

- [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) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$: 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 argongefüllten Handschuhbox durchgeführt. Zu einer hell gelblichbraunen Lösung von $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{[17]}$ (0.2 g, 0.44 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren festes **1** (0.273 g, 0.88 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde vier Tage gerührt, dann auf die Hälfte eingeeengt 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, 615m cm^{-1} . ^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 1.58 (t, $^3J_{\text{PH}}$ = 6 Hz, 24H), 0.39 (s, 36H; SiMe₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 77.8 (t, $^1J_{\text{PC}}$ = 188 Hz, 2C; PCP), 25.4 (t, J_{PC} = 32 Hz, 8C; P-CH₃), 4.6 (s, 12C; SiMe₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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, ρ_{ber} = 1.219 g cm^{-3} , μ = 0.593 mm^{-1} ($\text{Mo K}\alpha$, λ = 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 Strukturfaktoren) 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 $[\text{Cu}_4\text{Nb}_6\text{Se}_{12}\text{O}(\text{PMe}_3)_{10}][\text{Cu}_4\text{NbSe}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_4] \cdot 1.5\text{DMF}$, $[\text{Cu}_4\text{Nb}_2\text{Se}_6(\text{PMe}_3)_8]$, $(\text{NEt}_4)[\text{Cu}_6\text{Nb}_2\text{S}_6\text{Cl}_5(\text{PEt}_3)_6]$ und $[\text{Cu}_6\text{NbTe}_3(\text{Te}_2)_2(\text{PEt}_3)_6][\text{CuCl}_2]^*$

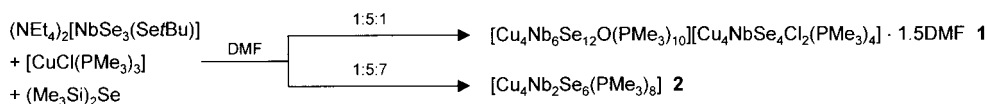
Alexander Lorenz und Dieter Fenske*

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 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{[1]}$ 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 Chalkogenoniobate 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 $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbE}_3(\text{E}'\text{tBu})]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{E}' = \text{S}$; ^[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 $[\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{E}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_6] \cdot \text{DMF}$ **1** ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; DMF = *N,N*-Dimethylformamid), das über zwei terminale Chlorliganden verfügt. Erste Versuche, die in **1** 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 $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{Se}^t\text{Bu})]$ 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 intermediär 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.



Schema 1. Synthese der Nb-Cu-Cluster **1** und **2**.

Verbindung besteht aus zwei Heterodimetall-Nb-Cu-Se-Clustern der Zusammensetzungen $[\text{Cu}_4\text{NbSe}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Cu}_4\text{Nb}_6\text{Se}_{12}\text{O}(\text{PMe}_3)_{10}]^{2+}$. Im Anion liegt ein $[\text{NbSe}_4]$ -Tetraeder vor, das mit vier seiner Kanten zwei $[\text{CuCl}]$ - sowie zwei $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_2]^+$ -Einheiten koordiniert (Abbildung 1, oben). Die quadratisch-planare Anordnung der Cu-Atome Cu5–Cu8, die sich in der Nachbarschaft von Nb7 befinden, ist mit

