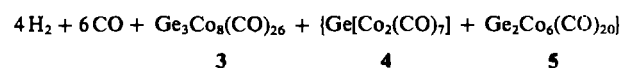


Abb. 1. a) Struktur von **2** im Kristall. Abstände [pm]: Ge1-Fe1 236.5(1), (Ge1-Fe2 243.7(1), Ge1-Co1 238.3(1), Ge1-Co2 235.1(1), Ge2-Fe1 242.1(1), (Ge2-Co3 230.9(1), Ge2-Co4 240.0(1), Fe1-Fe2 267.8(1), Co1-Co2 252.8(1), Co3-Co4 249.1(1), Ge1...Ge2 330, Ge1...C7 260, Ge2...C21 271; Diederwinkel [°]: 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** 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^[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%), $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [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; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [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%); $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [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*

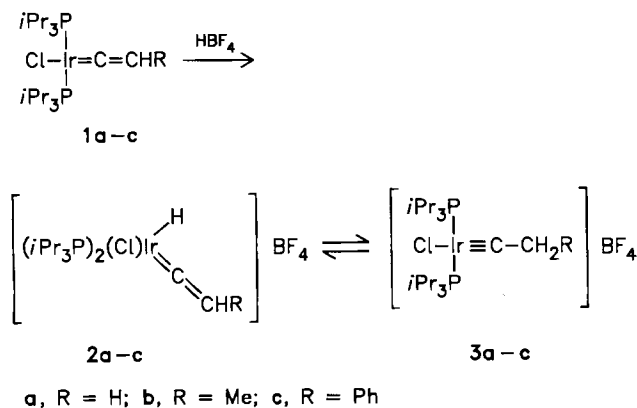
Einkernige Carbin-Metall-Komplexe sind vor allem von den Elementen der Vanadium-, Chrom- und Mangan-Gruppe bekannt^[1]. Bei einer relativ neuen, bisher ausschließlich auf oktaedrische Komplexe anwendbaren Darstellungsmethode^[2] wird durch elektrophile Addition ein

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

Alkenyliden-Ligand in einen Carbin-Liganden umgewandelt. Der regiospezifische Ablauf dieser in Gleichung (a) allgemein formulierten Reaktion (M ist z. B. $[(C_5H_5)_2Mo(P(OMe)_3)_2]^+$, $[W(CO)_5-nL_n]$) kann durch eine aus MO-Rechnungen gefolgte hohe Elektronendichte am β -C-Atom der Gruppierung $M=C=CHR$, das daher elektrophil angreifbar ist, erklärt werden^[3]. Wir haben jetzt gefunden, daß dieses Reaktivitätsmuster für quadratisch-planare Alkenyliden-Iridium-Komplexe nicht zutrifft; vielmehr werden sie – zumindest für $E^+ = H^+$ – wie ihre Carbonyl-Analoga am Metall elektrophil angegriffen.



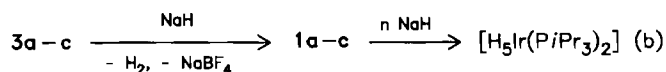
Bei den Umsetzungen von **1a–c**^[4] mit einer Lösung von HBf_4 in Ether bilden sich sehr rasch orangegelbe Feststoffe^[5a]. Ein sofort nach Lösen des aus **1c** erhaltenen Produkts in CD_3NO_2 aufgenommenes 1H -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta = -23.48$ ($J_{PH} = 13.2$ Hz), das typisch für 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^[5b]. Im Fall der aus **1a** und **1b** erhaltenen Verbindungen^[5a] 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 Alkenyliden(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^[6]. **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 Alkenyliden(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 Alkenyliden(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 Alkenyliden-Verbindungen **1**^[4] nahezu quantitativ isoliert

werden. Mit NaH im Überschuß bildet sich nach längerem Rühren aus **1a–c** jeweils der Pentahydrido-Komplex $[H_5Ir(PiPr_3)_2]$ [Gl. (b)]^[7], der auch aus **1a–c** und anderen Hydrierungsagentien entsteht^[8]. 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 hervor-
gehoben: 1) Es wurde erstmals gezeigt, daß Alkenyliden-Metall-Komplexe nicht in jedem Fall mit Elektrophilen unter Addition am β -C-Atom des Alkenyliden-Liganden reagieren. Im Gegensatz zu oktaedrischen Komplexen $[L_nM=C=CHR]$ ^[2] verhalten sich die entsprechenden quadratisch-planaren Komplexe des Iridiums zumindest gegenüber Brønsted-Säuren wie andere Komplexe des Vaska-Typs: Die Metall-Basizität dominiert^[9]. 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^- nicht unter nucleophiler Addition am Carbin-C-Atom (Bildung eines Carben-Liganden^[11]), sondern unter Deprotonierung und Rückbildung der für die Synthese von **3** eingesetzten Alkenyliden-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. Nietter-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; Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): 101,7 (**3a**), 92,8 (**3b**), 95,7 (**3c**) $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 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; PCHCH₃), -0.60 (s; $\equiv CCH_3$); ^{13}C -NMR: $\delta = 261.47$ (t, $J_{PC} = 8.2$ Hz; $Ir \equiv C$), 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; PCHCH₃); ^{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; PCHCH₃), 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; $Ir \equiv C$), 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; PCHCH₃), 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; PCHCH₃), 1.25 (s; CH_3); ^{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; PCHCH₃), Signal von $Ir \equiv C$ nicht beobachtet; ^{31}P -NMR: $\delta = 54.86$ (s) (N = virtuelle Kopplungskonstante).

[6] IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2248$, 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.