

## Schwermetall- $\pi$ -Komplexe

### IV \*. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur des roten $C_5H_5BiCl_2$ . Ein Kettenpolymer mit "haptitativer" Fehlordnung $\pi$ -gebundener Cyclopentadienylliganden

Walter Frank

*Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Oktober 1989)

#### Abstract

Red thermolabile, light sensitive  $C_5H_5BiCl_2$  has been prepared from  $NaC_5H_5$  and  $BiCl_3$  at low temperature. The crystal structure of the red compound has been determined by single crystal techniques ( $P2_1/c$ ;  $a$  680.7(7),  $b$  1441.9(9),  $c$  823.4(6) pm,  $\beta$  111.25(9)°,  $T$   $-20^\circ C$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.048$ ). It is built up of distorted  $TcCl_4$ -type polymeric chains with the Cp-rings  $\pi$ -bonded to bismuth. Pseudorotational disorder attributable to packing requirements results in a mixture of  $\eta^2$ - and  $\eta^3$ -bonded states (1/1) along the chains. Important distances: Bi–Cl: 258, 264, 309, 318 pm; Bi–C: 247, 248 pm ( $\eta^2$ ), 238, 261, 264 pm ( $\eta^3$ ). Bond length–bond strength considerations show the bond order of Bi–Cp bonding to be  $\sim 1.5$ . In solution the compound is monomeric and according to  $^1H$  NMR results a fast rotation of the Cp ring is present even at  $-70^\circ C$ .

#### Zusammenfassung

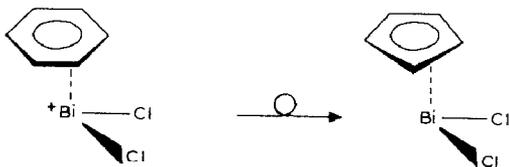
Rotes, thermolabiles und lichtempfindliches  $C_5H_5BiCl_2$  wurde bei tiefer Temperatur aus  $NaC_5H_5$  und  $BiCl_3$  dargestellt. Im Festkörper liegt ein  $[(C_5H_5BiCl_2)_2]_x$ -Koordinationspolymer vor ( $P2_1/c$ ;  $a$  680.7(7),  $b$  1441.9(9), pm,  $c$  823.4(7) pm,  $\beta$  111,25(9)°,  $T$   $-20^\circ C$ ,  $Z = 4$ ;  $R = 0.048$  für 882 unabhängige Reflexe), wobei die  $\psi$ -oktaedrischen Koordinationspolyeder des Bismuts eine verzerrte  $TcCl_4$ -Kettenstruktur aufbauen. Packungseffekte erzwingen eine quasirotatorische Fehlordnung der  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylliganden, die sich entlang der Kette als statistische Verteilung (1/1) von  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -Varianten äussert. Wichtige Abstände sind: Bi–Cl: 258, 264, 309, 318 pm, Bi–C: 247, 248 pm ( $\eta^2$ ) und 238, 261, 264 pm

\* III. Mitteilung, siehe Ref. 1.

Bindungsordnungssummenbetrachtungen legen für die Bi–Cp-Wechselwirkungen jeweils eine Bindungsordnung um 1.5 nahe. In Lösung werden monomere Einheiten gefunden, die nach  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen einer schnellen Valenzfluktuation unterliegen.

## Einleitung

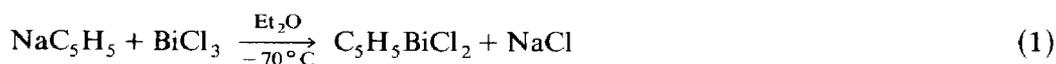
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Verbindungen mit arenkomplexierten  $\text{BiCl}_2^+$ -Einheiten [2] führten Isolobalitätsbetrachtungen zur Frage nach der Struktur der Verbindung  $\text{CpBiCl}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ).



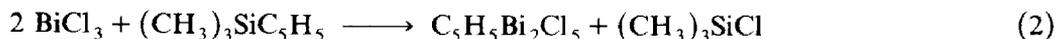
Im Gegensatz zu den lange bekannten Verbindungen  $\text{BiCp}_3$  und  $\text{Cp}_2\text{BiCl}$  [3] ist das Monocyclopentadienylbismutdichlorid bisher nicht beschrieben worden. Allgemein ist der Cyclopentadienylrest bisher bei Verbindungen des Typs:  $\text{ElCp}_n\text{R}_{3-n}$  nicht als  $\pi$ -Ligand beobachtet worden. So wurden z.B. bei der Strukturuntersuchung von  $\text{SbCp}_3$  drei  $\sigma$ -gebundene Cp-Liganden gefunden [4]. In dieser Arbeit berichten wir von der Synthese und der Strukturuntersuchung der roten Modifikation von  $\text{CpBiCl}_2$ , der ersten Bismutverbindung mit nachweislich  $\pi$ -gebundenem Cp-Liganden.

## Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese der Verbindung gelingt nach Gl. 1.



Die Bismutverbindung ist in der verwendeten flüssigen Phase nur mässig löslich und kann aus dem Gemenge mit Natriumchlorid durch Extraktion mit Diethylether/Tetrahydrofuran im Verhältnis 9/1 abgetrennt und daraus durch Kristallisation bei tiefer Temperatur solvatfrei erhalten werden. Die bei der Synthese des  $\text{CpSbCl}_2$  [15] erfolgreich verwendete Trimethylchlorosilan- bzw. Trimethylchlorstannanabspaltungsreaktion führt dagegen zu einem orangen, feinkristallinen Produkt der Zusammensetzung  $\text{CpBi}_2\text{Cl}_5$ , das von uns über Elementaranalysen sowie röntgenographische Pulvermethoden charakterisiert wurde und im Augenblick Gegenstand weiterer Untersuchungen ist (Gl. 2).



$\text{CpBiCl}_2$  ist mässig löslich in Toluol und Diethylether, gut löslich in THF. Die Löslichkeit in Benzol reicht aus, um eine kryoskopische Molmassenbestimmung durchzuführen. Nach ihrem Ergebnis liegt die Verbindung in diesem Lösungsmittel monomer vor, wobei eine Adduktbildung mit Arenmolekülen wahrscheinlich ist. Ein

Indiz dafür ist die Farbvertiefung, die auftritt, wenn zur blassorangenen gesättigten Lösung in Diethylether eine geringe Menge eines Arens gegeben wird. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt in dem von uns untersuchten Bereich zwischen  $-70^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur unverändert ein scharfes Signal für die Wasserstoffatome des Cp-Ringes. Bezogen auf die NMR-Zeitskala liegt offenbar eine sehr schnelle Rotationsbewegung des Fünfringes vor, für die ein exzentrischer Verlauf, bei dem die zwei im Festkörper gefundenen Bindungssituationen (siehe unten) Minima des Energieprofils entsprechen, wahrscheinlich ist.

Pulverförmige Proben der Substanz wandeln sich bei Raumtemperatur langsam, bei höherer Temperatur, im Sonnenlicht und besonders im Röntgenstrahl schneller in eine schwarze, amorphe Phase gleicher Zusammensetzung um, die in Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran unlöslich ist. Das Auftreten einer roten und einer schwarzen Modifikation wurde auch für  $\text{BiCp}_3$  und  $\text{Cp}_2\text{BiCl}$  [3] beschrieben. Eine Rückumwandlung der schwarzen in die rote Modifikation bei tiefen Temperaturen konnten wir nicht beobachten.

### Die Kristallstruktur von $\text{C}_3\text{H}_5\text{BiCl}_2$

Im Festkörper sind die  $\text{CpBiCl}_2$ -Grundeinheiten zu einem Kettenpolymer verknüpft (Fig. 1). Rein formal erfolgt diese Verknüpfung zunächst zu dimeren Bauelementen  $(\text{CpBiCl}_2)_2$ , weitere, etwas schwächere Wechselwirkungen führen letztendlich zur Ausbildung der Ketten. Die unterschiedliche Länge der resultierenden vier Bi-Cl-Bindungen (Tab. 1) spiegelt den molekularen Charakter der

