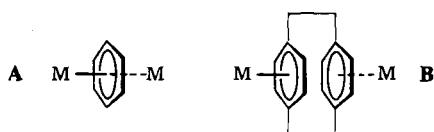


steht, bei dem die Bindung zwischen den $\text{Bi}_4\text{Cl}_{12}$ -Einheiten nur über die beidseitige Aren-Komplexierung aufrechterhalten wird.

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 $[\text{Ge}_3\text{Co}_8(\text{CO})_{26}]$

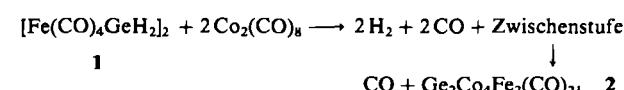
Von Skelte G. Anema, Kenneth M. Mackay*, Laurie C. McLeod, Brian K. Nicholson* und Jan M. Whittaker

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)

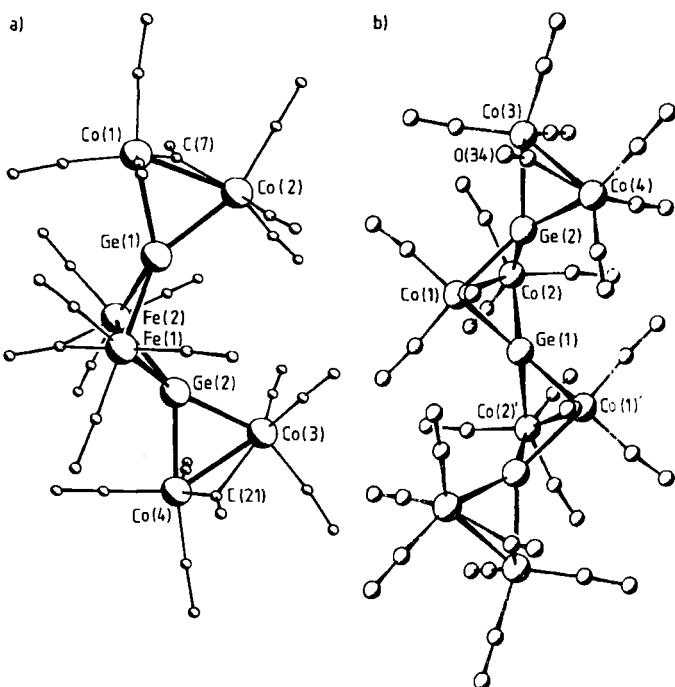
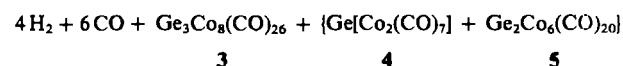


Abb. 1. a) Struktur von 2 im Kristall. Abstände [pm]: Ge1-Fe1 236.5(1), Ge1-Fe2 243.7(1), Ge1-Co1 238.3(1), Ge1-Co2 235.1(1), Ge2-Fe1 242.1(1), Ge2-Co3 230.9(1), Ge2-Co4 240.0(1), Fe1-Fe2 267.8(1), Co1-Co2 252.8(1), Co3-Co4 249.1(1), Ge1...Ge2 330, Ge1...C7 260, Ge2...C21 271; Diederwinkel [°]: Ge1-Co1-Co2/Ge1-Fe1-Fe2 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 $\text{Ge}:\text{Co} = 1:2.5$ erhalten. Am übersichtlichsten verläuft die Reaktion mit Trigerman.



3

4

5

Die Ausbeuten an umkristallisiertem 3 betragen 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^[11, 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].

Ein 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. Metzler, 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%), $\bar{v}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2086$ s, 2064 vs, 2050 vs, 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; $\bar{v}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2084$ 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: C_2/c , $a = 3859.7(7)$, $b = 9257.7(3)$, $c = 1912.1(2)$ pm, $\beta = 107.41(1)$ °, $Z = 8$, 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: C_2/c , $a = 2605.9(2)$, $b = 1403.4(2)$, $c = 1173.9(2)$ pm, $\beta = 100.696(9)$ °, $Z = 4$, 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%); $\bar{v}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2094$ 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. Etzrodt, *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^[11]. 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