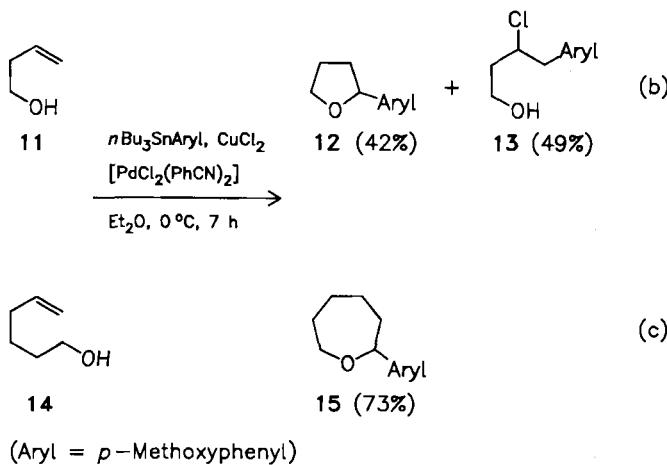


Zwischenstufe **5** zu stabil, als daß sie durch Heterolyse der Pd-C-Bindung letztlich in **6** überginge^[10]. Berücksichtigt man die Ähnlichkeit der Pd-C-Bindungen von **5** und **10**, sollte die Umwandlung von **10** in **4** auch sehr langsam sein, so daß für die Bildung von **4** eine hohe Konzentration an **10** ursächlich sein dürfte. Andere ungesättigte Alkohole mit einem C-Atom weniger oder mehr in der Kette reagieren ähnlich [Gl. (b) und (c)]^[11, 12].



Der genaue Mechanismus, der die Regioselektivität, Stereoselektivität und die Anteile an **2**, **3** und **4** im Produkt erklären könnte, muß noch ermittelt werden, und die Erweiterung auf Systeme mit anderen nucleophilen Hetero- oder C-Atomen im Molekül steht noch an.

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 12. Mai 1986 [Z 1722]

- [1] a) R. F. Heck: *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York 1985; b) P. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 2, Academic Press, New York 1971.
- [2] R. C. Larock, S. Babu, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2763.
- [3] a) J. B. Melpolder, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 265; b) A. J. Chalk, S. A. Magennis, *ibid.* 41 (1976) 273; c) Y. Tamaru, Y. Yamada, Z. Yoshida, *Tetrahedron* 35 (1979) 329.
- [4] a) J. Hillis, J. Francis, M. Ori, M. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4800; b) M. Kosaki, M. Isemura, Y. Kitaura, S. Shinoda, Y. Saito, *J. Mol. Catal.* 2 (1977) 351.
- [5] Zur Pd^{II}-katalysierten 1,2-Oxyarylierung einer C=C-Bindung siehe: H. Horino, N. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 500.
- [6] Alle Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt und spektroskopisch (IR, ¹H-, ¹³C-NMR) sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert. Darüber hinaus wurde **2b** auf einem unabhängigen Weg erhalten (R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr. Mem.* 2 (1935) 311) und **4f** mit NaH, PhNCS in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur in 6,6-Dimethyl-4-phenethyl-2-phenylimino-1-oxa-3-thiacyclohexan umgewandelt; die Verbindungen **3** wurden in die cyclischen Verbindungen **2** überführt (siehe Text).
- [7] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5538; unter Bedingungen ähnlich denen von Heck wird ein Gemisch aus 1,1-acetoxyaryliertem und 1,2-arylchloriertem Produkt erhalten: J.-E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 393; siehe auch: R. C. Larock, C.-L. Liu, H. H. Lau, S. Varaprath, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4459.
- [8] Zur Begründung siehe: B. M. Trost, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4586.
- [9] Einige Präzedenzfälle weisen darauf hin, daß nucleophile O- und N-Atome intermolekular unter Konfigurationsumkehr reagieren, dagegen ist unseres Wissens die Stereochemie intramolekularer Substitutionsreaktionen noch nicht bekannt: J.-E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 335.
- [10] A. Heumann, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* 97 (1985) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 207, zit. Lit.
- [11] Die Bildung des Produkts der 1,2-Addition **13** aus **11** [Gl. (b)] scheint den sonst beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu widersprechen, läßt sich jedoch durch selektive Chlorierung des zur Hydroxygruppe γ-ständigen C-Atoms in einer **10** entsprechenden Fünfring-Zwischenstufe erklären. Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, daß die Hecksche Arylierung von Homoallylalkoholen zu arylierten Ketonen oder Aldehyden führt

[3a] und damit zu ganz anderen Produkten als den in Gleichung (b) angegebenen. Die in Gleichung (b) dargestellten Ergebnisse gelten auch für andere Homoallylalkohole (unveröffentlicht).