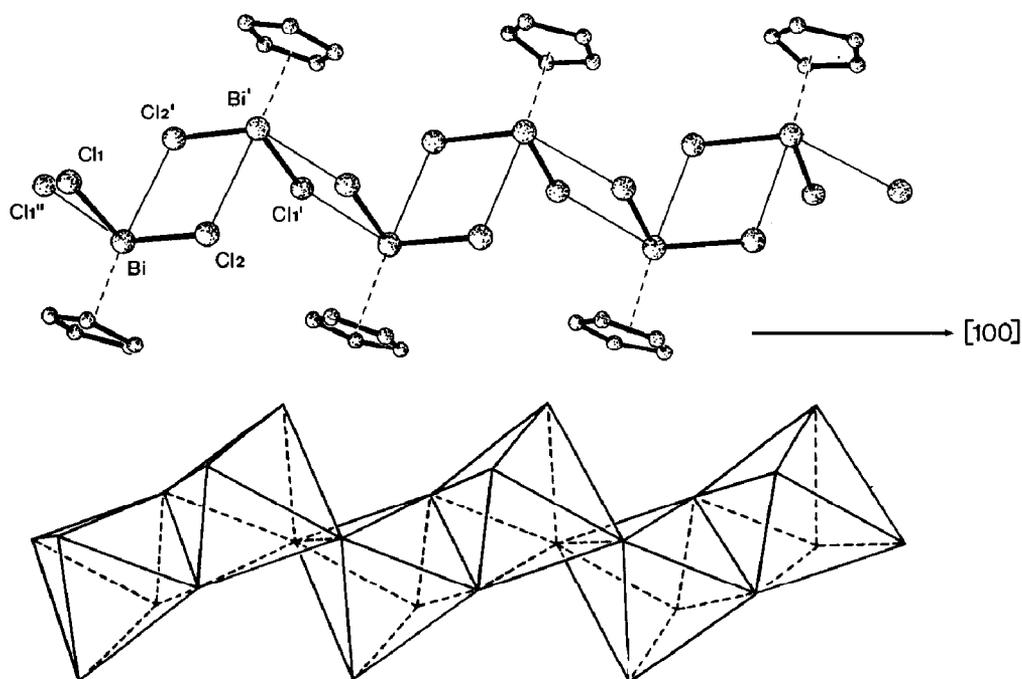


Fig. 1. Ausschnitt der  $\{(\text{CpBiCl}_2)_2\}_x$ -Kette mit statistischer Verteilung von  $\eta^3$ - und  $\eta^3$ -ähnlich koordinierten Cp-Liganden in Kugel-Stab- und Polyederdarstellung. Die unbeschrifteten Atome des "anorganischen Gerüsts" im oberen Teilbild ergeben sich aus der Translation in  $a$ -Richtung.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in  $C_5H_5BiCl_2$ 

Bi–Cl(1)	258.2(6)	C(15)–C(11)	150(5)
Bi–Cl(2)	264.3(5)	C(11)–C(12)	150(4)
Bi–Cl(1) <sup>a</sup>	318.3(7)	C(12)–C(13)	144(5)
Bi–Cl(2) <sup>b</sup>	309.2(7)	C(13)–C(14)	150(4)
		C(14)–C(15)	144(5)
Bi–C(11)	238(3)		
Bi–C(12)	261(3)	C(25)–C(21)	138(5)
Bi–C(13)	291(3)	C(21)–C(22)	136(4)
Bi–C(14)	292(3)	C(22)–C(23)	147(4)
Bi–C(15)	264(3)	C(23)–C(24)	143(5)
		C(24)–C(25)	147(4)
Bi–C(21)	247(3)		
Bi–C(22)	248(3)	Cl(1)–Bi–Cl(2)	86.7(1)
Bi–C(23)	281(4)	Cl(1)–Bi–Cl(1) <sup>a</sup>	77.9(1)
Bi–C(24)	290(4)	Cl(1)–Bi–Cl(2) <sup>b</sup>	81.4(1)
Bi–C(25)	276(4)	Cl(2)–Bi–Cl(1) <sup>a</sup>	147.5(4)
		Cl(2)–Bi–Cl(2) <sup>b</sup>	75.8(1)
		Cl(1) <sup>a</sup> –Bi–Cl(2) <sup>b</sup>	73.78(9)

<sup>a</sup> 1 – x, – y, 1 – z. <sup>b</sup> – x, – y, 1 – z.

Verbindung noch deutlich wider. Wertet man, neben den Cl-Atomen, den Cp-Ring sowie ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar als Liganden, bietet sich eine Beschreibung als Strang *cis-trans*-kantenverknüpfter Oktaeder an. Diese Anordnung entspricht, wenn auch stark verzerrt, der in  $TcCl_4$  [6] verwirklichten “Zick-Zack-Kettenverknüpfung” (Konfigurationstyp  $e_2$  nach [7]). Ein deutlicher Bezug der Struktur zum Habitus der Kristalle ist gegeben. Die Kettenstränge entwickeln sich in [100]-Richtung parallel zur Längsachse der Kristallnadeln. Der Blick entlang dieser Richtung (Fig. 2) verdeutlicht die verzerrt hexagonale Packung der  $\{(CpBiCl_2)_2\}_x$ -Stränge. Zwischen diesen sind nach Analyse der “intercatenalen” Abständen nur van der Waals-Kräfte wirksam. Dass die bevorzugte Wachstumsrichtung parallel zur Kettenaufbaurichtung verläuft, scheint somit durch die unterschiedliche Qualität von koordinativer Bindung und van der Waals-Wechselwirkung bedingt zu sein.

### Lagestatistik der Cp-Ringe

Im Kristall werden zwei unterschiedliche Koordinationsmodi des Cp-Liganden gefunden (Fig. 3), die im Zuge der Strukturverfeinerung zur Einführung eines statistischen Modells zwingen. Nach Analyse der Bi–C-Abstände (Tab. 1) ist man geneigt, die alternativen Anordnungen als  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^3$ -ähnliche Varianten der Bi–Cp- $\pi$ -Wechselwirkung zu bezeichnen. Die “künstliche” Überlagerung beider Varianten zeigt zwar nahezu Koplanarität der Ringebenen bei annähernd gleichem Abstand der Ebenen zum Bi-Atom auf, der Schwerpunkt des  $\eta^3$ -ähnlich gebundenen Ringes ist jedoch deutlich gegenüber dem des  $\eta^2$ -ähnlich gebundenen versetzt (15 pm). Die beobachtete Fehlordnung sollte deshalb grundsätzlich von einer rotatorischen Fehlordnung, die bei Übergangsmetall-Cp-Verbindungen häufig gefunden wird, unterschieden und besser als haptitative oder haptotrope Fehlordnung bezeichnet werden.

