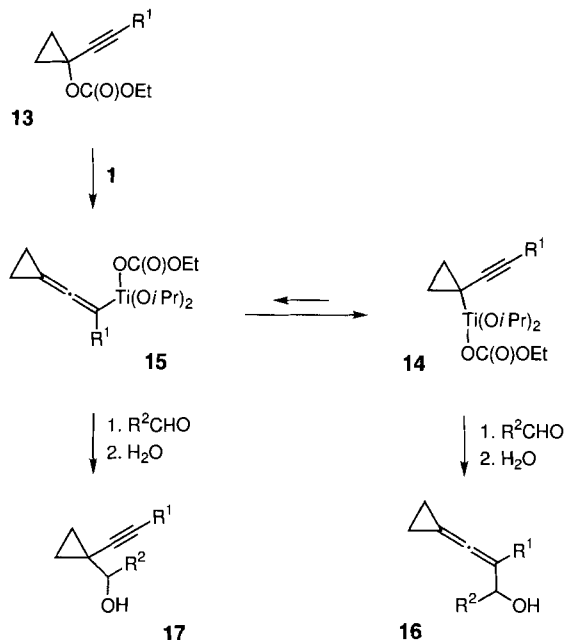


Bekanntermaßen werden aus **1** und sekundären oder tertiären Propargylcarbonaten Allenyltitanverbindungen gebildet, die mit Aldehyden zu Homopropargylalkoholen reagieren<sup>[11]</sup>. Unsere Ergebnisse der Reaktion von **1** mit **6** legen demgegenüber die Vermutung nahe, daß der Einsatz von 1-Alkinylcyclopropanolcarbonaten **13**<sup>[6]</sup> zu den Propargyltitanverbindungen **14** und nicht zu den gespannten Allenyltitanpezies **15** führen sollte (Schema 3)<sup>[12]</sup>. Die Addition von Aldehyden würde dann



Schema 3. Synthese von **16** und **17**.

Vinylidencyclopropane **16** ergeben, die für Synthesen sehr interessant sind, auf anderen Wegen jedoch nicht leicht erhalten werden können<sup>[13]</sup>. In der Tat lieferte die Reaktion von **1** mit **13a**, dem Ethylcarbonat von 1-(Phenylethynyl)cyclopropanol, und Benzaldehyd vorwiegend **16a** und nur 7% des regioisomeren Alkinylcyclopropan **17a** (Tabelle 1, Nr. 5). Analog ergaben die aus den Carbonaten **13a–c** erhaltenen Titanreagentien mit Propional und/oder Formaldehyd ausschließlich (Nr. 6–8) oder überwiegend (Nr. 9) die entsprechenden Produkte **16**<sup>[14]</sup>.

### Experimentelles

Beispielhaft wird im folgenden die Synthese von **9a** und **10a** (Nr. 1 in Tabelle 1) beschrieben: Zu einer Lösung von  $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$  (284 mg, 1.00 mmol) und **6** (156 mg, 0.50 mmol) in Diethylether (7.5 mL) wurden tropfenweise 1.35 mL  $i\text{PrMgCl}$  (2.00 mmol, 1.48 M Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) bei  $-50^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei  $-45$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gerührt, dann wurden 58 mg Propional (1.00 mmol) zugesetzt. Nach nochmaligem einstündigem Rühren bei der gleichen Temperatur wurde die Mischung mit einer Lösung von 1.2 mL Wasser in 3.0 mL THF hydrolysiert, auf  $20^\circ\text{C}$  aufgewärmt und weitere 30 min gerührt. Die organische Phase wurde abdekantiert, der weiße Feststoff wurde sorgfältig mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bei vermindertem Druck eingedunstet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$  = 5:1) wurde ein Gemisch aus **9a** und **10a** (48 mg, 76%) als farbloses Öl isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **9a**:  $\delta$  = 0.97 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 3H), 1.09 (m, 2H), 1.43–1.70 (m, 4H), 2.22–2.48 (m, 2H), 3.67 (m, 1H), 5.80 (m, 1H); **10a**:  $\delta$  = 0.62 (m, 2H), 2.95 (m, 1H), 4.96–5.03 (m, 2H), 6.13 (dd,  $J$  = 16.8, 10.2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **9a**:  $\delta$  = 1.93, 2.67, 9.91, 29.55, 39.31, 72.65, 114.25, 124.89; **10a**:  $\delta$  = 11.02, 12.29, 27.90, 79.40, 113.57.

Eingegangen am 10. Juni,  
veränderte Fassung am 29. Juli 1996 [Z 9206]

**Stichworte:** Cyclopropane · Propargylverbindungen · Reagentien · Titanverbindungen

- [1] A. Kasatkin, T. Nakagawa, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3881.
- [2] M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 1; D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, *Modern Synthetic Methods. Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Scheffald), Otto Salle Verlag, Frankfurt, **1983**, S. 217–354; M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, **1986**.
- [3] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 555; Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 243.
- [4] R. Hanco, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 372; B. Weidmann, D. Seebach, *ibid.* **1983**, *95*, 12 und **1983**, *22*, 31.
- [5] P. K. Zubaidha, A. Kasatkin, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 197.
- [6] 1-Vinyl- und 1-Alkinylcyclopropanole wurden durch die Reaktion von 1-Ethoxycyclopropanol mit 2 Äquivalenten der entsprechenden Vinyl- bzw. Alkinylmagnesiumbromide synthetisiert (siehe Lit. [7]). Die sukzessive Umsetzung der tertiären Alkohole mit 1.1 Äquiv.  $\text{EtMgBr}$  (Diethylether,  $0^\circ\text{C}$ , 5 min) und 1.2 Äquiv. Ethoxycarbonylchlorid  $\text{EtOC(=O)Cl}$  ( $20^\circ\text{C}$ , 4 h) ergab die Carbonate **6** und **13** in 80–90% Ausbeute.
- [7] J. R. Y. Salaun, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *144*, 1.
- [8] Die Ringspannung von Methylcyclopropan ist  $14 \text{ kcal mol}^{-1}$  größer als die von Methylcyclopropan: A. Krief, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *135*, 35.
- [9] P. Binger, H. M. Buch, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *135*, 77; T. Ohta, H. Takaya, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1188. Siehe auch: S. Bräse, S. Schömenauer, G. McGaffin, A. Stolle, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 545, zit. Lit.
- [10] Die verwandten Lithiumderivate, erhalten durch die Behandlung der 1-Alkenyl-1-methylselenocyclopropane mit BuLi, reagieren mit Aldehyden nur mit niedriger Regioselektivität: S. Halazy, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4341.
- [11] T. Nakagawa, A. Kasatkin, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3207. Siehe auch: K. Furuta, M. Ishiguro, R. Haruta, N. Ikeda, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2768.
- [12] Vor kurzem wurde <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch gezeigt, daß lithiierte Dicyclopropylacetylene ausschließlich in der Propargyllithium- und nicht in der Allenyllithium-Form vorliegen: H. J. Reich, J. E. Holladay, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8470.
- [13] Unseres Wissens ist bislang kein allgemein anwendbarer Zugang zu 1-Alkenyldicyclopropanen ausgearbeitet worden. Einige dieser Verbindungen wurden auf anderen Wegen erhalten: T. Liese, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2995; J. Al-Dulayymi, M. S. Baird, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6147; K. Tanaka, K. Otsuba, K. Fujii, *Synlett.* **1995**, 933.
- [14] Interessanterweise zeigen lithiierte 1-Ethoxy-2-(trimethylsilylethynyl)cyclopropane die entgegengesetzte Regioselektivität und ergeben mit Carbonylverbindungen nur acetylenische Additionsprodukte: H. C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998.

## Neue imidoverbrückte Übergangsmetallcluster – Synthesen und Strukturen von $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4(\text{NSnMe}_3)_4]$ , $[\text{Co}_{11}(\text{PPh}_3)_3(\text{NPh})_{12}]$ , $[\text{Ni}_{11}\text{Br}_6(\text{N}t\text{Bu})_8]$ und $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]^{**}$

Andrea Decker, Dieter Fenske\* und Klaus Maczek

Prof. Dr. Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet

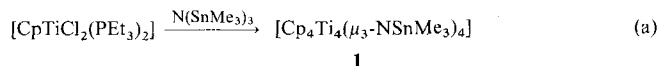
Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit N-haltigen Liganden sind bis auf wenige Ausnahmen auf einkernige Verbindungen beschränkt<sup>[1–3]</sup>. Erst kürzlich berichteten z.B. Dehnicke et al. über die Synthese N-haltiger, mehrkerniger Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_4(\text{NPM}_3)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]$ ,  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_6(\text{NPM}_3)_4]^+$  und  $[\text{Cu}_6\text{Br}_6(\text{NPM}_3)_4]^{4–6]$ , die Phosphanimino- und Phosphorgruppen als Brückenliganden tragen. Mit diesen Verbindungen gelang erstmals die Synthese mehrkerniger, N-verbrückter Komplexe eines elektronenreichen Übergangsmetalls. In der

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. A. Decker, Dr. K. Maczek  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/66 19 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß auch die Synthese imidoverbrückter Übergangsmetallcluster möglich ist.

Das Synthesekonzept bestand zunächst darin, Übergangsmetallchlorophosphankomplexe mit Stannylaminen umzusetzen, um unter Abspaltung von Trimethylchlorstannan stickstoffverbrückte Cluster zu erhalten. Bei der Reaktion von  $[\text{CpTiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  mit Tris(trimethylstannyl)amin konnte in geringen Ausbeuten (20%) der  $\text{Ti}_4$ -Cluster **1** in Form brauner Kristalle isoliert werden [Gl. (a)].



