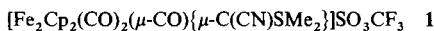


Zweikernige Cyanalkyliden-Eisenkomplexe**

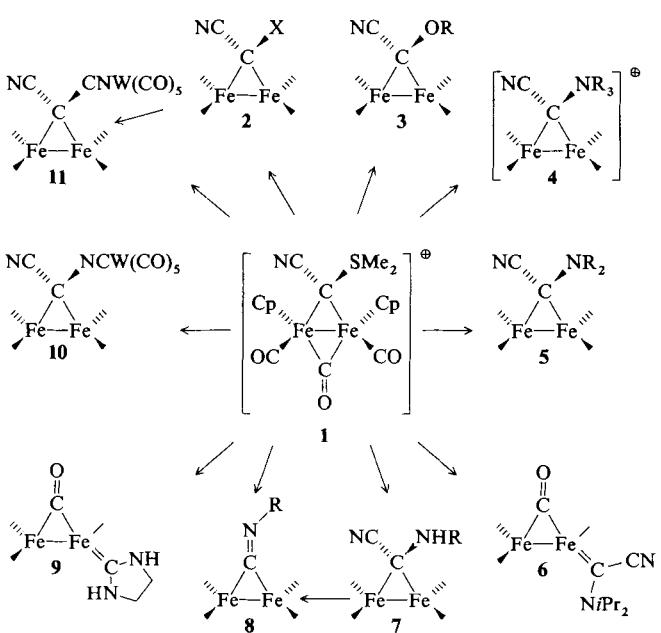
Von Vincenzo G. Albano, Silvia Bordoni, Dario Braga,
Luigi Busetto*, Antonio Palazzi und Valerio Zanotti

Dimetallkomplexe mit einem verbrückenden Cyanalkylidenliganden $C(CN)X$ sind sehr rar, solche mit einem verbrückenden Alkylidenliganden dagegen gut bekannt^[1]. Bevor wir $[Fe_2Cp_2(CO)_2(\mu-CO)\{\mu-C(CN)SMe_2\}]$ synthetisierten^[2], waren nur zwei Komplexe dieses Typs beschrieben. Sie enthielten einen $\mu-C(CN)_2$ -Liganden^[3]. Vor kurzem gelang uns die Synthese des komplexen Sulfoniumsalzes **1** über die *S*-Methylierung des μ -(Methylthio)cyanalkyliden-Kom-

Die Reaktionen von **1** mit $NaBH_4$, nBu_4NCN , $LiMe/CuCN$, $NaOAc$ oder auch $NaSMe$ führen über die Eliminierung von Me_2S zu Komplexen des Typs **2**. Diese Reaktionen beweisen eindeutig den Pseudo-Cyanalkylidin-Charakter des Sulfoniumsalzes. Dies zeigt sich noch klarer bei Reaktionen mit Alkoholen. Dabei bilden sich, auch wenn funktionalisierte oder sterisch anspruchsvolle Alkohole eingesetzt werden, spontan und in hohen Ausbeuten Alkylidenkomplexe des Typs **3**. Obwohl **1** nach Röntgenbeugungsuntersuchungen *cis*-konfiguriert ist^[7], sind die μ -Cyanalkylidenkomplexe **2** und **3** Mischungen aus *cis*- und *trans*-Isomer, die durch Säulenchromatographie oder fraktionierende Kristallisation nicht getrennt werden können (Tabelle 1). Wir neh-



plexes^[4]. Die Reaktivität des Kations in **1** ist erstaunlich vielseitig, da die gleichzeitige Anwesenheit des elektronenziehenden CN- und des elektronenschiebenden Me_2S -Substituenten am verbrückenden C-Atom ihm Eigenschaften kationischer Komplexe sowohl mit μ -Alkylidin^[5] als auch mit terminalen Dichloralkylidenliganden verleiht^[6]. Dies ermöglicht die Synthese einer ganzen Palette von neuen substituierten μ -Alkyliden- und μ -Isocyanid-Dieisenkomplexen (Schema 1).



Schema 1. Bei den Verbindungen **2–11** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit drei CO- und zwei Cp-Liganden weggelassen. Produkte und Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel MeCN, Raumtemperatur, unter Inertgas): **2**: siehe Text ($X = H, CN, SMe, Me, OC(O)Me$). **3**: mit Überschuss an ROH ($R = Me, Et, iPr, CH_2Ph, Allyl, CH_2CH_2NMe_2$). **4**: mit Überschuss an NMe_3 oder Diazabicyclooctan (DABCO). **5**: mit einem Überschuss an HNR_2 ($HNMe_2, HNMeEt, HN(Me)Et, HN(CH_2)_2CH_2, HN(CH_2)_3CH_2$). **6** (*cis* oder *trans*): mit NH_iPr_2 . **7**: mit NH_2Ph . **8**: mit einem Überschuss an NH_2R ($R = Me, Et, iPr, Cyclohexyl, CH_2CH_2OH, CH_2CH_2NMe_2$). **9** (*cis* oder *trans*): mit einem Überschuss an $H_2N(CH_2)_2NH_2$. **10**: mit einem Überschuss an $[W(CO)_5CN]^+$. **11**: aus **2** ($X = CN$) und $[W(CO)_5(thf)]$.

[*] Prof. L. Busetto, Dr. S. Bordoni, Prof. A. Palazzi, Dr. V. Zanotti
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica dell' Università
Viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna (Italien)

Prof. V.G. Albano, Prof. D. Braga
Dipartimento di Chimica G. Ciamician, Università di Bologna

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero Università e Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale Ricerche (CNR) gefördert.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **2–11** [a].

2 ($X = H$): rote Kristalle ($F_p = 195–197^\circ C$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2158$ (CN), 2002, 1965, 1804 (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.87$ (s, Cp, <i>cis</i> + <i>trans</i>), 6.81 (s, μ -CH, <i>cis-syn</i> (Isomer mit der CN-Gruppe auf der „Cp-Seite“)), 7.94 (s, μ -CH, <i>trans</i>), 8.86 (s, μ -CH, <i>cis-anti</i>); $^{13}\text{C-NMR}$: <i>cis-syn</i> : $\delta = 266.6$ (μ -CO), 211.9 (CO), 136.3 (br, CN <i>cis</i> + <i>trans</i>), 97.5 (μ -C), 90.7 (Cp); <i>cis-anti</i> : 266.3 (μ -CO), 211.1 (CO), 95.0 (μ -C), 88.5 (Cp); <i>trans</i> : 267.1 (μ -CO), 212.2, 211.3 (CO), 97.3 (μ -C), 92.2, 90.2 (Cp).
2 ($X = CN$): tiefviolette Kristalle (80%); $F_p = 160^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2183$ (CN), 2019, 1989, 1822 (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.00$ (s, Cp, <i>cis</i> + <i>trans</i>); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2NO_2): <i>cis</i> : $\delta = 255.5$ (μ -CO), 205.4 (CO), 125.7, 125.2 (CN), 87.1 (Cp), 62.5 (μ -C); <i>trans</i> : 204.4 (CO), 88.6 (Cp); <i>cis/trans</i> = 10/1.
3 ($R = Et$): leuchtend rote Kristalle (90%); $F_p = 164^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2162$ (CN), 2007, 1970, 1798 (CO); $^1\text{H-NMR}$: <i>cis-syn</i> : $\delta = 4.80$ (s, Cp), 4.16 (q, 2 H, OCH_2), 1.24 (t, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: <i>cis-syn</i> : $\delta = 268.9$ (μ -CO), 210.9 (CO), 129.3 (CN), 175.1 (μ -C), 90.8 (Cp), 70.8 (OCH_2CH_3), 15.4 (OCH_2CH_3); <i>trans</i> : 92.2, 91.9 (Cp); <i>cis-syn/trans</i> = 8/1.
4 ($R = Me$): IR (MeCN): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2165$ (CN), 2003, 1980, 1821 (CO).
5 ($R = Me$): rote Kristalle (69%); $F_p = 132–133^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2148$ (CN), 2004, 1970, 1799 (CO); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): <i>cis-syn</i> : $\delta = 4.79$ (s, Cp), 2.84 (s, Me); $^{13}\text{C-NMR}$: <i>cis-syn</i> : $\delta = 267.6$ (μ -CO), 211.0 (CO), 161.6 (μ -C), 127.5 (CN), 91.0 (Cp), 49.6 (Me); <i>trans</i> : 87.5, 87.2 (Cp).
6 : rotviolette Kristalle (64%); $F_p = 124^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2177$ (CN), 1949, 1742 (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.4$ (s, br, Cp), 3.9 (m, br, $CH(Me)_2$), 1.5 (s, br, Me).
7 ($R = Ph$): dunkelrote Kristalle ($F_p = 147–149^\circ C$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2166$ (CN), 1992, 1954, 1798 (CO); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 4.9$ (s, Cp), 5.4 (s, NH), 6.9–7.3 (m, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 267.0$ (μ -CO), 211.8 (CO), 91.8 (Cp), 147.0, 117.1, 130.3, 121.0, 124.9 (Ph); 89.2 (Cp) [b].
8 ($R = (CH_2)_2OH$): dunkelrote Kristalle (55%); $F_p = 130^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2133$ (CNR), 1990, 1949, 1786, 1748 (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.7$, 4.5 (s, br, Cp), 4.0–3.8 (m, br, CH_2CH_2OH), 3.4–3.3 (m, br, CH_2CH_2OH), 2.2 (s, br, OH).
9 : rote Kristalle; (43%); $F_p = 189–190^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1934$, 1714 (CO); $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 4.62$, 4.38 (s, Cp), 3.25 (s, 4 H, $N-CH_2$), 6.24 (s, 2 H, N-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 290.8$ (μ -CO), 224.0 (CO), 88.8, 87.3 (Cp), 46.0 (CH_2).
10 : rotviolette Kristalle (95%); $F_p = 149–150^\circ C$; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2188$ (CN), 2125 (NCW), 2015, 1987, 1822 (FeCO), 2053, 1947 (WCO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.99$ (s, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$: <i>cis-syn</i> : $\delta = 260.3$ (μ -CO), 209.4 (FeCO), 198.6 (WCO), 195.3 (W(CO) ₄), 91.7 (Cp); <i>trans</i> : 93.1, 93.0 (Cp).
11 : rotviolette Kristalle ($F_p = 177–179^\circ C$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2198$ (CNW), 2187 (CN), 2020, 1992, 1828 (FeCO), 2074, 1936, 1897 (WCO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.10$ (s, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ [$(CD_3)_2CO$]: <i>cis-syn</i> : $\delta = 257.8$ (μ -CO), 210.1 (FeCO), 202.2 (WCO), 197.8 (W(CO) ₄), 136.9 (CNW), 128.6 (CN), 92.9 (Cp), 60.0 (μ -C); <i>trans</i> : 258.2 (μ -CO), 210.0, 209.7 (FeCO), 202.0 (WCO), 198.1 (W(CO) ₄), 92.6, 92.2 (Cp), 59.3 (μ -C).