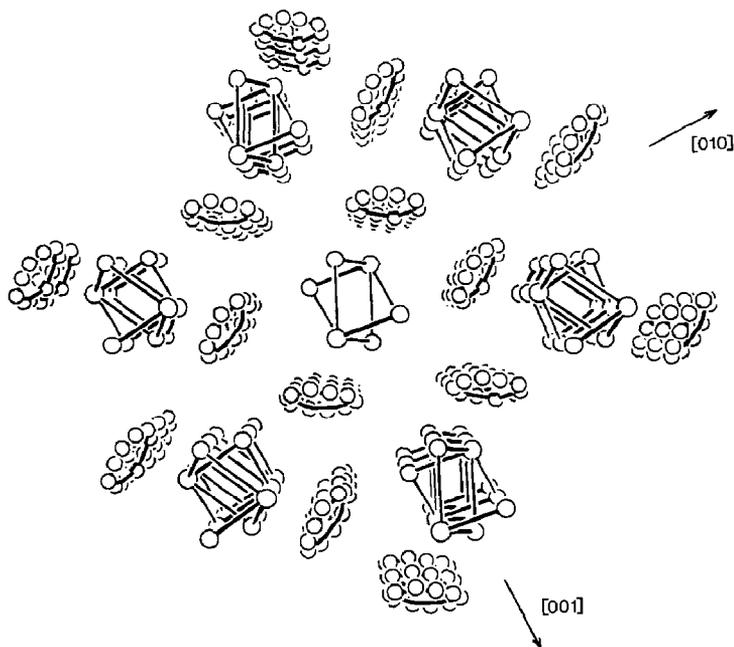


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von  $C_5H_5BiCl_2$ ; Blickrichtung [100].

Da elektronische Gründe unserer Meinung nach auszuschliessen sind, und eine gegenseitige Beeinflussung der Cp-Ringe, die entlang einer Kette angeordnet sind, nicht vorliegt, haben wir auf der Suche nach einer Erklärung für das Auftreten der Lagestatistik die Wechselwirkungen zwischen den Ketten genau analysiert. Figur 2 verdeutlicht, dass das anorganische Gerüst einer Kette von insgesamt sechs Stapeln von Cp-Liganden vollständig eingehüllt ist. Bei den benachbarten Stapeln, deren Cp-Ringe annähernd koplanar angeordnet sind, ist aufgrund der Abstände eine gegenseitige Beeinflussung gegeben. Jede  $\eta^3$ - bzw.  $\eta^2$ -Variante in einem Stapel ist mit einer  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^3$ -Variante im benachbarten Stapel "gekoppelt". Die Verteilung der Varianten bezogen auf eine Kette ist statistisch entlang [100]. Dieses System gegenseitiger Verzahnung ist Grundvoraussetzung für die "Dichte" der gegebenen Stabpackung. Systeme mit ausschliesslich einer der beobachteten Varianten wären nur unter Aufweitung des Gitters möglich und sind offensichtlich in der Gesamtbilanz aus intra- und intercatenalen Wechselwirkungen energetisch ungünstiger. Die Cp-Liganden ermöglichen also über die Ausbildung zweier theoretisch denkbarer haptotroper Bindungsvarianten, die zwei unterschiedlichen quasirotatorischen Einstellungen entsprechen, eine günstige Packung der Polymerstränge im Kristallgitter. Voraussetzung dafür ist vermutlich ein nur geringer Energieunterschied zwischen  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -Koordination. Dies steht im Einklang mit theoretischen Betrachtungen, die für die schweren Elemente der Gruppe 15 (5. Hauptgruppe) geringe Energieunterschiede bezüglich der denkbaren Haptizitäten  $\eta^1$  bis  $\eta^5$  voraussagen [8].

Zum Vergleich bietet sich das Kation  $(Me_5Cp)_2As^+$  an, wie es in der Festkörperstruktur von  $[(Me_5Cp)_2As][BF_4]$  gefunden wurde [9].  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -Koordination liegen dort an einem Metallzentrum gleichzeitig vor. Der räumliche Anspruch der peripheren Methylgruppen führt über die unterschiedliche Koordination zu einer Art gestaffelter Konformation der beiden Cp-Ringe am As-Atom. Die

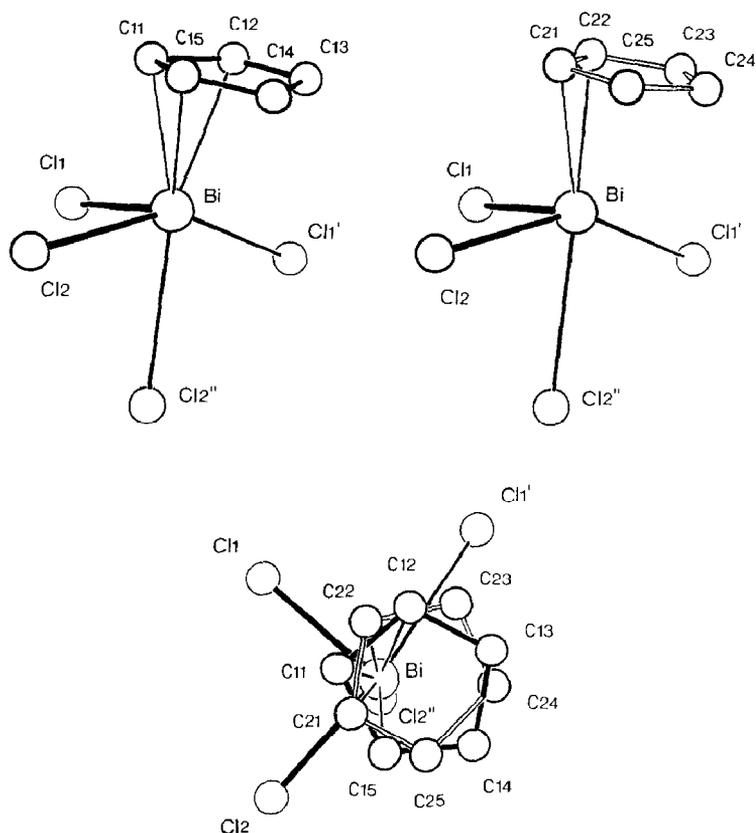


Fig. 3. Zur Koordination des Bismutatomes:  $\eta^3$ -ähnliche (oben links) bzw.  $\eta^2$ -ähnliche (oben rechts) Koordination; Blickrichtung ungefähr parallel zur besten Ebene der Fünfringe; "künstliche" Überlagerung beider Varianten (unten); Blickrichtung senkrecht zur besten Ebene aller Kohlenstoffatome.

unterschiedliche Bindung wird also auch hier durch sterische Effekte, allerdings intramolekularer Art, erzwungen.

#### *Vergleich der Bindungssituation an den Bismutatomen von $C_5H_5BiCl_2$ und $[(CH_3)_6C_6BiCl_2][AlCl_4]$*

Die in Tab. 2 zusammengestellten Daten belegen die erstaunliche Ähnlichkeit der Anordnungen am Bi-Atom und verdeutlichen, dass die Bindungssituation in den beiden Verbindungen im Prinzip als Wechselwirkung eines  $BiCl_2^+$ -Fragmentes mit einem  $6\pi$ -Aromaten beschrieben werden kann, die durch zusätzliche Cl-Kontakte des Bismutatoms in relativ geringem Mass modifiziert wird. In der Theorie ist diese Situation als Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems mit einem singulett-carbenähnlichen Fragment bzw. einem schwereren Homologen zu behandeln.

Die verglichen mit Hexamethylbenzol deutlich grössere Basizität des Cyclopentadienid-Anions ist für die wesentlich stärkere Bi-Aromat-Bindung und damit für den wesentlich kleineren Abstand des Bi-Atomes von der Ringebene des Aromaten in  $CpBiCl_2$  verantwortlich. Die zwei kleineren der insgesamt vier Bi-Cl-Abstände im Koordinationspolyeder des Bismutatomes der Cp-Verbindung sind deutlich grösser als der Bi-Cl-Einfachbindungsabstand in gasförmigem  $BiCl_3$  [10]

Tabelle 2

Zur Koordination der Bismutatome in  $C_5H_5BiCl_2$ ,  $[(CH_3)_6C_6BiCl_2][AlCl_4]$  und  $BiCl_3$ 

	$C_5H_5BiCl_2$	$[(CH_3)_6C_6BiCl_2][AlCl_4]$	$BiCl_3$
Bi-Cl-Abstände (pm);	258.2; 0.67	243.3; 0.97	246.8; 0.89
$s(Bi-Cl)^a$	264.3; 0.57	244.5; 0.95	251.3; 0.79
	309.2; 0.18	294.6; 0.26	251.8; 0.79
	318.3; 0.14	326.3; 0.12	321.6; 0.13
		336.9; 0.09	322.4; 0.13
			325.6; 0.12
			339.8; 0.08
			345.0; 0.07
$\Sigma s(Bi-Cl)$	1.54	2.36	3.00
$s(Bi-Aromat)^b$	1.46	0.64	
WEB <sup>c</sup>	18.7° ( $\eta^2$ )	20.6°	
	17.2° ( $\eta^3$ )		
LSPL (pm) <sup>d</sup>	234 ( $\eta^3$ )	262	
	231 ( $\eta^2$ )		
RS (pm) <sup>e</sup>	45 ( $\eta^2$ )	54	
	60 ( $\eta^3$ )		