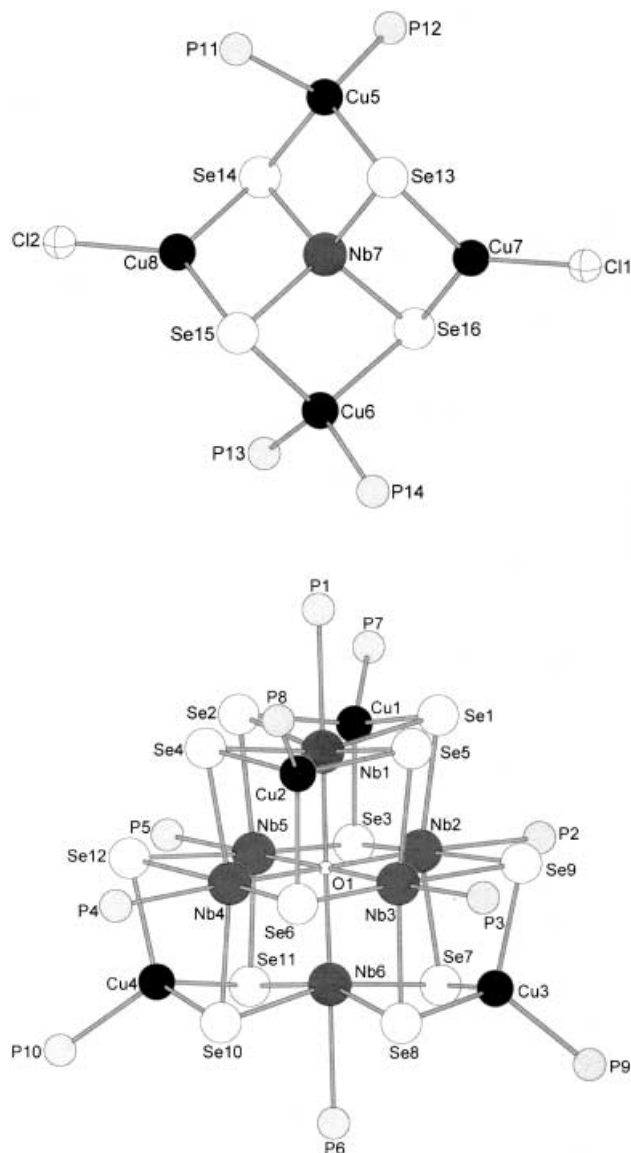


Abbildung 1. Oben: Molekülstruktur des Clusteranions $[\text{Cu}_4\text{NbSe}_4\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_4]^{2-}$ in **1** im Kristall. Bereiche ausgewählter Abstände [pm] (Kz = Koordinationszahl): Nb–Cu (Kz3) 275.6(2)–275.8(2), Nb–Cu (Kz4) 291.4(2)–292.0(2), Nb–Se 243.7(2)–244.6(2), Cu (Kz3)–Se 238.6(2)–238.9(2), Cu (Kz4)–Se 247.3(3)–249.2(3), Cu–P 225.2(6)–226.0(5), Cu–Cl 218.6(4)–218.7(4). Unten: Molekülstruktur des Clusterkations $[\text{Cu}_4\text{Nb}_6\text{Se}_{12}\text{O}(\text{PMe}_3)_{10}]^{2+}$ in **1** im Kristall. Bereiche ausgewählter Abstände [pm]: Nb–Nb 310.1(2)–315.8(2), Nb–Cu 302.8(2)–330.0(2), Nb–Se 258.4(2)–264.1(2), Nb–O 219.8(10)–221.9(10), Nb–P 265.4(4)–268.2(4), Cu–Se 237.0(2)–246.1(2), Cu–P 223.1(4)–224.4(4).

Cu–Nb–Cu–Winkeln von 88.48(7)–91.69(7) und 175.04(8)–175.74(8)° leicht verzerrt. Cu7 und Cu8 sind jeweils verzerrt trigonal-planar an zwei Se^{2-} - und einen Cl^- -Liganden gebunden. Dagegen werden

Cu5 und Cu6 verzerrt tetraedisch von jeweils zwei Se-Atomen und den P-Atomen der PMe_3 -Liganden koordiniert. Alle vier Se-Atome der $[\text{NbSe}_4]$ -Einheit wirken als μ_3 -verbrückende Selenidliganden mit Nb–Se-Bindungslängen zwischen 243.7(2) und 244.6(2) pm. Erwartungsgemäß sind die Cu–Se-Bindungen der vierfach koordinierten Cu-Atome (247.3(3)–249.2(3) pm) deutlich länger als die der dreifach koordinierten (238.6(2)–238.9(2) pm). Entsprechendes gilt für die Nb–Cu-Abstände, die sich mit 292.0(2) (Nb7–Cu5) und 291.4(2) (Nb7–Cu6) sowie 275.6(2) (Nb7–Cu7) und 275.8(2) pm (Nb7–Cu8) noch deutlicher unterscheiden. Bislang konnte eine Reihe von Nb–Cu–E-Clustern mit tetraedrischer $[\text{NbE}_4]$ -Einheit hergestellt werden. Darunter waren Verbindungen, in denen zwei, drei, vier oder gar fünf der sechs Kanten des $[\text{NbE}_4]$ -Tetraeders Cu-Atome koordinieren.^[6] Das Anion von **1** zeigt zu diesen eine enge strukturelle Verwandtschaft und war bislang ein fehlendes Glied in der Reihe dieser Nb–Cu–Chalkogen-Clusterverbindungen. Im Kation von **1** findet man eine bisher nicht bekannte Molekülstruktur (Abbildung 1, unten). Das Metall–Chalkogen–Gerüst kann man als eine Abfolge konzentrischer Deltaeder der Elemente Niob, Selen und Kupfer (Abbildung 2) um ein im Zentrum lokalisiertes O^{2-} -Ion beschreiben.

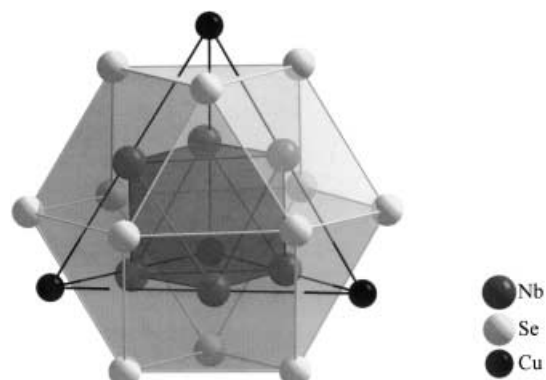


Abbildung 2. Aufbau des Clusterkations in **1** als Abfolge dreier konzentrischer Polyeder (Nb_6 -Oktaeder, Se_{12} -Kuboktaeder, Cu_4 -Tetraeder).

O1 wird in erster Sphäre von einem leicht verzerrten Oktaeder aus Nb-Atomen (Nb1–Nb6) im mittleren Abstand von 220.9 pm umgeben. Die Abstände zwischen den Nb-Atomen betragen 310.1(2)–315.8(2) pm. Die zweite Sphäre bilden zwölf Se-Atome, die in Form eines Kuboktaeders angeordnet sind. Mit Abständen von 362.1(5)–366.3(5) pm von O1 ist das Se_{12} -Kuboktaeder durchschnittlich 65 % weiter entfernt als das Nb_6 -Oktaeder. Nochmals etwa 10 % weiter außen gelegen, mit Abständen von 387.3(5)–388.8(8) pm von O1, befinden sich vier Cu-Atome (Cu1–Cu4), die die Ecken eines Tetraeders besetzen. Sie überbrücken vier der acht Dreiecksflächen des Se_{12} -Kuboktaeders. Auf den sechs Kanten des Cu_4 -Tetraeders befindet sich jeweils ein Nb-Atom

(Cu-Nb-Cu 175.88(6)–179.01(6)°). Alternativ kann die Struktur des Kations von **1** auch als Sauerstoff-zentriertes Nb₆-Oktaeder beschrieben werden, von dessen acht Dreiecksflächen vier abwechselnd von verzerrt tetraedrischen [Se₃Cu(PMe₃)]-Einheiten überdacht sind. Wie jedes der vier Cu-Atome trägt auch jedes der sechs Nb-Atome einen terminalen PMe₃-Liganden. Während die Cu-Atome die Koordinationszahl vier aufweisen, erreichen die Nb-Atome die Koordinationszahl sechs. Sie sind verzerrt oktaedrisch von vier Se-Atomen, dem interstitiellen Sauerstoffatom O1 und dem P-Atom des PMe₃-Liganden umgeben. Alle zwölf Se-Atome wirken μ_3 -verbrückend. Die Cu-Se-Bindungen sind mit 237.0(2)–246.1(2) pm kürzer, die Nb-Se-Bindungen mit 258.4(4)–264.1(2) pm deutlich länger als entsprechende Bindungen im Anion von **1** (Cu-Se 247.3(3)–249.2(3), Nb-Se 243.7(2)–244.6(2) pm). Alle Nb-Cu-Abstände liegen innerhalb eines Bereichs von 302.8(2)–330.0(2) pm. Sie sind länger als die im Anion oder in bisher bekannten Nb-Cu-Se-Clustern.

2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Der Komplex enthält ein Inversionszentrum und weist eine enge strukturelle Verwandtschaft zum Cluster in **1** auf. Zwei der in **1** vorliegenden [Cu₂Nb₂E₄]-Heterocubaneinheiten sind über die Nb₂E₂-Flächen miteinander kondensiert (Abbildung 3). Bei der „Kondensation“ bleibt sowohl die Koordinationszahl der Cu- als

