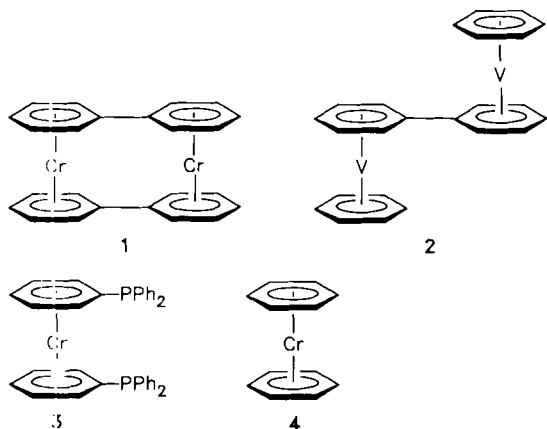


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Elektron-Elektron/Spin-Spin-Wechselwirkung über große Distanz, studiert am Diradikaldikation [Di[bis(dimethylphosphino- η^6 -benzol)chrom(1)]-nickel(0)]^{†, **}

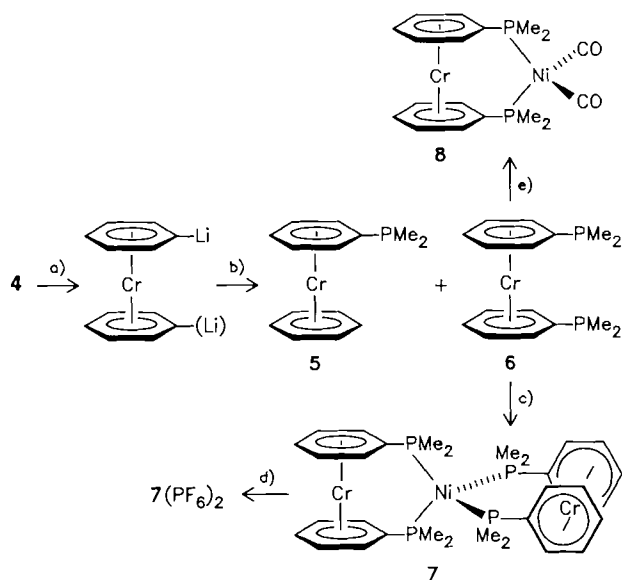
Von Christoph Elschenbroich*, Gottfried Heikenfeld, Martin Wünsch, Werner Massa und Gerhard Baum

Bereitwilliger Oxidationsstufenwechsel und die günstigen ESR-Eigenschaften der Einheit $(\eta^6\text{-Aren})_2\text{M}(\text{d}^5)^{[2]}$ machen diese zur geeigneten Sonde im Studium der gemischten/gemittelten Valenz sowie der intramolekularen Elektron-Elektron/Spin-Spin-Wechselwirkung. Nach den Fällen parallel starrer (z. B. **1**^[3]) sowie konformativ beweglicher Orientierung (z. B. **2**^[4]) galt unser Interesse auch mehrkernigen Sandwichverbindungen mit orthogonaler Anordnung der Komplexeinheiten. Als Distanzhalter bietet sich hierfür ein tetraedrisch koordiniertes Ni-Atom an.



In Fortführung früherer Arbeiten (**3**^[5]) haben wir jetzt den „metallorganischen diphos-Liganden“ Bis(dimethylphosphino- η^6 -benzol)chrom **6** dargestellt und mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel zu der Titelverbindung **7** umgesetzt (Schema 1).

Die luftempfindlichen Dimethylphosphino-Derivate **5** und **6** sind auch hydrolyselabil; bereits in THF/5% H_2O werden sie, insbesondere auf der Komplexbildungsstufe, rasch dephosphinyliert. Inert ist die C–P-Bindung im Bis(chelat)komplex **7** sowie im $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Addukt **8**, welches zu Vergleichszwecken dargestellt wurde. Abbildung 1



Schema 1. a) $n\text{BuLi}$, TMEDA, Cyclohexan, 80°C , 1 h; b) Me_2PMe_2 in Cyclohexan, 0°C , 1 h, dann 20°C , 24 h; Chromatographie an silanisiertem Kieselgel: **5** goldgelbe Schuppen (38%), **6** braune Nadeln (40%) aus Petrolether; c) $(1,5\text{-Cyclooctadien})_2\text{Ni}$, Toluol, 20°C , 2 d; **7** braune Kristalle (13%) aus Toluol/Petrolether; d) Zweiphasensystem Toluol, $\text{KPF}_6/\text{H}_2\text{O}(\text{O}_2\text{-frei})$, dazu 4-Pyridincarbaldehyd [**6**], 0°C , 10 min, Fällung: **7** (PF_6), braunes Pulver (quantitativ); e) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Toluol, 20°C , 3 d; Chromatographie an Al_2O_3 (aktiv, neutral): **8** gelbbraune Nadeln (42%) aus Toluol/Petrolether.

zeigt die Struktur von **7** im Kristall^[7], physikalische Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die strukturellen Charakteristika sowohl der NiL_4 - als auch der $(\eta^6\text{-Aren})_2\text{Cr}$ -Baugruppen bleiben bei Bildung von **7** weitgehend erhalten. Die Methylgruppen der PMe_2 -Brücken nehmen bezüglich der Arenebenen axiale und äquatoriale Positionen ein; insgesamt bilden die „Liganden“ **6** an Ni koordiniert ihre *meso*-Form aus. Die Achsen der beiden Sandwicheinheiten stehen zueinander senkrecht, der Abstand ihrer Zentralatome beträgt 8.49 \AA . Die ekliptische Anordnung der Benzolringe und die Bindungswinkel C–P–Ni führen jedoch dazu, daß die drei Zentral-

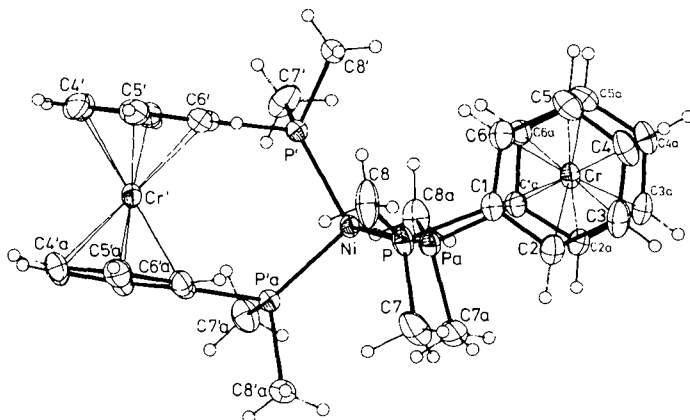


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (ORTEP). Die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Bezüglich der C_2 -Achse symmetrieäquivalente Atome sind durch Apostroph gekennzeichnet. Wichtige interatomare Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ni–P 2.146(1), Ni–P₂ 2.151(1), P–C_{Methyl} (Mittel) 1.839, P–C1 1.845(5), P₂–C1₂ 1.844(4), Cr–C (Mittel) 2.144, Cr–Ringzentrum(Z) (Mittel) 1.617, Cr–Ni 4.319; Cr–Cr' 8.490; Cr–Ni–Cr' 150.4, P–Ni–P₂ 103.0(1), P–Ni–P' 116.9(1), P₂–Ni–P' 107.5(1), P₂–Ni–P' 113.2(1), Ni–P–C1 118.9(2), Ni–P₂–C1₂ 119.2(2), Z–Cr–Z₂ 177.6(4), Winkel zwischen den Sandwichachsen 84.5° .

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dr. G. Heikenfeld, Dipl.-Chem. M. Wünsch, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum, Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 30. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen 5–8. ^1H -NMR: 400 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, MS (Elektronenstoß-Ionisation): 70 eV, ESR: X-Band.

