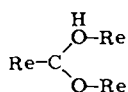
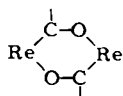


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 2 im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Carbonylgruppen sind schematisch dargestellt, die angegebenen Bindungslängen Mittelwerte für jeweils äquivalente Bindungen. Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1402.3(6)$, $b = 1121.8(4)$, $c = 1954.2(5)$ pm, $\beta = 92.83(3)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 2.89$, $\rho_{\text{exp}} = 2.87 (\pm 0.05)$ g·cm $^{-3}$, $Z = 4$; 4392 Reflexe ($I > 1.5\sigma(I)$), 215 Parameter (Messung: Syntex P3, Lösung: Shel XTL), $R_1 = 0.084$.

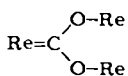
Ein dreikerniger Komplex $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{COOH}$ mit dem Strukturelement



wurde vor kurzem isoliert^[4]. Wie bei dieser Verbindung befinden sich in 2 die Atome der Einheit ReCO_2 in einer Ebene. Selbst der gesamte Sechsring



ist nahezu planar. Die CO-Abstände der CO_2 -Gruppe entsprechen denen im Carboxylat-Anion, die $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung ist nahezu eine σ -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 $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung und Verlängerung der $\text{C}-\text{O}$ -Bindung durch den Einfluß *trans*-ständiger Donoratome der CO_2 -Gruppe deutlich zu erkennen.

2 ist als Beispiel für eine neuartige Koordination von Kohlendioxid in CO_2 -Komplexen^[5] von Interesse. Mit dem Liganden CS_2 , für den mehrere Koordinationsarten

bekannt sind^[6], 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 $(\text{OC})_3\text{ReFBF}_3$ mit Formiat, Oxalat, Quadratat, Nitrit oder Nitrat die sehr stabilen Komplexe $(\text{OC})_3\text{ReOCHO}$, $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{O}_2\text{CCO}_2)\text{Re}(\text{CO})_5$, $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{C}_4\text{O}_4)\text{Re}(\text{CO})_5$, $(\text{OC})_3\text{ReONO}$ und $(\text{OC})_3\text{ReNO}_2$ (als Isomerengemisch) bzw. $(\text{OC})_3\text{ReONO}_2$ erhalten.

Eingegangen am 26. Januar 1982 [Z 147]

- [1] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 81; ein analoger $(\text{OC})_3\text{ReFAF}_3$ -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. Helus, 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) 151.

Strukturbestimmung von gasförmigem Titantris(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-^[1a], zwei-^[1a] und sogar einzähniger^[1b] Wasserstoffbrücken-bildender Ligand fungieren. Bis jetzt war lediglich die Struktur eines gasförmigen Moleküls mit dreizähnigem BH_4 -Liganden – $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ – mit direkten Methoden bestimmt worden^[1c]. 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 TiBr_4 langsam bei Raumtemperatur durch gepulvertes, frisch umkristallisiertes 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-^[2a] und UV-PE-Spektrum^[2b] des Dampfes bestätigt wurde; ältere Verfahren^[3] 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 größenordnungsmäßig 1 Torr.

Die Beugungsaufnahmen von gasförmigem $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ wurden bei Raumtemperatur mit dem Edinburgh/Cornell-Gasdiffraktometer^[4] im Bereich 22–140 nm $^{-1}$ (Streuvariable s) gemessen. Da IR- und UV-PE-Spektrum des Dampfes die charakteristischen Muster für dreizählige Tetrahydridoborat-Liganden zeigten^[2a-c], 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[(μ-H)₃BH₃]₃ mit fünf unabhängigen geometrischen Parametern und fünf Schwingungsamplituden aus. Datenreduktion^[4b] und Kleinste-Quadrate-Verfeinerung^[5a] wurden konventionell durchgeführt ($R_G = 0.051$, $R_D = 0.037$).

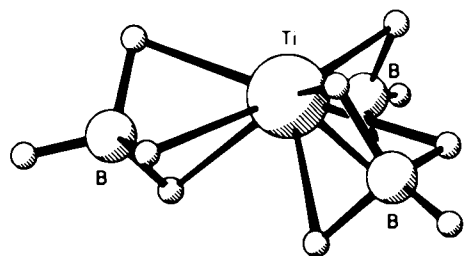


Fig. 1. Molekülstruktur von gasförmigem Ti(BH₄)₃. Die Abstände entsprechen r_s . Als sechster Parameter ist der halbvertikale Winkel zwischen den Ti—B-Bindungen und der C₃-Achse angegeben.

Parameter	Bindungslänge [pm] Bindungswinkel [°]	Amplitude [pm]
$r(\text{Ti—B})$	221.8(1.5)	9.8(1.2)
$r(\text{Ti—H}_s)$	206.7(1.7)	8.5(2.0)
$r(\text{B—H}_s)$	123.0(0.8)	4.5(1.9)
$r(\text{B—H}_i)$	110.7(2.1)	4.5 gekoppelt mit $u(\text{B—H}_s)$
$r(\text{B} \cdots \text{B})$	375.8(1.5)	9.1 (1.4)
Winkel	78.0(1.6)	

Die Struktur von gasförmigem Ti(BH₄)₃ (Fig. 1) zeichnet sich vor allen durch zweierlei aus: 1. die dreizähligen BH₄-Gruppen, die zu neunfach koordiniertem Titan führen, 2. die Nichtplanarität des TiB₃-Skeletts. Die Ti—B-Einheiten weichen etwa 12° von der planaren Anordnung ab; die BTiB-Winkel betragen 115.8(0.7)°. Andere Struktureigenschaften ähneln denen von Zr(BH₄)₃^[1c]. 3. Obwohl die Nichtplanarität ein Artefakt sein könnte, haben wir Grund zur Annahme, daß es sich um eine authentische Eigenschaft der Gleichgewichtsgeometrie von Ti(BH₄)₃ handelt. Der Vergleich mit Al(BH₄)₃ liegt nahe. Diese Verbindung enthält nach dem Elektronenbeugungsdiagramm zweizählige BH₄-Gruppen und ein *planares* AlB₃-Skelett^[5b]. Wenn nicht die Schwingungseigenschaften von Al(BH₄)₃ und Ti(BH₄)₃ sehr verschieden sein sollten, bieten die Elektronenbeugungsdiagramme kaum eine Alternative zur Folgerung, daß sich die Geometrien des AlB₃- und TiB₃-Skeletts unterscheiden. Zum gleichen Schluß führt eine Analyse des IR- und Raman-Spektrums von Ti(BH₄)₃ in einer Edelgasmatrix bei 15 K oder in Trichlorfluormethan-Lösung bei ca. 250 K^[2a]. Somit scheint das TiB₃-Gerüst nicht D_{3h}⁻, sondern C_{3v}-Symmetrie zu haben. Ob die flache TiB₃-Pyramide das einsame Elektron stabilisiert, indem es in einem MO untergebracht wird, das durch Mischen von 3d_z²- und 4p_z-AOs entsteht, ist noch spekulativ; andererseits lassen EHMO-Rechnungen nichts anders als ein planares TiB₃-Skelett erwarten^[2d].

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. Kutal, 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. Egdel, A. F. Orchard, P. D. P. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1755; C. J. Dain, A. J. Downs, R. G. Egdel, P. D. P. Thomas, unveröffentlicht; c) T. J. Marks, W. J. Kennelly, 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. Hoekstra, 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-11) (1962) 300; b) C. M. Huntley, G. S. Laurensen, 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.

ThI₃, ein Janus unter den Verbindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen**

Von Horst P. Beck* und Cornelia Strobel

Im System Thorium-Iod sind die Verbindungen ThI₂^[1a] und ThI₄^[1b] eindeutig charakterisiert, ihre Strukturen sind bekannt. Für die Existenz von ThI₃ gab es bisher nur Hinweise aus thermoanalytischen Untersuchungen des Phasendiagramms^[2]. Röntgen-Pulverdiagramme von Proben dieser Zusammensetzung konnten nicht interpretiert werden^[2]. Wir berichten über die Herstellung und Einkristall-Strukturbestimmung von ThI₃.

Ausgehend von ThI₄, das direkt durch Vereinigung der Elemente in Duran-Ampullen bei 350 °C synthetisiert und mehrfach im Hochvakuum sublimiert wurde, konnten wir Proben von ThI₃ 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 [„α-ThI₃“, Raumgruppe B2/b oder Bb mit pseudorhombischer 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 [„β-ThI₃“, Kristalldaten^[3] siehe Tabelle 1]. Diese Modifikation von ThI₃ ist eine interessante Variante der „eindimensionalen Metalle“, die mit den vom TiI₃-Typ^[4] abgeleiteten Strukturen verglichen werden sollte^[5].

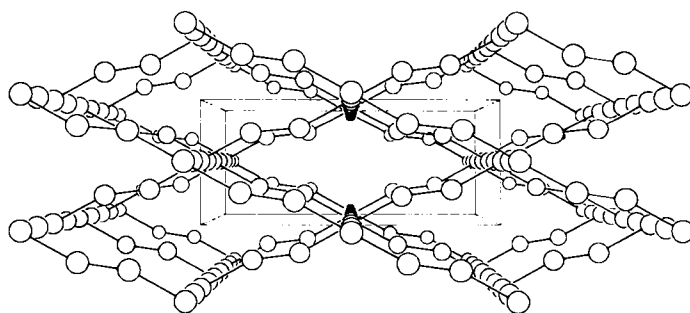


Fig. 1. Gerüst der Th-Atome in ThI₃ („β-Modifikation“); Blick längs [001].

Tabelle 1. Kristalldaten von ThI₃ („β-Modifikation“), Raumgruppe Cccm, $a = 873.5(2)$, $b = 2029.7(6)$, $c = 1466.1(3)$ pm, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber}} = 6.26$ g/cm³.

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.