

# Zur Reaktion von $[\eta^5\text{-CpMCl}_4]$ ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) Die Kristallstrukturen von $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}][\text{TaSCl}_5]$ , $[\text{Cp}_3\text{Ta}_3\text{S}_7\text{Cl}_2]$ , $[\text{Cp}_4\text{Ta}_4\text{S}_{13}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_2]$

Reaction of  $[\eta^5\text{-CpMCl}_4]$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) with  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ )

The Crystal Structures of  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}][\text{TaSCl}_5]$ ,  $[\text{Cp}_3\text{Ta}_3\text{S}_7\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cp}_4\text{Ta}_4\text{S}_{13}]$  and  $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_2]$

Dieter Fenske\* und Paul G. Maué

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Engesserstraße Geb.Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **44b**, 531–537 (1989); eingegangen am 1. Dezember 1988

X-Ray, Crystal Structure, Mixed Valence Nb–Se Complexes, Cyclopentadienyl Complexes

$[\eta^5\text{-CpMCl}_4]$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) reacts with  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) to form different multinuclear clusters. The cation  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}]^{2+}$  (**1**) consists of a planar  $\text{Ta}_2\text{S}_2$ -ring of which each Ta is coordinated to two  $\text{Cp}_2\text{TaS}_2$ -fragments.  $[\text{Cp}_4\text{Ta}_4\text{S}_{13}]$  (**3**) can be derived from  $[\text{Cp}_3\text{Ta}_3\text{S}_7\text{Cl}_2]$  (**2**) by addition of a  $\text{CpTaS}_6$ -unit to a triangle of Ta-atoms bridged by S- and  $\text{S}_2$ -ligands. The niobium atoms in  $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_2]$  (**4**) arrange in a chain structure with Nb coordination numbers varying from 4–6.

## Einleitung

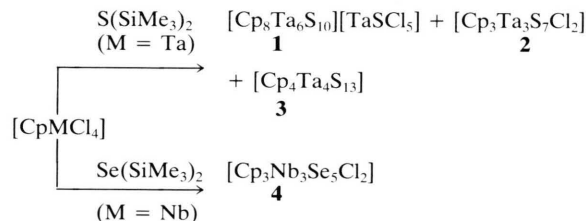
Cyclopentadienylkomplexe der Übergangsmetalle reagieren mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) zu Clustern. Dies konnten wir kürzlich am Beispiel der Reaktion von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  zeigen. Dabei wird eine ionische Verbindung der Formel  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{Se}]_2[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Br}_4]^{2-}$  gebildet [1]. Dagegen reagiert  $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Bildung von  $[\text{Cp}_4\text{Ni}_4\text{Se}_2]$  und  $[\text{Cp}_4\text{Ni}_4\text{Se}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [1]. Auch bei den elektronenarmen Übergangsmetallen führt die Umsetzung mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  zu mehrkernigen Verbindungen. Beispielsweise entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  der zweikernige Komplex  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{Se}_5]$  [2]. Erstaunlicherweise findet man in der Literatur aber nur wenige Hinweise für Clusterverbindungen des V, Nb und Ta mit Chalkogenid-Liganden. Beispiele dafür sind:  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_4\text{V}_4\text{S}_4]$ ,  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_5\text{V}_5\text{S}_6]$ ,  $[\text{V}_2\text{Se}_{13}]^{2-}$  und  $[\text{M}_6\text{S}_{17}]^{4-}$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) [3, 4].

Zur Darstellung metallreicher Komplexe des Nb und Ta setzten wir nun  $[\text{CpMCl}_4]$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  um.

## Ergebnisse

Bei der Diffusion von  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  in eine Suspension von  $[\text{CpTaCl}_4]$  beobachtet man eine Verfärbung

der Lösung von gelb nach braun. Gleichzeitig geht das schwerlösliche  $[\text{CpTaCl}_4]$  in Lösung, und nach mehreren Tagen fällt ein kristallines Gemisch von **1** (schwarz), **2** (rot) und **3** (braun) aus. Führt man dagegen die gleiche Reaktion mit  $[\text{CpNbCl}_4]$  und  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  durch, erhält man nur das kristalline, rote **4**.



**1–4** sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Als Folge davon ist die Aufnahme von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sehr schwierig. In den IR-Spektren von **1–4** beobachtet man nur wenige Banden mittlerer und hoher Intensität:

**1**: 3090, 1435, 1055, 1010, 830, 720  $\text{cm}^{-1}$ ,

**2**: 3100, 1435, 1130, 1070, 1010, 860, 840, 830, 520, 290, 235  $\text{cm}^{-1}$ ,

**3**: 3080, 1440, 1135, 1020, 845, 837, 520  $\text{cm}^{-1}$ ,

**4**: 3090, 1490, 1427, 1360, 1062, 1008, 830, 815, 720, 688, 460, 332, 295  $\text{cm}^{-1}$ .

Zur Aufklärung der strukturellen Verhältnisse bestimmten wir von **1–4** die Kristallstrukturen. In den Tab. I und II sind die kristallographischen Daten und die Ortskoordinaten von **1–4** angegeben [6].

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.