[a] Die 200 MHz ^1H - und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angemerkt, in CD_2Cl_2 bei 25 °C mit TMS als Standard aufgenommen.

[b] Signal stammt von **8** ($R = Ph$); siehe Text.

men an, daß das Hauptisomer im allgemeinen die *cis-syn*-Form hat. Der (kleinere) CN-Substituent der Alkylideneinheit befindet sich dabei auf der gleichen Seite wie der Cp-Ligand. Im Komplex **2** mit $X = H$ treten aufgrund der nur geringfügig unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Substituenten an der Alkylideneinheit in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel die drei Isomere *cis-syn*, *cis-anti* und *trans* etwa gleich

häufig auf (ca. 3.3/1.6/1). Dieses Isomerenverhältnis wurde aus NMR-Daten abgeschätzt, analog wie bei den verwandten $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C(H)SR}\}]$ -Komplexen^[18]. Hier wurde das ^1H -NMR-Signal der Methylen-Protonen bei tiefstem Feld dem Isomer zugeschrieben, in dem das H-Atom auf der Seite der Cp-Gruppe liegt (*cis-anti*).

Die Reaktionen mit einer Vielzahl primärer Amine führen zum Abbau der an die Metalle gebundenen $\mu\text{-C}(\text{CN})\text{SMe}_2$ -Einheit; lediglich das verbrückende Kohlenstoffatom bleibt in den entstehenden Isocyanidkomplexen **8** in seiner Position. Diese Reaktionen, die den bereits bekannten Reaktionen von einkernigen Dichlor-^[16] und Dithiocarbenkomplexen^[19] ähneln, konnten nun auf die Darstellung einer Anzahl zweikerniger Verbindungen, einschließlich solcher mit funktionalisierten μ -Isocyanidliganden, ausgeweitet werden. Die Isolierung der aus der Reaktion von **1** mit tertiären und sekundären Aminen entstehenden Verbindungen **4** bzw. **5** läßt vermuten, daß die Bildung von **8** über Ammoniumalkylen- (Typ **4**) und Aminoalkylenkomplexe (Typ **5**) unter nachfolgender Abspaltung von HCN erfolgt. Die postulierte Zwischenstufe vom Typ **7** konnte bei der Reaktion mit der schwachen Base Anilin isoliert und röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1) charakterisiert werden. Das Intermediat zeigt die gleiche *cis-syn*-Anordnung der Substituenten wie das Edukt **1**. Die Erhaltung der *syn*-Anordnung, wie sie für

