

[7] Kristallstrukturanalyse von 1: Raumgruppe $P\bar{4}3m$ (Nr. 218); $a = 1740.9(4)$ pm, $V = 5276.2 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{räntg.}} = 1.1698$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1984$; $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 0.4595$ mm $^{-1}$. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Raumtemperatur, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 54^\circ$; 1066 unabhängige Reflexe, davon 578 mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$. Lösung mit Direkten Methoden (SHELX 86); Verfeinerung: P, Si, C anisotrop, H in starren Methylgruppen mit $d(C-H) = 108$ pm (SHELX 76); $R = 0.026$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung siehe [8].

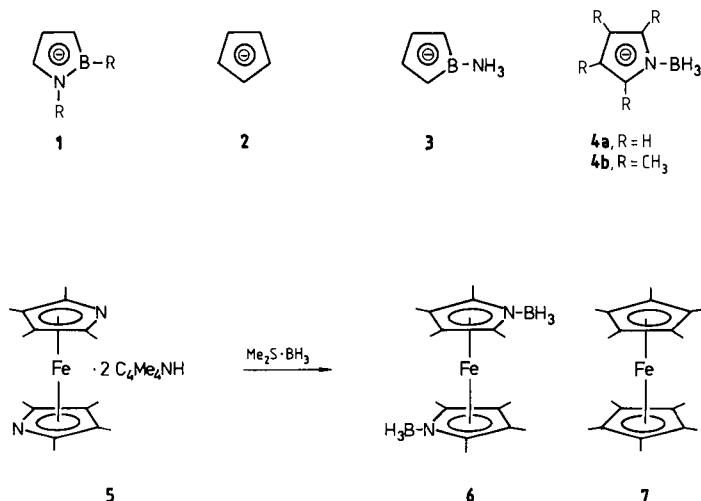
[8] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

[9] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem. 80* (1968) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7* (1968) 813.

(C₄Me₄NBH₃)₂Fe – ein zu Decamethylferrocen isosterer Metallkomplex mit charakteristischer Metallocen-Fehlordnung**

Von Norbert Kuhn*, Eva-Maria Horn, Roland Boese* und Norbert Augart

Die Koordinationschemie der Dihydro-1,2-azaborolide **1**^[1,2] basiert auf einer fruchtbaren Anwendung des Isosterie-Prinzips, da sich diese Liganden formal vom Cyclopentadienid-Ion **2** durch Austausch eines C₂-Fragments gegen eine BN-Einheit herleiten lassen. Die Verbindungen **3** und **4a** mit exocyclischen BN-Bindungen sind, im Gegensatz zu den durch gleichen Ringaufbau nahe verwandten Borol-Dianionen^[1,3] und Pyrrolen^[4], als Liganden bislang nicht verwendet worden; dies mag mit ungelösten Problemen bei ihrer Synthese zusammenhängen^[5].



Der Aufbau des Trihydro(tetramethylpyrrolyl)borat-Liganden **4b** am Komplexzentrum ist durch Borylierung entsprechender Azacyclopentadienyl-Komplexe denkbar. Zur Synthese des Decamethylferrocen-analogen Eisen(II)-trihydro(tetramethylpyrrolyl)borats **6** haben wir anstelle des nicht zugänglichen 1,1'-Diazaferrrocens dessen Tetramethylpyrrol-Addukt **5**^[7] mit Me₂S·BH₃ umgesetzt. Die so in guten Ausbeuten zugängliche Sandwich-Verbindung **6** ist

in dipolar aprotischen Lösungsmitteln gut löslich und im festen Zustand luftstabil. Die ¹³C-NMR-Verschiebung der koordinierten C-Atome in **6** ($\delta = 98.56, 86.97$) unterscheidet sich erwartungsgemäß wenig von den entsprechenden Werten der Ausgangsverbindung **5**^[7]; das ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta = -20.23$ (q), ${}^1J_{B,H} = 94.84$ Hz) zeigt die Analogie der Liganden **4b** zu den Pyridin-Boran-Addukten^[8]. Die im Massenspektrum sichtbare schrittweise Abspaltung der BH₃-Gruppen von **6** zu Bis(tetramethylpyrrolyl)eisen als intensivstem Peak ließ sich präparativ nicht nachvollziehen.

