

- [2] J. Rademann, J. Smerdka, G. Jung, P. Grosche, D. Schmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 390–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 381–385.

[3] S. Weik, G. Nicholson, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1436–1439; b) G. Gardillo, M. Orena, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3985–3988; c) B. Hinzen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 1907–1910; d) C. Bolm, T. Pey, *Chem. Commun.* **1999**, 1795–1796; e) G. Sourkouni-Argirusi, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3781–3784.

[4] a) P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123–1178; b) A. Varvoglis, *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego **1997**; c) T. Wirth, U. H. Hirth, *Synthesis* **1999**, 1271–1287; d) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814.

[5] a) M. L. Hallensleben, *Angew. Makromol. Chem.* **1972**, *27*, 223–227; b) G.-P. Wang, Z.-C. Chen, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2859–2866; c) S. V. Ley, A. W. Thomas, H. Finch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, 669–671; d) S. Ficht, M. Mühlbauer, A. Giannis *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4863–4866.

[6] a) M. Okawara, Y. Oiji, E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1962**, *65*, 1647–1652 [*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 8051d]; b) M. Zupan, A. Pollak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 715–716.

[7] a) C. Hartmann, V. Meyer, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 1727–1732; b) M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019–8022.

[8] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.

[9] A. R. Katritzky, B. L. Duell, J. K. Gallos, H. D. Durst, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 1007–1011.

[10] a) R. A. Moss, K. W. Alwis, J.-S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2651–2655; b) H. R. Frank, P. E. Fanta, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2314–2320.

[11] H.-C. Zhang, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1804–1809.

[12] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.

[13] B. M. Trost, R. Braslau, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 532–537.

[14] A. R. Katritzky, G. P. Savage, J. K. Gallos, H. D. Durst, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1515–1518.

[15] a) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596–7597; b) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem. 2000*, *112*, 639–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 625–628; c) K. C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3183–3185.

Der erste Biscarbenkomplex eines Metalls der Gruppe 4: $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}_2]^{**}$

Kasani Aparna, Ruppa P. Kamalesh Babu,
Robert McDonald und Ronald G. Cavell*

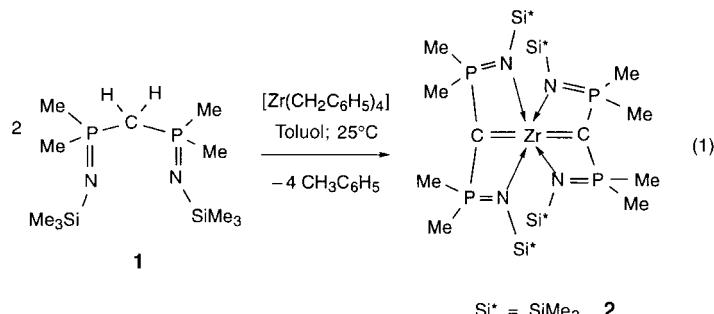
Die umfangreiche Chemie der Metall-Carben-Komplexe, zusammengefasst in einem kürzlich erschienenen Übersichtsband,^[1] demonstriert die große Vielseitigkeit dieser Verbindungen. Carbene rufen wegen ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse und der organischen Synthese

[*] Prof. Dr. R. G. Cavell, Dr. K. Aparna, Dr. R. P. Kamalesh Babu,
Dr. R. McDonald
Structure Determination Laboratory
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: Ron.Cavell@ualberta.ca

[**] Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, der NOVA Chemicals Corp. und der University of Alberta für finanzielle Unterstützung.

großes Interesse hervor.^[2] Wir beschrieben kürzlich eine umfangreiche Serie von dimeren Pinzetten- und verbrückten Komplexen, die durch vollständige Deprotonierung des Methylenzentrums in Bis(iminophosphanyl)methanen entstehen.^[3–7] Diese Komplexe, die einen alternativen Zugang zur Herstellung des reaktiven Metall-Kohlenstoffzentrums liefern, wurden in einem Metall/Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 gebildet, d.h. mit einem Carbenliganden pro Metallatom. Diese Komplexe weisen insofern „Carbencharakter“ auf, als das Metall über Mehrfachbindungen an das Kohlenstoffzentrum gebunden ist. Relativ wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 sind bisher beschrieben,^[8] ganz im Gegensatz zu den vielen bekannten Metall-Carben-Komplexen mit Metallen der Gruppen 5, 6 und 7.^[2, 9–11] Das Reaktivitätsmuster der Pinzettencarbene mit Metallen der Gruppe 4 ähnelt dem der Alkylidene.^[3, 6] Wir berichten hier über einen neuen Biscarben-Zirconium-Komplex mit diesem Ligandsystem, bei dem zwei Metall-Carben-Mehrfachbindungen linear angeordnet sind und der das erste Beispiel für eine solche Struktur ist. Die Verbindung wurde, auf ähnliche Weise wie die einfach substituierten Komplexe, durch eine spontane zweifache Deprotonierung am Methylenrückgrat beider Liganden mit Tetraalkylzirconium erhalten. Biscarbenkomplexe der frühen Übergangsmetalle sind außerordentlich selten, lediglich einige wenige Komplexe mit Metallen der Gruppe 5 sind strukturell charakterisiert.^[12–15]

