

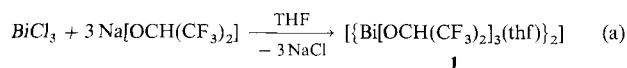
- [13] 1 konnte wegen seiner Zersetzlichkeit massenspektrometrisch nicht charakterisiert werden [1]; eine Verbrennungsanalyse schließt die Anwesenheit von verbrückenden Hydridoliganden nicht zweifelsfrei aus, wie die berechneten Werte der Elementaranalysen von $[\text{Cp}^*_2\text{Co}_2]$, $[\text{Cp}^*_2\text{CoH}_2]$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

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

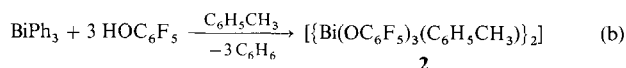
Von Carolyn M. Jones, Michael D. Burkart und Kenton H. Whitmire*

Neuerdings wurde man auf Alkoxidometallverbindungen als Vorstufen bei der Herstellung von Hochtemperatursupraleitern mit der Sol-Gel- oder Aufdampfungstechnik aufmerksam. Die angestrebte Flüchtigkeit oder Löslichkeit der Vorstufen erzielt man bisher durch Einbau sperriger Liganden. Beim Übergang zu kleineren Liganden sollte die Bildung komplexer Alkoxidooligomere 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 anspruchsvollen Liganden erforscht. Bismut ist wichtiger Bestandteil vieler Supraleiter mit hoher Sprungtemperatur wie $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8]^{[1a]}$ und $[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+d}]^{[1b]}$. Allerdings sind nur relativ wenige Bismutalkoxide strukturell aufgeklärt^[2]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur von zwei als Lewis-Acceptor fungierenden, dimeren Alkoxidobismutkomplexen.

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 NaOC_6F_5 ergab nicht den gewünschten



Trisalkoxidokomplex^[3]; dieser entstand als Toluoladdukt beim Erhitzen von Triphenylbismut mit HOC_6F_5 in Toluol unter Rückfluß [Gl. (b)]. In der Literatur wurde beschrieben,



daß Trialkylbismutverbindungen nicht mit Alkoholen reagieren^[4]. Nach unseren Ergebnissen läuft diese Reaktion

[*] 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.

jedoch mit Phenolen leicht ab. So erhält man aus Triethylbismut und HOC_6F_5 oder HOC_6H_5 monosubstituierte, über Phenolatoliganden verbrückte Kettenpolymere^[5].

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

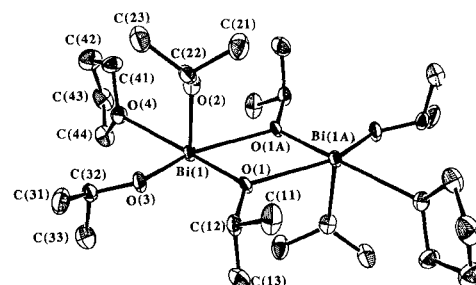


Abb. 1. Struktur von $[\{\text{Bi}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{J}_3(\text{thf})\}_2]$ 1 im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Fluor- und Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 40% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], die nicht im Text erwähnt 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(1A) 109.1(3); O1-Bi(1)-O(1A) 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(1A) 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(1A) 152.1(2); O(3)-Bi(1)-O(4) 86.4(3); O(4)-Bi(1)-O(1A) 119.7(2).

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(1A) 2.688(7) Å; für 2: Bi(1)-O(2) 2.210(8) Å, Bi(1)-O(2A) 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 eingelagertes Toluol.

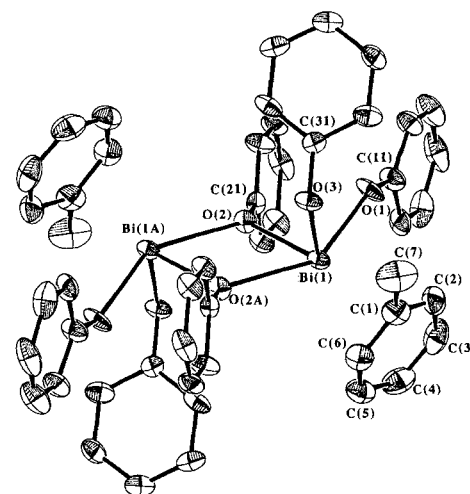


Abb. 2. Struktur von $[\{\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\}_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ 2 im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Fluoratome, Wasserstoffatome und ins Gitter eingelagertes Toluol). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 40% Wahrscheinlichkeit. Die sequentielle Numerierung der C-Atome der Pentafluorphenolatoliganden beginnt beim *ipso*-Kohlenstoff. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], 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(1A) 112.3(3); O(1)-Bi(1)-O(2) 86.5(3); O(1)-Bi(1)-O(2A) 145.4(3); O(1)-Bi(1)-O(3) 82.7(3); O(2)-Bi(1)-O(2A) 67.7(3); O(2)-Bi(1)-O(3) 92.6(3); O(2A)-Bi(1)-O(3) 76.1(3).

Die NMR-Spektren von **1** und **2** in C_6D_6 oder $[D_8]$ Toluol deuten darauf hin, daß deren Strukturen in Lösung nicht starr sind, da bei Raumtemperatur nur ein einziges Signal für die Alkoxidoliganden in **1** und die Phenolatoliganden in **2** beobachtet wird. Bei Absenkung der Temperatur weist das ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** in $[D_8]$ Toluol ein weiteres Signal auf, das bei $-65^\circ C$ zum stärksten Signal wird. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren spiegelt möglicherweise eine Monomer-Dimer-Umwandlung wider, wobei das Dimer bei niedrigeren Temperaturen überwiegend vorliegt.

Verbindung **2** ist besonders interessant, da **2** einer der seltenen Arenbismut- π -Komplexe und der erste Alkoxidobismutkomplex dieser Art ist. Die ersten strukturell charakterisierten Arenbismutkomplexe waren die Bismuttrichloridaddukte $\{[1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3](BiCl_3)\}$ und $\{[(CH_3)_6C_6](BiCl_3)\}$ von Schmidbaur et al.^[6a]. Darüber hinaus konnte auch die Struktur von zwei Aluminiumtrichloridaddukten von Arenchlorobismutkomplexen aufgeklärt werden^[6b]. Verglichen mit dem Trichloromesitylenbismutkomplex ($3.07(2) \text{ \AA}$) ist in **2** der Abstand zwischen dem Bismutatombereich und dem Zentrum des koordinierten Toluolrings etwas verkürzt ($2.96(4) \text{ \AA}$) und zwar soweit, daß dies als echte, wenn auch schwache Wechselwirkung angesehen werden kann. Der Winkel zwischen der Normalen des Sechsrings und dem Vektor vom Metallatom zum Ringzentrum in **2** beträgt 5.7° (gegenüber $2.1-7.3^\circ$ in den Bismuttrichloridaddukten) und weist auf eine η^6 -Koordinierung des Toluolmoleküls hin.

Das Bismutatombereich bevorzugt in den Trisalkoxidokomplexen offensichtlich eine „hypervalente“ Elektronenkonfiguration und fungiert bereitwillig als Lewis-Säure gegenüber Alkoxidoliganden anderer Bismutatome sowie Lösungsmittelmolekülen. Sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Alkoxidoliganden können die zusätzliche Koordination verhindern, wie im Falle von $[Bi\{2,5-Me_2C_6H_3O\}_3]^{[2a]}$. Die Bismutzentren in den bereits erwähnten, über Phenolatoliganden verbrückten Kettenpolymeren $[BiEt_2(\mu-OR)]_\infty$ sind vierfach koordiniert. Die Verbindung $[Bi(OC_2H_4OMe)_3]$ oligomerisiert, so daß jedes Bismut(III)-Zentrum Fünffachkoordination unter Einbeziehung eines stereoaktiven freien Elektronenpaares als Liganden erreicht^[2b]. Komplex **1** hat vier Elektronen über das gefüllte Oktett hinaus, Komplex **2** sogar acht Elektronen zuviel. Eine ähnliche Situation findet man für die Bismutatome in den von Schmidbaur et al. untersuchten Bismuttrichloridaddukten, deren freie Elektronenpaare jedoch nicht stereoaktiv sind^[6a]. Die Verwendung sterisch anspruchsloser Alkoxidoliganden in **1** und **2** erleichtert die Oligomerisierung der Verbindungen, und gepaart mit den Lewis-Acceptor-Eigenschaften der Bismutzentren erhöht sich so die Wahrscheinlichkeit für den Einbau anderer Metallatome unter Bildung gemischter oligomerer Alkoxidometallverbindungen.

Experimentelles

1: In THF gelöstes Bismuttrichlorid wurde zu einer Lösung von drei Äquivalenten $Na[OCH(CF_3)_2]$ (in situ aus dem entsprechenden Alkohol und Natriumhydrid im Überschuß hergestellt) in THF gegeben. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag. Nach dem Entfernen von THF im Vakuum extrahierte man den Rückstand mit heißem Toluol und filtrierte durch Celite. Beim Einengen und Abkühlen des Solvens auf Raumtemperatur fielen große farblose Kristalle von **1** aus. Komplex **1** wurde spektroskopisch und röntgenographisch untersucht. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.58$ (s), 3.39 (m), 1.26 (m); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 297 K , CF_3COOH): $\delta = 0.34$ (d, $J = 4 \text{ Hz}$); ($[D_8]$ Toluol, 242 K) 0.172 (d, $J = 4 \text{ Hz}$); IR (Nujol): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1294$ (s), 1284 (s), 1258 (s), 1188 (s), 1165 (m), 1138 (s), 1095 (s), 1022 (m), 926 (w), 889 (m), 859 (s), 850 (m), 831 (w), 744 (s), 690 (s), 684 (s). Kristalldaten für **1**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $T = -80^\circ C$, $a = 13.738(7)$, $b = 10.936(7)$, $c = 14.389(8) \text{ \AA}$, $\beta = 94.53(4)^\circ$, $R = 0.0427$, $R_w = 0.0471$, $S = 1.766$, Parameter = 326, beobachtete Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$) = 2786. Wiederholte Versuche, korrekte Elementaranalysen zu erhalten, waren aufgrund von teilweiser Abgabe von THF aus den Proben vergebens.

2: Triphenylbismut wurde 12 h mit drei Äquivalenten HOC_6F_5 in Toluol unter Rückfluß erhitzt und dann filtriert. Nach Abkühlen der resultierenden klaren gelben Lösung auf $-20^\circ C$ fielen gelbe Kristalle von **2** aus. Komplex **2** wurde spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. ^{19}F -NMR (C_6D_6 , CF_3COOH): $\delta = -87.74$ (d), -89.10 (t, $J = 19 \text{ Hz}$), -94.44 (m); IR (Nujol): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1307$ (m), 1162 (m), 1021 (s), 795 (s), 751 (m). Kristalldaten für **2**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $T = -80^\circ C$, $a = 11.086(6)$, $b = 3.378(8)$, $c = 10.771(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.58(7)^\circ$, $\beta = 95.58(5)^\circ$, $\gamma = 95.22(5)^\circ$, $R = 0.0591$, $R_w = 0.0581$, $S = 1.691$, Parameter = 411, beobachtete Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$) = 4019. Mehrere Versuche, korrekte Elementaranalysen zu erhalten, waren wegen teilweiser Abgabe von Toluol aus den Proben erfolglos.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 19. Oktober 1991 [Z 4980]

CAS-Registry-Nummern:

1, 139242-93-6; **2**, 139242-94-7; $2 \cdot 2 C_7H_8$, 139242-95-8; $HOCH(CF_3)_2$, 920-66-1; HOC_6F_5 , 771-61-9; $BiPh_3$, 603-33-8.

- [1] a) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L 209; b) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1987**, 68, 421.
- [2] a) W. J. Evans, J. H. Hain, Jr., J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1628; b) M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 358.
- [3] C. M. Jones, K. H. Whitmire, unveröffentlicht.
- [4] H. Gilman, J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 935.
- [5] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. L. McKnight, unveröffentlicht.
- [6] a) A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757; b) W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *ibid.* **1987**, 99, 68 bzw. **1987**, 26, 74.

Neue Wege zu alkylidinverbrückten Diwolframverbindungen mit Alkoxido- und Siloxidoliganden durch Aktivierung von Ethylen**

Von Stephanie T. Chacon, Malcolm H. Chisholm*, Cindy M. Cook, Mark J. Hampden-Smith und William E. Streib

Professor Ernst Otto Fischer gewidmet

Nachdem Fischer die Carbinkomplexe entdeckte^[1], in zwischen meist Alkylidinkomplexe genannt, wurden viele Verbindungen dieses Typs, die eine reichhaltige und interessante Reaktivität haben, erforscht. Die Synthese von Carbinkomplexen erfolgt in den meisten Fällen über Reaktionen von Carbonylliganden, α -Wasserstoffatomtransfer von Alkyl- und/oder Alkylidenliganden sowie über C-C-Spaltung in koordinierten Alkinen^[2]. Wir beschreiben in diesem Beitrag zwei neue Reaktionen, die zu carbinverbrückten Diwolframverbindungen führen; darüber hinaus stellen wir die Ergebnisse von Markierungsuntersuchungen, die eventuell Schlüsse auf den Ablauf dieser bemerkenswert leicht verlaufenden Reaktionen ermöglichen, vor.

Der Ethinkomplex $[W_2(\mu-C_2H_2)\{OSi(tBu)Me_2\}_6(py)]^{[3]}$ reagiert mit Ethen (≥ 1 Äquivalent) in Hexan bei $-20^\circ C$ zur blauen, kristallinen Verbindung **1**.



[*] Prof. M. H. Chisholm, S. T. Chacon, C. M. Cook, Prof. M. J. Hampden-Smith, Dr. W. E. Streib
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemistry Division und von der National Science Foundation gefördert. S. T. C. dankt der American Association of University Women Educational Foundation für ein Stipendium (American Dissertation Year Fellowship).