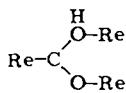
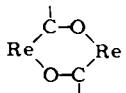


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 2 im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Carbonylgruppen sind schematisch dargestellt, die angegebenen Bindungslängen Mittelwerte für jeweils äquivalente Bindungen. Raumgruppe  $P\bar{2}_1/c$ ,  $a = 1402.3(6)$ ,  $b = 1121.8(4)$ ,  $c = 1954.2(5)$  pm,  $\beta = 92.83(3)$ °,  $\rho_{\text{theor}} = 2.89$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 2.87 (\pm 0.05)$  g·cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ; 4392 Reflexe ( $I > 1.5\sigma(I)$ ), 215 Parameter (Messung: Syntex P3, Lösung: Shel XTL),  $R_1 = 0.084$ .

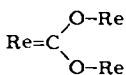
Ein dreikerniger Komplex  $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{COOH}$  mit dem Strukturelement



wurde vor kurzem isoliert<sup>[4]</sup>. Wie bei dieser Verbindung befinden sich in 2 die Atome der Einheit  $\text{ReCO}_2$  in einer Ebene. Selbst der gesamte Sechsring



ist nahezu planar. Die CO-Abstände der  $\text{CO}_2$ -Gruppe entsprechen denen im Carboxylat-Anion, die Re—C-Bindung ist nahezu eine  $\sigma$ -Einfachbindung, so daß 2 am besten als Metallacarboxylat aufgefaßt werden kann. Einer Carben-Struktur



kommt nur geringes Gewicht zu. In den  $\text{Re}(\text{CO})_4$ - und  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten ist eine Verkürzung der Re—C-Bindung und Verlängerung der C—O-Bindung durch den Einfluß *trans*-ständiger Donoratome der  $\text{CO}_2$ -Gruppe deutlich zu erkennen.

2 ist als Beispiel für eine neuartige Koordination von Kohlendioxid in  $\text{CO}_2$ -Komplexen<sup>[5]</sup> von Interesse. Mit dem Liganden  $\text{CS}_2$ , für den mehrere Koordinationsarten

bekannt sind<sup>[6]</sup>, wurde eine kovalente Verbrückung von drei Metallatomen unseres Wissens bisher nicht beobachtet.

Die Bindung zwischen einer Carbonylrheniumgruppe und Sauerstoff-Donoren ist offensichtlich sehr stabil. So konnten wir durch Umsetzung von  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  mit Formiat, Oxalat, Quadratat, Nitrit oder Nitrat die sehr stabilen Komplexe  $(\text{OC})_5\text{ReOCHO}$ ,  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{O}_2\text{CCO}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{OC})_5\text{ReONO}$  und  $(\text{OC})_5\text{ReNO}_2$  (als Isomerengemisch) bzw.  $(\text{OC})_5\text{ReONO}_2$  erhalten.

Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 147]

- [1] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 81; ein analoger  $(\text{OC})_5\text{ReFAsF}_5$ -Komplex wurde schon früher beschrieben: R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640.
- [2] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 204 (1932) 145; T. Kruck, M. Höfler, M. Noack, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1153.
- [3] M. Herberhold, G. Süss, J. Ellermann, H. Gäbelein, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2931.
- [4] B. K. Balbach, F. Helius, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 470.
- [5] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7405.
- [6] Vgl. z. B. W. P. Fehlhammer, A. Mayr, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 91 (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 626; W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L151.

### Strukturbestimmung von gasförmigem Titanris(tetrahydridoborat) durch Elektronenbeugung\*\*

Von C. John Dain, Anthony J. Downs\* und David W. H. Rankin

Die Tetrahydridoboratgruppe zeichnet sich durch bemerkenswert vielfältige Verknüpfung mit Metallzentren aus; so kann sie als drei-<sup>[1a]</sup>, zwei-<sup>[1a]</sup> und sogar einzähniger<sup>[1b]</sup> Wasserstoffbrücken-bildender Ligand fungieren. Bis jetzt war lediglich die Struktur eines gasförmigen Moleküls mit dreizähnigem  $\text{BH}_4$ -Liganden –  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  – mit direkten Methoden bestimmt worden<sup>[1c]</sup>. Wir haben nun die Struktur von gasförmigem  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  durch Elektronenbeugungsanalyse ermittelt.

Zur Herstellung von  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  wurde gasförmiges  $\text{TiBr}_4$  langsam bei Raumtemperatur durch gepulvertes, frisch umkristallisiertes  $\text{LiBH}_4$  geleitet. Die gasförmigen Produkte wurden abgepumpt und bei 77 K kondensiert. Fraktionierung im Vakuum ergab  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ , dessen Reinheit durch Methanolyse sowie IR-<sup>[2a]</sup> und UV-PE-Spektrum<sup>[2b]</sup> des Dampfes bestätigt wurde; ältere Verfahren<sup>[3]</sup> hatten unreine Produkte ergeben. So erhaltenes  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  ist ein grüner Feststoff, den Spuren Sauerstoff oder Wasser äußerst leicht angreifen. Sein Dampfdruck bei Raumtemperatur beträgt größtenteils 1 Torr.

Die Beugungsaufnahmen von gasförmigem  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  wurden bei Raumtemperatur mit dem Edinburgh/Cornell-Gasdiffraktometer<sup>[4]</sup> im Bereich  $22-140 \text{ nm}^{-1}$  (Streuvariable  $s$ ) gemessen. Da IR- und UV-PE-Spektrum des Dampfes die charakteristischen Muster für dreizähnige Tetrahydridoborat-Liganden zeigten<sup>[2a-c]</sup>, gingen wir bei der Analyse des Diagramms von einem Modell des Typs

[\*] Dr. A. J. Downs, C. J. Dain

Department of Inorganic Chemistry, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (England)

Dr. D. W. H. Rankin

Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch Forschungsmittel und ein Stipendium (C. J. D.) unterstützt.

$Ti[(\mu-H)_3BH_3]$  mit fünf unabhängigen geometrischen Parametern und fünf Schwingungsamplituden aus. Datenreduktion<sup>[4b]</sup> und Kleinste-Quadrat-Verfeinerung<sup>[5a]</sup> wurden konventionell durchgeführt ( $R_G = 0.051$ ,  $R_D = 0.037$ ).

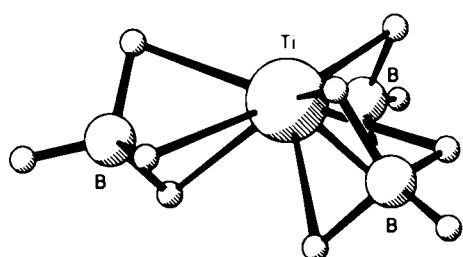


Fig. 1. Molekülstruktur von gasförmigem  $Ti(BH_4)_3$ . Die Abstände entsprechen  $r_a$ . Als sechster Parameter ist der halbvertikale Winkel zwischen den Ti—B-Bindungen und der  $C_3$ -Achse angegeben.

Parameter	Bindungsänge [pm] Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	Amplitude [pm]
$r(Ti—B)$	221.8(1.5)	9.8(1.2)
$r(Ti—H_n)$	206.7(1.7)	8.5(2.0)
$r(B—H_b)$	123.0(0.8)	4.5(1.9)
$r(B—H_i)$	110.7(2.1)	4.5 gekoppelt mit $\alpha(B—H_b)$
$r(B \cdots B)$	375.8(1.5)	9.1 (1.4)
Winkel	78.0(1.6)	

Die Struktur von gasförmigem  $Ti(BH_4)_3$  (Fig. 1) zeichnet sich vor allen durch zweierlei aus: 1. die dreizähnigen  $BH_4$ -Gruppen, die zu neunfach koordiniertem Titan führen, 2. die Nichtplanarität des  $TiB_3$ -Skeletts. Die Ti—B-Einheiten weichen etwa  $12^\circ$  von der planaren Anordnung ab; die BTiB-Winkel betragen  $115.8(0.7)^\circ$ . Andere Struktureigenschaften ähneln denen von  $Zr(BH_4)_4$ <sup>[1c]</sup>. 3. Obwohl die Nichtplanarität ein Artefakt sein könnte, haben wir Grund zur Annahme, daß es sich um eine authentische Eigenschaft der Gleichgewichtsgeometrie von  $Ti(BH_4)_3$  handelt. Der Vergleich mit  $Al(BH_4)_3$  liegt nahe. Diese Verbindung enthält nach dem Elektronenbeugungsdiagramm zweizähnige  $BH_4$ -Gruppen und ein *planares*  $AlB_3$ -Skelett<sup>[5b]</sup>. Wenn nicht die Schwingungseigenschaften von  $Al(BH_4)_3$  und  $Ti(BH_4)_3$  sehr verschieden sein sollten, bieten die Elektronenbeugungsdiagramme kaum eine Alternative zur Folgerung, daß sich die Geometrien des  $AlB_3$ - und  $TiB_3$ -Skeletts unterscheiden. Zum gleichen Schluß führt eine Analyse des IR- und Raman-Spektrums von  $Ti(BH_4)_3$  in einer Edelgasmatrix bei 15 K oder in Trichlormethan-Lösung bei ca. 250 K<sup>[2a]</sup>. Somit scheint das  $TiB_3$ -Gerüst nicht  $D_{3h}^+$ , sondern  $C_{3v}$ -Symmetrie zu haben. Ob die flache  $TiB_3$ -Pyramide das einsame Elektron stabilisiert, indem es in einem MO untergebracht wird, das durch Mischen von  $3d_{z^2}$ - und  $4p_z$ -AOs entsteht, ist noch spekulativ; andererseits lassen EHMO-Rechnungen nichts anders als ein *planares*  $TiB_3$ -Skelett erwarten<sup>[2d]</sup>.