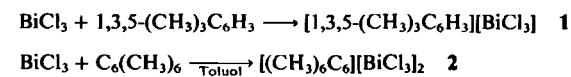
- [12] Die hier beschriebene 1,1-Oxyarylierung kann bei Kombination mit der RuO₄-katalysierten Sharpless-Oxidation einer Phenyl- zu einer Carboxygruppe als alternativer Weg der 1,1-Oxycarbonylierung von Olefinen betrachtet werden: R. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3936.

[C₆H₃(CH₃)₃][BiCl₃] und [C₆(CH₃)₆][BiCl₃]₂, Arenkomplexe des Bismuts mit Halbsandwich- und „inverser“ Sandwichstruktur**

Von Annette Schier, Julian M. Wallis, Gerhard Müller
und Hubert Schmidbaur*

Die Koordination neutraler Arene an Metallatome schien lange eine Domäne der d-Block-Elemente zu sein, bei denen schon einfache valenztheoretische Modelle die Wechselwirkungen plausibel erklären^[1]. Bei p- und f-Block-Elementen blieben die wenigen Arenaddukte an Sn^{II}^[2], Pb^{II}^[3], Sb^{III}^[4] oder U^{IV}^[5a] oder U^{IV}^[5b] eher die Ausnahmen. Die inzwischen lückenlose Systematik der neuartigen Arenkomplexe von Gallium, Indium und Thallium ließ jedoch erkennen, daß bei den auf den d-Block folgenden Hauptgruppenmetallen noch ein größeres Areal der Organometallchemie brachliegt, das sogar mit einfachsten experimentellen Mitteln erschließbar ist^[6-9].

Theoretische Überlegungen machten es wahrscheinlich, daß bei den Bindungen vor allem zu den schweren Elementen unter anderem auch ein relativistischer Effekt eine Rolle spielt^[10]. Nach den Untersuchungen bei Thallium^[9] und Blei^[3] lag es deshalb nahe zu prüfen, ob auch von Bismut Arenkomplexe hergestellt werden können. Hierfür sprachen nicht nur die seit über einem Jahrhundert bekannten „Menshutkin-Komplexe“ der Antimonhalogenide^[4, 11], sondern auch Ergebnisse aus den sechziger Jahren: Es war gezeigt worden, daß BiX₃-Verbindungen Arenaddukte bilden, deren Strukturen jedoch unbekannt blieben^[12, 13]. In der Tat genügt schon einfaches Auflösen von wasserfreiem BiCl₃ in Mesitylen oder in Lösungen von Hexamethylbenzol in Toluol und anschließendes Abkühlen, um die kristallinen Arenkomplexe **1** bzw. **2** zu erhalten^[14].



In den Kristallen von **1**^[15] findet sich eine alternierende Folge kristallographisch nicht-äquivalenter Schichten aus einem BiCl₃-Netzwerk, das jeweils zwei ebenfalls nicht äquivalente Typen von Bi-Atomen enthält (Bi1 und Bi3 bzw. Bi2 und Bi4). Als Beispiel ist in Abbildung 1 ein Ausschnitt aus einer der beiden Schichten wiedergegeben. Man erkennt, daß ringförmige Strukturelemente aus sechs BiCl₃-Einheiten vorliegen. Jedes Bi-Atom kann als pseudo-okaedrisch koordiniert beschrieben werden (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Dr. A. Schier, Dr. J. M. Wallis, Dr. G. Müller,
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Frau B. Huber und Herrn J. Riede danken wir für röntgenographische Arbeiten. J. M. W. dankt der Royal Society (Großbritannien) und der DFG für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Drei fest gebundene Cl-Atome (Cl11-Cl13) und zwei lokaler gebundene Brücken-Cl-Atome (Cl13* und Cl32) sowie η^6 -gebundenes Mesitylen bilden die Oktaederecken. Als Maß für die Zentrierung der Metallatome über den Mesitylenringen kann gelten, daß die Verbindungslien von den Bi-Atomen zu den jeweiligen Zentren der Ringe und die Ringnormalen nur Winkel von 2.1 bis 7.3° bilden. Aus Abbildung 1 geht außerdem die alternierende Anordnung der Mesitylen-Liganden oberhalb und unterhalb der BiCl_3 -Schichten hervor.

