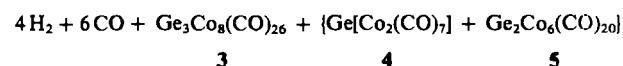


Abb. 1. a) Struktur von 2 im Kristall. Abstände [pm]: Ge1-Fe1 236.5(1), Ge1-Fe2 243.7(1), Ge1-Co1 238.3(1), Ge1-Co2 235.1(1), Ge2-Fe1 242.1(1), Ge2-Co3 230.9(1), Ge2-Co4 240.0(1), Fe1-Fe2 267.8(1), Co1-Co2 252.8(1), Co3-Co4 249.1(1), Ge1...Ge2 330, Ge1...C7 260, Ge2...C21 271; Diederwinkel [°]: Ge1-Co1-Co2/Ge1-Fe1-Fe2 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  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>[9]</sup> 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)<sup>[8]</sup>.

Die Verbindungen 2 und 3 sind sterisch überfüllt und weisen Ge...Ge- und Ge... $\mu$ -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  $\text{GeM}_2$ - 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<sup>[11, 10]</sup>, 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<sup>[11]</sup>; das verwandte  $\text{Sn}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$  ist seit Jahren bekannt<sup>[12]</sup>.

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  $\text{H}_2$  ab; dann verlangsamt sich die Gasentwicklung. Die Aufarbeitung ergab 2.20 mmol Gase,  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1.4:1$ , Ausbeute an  $\text{H}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führte zu 213 mg dunkel-orangem 2 (0.19 mmol, 39%),  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2086$  s, 2064 vs, 2050 vs, 2008 m, br., 1844–1826 w, br. (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). 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;  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2084$  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)  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  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  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ . Der Niederschlag bestand aus 3, 4 und 5 im Verhältnis  $\approx 80:15:5$  (IR-Analyse). Mehrfaches Waschen mit Hexan und anschließende Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergaben 437 mg reines 3 (0.309 mmol, 52%);  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2094$  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.

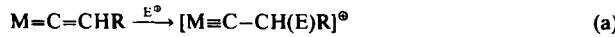
### Carbin-Iridium-Komplexe: Nachweis eines Gleichgewichts zwischen Alkenyliden(hydrido)- und Carbin-Isomeren

Von Arthur Höhn und Helmut Werner\*

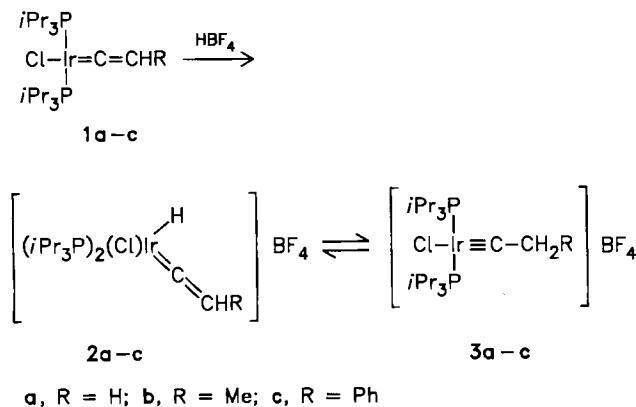
Einkernige Carbin-Metall-Komplexe sind vor allem von den Elementen der Vanadium-, Chrom- und Mangan-Gruppe bekannt<sup>[11]</sup>. Bei einer relativ neuen, bisher ausschließlich auf oktaedrische Komplexe anwendbaren Darstellungsmethode<sup>[2]</sup> wird durch elektrophile Addition ein

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

Alkenylen-Ligand in einen Carbin-Liganden umgewandelt. Der regiospezifische Ablauf dieser in Gleichung (a) allgemein formulierten Reaktion (M ist z. B.  $[(C_5H_5)Mo(POMe)_3]^\ominus$ ,  $[W(CO)_{5-n}L_n]^\ominus$ ) kann durch eine aus MO-Rechnungen gefolgte hohe Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom der Gruppierung  $M=C=CHR$ , das daher elektrophil angreifbar ist, erklärt werden<sup>[3]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß dieses Reaktivitätsmuster für quadratisch-planare Alkenylen-Iridium-Komplexe nicht zutrifft; vielmehr werden sie – zumindest für  $E^\ominus = H^\ominus$  – wie ihre Carbonyl-Analoga am Metall elektrophil angegriffen.