Eingegangen am 3. Dezember 1980 [Z 154]

- [1] a) B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.* 11 (1970) 99; T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* 77 (1977) 263; b) C. Katal, P. Grutsch, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3558; c) V. Plato, K. Hedberg, *ibid.* 10 (1971) 590.
- [2] a) C. J. Dain, A. J. Downs, unveröffentlicht; b) A. J. Downs, R. G. Egddell, A. F. Orchard, P. D. P. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1755; C. J. Dain, A. J. Downs, R. G. Egddell, P. D. P. Thomas, unveröffentlicht; c) T. J. Marks, W. J. Kennedy, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2540; d) D. Cox, C. J. Dain, A. J. Downs, D. M. P. Mingos, unveröffentlicht.
- [3] H. R. Hockstra, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2488; B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2456; K. Franz, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397 (1973) 247.

- [4] a) S. H. Bauer, K. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (Supplement B-II) (1962) 300; b) C. M. Huntley, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 954.
- [5] a) D. M. Bridges, G. C. Holywell, D. W. H. Rankin, J. M. Freeman, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) 87; b) A. Almenningen, G. Gundersen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 328.

## ThI<sub>3</sub>, ein Janus unter den Verbindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen\*\*

Von Horst P. Beck\* und Cornelia Strobel

Im System Thorium-Iod sind die Verbindungen ThI<sub>2</sub><sup>[1a]</sup> und ThI<sub>4</sub><sup>[1b]</sup> eindeutig charakterisiert, ihre Strukturen sind bekannt. Für die Existenz von ThI<sub>3</sub> gab es bisher nur Hinweise aus thermoanalytischen Untersuchungen des Phasendiagramms<sup>[2]</sup>. Röntgen-Pulverdiagramme von Proben dieser Zusammensetzung konnten nicht interpretiert werden<sup>[2]</sup>. Wir berichten über die Herstellung und Einkristall-Strukturbestimmung von ThI<sub>3</sub>.

Ausgehend von ThI<sub>4</sub>, das direkt durch Vereinigung der Elemente in Duran-Ampullen bei 350 °C synthetisiert und mehrfach im Hochvakuum sublimiert wurde, konnten wir Proben von ThI<sub>3</sub> durch eine Symproportionierungsreaktion mit Th-Metall bei 680 °C in zugeschweißten Tantal-Ampullen erhalten. Bei dieser Umsetzung entstehen zwei verschiedene Formen des Produkts: Nach kürzeren Reaktionszeiten (2–3 Tage) wurden schwarzglänzende, dünne, zylindrische Stäbchen beobachtet [ $\alpha$ -ThI<sub>3</sub>], Raumgruppe B2/b oder Bb mit pseudorhomischer Metrik ( $a = 787.0$ ,  $b = 2699.1$ ,  $c = 3149.2$  pm,  $\gamma \approx 90^\circ$ ); bei niedrigen Beugungswinkeln ergab die Röntgenbeugung ein pseudohexagonales Reflexmuster]. Nach längerem Tempern (4–6 Wochen) bildeten sich kompakte, dunkle Kristalle mit schwach grünlichem bis messingfarbenem Glanz auf glatten Flächen [ $\beta$ -ThI<sub>3</sub>], Kristalldaten<sup>[3]</sup> siehe Tabelle 1]. Diese Modifikation von ThI<sub>3</sub> ist eine interessante Variante der „eindimensionalen Metalle“, die mit den vom TiI<sub>3</sub>-Typ<sup>[4]</sup> abgeleiteten Strukturen verglichen werden sollte<sup>[5]</sup>.

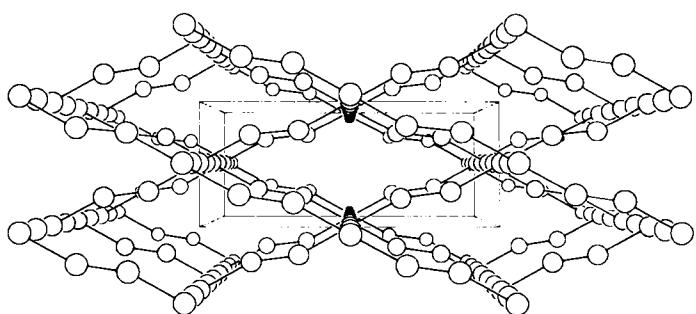


Fig. 1. Gerüst der Th-Atome in ThI<sub>3</sub> („ $\beta$ -Modifikation“); Blick längs [001].

Tabelle 1. Kristalldaten von ThI<sub>3</sub> („ $\beta$ -Modifikation“), Raumgruppe Cccm,  $a = 873.5(2)$ ,  $b = 2029.7(6)$ ,  $c = 1466.1(3)$  pm,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 6.26$  g/cm<sup>3</sup>.

Atom	Th(1)	Th(2)	Th(3)	I(1)	I(2)	I(3)	I(4)
Punktlage	4d	4b	8l	8k	16m	16m	8l
x	0	0	0.3270(3)	1/4	0.2894(4)	0.1133(4)	-0.0318(6)
y	1/2	1/2	0.1716(1)	1/4	0.4510(2)	0.3773(2)	0.1994(2)
z	0	1/4	0	0.1826(3)	0.1302(2)	0.3708(2)	0
$B(\text{\AA}^2)$	3.09	3.15	3.17	4.33	3.54	3.87	4.09

[\*] Prof. Dr. H. P. Beck, C. Strobel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.