5: Fp = 69–71°C; MS: m/z 268 (23.9, 5^+), 190 (79.7, 1Cr^+), 175 (7.2, $\text{H}_3\text{CPC}_6\text{H}_4\text{Cr}^+$), 138 (20.5, 1^+), 123 (18.6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2^+$), 78 (25.6, C_6H_5^+), 77 (9.1, C_6H_4^+), 52 (100, $^{52}\text{Cr}^+$), $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.06$ (d, H_{Me} , $J(\text{H},\text{P}) = 3.6$ Hz), 4.12 (m, H_p), 4.16 (m, $\text{H}_{m,p}$, $\text{H}_{m,w}$), 4.42 (m, H_n); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 15.3$ (C_{Me} , $J(\text{C},\text{P}) = 14.4$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 128$ Hz), 74.3 (C_p , $J(\text{C},\text{P}) < 2$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 162$ Hz), 75.3 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{P}) = 4$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz), 77.1 (C_n , $J(\text{C},\text{P}) = 19.1$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 166$ Hz), 86.2 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{P}) = 13.4$ Hz), 75.9 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -42.2$; ESR ($5^{\oplus\oplus}$, THF, +25 bzw. -140°C): $\langle g \rangle = 1.9863$, $a(1^1\text{H}) = 3.29$ G, $a(^{53}\text{Cr}) \leq 0.55$ G, $a(^{53}\text{Cr}) = 17.5$ G, $g_z = 1.9764$, $g_x = 2.0057$, $A_1(^1\text{H}) = 3.75$ G, $A_1(^1\text{H}) = 2.96$ G, $A_1(^{53}\text{Cr}) = 24.6$ G; Cyclovoltammetrie (DME, 0.1 M TBAP, 20°C gegen GKE): $E_{1/2}(5/5^{\oplus\oplus}) = -0.62$ V, reversibel.

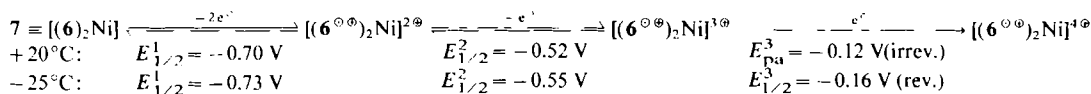
6: Fp = 65–67°C; MS: m/z 328 (32.0, 6^+), 190 (100, $6^{\oplus\oplus}\text{-L}$), 175 (7.1, $\text{H}_3\text{CPC}_6\text{H}_4\text{Cr}^+$), 138 (24.2, 1^+), 123 (16.0, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2^+$), 78 (19.6, C_6H_5^+), 52 (96.0, $^{52}\text{Cr}^+$), $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.13$ (d, H_{Me} , $J(\text{H},\text{P}) = 3.5$ Hz), 4.30 (m, $\text{H}_{m,p}$), 4.51 (m, H_n); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 15.3$ (C_{Me} , $J(\text{C},\text{P}) = 14.1$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 127.8$ Hz), 75.7 (C_p , $J(\text{C},\text{P}) < 2$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 168.8$ Hz), 76.6 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{P}) = 6.4$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 166.5$ Hz), 78.1 (C_n , $J(\text{C},\text{P}) = 19.3$ Hz, $J(\text{C},\text{H}) = 169.4$ Hz), 87.7 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{P}) = 17.7$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -42.6$; ESR ($6^{\oplus\oplus}$, THF, 25 bzw. -140°C): $\langle g \rangle = 1.9865$, $a(1^1\text{H}) = 3.23$ G, $a(^{53}\text{Cr}) \leq 0.55$ G, $a(^{53}\text{Cr}) = 17.7$ G, $g_z = 1.9780$, $g_x = 2.0027$, $A_1(^1\text{H}) = 3.35$ G, $A_1(^1\text{H}) = 3.00$ G; Cyclovoltammetrie: $E_{1/2}(6/6^{\oplus\oplus}) = -0.57$ V, reversibel bei 20°C .

7: Fp = 140°C (Zers.); MS: m/z 714 (16.5, 7^+), 386 (2.6, $(6)\text{Ni}^+$), 328 (27.3, 6^+), 190 (63.9, 6-L^+), 138 (100.0, 1^+), 123 (91.4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2^+$), 121 (69.7, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$), 91 (44.5, C_6H_5^+), 58 (2.1, $^{58}\text{Ni}^+$), 52 (62.3, $^{52}\text{Cr}^+$), $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$; ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.48$ [s, H_{Me}], 4.17 (t, H_p , $J(\text{H}_p, \text{H}_m) = 5.1$ Hz), 4.22 (t, $\text{H}_{m,w}$, $J(\text{H}_{m,w}, \text{H}_n) \approx J(\text{H}_{m,w}, \text{H}_p) = 5.1$ Hz), 4.80 (m, H_n); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 23.9$ (C_{Me} , $J(\text{C},\text{H}) = 127$ Hz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: "quint", Linienabstand 8 Hz [13]), 74.5 (C_p , $J(\text{C},\text{H}) = 166$ Hz), 75.4 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{H}) = 169$ Hz), 78.7 (C_n , $J(\text{C},\text{H}) = 164$ Hz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: "quint", Linienabstand 3.5 Hz [13]), 98.9 ($\text{C}_{m,w}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: "quint", Linienabstand 10 Hz [13]); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.1$, ESR und Cyclovoltammetrie: siehe Text.

8: Fp = 140°C (Zers.), FDMS: m/z 442 ($M = 443.02$); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (d, H_{Me} , $J(\text{H},\text{P}) = 4.4$ Hz), 4.14 (m, $\text{H}_{m,p}$), 4.29 (m, H_n); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.7$ (C_{Me} , $J(\text{C},\text{H}) = 130$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: m, 6 Linien, Gesamtbreite 42 Hz, 74.7 (C_p , $J(\text{C},\text{H}) = 169$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: s, 77.2 ($\text{C}_{m,w}$, $J(\text{C},\text{H}) = 168$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: "t", Linienabstand 3 Hz, 79.7 (C_n , $J(\text{C},\text{H}) = 165$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: m, 5 Linien, Gesamtbreite 40 Hz, 85.9 ($\text{C}_{m,w}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: m, 6 Linien, Gesamtbreite 47 Hz), 202 (CO , $J(\text{P},\text{C}) = 5$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.9$; ESR ($8^{\oplus\oplus}$, CH_3OH , $+25^\circ\text{C}$): $\langle g \rangle = 1.9872$, $a(1^1\text{H}) = 3.25$ G, $a(^{53}\text{Cr}) = 18.2$ G, $8^{\oplus\oplus}$ (CH_3OH , -140°C): $g_1 = 2.0019$, $g_2 = 1.9794$; Cyclovoltammetrie: $E_{1/2}(8/8^{\oplus\oplus}) = -0.54$ V, reversibel (20°C , DME, TBAP, 0.1 M, gegen GKE).

atome Cr, Ni, Cr nicht auf einer Geraden liegen. In Lösung ist 7 konformativ beweglich; im Bereich $-80^\circ\text{C} < T < +40^\circ\text{C}$ wird für die Methylgruppen ^1H -NMR-spektroskopisch nur ein Signal beobachtet.

Das Redoxverhalten von 7 wurde cyclovoltammetrisch (Abb. 2c) untersucht. Es ist durch drei Elektronentransferstufen gekennzeichnet, deren erste und zweite ($E_{1/2}^1 = -0.70$ V, $E_{1/2}^2 = -0.52$ V) in Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur reversibel sind. Die dritte Stufe ($E_{1/2}^3 = -0.16$ V) wird erst bei $T < -25^\circ\text{C}$ und $v > 100$ mV s $^{-1}$ reversibel. Durch Vergleich der Peakstromhöhen in Proben bekannter Konzentrationen an 7 und an 6 als Standard läßt sich $E_{1/2}^1$ auf die Übertragung von zwei Elektronen zurückführen. Somit ergibt sich die Zuordnung (in DME, (nBu) $_4\text{NClO}_4$ (TBAP) an Glaskohlenstoffelektrode gegen gesättigte Kalomelektrode (GKE), $v = 100$ mV s $^{-1}$):



Die Potentiale $E_{1/2}^2$ und $E_{1/2}^3$ ähneln denen des einkernigen Komplexes Bis(diphenylphosphinoethan)nickel $^{[8]}$; $E_{1/2}^1$ ist, im Vergleich zum freien Liganden 6 ($E_{1/2} = -0.57$ V, reversibel bei 25°C), deutlich kathodisch

verschoben. Die Signalform und die Peakstromhöhe der ersten Welle deuten darauf hin, daß zwischen den beiden Redoxzentren der Sandwicheinheiten keine elektrochemisch meßbare Wechselwirkung besteht, die Elektronenübertragungen an ihnen also unabhängig und rein statistisch erfolgen $^{[9]}$.

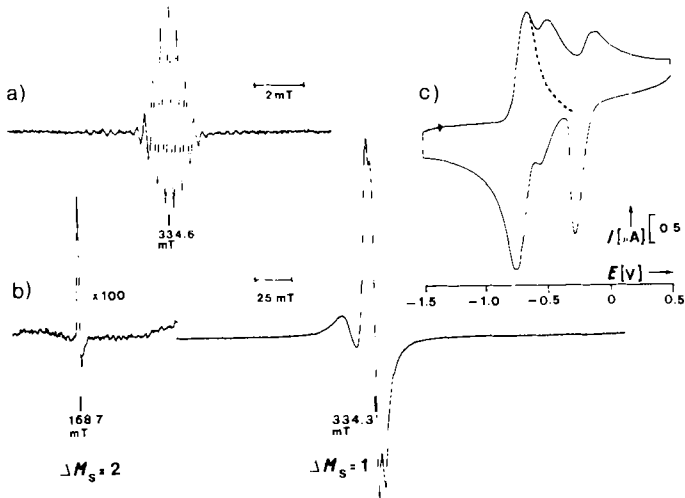


Abb. 2. a) ESR-Spektrum (2. Ableitung) von $7(\text{PF}_6)_2$ in Dimethylformamid (DMF)/Chloroform (1 : 1), $T = 25^\circ\text{C}$. b) ESR-Spektrum von $7(\text{PF}_6)_2$ in glasartig erstarrter Lösung, DMF/ CHCl_3 (1 : 1), $T = -160^\circ\text{C}$; * nicht identifiziert. c) Cyclovoltammogramm von 7 in DME/TBAP (0.1 M), 20°C , an Glaskohlenstoffelektrode gegen GKE, $v = 50$ mV s $^{-1}$.

Die erste Redoxstufe $7 \rightarrow 7^{2\oplus}$ läßt sich auch präparativ realisieren, wenn das entstehende Dikation durch Ausfällung als Hexafluorophosphat weiterem Angriff des Oxidationsmittels entzogen wird (siehe Schema 1); als Oxidantien eignen sich O_2 oder – besser – 4-Pyridincarbaldehyd $^{[6]}$. Den ESR-Spektren von $7(\text{PF}_6)_2$ in flüssiger Lösung lassen sich Hyperfeinkopplungskonstanten $a(1^1\text{H}_{\text{Aren}})$ und $a(1^{53}\text{Cr})$ entnehmen. Die Anzahl und die Beträge dieser Hyperfeinaufspaltungen, die denen des Monoradikalkations $8^{\oplus\oplus}$ weitgehend entsprechen, zeigen an, daß für das Diradikaldikation 7^{2+} die Austauschwechselwirkung J viel kleiner ist als die Hyperfeinwechselwirkungen $a(^1\text{H})$ und $a(^{53}\text{Cr})$. So ist in flüssiger Lösung die Linienbreite für 7^{2+} gegenüber $8^{\oplus\oplus}$ auch nur geringfügig erhöht. Dieses Verhalten harmonisiert mit dem Vorliegen zweier im Abstand von 8.49 Å zentrierter, orthogonal angeordneter, einfach besetzter $\text{Cr}(3d_xz)$ -Orbitale. Als empfindlichster Nachweis einer Elektron-Elektron/Spin-Spin-Wechselwirkung über große Distanz dient die klassische Dipol-Dipol-Kopplung, die sich am eindeutigsten im Auftreten eines „Halbfeldsignals“ ($\Delta M_s = 2$) in glasartig erstarrter Lösung manifestiert $^{[10]}$ (Abb. 2b). Der großen Distanz der beiden ungepaarten Elektronen in 7^{2+} entsprechend hat das Halbfeldsignal eine Intensität von nur ca. 10^{-4} des Hauptfeldsignals $^{[11]}$. Aus diesem lassen sich – überprüft durch

Spektrensimulation $^{[12]}$ – die Nullfeldparameter $D = 2.7 \times 10^{-3}$ cm $^{-1}$, $E = 0.67 \times 10^{-3}$ cm $^{-1}$ gewinnen, die ihrerseits gemäß $r = (0.650 g^2/D)^{1/3}$ [Å] $^{[10b]}$ eine mittlere Interspindistanz r und damit einen Abstand $\text{Cr} \cdots \text{Cr}$ von

9,91 Å liefern. Zur Klärung der Ursache der nur mäßigen Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung bemühen wir uns um den Ersatz von Ni in **7** durch andere verbrückende Metallatome.

Eingegangen am 25. August,
veränderte Fassung am 11. November 1987 [Z 2414]

CAS-Registry-Nummern:

4: 1271-54-1 / 5: 113008-25-6 / 6: 113008-26-7 / 7: 112988-51-9 / 7: (PF₆)₂: 113034-67-6 / 8: 112988-52-0 / Ni(CO)₄: 13463-39-3 / Ni(cod)₂: 1295-35-8.

- [1] C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **121** (1988) 177.
- [2] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, D. W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 1008.
- [3] C. Elschenbroich, J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6773.
- [4] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **93** (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 267.
- [5] C. Elschenbroich, F. Stohler, *Angew. Chem.* **87** (1975) 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 174.
- [6] 4-Pyridincarbaldehyd bewährte sich als mildes, homogenes Einelektronenoxidans zur Erzeugung metallorganischer Radikalkationen, welches zum ESR-Spektrum keine Eigensignale beiträgt.
- [7] C₃₀H₃₄P₄Cr₂Ni, Raumgruppe P2₁2₁2₁, Z = 2, a = 15.185(6), b = 9.562(5), c = 11.260(7) Å; 2765 unabhängige Reflexe mit F₀ > 3σ; Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius), MoK_α-Strahlung, 295 K; keine Absorptionskorrektur (μ = 13.6 cm⁻¹), H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, 265 Parameter, R_w = 0.036 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52822, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti, S. Daolio, *Inorg. Chim. Acta* **11** (1974) 155; b) G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon, B. Corain, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2579.
- [9] a) F. Ammar, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **47** (1973) 215; b) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4248; c) A. J. Bard, L. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980, S. 232.
- [10] a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969; b) N. D. Chasteen, R. L. Belford, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 169.
- [11] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5002; S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *ibid.* **105** (1983) 650.
- [12] Simulationsprogramm POWDER, C. Daul, B. Mohos, C. W. Schlöpfer, Universität Fribourg, Schweiz.
- [13] An P gebundene C-Atome in Metallkomplexen mit cis-ständigen Phosphanen können im ¹³C-NMR-Spektrum, wenn ²J(P,P') klein ist, Fünf-Linien-Multipletts verursachen (D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 50).

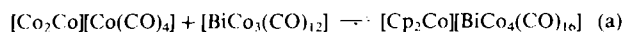
[Cp₂Co][Bi{Co(CO)₄}]₄: Ein paramagnetischer, tetraedrischer Zehnelektronenkomplex des Bismuts**

Von J. Scott Leigh und Kenton H. Whitmire*

Der Einbau von Atomen der Hauptgruppenelemente in Übergangsmetallcluster wirkt sich bekanntlich deutlich auf die Reaktivität der Cluster aus. Untersuchungen über gemischte Hauptgruppen-/Übergangsmetallcluster führten zu Verbindungen mit geradezu verblüffender Struktur des Metallclusters^[1]. Das extrem große Element Bismut zeigte dabei in seinen Verbindungen eine überraschende strukturelle Vielfalt. So wurden Verbindungen mit EM₃-Grundgerüst (E = Hauptgruppenelement, M = Übergangsmetall der vierten Reihe des Periodensystems) isoliert, in denen das

Bi-Atom von einem offenen Metallgerüst umgeben ist, z. B. [BiCo₃(CO)₁₂]^[2], [BiMn₃(CO)₁₅]^[3a] und [BiFe₄(CO)₆Cp₃]^[3b]. Ebenfalls offene Strukturen wurden für gemischte Cluster, in denen ein Hauptgruppenelement-Atom tetraedrisch von vier ML_n-Einheiten koordiniert ist, vorgeschlagen (In und Tl^[4] sowie Sn und Pb^[5]) und für [Et₄N]₃[BiFe₃(CO)₁₆] auch bestätigt^[6]. Man hatte früher angenommen, die Größe des Bi-Atoms würde die Bildung von Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindungen in diesen Clustern verhindern, und doch konnten auch Verbindungen mit geschlossenen EM₃-Strukturen für E = Bi isoliert werden, z. B. [BiCo₃(CO)₉]^[7], [Bi₂Fe₃(CO)₉]^[8] und [BiFe₃(CO)₃Cp₃]^[3b]. Über kompliziertere Cluster mit mehr als einem Bi-Atom wurde ebenfalls berichtet: [Et₄N]₂[Bi₂Fe₄(CO)₁₃], [Et₄N][Bi₂Fe₂Co(CO)₁₀]^[9], [Et₄N]₂[Bi₄Fe₄(CO)₁₃]^[10], [Bi₂W₃(CO)₁₅]^[11]. Den letzten drei Komplexen schreibt man gewisse Bi-Bi-Bindungsanteile zu. Wir stellen hier die Synthese und Charakterisierung von [Cp₂Co][Bi{Co(CO)₄}]₄ **1** (Cp = C₅H₅), einem paramagnetischen, tetraedrischen Zehnelektronenkomplex des Bismuts, vor.