Tab. I. Kristallographische Daten von **1**, **2**, **3** und **4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Formel	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>5</sub> S <sub>11</sub> Ta <sub>7</sub> ·THF	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Ta <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> S <sub>13</sub> Ta <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> ·THF
Raumgruppe	P4/ncc	Pbca	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Zahl der Formeleinheiten	4	8	4	4
Meßtemperatur [K]	178	175	293	213
Gitterkonstanten [pm] [°]	a = 1861(4) b = 1861(4) c = 2014,1(6) α = 90,0 β = 90,0 γ = 90,0	a = 1078,5(5) b = 1235,1(4) c = 3290,2(6) α = 90,0 β = 90,0 γ = 90,0	a = 1027,8(4) b = 2382,9(7) c = 1260,1(4) α = 90,0 β = 91,41(7) γ = 90,0	a = 806,0(5) b = 2465,8(14) c = 1271,7(7) α = 90,0 β = 99,16(4) γ = 90,0
Zellvolumen [·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	6976,9	4382,7	3085,2	2495,2
Dichte (röntgenographisch) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,89	3,13	3,01	2,50
Datensammlung		4-Kreisdiffraktometer Siemens AED II, Mo(K <sub>α</sub> )-Strahlung Graphitmonochromator, θ-Scan		
Meßbereich	3–50°	3–52°	3–54°	3–54°
Zahl der gemessenen Reflexe	5824	4993	6828	5926
Reflexe mit I > 2σ(I)	3079	3049	4863	4935
Zahl der Parameter	183	169	415	238
Absorptionskorrektur	Psi-Scan	empirisch		
μ-Mo(K <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	132,61	156,12	148,22	87,09
Atomformfaktoren		neutrale Atome		
Verfeinerung	alle Atome isotrop	Ta, S, Cl anisotrop C isotrop keine H. Lagen	Ta, S, C anisotrop H berechnet	Nb, Se, Cl und C anisotrop
R-Wert	0,0561	0,091	0,063	0,0477
R <sub>w</sub>	0,0561	0,091	0,057	0,0477
Verwendete Programme		SHELX-76 und SHELXS-86		

 Tab. II. Atomkoordinaten (× 10000) und U<sub>eq</sub>-Werte von **1**, **2**, **3** und **4** (ohne H-Lagen). **1** und **4** kristallisieren mit 1 mol THF/Formeleinheit aus. Die Lagen dieser Atome werden nicht angegeben. Die mit A bezeichneten Atome entsprechen den fehlgeordneten Atomen des Cp-Liganden.

<b>1</b>					<b>2</b>				
Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ta1	3326(1)	-4237(1)	1150(1)	0,041(1)	Ta1	1215(1)	886(1)	1180(1)	0,016(1)
Ta2	3171(1)	-3171(1)	2500	0,043(1)	Ta2	-1683(1)	1873(1)	784(1)	0,016(1)
Ta3	2500	2500	789(1)	0,093(1)	Ta3	-1205(2)	2198(1)	1750(1)	0,018(1)
Cl1	1748(12)	1913(12)	32(11)	0,088(6)	S1	-1127(9)	563(6)	1317(3)	0,016(4)
Cl2	1548(13)	1741(13)	259(12)	0,061(7)	S2	136(8)	2693(6)	1151(3)	0,015(4)
Cl3	1817(16)	1705(17)	1270(13)	0,102(7)	S3	-2606(9)	3058(8)	1286(3)	0,022(5)
Cl4	1613(20)	2270(23)	1496(18)	0,129(11)	S4	976(8)	1282(9)	1936(3)	0,020(5)
Cl5	2131(16)	1498(13)	1546(13)	0,080(7)	S5	1092(10)	-340(8)	1780(4)	0,029(5)
S1	3109(2)	-4478(2)	2279(2)	0,041(2)	S6	624(9)	-641(6)	731(3)	0,020(5)
S2	3452(2)	-2991(2)	1329(2)	0,044(6)	S7	269(9)	833(8)	469(3)	0,020(5)
S3	3127(2)	-1873(2)	2500	0,044(2)	Cl1	-873(9)	3060(8)	269(3)	0,029(5)
S4	2500	2500	190(2)	0,075(6)	Cl2	44(12)	3666(9)	2037(4)	0,039(6)
C1	4197(15)	-5184(15)	1194(15)	0,031(6)	C1	3071(38)	2020(32)	1305(12)	0,026(9)
C2	4536(18)	-4557(22)	1533(17)	0,043(7)	C2	2804(38)	1920(35)	854(13)	0,028(9)
C3	4649(24)	-3995(26)	1074(26)	0,066(11)	C3	3076(31)	829(27)	696(10)	0,014(7)
C4	4388(18)	-4283(19)	427(18)	0,047(7)	C4	3387(53)	286(44)	1064(17)	0,049(13)
C5	4165(15)	-4948(18)	500(15)	0,038(6)	C5	3318(44)	854(38)	1427(13)	0,035(10)
C1A	4380(24)	-4982(27)	1383(18)	0,040(7)	C6	-2660(29)	320(33)	476(12)	0,025(9)
C2A	4620(17)	-4304(21)	1300(27)	0,069(10)	C7	-3471(39)	618(33)	805(13)	0,028(9)
C3A	4505(25)	-4097(26)	671(19)	0,067(10)	C8	-3734(78)	1756(67)	545(25)	0,086(22)
C4A	4160(23)	-4637(27)	279(21)	0,061(9)	C9	-3360(44)	2024(37)	312(13)	0,034(10)
C5A	4059(20)	-5251(21)	739(17)	0,033(6)	C10	-2638(52)	1172(43)	189(16)	0,044(12)
C6	2596(17)	-4941(16)	432(11)	0,027(5)	C11	-3221(59)	2373(50)	2118(19)	0,057(15)
C7	2698(12)	-4273(15)	106(16)	0,036(7)	C12	-2991(46)	1202(40)	2056(15)	0,038(11)
C8	2340(16)	-3720(16)	484(18)	0,036(7)	C13	-1942(57)	877(52)	2224(19)	0,057(15)
C9	2027(18)	-4088(24)	1078(20)	0,042(7)	C14	-1500(63)	1851(55)	2460(22)	0,068(18)
C10	2161(22)	-4845(25)	1040(19)	0,048(9)	C15	-2147(49)	2649(43)	2390(16)	0,043(12)