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[9]</sup> ist in Abb. 1 gezeigt. **1** besteht aus einem  $\text{Ti}_4\text{N}_4$ -Cluster mit Heterocubanstruktur, in dem jedes Titanzentrum von einem  $\eta^5$ -Cp-

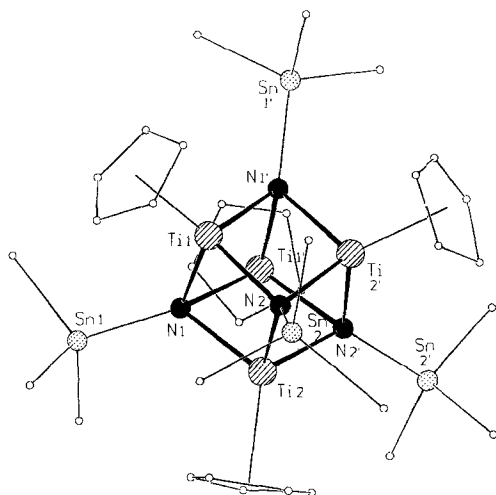


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ti1-Ti1' 277.9(4), Ti1-Ti2' 268.6(3), Ti2-Ti2' 277.3(3), Ti1-Ti2 278.5(3), Ti1-N1 197.0(9), Ti1-N1' 205.8(9), Ti1-N2 206.4(8), Ti2-N2 195.0(8), Ti2-N2' 203.2(8); N1-Ti1-N2 91.2(3), N1'-Ti1-N2 97.4(3), Ti2-Ti1-Ti1' 57.72(8), Ti2-Ti1-Ti2' 60.86(8).

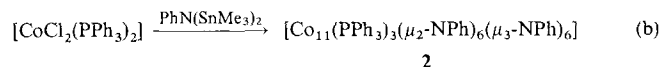
Liganden koordiniert wird und die N-Atome an  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen gebunden sind. Innerhalb der Vierringe des Cubangerüsts liegen die Ti-N-Ti- und die N-Ti-N-Bindungswinkel zwischen 87.2 und 88.2° bzw. 91.1 und 92.3°. In **1** weisen die Ti-Atome die formale Ladung +3 auf. Erstaunlicherweise ist **1** aber diamagnetisch. Dies ist offenbar eine Folge der Kopplung zwischen den  $d^1$ -Spinsystemen<sup>[8]</sup>. **1** enthält 52 Valenzelektronen und damit acht weniger, als man für  $\text{M}_4$ -Cluster mit Tetraederstruktur erwarten würde<sup>[7]</sup>. **1** ist jedoch isovalenzelektronisch mit  $[\text{MnXNPEt}_3]_4$  (X = Cl, I). Auch in diesen Verbindungen liegen  $\text{M}_4\text{N}_4$ -Heterocubane vor<sup>[7b]</sup>.

Auf der anderen Seite sind viele Heterocubancluster bekannt, die die Edelgasregel (60 Valenzelektronen) überschreiten und unterschreiten. Extended-Hückel-Rechnungen sagen jedoch für Cluster mit 52 Valenzelektronen eine  $D_{2d}$ -Symmetrie für das  $\text{M}_4$ -Tetraeder voraus, die zu vier langen und zwei kurzen M-M-Bindungen führen sollte<sup>[8]</sup>. Tatsächlich gilt dies für **1**. Neben zwei kurzen Ti-Ti-Bindungen (268.3(3) pm) sind vier längere vorhanden (277.2–278.5(3) pm). Titancluster mit gleicher Valenzelektronenzahl wurden bereits von anderen Autoren beschrieben. Dabei handelt es sich z.B. um  $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Te}_4]$  und  $[\text{Cp}'_4\text{Ti}_4\text{S}_4]$  ( $\text{Cp}' = \lambda\text{PrC}_5\text{H}_4$ )<sup>[8]</sup>. Die Ti-Ti-Abstände in diesen Verbindungen sind jedoch beträchtlich länger ( $[\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Te}_4]$  292.7–300.8;  $[\text{Cp}'_4\text{Ti}_4\text{S}_4]$  314.5–321.4 pm). Über eine weitere

Verbindung mit einer  $\text{Ti}_4\text{N}_4$ -Struktureinheit wurde erst kürzlich berichtet. Dabei handelt es sich um  $[\text{Cp}^*\text{Ti}_4\text{N}_4]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[8b]</sup>. Im Gegensatz zu **1** ist das  $\text{Ti}_4$ -Tetraeder in dieser Verbindung jedoch unverzerrt (Ti-Ti 278.8 pm).

**1** weist an den  $\text{NSnMe}_3$ -Liganden vier reaktive N-Sn-Bindungen auf, die als potentielle Zentren für eine Verknüpfung von  $\text{Ti}_4\text{N}_4$ -Heterocubaneinheiten dienen könnten. Bisher hatten wir jedoch noch keinen Erfolg bei entsprechenden Umsetzungen mit Übergangsmetall- und Hauptgruppenelementhalogeniden.

Durch die Umsetzung von  $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)_2$  mit  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  gelang in Ausbeuten von 30% die Synthese von **2** [Gl. (b)]. **2** bildet dunkelgrüne Kristalle, die sich rasch zersetzen.