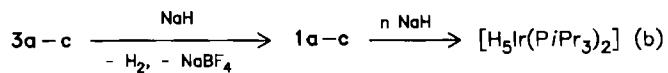
Bei den Umsetzungen von **1a-c**<sup>[4]</sup> mit einer Lösung von  $HBF_4$  in Ether bilden sich sehr rasch orangegelbe Feststoffe<sup>[5a]</sup>. Ein sofort nach Lösen des aus **1c** erhaltenen Produkts in  $CD_3NO_2$  aufgenommenes  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplet bei  $\delta = -23.48$  ( $J_{PH} = 13.2$  Hz), das typisch für eine Hydrido-Metall-Einheit ist. Nach 30 Sekunden (bei Raumtemperatur) ist dieses Signal, das wir der Verbindung **2c** zuordnen, verschwunden. Das jetzt beobachtete Spektrum ist mit dem Vorliegen des Carbin-Komplexes **3c** vereinbar<sup>[5b]</sup>. Im Fall der aus **1a** und **1b** erhaltenen Verbindungen<sup>[5a]</sup> ist sowohl in  $CD_3NO_2$  als auch in  $CH_3NO_2$  im Hochfeldbereich kein  $^1H$ -NMR-Signal nachweisbar. Wir nehmen jedoch an, daß auch hier zunächst Alkenylen(hydrido)-Komplexe (**2a, b**) entstehen, da in den IR-Spektren der primär erhaltenen Feststoffe sowohl für  $R = Ph$  als auch für  $R = H$ , Me Banden für eine Ir-H- (bei ca.  $2250$  cm $^{-1}$ ) und eine C=C-Valenzschwingung (bei ca.  $1640$  cm $^{-1}$ ) auftreten<sup>[6]</sup>. **2a, b** sind in Lösung offensichtlich sehr labil und lagern sich rasch unter 1,3-Hydridverschiebung in die Isomere **3a** bzw. **3b** um.



Die IR-Spektren der aus Nitromethan-Lösungen von **3** nach Abziehen des Solvens erhaltenen Feststoffe zeigen überraschenderweise ebenfalls die charakteristischen IR-Banden von **2**. Dies weist darauf hin, daß zwischen den kationischen Alkenylen(hydrido)- und Carbin-Komplexen ein *Gleichgewicht* existiert, das in Lösung ( $CH_3NO_2$ ) nahezu vollständig auf der Seite der Carbin-Komplexe liegt. Bei Entfernen des Lösungsmittels wird das Gleichgewicht in Richtung der Alkenylen(hydrido)-Isomere **2** verschoben, die zusammen mit **3** auskristallisieren.

Die Umwandlung von **1** in **3** ist *reversibel*: Bei Zugabe von  $NaH$  zu einer Suspension von **3a**, **3b** oder **3c** in Benzol setzt sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein ( $H_2$ ), die nach ca. 10 min beendet ist [Gl. (b)]. Aus den intensiv roten (**1a, b**) oder violetten (**1c**) Reaktionslösungen können die Alkenylen-Verbindungen **1**<sup>[4]</sup> nahezu quantitativ isoliert

werden. Mit  $NaH$  im Überschuß bildet sich nach längerem Rühren aus **1a-c** jeweils der Pentahydrido-Komplex  $[H_5Ir(PiPr_3)_2]^\ominus$  [Gl. (b)]<sup>[7]</sup>, der auch aus **1a-c** und anderen Hydrierungssagentien entsteht<sup>[8]</sup>. Die Deprotonierung von **3** zu **1** gelingt auch mit  $NaOMe$  in Methanol sowie mit  $MeLi$  in Ether, ist dann allerdings von Zersetzung begleitet.



Zwei Erkenntnisse der vorliegenden Studie seien hervorgehoben: 1) Es wurde erstmals gezeigt, daß Alkenylen-Metall-Komplexe nicht in jedem Fall mit Elektrophilen unter Addition am  $\beta$ -C-Atom des Alkenylen-Liganden reagieren. Im Gegensatz zu oktaedrischen Komplexen  $[L_nM=C=CHR]^{12}$  verhalten sich die entsprechenden quadratisch-planaren Komplexe des Iridiums zumindest gegenüber Brønsted-Säuren wie andere Komplexe des Vaska-Typs: Die Metall-Basizität dominiert<sup>[9]</sup>. 2) Die quadratisch-planaren Carbin-Komplexe **3** unterscheiden sich in ihrer Reaktivität sehr deutlich von vergleichbaren Fischer-Carbin-Komplexen: Sie reagieren mit Nucleophilen wie  $MeO^\ominus$  nicht unter nucleophiler Addition am Carbin-C-Atom (Bildung eines Carben-Liganden<sup>[11]</sup>), sondern unter Deprotonierung und Rückbildung der für die Synthese von **3** eingesetzten Alkenylen-Komplexe **1**. Ob weiche Lewis-Basen sich ähnlich verhalten, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Eingegangen am 10. April,  
veränderte Fassung am 2. Mai 1986 [Z 1726]