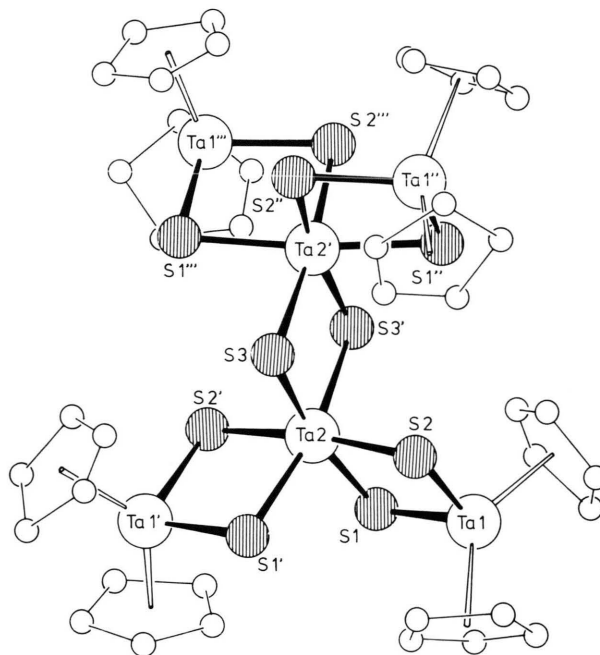
Tab. II. (Fortsetzung).

<b>3</b>				
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U(eq)
Ta1	2432(1)	370(1)	2215(1)	0.030(1)
Ta2	2662(1)	1219(1)	4614(1)	0.024(1)
Ta3	5144(1)	1331(1)	2542(1)	0.029(1)
Ta4	3053(1)	2524(1)	3103(1)	0.030(1)
S1	2617(4)	1452(2)	2584(3)	0.027(2)
S2	4195(4)	556(2)	3674(3)	0.028(2)
S3	4573(4)	1878(2)	4216(3)	0.030(2)
S4	4446(5)	557(2)	1146(4)	0.038(3)
S5	4258(6)	– 250(2)	1716(4)	0.045(3)
S6	1944(6)	– 336(2)	3604(4)	0.041(3)
S7	1089(5)	438(2)	3875(4)	0.036(2)
S8	363(5)	1581(2)	4378(4)	0.039(3)
S9	1715(5)	2192(2)	4695(4)	0.035(2)
S10	4656(6)	1729(2)	727(4)	0.042(3)
S11	4961(5)	2332(2)	1868(4)	0.037(2)
S12	4854(6)	3193(2)	3470(5)	0.052(3)
S13	3507(6)	3157(2)	4636(4)	0.051(3)
C1	254(27)	115(15)	1615(19)	0.066(18)
C2	1107(31)	– 204(11)	976(22)	0.069(17)
C3	1788(30)	168(12)	351(21)	0.067(17)
C4	1322(31)	696(11)	615(24)	0.057(18)
C5	368(25)	685(13)	1393(22)	0.063(17)
C6	3441(29)	1430(13)	6403(15)	0.046(16)
C7	2135(32)	1317(16)	6516(19)	0.075(20)
C8	1937(40)	766(20)	6227(21)	0.070(22)
C9	3113(58)	557(11)	5976(18)	0.058(19)
C10	4084(35)	978(20)	6091(21)	0.076(23)
C11	6978(22)	719(12)	2646(20)	0.052(14)
C12	7228(23)	1094(10)	1757(23)	0.050(15)
C13	7392(24)	1614(11)	2193(21)	0.060(15)
C14	7299(18)	1601(10)	3306(19)	0.039(12)
C15	7058(19)	1029(11)	3578(19)	0.049(14)
C16	2478(24)	3138(10)	1567(19)	0.059(15)
C17	2022(27)	3398(10)	2511(21)	0.054(15)
C18	1039(20)	3069(10)	2892(18)	0.045(13)
C19	949(26)	2577(9)	2222(21)	0.060(15)
C20	1819(25)	2619(9)	1443(16)	0.046(13)

<b>4</b>				
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U(eQ)
Nb1	9658(1)	1055(1)	8171(1)	0.025(1)
Nb2	8409(1)	2324(1)	7672(1)	0.021(1)
Nb3	9946(1)	3479(1)	7284(1)	0.024(1)
Se1	9768(1)	3124(1)	9006(1)	0.031(1)
Se2	8774(1)	2779(1)	5809(1)	0.027(1)
Se3	11255(1)	2534(1)	6896(1)	0.030(1)
Se4	10243(1)	1824(1)	9319(1)	0.032(1)
Se5	8749(1)	1442(1)	6452(1)	0.030(1)
Cl1	7278(3)	3940(1)	6758(2)	0.039(1)
Cl2	7289(3)	612(1)	8658(2)	0.042(1)
C1	12286(13)	824(5)	7684(11)	0.053(7)
C2	12557(13)	829(5)	8772(12)	0.052(7)
C3	11603(16)	407(5)	9133(10)	0.059(7)
C4	10775(13)	133(4)	8234(11)	0.047(6)
C5	11199(15)	388(5)	7315(10)	0.056(7)
C6	11265(16)	4190(5)	6375(9)	0.059(7)
C7	10775(13)	4431(4)	7282(10)	0.042(6)
C8	11731(13)	4189(4)	8195(9)	0.046(6)