Das zentrale Metallgerüst in **2** besteht aus einem planaren  $\text{Co}_6$ -Ring, der von den Atomen Co1, Co3, Co4, Co6, Co7 und Co9 gebildet wird (Abb. 2). Oberhalb und unterhalb der  $\text{Co}_6$ -

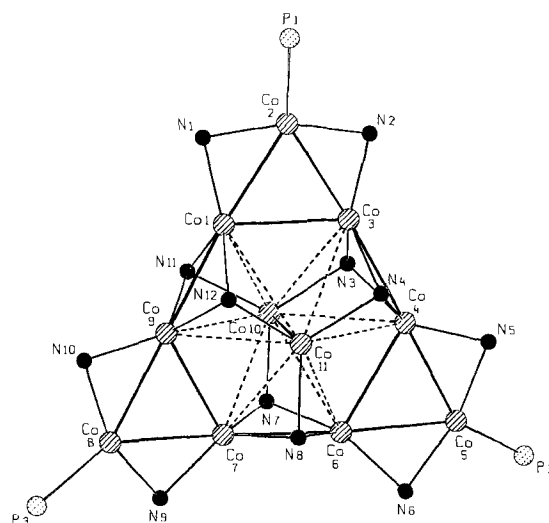


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne H- und C-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Co1-Co2 242.9(3), Co1-Co3 258.4(3), Co1-Co9 248.2(3), Co1-Co10 272.4(3), Co1-Co11 287.2(3), Co2-Co3 243.7(3), Co3-Co4 247.3(3), Co3-Co10 279.0(4), Co3-Co11 282.5(3), Co4-Co5 242.0(3), Co4-Co6 255.9(3), Co4-Co10 279.5(3), Co4-Co11 271.5(3), Co5-Co6 243.7(3), Co6-Co7 246.0(3), Co6-Co10 280.9(2), Co6-Co11 275.3(2), Co7-Co8 243.6(3), Co7-Co9 249.6(3), Co7-Co10 275.9(3), Co7-Co11 277.4(3), Co8-Co9 245.4(3), Co9-Co10 276.9(2), Co9-Co11 276.8(3), Co10-Co11 239.8(3), Co-P 220.7–221.3(5);  $\mu_2\text{-N-Co}$  175.4–178.3(10),  $\mu_3\text{-N-Co}$  186.1–191.8(10).

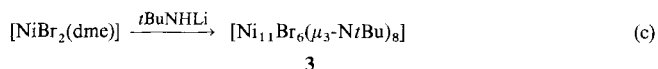
Ebene liegt je ein Co-Atom im Abstand von 118.6 pm (Co10) und 121 pm (Co11), und zusätzlich werden drei Kanten des  $\text{Co}_6$ -Ringes alternierend von jeweils einem Co-Atom (Co2, Co5, Co8)  $\mu_2$ -verbrückt. Die Abstände der Co-Ringatome zu den  $\mu_2$ -verbrückenden Co-Atomen, die sich in der Ebene des  $\text{Co}_6$ -Ring befinden, betragen 242.9(3) bis 245.4(3) pm. Innerhalb des  $\text{Co}_6$ -Ringes sind die Bindungen Co3-Co4, Co6-Co7 und Co1-Co9 wesentlich kürzer (246.0(3)–248.2(3) pm), als die Abstände zwischen den Atomen Co4-Co6, Co7-Co9 und Co1-Co3 (249.6(3)–258.4(3) pm). Die Bindungslängen der apicalen Atome Co10 und Co11 zu den Co-Atomen im  $\text{Co}_6$ -Ring reichen dagegen von 271.5(3) bis 287.2(3) pm. Auffällig kurz ist die Bindung zwischen Co10 und Co11, die 239.8(3) pm beträgt. N3, N7 und N11 sowie N4, N8 und N12 bilden die Dreiecksflächen eines nahezu unverzerrten trigonalen Prismas. Als Folge der kurzen Bindung zwischen Co10 und Co11 liegen diese Atome nur 20 pm unterhalb der ausgleichenden Ebene, die aus N3, N7

und N11 bzw. N4, N8 und N12 gebildet wird. Diese ungewöhnliche, verzerrt trigonal-planare Koordination von Co10 und Co11 ( $\Sigma$  N-Co-N: Co10: 358.5°; Co11: 357.0°) ist eine Folge der sterischen Abschirmung durch die N-gebundenen Phenylgruppen. Weiterhin wird das Clustergerüst von **2** durch Triphenylphosphanliganden sterisch abgeschirmt, die terminal an Co2, Co5 und Co8 gebunden sind, sowie durch die zwölf Phenylimidogruppen. Bei diesen lassen sich zwei Bindungsformen unterscheiden. Es sind sechs  $\mu_2$ -Imidogruppen (N1, N2, N5, N6, N9, N10) vorhanden, die die Co-Atome in der Peripherie des Clusters verbrücken (Co- $\mu_2$ -N 175.4(10)–178.3(10) pm) und sechs Imidogruppen (N3, N4, N7, N8, N11, N12), die die beiden apicalen Co-Atome (Co10 und Co11) mit den basalen Co-Atomen des Clusterkerns verknüpfen (Co- $\mu_3$ -N 186.1(10)–191.8(10) pm).

In **2** liegt ein Co<sub>11</sub>-Cluster vor, der die Ladung +24 trägt. Offensichtlich handelt es sich um eine gemischtvalente Verbindung. Es könnten neun Co<sup>2+</sup>- und zwei Co<sup>3+</sup>-Ionen vorliegen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist **2** paramagnetisch. Entsprechend den Koordinationsverhältnissen könnte es sich bei den Co<sup>3+</sup>-Ionen um Co10 und Co11 handeln.

Als problematisch erwies sich bei den Umsetzungen der Stannylamine mit Übergangsmetallhalogenidkomplexen die geringere Reaktivität der eingesetzten Aminderivate. Deshalb untersuchten wir, ob auch unter Verwendung der wesentlich reaktiveren Lithiumamide der Zugang zu imidoverbrückten Übergangsmetallclustern der d<sup>9</sup>- und d<sup>10</sup>-Metalle möglich ist.

Bei den bisher bekannten stickstoffverbrückten Verbindungen des Nickels stellen Ni<sub>3</sub>-Cluster den dominierenden Strukturtyp dar<sup>[8, 10, 11]</sup>. Durch Umsetzung von [NiBr<sub>2</sub>(dme)] mit *t*BuNHLi gelang nun die Synthese von **3**, einem elfkernigen Cluster [Gl. (c)].



Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, bilden zwei quadratische Pyramiden aus Ni-Atomen (Ni1–Ni5, Ni6–Ni10) die Grundbausteine in **3**. Dabei sind die apicalen Ni-Atome (Ni1 und Ni10)

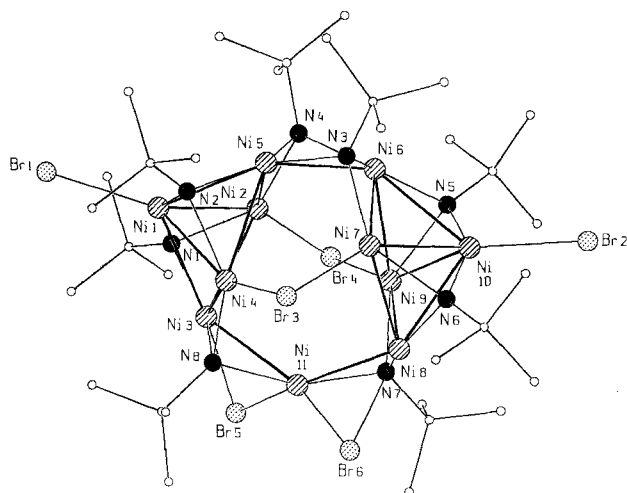
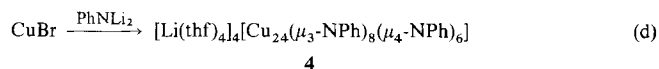


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ni1–Ni 245.7–253.3(2), Ni2–Ni3 247.9(2), Ni3–Ni4 249.4(1), Ni2–Ni5 257.2(2), Ni4–Ni5 255.4(1), Ni5–Ni6 230.5(2), Ni3–Ni11 240.0(2), Ni8–Ni11 240.2(2), Ni10–Ni 245.8–253.2(2), Ni6–Ni7 259.2(1), Ni7–Ni8 247.4(1), Ni8–Ni9 249.2(2), Ni6–Ni9 254.3(1), N1–Ni 185.3–188.5(6), N2–Ni 184.9–185.2(5), N3–Ni 187.1–190.8(6), N4–Ni 186.6–190.5(7), N5–Ni 185.5–191.4(6), N6–Ni 183.7–188.5(6), N7–Ni 184.5–192.7(6), N8–Ni 184.9–193.7(6), Ni1–Br1 238.0(2), Ni10–Br2 236.5(2), Ni–Br3 236.3–238.3(2), Ni–Br4 235.9–238.5(2), Ni–Br5 240.0–251.1(1), Ni–Br6 239.8–252.2(1).

an die terminalen Bromoliganden (Br1, Br2) (Ni–Br: 236.5–238.0 pm) koordiniert. Die Ni–Ni-Abstände innerhalb dieser Ni<sub>5</sub>-Einheiten liegen im Bereich von 245.8(2) bis 259.2(13) pm, so daß von bindenden Wechselwirkungen ausgegangen werden darf<sup>[8]</sup>. Untereinander sind die beiden Ni-Pyramiden mehrfach verknüpft. Ni11 verbrückt Ni3 und Ni8, wobei die Ni–Ni-Abstände 240.2(2) pm betragen. Dieser Abstand ist für eine Ni–Ni-Bindung typisch<sup>[8, 10, 11]</sup>. Ebenso binden Ni5 und Ni6 der beiden Pyramiden mit einem Abstand von 230.5(2) pm aneinander.

Abgesehen von Metall-Metall-Wechselwirkungen sind die beiden Ni<sub>5</sub>-Einheiten über vier  $\mu_2$ -Bromobrücken (Br3–Br6) zwischen Ni3–Ni11, Ni8–Ni11, Ni2–Ni9 und Ni4–Ni7 verbrückt, deren Ni–Br-Bindungslängen von 236.3(1) bis 240.9(1) pm reichen. Unabhängig davon liegen in **3** insgesamt acht  $\mu_3$ -tert-Butylimidogruppen vor, die Ni–N-Bindungslängen von 184.9(7) bis 194.2(7) pm aufweisen. Die sechs Br<sup>–</sup> und acht NtBu<sup>2–</sup>-Liganden führen dazu, daß alle Nickelatome die formale Ladung +2 aufweisen.