1^[12] entsteht aus [BiCo₃(CO)₁₂] und in situ hergestelltem [Cp₂Co][Co(CO)₄] [Gl. (a)]. Dabei wurden Ausbeuten bis zu 86% erzielt. Auch bei der direkten Reaktion von [BiCo₃(CO)₁₂] und [Cp₂Co] in CH₂Cl₂ bildet sich der Komplex **1**. Dieser Prozeß verläuft wahrscheinlich über [Cp₂Co][Co(CO)₄], das beim Abbau von [BiCo₃(CO)₁₂] durch [Cp₂Co] intermediär entsteht und das dann mit unumgesetztem [BiCo₃(CO)₁₂] zu **1** reagiert.



1

Zur Röntgenstrukturanalyse^[13,14] geeignete rotbraune Kristalle von **1** wurden aus einer konzentrierten Lösung von **1** in CH₂Cl₂ nach mehrtägigem Kühlen auf -20°C isoliert. Im Kristall von **1** sind [Cp₂Co]⁺- und [BiCo₄(CO)₁₆]⁻-Ionen im Verhältnis 1:1 regelmäßig angeordnet. Die Cp-Ringe im Kation stehen gestaffelt wie in den meisten [Cp₂Co]⁺-Salzen, z. B. in [Cp₂Co][ClO₄]^[15] und [CoCp(C₅H₄CO₂H)][PF₆]^[16]. Die Molekülstruktur des Anions (Abb. 1), das annähernd T_d-Symmetrie hat, weist ein

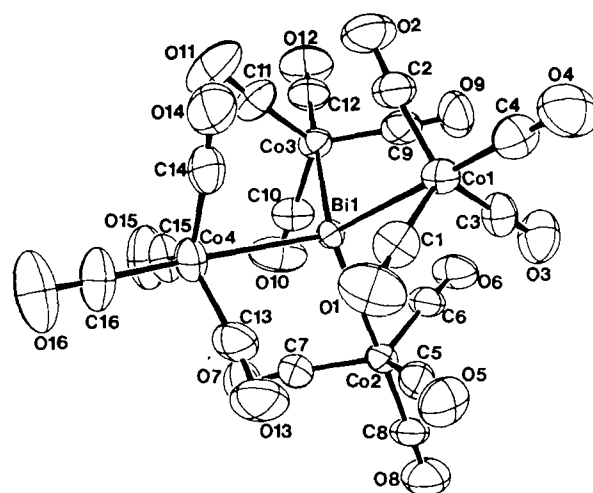


Abb. 1. ORTEP der Struktur von [Bi{Co(CO)₄}]₂⁻ im Kristall mit den thermischen Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und der Bezeichnung der Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi1-Co1 2.939(2), Bi1-Co2 2.898(2), Bi1-Co3 2.912(3), Bi1-Co4 2.876(2), Co-C (Mittelwert) 1.79, C-O (Mittelwert) 1.14; Co4-Bi1-Co2 109.76(6), Co4-Bi1-Co3 110.31(7), Co4-Bi1-Co1 108.74(7), Co2-Bi1-Co3 108.31(7), Co2-Bi1-Co1 108.96(6), Co3-Bi1-Co1 110.73(6).

[*] Dr. K. H. Whitmire, J. S. Leigh
Department of Chemistry, Rice University
P.O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8421217) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. - Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über eine andere Synthese des Anions [Bi{Co(CO)₄}]₂⁻ berichtet: S. Martinengo, G. Ciani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1589.