

Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{iPr}_2\text{O}$  (1). Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Co(1)-Co(2) 2.489(1), Co(1)-Co(3) 2.472(1), Co(2)-Co(3) 2.462(1); Mittelwert Co-C(terminal) 1.800; Mittelwert C-O(terminal) 1.123; Mittelwert Co-C(verbrückend) 1.956; C(1-2)-O(1-2) 1.137(8); C(1-3)-O(1-3) 1.146(7); C(2-3)-O(2-3) 1.164(7); Mittelwert Co-C(1-2-3) 2.013; C(1-2-3)-O(1-2-3) 1.190(7).

Die drei Cobaltatome bilden ein fast reguläres Dreieck, die Basis eines Tetraeders, an dessen Spitze sich das dreifach verbrückende Kohlenstoffatom C(1-2-3) befindet. Die interatomaren Abstände und Winkel des  $\text{Co}_3\text{C}$ -Clusters sind ähnlich entsprechenden Werten bei anderen Clusterverbindungen des Oxymethylidin-Typs<sup>[7]</sup>.

In Übereinstimmung mit der Röntgen-Strukturanalyse, die kantenverbrückende CO-Gruppen nachweist, zeigt das IR-Spektrum von (1) in Nujol-Suspension starke Absorptions bei  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Das ist im Widerspruch mit einer schwachen Carbonylabsorption, die in Ether-Lösung bei  $1865 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird<sup>[5]</sup>. Wir folgern daraus, daß lösungsmittelabhängige Gleichgewichte existieren zwischen geringen Anteilen von Clustern mit kantenverbrückenden CO-Gruppen und einem Cluster, der nur endständige CO-Gruppen aufweist.

Durch Zugabe von Tetrahydrofuran (1-3 Vol.-%) zu einer  $n\text{Bu}_2\text{O}$ -Lösung von (1) wird vor Beginn der Zersetzung<sup>[5]</sup> die Intensität der Absorption bei  $1865 \text{ cm}^{-1}$  beträchtlich verringert und das Spektrum im Frequenzbereich der dreifach verbrückenden Carbonylgruppen bei ungefähr  $1580 \text{ cm}^{-1}$  modifiziert, während im Bereich der terminalen Carbonylgruppen um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  keine wesentliche Änderung stattfindet. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich die Acidität von  $\text{Li}^+$  durch Koordination an das basischere Tetrahydrofuran verringert. Im festen Zustand ist die Acidität von  $\text{Li}^+$  viel höher, wodurch die Umwandlung der Struktur in die Form mit kantenverbrückenden Carbonylgruppen gefördert wird. Unsere Untersuchungen zeigen, daß in einem anionischen Carbonylmetallcluster drastische Strukturänderungen durch kleine Änderungen der Säure-Base-Eigenschaften des Systems hervorgerufen werden können.

## Experimentelles

1.3 g analysenreines  $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  werden in 20 ml Diisopropylether gelöst, die Lösung wird unter verminderter Druck auf ungefähr 5 ml eingeengt. Nach Zugabe von 100 ml *n*-Hexan und Filtration scheiden sich langsam 0.5 g  $\text{LiCo}_3(\text{CO})_{10} \cdot \text{iPr}_2\text{O}$  als schwarze Kristalle ab. Alle Operationen müssen unter gereinigtem Argon ausgeführt werden.

Eingegangen am 15. Oktober 1979 [Z 462]

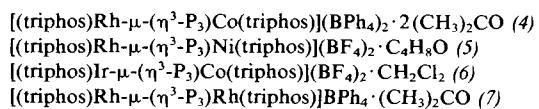
- [1] W. F. Edgell, J. Lyford, A. Barbetta, C. I. Jose, J. Am. Chem. Soc. 93, 6403 (1971); W. F. Edgell, J. Lyford, ibid. 93, 64 (1971); M. Y. Daresbourg, D. J. Daresbourg, D. Burns, D. A. Drew, ibid. 98, 3127 (1976).
- [2] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanazzi, Inorg. Chem. 17, 3002 (1978); H. B. Chin, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 98, 2434 (1976).
- [3] a) J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 99, 2515 (1977); b) M. Daresbourg, H. Barros, C. Borman, ibid. 99, 1647 (1977).
- [4] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Bricker, W. R. Pretzer, Chem. Rev. 79, 91 (1979); P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. 14, 98 (1976).
- [5] G. Fachinetti, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 396.
- [6] Monoklin,  $P_2/c$ ,  $a = 11.322(2)$ ,  $b = 11.943(3)$ ,  $c = 16.557(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.72(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.68 \text{ g/cm}^3$ ; Einkristalldiffraktometer CAD 4, Mo $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Intensitätsmessung bis  $2\theta = 50^\circ$  (halbe Kugel, 8511 Reflexe). Mitterung über die äquivalenten Reflexe ergab 3026 beobachtete, symmetrieeunabhängige Intensitätswerte, 15 Reflexe wurden wegen asymmetrischen Untergrunds ausgeschieden; Programmsystem zur Strukturbestimmung SHELX-76, Verfeinerung bis  $R = 0.0758$  ( $R_w = 0.0487$ ,  $w = 0.058/\sigma^2(F) + 0.002 F^2$ ).
- [7] B. Stutte, V. Bätzsel, R. Boese, G. Schmid, Chem. Ber. 111, 1603 (1978); V. Bätzsel, Z. Naturforsch. B 31, 342 (1976); V. Bätzsel, U. Müller, R. Allmann, J. Organomet. Chem. 102, 109 (1975); G. Schmid, V. Bätzsel, B. Stutte, ibid. 113, 67 (1976); F. Klanberg, W. B. Asken, L. J. Guggenberger, Inorg. Chem. 7, 2265 (1968).

## Tripeldecker-Komplexe von 4d- und 5d-Metallen mit *cyclo*-Triphosphor als $\mu,\eta^3$ -Ligand: Struktur und magnetische Eigenschaften

Von Claudio Bianchini, Massimo Di Vaira, Andrea Meli und Luigi Sacconi<sup>(\*)</sup>

Nach der Synthese ein- und zweikerniger Komplexe von 3d-Metallen mit dem Liganden *cyclo*-Triphosphor ( $\eta^3\text{-P}_3$ )<sup>[1]</sup> versuchten wir jetzt auch entsprechende Verbindungen der 4d- und 5d-Metalle herzustellen.

Durch Umsetzung von weißem Phosphor ( $\text{P}_4$ ) mit  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$  (1) oder  $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$  in Gegenwart von 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) erhielten wir zunächst die einkernigen Komplexe  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3\text{-P}_3)]$  mit  $\text{M} = \text{Rh}$  (2) bzw.  $\text{M} = \text{Ir}$  (3)<sup>[2]</sup>. Diese Verbindungen reagieren mit (1) oder Cobalt(II)- sowie Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von triphos (und wo erforderlich auch von  $\text{NaBPh}_4$ ) weiter zu den zweikernigen Komplexen



deren Kationen eine Tripeldecker-Struktur besitzen, wobei sich *cyclo*-Triphosphor als brückenbildender *trihapto*-Ligand in der Mitte befindet. Die Salze (4), (5) und (6) sind 1:2-Elektrolyte, das homonucleare (7) ist ein 1:1-Elektrolyt. Alle sind im festen Zustand luftbeständig, in Lösung jedoch instabil. Die Verbindungen (4) und (6) sind paramagnetisch, ihr

[\*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Bianchini, Dr. M. Di Vaira, Dr. A. Meli  
Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università, Laboratorio  
CNR  
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

magnetisches Moment entspricht einem Dublett-Grundzustand. (7) erweist sich bei Raumtemperatur als nahezu diamagnetisch, das magnetische Moment von (5) hängt geringfügig von der Natur des Gegenanions und von der Solvatisierung im Kristallgitter ab und beträgt 1.3–1.6  $\mu_B$  bei Raumtemperatur, ca. 0.7  $\mu_B$  bei 100 K.

