

NOTIZEN

Zur Reaktion von
 $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$
Die Kristallstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_6\text{Pd}_6\text{Se}_3]$

Reaction of $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ with $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$
 The Crystal Structure of $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_6\text{Pd}_6\text{Se}_3]$

Dieter Fenske*, Achim Hollnagel und
 Kurt Merzweiler

Institut für Anorganische Chemie der
 Universität Frankfurt
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **43b**, 634–636 (1988);
 eingegangen am 25. Januar 1988

Synthesis, X-Ray, Crystal Structure of
 $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_6\text{Pd}_6\text{Se}_3]$, Trigonal Prismatic
 Pd–Se Cluster

$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ reacts with $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ to form
 $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_6\text{Pd}_6\text{Se}_3]$ (**1**). **1** has been characterized by
 X-ray crystal structure analysis. It contains a distorted
 trigonal prismatic Pd_6 -cluster. Three faces of the
 Pd-prism are occupied by μ_4 -Se ligands. **1** crystallizes
 in the space group $Pnma$ with 4 formula units
 per unit cell. The lattice constants at 200 K are: $a =$
 $1175.1(8)$, $b = 1611.4(12)$, $c = 1720.3(12)$ pm.

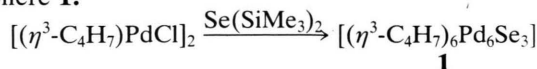
Einleitung

Übergangsmetallhalogenide reagieren in Gegenwart tertiärer Phosphane mit $\text{RE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$; $\text{R} = \text{Ph, C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) bzw. $\text{E}'(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E}' = \text{S, Se, Te}$) unter Bildung von Clusterverbindungen [1]. In diesen Clustern sind die Metalle teilweise an das P-Atom der Phosphane gebunden. Offensichtlich sind die Eigenschaften der Phosphanliganden aber von entscheidender Bedeutung für die Strukturen der gebildeten Komplexe. Wir haben nun untersucht, ob Allylkomplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ zu mehrkernigen Komplexen reagieren.

Ergebnisse

Bei der Umsetzung von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}]_2$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ erhält man (in THF als Lösungsmittel) eine sehr sauerstoffempfindliche Verbindung bisher unbekannter Struktur. Die analoge Reaktion von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zur Bildung eines feinkristallinen violetten Niederschlages, der in

THF und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ schwer löslich ist. Aus diesen Lösungen scheidet sich bereits nach wenigen Tagen ein Pd-Spiegel ab. Das IR-Spektrum des Reaktionsrückstandes ist bis auf kleine Bandenverschiebungen unterhalb 750 cm^{-1} völlig identisch mit einer bereits von Bogdanović beschriebenen Verbindung der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Pd}_2\text{S}]$ [2]. Eine Bestimmung der Molekülstruktur war bisher – bedingt durch die Instabilität – nicht möglich. Führt man dagegen die oben beschriebene Reaktion mit $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ durch, entsteht in 50% Ausbeute das wesentlich stabilere **1**.



Im IR-Spektrum des violetten **1** findet man die charakteristischen Schwingungen des Methallylliganden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des diamagnetischen **1** besteht aus drei Signalen bei $\delta = 3,76, 2,91$ und $1,61$ ppm (CDCl_3). **1** kristallisiert aus THF in Form violetter Blättchen. Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse fertigten wir eine Kristallstrukturanalyse an [3].