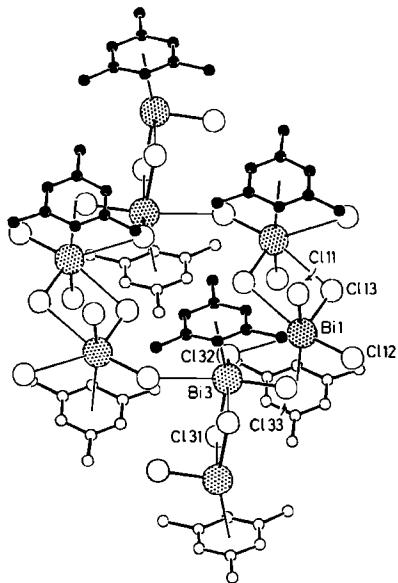


Abbildung 1. Ausschnitt aus einer der beiden kristallographisch unabhängigen $[(\text{Aren})\text{BiCl}_3]_n$ -Schichten im Kristall von 1. In jeder Schicht werden zwei nicht-äquivalente, zentrosymmetrische $[(\text{Aren})\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ -Einheiten ($\text{Bi}1$, $\text{Bi}3$) über Chlorbrücken miteinander zu Strängen verknüpft, wobei die $\text{Bi}3$ -Dimeren die Stränge zusätzlich zu einer Schicht vernetzen. Von den drei Cl-Liganden jedes Bi-Atoms dient jeweils eines ($\text{Cl}13$, $\text{Cl}31$) zur zentrosymmetrischen Verknüpfung mit einem äquivalenten Bi-Atom, ein anderes ($\text{Cl}12$, $\text{Cl}32$) bildet die Brücke zum nächsten $[(\text{Aren})\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ -Dimeren, während das dritte ($\text{Cl}11$, $\text{Cl}33$) ein terminaler Ligand ist. Die Mesitylen-Liganden befinden sich abwechselnd oberhalb (schwarz) und unterhalb (weiß) der Schicht.

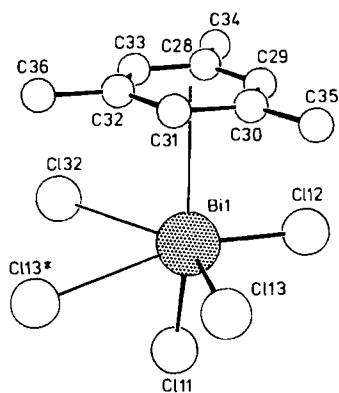


Abbildung 2. Koordinationssphäre eines der vier kristallographisch nicht-äquivalenten Bi-Atome in 1 (Bi1). Abstände [Å]: $\text{Bi}1\text{-Cl}11$ 2.465(5), $\text{Bi}1\text{-Cl}12$ 2.489(4), $\text{Bi}1\text{-Cl}13$ 2.483(5); $\text{Bi}1\text{-Cl}13^*$ 3.302(5), $\text{Bi}1\text{-Cl}32$ 3.368(5); $\text{Bi}1\text{-D}4$ (Zentrum des Arens) 3.11(2) Å. Zusätzlich kommt es zu einem $\text{Bi}1\cdots\text{Cl}33$ -Kontakt (4.050(7) Å, vgl. Abb. 1).

1 ist der erste strukturell gesicherte Arenkomplex des Bismuts. Er unterscheidet sich prinzipiell von den Menshutkin-Komplexen des Antimons, deren Metallatome ausnahmslos nicht zentral, sondern η^2 - oder η^3 -gebunden sind^[4].