Mit der Synthese von **4** gelang es, Kupfercluster mit NPh-Liganden herzustellen [Gl. (d)]<sup>[12]</sup>.



**4** ist eine orangefarbene ionische Verbindung, die aus vier isolierten [Li(thf)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Ionen und einem [Cu<sub>24</sub>(NPh)<sub>14</sub>]<sup>4–</sup>-Ion besteht. Dementsprechend weisen alle Cu-Atome die Ladung +1 auf. In Abbildung 4 ist die Struktur des Clusteranions von **4**

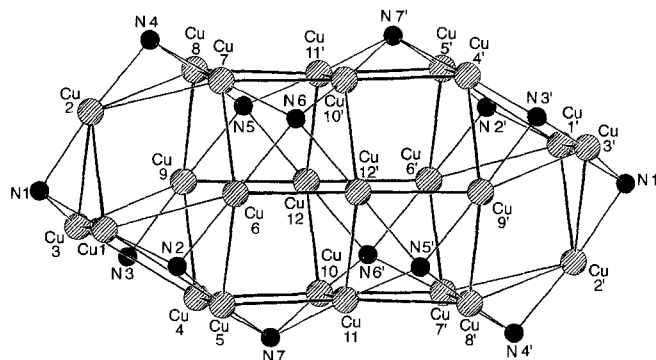


Abb. 4. Struktur des Cu<sub>24</sub>N<sub>14</sub>-Clusters von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Cu1–Cu2 265.2, Cu1–Cu3 270.9, Cu2–Cu3 272.1, Cu4–Cu5 258.5, Cu5–Cu6 258.4, Cu6–Cu7 255.1, Cu7–Cu8 257.1, Cu8–Cu9 258.9, Cu4–Cu9 261.5, Cu10–Cu11 250.4, Cu10–Cu12 252.8, Cu11–Cu12 252.0, Cu1–Cu6 281.3, Cu2–Cu7 278.8, Cu2–Cu8 285.3, Cu3–Cu9 281.9, Cu3–Cu7 281.4, Cu4–Cu10 249.5, Cu5–Cu11 251.6, Cu6–Cu12' 250.6, Cu7–Cu10' 251.0, Cu8–Cu11' 251.7, Cu9–Cu12 248.9, N1–Cu 186.3–189.2, N2–Cu 185.7–188.6, N3–Cu 184.2–189.2, N4–Cu 185.9–189.3, N5–Cu 193.3–196.7, N6–Cu 193.3–194.9, N7–Cu 193.0–195.5.

ohne C-Atome dargestellt, das  $\bar{1}$ -symmetrisch ist. Das Metallgerüst von **4** wird durch drei planare Cu<sub>6</sub>-Ringe (Cu4–Cu9, Cu10–Cu12 und Cu10'–Cu12', Cu4'–Cu9') und zwei Cu<sub>3</sub>-Ringe (Cu1–Cu3 und Cu1'–Cu3') gebildet, die parallel zueinander angeordnet sind, wobei die Cu<sub>3</sub>-Ringe jeweils außen liegen. Dadurch entsteht ein Cu<sub>24</sub>-Polyeder, das aus Cu<sub>3</sub>- und Cu<sub>4</sub>-Flächen besteht. Die Cu<sub>3</sub>-Flächen werden durch  $\mu_3$ -Phenylimidogruppen (N1–N4, N1'–N4') und die Hälfte der Cu<sub>4</sub>-Flächen durch  $\mu_4$ -Phenylimidogruppen (N5–N7, N5'–N7') verbrückt. Alle Cu-Atome werden in der für Cu(I)-Ionen charakteristischen Koordination etwa linear von den N-Atomen des NPh-Liganden koordiniert (N–Cu–N: 171.3–178.0°). Der unterschiedliche Verbrückungsgrad macht sich auch in den Cu–N-Bindungslängen bemerkbar. So betragen die Cu– $\mu_3$ -N-Bin-