C9	12771(12)	3797(4)	7817(10)	0.045(6)
C10	12492(13)	3800(5)	6702(10)	0.056(7)
C11	5876(17)	2788(6)	7624(24)	0.074(11)
C12	6210(16)	2552(9)	8632(13)	0.080(10)
C13	6049(15)	2015(8)	8472(17)	0.074(10)
C14	5659(20)	1923(8)	7457(25)	0.096(14)
C15	5538(16)	2383(16)	6967(11)	0.061(11)

Nach der Kristallstrukturanalyse ist **1** aus isolierten  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}]^{2+}$ -Kationen und fehlgeordneten  $[\text{TaSCl}_5]^{2-}$ -Anionen aufgebaut. Im  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}]^{2+}$ -Ion (Abb. 1) liegt ein sechskerniger Ta-Komplex mit kristallographischer  $D_2$ -Symmetrie vor, der aus vier  $\text{Cp}_2\text{Ta}$ -Gruppen (Ta1) und zwei kantenverknüpften, verzerrten  $\text{TaS}_6$ -Oktaedern (Ta2, S1, S2, S3, S1', S2', S3') besteht. Dabei sind die an Ta1 gebundenen Cp-Liganden fehlgeordnet. Alle Ta-Atome werden von  $\mu_2$ -S-Liganden verbrückt. Dadurch erhalten vier

Abb. 1. Molekülstruktur des  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}]^{2+}$ -Kations im Kristall.

Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel  $^\circ$ ]:  
 Ta1–S1: 235,3(1), Ta1–S2: 235,8(2), Ta2–S1: 247,6(2),  
 Ta2–S2: 243,9(2), Ta2–S3: 241,7(1), Ta–C(Cp):  
 238–245(3).  
 Ta1–S1–Ta2: 88,8(5), Ta1–S2–Ta2: 89,6(6),  
 S3–Ta2–S3': 86,0(4), S2–Ta2–S2': 173,8(3),  
 S1'–Ta2–S3': 168,7(4), S3–Ta2–S1: 168,7(4),  
 Ta2–S3–Ta2': 93,9(4), S1–Ta2–S2:  
 88,3(3), S1–Ta1–S2: 93,3(3).

Ta-Atome (Ta1, Ta1', Ta1'', Ta1''') die Koordinationszahl vier und zwei Ta-Atome (Ta2, Ta2') die Koordinationszahl sechs.

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung der Struktur geht von einer Verknüpfung von  $\text{Ta}_2\text{S}_2$ -Vierringen aus. Im zentralen  $\text{Ta}_2\text{S}_2$ -Ring (Ta2, Ta2', S3, S3') liegen vier identische Ta–S-Bindungs-längen (241,7(1) pm) vor. Dagegen erhält der aus Ta1,

S1, S2 und Ta2 gebildete Vierring zwei kurze (Ta1–S1: 235,3(1), Ta1–S2: 243,9(2) pm) und zwei lange Ta–S-Bindungen (Ta2–S1: 247,6(2), Ta2–S2: 243,9(2) pm). Diese Werte entsprechen weitgehend den Bindungsabständen, die auch von anderen Ta–S-Verbindungen bekannt sind [4]. Zwischen Ta1 und Ta2 (337 pm) und Ta2 und Ta2' (353,2(2) pm) bestehen keine bindenden Kontakte.