<sup>a</sup>  $s(Bi-Cl)$ : Bindungsordnung der Bi-Cl-Bindung, berechnet nach  $s = \exp[(r_0 - r)/B]$  [19] mit  $r = Bi-Cl$ -Abstand,  $r_0 = 242.3$  pm [10] und  $B = 0.39$ . <sup>b</sup>  $s(Bi-Aromat) = 3 - \Sigma s(Bi-Cl)$ . <sup>c</sup> WEB: Winkel zwischen den besten Ebenen des Aromaten und des  $BiCl_2$ -Fragmentes. <sup>d</sup> LSPL: Abstand des Bi-Atoms von der besten Ebene des Aromaten. <sup>e</sup> RS: Entfernung des Ringschwerpunktes zum Fusspunkt des Lotes vom Bismutatome auf die beste Ebene des Aromaten (ring slippage).

oder die drei kleinen Abstände im festen  $BiCl_3$  [11] (Tab. 5). Die "Annäherung" des Cp-Ringes erfolgt also "auf Kosten" der Cl-Koordination. Die in Tab. 5 dokumentierten Bindungsordnungssummenbetrachtungen ermöglichen die Abschätzung einer Bindungsordnung für die Bismut-Aromat-Wechselwirkung, die als anschauliches Mass für die Stärke der Bindung dienen kann.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter  $N_2$ -Schutzgas in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Den C,H-Gehalt der Verbindungen ermittelte die Fa. Beller, Göttingen, die Cl-Analyse erfolgte argentometrisch [12], die Bi-Analyse komplexometrisch mit dem Dinatriumsalz der Ethylendiammintetraessigsäure und Xylenolorange als Indikator. Für  $^1H$ -NMR-Spektren stand ein WP 80 FT der Fa. Bruker mit Tieftemperatureinrichtung zur Verfügung. Untersucht wurde eine Probe, die ca. 100 mg Substanz in 5 ml eines Gemisches von Diethylether, Tetrahydrofuran und Deuterobenzol im Volumenverhältnis 8/1/1 und TMS als Standard enthielt.

Natriumcyclopentadienid wird frisch aus Natrium und Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak hergestellt [13]. Eine Suspension von 0.475 g (5.39 mmol) in 30 ml Diethylether wird langsam zu einer intensiv gerührten, auf  $-30^\circ C$  gekühlten Lösung von 1.70 g (5.39 mmol)  $BiCl_3$  in 20 ml Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung nimmt dabei sofort eine hellgelbe Färbung an, die sich mit fortlaufender NaCp-Zugabe vertieft. Nachdem noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden ist, liegt über einem orangefarbenen Bodenkörper eine orangegelbe Lösung vor, in der die Konzentration an gelösten Cp-Derivaten nach

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischem Befund gering ist. Nach Filtration über eine G4-Fritte wird das Filtrat verworfen, der Filterkuchen mit 50 ml eines Gemisches Diethylether/Tetrahydrofuran (9/1) extrahiert. Aus dem intensiv rot gefärbten Filtrat kristallisieren bei  $-15^{\circ}\text{C}$  im Laufe einiger Tage rote Nadeln von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BiCl}_2$ ; Ausbeute: 1.43 g (76.9%). Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des getrockneten, hellgrauen Extraktionsrückstandes zeigt lediglich die Linien von NaCl.

<sup>1</sup>H-NMR: 6.31 (s), Gef.: C, 58.32; H, 1.31; Cl, 19.9; Bi, 60.3;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BiCl}_2$  (344.98) ber.: C, 60.58; H, 1.46; Cl, 20.55; Bi, 60.58%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 318.

