. Das zentrale Bariumatom der monomeren Verbindung ist sechsfach koordiniert. Die nahezu planaren Grundgerüste der zwei

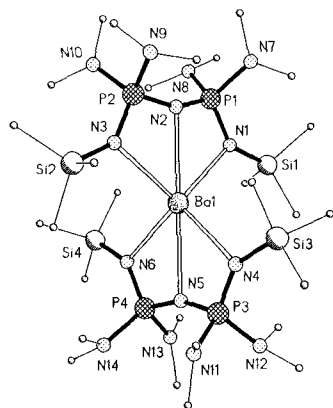
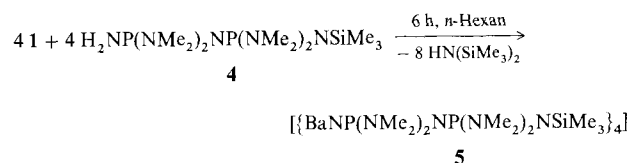


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (gemittelt): Ba1-N1, N3, N4, N6 285, Ba1-N2, N5 276, P-NP 158, P-NSi 155, N-Si 168; P-N-P 158, N-P-N 108, Si-N-P 141.

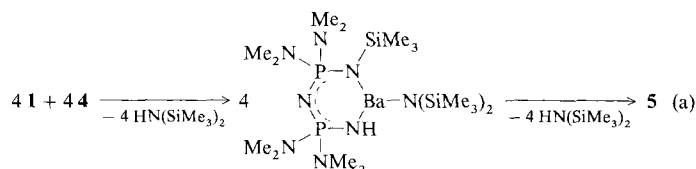
dreizähligen Phosphazenenliganden liegen jeweils mit dem Bariumatom in einer Ebene, wobei diese Ebenen senkrecht zueinander stehen. Ba1 ist sowohl durch N1, N3, N4 und N6 tetraedrisch als auch durch N2 und N5 linear koordiniert. Dabei sind die Abstände von Ba1 zu N2 und N5 kürzer (276 pm) als zu den silylgebundenen N-Atomen (285 pm). Vergleichbare Abstände wurden für dimere Bariumbis(hexamethyldisilazid)-Derivate<sup>[5]</sup> mit verbrückenden und endständigen Amidgruppen ermittelt. Die Abstände zu den verbrückenden N-Atomen sind dort etwas größer, die zu den endständigen dagegen kleiner als in **3**.

Verbindung **5** wurde in einer 1:1-Reaktion von Amid **1** mit dem acyclischen monosilylierten Liganden **4**<sup>[6]</sup> bei 25 °C in

*n*-Hexan erhalten. Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Heterocubans **5** führt, kann wie folgt beschrieben werden: In einem ersten Schritt entsteht eine niederkoordinierte, monocyclische Zwischenstufe, die sich im zweiten Schritt durch Eliminierung eines Äquivalents Bis(trimethylsilyl)amin unter Oligomerisierung stabilisiert [Gl. (a)].



nierte, monocyclische Zwischenstufe, die sich im zweiten Schritt durch Eliminierung eines Äquivalents Bis(trimethylsilyl)amin unter Oligomerisierung stabilisiert [Gl. (a)].



**5** fällt als weißer, feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff an, der in organischen Lösungsmitteln ausgesprochen gut löslich ist. Röntgentaugliche Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **5** in *n*-Hexan bei 0 °C beim Stehenlassen über einen Zeitraum von einer Woche erhalten. **5** ist tetramer (Abb. 2), wobei das Grundgerüst aus einem Barium-Stickstoff-Heterocuban besteht. Über ähnliche käfigartige Struk-

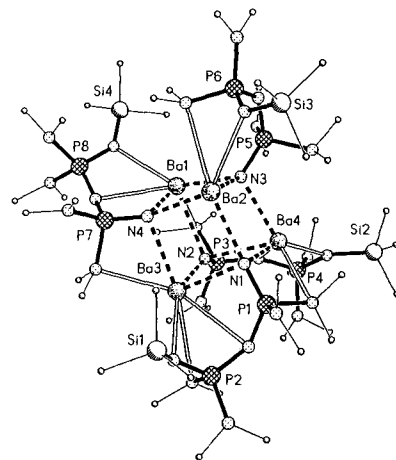


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. Bindungslängen [pm] im Ba-N-Cuban: Ba1-N2 274.3(6), Ba1-N3 267.9(6), Ba1-N4 283.1(6), Ba2-N1 266.6(7), Ba2-N3 261.8(6), Ba2-N4 262.4(7), Ba3-N1 272.3(7), Ba3-N2 259.4(6), Ba3-N4 275.6(6), Ba4-N1 282.5(6), Ba4-N2 280.6(6), Ba4-N3 267.1(6).

turen mit Hauptgruppenmetallen wurde von Veith berichtet<sup>[7]</sup>. Die Phosphazenenliganden variieren in ihrem Koordinationsverhalten; zwei sind vierzählige, die beiden anderen entweder drei- oder fünfzählige (Abb. 3 a–d). Dabei besetzen jeweils die Imido-N-Atome vier der Cubanecken und koordinieren somit an drei Bariumatome (Ba-N: durchschnittlich 271 pm; von 259.4 bis 283.1 pm), während die Silylamido-N-Atome an ein Bariumatom koordinieren (Ba-N: durchschnittlich: 290 pm; von 286.8 bis 297.9 pm). Als restliche Donorstellen können sowohl Dimethylamino-N- als auch rein phosphorgebundene N-Atome fungieren. Die Bariumatome haben dadurch unterschiedliche Koordinationszahlen (Ba1 und Ba4: sechsfach, Ba3: siebenfach, Ba2: fünffach).

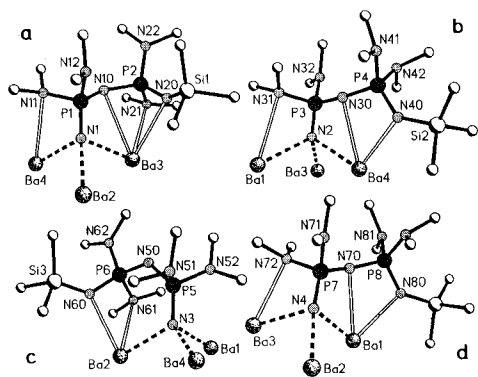


Abb. 3. Darstellung des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens der vier Phosphazenenliganden **a–d** von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **a**: N1–P1 153.7(7), P1–N10 159.7(7), N10–P2 158.8(8), P2–N20 153.9(7), Ba4–N11 304.5(7), Ba3–N10 313.8(7), Ba3–N20 297.9(7), Ba3–N21 307.3(7); N1–P1–N10 120.3(4), P1–N10–P2 134.5(5), N10–P2–N20 120.7(4); **b**: N2–P3 154.4(6), P3–N30 159.7(7), N30–P4 156.6(7), P4–N40 156.9(7), Ba1–N31 304.1(6), Ba4–N30 293.8(7), Ba4–N40 286.8(6); N2–P3–N30 117.8(3), P3–N30–P4 158.6(5), N30–P4–N40 109.4(3); **c**: N3–P5 154.8(7), P5–N50 161.0(7), N50–P6 157.8(7), P6–N60 158.5(6), Ba2–N60 288.7(6), Ba2–N61 315.3(7); N3–P5–N50 122.8(3), P5–N50–P6 128.0(4), N50–P6–N60 121.9(3); **d**: N4–P7 155.3(7), P7–N70 160.4(7), N70–P8 157.1(7), P8–N80 157.6(7), Ba3–N72 291.5(7), Ba1–N70 291.2(7), Ba1–N80 287.4(6); N4–P7–N70 118.1(3), P7–N70–P8 155.0(5), N70–P8–N80 109.7(3).

Die Koordinationslücke an Ba2 wird zusätzlich durch einen kurzen Kontakt zu einer Trimethylsilylgruppe einer anderen tetrameren Einheit ausgeglichen (Ba2–C: 334 pm)<sup>[8]</sup>.

Besonders überraschend ist die Bildung des Ba<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Clusters, die weitere neue Ergebnisse erwarten läßt. Die vorgestellten Verbindungen könnten interessante Anwendungen in der „high-tech“-Materialentwicklung finden. Schon jetzt haben die Sol-Gel-Untersuchungen an **3** und **5** vielversprechende Ergebnisse bei der Herstellung von Metalloxid-Vorstufen geliefert. Weißes Gel, bestehend aus Ba(OH)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O, kann leicht hergestellt werden, indem die homogene Lösung der Bariumderivate in Toluol mit Wasser in Methanol oder Ethanol hydrolysiert wird.

### Experimentelles

**3**: 1.5 g (3.5 mmol) **2** in 20 mL *n*-Hexan wurden zu einer Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) **1** in 20 mL *n*-Hexan getropft. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine leicht gelbe Lösung. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde die Verbindung quantitativ und spektroskopisch rein erhalten. Sie kann durch Umkristallisieren in *n*-Hexan bei 0 °C weiter gereinigt werden. Fp = 220 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.): δ = 0.1 (s, 36H, -SiMe<sub>3</sub>), 2.5 (d, 48H, -NMe<sub>2</sub>, J = 10.7 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 5.2 (s); <sup>29</sup>Si-NMR (*n*-Hexan/CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1 (s); IR (Nujol): ν[cm<sup>-1</sup>] = 1284b, 1256s, 1100s, 1063s, 979vs, 857s, 826s, 740s, 719s, 671m, 626m, 503vs; MS(EI): m/z 990 (M<sup>+</sup>, 20%), 564 (M<sup>+</sup> minus ein Ligand, 100%); korrekte Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>84</sub>N<sub>14</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Ba (990.41).

**5**: 1.0 g (2.8 mmol) **4** in 20 mL *n*-Hexan wurde zu einer Lösung von 1.7 g (2.8 mmol) **1** in 20 mL *n*-Hexan getropft und bei Raumtemperatur 6 h gerührt. Man erhält eine klare, leicht gelbe Lösung. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb das weiße schaumige Produkt (quantitative Reaktion) zurück. Fp = 110 °C; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 0.4 (s, 36H, -SiMe<sub>3</sub>), 2.5–2.7 (m, 96H, -NMe<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 9.8 (d), 26.4 (d); IR (Nujol): ν[cm<sup>-1</sup>] = 1305s, 1244m, 1172s, 1080m, 933m, 969vs, 854s, 817s, 747m, 505vs; MS(EI): m/z 247 (M<sup>+</sup> minus zwei Liganden; 50%), 355 (Ligand 100%).

Eingegangen am 16. Oktober 1992 [Z 5632]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477–478; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H. G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847–849; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032–4035; K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, H. W. Roesky, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 421–423; R. Hasselbring, H. W. Roesky, M.

Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 613–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 601–603.

- [2] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480–481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493.  
[3] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**; K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.  
[4] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663–675; K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–995.  
[5] B. A. Vaarstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121–125.  
[6] R. Hasselbring, Dissertation, Universität Göttingen, **1992**.  
[7] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.  
[8] Kristalldaten von **3**: C<sub>28</sub>H<sub>84</sub>N<sub>14</sub>Si<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Ba, M = 990.67, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, a = 1359.3(3), b = 2076.2(3), c = 2271.9(4) pm, β = 98.62(3)°, V = 6.339(2) nm<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.038 Mg m<sup>-3</sup>, F(000) = 2088, λ = 71.073 pm, T = -120 °C, μ(MoKα) = 0.832 mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen 0.4 × 0.3 × 0.2 mm im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 45° abgetastet. Von 8447 gesammelten Reflexen sind 8303 unabhängig und 8289 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die R-Werte sind R1 = Σ|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|/ΣF<sub>o</sub> = 0.082 (F > 4σF) und wR2 = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/ΣwF<sub>o</sub><sup>4</sup>]<sup>1/2</sup> = 0.254 (sämtliche Daten) für w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (g<sub>1</sub> · P)<sup>2</sup> + g<sub>2</sub> · P mit P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3 und g<sub>1</sub> = 0.114, g<sub>2</sub> = 56.843. Der relativ hohe R-Wert erklärt sich durch die Rotationsfehlordnung sowohl der Me<sub>3</sub>Si- als auch der Me<sub>2</sub>N-Gruppen. Alle Kohlenstoffatome in **3** wurden auf zwei Positionen mit jeweils halbem Besetzungsfaktor verfeinert. Des weiteren befindet sich ein fehlgeordnetes n-Hexanmolekül in der Zelle. - **5**: C<sub>44</sub>H<sub>132</sub>N<sub>28</sub>Si<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Ba<sub>4</sub>, M = 1963.19, triklin, Raumgruppe P1̄, a = 1630.3(6), b = 1689.8(6), c = 1875.2(7) pm, α = 71.30(2), β = 82.46(2), γ = 79.98(2)°, V = 4.803(3) nm<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.389 Mg m<sup>-3</sup>, F(000) = 2034, λ = 71.073 pm, T = -120 °C, μ(MoKα) = 1.845 mm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm im Bereich von 8° ≤ 2θ ≤ 45° abgetastet. Von 16839 gesammelten Reflexen sind 12579 unabhängig, und 12568 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die R-Werte sind R1 = 0.044 (F > 4σF) und wR2 = 0.121 (sämtliche Daten); g<sub>1</sub> = 0.059, g<sub>2</sub> = 16.630. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [9] gelöst. Sie wurden nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren an F<sup>2</sup> mit allen Daten verfeinert (SHELXL-92) [10]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und ihre Lagen nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
[9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.  
[10] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1992**.

### Neue Triselenidotantal-Halbsandwichkomplexe\*\*

Von Kazuyuki Tatsumi\*, Hiroyuki Kawaguchi und Kazuhide Tani

Die Chemie löslicher Übergangsmetallselenide ist sowohl für Materialwissenschaftler als auch für Koordinationschemiker von Interesse<sup>[1]</sup>. Selenide der elektronenarmen Übergangsmetalle der Gruppen 4 und 5 sind schwierig herzustellen und damit selten, da diese mit Chalcogeniden oftmals unlösliche Polymere bilden. Kürzlich führten Festkörperreaktionen<sup>[2]</sup> und ungewöhnliche Hydrothermalsynthesen<sup>[3]</sup> zu einer Reihe von interessanten Seleniden der frühen Übergangsmetalle. Will man mit der herkömmlichen Technik, nämlich in Lösung bei Raumtemperatur arbeiten, sind Löslichkeitsmittelnde Coliganden wie C<sub>3</sub>Me<sub>5</sub> (Cp\*) nützlich. Bei der Erforschung von Tantal-seleniden mit organischen

\* Prof. Dr. K. Tatsumi, H. Kawaguchi, Prof. Dr. K. Tani  
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Asahi Glass Foundation gefördert.