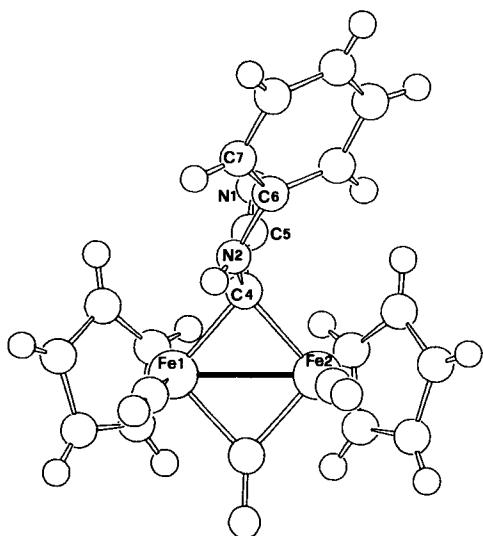


Abb. 1. Struktur von *cis*-7 ($R = \text{Ph}$) im Kristall. Das Molekül nimmt eine asymmetrische Konformation ein, im Kristall liegt jedoch ein racemisches Gemisch vor. Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.711(2)$, $b = 11.910(2)$, $c = 16.426(1)\text{\AA}$, $\beta = 89.91(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1899.8\text{\AA}^3$, $2\theta \leq 56^\circ$, 3664 Reflexe, davon 3607 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$), 317 Parameter, anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome. $R = 0.029$ [10]. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 2.533(1), C4-Fe1 2.004(2), C4-Fe2 2.028(2), C4-C5 1.450(3), C5-N1 1.155(3), C4-N2 1.429(3), N2-C6 1.397(3); C5-C4-N2 108.7(2), C4-N2-C6 127.9(2).

7 ($R = \text{Ph}$) beobachtet und für die Hauptisomere von **3–5**, **10** und **11** angenommen wird, könnte auf den Angriff des Nucleophils von der weniger gehinderten „CO-Seite“ der μ -Cyanalkylen-Zwischenstufe, die aus **1** durch Abspaltung der Me_2S -Einheit gebildet wird, zurückzuführen sein. Der Komplex **7** ($R = \text{Ph}$)^[10], der in Lösung langsam in einen μ -Phenylisocyanidkomplex (Typ **8**) übergeht, ist der erste strukturell charakterisierte zweikernige μ -Aminoalkylenkomplex, der nicht durch eine zusätzliche Koordination über das Amin-N-Atom oder das funktionalisierte Ende der Aminogruppe an ein Metall stabilisiert wird^[11]. Wir nehmen daher an, daß die elektronenziehende CN-Gruppe den Dimetallacyclopropanring sogar dann stabilisiert, wenn am μ -

C-Atom ein N-Atom mit π -Donorcharakter vorhanden ist. Die Kristallstruktur läßt darauf schließen, daß das freie Elektronenpaar am Anilin-Stickstoffatom weder parallel zum π -Orbital am Carben-Kohlenstoffatom C4 noch zu den π -Orbitalen am Phenylring ausgerichtet ist. Die Torsionswinkel C5-C4-N2-C6 (42°) und C4-N2-C6-C7 (17°) legen eine bessere Wechselwirkung mit dem Phenylring nahe. Dies wird auch durch die Bindungslängen N2-C4 (1.429(3) \AA) und N2-C6 (1.397(3) \AA) bestätigt. Die Reaktionen von **1** mit dem sterisch anspruchsvollen Diisopropylamin oder mit Ethylenediamin, die zu den Komplexen **6** bzw. **9** mit terminalen Aminocarbenliganden führen, deuten darauf hin, daß bei der Positionierung der Alkylidengruppe sterische und elektronische Effekte eine Rolle spielen. Sowohl sterisch anspruchsvolle als auch N-Substituenten mit π -Donorcharakter am μ -C-Atom können letztendlich der Grund dafür sein, daß der Alkylidengrad nicht wie erwartet verbrückend, sondern endständig koordiniert.

Die ausgeprägt elektrophilen Eigenschaften des μ -C-Atoms in **1** treten auch bei der Umsetzung mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]^\ominus$ hervor, die unter Reaktion am N-Atom des Metallats zum Komplex **10** führt. Hier liegt die ungewöhnliche (Cyan)isocyanalkylen-Einheit $\text{C}(\text{CN})\text{NC}$ an drei Metallzentren gebunden vor. **10** ist isomer zu **11**, das aus der Reaktion des Dicyanalkylenkomplexes **2** ($X = \text{CN}$) mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ erhalten wird. Während aus dem Isomer **11** mit Pyridin (Py) quantitativ **1** und $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Py}]$ entstehen, reagiert die Isocyanform **10** weder mit Pyridin noch mit CO bis zu einem Druck von 100 atm. Diese Beobachtung stimmt mit der Vorhersage überein, daß die Isocyangruppe Carbene stabilisieren kann^[12]. Dies wurde kürzlich durch die Synthese des verwandten Alkylenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NCCl}_2)_2(\text{NCMnCp}(\text{CO}))_2]$ bestätigt^[13].

Experimentelles

2 ($X = \text{H}$): **1** (370 mg, 0.64 mmol) wurde in MeCN (10 mL) gelöst. Diese Lösung wurde mit NaBH_4 (35 mg, 0.93 mmol) versetzt; die Farbe der Lösung veränderte sich sofort von Rotbraun nach Rot. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und diese Lösung über eine Aluminiumoxidsäule (5 × 3 cm) filtriert. Die rote Lösung wurde unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus mit *n*-Pentan überschichtetem CH_2Cl_2 bei –20 °C umkristallisiert. Die Ausbeute an **2** ($X = \text{H}$) betrug 168 mg (72%).

3 ($R = \text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$): In einem typischen Experiment wurde **1** (300 mg, 0.52 mmol) in MeCN (15 mL) gelöst. Nach dem Röhren wurde $\text{HOCH}_2\text{—CH=CH}_2$ im Überschuß (4 mL) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde über eine Aluminiumoxidsäule (10 × 3 cm) filtriert (Laufmittel CH_2Cl_2). Das Eluat wurde bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus mit *n*-Pentan überschichtetem CH_2Cl_2 bei –20 °C umkristallisiert. Die Ausbeute an **3** ($R = \text{CH}_2\text{—CH=CH}_2$) betrug 162 mg (74%, $F_p = 124\text{--}126^\circ\text{C}$).

5 ($R = \text{Me}$): Gasförmiges Dimethylamin wurde in eine MeCN-Lösung (10 mL) von **1** (91 mg, 0.16 mmol) eingeleitet; dabei wurde die Lösung sofort leuchtend rot. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, der Rückstand wie bei **2** beschrieben aufgearbeitet und aus mit *n*-Pentan überschichtetem CH_2Cl_2 umkristallisiert. Die Ausbeute an **5** ($R = \text{Me}$) betrug 45 mg (69%).

6: **1** (108 mg, 0.19 mmol) in MeCN (10 mL) wurde mit NH_3/Pr_2 (40 mg, 0.4 mmol) versetzt. Die Farbe veränderte sich sofort von Rotbraun nach Violett; die Lösung wurde unter Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über eine Aluminiumoxidsäule (15 × 3 cm) chromatographiert (Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 1/2 v/v). Nach dem Eluieren der ersten Fraktion (enthalt $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$) wurde die zweite Fraktion gesammelt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus mit *n*-Hexan überschichtetem CH_2Cl_2 bei –20 °C umkristallisiert. Die Ausbeute an **6** betrug 56 mg (64%).

7 ($R = \text{Ph}$): **1** (160 mg, 0.28 mmol) wurde in MeCN (10 mL) gelöst und mit Anilin (0.54 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung, wie für **5** beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute: 40 mg (32%) **7** ($R = \text{Ph}$). Wurde die Reaktion mit einem fünffachen Anilin-Überschuß durchgeführt, so erhielt man den Komplex **8** ($R = \text{Ph}$) in 60 % Ausbeute. Letzterer wurde auch erhalten (90% Ausbeute), wenn eine CH_2Cl_2 -Lösung von **7** ($R = \text{Ph}$) 24 h gerührt wurde.