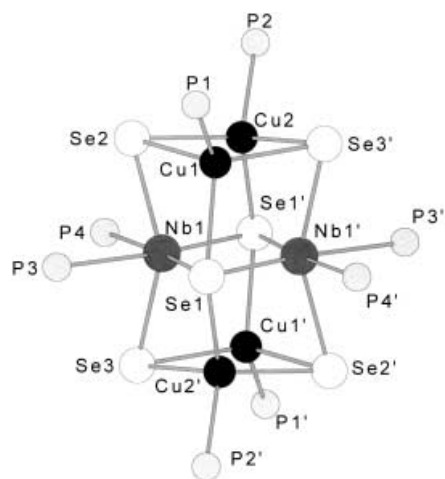
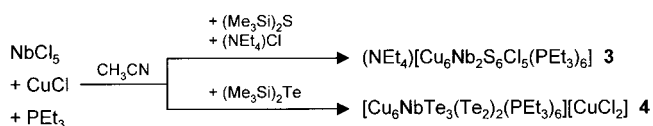


Abbildung 3. Molekülstruktur von [Cu₄Nb₂Se₆(PMe₃)₈] **2** im Kristall. Bereiche ausgewählter Abstände [pm]: Nb-Nb 301.9(7), Nb-Cu 303.0(8)–305.7(7), Cu-Cu 261.8(7), Nb- μ_3 -Se 254.8(7)–256.6(8), Nb- μ_4 -Se 266.3(5)–264.5(6), Nb-P 269.7(12)–271.4(11), Cu- μ_3 -Se 247.9(6)–251.2(7), Cu- μ_4 -Se 243.4(9)–246.5(8), Cu-P 224.3(14)–224.5(16).

auch die der Nb-Atome erhalten. Die Se-Atome der Nb₂Se₂-Fläche werden zu μ_4 -verbrückenden Liganden (Se1). Diese weisen erwartungsgemäß deutlich größere Abstände zu den benachbarten Nb-Atomen auf (266.3(5), 264.5(6) pm) als die μ_3 -verbrückenden Se-Atome Se2 und Se3 (254.8(7) bzw. 256.6(8) pm). Auf die Cu-Se-Abstände hat der Verbrückungsgrad der Se-Atome keinen nennenswerten Einfluss. Die Cu- μ_3 -Se-Bindungen (247.9(6)–251.2(7) pm) sind durchschnittlich sogar 4.4 pm länger als die Cu- μ_4 -Se-Bindungen (243.4(9), 246.5(8) pm). Ursache hierfür ist die deutliche

Verkürzung der senkrecht zu den Cu₂E₂- bzw. Nb₂E₂-Kubusflächen verlaufenden Cu-E-Bindungen, die bereits in **1** beobachtet wurde. Der Nb-Nb-Abstand in **2** ist mit 301.9(7) pm gegenüber dem in **1** (293.6(3) pm) deutlich verlängert. Trotz der Aufweitung der Heterocubaneinheiten gegenüber denen in **1** ist der Cu-Cu-Abstand mit 261.8(7) pm um 25.8 pm kürzer. Unter der Voraussetzung, dass im Kation und im Anion von **1** bzw. in **2** Kupfer jeweils in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegt, erhalten die Nb-Atome die Formalladung +IV. Vorläufigen Untersuchungen zufolge handelt es sich erwartungsgemäß um paramagnetische Verbindungen. Weitere Untersuchungen zum magnetischen Verhalten werden zurzeit durchgeführt.

Die Synthese von Nb-Cu-Chalkogenido-Clustern gelingt auch durch die direkte Umsetzung von NbCl₅ mit CuCl, PEt₃ und (Me₃Si)₂E (E = S, Te). In Acetonitril entstehen nach Zugabe von (NEt₄)Cl orangefarbene Kristalle der ionischen Verbindung **3** (Schema 2). Bei der analogen Reaktion von NbCl₅ mit CuCl, PEt₃ und (Me₃Si)₂Te wird dagegen der Nb-Cu-Te-Cluster **4** gebildet. Beide Verbindungen konnten röntgenographisch charakterisiert werden.^[9]



Schema 2. Synthese der Nb-Cu-Cluster **3** und **4**.

3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das einfach negativ geladene Clusteranion (Abbildung 4) weist eine

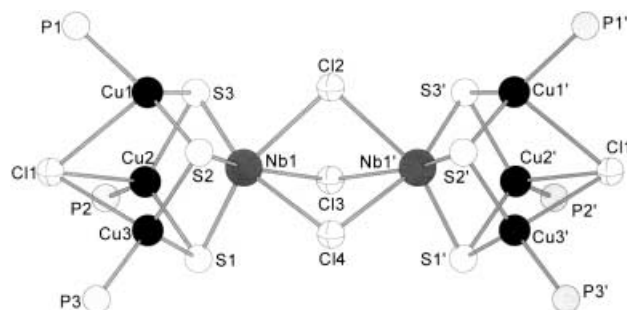


Abbildung 4. Molekülstruktur des Clusteranions [Cu₆Nb₂S₆Cl₅(PEt₃)₆]⁻ in **3** im Kristall. Bereiche ausgewählter Abstände [pm]: Nb-Nb 377.5(2), Nb-Cu 272.9(1)–275.7(2), Cu-Cu 303.8(2)–305.8(2), Nb-S 233.6(2)–234.5(3), Nb-Cl 263.9(2)–265.0(3), Cu-S 224.3(3)–225.7(3), Cu-P 219.6(3)–220.7(3), Cu-Cl 263.5(3)–280.7(3).

Spiegelebene auf und ist aus zwei über μ_2 -C-Liganden (Cl2, Cl3, Cl4) miteinander verbundenen [Cu₃NbS₃Cl]-Heterocubaneinheiten aufgebaut, wie sie auch in [Cu₃NbS₃Cl₂(PPh₃)₃(dmf)₂]·1.5 DMF **II** vorliegen.^[6] Innerhalb der [Cu₃NbS₃Cl]-Gruppe stimmen die interatomaren Abstände mit denen in **II** weitgehend überein. Mit durchschnittlich 272.4 pm sind die Bindungen von den Cu-Atomen (Cu1–Cu3) zum μ_3 -Cl-Liganden (Cl1) in **3** jedoch um etwa 8 pm länger. Außerdem sind die Abstände von Nb1 zu den μ_2 -Cl-Liganden (263.9(2)–265.0(3) pm) im Vergleich zur termi-

nenal Nb-Cl-Bindung in **II** (253.4(2) pm) erwartungsgemäß verlängert. In **3** erhalten die Nb-Atome die formale Ladung +v. Der Nb-Nb-Abstand ist mit 377.5(2) pm sehr lang. Verbindungen, in denen zwei Nb-Atome durch μ_2 -verbrückende Cl-Liganden miteinander verbunden sind, wurden bereits beschrieben. Bei diesen handelt es sich jedoch meist um Nb^{+III}-Komplexe, in denen eine Metall-Metall-Bindung zwischen den Nb-Atomen vorliegt. Entsprechend findet man beispielsweise in (NnBu₄)[Nb₂Cl₇(PEt₃)₂]^[10] deutlich kürzere Nb-Nb- (270.8(3) pm) und Nb- μ_2 -Cl-Abstände (248.2(5)–252.4(5) pm).

Die ionische Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur des Kations erkennt man ein verzerrtes trigonales Prisma aus sechs Cu-Atomen, in dessen Zentrum sich ein Nb-Atom (Nb1) befindet (Abbildung 5). Eine der

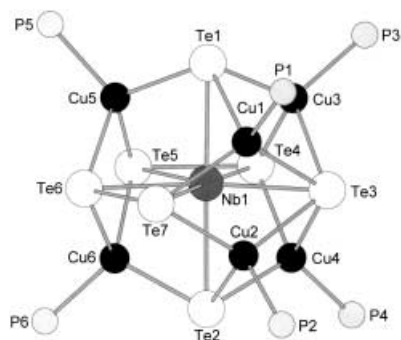


Abbildung 5. Molekülstruktur des Clusterkations $[\text{Cu}_6\text{NbTe}_3(\text{Te}_2)_2(\text{PEt}_3)_6]^+$ in **4** im Kristall. Bereiche ausgewählter Abstände [pm]: Nb-Cu 280.7(4)–285.1(3), Cu-Cu 260.3(3)–423.9(4), Te-Te (Te_2^{2-}) 274.9(2)–279.6(2), Nb-Te 282.3(3)–351.4(4), Cu-Te 251.4(2)–274.1(2), Cu-P 221.2(5)–223.8(5).

drei Seitenkanten des Prismas ist deutlich kürzer (Cu1-Cu2 260.3(3) pm) als die beiden anderen (365.8(4) bzw. 367.4(4) pm). Die Nb-Cu-Abstände unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und liegen mit 280.7(4)–285.1(3) pm im oberen Bereich der bisher bei Nb-Cu-Chalkogenidverbindungen festgestellten Werte. Von den fünf Flächen des Cu₆-Prismas werden die beiden Grundflächen sowie eine der drei Seitenflächen von jeweils einem Tellurid- (Te1, Te2, Te3), die beiden verbleibenden Seitenflächen von jeweils einem Ditelluridliganden (Te4, Te5; Te6, Te7) überbrückt. Die Atome Te3 bis Te7 bilden dabei die Äquatorfläche einer stark verzerrten pentagonalen Te₇-Bipyramide, Te1 und Te2 die Pyramidenspitzen (Te...Te 274.9(2)–462.8(5) pm). Die Te-Atome der beiden Te₂²⁻-Hanteln sind jeweils an zwei Cu-Atome und an Nb1 gebunden. Dabei findet man einen deutlichen Unterschied in den Nb-Te-Abständen. Während Te5 (290.9(3) pm) von Nb1 etwa 8 pm weiter entfernt ist als Te4 (282.3(3) pm), ist der Unterschied bei Te6 und Te7 beträchtlich größer (Te6-Nb1 298.1(2), Te7-Nb1 351.4(4) pm). Te1 und Te2 koordinieren Nb1 und jeweils drei Cu-Atome. Dagegen ist Te3 an Nb1 und vier Cu-Atome gebunden. Nb1 weist in **4** die Koordinationszahl 6+1 auf. Die kürzeren Nb-Te-Bindungslängen liegen im Bereich der Werte für K₆[Nb₄O-Te₄(CN)₁₂]·K₂CO₃·KOH·8H₂O^[11] (283.2(2)–285.9(1) pm) und [Nb₂S(Te₂)(Et₂NCS₂)₄]^[12] (284.2(3)–285.4(3) pm). Die

Atome Cu1 bis Cu6 sind jeweils verzerrt tetraedrisch an drei Te-Atome und das P-Atom eines terminalen PEt₃-Liganden gebunden. Die Cu-Te-Abstände erstrecken sich über einen weiten Bereich (251.4(2)–274.1(2) pm). Dies ist auch in anderen Verbindungen wie beispielsweise [Cu₂₃Te₁₃-(PiPr₃)₁₉]^[13] der Fall (253 und 284 pm). Das in **4** neben dem Nb-Cu-Te-Clusterkation in der Elementarzelle vorliegende Gegenion [CuCl₂][–] ist mit einem Cl-Cu-Cl-Winkel von 177.9(3)° annähernd linear. [CuCl₂][–]-Ionen werden auch bei der Synthese anderer Heterodimetall-Chalkogenido-Cluster wie (PPh₄)₃[MoOS₃(CuCl)₃][CuCl₂]^[14] gebildet.

Ebenso wie in **3** muss man in **4** davon ausgehen, dass Kupfer und Niob in der formalen Oxidationsstufe +1 bzw. +v vorliegen. Dementsprechend sind beide Verbindungen diamagnetisch. **1–4** werden in Ausbeuten von maximal 45 % gebildet. Offenbar entstehen bei den in Schema 1 und 2 angegebenen Reaktionen auch noch weitere lösliche Verbindungen, die wir jedoch noch nicht aufklären konnten. Für eine weitere Charakterisierung (z. B. mit NMR-Methoden) sind **1–4** jedoch ungeeignet, da die kristallinen Produkte nicht unzersetzt in organischen Lösungsmitteln gelöst werden können. Dabei bildet sich dann eine Mischung aus den binären Kupfer- und Niobchalkogeniden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre aus getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung über geeigneten Trocknungsmitteln von Feuchtigkeit befreit. Die C,H,P,Cu-Analysen entsprechen den angegebenen Formeln.

1: Zu einer Lösung von 0.475 g (1.450 mmol) [CuCl(PMe₃)₃] und 0.211 g (0.290 mmol) (NEt₄)₂[NbSe₃(SerBu)] in 15 mL DMF werden nach 90 min Rühren 0.065 mL (ca. 0.065 g, ca. 0.290 mmol) (Me₃Si)₂Se gegeben. Bei langsamem Einengen im Vakuum kristallisieren nach zwei Wochen rotschwarze Kristalle der Verbindung **1**. Ausbeute: 0.026 g (17 % bezogen auf Nb).

2: Eine Lösung von 0.350 g (1.070 mmol) [CuCl(PMe₃)₃] und 0.155 g (0.214 mmol) (NEt₄)₂[NbSe₃(SerBu)] in 12 mL DMF wird nach 60 min Rühren mit 0.340 mL (ca. 0.338 g, ca. 1.498 mmol) (Me₃Si)₂Se versetzt. Nach vier Wochen bilden sich schwarze Kristalle der Verbindung **2**. Ausbeute: 0.020 g (12 % bezogen auf Nb).