dungslängen 184.2(5) und 189.3(6) pm, die Bindungslängen zwischen Cu-Atomen und  $\mu_4$ -N-Atomen sind erwartungsgemäß länger (193.0(6) und 196.7(6) pm). Die Cu-Cu-Abstände liegen zwischen 248.92(12) und 285.3(1) pm. Auffällig ist jedoch, daß die Bindungslängen im  $\text{Cu}_3$ -Ring mit 265.2 bis 272.2 pm gegenüber den Abständen in den  $\text{Cu}_6$ -Ringen deutlich verlängert sind. Im Ring, der aus den Atomen Cu4-Cu9 gebildet wird, liegen die Abstände zwischen 257.1 und 261.5 pm. Im Sechsring, der aus den Atomen Cu10-Cu12 und Cu10'-Cu12' besteht, gibt es sehr kurze Abstände zwischen 250.3 und 252.8 pm. Zwischen den Cu-Atomen des  $\text{Cu}_3$ -Ringes und dem von Cu4-Cu9 gebildeten Sechsring bestehen nur schwache Wechselwirkungen (Cu-Cu 278.9–285.3 pm). Dagegen sind die Abstände zwischen den  $\text{Cu}_6$ -Ringen mit 248.9–252.9 pm beträchtlich kürzer. Insofern wäre es sinnvoller, die Clusterstruktur von einem aus 18 Cu-Atomen gebildeten hexagonalen Prisma abzuleiten, an das über  $\mu_3$ -NPh-Liganden zwei  $\text{Cu}_3$ -Cluster gebunden sind. Das Bauprinzip hexagonaler und trigonaler Schichten, die parallel zueinander ausgerichtet sind, ist auch von anderen Cu-Clustern wie  $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$  und  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PEt}_3)_8]$  bekannt<sup>[12]</sup>. Somit könnte man das Gerüst von **4** als ein  $[\text{Cu}_{12}\text{E}_6]$ -Strukturfragment ( $\text{E} = \text{S}, \text{PPh}, \text{NPh}$ ) verstehen, das durch Einschub zweier zusätzlicher  $\text{Cu}_6$ -Schichten erweitert wurde.

Im Gegensatz zu anderen hauptgruppenelementverbrückten Cu-Clustern wird das Cu-Gerüst in **4** nicht durch terminal an Cu-koordinierende Liganden abgeschirmt, sondern ausschließlich durch die Phenylgruppen der Imidobrückenliganden (Abb. 5). Über erste Umsetzungen von AgCl mit  $\text{PhNLi}_2$  kön-

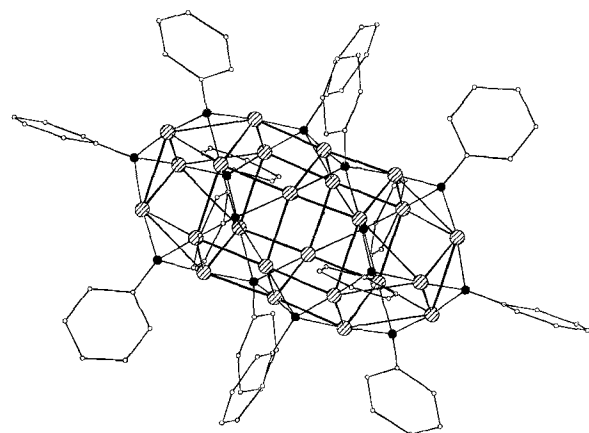


Abb. 5. Struktur von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Cu-Atome sind schraffiert, N-Atome als schwarze Kreise dargestellt.

nen noch keine gesicherten Angaben gemacht werden. Interessant hierbei ist, daß dunkelrote Lösungen entstehen, aus denen allerdings noch keine kristallinen Produkte isoliert werden konnten. Kondensiert man das Lösungsmittel ab, so erhält man ein dunkelrotes Pulver, dessen IR-Spektrum ähnliche Banden wie das IR-Spektrum von **4** enthält.

## Experimentelles

**1:** 0.55 g  $[(\text{CpTiCl}_2)_3]$  (3 mmol) werden in 30 mL Toluol mit 0.45 mL  $\text{PEt}_3$  (6 mmol) gelöst. Anschließend wird 1 mL Tris(trimethylstannyl)amin (3 mmol) zupipettiert. Unter Rühren bildet sich bei Raumtemperatur eine dunkelbraune Lösung. Nach dem vollständigen Abkondensieren der Reaktionslösung wird der Rückstand in 25 mL Hexan aufgenommen und filtriert. Nach wenigen Tagen lassen sich bei  $-25^\circ\text{C}$  Kristalle von **1** isolieren (Ausbeute 20%).

**2:** 4.1 g  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (6.26 mmol) werden in 100 mL DME mit 1.75 mL Bis(trimethylstannyl)phenylamin (6.28 mmol) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine schwarzbraune Lösung bildet. Nach mehreren Tagen bei  $-25^\circ\text{C}$  können aus der Reaktionslösung dunkelgrüne Kristalle von **2** erhalten werden (Ausbeute 40%).

**3:** Eine Suspension von 2.75 g  $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$  (6.9 mmol) in 100 mL THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und 0.65 g  $t\text{BuNLiH}$  (8.3 mmol) zugesetzt. Bei ca.  $-40^\circ\text{C}$  setzt die Reaktion, erkennbar an der Dunkelfärbung der Reaktionslösung, ein. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hat, wird das Lösungsmittel vollständig abkondensiert. Der zurückbleibende schwarze Feststoff wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Toluol (2/1) gerührt. Dabei geht ein Teil des Rückstandes in Lösung. Aus dieser Fraktion erhält man nach Einengen des Lösungsmittels schwarze, stäbchenförmige Kristalle von **3** (Ausbeute 60%).

**4:** In 100 mL THF werden 2.67 g CuBr (18.6 mmol) mit 3.12 mL  $\text{Bu}_2\text{NH}$  (18.6 mol) gelöst. Die Reaktionslösung wird im Eisbad gekühlt und 1.95 g  $\text{PhNLi}_2$  (18.6 mol) langsam zugegeben. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur kristallisieren aus der rotbraunen Lösung orangefarbene Kristalle von **4** (Ausbeute 80%).