Die Empfindlichkeit der Substanz setzt eine besonders sorgfältige Behandlung des Kristallmaterials voraus. Ein stabförmiger Einkristall wurde unter ständiger Kühlung in einer Kapillare eingeschlossen [14] und auf einer Weissenbergkamera

Tabelle 3

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung <sup>a</sup>

Empirische Formel	$\text{C}_5\text{H}_5\text{BiCl}_2$
Molmasse (g/mol)	344.98
Kristallgröße ( $\text{mm}^3$ )	$0.24 \times 0.30 \times 1.42$
Gitterkonstanten $a$ (pm)	680.7(7)
$b$ (pm)	1441.9(9)
$c$ (pm)	823.4(6)
$\beta$ ( $^{\circ}$ )	111.25(9)
Raumgruppe (Nr.); $Z$	$\text{P2}_1/c$ (14); 4
$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ); $d_x$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	113.42; 3.04
Intensitätsmessung	Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$ 71.069 pm), Graphitmonochromator, $\omega/\theta$ -scan
Scanweite ( $^{\circ}$ )	1,08–1,23
Messzeit (abhängig von $I/\sigma(I)$ ) (s)	18–82
Messbereich ( $^{\circ}$ )	$3 < 2\theta < 50$
Messtemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-20 \pm 2$
$N(hkl_{\text{gesamt}})$ , $N(hkl_{\text{unabh.}})$	1479, 1182
$N(hkl_{\text{beob.}})$	882 ( $F > 3\sigma(F)$ )
Korrekturen	Zersetzung, LP, Absorption (empirisch, auf der Basis von $6\psi$ -scans mit $T_{\text{min}}$ : 0.223 und $T_{\text{max}}$ : 0.480), Verfeinerung eines empirischen Parameters für sekundäre Extinktion
Absorptionskoeffizient $\mu$	$240.03 \text{ cm}^{-1}$
Strukturverfeinerung <sup>b</sup>	Minimierung von $\sum w( F_o  -  F_c )^2$ , volle Matrix mit $w = 0.7/\sigma(F)^2$
Zahl der Parameter	120
$R$ , $R_w$ <sup>c</sup>	0.048, 0.039
max. Restelektronendichte	$1.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (Nähe Bi-Atom)
Verwendete Programme	SHELX-76 [16], ORTEP-II [17],

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54345, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. <sup>b</sup> Es wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome und Koeffizienten der anomalen Dispersion nach [15] verwendet.

<sup>c</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $R_w = \sum \sqrt{w} ||F_o| - |F_c|| / \sum \sqrt{w} |F_o|$

mit Kühlzusatz bei  $-130^\circ\text{C}$  untersucht, wobei um die Nadelachse gedreht wurde. Die auf diese Weise gewonnenen Oszillations- und Schichtaufnahmen zeigten das typische Bild für einen um die  $a$ -Achse gedrehten Kristall der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Sie ermöglichten ausserdem die Beurteilung der Kristallqualität und die Ermittlung der ungefähren Elementarzellenabmessungen. Letztere wurden anschliessend auf einem Vierkreisdiffraktometer anhand von 16 Reflexen im Bereich  $18 < 2\theta < 24$  bei  $T = -20^\circ\text{C}$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können Tab. 3 entnommen werden. Während der anschliessenden Messdatenerfassung färbte sich der Kristall zwar oberflächlich schwarz, die Intensitäten dreier im Stundenrhythmus überprüfter Standardreflexe nahmen jedoch insgesamt nur um jeweils 5% ab. Eine entsprechende Korrektur der gemessenen Intensitäten

Tabelle 4

Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BiCl}_2$

Atom	$x$	$y$	$z$	$B (\text{\AA}^2)^a$
Bi	0.1992(2)	0.08102(7)	0.3805(1)	2.26(4)
Cl(1)	0.3302(9)	-0.0829(5)	0.3443(9)	3.1(1)
Cl(2)	-0.182(1)	0.0079(5)	0.2831(9)	3.1(1)
C(11) <sup>b</sup>	0.162(5)	0.111(4)	0.086(5)	4.5(5)
C(12) <sup>b</sup>	0.369(5)	0.158(4)	0.176(5)	4.0(5)
C(13) <sup>b</sup>	0.348(5)	0.245(4)	0.255(5)	2.6(5)
C(14) <sup>b</sup>	0.118(5)	0.263(4)	0.214(5)	3.3(5)
C(15) <sup>b</sup>	0.019(5)	0.186(4)	0.104(5)	3.5(5)
C(21) <sup>b</sup>	0.080(5)	0.144(3)	0.081(5)	3.4(5)
C(22) <sup>b</sup>	0.287(5)	0.123(3)	0.123(5)	2.2(5)
C(23) <sup>b</sup>	0.421(5)	0.197(4)	0.232(5)	3.6(5)
C(24) <sup>b</sup>	0.268(5)	0.260(4)	0.250(5)	3.2(5)
C(25) <sup>b</sup>	0.053(6)	0.227(4)	0.152(5)	4.4(5)

<sup>a</sup> Nach [18] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tab. 5 berechnet. <sup>b</sup> Besetzungsfaktor 0.5.

