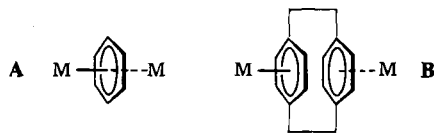


steht, bei dem die Bindung zwischen den $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ -Einheiten nur über die beidseitige Aren-Komplexierung aufrechterhalten wird.

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^{I} - und Pb^{II} -Komplexen herangezogenen MO-Modellen – Dominanz der Wechselwirkung zwischen den HOMO's 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 Bi-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 auskristallisieren; $\text{Fp} = 157^\circ\text{C}$ (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**; $\text{Fp} = 212\text{--}215^\circ\text{C}$ (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] $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BiCl}_3$ (435.54), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.716(2)$, $b = 14.150(3)$, $c = 21.740(5)$ Å, $\alpha = 108.64(2)$, $\beta = 101.24(2)$, $\gamma = 88.88(1)^\circ$; $V = 2489.2$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.324$ 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 $I \geq 2.0\sigma(I)$, (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.538$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁); Lp und empirische Absorptionskorrektur, Lösung durch direkte Methoden (SHELX76), $R = 0.051$, $R_w = 0.042$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (Bi und Cl anisotrop, C isotrop, 289 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{fin}) = +0.67/-0.66$ e/Å³, SHELX76).
- [16] $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Bi}_2\text{Cl}_6$ (792.96), tetragonal, Raumgruppe $P4_2/nmm$, $a = b = 12.599(3)$, $c = 12.315(3)$ Å; $V = 1954.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.694$ 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 ($I \geq 2.0\sigma(I)$) ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.85 + 0.35 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.648$, $+h$, $+k$, $+l$, Enraf-Nonius CAD4). Lösung über Patterson-Methoden, $R = 0.070$, $R_w = 0.048$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, (Bi und Cl anisotrop, C isotrop, 38 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{fin}) = +3.48/-2.60$ e/Å³ 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 Zeitschriftenzitats 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 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$): Struktur von $[\text{Ge}_2\text{Co}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{21}]$ und $[\text{Ge}_3\text{Co}_8(\text{CO})_{26}]$

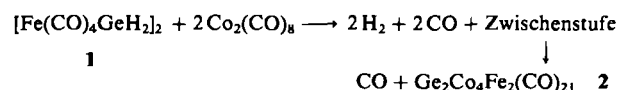
Von Skelte G. Anema, Kenneth M. Mackay*, Laurie C. McLeod, Brian K. Nicholson* und Jan M. Whittaker

Eine Spiro-Verknüpfung von zwei GeM_2 -Dreiecken ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) liegt bei den isoelektronischen Molekülen $\text{Ge}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$ ^[1] 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 Eisenreihe 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)

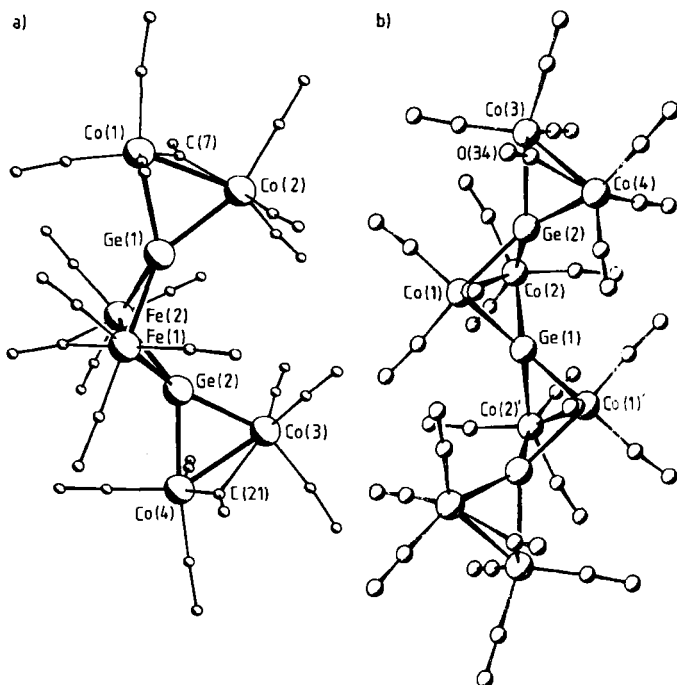
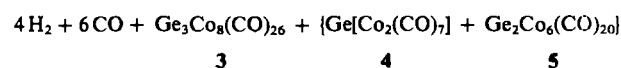