Eingegangen am 8. Juli 1996 [Z 9303]

**Stichworte:** Clusterverbindungen · Imidoliganden · Übergangsmetallverbindungen

- [1] W. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123.
- [2] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- [3] M. Lappert, P. P. Power, A. Sanger, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York, **1980**.
- [4] K. Dehnicke, D. Fenske, C. Friebel, R. Meyer zu Köcker, J. Pebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1311.
- [5] A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, R. Meyer zu Köcker, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 301.
- [6] K. Dehnicke, D. Fenske, R. Meyer zu Köcker, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 987.
- [7] a) G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2164; H. J. Mai, H. C. Kang, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1963; b) H. J. Mai, R. Meyer zu Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1235.
- [8] a) F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4170; J. D. Darkwa, J. R. Lockemeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 141; A. Grössinger, Dissertation, Universität Karlsruhe **1991**; b) P. Gomez-Sal, A. Martin, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2185.
- [9] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-STADI-IV- und Stoe-IPDS-Diffraktometer, ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung); Datensammlung und Verfeinerung (SHELX-76, SHELXS-86 und SHELXL-93): **1:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Hexan pro Formeleinheit; monoklin, Raumgruppe  $\text{C2/c}$  (Nr. 15); Gitterkonstanten (230 K):  $a = 20.925(13)$ ,  $b = 11.327(8)$ ,  $c = 23.472(19)$  Å,  $\beta = 97.84(5)^\circ$ ,  $V = 5511.27$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 23.6$  cm<sup>-1</sup>;  $2\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$ ; 7952 gemessene Reflexe, davon 5498 unabhängig, max. Restelektronendichte  $1.87$  e Å<sup>-3</sup>; 129 Parameter (Sn-, Ti-, N-, C-Atome der Methylgruppen anisotrop, C-Atome der Cp-Gruppen fehlgeordnet);  $R_1 = 0.084$ ;  $R_w = 0.076$ . **2:** Die Verbindung kristallisiert mit 5 Molekülen Dimethoxyethan pro Formeleinheit; triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2); Gitterkonstanten (160 K):  $a = 15.893(8)$ ,  $b = 19.986(16)$ ,  $c = 24.739(13)$  Å,  $\alpha = 97.63(4)$ ,  $\beta = 102.54(3)$ ,  $\gamma = 107.43(3)^\circ$ ,  $V = 7151.39$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 13.2$  cm<sup>-1</sup>;  $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$ ; 23630 gemessene Reflexe, davon 20385 unabhängig, max. Restelektronendichte  $1.56$  e Å<sup>-3</sup>; 1479 Parameter (Co-, P-, N-, C-Atome der Phenylgruppen anisotrop. Die Positionen der H-Atome wurden für idealisierte Lagen berechnet);  $R_1 = 0.081$ ;  $R_w = 0.076$ . **3:** Die Verbindung kristallisiert mit 2 Molekülen Dimethoxyethan und einem Molekül Toluol pro Formeleinheit; monoklin, Raumgruppe  $\text{C2/c}$  (Nr. 15); Gitterkonstanten (200 K):  $a = 24.547(3)$ ,  $b = 11.942(1)$ ,  $c = 48.483(7)$  Å,  $\beta = 94.079(10)^\circ$ ,  $V = 14176.23(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 62.8$  cm<sup>-1</sup>;  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ ; 18916 gemessene Reflexe, davon 10127 unabhängig, max. Restelektronendichte  $1.27$  e Å<sup>-3</sup>; 613 Parameter (Ni-, Br-, N-, C-Atome des Clustermoleküls anisotrop. Die Positionen der H-Atome wurden für idealisierte Lagen berechnet);  $R_1 = 0.084$ ;  $wR_2 = 0.192$ . **4:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro Formeleinheit; monoklin, Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  (Nr. 14); Gitterkonstanten (190 K):  $a = 19.474(4)$ ,  $b = 19.841(5)$ ,  $c = 26.343(6)$  Å,  $\beta = 94.02(2)^\circ$ ,  $V = 10154(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 27.84$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ; 44927 gemessene Reflexe, davon 17871 unabhängig, max. Restelektronendichte  $0.72$  e Å<sup>-3</sup>; 790 Parameter (Cu-, N-, C-Atome der Phenylgruppen anisotrop. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet);  $R_1 = 0.067$ ;  $wR_2 = 0.184$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405340 bis 405343 angefordert werden.
- [10] H. F. Klein, S. Haller, H. König, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4673.
- [11] a) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 261; b) J. Müller, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1122.
- [12] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *ibid.* **1993**, *105*, 257 bzw. **1993**, *32*, 1277; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1364 bzw. **1993**, *32*, 1302; D. Fenske, J. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254 bzw. **1993**, *32*, 238; S. Dehnen, D. Fenske, *ibid.* **1994**, *106*, 2369 bzw. **1994**, *33*, 2287; D. Fenske, W. Holstein, *ibid.* **1994**, *106*, 1311 bzw. **1994**, *33*, 1290.