- [1] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 151.
- [2] a) R. G. Beevor, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 673; b) K. R. Birdwhistell, S. J. Nieter-Burgmayer, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7789; c) A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *ibid.* 106 (1984) 1517; d) K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *ibid.* 107 (1985) 4474.
- [3] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974.
- [4] F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem. 97* (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406.
- [5] a) *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 0.2 mmol **1** in 10 mL Ether wird unter starkem Rühren tropfenweise mit einer 54proz. Lösung von  $HBF_4$  in Ether versetzt. Der nach wenigen Sekunden entstehende orangegelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ, korrekte Elementaranalysen; Äquivalenteleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ): 101.7 (**3a**), 92.8 (**3b**), 95.7 (**3c**)  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . b) NMR-Spektren ( $^1H$ ,  $^{13}C$ : 400 MHz;  $^{31}P$ : 90 MHz) in  $CD_3NO_2$ : **3a**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 2.96$  (m; PCH), 1.46 (dvt,  $J_{HH} = 7.2$ ,  $N = 15.3$  Hz;  $PCHCH_3$ ),  $-0.60$  (s;  $\equiv CCH_3$ );  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 261.47$  (t,  $J_{PC} = 8.2$  Hz;  $Ir=C$ ), 37.87 (s, q in off-resonance;  $CCH_3$ ), 27.43 (vt, dvt in off-resonance,  $N = 29.7$  Hz; PCH), 20.50 (s, q in off-resonance;  $PCHCH_3$ );  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 53.51$  (s). **3b**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 3.00$  (m; PCH), 1.54 (dvt,  $J_{HH} = 7.2$ ,  $N = 15.3$  Hz;  $PCHCH_3$ ), 1.50 (t,  $J_{HH} = 7.3$  Hz;  $CH_2CH_3$ ), 0.39 (q,  $J_{HH} = 7.3$  Hz;  $CH_2CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 265.67$  (t,  $J_{PC} = 8.3$  Hz;  $Ir=C$ ), 44.34 (s, t in off-resonance;  $CCH_3$ ), 27.84 (vt, dvt in off-resonance,  $N = 28.5$  Hz; PCH), 20.68 (s, q in off-resonance;  $PCHCH_3$ ), 0.28 (s, q in off-resonance;  $CH_2CH_3$ );  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 54.21$  (s). **3c**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.30$  (m;  $C_6H_5$ ), 3.01 (m; PCH), 1.54 (dvt,  $J_{HH} = 7.2$ ,  $N = 15.3$  Hz;  $PCHCH_3$ ), 1.25 (s;  $CH_2$ );  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 131.2$ , 129.8, 122.0 (jeweils s;  $C_6H_5$ ; von den vier zu erwartenden Signalen wurden nur drei beobachtet; ihre Zuordnung war nicht möglich), 66.84 (s;  $CH_2$ ), 28.14 (vt,  $N = 27.5$  Hz; PCH), 20.53 (s;  $PCHCH_3$ ), Signal von  $Ir=C$  nicht beobachtet;  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 54.86$  (s) ( $N =$  virtuelle Kopplungskonstante).
- [6] IR (KBr):  $\bar{\nu} = 2248$ , 1640 (**2a**), 2272, 1653 (**2b**), 2236, 1632 cm $^{-1}$  (**2c**).
- [7] a) M. G. Clerici, S. Di Gioacchino, F. Maspero, E. Perrotti, A. Zanobi, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 379; b) L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, G. Longoni, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7212.
- [8] A. Höhn, H. Werner, noch unveröffentlicht; siehe A. Höhn, H. Werner, *XII. Int. Conf. Organomet. Chem.* (Wien 1985) Abstr. S. 411.
- [9] a) D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 231; b) H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 927.