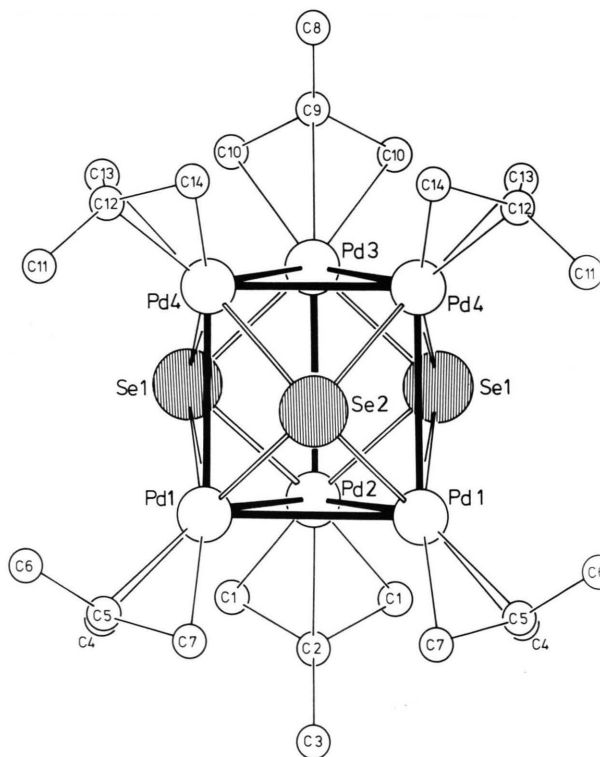


Abb. 1. Molekülstruktur von $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_6\text{Pd}_6\text{Se}_3]$ im Kristall.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.

Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]. Pd1–Pd2: 314,9(2), Pd1–Pd1: 298,7(2), Pd3–Pd4: 313,3(2), Pd4–Pd4: 288,4(3), Pd1–Pd4: 305,8(2), Pd2–Pd3: 312,6(2), Pd–C(Allyl): 210,0–226,2(3), Se1–Pd1: 267,8(2), Se1–Pd(2,3,4): 241,1–251,6(2), Se2–Pd(1,4): 243,7–251,6(3), C–C: 135–159(3).

Pd2–Pd1–Pd1: 61,7(1), Pd1–Pd2–Pd1: 56,6(1), Pd4–Pd3–Pd4: 54,9(1), Pd3–Pd4–Pd4: 62,6(1), Pd4–Pd1–Pd2: 86,7(1), Pd1–Pd4–Pd4: 89,1(1), Pd1–Pd2–Pd3: 92,9(1), Pd4–Pd3–Pd2: 85,9(1), Pd1–Pd4–Pd3: 94,5(1), Pd4–Pd4–Pd1: 90,9(1), Pd–Se1–Pd: 72,1–79,6 bzw. 119,9–124,1(1), Pd–Se2–Pd: 68,7–75,7 bzw. 116,1(1).

In Tab. I werden die Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte angegeben. Nach Abb. 1 besteht **1** aus einem verzerrten trigonalen Prisma von sechs Pd-Atomen. Dabei werden drei Polyederflächen von μ^4 -Se-Liganden besetzt, und die Pd-Atome sind zusätzlich an η^3 -C₄H₇-Gruppen gebunden. Der Pd₆Se₃-Cluster besitzt eine Spiegelebene (Pd2, Pd3 und Se2). In-

nerhalb des Prismas ergeben sich für die trigonale Basis (288,4–313,3 bzw. 298,7–314,9 pm) und die quadratischen Seitenflächen (288,4–305,8; 305,8–314,9 pm) verschiedene Pd–Pd-Bindungslängen, die deutlich länger sind, als die in dreikernigen Pd-Komplexen gefundenen Werte. Beispielsweise fand man im [Pd₃(CNBu)₅(SO₂)₂], [Pd₃Cl(PPh)₂(PEt₃)₃]⁺ und [Pd₃{C₃Ph(*p*-MeOC₆H₄)₂}(acac)₂] Pd–Pd-Abstände von 266–293 pm [4].

Die Struktur von **1** ist nahezu identisch mit der des bereits beschriebenen [(η^3 -C₃H₅)₆Ni₆S₃] (**2**) [2]. In **2** beobachtet man jedoch in den Ni₃-Flächen (279–285 pm) größere Abstände als in den Ni₄-Flächen (262–269 pm). Erst kürzlich konnten wir über die Struktur eines weiteren trigonal prismatischen Clusters der Zusammensetzung [Ni₆Se₅(PPh₃)₆] berichten [1]. Dort sind die Bindungslängen innerhalb des Ni₆-Clusters vergleichbar mit denen von **2**.

Die auffällige Verzerrung des Pd₆-Clusters in **1** ist überraschend, da **1** mit 90 Valenzelektronen der 18-Elektronenregel bzw. den topologischen Abzählregeln folgt [5].

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($U_{eq} \times 10^3$) der Pd-, Se- und C-Atome von **1**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd1	424(1)	1573(1)	1123(1)	25
Pd2	– 879(1)	2500	– 220(1)	23
Pd3	1252(2)	2500	–1309(1)	28
Pd4	2510(1)	1605(1)	61(1)	29
Se1	507(1)	1418(1)	– 426(1)	26
Se2	2052(2)	2500	1249(2)	25
C1	–2418(16)	1784(12)	– 312(11)	34
C2	–2637(22)	2500	158(16)	29
C3	–2912(26)	2500	1074(19)	40
C4	– 843(17)	686(11)	1383(13)	30
C5	– 24(17)	718(11)	2024(11)	73
C6	813(21)	38(13)	2140(15)	51
C7	68(20)	1441(12)	2400(14)	43
C8	3617(26)	2500	–2273(24)	54
C9	2262(28)	2500	–2428(22)	61
C10	1677(18)	1797(19)	–2374(13)	50
C11	3634(21)	135(13)	868(16)	52
C12	3812(15)	727(14)	174(15)	35
C13	3277(16)	679(16)	– 698(14)	46
C14	4303(14)	1461(14)	327(14)	35

Experimenteller Teil

Darstellung von **1**

4,3 g (0,0109 mol) [(η^3 -C₄H₇)PdCl]₂ werden in 50 ml Toluol vorgelegt und 2,4 g (0,0109 mol) Se(SiMe₃)₂ (gelöst in 20 ml THF) zugegeben [6, 7]. Die Reaktionslösung verfärbt sich rasch unter Bildung einer violetten Farbe, und ein feinkristalliner Niederschlag fällt aus. Nach 2 d Reaktionszeit filtriert man 2,2 g (Ausbeute 50%) **1** ab. **1** wird in 30 ml THF gelöst und nach Filtration mit Heptan überschichtet. An der Phasengrenze bilden sich violette Kristalle von **1**.

C₂₄H₄₂Pd₆Se₃ (1205,9)

Ber. C 23,91 H 3,51 Pd 52,94,

Gef. C 23,60 H 3,42 Pd 52,70.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] D. Fenske, Nachr. Chem. Tech. Lab. **34**, 432 (1986); D. Fenske, J. Hachgenei und J. Ohmer, Angew. Chem. **97**, 684 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 706 (1985); D. Fenske, J. Ohmer und J. Hachgenei, Angew. Chem. **97**, 993 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 993 (1985); D. Fenske und J. Oh-

mer, Angew. Chem. **99**, 155 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 148 (1987).

[2] B. Bogdanović, R. Goddard, P. Götsch, C. Krüger, K. Schlichte und Yi-Hung Tsay, Z. Naturforsch. **34b**, 609 (1979).

[3] **1** kristallisiert aus THF. Raumgruppe Pnma, Z = 4,

Gitterkonstanten (200 K): $a = 1175,1(8)$, $b = 1611,3(12)$, $c = 1720,3(12)$ pm. Zellvolumen: $3257,4 \text{ \AA}^3$, Dichte: $2,45 \text{ g/cm}^3$.

Datensammlung: Siemens AED/2, $2\theta \leq 56^\circ$, ω -scan, 6338 Reflexe, davon wurden 3451 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung benutzt; empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 65,2 \text{ cm}^{-1}$.

Strukturlösung: Pattersonmethoden, Pd, Se, C anisotrop, H isotrop verfeinert. $R_1 = 0,079$, $R_2 = 0,079$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52994, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] S. Otsuka, Y. Tatsumo, M. Miki, M. Matsumoto, H. Yoshioka und K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 445; G. W. Bushnell, R. K. Dixon, P. M. Moroney, A. D. Rattray und Cheng Wau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 709; P. M. Bailey, A. Keasey und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1825.
- [5] B. K. Teo, G. Longoni und F. R. K. Chung, *Inorg. Chem.* **23**, 1257 (1984).
- [6] W. T. Dent, R. Long und A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585.
- [7] M. Schmidt und H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 270 (1963).