Tabelle 5

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren<sup>a</sup> für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BiCl}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi	0.0319(6)	0.0312(5)	0.0281(5)	0.0014(9)	0.0142(4)	-0.0003(8)
Cl(1)	0.036(3)	0.038(3)	0.042(3)	-0.005(4)	0.008(3)	-0.003(3)
Cl(2)	0.028(3)	0.056(4)	0.032(4)	-0.000(3)	0.009(3)	-0.001(3)
C(11)	0.053(6)	0.074(6)	0.050(6)	-0.009(6)	0.029(6)	0.013(6)
C(12)	0.043(6)	0.050(6)	0.055(6)	0.035(6)	0.016(6)	-0.002(6)
C(13)	0.026(6)	0.037(6)	0.033(6)	0.015(6)	0.008(6)	-0.010(6)
C(14)	0.046(6)	0.052(6)	0.037(6)	0.006(6)	0.026(6)	-0.014(6)
C(15)	0.051(6)	0.042(6)	0.042(6)	0.004(6)	0.015(6)	0.006(6)
C(21)	0.052(6)	0.036(6)	0.023(6)	0.004(6)	-0.010(6)	-0.003(6)
C(22)	0.037(6)	0.025(6)	0.028(6)	0.005(6)	0.016(6)	0.006(6)
C(23)	0.059(6)	0.042(6)	0.037(6)	-0.004(6)	0.020(6)	0.009(6)
C(24)	0.075(6)	0.029(6)	0.028(6)	-0.014(6)	0.030(6)	-0.001(6)
C(25)	0.066(6)	0.049(6)	0.038(6)	0.018(6)	0.005(6)	0.005(6)

<sup>a</sup> Definiert als  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hKa^*b^*)]$

wurde vorgenommen. Bei der Strukturlösung (Schweratommethode, Harkersymmetrien) und bei der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren traten zunächst keine Probleme auf. Der Versuch, Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors zu verfeinern, ergab dann jedoch kein sinnvolles Ergebnis für die Atome des Cp-Rings. Die Bindungslängen variierten zwischen 116 und 152 pm und die thermischen Ellipsoide besaßen unsinnige Grössen und Ausrichtungen. Eine  $\Delta F$ -Synthese, die nur mit der Phaseninformation des  $\text{BiCl}_2$ -Fragmentes und einer Begrenzung des Datensatzes auf Reflexe mit  $2\theta < 15^\circ$  erfolgte, führte schliesslich zu einem Strukturmodell mit fehlgeordnetem Cyclopentadienylring, das sich in der Raumgruppe  $P2_1/c$  sinnvoll verfeinern liess. In den maximalen translationengleichen Untergruppen  $P2_1$  oder  $Pc$ , die eine Behandlung als geordnete Struktur im Prinzip zulassen, gelang die Verfeinerung nicht. Abschliessend haben wir noch einmal die Wahl der Elementarzelle über Filmaufnahmen bei langer Belichtungszeit überprüft. Dabei wurden keine Überstrukturreflexe gefunden, die die Wahl einer grösseren Elementarzelle erforderlich gemacht hätten. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 4 und Tab. 5 zusammengefasst.

### Dank

Der Autor dankt Frau B. Grossmann für ihre Hilfe bei der Präparation des  $\text{CpBi}_2\text{Cl}_5$ , Herrn Prof. Dr. M. Veith für Diffraktometermesszeit.

### Literatur

- 1 W. Frank, Z. Anorg. Allg. Chem., zur Publikation angenommen.
- 2 W. Frank, J. Weber und E. Fuchs, Angew. Chem., 99 (1987) 68; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 74.
- 3 E.O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber., 93 (1960) 1417.
- 4 M. Birkhahn, P. Krommes, W. Massa und J. Lorberth, J. Organomet. Chem., 208 (1981) 161.
- 5 P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, Chem. Ber., 108 (1975) 2439.
- 6 M. Elder und B.R. Penfold, Inorg. Chem., 5 (1966) 1197.
- 7 U. Müller, Acta Crystallogr., B, 37 (1981) 532.
- 8 N.T. Anh, M. Elian und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 110.
- 9 P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger und H.-J. Kraus, Angew. Chem., 95 (1983) 244.
- 10 A. Haaland, J. Hougen, S. Samdal und J. Tremmel, Acta Chem. Scand. A, 42 (1988) 409.
- 11 S.C. Nyburg, G.A. Ozin und J.T. Szymanski, Acta Crystallogr. B, 27 (1971) 2298.
- 12 J.R. Caldwell und H.V. Moyer, Ind. Eng., Chem., Anal. Ed., 7 (1935) 38.
- 13 K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn und K. Hafner, Chem. Ber., 89 (1956) 434.
- 14 M. Veith und W. Frank, Chem. Rev., 88 (1988) 81.
- 15 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch, Birmingham, 1974.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 17 J.K. Johnson, ORTEP-II, Rep. ORNL-3794, revised version, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1971.
- 18 W.C. Hamilton, Acta Crystallogr., 12 (1959) 609.
- 19 I.D. Brown und D. Altermatt, Acta Crystallogr. B, 41 (1985) 244.