In den Kristallen von 2^[16] wird das η^6 -Koordinationsprinzip noch auf spektakuläre Weise erweitert: Die Struktur besteht aus BiCl_3 -Tetrameren mit $\bar{4}2m(D_{2d})$ -Symmetrie, deren vier kristallographisch äquivalente Bi-Atome je einen Hexamethylbenzol-Liganden koordinieren (Abb. 3). Jedes Bi-Atom bindet zwei nahe Cl-Atome ($\text{Cl}1$ und $\text{Cl}2$, $\text{Bi-Cl}1$ 2.404(8), $\text{Bi-Cl}2$ 2.438(8) Å) und zwei weiter entfernte, symmetrie-äquivalente Brücken-Cl-Atome ($\text{Cl}3$ und $\text{Cl}3^*$, $\text{Bi-Cl}3$ 2.887(6) Å); lockere Kontakte bestehen darüber hinaus zu zwei weiteren Cl-Atomen benachbarter Einheiten ($\text{Cl}2^*$ und $\text{Cl}2^{**}$, $\text{Bi-Cl}2^*$ 3.716(8) Å) (Abb. 4). Die Zentren der Aren-Liganden sind kristallographische Inversionszentren, so daß sich auf der anderen Seite der Ringe die gleiche Bismuthalogenid-Einheit wiederfindet (Gesamtsymmetrie $2/m(C_{2h})$, Abb. 4; in Abb. 3 sind nur die jeweils folgenden Metallatome Bi^+ eingezeichnet). Dadurch erweist sich 2 als ein Arenkomplex mit „inverser“ Sandwichstruktur, die in der Komplexchemie neutraler Arene außerordentlich selten ist^[17]. Über die $\text{Bi}(\text{Aren})\text{Bi}$ -Koordination sind die in Abbildung 3 gezeigten Tetramere so verknüpft, daß ein dreidimensionales Netzwerk ent-

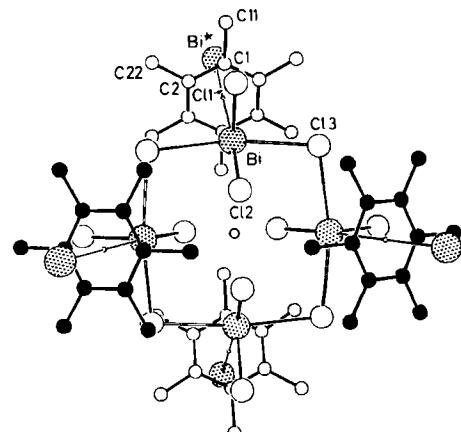


Abbildung 3. Tetramere Einheiten mit $\bar{4}2m(D_{2d})$ -Symmetrie in der Struktur von 2 im Kristall, entlang der $\bar{4}(S_4)$ -Achse, die die Baugruppen $[(\text{Aren})\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ ineinander überführen. Die Mittelpunkte der Hexamethylbenzolringe sind kristallographische Inversionszentren. Die vier symmetrie-äquivalenten Bi-Atome sind jeweils Bestandteile von vier weiteren tetrameren Einheiten, die sich mit 4_2 -Symmetrie schraubenförmig durch den Kristall ziehen. Die Verknüpfung erfolgt ausschließlich durch beidseitige η^6 -Koordination an die Aren-Liganden.

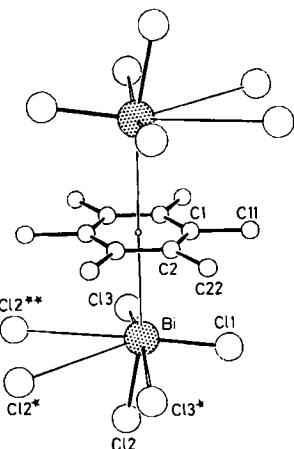
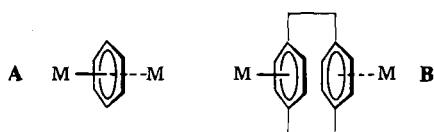


Abbildung 4. Die $[(\text{Aren})\text{Bi}_2\text{Cl}_6]$ -Einheit von 2 mit kristallographischer $2/m(C_{2h})$ -Symmetrie. Auffallend sind die unterschiedlichen $\text{Bi-Cl}1/\text{Cl}2$ - (2.404(8) bzw. 2.438(8) Å) und $\text{Bi-Cl}3$ -Abstände (2.887(6) Å). Zusätzlich kommt es zu zwei weiteren $\text{Bi-Cl}2^*/\text{Cl}2^{**}$ -Kontakten (3.716(8) Å). Bi-D (Zentrum des Arens) 3.07(2) Å.

steht, bei dem die Bindung zwischen den $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ -Einheiten nur über die beidseitige Aren-Komplexierung aufrechterhalten wird.

