

Journal of Organometallic Chemistry, 193 (1980) 207—212
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

WISMUT(I)-CHLORID, BiCl_3 , ALS KOMPLEXLIGAND: DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{BiCl}]_2$

JOACHIM VON SEYERL und GOTTFRIED HUTTNER *

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (West Germany)

(Eingegangen den 18. Februar 1980)

Summary

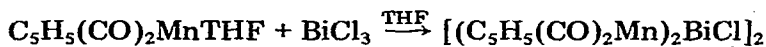
BiCl_3 undergoes partial dehalogenation when treated with $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF/THF}$. The resulting complex has the composition $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{BiCl}]_2$; in the solid state it forms dimers with an unsymmetrical Bi_2Cl_2 -bridging moiety. Synthesis, properties and X-ray structure analysis are described.

Zusammenfassung

BiCl_3 lässt sich mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF/THF}$ partiell enthalogenieren. Der dabei entstehende Komplex der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{BiCl}]_2$ liegt im Kristall als Dimeres mit einer unsymmetrischen Bi_2Cl_2 -Brückeneinheit vor. Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse werden beschrieben.

Die Darstellung niederwertiger Wismuthalogenide gelingt durch Auflösen von metallischem Wismut in geschmolzenem BiCl_3 [1]. Mehrere Arbeiten zeigen, dass in verschiedenen Salzschnmelzen definierte niedrigere Wertigkeiten des Wismuts vorliegen [2]. Die Darstellung eines isolierten kovalenten niederwertigen Wismuthalogenids gelang bisher jedoch nicht.

Durch Enthalogenierung von BiCl_3 mittels $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF/THF}$, konnte der Komplex I erhalten werden.



(I)

Während analoge Enthalogenierungsreaktionen mit $\text{L}_n\text{MTHF/THF}$ und AsCl_3 zu monomeren Arsiniden-Komplexen des Typs $\text{ClAs}[\text{L}_n\text{M}]_2$ ($\text{L}_n\text{M} =$

* Korrespondenz-Autor.

$(\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$) mit trigonal planar koordiniertem Arsen führen [3], sind im Kristall von I jeweils zwei Bismutinidenkomplex-Einheiten $\text{ClBi}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ über unsymmetrische Chlorbrücken miteinander zu Dimeren verknüpft.

Präparative Ergebnisse

Vereinigt man eine Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ mit einer äquimolaren Menge BiCl_3 in THF, so entsteht bei sofortigem Abziehen der Reaktionsmischung ein intensiv grün gefärbter Rückstand. Nach Aufarbeitung dieses Rückstands durch Chromatographie kann der Komplex I analysenrein erhalten werden.

Die intensiv grün gefärbten Lösungen von I in Toluol bzw. Methylenchlorid zeigen im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums zwei Banden bei ν_1 16260 und ν_2 23250 cm^{-1} . Die Extinktionskoeffizienten liegen bei 17500 (ν_1) und 20390 (ν_2) $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Ähnlich charakteristische UV-Absorptionen findet man bei Übergangsmetallkomplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $(\text{CO})_5\text{W}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{E} = \text{P}$, As , Sb ; $\text{R} = \text{Ph}$, Cl) [3,4], die trigonal planar koordinierte Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Atome enthalten.

Das IR-Spektrum mit vier Banden bei 1984m, 1947s, 1926s und 1905(sh) cm^{-1} * gibt einen Hinweis auf das Vorliegen eines Rotameriegleichgewichts von mindestens zwei $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten in Lösung. Es lässt sich ebenfalls gut mit den für die Komplexe $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{ER}$ gefundenen IR-Absorptionen vergleichen [4].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird nur ein Signal bei 5.05 ppm (CD_2Cl_2 , ext. TMS) beobachtet, das den Protonen der C_5H_5 -Gruppen zugeordnet werden muss.

Während die beobachteten spektroskopischen Daten also durchaus mit dem Vorliegen eines monomeren Bismutiniden-Komplexes $\text{ClBi}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$ im Einklang stehen, das ein trigonal planar koordiniertes Wismutatatom als Brückenliganden enthalten sollte, zeigt eine an einem Kristall der Verbindung I durchgeführte Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines Bi_2Cl_2 -Brückenliganden mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Wismutatomen.

Strukturanalytische Ergebnisse

Durch Abkühlen einer CH_2Cl_2 -Lösung von I konnten Kristalle erhalten werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. I kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Zelldimensionen betragen: a 1157.3, b 1330.3, c 1152.8 pm, β 116.7°, $Z = 4$. Die Messung wurde bei -80°C durchgeführt. Die Lösung erfolgte mit konventionellen Methoden ** ($R_1 = 0.072$), zur Verfeinerung wurden 1703 unabhängige Reflexe verwendet.

Eine Ansicht des Komplexes I gibt Fig. 1. Die Tabellen 1 und 2 enthalten

* CaF_2 -Optik, CH_2Cl_2 , m = mittel, s = stark, (sh) = Schulter.

** Diffraktometer: Syntex P3, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{min}^{-1}$, $2.5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $\lambda \text{ Mo} = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator Lösung: Syntex EXTL.

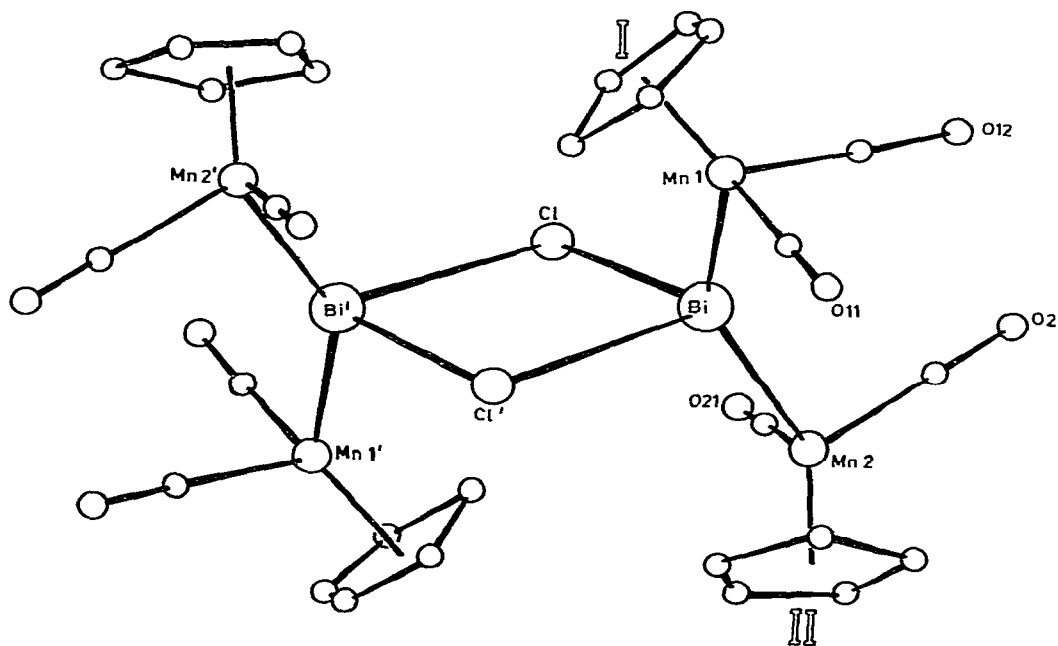


Fig. 1. Ansicht des Komplexes I.