3: Zu einer Suspension aus 0.131 g (0.485 mmol) NbCl₅, 0.060 g (0.606 mmol) CuCl und 0.215 mL (0.172 g, 1.455 mmol) PEt₃ in 10 mL Acetonitril werden unter Rühren 0.103 mL (ca. 0.087 g, ca. 0.487 mmol) (Me₃Si)₂S gegeben. Nach 60 min wird vom Unlöslichen abfiltriert und das dunkelrote Filtrat mit 0.120 g (0.724 mmol) (NEt₄)Cl versetzt. Bereits nach kurzem Rühren fällt ein kristalliner, orangeroter Niederschlag der Verbindung **3** aus. Ausbeute: 0.080 g (45 % bezogen auf Cu).

4: Eine Suspension aus 0.055 g (0.204 mmol) NbCl₅, 0.020 g (0.202 mmol) CuCl und 0.090 mL (0.072 g, 0.609 mmol) PEt₃ in 5 mL Acetonitril wird unter Rühren mit 0.056 mL (ca. 0.066 g, ca. 0.241 mmol) (Me₃Si)₂Te versetzt. Nach 60 min wird vom ungelösten Feststoff abfiltriert und das rotschwarze Filtrat im Vakuum auf etwa die Hälfte eingengt. Bei langsamem Aufkondensieren von Diethylether kristallisieren nach drei Wochen schwarze Kristalle der Verbindung **4**. Ausbeute: 0.012 g (16 % bezogen auf Cu).

Eingegangen am 10. Juli 2001 [Z17461]

- [1] a) A. Müller, E. Diemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 65;
b) A. Müller, E. Diemann, H. Heinsen, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 975–980.

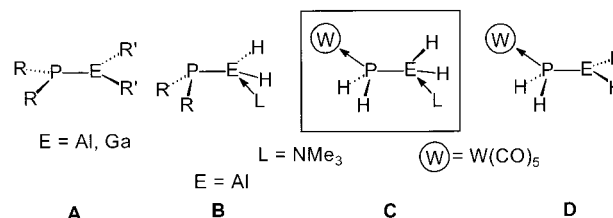
- [2] a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957–977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 934–955; b) A. Müller, E. Diemann, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 79–122.
- [3] a) C. F. Mills, *Chem. Br.* **1979**, 15, 512–520; b) *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes* (Hrsg.: M. P. Coughlan), Pergamon, Oxford, **1980**; c) *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems* (Hrsg.: E. I. Stiefel, D. Coucouvanis, W. E. Newton), American Chemical Society, Washington, **1993**.
- [4] C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 801–814.
- [5] a) S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9654–9655; b) S. C. Lee, J. Li, J. C. Mitchell, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4333–4338; c) J. Sola, Y. Do, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1706–1713; d) D. Coucouvanis, S. Chen, B. S. Mandimutsira, C. G. Kim, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4429–4430; e) B. S. Mandimutsira, S. Chen, R. A. Reynolds III, D. Coucouvanis, *Polyhedron* **1997**, 16, 3911–3920.
- [6] A. Lorenz, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, im Druck.
- [7] J. Guo, X. Wu, W. Zhang, T. Sheng, Q. Huang, P. Lin, Q. Wang, J. Lu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2574–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2464–2466.
- [8] **1** kann aus der Reaktionslösung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{SfBu})]$ und $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3]$ (1:5) in DMF isoliert werden. Die Kristallisation der analogen Nb-Cu-Se-Verbindung ausgehend von $(\text{NEt}_4)_2[\text{NbSe}_3(\text{SfBu})]$ gelingt bislang nicht.
- [9] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS, Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-97, SHELXL-97). **1**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60), $Z=8$, $T=200\text{ K}$, $a=2216.8(4)$, $b=2167.3(4)$, $c=4766.9(10)\text{ pm}$, $V=22\,902(8)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=74.80\text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=41^\circ$, 57352 Reflexe, davon 11223 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.070$) und 9132 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 733 Parameter, max. Restelektronendichte $0.78\times 10^{-6}\text{ e}^-\text{pm}^{-3}$, $R_1=0.055$, $wR_2=0.143$. Nb, Cu, Se, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. **2**: monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), $Z=4$, $T=190\text{ K}$, $a=1806.3(4)$, $b=1300.4(3)$, $c=2209.4(4)\text{ pm}$, $\beta=92.73(3)^\circ$, $V=5183.8(18)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=65.16\text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=40^\circ$, 3536 Reflexe, davon 1654 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.103$) und 1183 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 139 Parameter, max. Restelektronendichte $0.69\times 10^{-6}\text{ e}^-\text{pm}^{-3}$, $R_1=0.113$, $wR_2=0.256$. Nb, Cu, Se und P wurden anisotrop verfeinert. **3**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $Z=4$, $T=190\text{ K}$, $a=2092.5(4)$, $b=3235.5(7)$, $c=1228.9(3)\text{ pm}$, $V=8320(3)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=22.20\text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=43^\circ$, 11702 Reflexe, davon 3621 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.035$) und 3146 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 278 Parameter, max. Restelektronendichte $0.83\times 10^{-6}\text{ e}^-\text{pm}^{-3}$, $R_1=0.057$, $wR_2=0.153$. Nb, Cu, S, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. **4**: triklin, Raumgruppe *P\bar{1}* (Nr. 2), $Z=2$, $T=180\text{ K}$, $a=1348.9(8)$, $b=1532.1(8)$, $c=1782.7(9)\text{ pm}$, $\alpha=104.33(3)$, $\beta=105.41(3)$, $\gamma=100.05(3)^\circ$, $V=3325(3)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=56.17\text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=42^\circ$, 4338 Reflexe, davon 3629 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.082$) und 3366 beobachtete mit $I>2\sigma(I)$, 352 Parameter, max. Restelektronendichte $1.12\times 10^{-6}\text{ e}^-\text{pm}^{-3}$, $R_1=0.064$, $wR_2=0.169$. Nb, Cu, Te, Cl und P wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-165897–165900 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] F. A. Cotton, M. Shang, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 969–976.
- [11] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, *Chem. Commun.* **1998**, 2579–2580.
- [12] M. Sokolov, H. Imoto, T. Saito, V. Fedorov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 85–90.
- [13] D. Fenske, J. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 238–242.
- [14] W. Clegg, C. D. Garner, J. R. Nicholson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, 39, 1007–1009.

Lewis-Säure/Base-stabilisiertes Phosphanylalanin und -gallan**

Ulf Vogel, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Max Herberhold zum 65. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese von monomeren Phosphanylalanen und -gallanen vom Typ **A** werden sterisch anspruchsvolle Substituenten am Hauptgruppenelementatom benötigt.^[1] Im Unterschied zu den starken π -Bindungen in den B-N-, B-P- und



B-As-Derivaten werden für die schweren Elemente der 13. Gruppe nur sehr schwache π -Wechselwirkungen gemeinsam mit einer Zunahme an ionischen Bindungsanteilen diskutiert.^[1] Falls bei solchen Verbindungen der sterische Anspruch der Substituenten nicht ausreichend ist, bewirkt das freie Elektronenpaar am schweren Element der Gruppe 15 und ein unbesetztes Orbital am Element der Gruppe 13 eine Kopf-Schwanz-Di- oder -Trimerisierung. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt hauptsächlich durch Salzeliminierungsreaktionen.^[1] Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass die Spaltung von cyclischen Oligomeren $[\text{R}_2\text{PER}'_2]_n$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{SiMe}_3$; $n = 2, 3$) mit einer Lewis-Base, z. B. 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), zu monomeren Komplexen führt.^[2] Unserem Wissen nach wurden die Stammverbindungen $[\text{H}_2\text{EPH}_2]$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) bislang weder synthetisiert noch in Matrixisolationsexperimenten nachgewiesen.^[3a] Allerdings wurden an beiden Verbindungen Ab-initio-Rechnungen durchgeführt.^[3, 4] Ferner werden sie als wichtige Zwischenstufen bei der Bildung von Aluminium- und Gallumphosphid ausgehend von PH_3 und EH_3 bei CVD-Prozessen (CVD = chemical vapor deposition, chemische Dampfabscheidung) diskutiert.^[5] Cowley und Jones berichteten 1993 über die Synthese von monomeren basenstabilisierten Phosphanyl- und Arsanylalanen vom Typ **B** über eine Metathese-reaktion.^[6] In **B** weist das Phosphoratom immer noch sterisch anspruchsvolle Substituenten auf, während die AlH_2 -Einheit durch eine Lewis-Base stabilisiert wird.

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dipl.-Chem. U. Vogel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de
Dr. A. Y. Timoshkin
Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.Y.T. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.