Die Reaktion von $\text{CH}_2(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ **1**^[16] mit $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ^[17] im Verhältnis 2:1 in Toluol lieferte, nach vollständiger Deprotonierung der acidischen Methylengruppe der Liganden, den Biscarbenkomplex $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\text{-}\text{C},\text{N},\text{N}'\}]$ **2** in 30–40 % Ausbeute [Gl. 1]. Überra-



schenderweise ergaben analoge Reaktionen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit $\text{CH}_2(\text{R}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ oder Cy) nicht den erwünschten Biscarbenkomplex. Dies legt nahe, dass sterische Faktoren bei der Bildung dieser Komplexe entscheidend sind.

Die hohe Symmetrie von **2** wird dadurch verdeutlicht, dass man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein einziges scharfes Signal beobachtet. Das Fehlen von Signalen für die Rückgrat-Methylenprotonen des Liganden im ^1H -NMR-Spektrum und das Auftreten eines positiven Triplets für die Rückgrat(P-C-P)-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-Spektrum (APT: Attached Proton Test) bestätigen die zweifache Deprotonierung der Methylengruppe im Liganden. Sowohl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^1H -NMR-Spektrum treten die Signale der P-Methylgruppen, aufgrund der Kopplung mit den chemisch, aber nicht magnetisch äquivalenten Phosphoratomen, als „scheinbar

einfache“ Triplets auf, entsprechend der hohen Symmetrie des Systems.^[18]

2 weist eine hoch symmetrische Molekülstruktur auf (Abbildung 1). Die Grundstruktur besteht aus zwei zueinander senkrecht stehenden planaren sechsgliedrigen Bicyclen, von denen jeder die dreizähnige Pinzetten-Methandiid-Einheit enthält, die spirocyclisch an das Metallzentrum

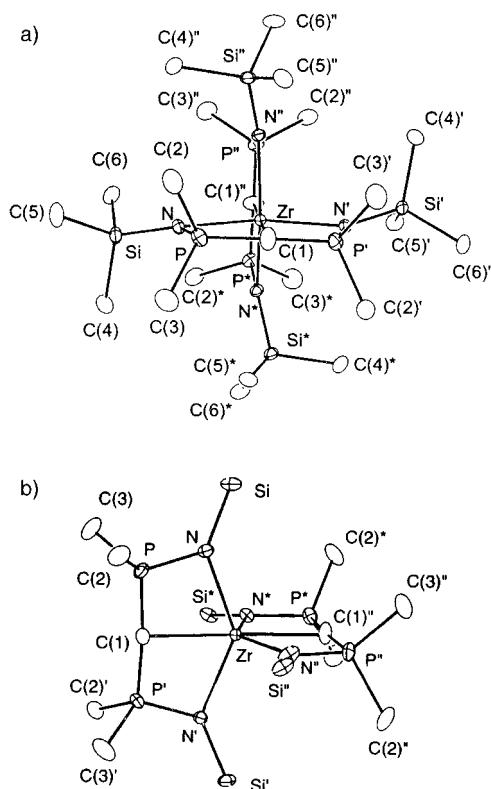


Abbildung 1. a) ORTEP-Darstellung von **2**.^[19] Die Atome sind durch Gauß-Ellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C(1) 2.288(3), Zr-N 2.255(1), P-N 1.630(1), P-C(1) 1.6407(5), P-C(2) 1.811(2), P-C(3) 1.813(2), P-C(1)-P' 173.9(2), Zr-C(1)-P 93.07(9), N-Zr-N' 137.63(7), N-Zr-N' 97.50(2), C(1)-P-N 103.4(1). b) Seitenansicht der Grundstruktur von **2**.

gebunden sind. Jede der sechsatomigen Ebenen besteht aus zwei planaren Vierringen mit gemeinsamer Zr-C(1)-Kante. Der Diederwinkel zwischen den planaren Vierringen beträgt 0°, daher sind die sechsgliedrigen Bicyclen planar und stehen genau senkrecht zueinander. Die Summe der Winkel um das Carben-Kohlenstoffatom C(1) ist 360°, somit befindet es sich ebenfalls in planarer Umgebung. Der C(1)-Zr-C(1)''-Winkel ist durch die Symmetrie exakt 180°.