Die magnetischen Eigenschaften von (5) und (7) unterscheiden sich beträchtlich von denen der früher beschriebenen Komplexe mit 32 Valenzelektronen, deren magnetisches Moment zwei ungepaarten Elektronen entspricht<sup>[1]</sup>. Dies lässt sich auf verschiedene Strukturen<sup>[3]</sup> zurückführen: Die  $\eta^3\text{-P}_3$ -Brücke ist bei (5) nicht in der Verbindungsleitung zwischen den beiden Metallatomen zentriert (vgl. Abb. 1), wie das bei (4)

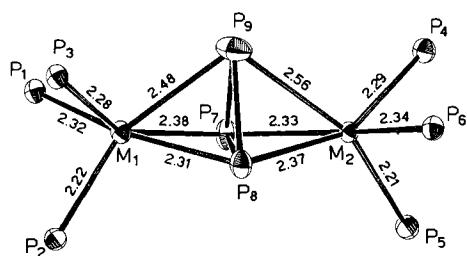


Abb. 1. Struktur des Dikations von (5). Bindungslängen im  $\eta^3\text{-P}_3$ -Liganden des Tripeldecker-Komplexes: P7–P8 2.31, P7,8–P9 2.1 Å. Besetzungswahrscheinlichkeit 50% Rh und 50% Ni (oder 50% Co beim Komplex (4)) für jedes der beiden Koordinationszentren M1 und M2. – Bindungslängen für (4): M—Pn 2.21–2.22 ( $n=1\text{--}6$ ), 2.29–2.32 ( $n=7\text{--}9$ ); Pn—Pm 2.19–2.20 ( $n=7,8$ ;  $m=8,9$ ).

sowie den anderen zuvor untersuchten Komplexen der Fall ist (angenähert  $C_3$ -Symmetrie)<sup>[1]</sup>. Als Konsequenz dieser Störung wird die Entartung des höchsten besetzten 6e-Orbitals<sup>[1]</sup> aufgehoben und statt einem Triplett- ein Singulett-Grundzustand favorisiert. Der permanente Paramagnetismus der Verbindung (5) sollte einen temperaturunabhängigen Anteil (TIP) haben, allerdings könnte er zum Teil auch von der partiellen Besetzung des höheren Triplet-Zustandes herrühren.

gen Anteil (TIP) haben, allerdings könnte er zum Teil auch von der partiellen Besetzung des höheren Triplet-Zustandes herrühren.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (4): Eine Lösung von 410 mg (0.5 mmol) (2) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$  zu einem Gemisch von 170 mg (0.5 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 15 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 320 mg (0.5 mmol) triphos in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach Zugabe von 350 mg (1.0 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  in 10 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und Einengen der Lösung bilden sich braune Kristalle, die aus Aceton/Ethanol umkristallisiert werden; Ausbeute 80%.

(5): Analoges Verfahren, ausgehend von 410 mg (2) in 80 ml Tetrahydrofuran (THF), 170 mg  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 30 ml Ethanol und 320 mg triphos in 10 ml THF. Dunkelrote Kristalle; Ausbeute 60%.

(6): Analog (4), statt Edukt (2) jedoch 450 mg (3). Rotbraune Kristalle, aus Dichlormethan/Ethanol; Ausbeute 80%.

(7): Analog (4), statt des Co-Salzes jedoch 0.3 mmol  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  oder (1); 0.6 mmol triphos, 0.5 mmol  $\text{NaBPh}_4$  in 30 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Orangerote Kristalle; Ausbeute 70%.

Eingegangen am 20. November 1979 [Z 463]

[1] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. 101, 1757 (1979); zit. Lit.

[2] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta 37, L 543 (1979).

[3] Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100. Kristalldaten von: (4):  $a=17.55(1)$ ,  $b=15.90(1)$ ,  $c=13.81(1)$  Å,  $\alpha=111.5(1)$ ,  $\beta=91.1(1)$ ,  $\gamma=115.4(1)^\circ$ , triklin, Raumgruppe P1,  $Z=1$ ; von (5):  $a=20.02(1)$ ,  $b=15.72(1)$ ,  $c=16.33(1)$  Å,  $\alpha=126.6(1)$ ,  $\beta=91.0(1)$ ,  $\gamma=93.5(1)^\circ$ , triklin, Raumgruppe P1,  $Z=2$ . Strukturbestimmung mit 3760 bzw. 4440 beobachteten Reflexen ( $I \geq 3\sigma(I)$ );  $R=0.079$  für (4) und 0.065 für (5) [ $\text{Rh}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{P}, \text{F}$  anisotrop, Ph als starre Gruppen].

## NEUE BÜCHER

**Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry.** Von J. R. Blackborow und D. Young. Springer-Verlag, Berlin 1979. XIII, 202 S., geb. DM 98.00.

Das Studium der Reaktionen von Metallatomen mit potentiellen Ligandenmolekülen beschäftigt einen großen Interessentenkreis, wobei die Fragestellungen von der Matrix-isolationsspektroskopie über die Synthese neuer Moleküle bis zu Katalysemechanismen reichen. Während bisher in den Monographien zu dieser Thematik versucht wurde, gewissermaßen allen etwas zu bieten, ist der vorliegende Band besonders an den präparativ arbeitenden Organometallchemiker gerichtet. Nach einem kurzen Portrait der Metallatom-Ligand-Cokondensation (Kapitel 1) werden in Kapitel 2 praktische Aspekte behandelt und die unterschiedlichen Methoden der Metallverdampfung sowie der Metall-Ligand-Vereinigung im Reaktor vorgestellt. Dieses Kapitel gibt dem Neuling auf diesem Gebiet sicher genügend Informationen für den Aufbau einer eigenen Cokondensationsanlage.

Der Erfolg einer Cokondensationssynthese hängt entscheidend davon ab, ob es gelingt, die Tendenz von Metallatomen zur Bildung von Clustern oder makroskopischen Metallpartikeln zu überlisten. Der Konkurrenz zwischen Metallatomaggregation und Metall-Ligand-Koordination wird daher ein

eigenes Kapitel gewidmet. Eigentlicher Kern des Buches ist die Besprechung der Ergebnisse von Cokondensationsexperimenten, gegliedert nach der Natur der Liganden (Kapitel 4). Neben Synthesen werden auch zahlreiche Beispiele für katalytisch wirksame Systeme vorgestellt. Präparative Einzelheiten sowie Spekulationen stehen hier gelegentlich zu stark im Vordergrund. Die Literatur ist im wesentlichen bis 1977 erfaßt (594 Zitate); durch einen Anhang über wichtige Arbeiten der Jahre 1978 und teilweise 1979 wird das Buch aktualisiert. Die damit verbundene Eile mag zum Teil dafür verantwortlich sein, daß die Zahl der Druckfehler recht hoch ist. Dies beginnt bereits bei der Überschrift auf Seite 1 und wird gravierender bei Literaturzitaten, wenn diese entweder ungenau sind (Ref. 94, S. 80: Über  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  berichtete Herberhold bereits 1972), falsch sind (Ref. 18 und 116, S. 155) oder gar nicht mehr in der Literaturliste erscheinen (Ref. 393, 394, 395 auf S. 151/152). Die Literatur zu den einzelnen Kapiteln ist weder alphabetisch noch in der Reihenfolge des Erscheinens im Text geordnet. Ferner fehlt ein Autorenregister, so daß der Zugriff zu dem im Buch enthaltenen Material und das Wiederauffinden erschwert werden. Lästig für den Leser ist auch die Praxis, in Reaktionsschemata manche Edukte sowie die Reaktionsbedingungen in die Legende zu