Abb. 1. a) Struktur von **2** im Kristall. Abstände [pm]: Ge1-Fe1 236.5(1), (Ge1-Fe2 243.7(1), Ge1-Co1 238.3(1), Ge1-Co2 235.1(1), Ge2-Fe1 242.1(1), (Ge2-Co3 230.9(1), Ge2-Co4 240.0(1), Fe1-Fe2 267.8(1), Co1-Co2 252.8(1), Co3-Co4 249.1(1), Ge1...Ge2 330, Ge1...C7 260, Ge2...C21 271; Diederwinkel [°]: Ge1-Co1-Co2/Ge1-Fe1-Fe2 84, Ge2-Co3-Co4/Ge2-Fe1-Fe2 88, Ge1-Fe1-Fe2/Ge2-Fe1-Fe2 111. – b) Struktur von **3** im Kristall. Abstände [pm]: Ge1-Co1 236.1(1), Ge1-Co2 239.3(2), Ge2-Co1 238.8(2), Ge2-Co2 233.8(2), Ge2-Co3 240.7(2), Ge2-Co4 235.7(2), Co1-Co2 266.4(2), Co3-Co4 251.9(2), Ge1...Ge2 322, Ge2...C34 275; Diederwinkel [°]: Ge1-Co1-Co2/(Ge1-Co1'-Co2') 70.7, Ge2-Co1-Co2/Ge2-Co3-Co4 85.3, Ge1-Co1-Co2/Ge2-Co1-Co2 110.4.

Die Umsetzung von Germanen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^[9] ergibt Mischungen der Homologen **3**, **4** und **5**; die höchste Ausbeute an **3** wird beim Verhältnis Ge:Co = 1:2.5 erhalten. Am übersichtlichsten verläuft die Reaktion mit Trigerman.



Die Ausbeuten an umkristallisiertem **3** betrugen 30–60% bezogen auf Trigerman. **3** besteht aus zwei zentralen $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ - und zwei terminalen $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Einheiten, die durch drei Ge-Atome verbunden sind (Abb. 1b)^[8].

Die Verbindungen **2** und **3** sind sterisch überfüllt und weisen Ge...Ge- und Ge...μ-C-Abstände auf, die kleiner als die van-der-Waals-Abstände sind, sowie eine Anzahl von O...O-Abständen zwischen benachbarten $\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Einheiten unterhalb von 3.0 Å. Als Ergebnis des Versuchs zur Minimierung dieser nichtbindenden Wechselwirkungen zeigen die Strukturen 1. unsymmetrische GeM_2 - und $\text{M}_2(\mu\text{-C})$ -Dreiecke, 2. Diederwinkel zwischen benachbarten, über Ge verbundenen Dreiecken von weniger als 90°, und 3. solche Diederwinkel zwischen Dreiecken mit gemeinsamer Co–Co-Kante, daß die Ge...Ge-Abstände 3.2 bis 3.3 Å betragen.

Einfache Kettencluster verlieren schnell CO und bilden geschlossene Cluster. So geht $\text{Ge}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$ bei ca. 50°C quantitativ in $(\text{CO})_4\text{CoGeCo}_3(\text{CO})_9$ über^[1,10], während $\text{Ge}_2\text{Co}_6(\text{CO})_{20}$ ähnlich $[(\text{CO})_4\text{CoGe}_2\text{Co}_4(\text{CO})_{11}]$ ^[5] mit pseudooktaedrischem Gerüst ergibt. Ähnliche Umlagerungen können bei **2** und **3** erwartet werden.

Abschließend weisen wir darauf hin, daß diese Ge-Spezies Analoga mit anderen Elementen der Kohlenstoffgruppe haben sollten; das erste Mitglied der Si-Reihe, $\text{Si}[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2$, ist vor kurzem synthetisiert worden^[11]; das verwandte $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$ ist seit Jahren bekannt^[12].