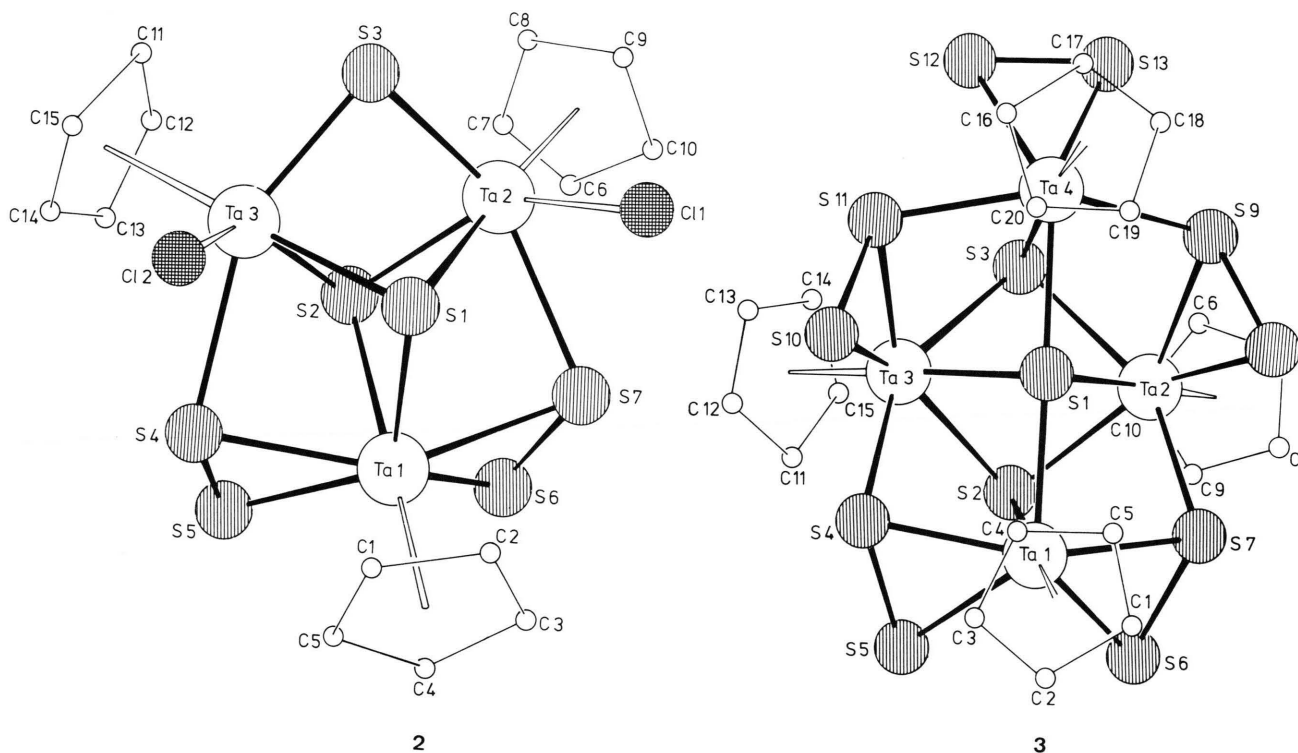


Abb. 2. Molekülstrukturen von **2** und **3** im Kristall.

Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

**2:** Ta1–S1: 259,7(10), Ta1–S2: 251,9(9), Ta2–S1: 245,9(9), Ta3–S1: 247,4(9), Ta2–S2: 251,6(9), Ta3–S2: 252,0(10), Ta1–S4: 255,0(11), Ta1–S5: 249,3(11), Ta3–S4: 268,0(10), S4–S5: 207,2(15), Ta1–S6: 248,0(10), Ta1–S7: 254,9(10), Ta2–S7: 267,4(9), S6–S7: 204,9(13), Ta2–S3: 242,1(10), Ta2–S3: 239,6(11), Ta3–S3: 239,6(11), Ta2–Cl1: 240,5(9), Ta3–Cl2: 244,9(11), Ta–C(Cp): 235–249(2), C(Cp)–C(Cp): 140–152(3).

Ta–S1–Ta: 82,2–90,7(3), Ta–S2–Ta: 80,2–91,2(3), Ta2–S3–Ta3: 84,7(3), S4–Ta1–S5: 48,5(4), S6–Ta1–S7: 48,1(3), S1–Ta1–S4: 76,2(3), S1–Ta1–S5: 73,5(3), S1–Ta1–S6: 74,7(3), S1–Ta1–S7: 76,5(3), S4–Ta1–S6: 134,6(3), S5–Ta1–S7: 133,6(3), S1–Ta2–S2: 74,5(3), S1–Ta2–S3: 90,7(2), S1–Ta2–S7: 76,6(3), S1–Ta2–Cl1: 144,6(3), S3–Ta2–Cl1: 105,1(3), S2–Ta2–S3: 75,5(3), S2–Ta3–S3: 75,5(3), S2–Ta3–S4: 77,1(2), S2–Ta3–Cl2: 78,9(3).

**3:** (Ta1–Ta3)–S1: 261,5–262,4(4), Ta4–S1: 267,0(4), (Ta1–Ta3)–S2: 254,8–258,5(4), (Ta2–Ta4)–S3: 255,9–258,3(4), Ta1–S4: 253,7(5), Ta1–S5: 248,6(5), Ta1–S6: 249,0(5), Ta1–S7: 253,8(4), Ta3–S4: 263,7(5), Ta2–S7: 262,0(4), Ta2–S8: 252,7(4), Ta2–S9: 251,8(4), Ta3–S10: 251,7(5), Ta3–S11: 253,8(5), Ta4–S11: 257,4(5), Ta4–S9: 258,4(5), Ta4–S12: 247,8(6), Ta4–S13: 248,8(5), S4–S5: 206,6(7), S6–S7: 207,6(6), S8–S9: 204,6(7), S10–S11: 205,2(7), S12–S13: 204,6(8), Ta–C(Cp): 236,7–248,5(20), C(Cp)–C(Cp): 133,0–144,6(40).

Ta2–S1–Ta3: 90,2(1), Ta2–S1–Ta1: 87,9(1), Ta3–S1–Ta1: 87,4(1), Ta4–S1–Ta3: 87,1(1), Ta4–S1–Ta1: 173,2(2), Ta4–S1–Ta2: 88,0(1), Ta–(μ<sub>3</sub>)–S–Ta: 89,8–93,5(1), S4–Ta1–S5: 48,6(2), S6–Ta1–S7: 48,7(2), S5–S4–Ta3: 116,5(2), S2–Ta1–S4: 77,4(1), S1–Ta1–S2: 70,2(1), S4–Ta1–S7: 153,4(2), S5–Ta1–S6: 86,6(2).

Geht man davon aus, daß den Cp- und S-Liganden die Ladung 1– bzw. 2– zukommt, müssen die Ta-Atome im  $[\text{Cp}_8\text{Ta}_6\text{S}_{10}]^{2+}$ -Kation die formale Ladung 5+ erhalten. In Übereinstimmung damit ist **1** diamagnetisch.

In **2** (Abb. 2) liegt ein  $\text{Ta}_3$ -Cluster (Ta1–Ta2 und Ta1–Ta3: 360,0(2), Ta2–Ta3: 324,4(2) pm) vor, in dem die Ta-Atome (Ta1, Ta2, Ta3) jeweils an einen  $\eta^5\text{-Cp}$ –(Ta1)- bzw. an einen  $\eta^5\text{-Cp}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Liganden (Ta2, Ta3) gebunden sind. Zusätzlich werden Ta2–Ta3 von einer  $\mu_2\text{-S}$ -Brücke (Ta–S3: 239,6–242,1(9) pm), von zwei  $\mu_3\text{-S}$ -Brücken (S1, S2) und von zwei  $\mu_2\text{-(}\eta^1, \eta^2\text{)-S}_2$ -Liganden (S4–S5; S6–S7) koordiniert. Dabei sind die Abstände von den  $\mu_3$ -Liganden zu den Ta-Atomen unsymmetrisch (S1–Ta: 245,9–259,7(9), S2–Ta: 251,6–252,0(9) pm). Von den  $\mu_2\text{-(}\eta^1, \eta^2\text{)-S}_2$ -Brücken (S–S: 205–207(15) pm) findet man zu Ta1 Abstände von 248–255(1) pm. Dagegen sind die entsprechenden Bindungen von S7 bzw. S4 zu Ta2 bzw. Ta3 mit 268(1) pm deutlich länger. Wie man aus Abb. 2 erkennen kann, liegen in **2** Ta-Atome mit der Koordinationszahl sechs (Ta2, Ta3) bzw. sieben (Ta1) vor. Weitere Beispiele für Verbindungen mit Koordinationszahl sieben sind  $[(\text{dmpe})_2\text{Ta}(\text{CO})_2\text{Cl}]$  (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) und  $[\text{Nb}_4\text{S}_2(\text{SPh})_{12}]^{4-}$  [5].

Unter der Voraussetzung, daß in **2**  $\text{Cp}^{1-}$ -,  $\text{Cl}^{1-}$ -,  $\text{S}^{2-}$ - und  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden vorliegen, erhalten die Ta-Atome die Ladung 5+. Dementsprechend ist **2** diamagnetisch.

**2** enthält zwei Ta–Cl-Bindungen, an denen mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $[\text{CpTaCl}_4]$  ein weiteres Wachstum des Clusters erfolgen kann. Diese Hypothese wird durch den Vergleich der Strukturen von **2** und **3** unterstützt, da die Koordinationssphären von Ta1 in **2** und **3** identisch sind. Offensichtlich könnte die Bildung von **3** (aus **2**) dadurch ermöglicht werden, daß Cl1 und Cl2 (in **2**) durch  $\mu_2\text{-(}\eta^1, \eta^2\text{)-S}_2$ -Gruppen (S10–S11 und S8–S9) ersetzt werden, die als Brücke zu einer  $[\text{CpTaS}_2]$ -Gruppe (Ta4) fungieren. Gleichzeitig muß eine Umlagerung der  $\mu_3\text{-S}$ - und  $\mu_2\text{-S}$ -Liganden in **2** (S1, S2, S3) zu  $\mu_4\text{-S}$ -(S1) bzw.  $\mu_3\text{-S}$ -Liganden (S2, S3) in **3** erfolgen. Als Folge dieser Umlagerung sind alle Ta-Atome (in **3**) von sechs Schwefelliganden und einer  $\eta^5\text{-Cp}$ -Gruppe koordiniert. In **3** liegt ein vierkerniger, diamagnetischer Komplex vor, der aus zwei kantenverknüpften Ta-Dreiecken (Ta1–Ta2: 363,8(2), Ta1–Ta3: 362,1(2), Ta1–Ta4: 528,5(2), Ta2–Ta3: 370,4(2),

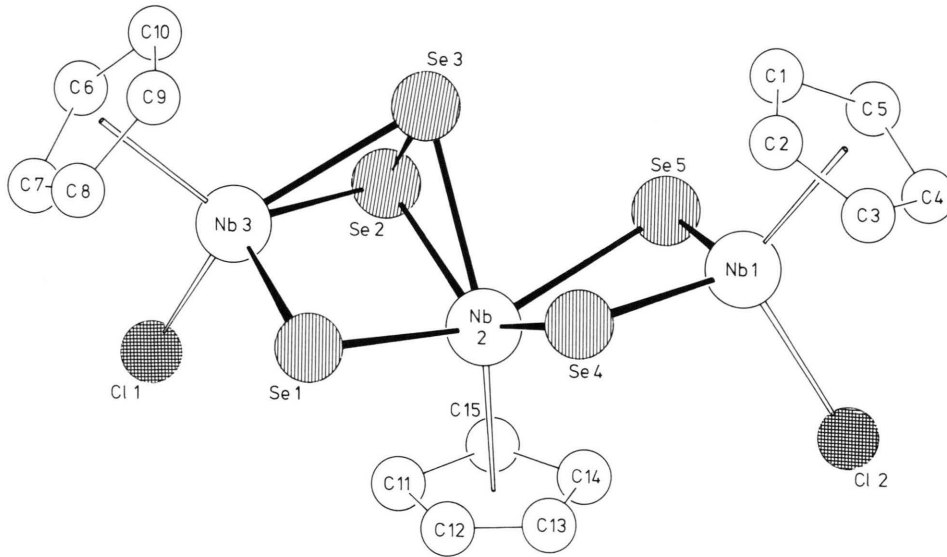
Ta2–Ta4: 367,3(2), Ta3–Ta4: 364,3(2) pm) besteht. Dabei wird zwischen den Ebenen der Atome Ta1, Ta2, Ta3 und Ta2, Ta3 und Ta4 ein Winkel von  $65,3^\circ$  gebildet. Die Ta–S-Bindungslängen sind abhängig vom Bindungszustand der S-Liganden:

1. Der  $\mu_4$ -Schwefelligand (S1) bildet zwischen Ta1 und Ta4 (S1–Ta1: 262,4(2), S1–Ta4: 267,0(4) pm) eine nahezu lineare Brücke ( $173,2(2)^\circ$ ). Dagegen betragen die anderen Bindungswinkel von S1 zu den Ta-Atomen  $87,1\text{--}90,2(1)^\circ$ . Unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Schwefelatom S1 würde damit eine verzerrte, trigonal bipyramidale Umgebung resultieren, wie sie auch im  $\text{SF}_4$  gefunden wurde [7].
2. Die beiden  $\mu_3$ -Liganden (S2, S3) sind mit Bindungslängen von 254,3–258,3(5) pm an jeweils drei Ta-Atome gebunden.
3. **3** enthält fünf  $\text{S}_2$ -Liganden. Vier dieser  $\text{S}_2^{2-}$ -Gruppen (S4–S5, S6–S7, S8–S9, S10–S11) sind dabei  $\eta^2$  an ein Ta gebunden (Ta–S: 248,3–253,8(5) pm) und wirken zugleich als Brücke zu einem weiteren Ta-Atom (Ta–S: 257,5–263,7(4) pm). Dagegen ist ein  $\eta^2\text{-S}_2$ -Ligand (S12–S13) nur an Ta4 gebunden (Ta4–S12(S13): 248,0–248,7(5) pm). Die Bindungsabstände innerhalb der  $\text{S}_2$ -Liganden liegen mit 204,6–207,6(6) pm im Bereich der Werte, die auch in anderen  $\text{S}_2$ -Komplexen gefunden wurden [8].

Das  $\text{Ta}_4\text{S}_{13}$ -Gerüst von **3** ist isostrukturell zu dem von Müller *et al.* beschriebenen  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4\text{S}_{13}]^{4-}$ , das durch Reaktion von Molybdat-Ionen mit Ammoniumpolysulfid in Gegenwart von Hydroxylamin gebildet wird [9].

Abb. 3 zeigt die Struktur des bei der Umsetzung von  $[\text{CpNbCl}_4]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  gebildeten  $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_2]$  (**4**).

Danach besteht **4** aus einem dreikernigen Niob-Komplex, bei dem zwischen den Nb-Atomen keine bindenden Wechselwirkungen vorliegen (Nb1–Nb2: 331,6(1), Nb2–Nb3: 317,6(1) pm). In **4** sind alle Nb unterschiedlich koordiniert. Nb1 besitzt Koordinationszahl vier und ist an eine Cp-Gruppe, einen  $\text{Cl}^-$ -Liganden und an zwei  $\mu_2\text{-Se}$ -Liganden (Se4, Se5) gebunden. Se4 und Se5 wirken zudem als Brücke zum sechsfach koordinierten Nb2, das zusätzlich von einer Cp-Gruppe, einem  $\mu_2\text{-Se}$ –(Se1) und einem  $\mu_2\text{-(}\eta^2, \eta^2\text{)-Se}_2^{2-}$ -Liganden (Se2–Se3) koordiniert ist.



4

Abb. 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

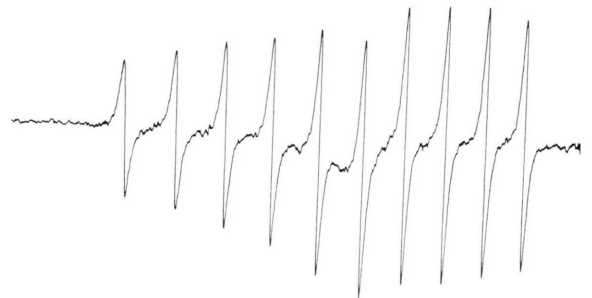
Wichtigste Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Nb1...Nb2: 331,6(1), Nb2...Nb3: 317,6(1), Nb1–Se4: 239,3(1), Nb1–Se5: 239,1(1), Nb2–Se4: 266,5(1), Nb2–Se5: 270,9(1), Nb2–Se1: 271,7(1), Nb2–Se2: 267,9(1), Nb2–Se3: 268,8(1), Nb1–Cl2: 236,6(2), Nb3–Cl1: 242,9(2), Se2–Se3: 232,2(1), Nb3–Se1: 238,3(1), Nb3–Se2: 261,4(1), Nb3–Se3: 263,8(1), Nb1–Se4–Nb2: 81,7(1), Nb1–Se5–Nb2: 80,8(1), Nb2–Se1–Nb3: 76,7(1), Nb2–Se2–Nb3: 73,7(1), Nb2–Se3–Nb3: 73,2(1), Se4–Nb1–Se5: 104,1(1), Se4–Nb2–Se5: 89,1(1), Se1–Nb2–Se2: 99,1(1), Se3–Nb2–Se1: 78,8(1), Se3–Nb2–Se2: 51,3(1), Se4–Nb2–Se1: 74,2(1), Se4–Nb2–Se2: 139,8(1), Se4–Nb2–Se3: 88,8(1), Se5–Nb2–Se1: 150,8(1), Se5–Nb2–Se2: 78,1(1), Se5–Nb2–Se3: 76,9(1), Se5–Nb2–Se4: 89,1(1), Se1–Nb3–Se2: 110,4(1), Se3–Nb3–Se2: 52,5(1), Se1–Nb3–Se3: 86,1(1).

Se1, Se2 und Se3 sind gleichzeitig Brückenliganden zwischen Nb2 und dem fünffach koordinierten Nb3. Die Nb–Se-Bindungslängen sind unterschiedlich lang und liegen von Nb1 und Nb3 zu den  $\mu_2$ -Se-Liganden im Bereich von 238,3–239,3(1) pm. Dagegen sind die entsprechenden Bindungen vom Nb2 zu Se1–Se5 mit 268,7–271,7(1) pm erheblich länger. Diese Werte ordnen sich ein in Bindungsverhältnisse, wie sie z.B. im  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{Se}_2\text{Cl}]$  bzw.  $[\text{Nb}_3\text{Se}_5\text{Cl}_7]$  gefunden wurden [10]. Auch die Nb–Cl-Bindungen (236,6–242,9(2) pm) sind vergleichbar mit den Abständen, die im  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]$  bzw.  $[\text{Cp}_4\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{O}]^{2+}$  beobachtet wurden [11].