Das Strukturprinzip von **2** ähnelt dem der Komplexe von Galliumsubhalogeniden mit Cyclophanen; bei diesen ist aber nicht eine Areneinheit an zwei Metallatome gebunden (**A**), sondern die beiden parallel angeordneten und von nur einer Seite zugänglichen Areneinheiten des Cyclophans sind jeweils an ein Metallatom gebunden (**B**)^[6, 18].



Durch die η^6 -Bindung unterscheidet sich auch **2** deutlich von den analogen Menshutkin-Komplexen, bei denen keine zentrale Koordination gefunden wird^[4]. Die Bindungsverhältnisse in **2** können aber gut mit den schon bei entsprechenden Ti^{II} - und Pb^{II} -Komplexen herangezogenen MO -Modellen – Dominanz der Wechselwirkung zwischen den HOMOs der Arene und den p-Orbitalen der Metallatome, die gleiche Symmetrie haben – erklärt werden^[6]. Es ist bezeichnend, daß weder in **1** noch in **2** eine stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares im Sinne ligandenfreier Polyederecken erkennbar wird. Hierin – und in der η^6 -Bindung – kommt unzweifelhaft die als *Inert-Paar-Effekt* bekannte Stabilisierung des $6s^2$ -Niveaus zum Ausdruck. Aufgrund der unverhältnismäßig langen $\text{Bi}-\text{C}$ -Abstände müssen die neuen Komplexe den Verbindungen mit „schwachen Wechselwirkungen“ zugerechnet werden. Der Einfluß der Aren-Liganden ist aber so groß, daß bei den BiCl_3 -Teilgittern von **1** und **2** keine Verwandtschaft zur Struktur von BiCl_3 mehr besteht^[19].

Eingegangen am 8. April,
veränderte Fassung am 22. Mai 1986 [Z 1723]

- [1] E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* **73** (1961) 353.
- [2] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7405; P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751.
- [3] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2429.
- [4] a) H. H. Perkampus: *Wechselwirkungen von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973, zit. Lit.; b) D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533** (1986) 23, zit. Lit.
- [5] a) F. A. Cotton, W. Schwotzer, C. Q. Simpson II, *Angew. Chem.* **98** (1986) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 637; b) M. Cesari, U. Pedretti, A. Zazzetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* **5** (1971) 439; F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **4** (1985) 942.
- [6] Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893.
- [7] Gallium: H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **2** (1983) 1550.
- [8] Indium: J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **96** (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 386.
- [9] Thallium: H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **97** (1985) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 414.
- [10] H. Schmidbaur, Centenary Lecture, London 1984; Dwyer Memorial Lecture, Sydney 1986.
- [11] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc.* **41** (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova.* **43** (1911) 1298, 1786.
- [12] G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **98** (1968) 147.
- [13] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5941.
- [14] *Arbeitsvorschriften*: 1: 0.25 g (0.79 mmol) BiCl_3 werden in 25 mL Mesitylen suspendiert und auf 60°C erwärmt. Filtration ergibt ein klares, farbloses Filtrat, aus dem 0.3 g 1 (87%) in Form farbloser Platten auskristallisiert; $F_p = 157^\circ\text{C}$ (Zers.). 1 kann bei 25°C kurzzeitig einem Vakuum ausgesetzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. – 2: Gibt man die gleiche Menge BiCl_3 zu einer Lösung von 3 g Hexamethylbenzol in 50 mL Toluol, so entstehen nach gleichem Verfahren 0.29 g (92%) hellgelbe Kristalle von 2; $F_p = 212-215^\circ\text{C}$ (Zers.). 2 ist im Vakuum bei 25°C beständig. – Beide Komplexe ergeben korrekte Elementaranalysen. Ihre IR- und NMR-Daten unterscheiden sich wenig von denen der Komponenten.

- [15] $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BiCl}_3$ (435.54), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.716(2)$, $b = 14.150(3)$, $c = 21.740(5)$ Å, $\alpha = 108.64(2)$, $\beta = 101.24(2)$, $\gamma = 88.88(1)$; $V = 2489.2$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.324$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 1600$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 147.3$ cm $^{-1}$, $T = -5^\circ\text{C}$. 6479 gemessene Reflexe, davon 6441 unabhängig und 5042 „beobachtet“ mit $I > 2.0\sigma(I)$, (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $(\sin\theta/2)_{\text{max}} = 0.538$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntax P2.1); Lp und empirische Absorptionskorrektur, Lösung durch direkte Methoden (SHELX76), $R = 0.051$, $R_w = 0.042$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$ (Bi und Cl anisotrop, C isotrop, 289 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{fin}) = +0.67/-0.66$ e/Å 3 , SHELX76).

- [16] $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Bi}_2\text{Cl}_6$ (792.96), tetragonal, Raumgruppe $P4_2/nm$, $a = b = 12.599(3)$, $c = 12.315(3)$ Å; $V = 1954.8$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.694$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1432$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 187.5$ cm $^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$. 2530 gemessene Reflexe, davon 1185 unabhängig und 552 beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$) ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.85 + 0.35\tan\theta$, $(\sin\theta/2)_{\text{max}} = 0.648$, $+h$, $+k$, $+l$, Enraf-Nonius CAD4). Lösung über Patterson-Methoden, $R = 0.070$, $R_w = 0.048$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$, (Bi und Cl anisotrop, C isotrop, 38 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{fin}) = +3.48/-2.60$ e/Å 3 an Bi, SHELX76). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51870, der Autoren und des Zeitschriftennummers angefordert werden.

- [17] K. Jonas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 295.
- [18] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986), im Druck.
- [19] C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. B* **27** (1971) 2298.

Niedrige Glieder einer homologen Reihe aus GeM_2 -Dreiecken ($\text{M} = \text{Co}$, Fe): Struktur von $[\text{Ge}_2\text{Co}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{21}]$ und $[\text{Ge}_3\text{Co}_8(\text{CO})_{26}]$

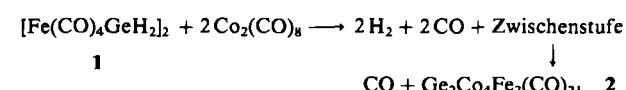
Von Skelte G. Anema, Kenneth M. Mackay*, Laurie C. McLeod, Brian K. Nicholson* und Jan M. Whittaker

Eine Spiro-Verknüpfung von zwei GeM_2 -Dreiecken ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) liegt bei den isoelektronischen Molekülen $\text{Ge}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$ ^[11] und $\text{Ge}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ ^[2, 3] vor. Außerdem sind mehrere Spezies bekannt, die zwei GeM_2 -Dreiecke mit gemeinsamer M-M-Kante enthalten^[4].

Somit ist es möglich, eine homologe Reihe aus Dreiecken vorauszusehen, die abwechselnd über Ge und M-M verbunden sind. Für eine solche Struktur von $\text{Ge}_2\text{Co}_6(\text{CO})_{20}$ gibt es spektroskopische Hinweise^[5], doch konnten wir bisher keine Einkristalle züchten. In der Eisenserie ließen sich Verbindungen mit verknüpften viergliedrigen Ringen nachweisen^[4].

Wir berichten hier über die Struktur der Titelverbindungen **2** – isoelektronisch mit $\text{Ge}_2\text{Co}_6(\text{CO})_{20}$ – und **3**, die vier bzw. sechs GeM_2 -Dreiecke enthalten und als zweites und drittes Glied der mit $\text{Ge}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$ beginnenden Reihe angesehen werden können.

Die Reaktion^[6] von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit der Vierring-Verbindung **1**^[7] führt zum üblichen^[1, 4] Ersatz von GeH_2 durch GeCo_2 -Dreiecke. Die CO-überbrückte Fe–Fe-Bindung im Fe_2Ge_2 -Ring bildet sich anscheinend langsamer, da ein zweites Produkt isoliert werden konnte, das unter langsamer CO-Abspaltung in **2** überging.



2 besteht aus einer zentralen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ -Einheit, die an beiden Seiten durch zwei Bindungen über Ge mit einer $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Gruppe verbunden ist (Abb. 1a)^[8].

[*] Prof. K. M. Mackay, Dr. B. K. Nicholson, S. G. Anema, L. C. McLeod, J. M. Whittaker
Department of Chemistry, University of Waikato
Hamilton (Neuseeland)