

lägen. Wir fanden jedoch, daß **6** monoklin ist (Laue-Symmetrie  $2/m$ ) und die Raumgruppe  $P2_1/n$  hat. Die fünfzähligen Achsen in der Verfeinerung mit ADPs sind um  $85.1^\circ$  gegeneinander gekippt, wodurch die niedrigere Symmetrie von **6** bedingt ist. Die Molekülform von **6** ist gegenüber der von **7**<sup>[16]</sup> trotz isosterer Verwandtschaft der beiden Verbindungen leicht verändert, da die exocyclische  $\text{BH}_3$ -Gruppe im Liganden **4b** den gegenüber Kohlenstoff kleineren Radius des Stickstoffatoms nicht kompensiert. So ist die Projektion des Koordinationszentrums auf die Ringebene aus der geometrischen Ringmitte in Richtung des Stickstoffatoms verschoben. Hierdurch sind neben der Eisen-Stickstoff-Bindung ( $d(\text{Fe}-\text{N})=2.004(1) \text{ \AA}$ ) auch die Bindungen zu C2 und C5 ( $d(\text{Fe}-\text{C}2,5)=2.029 \text{ \AA}$ ) kürzer als der Mittelwert der Fe-C-Bindung in **7** ( $d(\text{Fe}-\text{C})=2.050 \text{ \AA}$ ); dies wird durch die deutliche Verlängerung der Bindungen zu C3 und C4 ( $d(\text{Fe}-\text{C}3,4)=2.077 \text{ \AA}$ ) im Sinne eines im Erwartungsbereich liegenden Abstands  $d(\text{Fe}-\text{C}_4\text{N}(\text{Zentrum}))$  von  $1.655 \text{ \AA}$  ausgeglichen. In ähnlicher Weise gleicht die relative Verlängerung der C3-C4-Bindung ( $1.432(3) \text{ \AA}$ ) die Verkürzung der C-N-Bindungen ( $d(\text{N}1-\text{C}2,5)=1.398 \text{ \AA}$ ) weitgehend aus, so daß der Mittelwert der Ringbindungsängen in **6** ( $\bar{d}=1.41 \text{ \AA}$ ) mit dem in **7** ( $\bar{d}=1.42 \text{ \AA}$ ) fast übereinstimmt. Die B-N-Bindung ( $d(\text{N}1-\text{B}6)=1.599(2) \text{ \AA}$ ) ist deutlich länger als der Mittelwert der exocyclischen C-C-Abstände sowohl in **6** ( $\bar{d}=1.49 \text{ \AA}$ ) als auch in **7** ( $\bar{d}=1.50 \text{ \AA}$ ); dies bewirkt, daß die  $\text{BH}_3$ -Gruppen etwas stärker als die Methylsubstituenten aus der Ringebene des Liganden in die dem Koordinationszentrum abgewandte Richtung herausragen. Hierbei bildet die mittlere Ebene der Atome C(7-10)B6 mit der zugehörigen mittleren Ringebene C(2-5)N1 einen Winkel von  $1.8^\circ$ .

Die Verschiebung des Liganden **4b** relativ zur Molekülachse von **6** entspricht somit der des Borol-Dianions<sup>[17]</sup>. Dieser Ligand ist allerdings infolge der Radienverhältnisse in entgegengesetzter Richtung verschoben, was auch für Komplexe des bislang unbekannten Liganden **3** wahrscheinlich ist. Hingegen führt in den Diazaborolid-Komplexen des Eisens<sup>[18]</sup> die Nachbarschaft der Heteroatome im Ring zum Ausgleich der Radiendifferenz und zu zentrischer Koordination. Die Struktur von Eisen(II)-trihydro-tetramethylpyrrolylborat **6** zeigt somit Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung des Isosteriekonzepts beim Aufbau von Sandwich-Komplexen.

### Experimentelles

**6:** 0.63 g (1.15 mmol) **5** werden mit 0.05 mL (6.9 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$  in 20 mL Benzol 10 min gerührt. Der nach Zugabe von 40 mL Pentan resultierende Niederschlag wird zur Reinigung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert. Ausbeute: 301 mg (80%), hell-orangefarbene Kristalle. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , TMS int.):  $\delta=2.0$  (s, 12 H; C(2,5)-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 12 H, C(3,4)-CH<sub>3</sub>),  $\text{BH}_3$  nicht beobachtet. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (25.71 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  ext.):  $\delta=-20.23$  (q,  $J^{(1)\text{B},(1)\text{H}}=94.84 \text{ Hz}$ ). –  $^{13}\text{C}^{(1)\text{H}}\text{-NMR}$  (75.43 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta=98.56$  (C2,5), 86.97 (C3,4), 10.18 (C2,5-CH<sub>3</sub>), 7.97 (C3,4-CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/z$  328 ( $M^+$ , 15%), 314 ( $M^+-\text{BH}_3$ , 54), 300 ( $M^+-2\text{BH}_3$ , 100), 285 ( $M^+-2\text{BH}_3-\text{CH}_3$ , 23) und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 4. November 1988 [Z 3037]

CAS-Registry-Nummern:

**5:** 116927-86-7 / **6:** 118799-79-4 /  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ : 13292-87-0.

- [1] Übersicht über frühere Arbeiten: G. Schmid, R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band 13/3c*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 1.
- [2] G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 17; G. Schmid, F. Schmidt, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1766; G. Schmid, G. Barbenheim, *ibid.* 120 (1987) 401, zit. Lit.
- [3] G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) 81; G. E. Herberich, B. Hessner, H. Ohst, I. A. Raap, *ibid.* 348 (1988) 305, zit. Lit.

- [4] N. Kuhn, E. M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. 100* (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 579, zit. Lit.
- [5] Beim Versuch der Nacharbeitung einer Synthese für das Salz  $\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{\oplus}\text{C}_4\text{H}_4\text{NBH}_3^{\ominus}$  [6] haben wir ein Gemisch der Anionen  $\text{BH}_4^{\ominus}$ ,  $\text{pyBH}_3^{\ominus}$ ,  $\text{py}_2\text{BH}_2^{\ominus}$  und  $\text{py}_3\text{BH}^{\ominus}$  erhalten.
- [6] B. Györi, J. Emri, P. Szarvas, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 86 (1975) 235.
- [7] N. Kuhn, E. M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem. 100* (1988) 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1368.
- [8] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3070.
- [9] Zeldaten (130 K):  $a=9.183(3)$ ,  $b=9.743(2)$ ,  $c=9.774(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta=101.73(2)^\circ$ ,  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ; 3116 unabhängige Reflexe, 2908 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ),  $\omega$ -Datensammlung auf einem Nicolet-R3m/V-Röntgen-vierkreisdiffraktometer,  $2\theta_{\max}=65^\circ$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur im  $\vartheta$ -Bereich von  $3^\circ$ – $50^\circ$ , min./max. Transmission: 0.955/0.984; alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Versetzungs faktoren: 113 Parameter,  $R=0.0485$ ,  $R_w=0.0695$ ,  $w^{-1}=(\sigma^2(F_0)+0.00133 F_0^2)$ , maximale Restelektronendichte  $0.892 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Weitere Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C2-C7 1.485(3), C3-C8 1.484(4), C4-C9 1.497(4), C5-C10 1.489(3), C2-N1-C5 108.4(1), C2-N1-B6 125.7(1), C5-N1-B6 125.4(1), N1-C2-C3 108.7(1), C2-C3-C4 106.9(2), C3-C4-C5 107.5(2), C4-C5-N1 108.5(1). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53652, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1979) 1068, zit. Lit.; b) *ibid. Sect. B* 25 (1979) 2020; c) *ibid. Sect. B* 26 (1980) 2255; d) *ibid. Sect. B* 26 (1980) 2946.
- [11] Seiler und Dunitz stellten bereits fest [10a], daß die Strukturbestimmung des Cobaltocens von Bünker und Weiss [12] Temperaturfaktoren enthält, die auf Fehlordnungen hinweisen. Durch Tieftemperaturstrukturanalysen konnten wir dies bestätigen; ebenso stellten wir fest, daß im Ferrocinium-tetrafluoroborat und im Cobaltocinium-hexafluorophosphat Fehlordnungen der Cyclopentadienylringe ähnlich wie im Ferrocen auftreten.
- [12] W. Bünker, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 65.
- [13] Dies erscheint uns eine sinnvolle deutsche Übersetzung des englischen „Anisotropic Displacement Parameter“ [14a] (ADP), wobei hier im Gegensatz zu dem deutschen Begriff „Auslenkungsparameter“, wie er von J. D. Dunitz geprägt wurde [14b], nicht der Eindruck einer harmonischen Schwingung erweckt wird.
- [14] a) J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 856; b) J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, N. Nixdorf, *Angew. Chem. 100* (1988) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 387.
- [15] K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 950; die neueste Version ist das Programm THMA11.
- [16] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 892.
- [17] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 153.
- [18] a) G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, R. Boese, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3850; b) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *ibid.* 116 (1983) 951; c) G. Schmid, G. Barbenheim, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 787.

### Strukturelle Vielfalt bei Iodoantimonaten; die Anionen $\text{Sb}_3\text{I}_{11}^{\ominus}$ , $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{\ominus}$ und $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{\ominus\star\star}$

Von Siegfried Pohl\*, Rainer Lotz, Wolfgang Saak und Detlev Haase

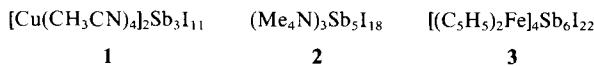
Die Trihalogenide der schwereren Elemente der fünften Hauptgruppe können als Lewis-Säuren mit Halogenid-Ionen zu Anionen unterschiedlichen Kondensationsgrades reagieren (siehe z. B. [1]). So bildet  $\text{SbI}_3$  mit Iodid Iodoantimonate, in denen  $\text{Sb}^{III}$  in der Regel verzerrt oktaedrisch koordiniert ist.

Neben den in [2] erwähnten Antimonaten  $\text{Sb}_2\text{I}_9^{\ominus}$  und  $[\text{SbI}_4^{\ominus}]_\infty$  wurden in letzter Zeit die  $\text{SbI}_3$ -reichen Anionen

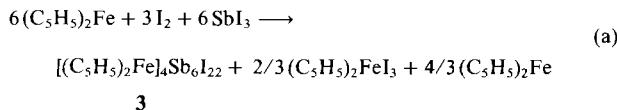
[\*] Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. R. Lotz, Dipl.-Chem. W. Saak, Dipl.-Ing. D. Haase  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4\ominus}$ ,  $\text{Sb}_8\text{I}_{28}^{4\ominus}$ ,  $[\text{Sb}_2\text{I}_7]_{\infty}^{[5]}$  und  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_{\infty}^{[4,6]}$  hergestellt, die teilweise bei gleicher Summenformel unterschiedliche Strukturen aufweisen. Wir konnten nun mit den Salzen **1–3** drei neuartige Iodoantimonate isolieren.



Die Verbindungen **1** und **2** werden aus  $\text{CuI}$  bzw.  $\text{Me}_4\text{NI}$  und  $\text{SbI}_3$  in Acetonitril erhalten, **3** wird nach Gleichung (a) ebenfalls in Acetonitril hergestellt; das eingesetzte Ferrocen wird bei dieser Reaktion nicht vollständig oxidiert.



Alle drei Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert<sup>[7]</sup>. Das  $\text{Sb}_3\text{I}_{11}^{2\ominus}$ -Ion von **1** ist aus drei flächenverknüpften Oktaedern aufgebaut (Abb. 1), hierin vergleichbar dem Suboxid  $\text{Cs}_1\text{O}_3^{[8]}$ . Die Anionen  $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{3\ominus}$  (Abb. 2) und  $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4\ominus}$  (Abb. 3) bestehen dagegen aus kantenverknüpften Oktaedern. Das Anion von **3** entspricht, wie auch andere Iodoantimonate<sup>[4]</sup>, einem Ausschnitt aus einer Schicht der  $\text{CdI}_2$ -Struktur. Es hat damit eine andere Struktur als das Anion gleicher Zusammensetzung in **4**<sup>[3]</sup> (siehe unten).

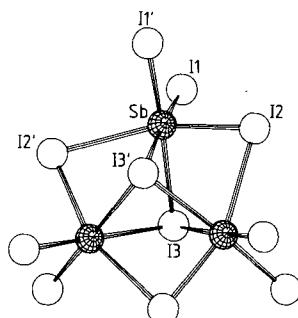
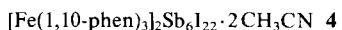


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Abstände [pm]: Sb-I1 278.2(2), Sb-I2 297.7(3), Sb-I2' 346.4(3), Sb-I3 335.6(2). Die sich aus der kristallographischen Punktsymmetrie ( $D_3$ ) ergebende Fehlordnung von I2 ist hier der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt (I2 liegt neben der zweizähligen Drehachse).

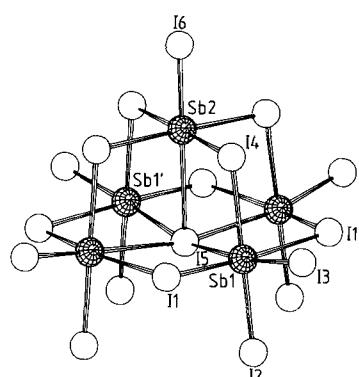


Abb. 2. Struktur des Anions von **2** im Kristall ( $C_4$ -Symmetrie). Abstände [pm]: Sb1-I1 281.0(2), Sb1-I1' 354.8(2), Sb1-I2 289.1(2), Sb1-I3 277.0(2), Sb1-I4 316.9(2), Sb1-I5 341.8(1), Sb2-I4 302.8(2), Sb2-I5 354.7(4), Sb2-I6 272.4(5).

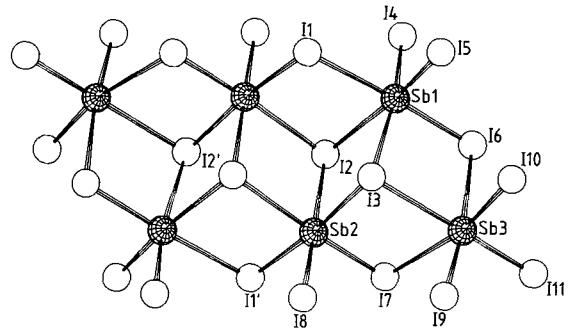


Abb. 3. Struktur des Anions von **3** im Kristall ( $C_s$ -Symmetrie). Abstände [pm]: Sb1-I1 326.3(1), Sb1-I2 331.1(1), Sb1-I3 346.9(1), Sb1-I4 278.4(1), Sb1-I5 281.2(1), Sb1-I6 288.0(1), Sb2-I1' 298.0(1), Sb2-I2 336.9(1), Sb2-I2' 327.9(1), Sb2-I3 311.6(1), Sb2-I7 284.8(1), Sb2-I8 280.7(2), Sb3-I3 336.6(2), Sb3-I6 348.9(2), Sb3-I7 352.9(2), Sb3-I9 276.4(2), Sb3-I10 279.0(2), Sb3-I11 278.6(2).

Die Umgebung der  $\text{Sb}^{III}$ -Atome ist in allen drei Verbindungen ähnlich: In den verzerrten  $\text{SbI}_6$ -Oktaedern können die zueinander senkrechten, annähernd linearen  $\text{I-Sb-I}$ -Einheiten nach *Rundle*<sup>[9]</sup> durch Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen beschrieben werden. Dabei können innerhalb einer solchen Dreizentren-Bindung die Abstände, als Maß für die Bindungsstärke, teilweise sehr verschieden sein. So variieren sie von symmetrischen Anordnungen (I-Sb jeweils 302.8 pm (I4-Sb-I4' in **2**) bis hin zu stark asymmetrischen Gruppierungen (z.B. I5-Sb2-I6 in **2** mit 354.7 und 272.4 pm). Damit verbunden sind Abweichungen der I-Sb-I-Winkel von  $180^\circ$  um bis zu  $20^\circ$  (Winkel I2-Sb-I2' in **1**:  $159.0^\circ$ ). Möglicherweise kommt in diesen Verzerrungen auch noch ein geringer stereochemischer Einfluß des nichtbindenden Elektronenpaares von Antimon(III) zum Ausdruck.

$\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{3\ominus}$  enthält zudem annähernd lineare  $\text{Sb-I-Sb}$ -Einheiten (siehe Sb1-I5-Sb1' in Abb. 2). Vergleichbare Gruppierungen wurden bereits im Anion  $(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}^{[10]}$  und im zentralen  $\text{Sb}_6\text{I}_6$ -Doppelkubus von **4**<sup>[3]</sup> gefunden. Die Sb-I-Abstände deuten in diesen Fällen darauf hin, daß Iod als Zentralatom in linearen Einheiten im Gegensatz zu Sb nur schwache, nahezu symmetrische Bindungen mit den beiden Nachbaratomen eingeht.

Insgesamt wird durch die Flexibilität der Sb-I-Bindungen eine große Zahl von Verknüpfungsmöglichkeiten für  $\text{SbI}_6$ -Oktaeder geschaffen, die den Anionen eine optimale Anpassung an die „räumlichen Erfordernisse“ der jeweiligen Kationen im Kristall ermöglicht. Das Resultat ist die beobachtete strukturelle Vielfalt, die nicht auf die Iodoantimonate – und auch nicht auf die fünfte Hauptgruppe – beschränkt ist. So entsprechen die verschiedenen Formen von  $\text{Te}_4\text{I}_{16}^{[11]}$  in der Verknüpfung der Oktaeder den unterschiedlichen  $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4\ominus}$ -Ionen (siehe oben).

Derartige Übereinstimmungen der Strukturen können ein Hinweis darauf sein, daß die mit  $\text{Sb}_3\text{I}_{11}^{2\ominus}$ ,  $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{3\ominus}$  und  $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{4\ominus}$  isoelektronischen Spezies  $\text{Te}_3\text{I}_{11}^{2\ominus}$ ,  $\text{Te}_5\text{I}_{18}^{3\ominus}$  bzw.  $\text{Te}_6\text{I}_{22}^{4\ominus}$  ebenfalls stabil und mit geeigneten Anionen isolierbar sind.

#### Arbeitsvorschriften

- 1: 0.19 g (1 mmol)  $\text{CuI}$  und 0.75 g (1.5 mmol)  $\text{SbI}_3$  werden in 80 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Erwärmen gelöst. Innerhalb von ca. 6 d kristallisieren bei  $-18^\circ\text{C}$  hellrote Prismen von **1** in ca. 85% Ausbeute. Die Verbindung verliert rasch Acetonitril. Daher war die Elementaranalyse nur bezüglich des Verhältnisses Cu:I:Sb befriedigend.
- 2: Die Verbindung (orangerote Prismen) wird bei analogem Vorgehen wie für **1** immer im Gemisch mit  $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  und  $(\text{Me}_4\text{N})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$  erhalten; siehe dazu [5].

3: 0.09 g (0.5 mmol) Ferrocen, 0.06 g (0.25 mmol) I<sub>2</sub> und 0.25 g (0.5 mmol) SbI<sub>3</sub> werden nacheinander in 150 mL CH<sub>3</sub>CN unter Erwärmung gelöst. Innerhalb von 1 d bei Raumtemperatur kristallisieren schwarze, kompakte Kristalle in 82% Ausbeute; befriedigende C,H,Fe,I-Analyse.

Eingegangen am 21. Oktober 1988 [Z 3021]

- [1] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 7; W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehncke, *ibid.* 537 (1986) 145; W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 789; A. T. Mohammed, U. Müller, *ibid.* 40 (1985) 562; U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *ibid.* 37 (1982) 1584; A. L. Rheingold, A. D. Uhler, A. G. Launders, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3255.
- [2] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 465f, 884ff.
- [3] S. Pohl, D. Haase, R. Lotz, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1033.
- [4] S. Pohl, W. Saak, D. Haase, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1493.
- [5] S. Pohl, R. Lotz, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1144.
- [6] S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.
- [7] 1: trigonal,  $P\bar{3}c1$ ,  $a = 1199.7(1)$ ,  $c = 2015.1(1)$  pm,  $Z = 2$ . 1254 unabhängige Reflexe, davon 820 mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.052$ . 12 (siehe Abb. 1) ist auch bei Annahme der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  fehlgeordnet; in  $P\bar{6}_3/mcm$  wäre zusätzlich das Kation fehlgeordnet (zwei halbbesetzte Lagen), so daß  $P\bar{3}c1$  als Raumgruppe gewählt wurde. – 2: tetragonal,  $P4/nnc$ ,  $a = 1252.1(1)$ ,  $c = 3779.7(2)$  pm,  $Z = 4$ . 2141 unabhängige Reflexe, davon 1158 mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.044$ . – 3: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 1277.5(1)$ ,  $b = 1746.7(1)$ ,  $c = 1973.2(1)$  pm,  $\beta = 103.2(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ . 6475 unabhängige Reflexe, davon 4549 mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.045$ . – Lösung und Verfeinerung: G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen 1986; G. M. Sheldrick, SHELX-76 (*Program for Crystal Structure Determination*). University of Cambridge, England 1976. Zeichnungen: E. Keller, SCHAKAL 86 (*Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*), Freiburg 1986. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53468, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 81.
- [9] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 112.
- [10] J. von Seyerl, O. Schmidsteiger, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 85.
- [11] B. Krebs, V. Paulat, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1470; R. Kniep, H. J. Beister, D. Wald, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 966.

## Synthese und Struktur eines zweikernigen, *syn*-koordinierten $\mu$ -Cycloheptatrienyl(hydrido)komplexes mit gehinderter C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Rotation\*\*

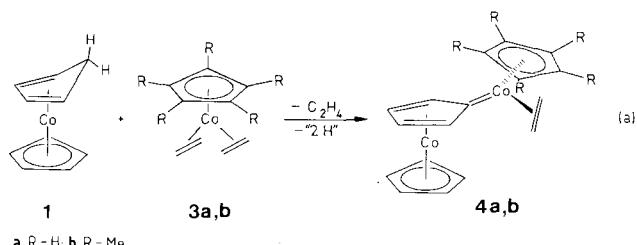
Von Hubert Wadeohl\*, Wolfgang Galm und Hans Pritzkow

Professor E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

In ( $\eta^6$ -Cycloheptatrien)metallkomplexen ist, wie in den um zwei Ringglieder ärmeren  $\eta^4$ -Cyclopentadien-Verbindungen<sup>[1]</sup>, die *exo*-CH-Bindung der Methylengruppe aktiviert<sup>[2,3]</sup>. Eine erhöhte Reaktivität haben auch die *endo*-Methylenwasserstoffatome in solchen Verbindungen: Bei höheren Temperaturen wandern sie in vinylische Ringpositionen. Während der unsubstituierte  $\eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Komplex 1 bei 100°C noch nicht umlagert<sup>[3]</sup>, findet in [ $(\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] 2 eine sigmatrope [1,5]Wanderung des *endo*-Wasserstoffatoms statt<sup>[4]</sup>. Die Aktivierung der *exo*-CH-Bindung in 1 hatten wir bereits zur Synthese der  $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^1$ -Cyclopentadienyliden-Komplexe 4a, 4b nach (a) genutzt<sup>[5,6]</sup>.

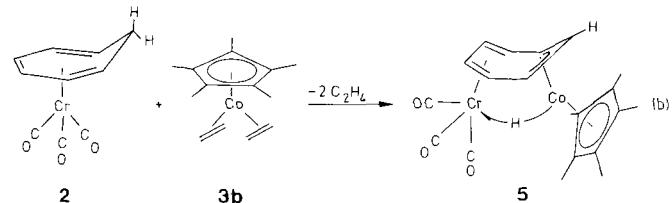
[\*] Dr. H. Wadeohl, Dipl.-Chem. W. Galm, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Forschungsschwerpunkts Nr. 40 („Chemie isolierter und komplexerer  $\pi$ -Systeme“) gefördert.



a, R = H, b, R = Me

Während in dieser Reaktion letztlich beide CH-Bindungen der Methylengruppe gespalten werden, führt die analogen Umsetzung von 2 mit 3b zum heterodimetallischen Komplex *syn*-( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^1$ -Cycloheptatrienyl)( $\mu$ -hydrido)(tricarbonyl)chrom(η-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt 5 [Gl. (b)].



In einer Nebenreaktion wird [Cp\*Co(CO)]<sub>2</sub> (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) gebildet; deshalb beträgt die Ausbeute an braunrotem 5 nur 15–25%. Die Bildung von 5 aus 2 lässt sich dadurch erklären, daß 2 anders als 1 vom eintretenden Reagens<sup>[7]</sup> nicht an der *exo*-CH-Bindung der Methylengruppe angegriffen wird. Vielmehr reagiert es unter Änderung der Haptizität des siebengliedrigen Rings am Chromatom. Abspaltung von Ethen und Wasserstoffverschiebung führen dann zu 5. Die Wasserstoffverschiebung ist reversibel; so entsteht aus 5 mit CO (1 bar, Raumtemperatur, THF) [Cp\*Co(CO)]<sub>2</sub>, und der Komplex 2 wird zurück erhalten.

Zur Klärung der Koordinationsweise des Cycloheptatrienyl-Liganden in 5 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt<sup>[8]</sup>. 5 hat annähernd C<sub>s</sub>-Symmetrie (Abb. 1). Die nicht-kristallographische SpiegelEbene enthält unter anderem die beiden Metallatome, den Hydrido-Liganden H8, die Carbonylgruppe C8-O1 und das C-Atom C6 des C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Liganden. Am verzerrt pseudo-oktaedrisch koordiniert

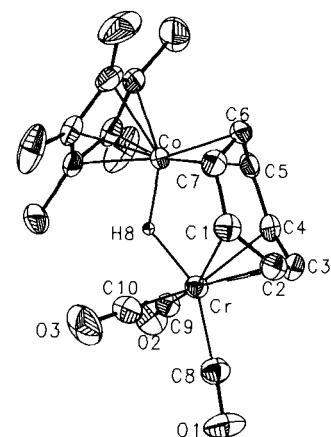


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cr-Co 2.899(1), Cr-H8 1.69(2), Cr-C1/4 2.300(4), Cr-C2/3 2.166(3), Cr-C8 1.817(3), Cr-C9 1.841(3), Cr-C10 1.857(4), Co-H8 1.54(3), Co-C6 1.945(3), Co-C5/7 2.071(4), Co-C(Cp\*) 2.052(4)–2.089(3), C1/4-C2/3 1.393(5), C1/4-C7/5 1.447(5), C5/7-C6 1.408(6); Co-Cr-C8 174.3(1), Cr-H8-Co 127(1), C8-Cr-H8 150.0(8).