Geht man davon aus, daß in **4**  $\text{Cp}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ - und  $\text{Se}_2^{2-}$ -Liganden vorliegen, muß **4** eine gemischt-valente Verbindung sein, in der Nb1 und Nb3 die Oxidationszahl 4+ erhalten und Nb2 als  $\text{Nb}^{5+}$  angesehen werden kann. In Übereinstimmung damit beobachtet man im ESR-Spektrum des paramagnetischen

**4** ein Signal, das durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem  $^{93}\text{Nb}$ -Kern (Kernspin 9/2) erklärt werden kann ( $a_{\text{Nb}} = 11,65$  mT,  $g = 2,0047$ ). Eine zusätzliche Kopplung zwischen den beiden  $d^1$ -Spinsystemen (Nb1, Nb3) ist nicht zu erkennen.

Abb. 4. ESR-Spektrum von **4** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Experimenteller Teil***Darstellung von 1, 2 und 3*

Unter Argon läßt man zu einer Suspension von 3,77 g (0,0097 mol)  $[\text{CpTaCl}_4]$  in 100 ml Tetrahydrofuran durch eine Fritte eine Lösung von 4,05 ml (0,0194 mol)  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  diffundieren. Nach mehreren Tagen löst sich das  $[\text{CpTaCl}_4]$  auf und ein kristallines Gemenge von **1** (schwarz), **2** (rot) und **3** (braun) wird gebildet.

Durch fraktionierte Kristallisation aus THF erhält man **1**, **2** und **3** in reiner Form.

 $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_5\text{S}_{11}\text{Ta}_7$  (2317,3) (**1**)

Ber. C 20,73 H 1,73 Cl 7,65 Ta 54,67,  
Gef. C 20,53 H 1,65 Cl 7,54 Ta 54,52.

 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{S}_7\text{Ta}_3$  (1033,4) (**2**)

Ber. C 17,44 H 1,45 S 21,72 Ta 52,54,  
Gef. C 17,32 H 1,38 S 21,54 Ta 52,32.

 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_{13}\text{Ta}_4$  (1400,9) (**3**)

Ber. C 17,15 H 1,43 S 29,76 Ta 51,68,  
Gef. C 16,97 H 1,25 S 29,62 Ta 51,42.

*Darstellung von 4*

Zu einer Suspension von 1,5 g (0,5 mmol)  $[\text{CpNbCl}_4]$  in 140 ml Toluol läßt man langsam 8,5 ml (4 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  diffundieren. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit THF verblieben 300 mg schwarze, rautenförmige Kristalle von **4**.

 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{Nb}_3\text{Se}_5$  (939,7) (**4**)

Ber. C 19,17 H 1,60 Cl 7,55 Nb 29,67,  
Gef. C 19,01 H 1,48 Cl 7,38 Nb 29,51.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung. Herrn Prof. H. Bock gilt unser Dank für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

- [1] D. Fenske, P. Maué und K. Merzweiler, Z. Naturforsch. **42b**, 928 (1987); D. Fenske, A. Hollnagel und K. Merzweiler, Angew. Chem. **100**, 978 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 985 (1988).
- [2] D. Fenske und P. Maué, unveröffentlichte Arbeiten; M. Draganjac und T. B. Rauchfuß, Angew. Chem. **97**, 745 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 742 (1985); A. L. Rheingold, C. M. Bolinger und T. B. Rauchfuß, Acta Crystallogr. **C42**, 1878 (1986); C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuß und A. L. Rheingold, Organometallics **1**, 1551 (1982).
- [3] C. M. Bolinger, J. Darkwa, G. Gammle, St. D. Gammon, J. W. Lyding, Th. B. Rauchfuß und S. R. Wilson, Organometallics **5**, 2386 (1986); J. Darkwa, J. R. Lockemeyer, P. D. W. Boyd, Th. B. Rauchfuß und A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **110**, 141 (1988).
- [4] J. Sola, Y. Do, J. M. Berg und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7784 (1983); Chung Nin Chau, R. W. M. Wardle und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **26**, 2740 (1987).
- [5] C. E. Holloway und M. Melnik, J. Organomet. Chem. **303**, 39 (1986); S. Datta und S. S. Wreeford, Inorg. Chem. **16**, 1134 (1977); J. L. Seela, J. C. Huffmann und G. Christou, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 1258.
- [6] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53646, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] F. Seel, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **16**, 297 (1974); P. J. Hay, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1033 (1977).
- [8] A. Müller und W. Jaegermann, Inorg. Chem. **18**, 2631 (1979); A. Müller, W. Jaegermann und J. H. Eneemark, Coord. Chem. Rev. **46**, 245 (1982).
- [9] A. Müller, W. Eltzner und N. Mohau, Angew. Chem. **91**, 158 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 168 (1979).
- [10] P. Maué und D. Fenske, Z. Naturforsch. **43b**, 1213 (1988); J. Rijnsdorp und F. J. Jellenik, J. Solid State Chem. **28**, 149 (1979).
- [11] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, St. R. Critchley, B. Denton und G. V. Rees, Acta Crystallogr. **B30**, 2290 (1974).