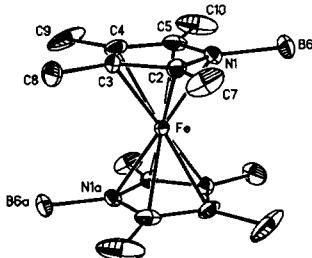


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, ohne Wasserstoffatome.

Bei der Strukturbestimmung von **6**^[9] im Kristall waren Fehlordnungen zu beobachten, wie sie Seiler und Dunitz bereits bei Ferrocen^[10a,b], Nickelocen^[10c] und Ruthenocen^[10d] festgestellt hatten. Auch Cobaltocen ist im Kristall fehlgeordnet^[11], so daß man Fehlordnungen als charakteristisches Merkmal der Metallocene bezeichnen kann. Bei Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (Abb. 1), hier besser als anisotrope Versetzungs faktoren (ADPs)^[13] bezeichnet, sind auch in niedrigeren Symmetrien die Auslenkungen weder mit einer Temperaturschwingung noch mit einer Rotationsfehlordnung vereinbar. Vielmehr handelt es sich bei Annahme von Zentrosymmetrie um Fehlordnungen, bei denen die Ringe jeweils um eine verschobene und verdrehte C₅-Achse angeordnet sind. Für **6** verdeutlicht dies Abbildung 2; alle Atome wurden mit jeweils isotropen Versetzungs faktoren und halben Besetzungs faktoren gut konvergierend und mit gleichem R-Wert frei verfeinert. Dadurch war eine Analyse der ADPs mit dem THMA-Programm^[15] nicht nötig. Die Bindungslängen innerhalb jedes „halben Moleküls“ sind mit denen vergleichbar, die auch bei Verfeinerung mit ADPs erhalten wurden, welche im folgenden diskutiert werden.

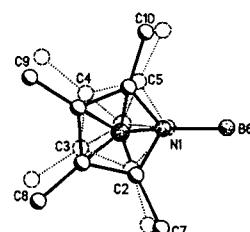


Abb. 2. Darstellung der Fehlordnung von **6**; die durchgezogenen und die gestrichelt gezeichneten Atome sind jeweils mit halben Besetzungs faktoren verfeinert.

Aufgrund des Isosterieprinzips könnte **6** auch isostrukturell zu Decamethylferrocen **7**^[16] sein. **7** hat im Kristall D_{5d}-Symmetrie in der Raumgruppe Cmca, wobei die fünfzähligen Achsen der Moleküle orthogonal zueinander stehen. Dies könnte auch für **6** zutreffen, wenn Bor- und Stickstoffatom auf der kristallographischen Spiegelebene

[*] Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. E.-M. Horn
Fachbereich 6 (Chemie) der Universität – Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. N. Augart
Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätsstraße 3-5, Postfach 103764, D-4300 Essen

[**] Heterocyclen als Liganden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Unterstützung. – 3. Mitteilung: [7].