TABELLE 1
ATOM-PARAMETER^a

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
Bi	0.1510(1)	0.1200(1)	0.0664(1)	
Mn(1)	0.0381(5)	0.2836(4)	0.0236(4)	
Mn(2)	0.3707(5)	0.0483(4)	0.1499(4)	
Cl(1)	-0.0106(8)	-0.0002(7)	-0.1578(6)	
C(11)	0.140(4)	0.323(2)	0.184(3)	
O(11)	0.212(3)	0.348(2)	0.288(2)	
C(12)	0.145(3)	0.329(2)	-0.031(3)	
C(12)	0.208(3)	0.368(2)	-0.075(3)	
C(21)	0.338(3)	-0.020(3)	0.007(3)	
O(21)	0.322(2)	-0.069(2)	-0.083(2)	
C(22)	0.419(4)	0.162(3)	0.088(3)	
O(22)	0.454(3)	0.222(2)	0.048(2)	
C(31)	-0.120(4)	0.356(3)	-0.134(4)	3.7(8)
C(32)	-0.144(5)	0.250(3)	-0.133(4)	5.0(9)
C(33)	-0.141(6)	0.246(4)	0.016(4)	6.2(11)
C(34)	-0.121(5)	0.356(4)	0.039(4)	5.4(10)
C(35)	-0.113(7)	0.406(5)	-0.049(6)	9.0(17)
C(41)	0.442(4)	0.080(3)	0.354(3)	3.1(7)
C(42)	0.552(4)	0.066(3)	0.323(4)	4.3(9)
C(43)	0.538(4)	-0.032(3)	0.270(3)	3.0(7)
C(44)	0.437(4)	-0.083(3)	0.270(3)	3.7(8)
C(45)	0.372(4)	-0.015(3)	0.320(3)	4.0(8)

^a C(31)—C(25) entspricht Cyclopentadienyl-Rest I, C(41)—C(45) entspricht Cyclopentadienyl-Rest II.

TABELLE 2
ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ^a

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Bi	0.4(1)	3.0(1)	1.5(1)	0.6(1)	-0.3(1)	0.0(1)
Mn(1)	0.7(2)	3.2(2)	1.2(2)	0.4(2)	-0.2(2)	0.2(2)
Mn(2)	0.4(2)	3.4(2)	1.4(2)	0.5(2)	-0.4(2)	-0.1(2)
Cl(1)	0.9(4)	3.9(4)	1.4(3)	0.2(3)	-0.0(2)	-0.6(3)
C(11)	2(1)	1(1)	3(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
O(11)	3(1)	4(1)	3(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(12)	1(1)	4(1)	3(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(12)	4(1)	5(1)	7(2)	1(1)	2(1)	3(1)
C(21)	1(1)	4(2)	1(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(21)	1(1)	3(1)	3(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(22)	2(2)	5(2)	3(2)	0(2)	1(1)	-1(1)
O(22)	4(2)	5(2)	4(1)	1(1)	1(1)	1(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots)]$, B in \AA^2 .

die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren, die Tabelle 3 die wichtigsten Abstände und Winkel.

Diskussion

Das im Kristallgitter gefundene Molekül ist inversionssymmetrisch; das Inversionszentrum liegt im Schwerpunkt des durch die Wismut- und Chloroatome aufgespannten Vierecks. Die zentrale Bi_2Cl_2 -Einheit wird durch vier $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Gruppen komplex gebunden, die Wismutatome besitzen dadurch idealisiert tetraedrische Umgebung.

Der mittlere Mn-Bi-Abstand von 247 pm ist bedeutend kürzer als die Summe der Kovalenzradien erwarten liesse ($d_{\text{Bi-Mn}}$ 340 pm, r_{Bi} 195 pm, r_{Mn} 145 pm) [5]. Der Vergleich mit dem Bi-Cr-Abstand von 270.5 pm in $(\text{CO})_5\text{CrBiPh}_3$ [6], der um 23 pm länger ist als die in I gefundene Bi-Mn-Bindungslänge, zeigt, dass trotz der Halogenbrücken, die in I den Grad der koordinativen Ungesättigtheit des Wismuts gegenüber einem hypothetischen monomeren Bismutiniden-Komplex $\text{ClBi}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ senken, der Ausgleich des Elektronendefizits am Wismut ähnlich wie in Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen [4] ganz wesentlich durch $d\pi-p\pi$ -Rückbindung mit den freien Elektronenpaaren der Manganatome erfolgen muss.

TABELLE 3
ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad)

Bi-Mn(1)	247.1(5)	Mn(1)-Bi-Mn(2)	141.0(2)
Bi-Mn(2)	246.7(6)	Mn(1)-Bi-Cl	103.7(2)
Bi-Cl	289.5(8)	Mn(2)-Bi-Cl	105.8(2)
Bi-Cl'	279.8(9)	Mn(1)-Bi-Cl'	103.4(2)
Mn-C _{CO}	178.3(30)	Mn(2)-Bi-Cl'	107.7(2)
Mn-C _{CP}	215.1(60)	Cl-Bi-Cl'	76.7(2)

Die Bi—Cl-Bindungslängen sind mit 279.8 und 289.5 pm asymmetrisch und um 5 bzw. 15 pm länger als die BiCl-Abstände in $(C_5H_5)_2FeBiCl_4$ [7]. Im Komplex $(C_5H_5)_2FeBiCl_4$, der eine unendliche über zwei Cl-Brücken verknüpfte $BiCl_4$ -Kette besitzt, wurden Bi—Cl-Bindungslängen von 250–252 pm für endständige und 270–275 pm für verbrückende Chloratome gefunden [7]. Für $BiCl_3$ in der Gasphase wurde ein mittlerer BiCl-Abstand von 248 pm beobachtet [8].

Die durch Enthalogenerung von $AsCl_3$ mittels L_nMTHF/THF erhaltenen Chlorarsinidenkomplexe $ClAs[L_nM]_2$ ($L_nM = (CO)_5Cr, C_5H_5(CO)_2Mn$) [3], die einen trigonal planaren Chlorarsandiyl-Brückenliganden enthalten, besitzen ein stark positiviertes Arsenatom, das zur Adduktbildung mit Lewisbasen neigt [9]. Diese Adduktbildungstendenz konnte auch für Halogenidionen als Elektronendonoren bestätigt werden [10].

Die Darstellung eines monomeren Chlorbismutidinenkomplexes $ClBi[C_5H_5(CO)_2Mn]_2$ gelingt offenbar aufgrund der Lewis-Basizität des an das Wismutatombundenen Chloratoms und hohen Akzeptorpotentials des Wismutatoms in einem hypothetischen monomeren Bismutinidenkomplex nicht. Im Festkörper wird deshalb ein über asymmetrische Cl-Brücken verknüpftes Bi_2Cl_2 -Fragment beobachtet, das durch vier $C_5H_5(CO)_2Mn$ -Einheiten komplex stabilisiert wird. Das Vorliegen einer monomeren, trigonal planaren Form des Komplexes I im Lösungsgleichgewicht kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagentien durchgeführt. Zur Filtration diente Kieselgel, Merck, 0.063–0.2 mm.

1H -NMR-Spektren: Bruker-WP-80-CW-Gerät, 30°C. IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten.

$ClBi[C_5H_5(CO)_2Mn]_2$

5 g (24 mmol) $C_5H_5(CO)_3Mn$ werden in 400 ml THF 2.5 Std. bestrahlt. Die entstandene Lösung von $C_5H_5(CO)_2MnTHF$ (70% Ausbeute) wird mit einer Lösung von 5.5 g (17.5 mmol) $BiCl_3$ in 20 ml THF vereinigt und unter kräftigem Rühren bei 20°C abgezogen. Nicht umgesetztes $C_5H_5(CO)_3Mn$ kann mit 100 ml Pentan aus dem erhaltenen Rückstand ausgewaschen werden. Den Komplex $ClBi[C_5H_5(CO)_2Mn]_2$ erhält man durch Aufnehmen in CH_2Cl_2 , Filtrieren über Silicagel (6 cm) und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 als metallisch glänzende, schwarze Kristalle. Ausbeute: 1.2 g (24% bez. auf $C_5H_5(CO)_2MnTHF$). FP: >200°C (Zers.), Gef. C, 28.05, H, 1.60, Mn 19.70. $C_{14}H_{10}O_4ClBiMn_2$, Molmasse 596.55 (monomer), ber.: C, 28.19, H, 1.69, Mn 18.40%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 2 N.J. Bjerrum, C.R. Boston und G.P. Smith, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1162; C.R. Boston, *ibid.*, 9 (1970) 389; R.A. Lynde und J.D. Corbett, *ibid.*, 10 (1971) 1746.
- 3 J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844.
- 4 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434; G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 16 (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 572; G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433; J.v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 843.
- 5 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 6 A.J. Carty und N.J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 639.
- 7 N.J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 297.
- 8 H.A. Skinner und L.E. Sutton, *Trans. Farad. Soc.*, 36 (1940) 681.
- 9 J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 233.
- 10 Dissertation J. v. Seyerl, TU München 1979.