Eingegangen am 9. April 1986 [Z 1724]

- [1] R. F. Gerlach, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 80.
- [2] A. S. Bastonov, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya, Yu. T. Struchkov, I. M. Salimganeeva, N. G. Bogatova, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 319.
- [3] D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 335; vgl. auch Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [4] K. M. Mackay, B. K. Nicholson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, London 1982.
- [5] S. P. Foster, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 909.
- [6] **2**: 240 mg (0.49 mmol) **1** und 330 mg (0.96 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ geben in Hexan im Vakuum bei Raumtemperatur etwa 30 h lang stetig CO und H_2 ab; dann verlangsamt sich die Gasentwicklung. Die Aufarbeitung ergab 2.20 mmol Gase, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.4:1$, Ausbeute an H_2 92.6%, außerdem Hexan-extrahierbares $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (0.02 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.03 mmol) und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (0.06 mmol) sowie einen dunkelbraunen Feststoff. Extraktion mit CH_2Cl_2 führte zu 213 mg dunkel-orangem **2** (0.19 mmol, 39%), $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2086 s, 2064 vs, 2050 vs, 2020 m, br., 2008 m, br., 1844–1826 w, br. (Hexan/ CH_2Cl_2). Der hellbraune unlösliche Rückstand wurde vorläufig als $\text{Ge}_2\text{Co}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{22}$ identifiziert (213 mg, 0.19 mmol, 39%); die Verbindung bildet in wenigen Stunden bei 20–30°C CO und **2** im Verhältnis 1.07:1; $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2084 s, 2070 s, 2059 s, 2049 s, 2029 sh, 2021 vs, 2006 s, 2001 sh, 1992 s, 1984 sh, 1828 s (KBr).
- [7] J. Christie, *D. Phil. Thesis*, University of Waikato 1981.
- [8] **2**: $\text{C}2/c$, $a = 3859.7(7)$, $b = 9257.7(3)$, $c = 1912.1(2)$ pm, $\beta = 107.41(1)^\circ$, $Z = 8$, Enraf-Nonius CAD4, 3985 Reflexe, $1^\circ < \theta < 25^\circ$, 1371 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ nach Absorptionskorrektur, Metallatome anisotrop, $R = 0.0524$, $R_w = 0.0498$. – **3**: $\text{C}2/c$, $a = 2605.9(2)$, $b = 1403.4(2)$, $c = 1173.9(2)$ pm, $\beta = 100.696(9)^\circ$, $Z = 4$, Enraf-Nonius CAD4, 2900 Reflexe, $1^\circ < \theta < 25^\circ$, 1692 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ nach Absorptionskorrektur, alle Atome anisotrop, $R = 0.0369$, $R_w = 0.0350$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51936, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wir danken Dr. C. Rickard, University of Auckland, für die Röntgen-Strukturdaten.
- [9] **3**: 144 mg (0.635 mmol) Ge_3H_8 und 813 mg (2.38 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 10 mL Hexan in eine 40 mL-Ampulle eingeschmolzen und 12 Wochen im Halbdunkeln aufbewahrt. Danach wurden 570 mmol Gas ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:3$) entfernt. Das Hexan enthielt eine Spur $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und wenig Ge_3H_8 . Der Niederschlag bestand aus **3**, **4** und **5** im Verhältnis $\approx 80:15:5$ (IR-Analyse). Mehrfaches Waschen mit Hexan und anschließende Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergaben 437 mg reines **3** (0.309 mmol, 52%); $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2094 vs, 2073 vs, 2063 sh, 2059 vs, 2050 vvs, 2036 vs, 2023 vs, 2014 vs, 2005 vs, 1992 s, 1985 sh, 1837 m, 1831 m (Nujol).
- [10] G. Schmid, G. Eitzrodt, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 367; R. Boese, G. Schmid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 349.
- [11] K. M. Mackay, B. K. Nicholson, A. W. Sims, C. C. Tan, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [12] P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* 1967, 382.

Carbin-Iridium-Komplexe: Nachweis eines Gleichgewichts zwischen Alkenyliden(hydrido)- und Carbin-Isomeren

Von Arthur Höhn und Helmut Werner*

Einkernige Carbin-Metall-Komplexe sind vor allem von den Elementen der Vanadium-, Chrom- und Mangan-Gruppe bekannt^[1]. Bei einer relativ neuen, bisher ausschließlich auf oktaedrische Komplexe anwendbaren Darstellungsmethode^[2] wird durch elektrophile Addition ein

* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Höhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg