

9.91 Å liefern. Zur Klärung der Ursache der nur mäßigen Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung bemühen wir uns um den Ersatz von Ni in 7 durch andere verbrückende Metallatome.

Eingegangen am 25. August,
veränderte Fassung am 11. November 1987 [Z 2414]

CAS-Registry-Nummern:

4: 1271-54-1 / 5: 113008-25-6 / 6: 113008-26-7 / 7: 112988-51-9 / 7-(PF₆)₂: 113034-67-6 / 8: 112988-52-0 / Ni(CO)₄: 13463-39-3 / Ni(cod)₂: 1295-35-8.

- [1] C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* 121 (1988) 177.
- [2] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, D. W. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 1008.
- [3] C. Elschenbroich, J. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6773.
- [4] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 267.
- [5] C. Elschenbroich, F. Stohler, *Angew. Chem.* 87 (1975) 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 174.
- [6] 4-Pyridincarbaldehyd bewährte sich als mildes, homogenes Einelektronenoxidans zur Erzeugung metallorganischer Radikalkationen, welches zum ESR-Spektrum keine Eigensignale beiträgt.
- [7] C₁₇H₄₄P₂Cr₂Ni, Raumgruppe P2₁2₁2₁, Z=2, a = 15.185(6), b = 9.562(5), c = 11.260(7) Å; 2765 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma$; Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius), Mo_{Kα}-Strahlung, 295 K; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 13.6 \text{ cm}^{-1}$), H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. 265 Parameter, $R_{\text{w}} = 0.036$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52822, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti, S. Daolio, *Inorg. Chim. Acta* 11 (1974) 155; b) G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon, B. Corain, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2579.
- [9] a) F. Ammar, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 215; b) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4248; c) A. J. Bard, L. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980, S. 232.
- [10] a) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969; b) N. D. Chasteen, R. I. Belford, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 169.
- [11] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5002; S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *ibid.* 105 (1983) 650.
- [12] Simulationsprogramm POWDER, C. Daul, B. Mohos, C. W. Schlüpf, Universität Fribourg, Schweiz.
- [13] An P gebundene C-Atome in Metallkomplexen mit *cis*-ständigen Phosphanen können im ¹³C-NMR-Spektrum, wenn $J(P,P)$ klein ist, Fünf-Linien-Multiplets verursachen (D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 50).

[Cp₂Co]₂[Bi₂(CO)₄]₄:

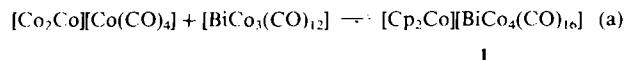
Ein paramagnetischer, tetraedrischer Zehnelektronenkomplex des Bismuts**

Von J. Scott Leigh und Kenton H. Whitmire*

Der Einbau von Atomen der Hauptgruppenelemente in Übergangsmetallcluster wirkt sich bekanntlich deutlich auf die Reaktivität der Cluster aus. Untersuchungen über gemischte Hauptgruppen-/Übergangsmetallcluster führten zu Verbindungen mit geradezu verblüffender Struktur des Metallclusters^[1]. Das extrem große Element Bismut zeigte dabei in seinen Verbindungen eine überraschende strukturelle Vielfalt. So wurden Verbindungen mit EM₃-Grundgerüst (E = Hauptgruppenelement, M = Übergangsmetall der vierten Reihe des Periodensystems) isoliert, in denen das

Bi-Atom von einem offenen Metallgerüst umgeben ist, z. B. [BiCo₃(CO)₁₂]^[2], [BiMn₃(CO)₁₅]^[3a] und [BiFe₄(CO)₆Cp₃]^[3b]. Ebenfalls offene Strukturen wurden für gemischte Cluster, in denen ein Hauptgruppenelement-Atom tetraedrisch von vier ML_n-Einheiten koordiniert ist, vorgeschlagen (In und Tl^[4] sowie Sn und Pb^[5]) und für [Et₄N]₃[BiFe₃(CO)₁₀] auch bestätigt^[6]. Man hatte früher angenommen, die Größe des Bi-Atoms würde die Bildung von Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindungen in diesen Clustern verhindern, und doch konnten auch Verbindungen mit geschlossenen EM₃-Strukturen für E = Bi isoliert werden, z. B. [BiCo₃(CO)₉]^[7], [Bi₂Fe₃(CO)₉]^[8] und [BiFe₃(CO)₃Cp₃]^[3b]. Über kompliziertere Cluster mit mehr als einem Bi-Atom wurde ebenfalls berichtet: [Et₄N]₂[Bi₂Fe₄(CO)₁₃], [Et₄N]₂[Bi₂Fe₂Co(CO)₁₀]^[9], [Et₄N]₂[Bi₄Fe₄(CO)₁₃]^[10], [Bi₂W₃(CO)₁₅]^[11]. Den letzten drei Komplexen schreibt man gewisse Bi-Bi-Bindungsanteile zu. Wir stellen hier die Synthese und Charakterisierung von [Cp₂Co]₂[Bi₂(CO)₄]₄ **1** (Cp = C₅H₅), einem paramagnetischen, tetraedrischen Zehnelektronenkomplex des Bismuts, vor.