lägen. Wir fanden jedoch, daß **6** monoklin ist (Laue-Symmetrie $2/m$) und die Raumgruppe $P2_1/n$ hat. Die fünfzähligen Achsen in der Verfeinerung mit ADPs sind um 85.1° gegeneinander gekippt, wodurch die niedrigere Symmetrie von **6** bedingt ist. Die Molekülform von **6** ist gegenüber der von **7**^[16] trotz isosterer Verwandtschaft der beiden Verbindungen leicht verändert, da die exocyclische BH_3 -Gruppe im Liganden **4b** den gegenüber Kohlenstoff kleineren Radius des Stickstoffatoms nicht kompensiert. So ist die Projektion des Koordinationszentrums auf die Ringebene aus der geometrischen Ringmitte in Richtung des Stickstoffatoms verschoben. Hierdurch sind neben der Eisen-Stickstoff-Bindung ($d(\text{Fe}-\text{N})=2.004(1)$ Å) auch die Bindungen zu C2 und C5 ($d(\text{Fe}-\text{C}2,5)=2.029$ Å) kürzer als der Mittelwert der Fe-C-Bindung in **7** ($d(\text{Fe}-\text{C})=2.050$ Å); dies wird durch die deutliche Verlängerung der Bindungen zu C3 und C4 ($d(\text{Fe}-\text{C}3,4)=2.077$ Å) im Sinne eines im Erwartungsbereich liegenden Abstands $d(\text{Fe}-\text{C}_4\text{N}(\text{Zentrum}))$ von 1.655 Å ausgeglichen. In ähnlicher Weise gleicht die relative Verlängerung der C3-C4-Bindung (1.432(3) Å) die Verkürzung der C-N-Bindungen ($d(\text{N}1-\text{C}2,5)=1.398$ Å) weitgehend aus, so daß der Mittelwert der Ringbindungsängen in **6** ($\bar{d}=1.41$ Å) mit dem in **7** ($\bar{d}=1.42$ Å) fast übereinstimmt. Die B-N-Bindung ($d(\text{N}1-\text{B}6)=1.599(2)$ Å) ist deutlich länger als der Mittelwert der exocyclischen C-C-Abstände sowohl in **6** ($\bar{d}=1.49$ Å) als auch in **7** ($\bar{d}=1.50$ Å); dies bewirkt, daß die BH_3 -Gruppen etwas stärker als die Methylsubstituenten aus der Ringebene des Liganden in die dem Koordinationszentrum abgewandte Richtung herausragen. Hierbei bildet die mittlere Ebene der Atome C(7-10)B6 mit der zugehörigen mittleren Ringebene C(2-5)N1 einen Winkel von 1.8° .

Die Verschiebung des Liganden **4b** relativ zur Molekülachse von **6** entspricht somit der des Borol-Dianions^[17]. Dieser Ligand ist allerdings infolge der Radienverhältnisse in entgegengesetzter Richtung verschoben, was auch für Komplexe des bislang unbekannten Liganden **3** wahrscheinlich ist. Hingegen führt in den Diazaborolid-Komplexen des Eisens^[18] die Nachbarschaft der Heteroatome im Ring zum Ausgleich der Radiendifferenz und zu zentrischer Koordination. Die Struktur von Eisen(II)-trihydro-tetramethylpyrrolylborat **6** zeigt somit Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung des Isosteriekonzepts beim Aufbau von Sandwich-Komplexen.

Experimentelles

6: 0.63 g (1.15 mmol) **5** werden mit 0.05 mL (6.9 mmol) $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ in 20 mL Benzol 10 min gerührt. Der nach Zugabe von 40 mL Pentan resultierende Niederschlag wird zur Reinigung aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute: 301 mg (80%), hell-orangefarbene Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS int.): $\delta=2.0$ (s, 12 H; C(2,5)-CH₃), 1.38 (s, 12 H, C(3,4)-CH₃), BH_3 nicht beobachtet. – $^{11}\text{B-NMR}$ (25.71 MHz, CD_2Cl_2 , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ext.): $\delta=-20.23$ (q, $J^{(1)\text{B},(1)\text{H}}=94.84$ Hz). – $^{13}\text{C}^{(1)\text{H}}\text{-NMR}$ (75.43 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=98.56$ (C2,5), 86.97 (C3,4), 10.18 (C2,5-CH₃), 7.97 (C3,4-CH₃). – MS (70 eV): m/z 328 (M^+ , 15%), 314 ($M^+-\text{BH}_3$, 54), 300 ($M^+-2\text{BH}_3$, 100), 285 ($M^+-2\text{BH}_3-\text{CH}_3$, 23) und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 4. November 1988 [Z 3037]

CAS-Registry-Nummern:

5: 116927-86-7 / **6:** 118799-79-4 / $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$: 13292-87-0.

- [1] Übersicht über frühere Arbeiten: G. Schmid, R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band 13/3c*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 1.
- [2] G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 17; G. Schmid, F. Schmidt, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1766; G. Schmid, G. Barbenheim, *ibid.* 120 (1987) 401, zit. Lit.
- [3] G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) 81; G. E. Herberich, B. Hessner, H. Ohst, I. A. Raap, *ibid.* 348 (1988) 305, zit. Lit.

- [4] N. Kuhn, E. M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem. 100* (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 579, zit. Lit.
- [5] Beim Versuch der Nacharbeitung einer Synthese für das Salz $\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{\oplus}\text{C}_4\text{H}_4\text{NBH}_3^{\ominus}$ [6] haben wir ein Gemisch der Anionen BH_4^{\ominus} , pyBH_3^{\ominus} , $\text{py}_2\text{BH}_2^{\ominus}$ und $\text{py}_3\text{BH}^{\ominus}$ erhalten.
- [6] B. Györi, J. Emri, P. Szarvas, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 86 (1975) 235.
- [7] N. Kuhn, E. M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem. 100* (1988) 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1368.
- [8] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3070.
- [9] Zeldaten (130 K): $a=9.183(3)$, $b=9.743(2)$, $c=9.774(3)$ Å, $\beta=101.73(2)^\circ$, $P2_1/n$, $Z=2$; 3116 unabhängige Reflexe, 2908 beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F)$), ω -Datensammlung auf einem Nicolet-R3m/V-Röntgen-vierkreisdiffraktometer, $2\theta_{\max}=65^\circ$, MoK_{α} -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur im ϑ -Bereich von 3° – 50° , min./max. Transmission: 0.955/0.984; alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Versetzungs faktoren: 113 Parameter, $R=0.0485$, $R_w=0.0695$, $w^{-1}=(\sigma^2(F_0)+0.00133 F_0^2)$, maximale Restelektronendichte 0.892 e/Å³. Weitere Bindungsängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: C2-C7 1.485(3), C3-C8 1.484(4), C4-C9 1.497(4), C5-C10 1.489(3), C2-N1-C5 108.4(1), C2-N1-B6 125.7(1), C5-N1-B6 125.4(1), N1-C2-C3 108.7(1), C2-C3-C4 106.9(2), C3-C4-C5 107.5(2), C4-C5-N1 108.5(1). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53652, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1979) 1068, zit. Lit.; b) *ibid. Sect. B* 25 (1979) 2020; c) *ibid. Sect. B* 26 (1980) 2255; d) *ibid. Sect. B* 26 (1980) 2946.
- [11] Seiler und Dunitz stellten bereits fest [10a], daß die Strukturbestimmung des Cobaltocens von Bün der und Weiss [12] Temperaturfaktoren enthält, die auf Fehlordnungen hinweisen. Durch Tieftemperaturstrukturanalysen konnten wir dies bestätigen; ebenso stellten wir fest, daß im Ferrocinium-tetrafluoroborat und im Cobaltocinium-hexafluorophosphat Fehlordnungen der Cyclopentadienylringe ähnlich wie im Ferrocen auftreten.
- [12] W. Bün der, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 65.
- [13] Dies erscheint uns eine sinnvolle deutsche Übersetzung des englischen „Anisotropic Displacement Parameter“ [14a] (ADP), wobei hier im Gegensatz zu dem deutschen Begriff „Auslenkungsparameter“, wie er von J. D. Dunitz geprägt wurde [14b], nicht der Eindruck einer harmonischen Schwingung erweckt wird.
- [14] a) J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 856; b) J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, N. Nixdorf, *Angew. Chem. 100* (1988) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 387.
- [15] K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 950; die neueste Version ist das Programm THMA11.
- [16] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 892.
- [17] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 153.
- [18] a) G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, R. Boese, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3850; b) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *ibid.* 116 (1983) 951; c) G. Schmid, G. Barbenheim, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 787.

Strukturelle Vielfalt bei Iodoantimonaten; die Anionen $\text{Sb}_3\text{I}_{11}^{\ominus}$, $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{\ominus}$ und $\text{Sb}_6\text{I}_{22}^{\ominus\star\star}$

Von Siegfried Pohl*, Rainer Lotz, Wolfgang Saak und Detlev Haase

Die Trihalogenide der schwereren Elemente der fünften Hauptgruppe können als Lewis-Säuren mit Halogenid-Ionen zu Anionen unterschiedlichen Kondensationsgrades reagieren (siehe z. B. [1]). So bildet SbI_3 mit Iodid Iodoantimonate, in denen Sb^{III} in der Regel verzerrt oktaedrisch koordiniert ist.

Neben den in [2] erwähnten Antimonaten $\text{Sb}_2\text{I}_9^{\ominus}$ und $[\text{SbI}_4^{\ominus}]_\infty$ wurden in letzter Zeit die SbI_3 -reichen Anionen

[*] Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. R. Lotz, Dipl.-Chem. W. Saak, Dipl.-Ing. D. Haase
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

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