Die Bindungseigenschaften innerhalb einer Ligand-Metall-Einheit ähneln denen der von uns bereits beschriebenen Systeme.^[3–7, 20–26] Der einzige nennenswerte Unterschied zwischen dem vorliegenden Biscarbenkomplex und den Monocarbonylzirconiumkomplexen besteht darin, dass der sechsgliedrige Bicyclus in dem einfach substituierten Komplex nicht planar ist, sondern einen Diederwinkel zwischen den Vierringen von 11.1(2)° aufweist.^[7] Die Zr-C-Bindungslänge (2.288(3) Å) im Biskomplex ist etwas länger als im einfach substituierten Komplex,^[7] vermutlich wegen der sterischen

Beanspruchung am Metallzentrum. Die M-C-Bindung ist jedoch kürzer als in *sec*-Alkyl-Zirconium-Verbindungen,^[27] was den Mehrfachbindungscharakter der M-C-Bindung unterstreicht.

Die Bindungslängen im Ligandengerüst von **2** unterscheiden sich erheblich von denen im freien Liganden:^[28, 29] Die P=N-Bindungen sind länger und die endocyclischen P-C-Bindungen deutlich kürzer; die exocyclischen P-C-Bindungen sind ähnlich. Der P-C-P-Winkel in **2** ist mit 173.9(2)° erheblich größer als in CH₃CH(Ph₂P=N(tol))₂ (112.39(19)°)^[28] und in H₂C(Ph₂P=NSiMe₃)₂ (124.9(2)°).^[29] Wie früher berichtet,^[3] deutet ein Vergleich der Bindungsparameter des sechsgliedrigen Bicyclus mit denen ähnlicher Bis(iminophosphanyl)methan-Liganden auf eine π-Elektronendelokalisierung innerhalb dieser Einheiten hin.

Eingegangen am 15. Juni 2001 [Z 17294]

- [1] *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 1–754, Sonderheft zu Übergangsmetallkomplexen mit Carbenen.
- [2] a) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187–198; b) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911–935; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165; d) W. D. Wulff, *Organometallics* **1998**, *17*, 3116–3134.
- [3] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 158–169.
- [4] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226–4229.
- [5] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **2000**, *481*–482.
- [6] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 3462–3465.
- [7] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805–5806.
- [8] a) J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589; b) P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem. 1989*, *101*, 647–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610–611; c) J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1995**, *14*, 1278–1283; d) H. van der Heijden, B. Hessen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *145*–146; e) P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245–4247; f) R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7822–7836; g) M. S. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8300–8301, zit. Lit.; h) M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2478–2487.
- [9] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [10] J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1–74.
- [11] „High-valent Organorhenium Compounds“: D. M. Hoffman in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 6 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 10, S. 231–255.
- [12] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1930–1935.
- [13] F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5094–5095.
- [14] J. B. Diminnie, H. D. Hall, Z. Xue, *Chem. Commun.* **1996**, 2383–2384.
- [15] B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, *9*, 1925–1936.
- [16] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2210–2214.
- [17] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357–372.
- [18] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275–2281.
- [19] C. K. Johnson, ORTEP-II: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, Report ORNL-5138, **1976**.

- [20] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483–1484.
- [21] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3775–3777.
- [22] K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4241–4243.
- [23] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **1999**, 1993–1994.
- [24] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726–727.
- [25] R. P. Kamalesh Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4981–4984.
- [26] K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9314–9315.
- [27] Siehe zum Beispiel: a) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CPh}_2\text{H})_2]$: Zr-C 2.379(6), 2.396(6) Å (J. L. Atwood, G. K. Barker, J. Holton, W. E. Hunter, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6645–6652); b) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}(\text{Me})(6\text{-Ethylpyrid-2-yl}))\text{Cl}]$: Zr-C 2.421(4) Å (A. S. Guram, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8991–8996); c) $[[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]]$: Zr-C 2.382(11) Å (H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1283–1284).
- [28] M. W. Avis, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1518–1528.
- [29] A. Müller, M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1748–1751.
- [30] Synthese von **2**. Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Sauerstoffausschluss mit Schlenk-Technik oder in einer argon gefüllten Handschuhbox durchgeführt. Zu einer hell gelblichbraunen Lösung von $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ^[17] (0.2 g, 0.44 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Röhren festes **1** (0.273 g, 0.88 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde vier Tage gerührt, dann auf die Hälfte eingeengt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach zwei Tagen hatte sich ein hellbrauner, kristalliner Feststoff gebildet, der nach Filtration isoliert und mit einigen mL Hexan gewaschen wurde (0.09 g). Eine zweite Produktfraktion (0.02 g) wurde erhalten, nachdem das Filtrat acht Stunden auf –15°C gekühlt worden war. (Gesamtausbeute: 0.11 g, 0.155 mmol, 35.4%). IR (Nujol-Suspension): $\tilde{\nu}$ = 1457w, 1381s, 1287m, 1278m, 1243s, 1068s, 1038s, 940m, 924s, 897w, 838s, 765s, 751s, 725s, 712w, 685w, 670m, 645m, 615cm^{–1}. ¹H-NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 1.58 (t, $^2J_{\text{PH}} = 6$ Hz, 24H), 0.39 (s, 36 H; SiMe₃), ¹³C[¹H]-NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 77.8 (t, $^1J_{\text{PC}} = 188$ Hz, 2C; PCP), 25.4 (t, $J_{\text{PC}} = 32$ Hz, 8C; P-CH₃), 4.6 (s, 12 C; SiMe₃); ³¹P[¹H]-NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 2.9 (4P); C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{Zr}$: C 37.31, H 8.54, N 7.91; gef.: C 37.61, H 8.48, N 7.64.
- [31] Kristallstrukturanalyse von **2**: tetragonal, $P4_2/n$ (Nr. 86), $a = 13.5050(4)$, $c = 10.5817(5)$ Å, $V = 1929.9$ (12) Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.219 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.593 \text{ mm}^{-1}$ (MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å), $T = 193$ K; die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert: $R_1 = 0.0248$ und $wR_2 = 0.0738$ für 1982 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ bzw. für alle Daten. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-171868“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Synthesen und Strukturen der Niob-Kupfer-Chalkogenido-Cluster [Cu₄Nb₆Se₁₂O(PMe₃)₁₀][Cu₄NbSe₄Cl₂(PMe₃)₄] · 1.5 DMF, [Cu₄Nb₂Se₆(PMe₃)₈], (NEt₄)[Cu₆Nb₂S₆Cl₅(PEt₃)₆] und [Cu₆NbTe₃(Te₂)₂(PEt₃)₆][CuCl₂]^{**}

Alexander Lorenz und Dieter Fenske*

Chalkogenometallate der Elemente Molybdän, Wolfram und Vanadium, bevorzugt die Tetrachalkogenometallate $[\text{ME}_4]^n^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $n = 2$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{V}$, $n = 3$, $\text{E} = \text{S}$), werden seit der Herstellung von $(\text{PPh}_3)_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ ^[1] durch Müller et al. im Jahre 1971 erfolgreich als Komplexliganden zur Synthese von Heterodimetall-Clusterverbindungen eingesetzt.^[2] Infolge des biochemischen^[3] und industriellen Interesses^[4] ist die Koordinationschemie der Chalkogenomolybdate, -wolframate und -vanadate ein intensiv erforschtes Gebiet der Anorganischen Chemie, und bis heute konnte eine kaum mehr überschaubare Zahl verschiedenster M-M'-E-Cluster ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ etc.; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) hergestellt werden. Demgegenüber wurde das Koordinationsverhalten von Chalkogenoniobaten und -tantalaten bislang nur wenig erforscht. Vor kurzem berichteten wir über Untersuchungen zum Reaktionsverhalten löslicher Chalkogenonioate gegenüber Münzmetallsalzen, bei denen durch Umsetzungen von $\text{Li}_3[\text{NbS}_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ^[5a,b] ($\text{NEt}_4)_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ ^[5c] und $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbE}_3(\text{E}'t\text{Bu})]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{E}' = \text{S}; ^{[5d,e]} \text{E} = \text{E}' = \text{Se}$ ^[6]) mit Cu- sowie Au-Salzen in Gegenwart von Phosphanliganden eine Reihe neuer Nb-Cu- bzw. Nb-Au-Chalkogenido-Cluster hergestellt werden konnte.^[6] Beispielsweise kann man mehrkernige Komplexe isolieren, die $[\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{E}_4]$ -Heterocubaneinheiten enthalten. Hierzu gehört $[\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{E}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6] \cdot \text{DMF}$ **I** ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; DMF = *N,N*-Dimethylformamid), das über zwei terminale Chlorliganden verfügt. Erste Versuche, die in **I** vorliegenden Clustermoleküle mittels $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ unter Abspaltung von Me_3SiCl über Se-Atome miteinander zu verbinden, führten zu keinen kristallinen Produkten. Wu et al. berichteten jedoch von erfolgreichen Verknüpfungen *in situ* gebildeter Clusterkomplexe.^[7] Nach diesem Konzept können durch Umsetzung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{SetBu})]$ und $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3]$ in DMF^[8] – in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ – zwei neue Nb-Cu-Clusterverbindungen isoliert werden. Dabei handelt es sich um die ionische Verbindung **1** und den neutralen Cluster **2** (Schema 1), deren Molekülstrukturen aufgeklärt werden konnten.^[9] Die Bildung von **2** kann man sich als Resultat einer Reaktion des intermedial gebildeten $[\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6]$ mit $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3]$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ vorstellen.

1 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die ionische

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. A. Lorenz

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße 15, Geb.-Nr. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-6088440
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.