1^[12] entsteht aus [BiCo₃(CO)₁₂] und in situ hergestelltem [Cp₂Co]₂[Co(CO)₄] (Gl. (a)). Dabei wurden Ausbeuten bis zu 86% erzielt. Auch bei der direkten Reaktion von [BiCo₃(CO)₁₂] und [Cp₂Co] in CH₂Cl₂ bildet sich der Komplex **1**. Dieser Prozeß verläuft wahrscheinlich über [Cp₂Co]₂[Co(CO)₄], das beim Abbau von [BiCo₃(CO)₁₂] durch [Cp₂Co] intermediär entsteht und das dann mit umgesetztem [BiCo₃(CO)₁₂] zu **1** reagiert.



Zur Röntgenstrukturanalyse^[13, 14] geeignete rotbraune Kristalle von **1** wurden aus einer konzentrierten Lösung von **1** in CH₂Cl₂ nach mehrtagigem Kühlen auf -20°C isoliert. Im Kristall von **1** sind [Cp₂Co]⁺- und [BiCo₄(CO)₁₆]⁻-Ionen im Verhältnis 1:1 regelmäßig angeordnet. Die Cp-Ringe im Kation stehen gestaffelt wie in den meisten [Cp₂Co]⁺-Salzen, z. B. in [Cp₂Co][ClO₄]^[15] und [CoCp(C₅H₄CO₂H)][PF₆]^[16]. Die Molekülstruktur des Anions (Abb. 1), das annähernd T_d-Symmetrie hat, weist ein

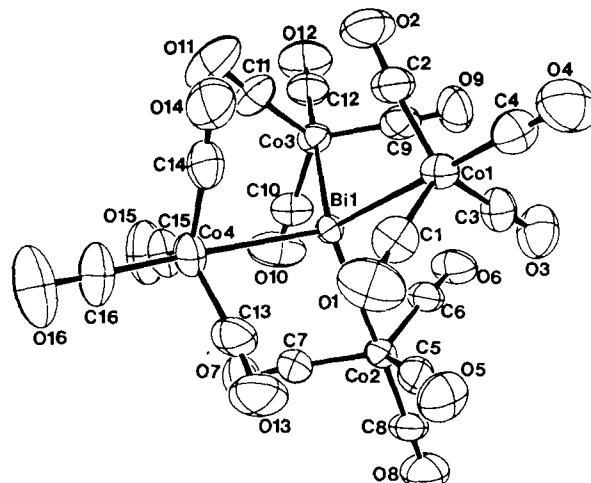


Abb. 1. ORTEP der Struktur von [Bi(Co(CO)4)4]²⁻ im Kristall mit den thermischen Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und der Bezeichnung der Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Bi1-Co1 2.939(2), Bi1-Co2 2.898(2), Bi1-Co3 2.912(3), Bi1-Co4 2.876(2), Co-C (Mittelwert) 1.79, C-O (Mittelwert) 1.14; Co4-Bi1-Co2 109.76(6), Co4-Bi1-Co3 110.31(7), Co4-Bi1-Co1 108.74(7), Co2-Bi1-Co3 108.31(7), Co2-Bi1-Co1 108.96(6), Co3-Bi1-Co1 110.73(6).

[*] Dr. K. H. Whitmire, J. S. Leigh

Department of Chemistry, Rice University
P.O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8421217) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. - Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über eine andere Synthese des Anions [Bi₂(CO)₄]²⁻ berichtet: S. Martinengo, G. Ciani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1589.

tetraedrisch von vier $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Einheiten umgebenes Bi-Atom auf. Die Bi-Co-Bindungen sind extrem lang, sie reichen von 2.876 bis 2.939 Å (Mittelwert 2.906 Å). Zum Vergleich seien die mittleren Bi-Co-Bindungslängen in $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_9]$ angegeben: 2.766^[2] bzw. 2.613 Å^[7]. Die Co-Bi-Co-Winkel liegen im Bereich von 108.31 bis 110.73° (Mittelwert 109.47°).

Das Merkmal, das $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Bi}(\text{CO})_4]_4$ 1 von anderen offenen, tetraedrischen $[\text{EML}_4]^\circ$ -Komplexen wie $[\text{ECO}_4(\text{CO})_{16}]^\circ$ ($\text{E} = \text{In}, \text{Ti}$)^[4], $[\text{ECO}_4(\text{CO})_{16}]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[5] oder $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{BiFe}_4(\text{CO})_{16}]^{[6]}$ unterscheidet, ist die Elektronenbilanz. Das Bi-Atom ist ein Zehnelektronenzentrum und hat damit zwei Elektronen mehr als zur Erfüllung der Edelgasregel nötig sind. In $[\text{CpMoFe}(\text{CO})_5\{\text{Te}_2\text{Br}\}]$ und $[\text{CpMoFe}(\text{CO})_5\{\text{Te}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\}]^{[17]}$ wurde eine ähnliche „Hypervalenz“ beobachtet. Die beiden zusätzlichen Elektronen, die allem Anschein nach keine stereochemische Aktivität aufweisen, sind ungepaart, so daß 1 paramagnetisch ist ($\mu_{\text{eff}} = 3.40 \mu_B$ bei Raumtemperatur)^[18]. Damit können die extrem langen Bi-Co-Bindungen wohl der hohen Elektronendichte im Metallgerüst zugeschrieben werden.

Arbeitsvorschrift

1: In Stickstoffatmosphäre wurden unter Röhren 0.059 g (0.17 mmol) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und 0.066 g (0.35 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ gemischt. Mit einer Spritze wurden 30 mL CH_2Cl_2 zugegeben, und die Lösung wurde etwa 1 h gerührt. Anschließend wurde sie auf 0.250 g (0.346 mmol) festes $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$ filtriert und die so entstandene Lösung etwa 1 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Festes 1 wurde mit 86% Ausbeute (0.324 g, 0.299 mmol) isoliert. Es entsteht bei dieser Reaktion sehr rein, wenn das Molverhältnis der Reaktanten [Gl. (a)] möglichst genau eingehalten wird. Geringe Abweichungen im Reaktantenverhältnis führen zur Bildung kleiner Anteile neutraler Nebenprodukte, die ohne Schwierigkeiten durch Waschen des Festkörpers mit Toluol entfernt werden können.

Eingegangen am 21. September,
ergänzte Fassung am 30. November 1987 [Z 2436]

CAS-Registry-Nummern:

1: 112839-88-0 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1 / Cp_2Co : 1277-43-6 / $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$: 43164-49-4.

[1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 175; c) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *ibid.* 282 (1985) 331; d) H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 304 (1986) 137; e) G. Schmid, *Angew. Chem.* 90 (1978) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 392; f) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 179; g) P. Gusteb, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1746; h) T. Jaeger, S. Aime, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 5 (1986) 245; i) R. D. Adams, J. E. Babbin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2807; j) R. D. Adams, J. E. Babbin, *ibid.* 25 (1986) 3418; k) T. D. Weatherill, T. B. Rauchfuss, R. A. Scott, *ibid.* 25 (1986) 1466; l) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *ibid.* 22 (1983) 1854; m) C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 209; n) L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046; o) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 3 (1984) 1417; p) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.

[2] G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574.

[3] a) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 458; b) *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 159.

[4] W. R. Robinson, D. P. Schussler, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) C5.

[5] G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 477.

[6] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 99.

[7] K. H. Whitmire, J. S. Leigh, M. Gross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 926.

[8] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 13.

[9] K. H. Whitmire, K. S. Raghubeer, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. F. See, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2778.

[10] K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1056.

[11] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 707.

[12] IR von 1 (Kristalle in CH_2Cl_2 gelöst): $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2066$ (m), 2028 (vs), 1969 (s), 1890 (w, stammt von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ cm⁻¹). Läßt man die Bande, die auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ zurückzuführen ist (wahrscheinlich stellt sich in Lösung

ein Gleichgewicht gemäß (a) ein), unberücksichtigt, ist das Muster der IR-Signale mit der Annahme lokaler C_{3v} -Symmetrie an Co in Einklang und ähnelt dem anderer Verbindungen vom Typ $[\text{XCo}(\text{CO})_4]$ wie etwa $[\text{HC}\text{o}(\text{CO})_4]$ und $[\text{MeCo}(\text{CO})_4]$ ^[19]. Löslichkeit von 1: unlöslich in Hexan, Toluol; etwas löslich in Diethylether; löslich in Dichlormethan, Methanol, Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran. – Korrekte Bi₂Co-Analyse.

- [13] Kristalldaten: triklin; $P\bar{1}$; $a = 11.300(6)$, $b = 11.320(6)$, $c = 16.077(6)$ Å; $\alpha = 106.16(4)$, $\beta = 95.08(4)$, $\gamma = 117.58(4)$ °; $V = 1693(2)$ Å³; $Z = 2$; Rigaku-AFC5S-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung; Meßtemperatur 23°C; 5293 Reflexe mit $I > 3.00 \sigma(I)$; 436 Parameter; $R = 0.046$; $R_w = 0.054$; GOF: 1.30; gelöst und Verfeinert durch Kombination von SHFLX-86 und dem TEXSAN-Programmpaket zur Strukturlösung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52815, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Wir danken Professor George M. Sheldrick, Göttingen, und Dr. Nigel Walker, BASF AG, Ludwigshafen, für ihre hilfreichen Anregungen bei der Strukturlösung.
- [15] E. Frasson, G. Bombieri, C. Panattoni, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) A68.
- [16] P. E. Riley, R. E. Davis, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 209.
- [17] L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3720.
- [18] D. W. Lee, Houston, sei für seine Hilfe bei der Messung des magnetischen Moments von 1 gedankt.
- [19] G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* 1 (1967) 81.

Synthese von 2,3,4-Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-1,5-diphenyl-1-phospho-2,3,4-tricobalta-closo-pentaboran(5); Übertragung einer Phenylgruppe von Phosphor auf Bor**

Von Jiang Feilong, Thomas P. Fehlner* und Arnold L. Rheingold*

Es sind nur wenige metallreiche Metallaborane ($M/B > 1$, direkte Metall-Bor-Wechselwirkung) bekannt^[1]. Wir haben bereits gezeigt, daß die Reaktion von $[\text{CpCoLL}]$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ eine Quelle für metallreiche Cobaltaborane ist^[2]; bei kleinen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}/[\text{CpCoLL}]$ -Verhältnissen und mit $L = L' = \text{PPh}_3$ werden PPh_x -Fragmente ($x = 1, 2$) in die Cluster eingebaut^[3]. Wir fanden nun, daß bei dieser Reaktion Benzol entsteht, und zwar vermutlich durch Umsetzung der Phenylgruppen mit Hydriden^[4, 5]. Im folgenden berichten wir über die Bildung des metallreichen Phosphor-cobaltaborans 1. Die Phenylgruppe seines BPh-Fragments stammt ebenfalls von einem PPh_3 -Liganden des Edukts $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$. Phenylgruppen von PPh_3 können also nicht nur als Benzol eliminiert werden, sondern auch von Phosphor- zu Boratomen wandern^[6]. Dieses Verhalten ist ein weiterer Beweis für den „metallischen“ Charakter des Bors in Clusterverbindungen^[7].

$[\text{Cp}_2\text{Co}(\text{PBPh}_2)] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ 1

Die neue Verbindung 1 wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)^[8]. 1 enthält drei miteinander verbundene, in einem gleichseitigen Dreieck angeordnete Co-Atome mit je einem $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Die Co_3 -Fläche wird auf einer Seite von einem $\mu_3\text{-PPh}_2$ -, auf der anderen von einem $\mu_3\text{-BPh}_3$ -Fragment überdeckt. Die Bindungslängen innerhalb des Clusters liegen im typischen

[*] Prof. T. P. Fehlner, J. Feilong
Department of Chemistry, University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 8498251) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert.