

- die pro Stunde im Bereich der linearen Abhängigkeit (also zu Beginn) transportiert wurde. Diese Werte sind innerhalb der im Text jeweils angegebenen Fehlergrenzen reproduzierbar. Für alle Messungen wurden Kontrollexperimente ohne Carrier durchgeführt. Wir danken Dr. Hiroyuki Furuta für seine Unterstützung.
- [16] H. Furuta, K. Furuta, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4706–4707.
- [17] Unter diesen Bedingungen wurde für die freien Fluorid-Ionen eine Anfangskonzentration  $[F^-]$  von ca. 0.25 M ( $K_{aHF} = 6.46 \times 10^{-4}$ ) berechnet: *The Merck Index*, 11. Aufl., Merck & Co., Rahway, NJ, USA, 1989.
- [18] J. L. Sessler, T. D. Mody, R. Ramasamy, A. D. Sherry, *New J. Chem.*, im Druck.
- [19] Das Dimethoxy-Derivat **8** [18] wurde anstelle von **7** verwendet, da es sich stabiler als dieses ursprüngliche [12], nichtaromatische Texaphyrin erwies.
- [20] H. Tsukube in *Liquid Membranes: Chemical Applications* (Hrsg. T. Araki, H. Tsukube), CRC, Boca Raton, FL, USA, 1990, S. 27.
- [21] Bindungssstärken wurden aus Standard-Benesi-Hildebrand- und/oder Scatchard-Plots der spektralen Verschiebungen bestimmt, die im Bereich des sichtbaren Spektrums (bei 421 und 430 nm) als Funktion der zugegebenen Menge  $F^-$  und  $Cl^-$  (in Form der Tetrabutylammonium-Salze) induziert wurden. Geschätzter Fehler  $\leq 25\%$  [22].
- [22] K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, 1987.
- [23] Wir danken Takashi Morishima und der Firma Mitsubishi Kasei für eine Spende von 1,8-Diaminoanthrachinon und Ken Lancaster für seine Unterstützung bei den Synthesen.

## **Elektronenstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2]$ : Kommentar zur Existenz eines Komplexes mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung**

Von *Harmon B. Abrahamson, Gerald P. Niccolai,  
D. Michael Heinekey, Charles P. Casey  
und Bruce E. Bursten\**

Schneider et al. haben kürzlich die Darstellung eines zweikernigen, als  $\text{Cp}^*\text{Co}=\text{CoCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) formulierten Cobalt-Komplexes  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$  **1** über die Cokondensation von Co-Atomen und  $\text{Cp}^*\text{H}$  in einem Metallatomreaktor beschrieben<sup>[1]</sup>. Die kristallographische Charakterisierung der Verbindung **1** ergab einen sehr kurzen (2.253 Å) Co-Co-Abstand, welcher nach Meinung der Autoren in Einklang mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung ist. Nahezu zeitgleich mit dieser Veröffentlichung wurden auch zwei sehr unterschiedliche zweikernige Organorhenium-Komplexe beschrieben, ein Komplex mit einer unverbrückten  $d^2\text{-}d^2$ -Doppelbindung<sup>[2]</sup> sowie ein Komplex mit einer nur durch zwei halbverbrückende Carbonylliganden stabilisierten  $d^6\text{-}d^6$ -Doppelbindung<sup>[3]</sup>.

Wenn die Formel für **1** richtig ist, handelt es sich um die erste Verbindung mit einer „nackten“ Co-Co-Doppelbindung. Die hohe Symmetrie und der Paramagnetismus von **1** haben unser Interesse an der Art der Metall-Metall-Bindung in diesem Komplex geweckt, so wie unsere Aufmerksamkeit bereits einer Verbindung mit verbrückter Fe-Fe-Doppelbindung in hochsymmetrischer Umgebung galt, deren Paramagnetismus wir erklärt haben<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über die Ergebnisse von nichtempirischen Fenske-Hall-MO-Un-

tersuchungen der Bindungsverhältnisse in der Modellverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Co}_2]$  **2** ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) sowie der verwandten hypothetischen Hydrido-Cobalt-Komplexe  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-H})_4]$  **3** ( $n = 1$ ), **4** ( $n = 2$ ), **5** ( $n = 3$ ) und **6** ( $n = 4$ )<sup>[5]</sup>. Wir glauben, daß unsere Ergebnisse für **2** zusammen mit den von **1** bekannten physikalischen und chemischen Daten Anlaß sind, das Vorliegen einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung in **1** erneut zu überprüfen.

Wie Abbildung 1 zu entnehmen, weist das CpCo-Fragment das vertraute „Drei-unter-zwei“-Aufspaltungsmuster der im wesentlichen Co-3d-Orbitale auf<sup>[6]</sup>. Aufgrund der Bindungsbildung entlang der fünfzähligen Achse des CpCo-Fragments gehört das 3d- $\sigma$ -Orbital zu dem Satz niedrigerer Energie, während die zweifach entarteten 3d- $\pi$ -Orbitale dem Satz höherer Energie angehören. In Abbildung 1 Mitte ist das Ergebnis der Wechselwirkung zweier CpCo Fragmente unter Bildung der MOs von **2** dargestellt. Die hierbei resultierende Abfolge

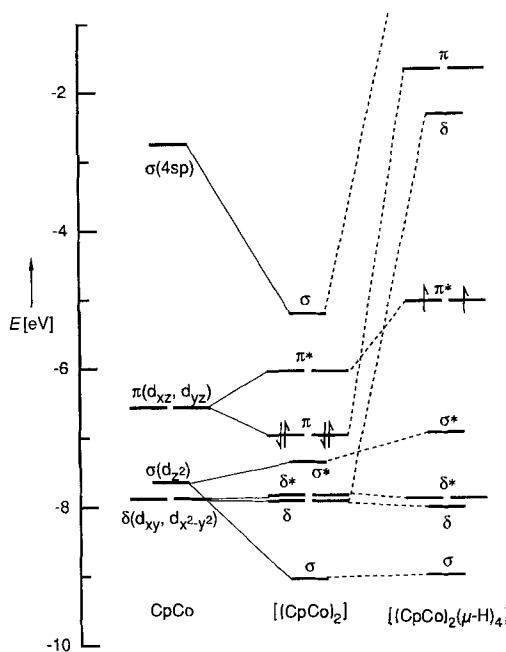


Abb. 1. Auf Co-3d-Orbitalen basierende MOs des CpCo-Fragments, deren Kombination für die Bildung der MOs von  $[(\text{CpCo})_2]$  und die Korrelation dieser Orbitale zu denen von  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-H})_4]$ .

der Orbitale stimmt im wesentlichen mit der von Lichtenberger et al. für die Diskussion der Bindungsverhältnisse von Komplexen der Zusammensetzung  $[(\text{CpM})_2(\mu\text{-L})_2]$ <sup>[7]</sup> und der von uns für die Untersuchung von  $[(\text{CpRu})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ <sup>[8]</sup> abgeleiteten Abfolge überein. Selbst bei dem in **1** beobachteten kurzen Co-Co-Abstand ist die durch die Cp-Co-Wechselwirkung induzierte Aufspaltung stärker als die durch die Co-Co-Bindungsbildung hervorgerufene. Deshalb liegt das antibindende Co-Co- $\sigma^*$ -MO niedriger als die zweifach entarteten bindenden Co-Co- $\pi$ -MOs, welche die höchsten besetzten Orbitale in **2** sind. Wenn man die geringen Beiträge der Co-4s-Orbitale zum  $\sigma^*$ -Orbital vernachlässigt, hat **2** keine Co-Co- $\sigma$ -Bindung; das Molekül enthält also eine Co-Co-Doppelbindung, beide Komponenten dieser Bindung haben aber  $\pi$ -Symmetrie.

Diese Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **2** läßt uns an der Richtigkeit der Formulierung für **1** zweifeln: Erstens hat **1** eine äußerst kurze Co-Co-Bindung, es scheint jedoch unwahrscheinlich, daß diese Bindung in Abwesenheit einer  $\sigma$ -Komponente so kurz wäre. Zweitens zeigt **1** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine große paramagnetische Verschiebung für die

[\*] Prof. B. E. Bursten

Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, OH 43210 (USA)

Prof. H. B. Abrahamson

Department of Chemistry, University of North Dakota  
Grand Forks, ND 58202 (USA)

G. P. Niccolai, Prof. C. P. Casey

Department of Chemistry, University of Wisconsin – Madison  
Madison, WI 53706 (USA)

Prof. D. M. Heinekey

Department of Chemistry, University of Washington  
Seattle, WA 98195 (USA)

$\text{Cp}^*$ -Methylgruppen ( $\delta = 61.3$  bei  $30^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ )<sup>[11]</sup>. Eine lineare Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von  $1/T$  legt für **1** einen High-spin-Grundzustand nahe. Im Gegensatz dazu deuten unsere Berechnungen an **2** auf einen Singulett-Grundzustand, auch wenn die Energiedifferenz zwischen den  $\pi$ -HOMOs und den  $\pi^*$ -LUMOs mit ca. 0.9 eV ziemlich klein ist. Demnach kann der niedrigste Triplet-Zustand energetisch so dicht am berechneten Singulett-Zustand liegen, daß eine thermische Besetzung des Triplett-Zustands möglich wäre<sup>[9]</sup>; eine thermische Besetzung eines  $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustands würde aber eine deutliche Schwächung der Co-Co-Bindung nach sich ziehen, was wiederum nicht in Einklang mit der für **1** beobachteten Bindungslänge ist. Drittens reagiert Verbindung **1** offenbar nicht mit Ethylen und CO<sup>[11]</sup>, was uns und anderen<sup>[10]</sup> als nicht vereinbar mit ihrer Elektronenstruktur erscheint. Die  $\pi$ -Orbitale von **2** sind für ein besetztes Orbital relativ energiereich, die  $\pi^*$ -Orbitale für unbesetzte Orbitale dagegen ziemlich energiearm. Da die Co-Co-Bindung unverbrückt ist, sollten diese beiden Sätze von Grenzorbitalen für kleinere Moleküle auch räumlich gut zugänglich sein. Wir würden daher erwarten, daß **1** sowohl gegenüber Elektrophilen als auch gegenüber Nucleophilen ziemlich reaktiv ist. Uns überrascht besonders, daß **1** nicht mit CO zum bekannten Dimer  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-CO})_2]\text{7}^{[11]}$  oder zum Monomer  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]\text{7}^{[12]}$  reagiert, welches aus **7** durch Reaktion mit CO gebildet wird.

Der Co-Co-Abstand in **7** ( $2.33 - 2.34 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> entspricht einer formalen Co-Co-Doppelbindung; daß die Bindungslängen in **7** und **1** in der gleichen Größenordnung liegen, scheint darauf hinzuweisen, daß die Metall-Metall-Bindung durch die Addition von CO an die unverbrückte Co-Co-Doppelbindung nicht maßgeblich beeinflußt wird. Es fällt weiterhin auf, daß Verbindung **1** durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches 5% Wasser enthielt isoliert wurde.<sup>[11]</sup> Es ist sehr bemerkenswert, daß sich die Verbindung bei dieser Art der Aufarbeitung nicht zersetzt.

Sollte es sich bei der von Schneider et al. dargestellten Verbindung nicht um  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2]$  handeln, was kann dann vorliegen? Da die Autoren die Kristallstruktur von **1** bestimmt haben, ist es sehr unwahrscheinlich, daß das Molekül weitere Elemente der zweiten Reihe oder noch schwerere Atome enthält. Den kristallographischen Daten ist zu entnehmen, daß auf der durch das Zentrum der Co-Co-Bindung verlaufenden zweizähligen kristallographischen Achse eine Restelektronendichte von  $2.5 \text{ e \AA}^{-3}$  in  $1.8 \text{ \AA}$  Entfernung von den Co-Atomen vorhanden ist. Da sich der Betrag dieser Restelektronendichte mit der Anwesenheit eines verbrückenden Hydridoliganden vereinbaren läßt, und die Charakterisierung von **1** diese Möglichkeit auch nicht ausschließt<sup>[13]</sup>, glauben wir, daß die Verbindung ein oder mehrere  $\mu\text{-H}$ -Liganden enthält. Wir haben daher auch für die Verbindungen **3**–**6** MO-Berechnungen durchgeführt. Bei **3** und **5** handelt es sich um formal gemischtvalente Komplexe, die aufgrund ihrer ungeraden Elektronenzahlen zwangsläufig paramagnetisch sind. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß das  $\text{CpCo}=\text{CoCp}$ -Fragment des Monohydrido-Komplexes **3** axiale Symmetrie aufweist. Verbindung **4** wäre das Dihydrido-Analogon der von Koelle et al. dargestellten  $\text{Co}^{II}$ -Dimere des Typs  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})]\text{8}^{[14]}$ .

Die Verbindungen **8** haben längere Co-Co-Bindungen als **1** (z.B.  $\text{Co-Co} = 2.49 \text{ \AA}$  für  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{NMe}_2$ ) und werden als paramagnetische Komplexe mit starker antiferromagnetischer Kopplung beschrieben. Unsere Berechnungen für **4** zeigen einen HOMO-LUMO-Abstand von 1.25 eV (etwas größer als der in **2**), so daß bei dem kurzen Co-Co-Abstand ein Singulett-Grundzustand wahrscheinlicher ist als ein Triplett-Zustand. In **6** liegt eine starke Wechselwirkung zwischen den vier Hydridoliganden, einem der Co-Co- $\delta$ - und

beiden Co-Co- $\pi$ -Orbitalen vor, was zu einer deutlichen Destabilisierung dieser Metallorbitale führt, wie wir schon im Falle von  $[(\text{CpReH})_2(\mu\text{-H})_4]$  berichtet haben<sup>[15]</sup>. Als Konsequenz dieser Wechselwirkung sind die halbbesetzten, zweifach entarteten Co-Co- $\pi^*$ -Orbitale die HOMOs von **6** (Abb. 1 rechts), und das Molekül sollte einen Triplett-Grundzustand haben.

Der Komplextyp **6** ist bereits gut bekannt. Der analoge Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4]$  **9** mit einem Metall der Gruppe 8 hat zwei Elektronen weniger als **6**; in **9**, das eine diamagnetische Verbindung ist, beträgt die Ru-Ru-Bindungslänge  $2.463 \text{ \AA}$ ; die Metall-Metall-Bindung läßt sich als Hydrido-verbrückte Ru-Ru-Dreifachbindung beschreiben<sup>[16]</sup>. Außerdem konnten wir kürzlich zeigen, daß  $[\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_4]$  **10**, das eine Re-Re-Doppelbindung mit zwei halbverbrückten Carbonylliganden enthält, bei  $-80^\circ\text{C}$  mit  $\text{H}_2$  zu  $[\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2]$ <sup>[3]</sup> reagiert. Verbindung **10** ist sterisch mehr belastet als  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ , was eigentlich nahelegt, daß letzteres ebenfalls leicht Wasserstoff (ein erwartetes Nebenprodukt der Reaktion von Co-Atomen mit  $\text{Cp}^*\text{H}$ ) an die Co-Co-Bindung addieren sollte.

Alles in allem glauben wir, daß die berechnete Elektronenstruktur von **2** zusammen mit der Reaktivität von **1** einige Zweifel an der Identität von  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$  aufkommen lassen. Wir vermuten, daß in der beobachteten Struktur zusätzliche Hydridoliganden vorhanden sind. Die Anwesenheit von einem, drei oder vier verbrückenden Hydridoliganden könnte die magnetischen Eigenschaften von **1** erklären, und Komplexe mit derartigen stabilisierenden Liganden wären weniger reaktiv als eine Verbindung mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung. Momentan führen wir eingehendere, quantitative Berechnungen der Elektronenstrukturen von **2**–**6** durch. Wir hoffen, daß unsere Bemerkungen zu weiteren experimentellen Untersuchungen von **1** anregen.

Eingegangen am 8. November 1991 [Z 5010]

CAS-Registry-Nummern:

2, 139495-49-1; 3, 139495-50-4; 4, 139495-51-5; 5, 139495-52-6; 6, 139495-53-7.

- [1] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1124.
- [2] R. Toreki, R. R. Schrock, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3610.
- [3] C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8165.
- [4] J. P. Blaha, B. E. Bursten, J. C. Dewan, R. B. Frankel, C. L. Randolph, B. A. Wilson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4561.
- [5] Einzelheiten zu den Berechnungen: Die MOs wurden nach der Fenske-Hall-Methode berechnet (M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768; B. E. Bursten, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 839) mit Orbitalen vom Slater-Typ, die aus numerischen Berechnungen abgeleitet wurden, siehe B. E. Bursten, J. R. Jensen, R. F. Fenske, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3320. Die 4s- und 4p-Orbitalexponenten von Co wurden beide gleich 2.00 gesetzt. Die MOs wurden mit einer Mulliken-Populations- und Fragmentanalyse untersucht: D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4247. Die Strukturparameter von **2** entstammen der Kristallstrukturanalyse von **1**; für das Molekül wurde idealisierte  $D_{3h}$ -Symmetrie angenommen. Die hypothetischen Geometrien für **3**–**6** stimmen bis auf die Addition von symmetrisch verbrückenden Hydridoliganden ( $\text{Co}-\text{H} = 1.79 \text{ \AA}$ ) mit der von **2** überein.
- [6] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, Kap. 20.
- [7] D. L. Lichtenberger, A. S. Copenhaver, J. L. Hubbard, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1783.
- [8] S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4712.
- [9] Wir können mit den Fenske-Hall-MO-Berechnungen keine Zustandsenergien bestimmen. Die HOMO-LUMO-Aufspaltung ist aber die obere Grenze der Energiedifferenz zwischen Singulett-Grundzustand und niedrigstem angeregten Triplett-Zustand.
- [10] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1120.
- [11] a) W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 373; b) L. M. Cirjak, R. E. Ginsburg, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 940.
- [12] L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 277.

- [13] 1 konnte wegen seiner Zersetzungsmöglichkeit massenspektrometrisch nicht charakterisiert werden [1]; eine Verbrennungsanalyse schließt die Anwesenheit von verbrückenden Hydridoliganden nicht zweifelsfrei aus, wie die berechneten Werte der Elementaranalysen von  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ ,  $[\text{Cp}_2^*\text{CoH}_2]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2\text{H}_4]$  belegen;

$[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ : 30.35 % Co, 61.86 % C, 7.79 % H;

$[\text{Cp}_2^*\text{CoH}_2]$ : 30.19 % Co, 61.54 % C, 8.26 % H;

$[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2\text{H}_4]$ : 30.04 % Co, 61.22 % C, 8.73 % H;

$[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ : 22.51 % Co, 68.82 % C, 8.66 % H.

Die letzte Verbindung wurde mit aufgenommen, weil 1 mit  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$  coproduziert und mehrfach umkristallisiert wurde, um analysenreines 1 zu erhalten. Chronisch zu hohe H-Werte könnten auf  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ -haltiges 1 deuten, die tatsächlichen Werte der analysenreinen Probe wurden in Lit. [1] nicht angegeben.

[14] U. Kölle, B. Fuss, M. Belting, E. Raabe, *Organometallics* **1986**, *5*, 980.

[15] E. Bursten, R. H. Cayton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1349.

[16] a) H. Suzuki, H. Omori, H. L. Lee, Y. Oshida, Y. Moro-ka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2243; R. E. Marsh, *ibid.* **1989**, *8*, 1583.

jedoch mit Phenolen leicht ab. So erhält man aus Triethylbismut und  $\text{HOC}_6\text{F}_5$  oder  $\text{HOC}_6\text{H}_5$  monosubstituierte, über Phenolatliganden verbrückte Kettenpolymere<sup>[5]</sup>.

Die Verbindungen **1** und **2** haben eine ähnliche Festkörperstruktur. Beide bilden ein locker verbundenes Dimer mit einer planaren  $[\text{Bi},(\mu\text{-OR})_2]$ -Ringeinheit (Abb. 1 und 2). Die

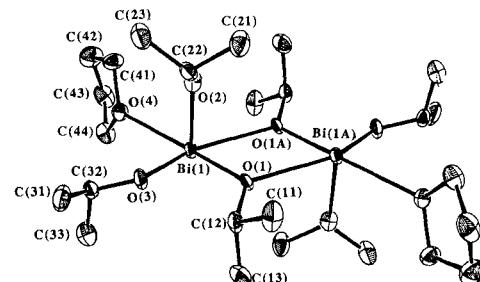


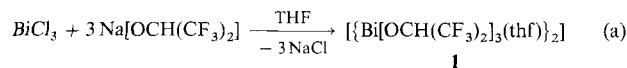
Abb. 1. Struktur von  $[\{Bi(OCH(CF_3)_2)_3(thf)\}_2]_1$  im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Fluor- und Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 40% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ], die nicht im Text erwähnt sind: Bi(1)-O(2) 2.064(8); Bi(1)-O(3) 2.116(7), Bi(1)-O(4) 2.575(7); Bi(1)-O(1)-Bi(1)A 109.1(3), O1-Bi(1)-O(1)A 70.9(3), O(1)-Bi(1)-O(2) 90.6(3), O(1)-Bi(1)-O(3) 81.8(3), O(1)-Bi(1)-O(4) 165.8(3), O(2)-Bi(1)-O(1)A 84.1(3), O(2)-Bi(1)-O(3) 90.6(3), O(2)-Bi(1)-O(4) 81.6(3), O(3)-Bi(1)-O(1)A 152.1(2), O(3)-Bi(1)-O(4) 86.4(3), O(4)-Bi(1)-O(1)A 119.7(2).

## Dimere Alkoxidobismutkomplexe mit planaren $[\text{Bi}_2(\mu-\text{OR})_2]$ -Einheiten – Synthese und Struktur von $\{[\text{Bi}|\text{OCH}(\text{CF}_3)_2|_3(\text{thf})\}_2$ und $[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_8)]_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8^{**}$

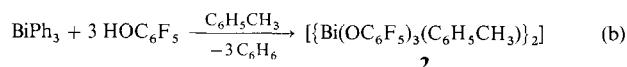
Von *Carolyn M. Jones, Michael D. Burkart*  
und *Kenton H. Whitmire\**

Neuerdings wurde man auf Alkoxidometallverbindungen als Vorstufen bei der Herstellung von Hochtemperatursupraleitern mit der Sol-Gel- oder Aufdampfungs-technik aufmerksam. Die angestrebte Flüchtigkeit oder Löslichkeit der Vorstufen erzielt man bisher durch Einbau sperriger Liganden. Beim Übergang zu kleineren Liganden sollte die Bildung komplexer Alkoxido-oligomere und -cluster mit mehr als einer Metallkomponente und damit eine kontrolliertere Synthese dieser Verbindungen möglich sein. Wir haben daher die Herstellung löslicher Bismutalkoxide mit sterisch anspruchslosen Liganden erforscht. Bismut ist wichtiger Bestandteil vieler Supraleiter mit hoher Sprungtemperatur wie  $[Bi_2Sr_2CaCu_2O_8]^{[1a]}$  und  $[Sr_2Bi_2Cu_2O_7 + d]^{[1b]}$ . Allerdings sind nur relativ wenige Bismutalkoxide strukturell aufgeklärt<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur von zwei als Lewis-Acceptor fungierenden, dimeren Alkoxido-bismutkomplexen.

Die Reaktion von Bismutchlorid mit drei Äquivalenten  $\text{Na}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]$  in THF führt zum Trisalkoxidokomplex 1, der koordinierte Solvensmoleküle enthält [Gl. (a)]. Die analoge Umsetzung mit  $\text{NaOC}_6\text{F}_5$  ergab nicht den gewünschten



Trisalkoxidokomplex<sup>[3]</sup>; dieser entstand als Toluoladdukt beim Erhitzen von Triphenylbismut mit  $\text{HOC}_6\text{F}_5$  in Toluol unter Rückfluß [Gl. (b)]. In der Literatur wurde beschrieben,



daß Trialkylbismutverbindungen nicht mit Alkoholen reagieren<sup>[4]</sup>. Nach unseren Ergebnissen läuft diese Reaktion

Bismutzentren weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre auf, wobei zwei der Koordinationsstellen von asymmetrisch verbrückenden Alkoxidoliganden besetzt sind (für **1**: Bi(1)-O(1) 2.188(7) Å, Bi(1)-O(1 A) 2.688(7) Å; für **2**: Bi(1)-O(2) 2.210(8) Å, Bi(1)-O(2 A) 2.571(7) Å). Ein THF-**(1)** oder ein Toluolmolekül (**2**) ist *trans*-ständig zur kürzeren Bi-O-Bindung der  $[\text{Bi}_2(\mu-\text{OR})_2]$ -Einheit koordiniert. Ein stereoaktives freies Elektronenpaar ist *cis* bezüglich den verbrückenden Alkoxidoliganden positioniert und zwei terminale Alkoxidoliganden komplettieren das Oktaeder. Verbindung **2** enthält noch zusätzliches im Kristallgitter eingesetztes Toluol.

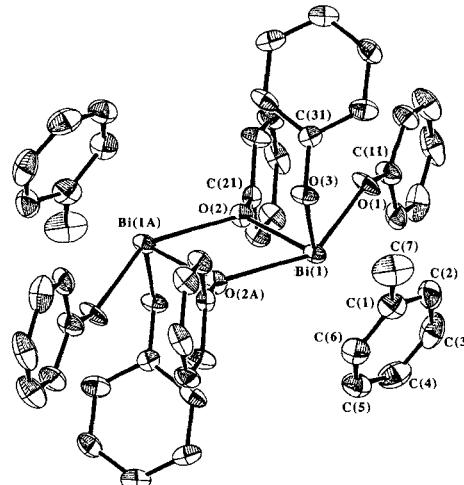


Abb. 2. Struktur von  $[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_8)]_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Fluoratome, Wasserstoffatome und ins Gitter eingelagertes Toluol). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 40% Wahrscheinlichkeit. Die sequentielle Numerierung der C-Atome der Pentafluorphenolat-liganden beginnt beim *ipso*-Kohlenstoff. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ], die nicht im Text erwähnt sind: Bi(1)-O(1) 2.147(8), Bi(1)-O(3) 2.088(9), Bi(1)-O(2)-Bi(1) 112.3(3), O(1)-Bi(1)-O(2) 86.5(3); O(1)-Bi(1)-O(2) 145.43(3), O(1)-Bi(1)-O(3) 82.7(3), O(2)-Bi(1)-O(2) 67.7(3), O(2)-Bi(1)-O(3) 92.6(3), O(2)A-Bi(1)-O(3) 76.1(3).

[\*] Dr. K. H. Whitmire, Dr. C. M. Jones, M. D. Burkart  
Rice University, Department of Chemistry  
P. O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) und von der Robert A. Welch Foundation gefördert. Das Rigaku-AFC5S-Diffraktometer wurde zum Teil mit Mitteln der National Science Foundation erworben.