

Das Spektrum von **5** (in Dimethylformamid) weist bei 360 nm eine charakteristische Bande auf. Im Spektrum von **8** findet man eine charakteristische Bande bei 345 nm, die zur Identifizierung geeignet ist.

Eingegangen am 11. November 1982,
in veränderter Fassung am 18. Januar 1983 [Z 200]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 323-346

- [1] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033.
 - [2] M. R. Antonio, B. A. Averill, I. Moura, J. J. G. Moura, W. H. Orme-Johnson, B.-K. Teo, A. V. Xavier, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 6646.
 - [4] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496.
 - [5] G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, *XXI. Int. Conf. Coord. Chem., Toulouse 1980, Abstr.* 351.
 - [10] K. S. Hagen, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L17.
 - [11] Eine Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl})_3]$ wurde bereits auf anderem Wege hergestellt und anhand ihres Elektronenspektrums sowie Cyclovoltammogramms charakterisiert (R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 72 (1975) 2868). Aus einer Fußnote in [4] geht hervor, daß es sich bei dem Anion in dieser Verbindung und dem Anion 5 um Isomere handelt.
 - [15] I. Moura, B. H. Huynh, R. P. Hausinger, J. LeGall, A. V. Xavier, E. Münck, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 2493.

Eine neuartige Blei-Sauerstoff-Baugruppe: Pb_8O_4^8+

Von Hans-Lothar Keller*

Wie die Thalliumverbindung $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_3$, 1^[1] enthält auch tetragonal kristallisierendes $\text{Pb}_8\text{O}_4\text{Br}_{10}$ 2 in der Kristallstruktur eine auffällige und neuartige Pb_8O_4 -Gruppe (Fig. 1). Als „Kern“ dieser Baueinheit liegt ein Pb_4O_4 -Wür-

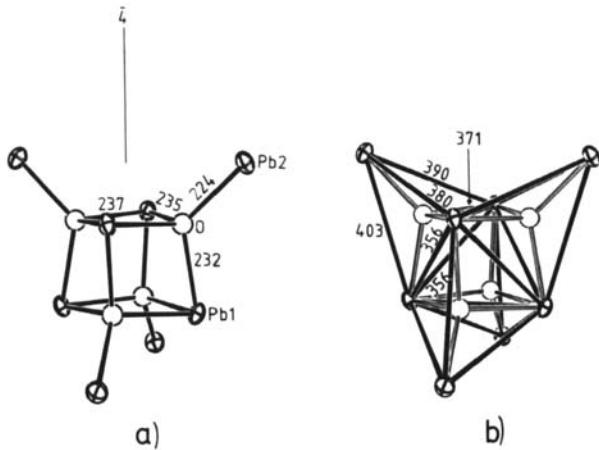


Fig. 1. Die Baugruppe Pb_8O_4 in $TlPb_8O_4Br_2$, 1 [1]: a) ohne und b) mit Hervorhebung der durch O-Atome zentrierten Pb_4 -Tetraeder (Abstände in pm).

fel mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$ vor und erinnert an „Cuban“-Einheiten in $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[7]}$ sowie $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6^{[8]}$. Im Unterschied hierzu ist jedoch bei 1 und 2 über jeder mit Sauerstoffatomen besetzten Würfellecke ein weiteres Bleiatom auf der verlängerten Würfeldiagonalen angeordnet. Die Sauerstoffatome sind somit tetraedrisch von Bleiatomen umgeben. Vier dieser OPb_4 -Tetraeder sind über jeweils drei Kanten miteinander verknüpft und bilden so die Pb_8O_4 -Einheit, die als isolierter mehrkerniger Metallkomplex^[9] bezeichnet werden kann.

[*] Dr. H.-L. Keller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, Haus N13a, D-2300 Kiel

Die Ladung der äußeren Pb^{2+} -Ionen wird durch Br^- kompensiert, wodurch die gesamte Pb_8O_4 -Gruppe eingehüllt wird (Fig. 2). Pro Elementarzelle liegen zwei dieser durch eine Bromidionenmatrix getrennten Blei-Sauerstoff-Einheiten vor.

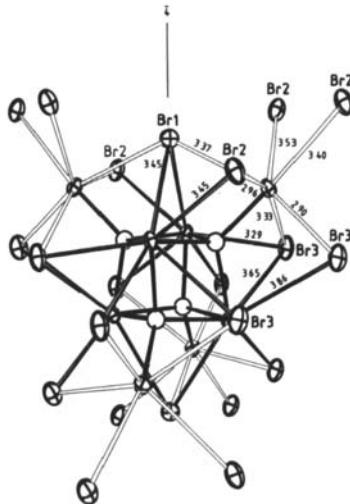


Fig. 2. Die Pb_8O_4 -Gruppe mit Bromidionenumgebung in $\text{TiPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ [1].

Parallel zu den in der Elementarzelle vorhandenen vierzähligen Drehachsen sind aus Bromatomen gebildete, nur wenig verzerrte tetragonale Prismen in 1 und 2 aufeinander gestapelt. In 1 ist jedes übernächste Prisma mit Thalliumatomen zentriert, die Prismen dazwischen bleiben frei und sind gegenüber den besetzten längs [001] elongiert (Fig. 3a); die Abstandsverhältnisse für Thallium entspre-

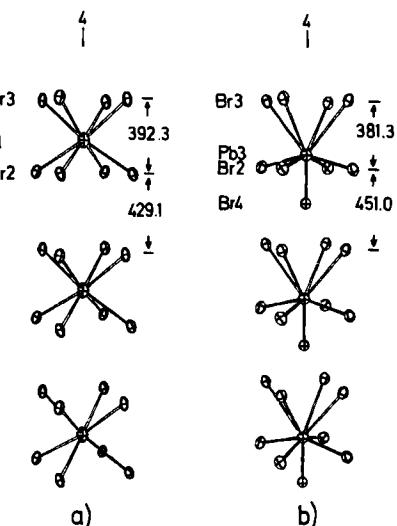


Fig. 3. Abfolge der aus Br^- gebildeten tetragonalen Prismen parallel [001] in a) $\text{TiPb}_3\text{O}_4\text{Br}_9$ und b) $\text{Pb}_9\text{O}_4\text{Br}_{10}$. Die fünf nächsten Br -Nachbarn von $\text{Pb}3$ sind durch ausgefüllte Verbindungslinien hervorgehoben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50365, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

chen denen in $TlBr^{[10]}$. In 2 sind die tetragonalen Prismen wesentlich stärker gestreckt bzw. gestaucht als in 1; in den gestreckten Prismen befinden sich hier Bromatome, in den gestauchten Nachbarprismen Bleiatome (Fig. 3b).

Letztere sind aus dem Zentrum in Richtung der quadratischen Grundfläche verschoben, was zu einem kurzen Pb-

Br-Abstand von 275.7 pm führt. In erster Näherung hat jedes dieser Pb^{2+} eine einseitig fünffache Umgebung von Br^- (Fig. 3b, ausgefüllte Verbindungslinien zu Br2 und Br4). Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Nachbarschaft könnte mit einem Effekt des einsamen Elektronenpaars (an Pb3) erklärt werden, wenn sich dieses in entgegengesetzter Richtung zum kurzen Pb-Br-Abstand ausdehnt. Für das betreffende Bleiatom resultiert, im Gegensatz zu den anderen, pseudotetraedrisch koordinierten Bleiatomen, in erster Nachbarschaft eine pseudooktaedrische Umgebung. Hier drängt sich ein Vergleich mit einer BiCl_3^- -Gruppe im Bismutsubchlorid $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ ^[11] auf.

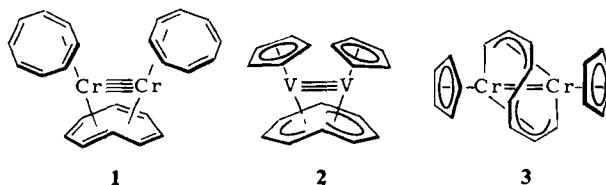
Eingegangen am 22. November 1982,
in veränderter Fassung am 31. Januar 1983 [Z 208]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 427-444

- [1] H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 191.
- [2] S. H. Hong, A. Olin, *Acta Chem. Scand. A* 28 (1974) 233.
- [3] H. G. von Schnerring, R. Nesper, H. Pelshenke, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 1551.
- [4] G. Bergerhoff, *Angew. Chem.* 76 (1964) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 686.
- [5] A. Smakula, J. Kalnajs, *Nuovo Cimento* 6, Suppl. No 1 (1957) 214.
- [6] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 979.

$\mu_2\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-Cyclooctatetraen})$ bis($\eta^5\text{-cyclopentadienylchrom}$): Ein „siamesischer Zwilling“ aus zwei halboffenen Sandwichkomplex-Einheiten**

Von Christoph Elschenbroich*, Jürgen Heck,
Werner Massa und Roland Schmidt

Für Zweikernkomplexe des Typs $[(\text{C}_m\text{H}_m)\text{M}]_2\text{C}_n\text{H}_n$, $m \leq n$, kommen zwei Strukturvarianten in Frage, bei denen die $(\text{C}_m\text{H}_m)\text{M}$ -Einheiten entweder an entgegengesetzter oder an derselben Seite eines verbrückenden C_nH_n -Liganzen koordiniert sind. Beispiele für die erste, antifasiale Variante mit $n=8$ sind die Komplexe $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ti}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\text{C}_8\text{H}_8$, deren brückenbildende C_8H_8 -Ringe allerdings nicht planar sind^[11]. Die zweite, synfaciale Variante ist in $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Cr}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ 1^[2a] sowie in dem von uns aus VCl_2 , NaC_5H_5 und $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ hergestellten Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ 2^[2b] realisiert. Eine Verbindung 3 mit der zu 2 analogen Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}]_2\text{C}_8\text{H}_8$ war auf anderem Wege $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr} + \text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8]$ schon früher synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert worden^[3a]. In 3 liegt überraschenderweise eine C_8 -Kette mit an die terminalen C-Atome σ -gebundenen Cr-Atomen vor.



[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dr. W. Massa, R. Schmidt
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

Dr. J. Heck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Durch Umsetzung^[4] von $\text{CrCl}_2 \cdot \text{THF}$ mit NaC_5H_5 und $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ erhielten wir jetzt Verbindung 4, die nach Elementaranalyse und Massenspektrum auch die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cr}_2$ hat, sich jedoch im Gegensatz zu 3 durch einfache NMR-Spektren auszeichnet [4 (D₈)Toluol, 27 °C]: $\delta(^1\text{H}) = 4.22$ (s, 10 H), 3.89 (s, 8 H); $\delta(^{13}\text{C}) = 74.53$, 86.55]. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß 4 eine zu 2 analogen Struktur hat und somit ein Isomer von 3 ist (Fig. 1)^[3b].

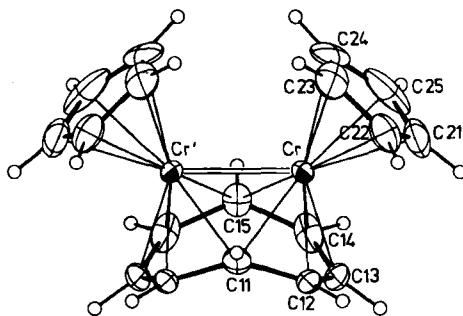
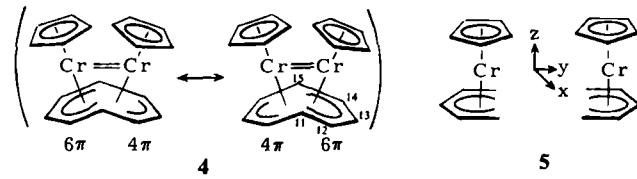


Fig. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Thermische Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Spiegelebene senkrecht zur Cr-Cr-Achse. Raumgruppe Pnma, $a = 1184.9(3)$, $b = 1577.8(3)$, $c = 764.1(2)$ pm, $Z = 4$. $R_w = 0.052$ (Gewichtung $w = 2/\sigma_{\text{rel}}^2$) für 693 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$; CAD4, Enraf-Nonius, Mokas). Wichtige Bindungsängen [pm]: Cr-Cr' 239.0(2), Cr-C11 226(1), Cr-C12 207(1), Cr-C13 210(1), Cr-C14 205(1), Cr-C15 225(1), Cr-C21 220(1), Cr-C22 221(1), Cr-C23 219(2), Cr-C24 217(2), Cr-C25 220(2), C11-C12 142(1), C12-C13 114(2), C13-C14 139(2), C14-C15 144(1), C11...C15 310(2). Winkel zwischen „besten Ebenen“: an Achse C(11)-C(15): 131.4°, zwischen C(11-15) und C(21-25): 16.2°. Abstände Cr-C(11-15) 149 pm, Cr-C(21-25) 186 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4 kann als Kombination zweier „halboffener“ Chromocenmoleküle^[5a] 5 mit den gemeinsamen Atomen C11 und C15 betrachtet werden. Der im Gegensatz zu monomerem Chromocen ($S=1$) diamagnetische Zweikernkomplex 4 weist den Abstand $d(\text{Cr}-\text{Cr}) = 239$ pm auf, der beim Vergleich mit anderen Spezies mit CrCr-Bindung^[5b] für eine Doppelbindung spricht.



Eine Bindungsordnung 2 der Metall-Metall-Bindung ergibt sich auch aus der Wechselwirkung zweier Chromoceneinheiten der individuellen Elektronenkonfiguration ...(e_2 ; xy, x^2-y^2)³(a_1 ; z^2)¹; die unterschiedlichen Überlappungsqualitäten der e_2 - und a_1 -Orbitale in 4 lassen eine MO-Folge erwarten, die – mit 2×4 Elektronen besetzt – zu der Konfiguration (e_2)⁴(a_1)²(a_1^*)² in 4 führt. Damit in Einklang ist der Befund, daß das aus 4 elektrochemisch erzeugte Radikalkation $4^{\bullet+}$ einen nicht bahnentarteten Grundzustand besitzt [(g) (Dimethoxyethan, 27 °C) = 2.024, $a(^{53}\text{Cr})$ nicht aufgelöst]. Schließlich stellt die für 4 gewählte Formulierung als Resonanzhybrid sicher, daß in jeder der beiden Grenzformen je ein Cr-Atom eine 18e-Schale aufweist.

Eingegangen am 13. Dezember 1982 [Z 222]