11: **2** ($X = \text{CN}$) (100 mg, 0.26 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, das photolytisch aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (275 mg, 0.78 mmol) in THF (20 mL) erhalten worden war, behandelt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und unter Vakuum getrocknet. Der Rückstand, gelöst in CH_2Cl_2 ,

(ca. 3 mL), wurde über eine Aluminiumoxidsäule (15 × 3 cm) chromatographiert. Die Elution mit CH_2Cl_2 /Petrolether (1/1, v/v) ergab vier Fraktionen, die nacheinander a) $[\text{W}(\text{CO})_6]$, b) einen kleinen Anteil des Komplexes mit dem $\mu\text{-C}(\text{CNW}(\text{CO})_5)_2$ -Liganden (15 mg), c) 11 und d) das Edukt 2 enthielten. Die dritte Fraktion wurde eingegengt (3 mL) und mit *n*-Pentan überschichtet. Beim Abkühlen auf –20 °C wurden 130 mg (Ausbeute 70%) 11 erhalten.

Eingegangen am 18. Dezember 1990 [Z 4336]

- [1] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- [2] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 667.
- [3] R. B. King, M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1811; E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269.
- [4] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 141.
- [5] C.P. Casey, M. Crocker, P. C. Vosejpk, P. J. Fagan, S. R. Marder, M. A. Gohdes, *Organometallics* 7 (1988) 670.
- [6] M. A. Gallop, W.R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 121.
- [7] V.G. Albano, S. Bordoni, D. Braga, L. Busetto, V. Zanotti, *Coll. Abstr. 12th European Crystallogr. Meet.*, Moskau 1989, S. 191.
- [8] N.C. Schroeder, R. Funchess, R.A. Jacobson, R.J. Angelici, *Organometallics* 8 (1989) 521.
- [9] F.B. McCormick, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1231; L. Busetto, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, M. Monari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1067.
- [10] Kristallstrukturanalyse: CAD-4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Raumtemperatur, $\omega/2\theta$ -Scan. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J.H. Davis, Jr., C.M. Lukehart, L. Sacksteder, *Organometallics* 6 (1987) 50; R.D. Adams, D.F. Chodosh, N.M. Golembeski, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) C39.
- [12] J.B. Moffat, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771.
- [13] G. Beck, W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1344.

In_7Cl_9 – eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl**

Von Horst Philipp Beck* und Doris Wilhelm

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Im System In-Cl sind die Verbindungen $\text{InCl}^{[1,2]}$, In_2Cl_3 ($\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_6$)^[3], In_5Cl_9 ($\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9$)^[4] und $\text{InCl}_3^{[5,6]}$ strukturell eindeutig charakterisiert. Das Phasendiagramm des quasi-binären Systems InCl-InCl₃ ist wiederholt mit thermoanalytischen Methoden untersucht worden^[7–10]. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß neben den genannten Verbindungen auch eine der Zusammensetzung In_3Cl_4 ($\text{InCl}_{1.33}$) oder In_4Cl_5 ($\text{InCl}_{1.25}$) existiert. Eine eindeutige chemische oder gar strukturelle Charakterisierung dieser Phase steht allerdings aus. Bei unseren Untersuchungen des Systems InCl-SnCl₂^[11] stießen wir auf eine neue binäre gemischvalente Phase des In-Cl-Systems, da hier überraschenderweise die Redoxreaktion zwischen In^{\oplus} und $\text{Sn}^{2\oplus}$ gemäß der Reaktionsgleichung $\text{In}^{\oplus} + \text{Sn}^{2\oplus} \rightarrow \text{In}^{3\oplus} + \text{Sn}^0$ zur Bildung von dreiwertigem Indium führte. Die Phase der Zusammensetzung In_7Cl_9 ($\text{InCl}_{1.25}$) läßt sich auch direkt aus entsprechenden Gemengen von InCl und InCl₃ durch Sin-

[*] Prof. Dr. H. P. Beck, Dipl.-Chem. D. Wilhelm
FR 11.4, Anorganische und Analytische Chemie
und Radiochemie der Universität
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

tern (14 d, 220–250 °C) oder durch Sublimation aus $\text{InCl}/\text{In}_2\text{Cl}_3$ -Gemengen darstellen. Wir meinen, daß es sich bei dieser Phase um die früher nur unzureichend charakterisierten Phasen handelt.

Die Struktur von In_7Cl_9 ($\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_9$)^[12] läßt sich wie die der Tieftemperaturphase von InCl vom NaCl-Typ ableiten. Beide Male bilden sich durch relativ kleine Verschiebungen aus den Kationenpositionen des Idealtyps Aggregate von ns²-konfigurierten Kationen: Dreiecke und Tetraeder im Falle von InCl (mit $\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{I}}$ -Abständen von 3.61 bis 3.68 Å) und nur Dreiecke im Falle von In_7Cl_9 ($d(\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{I}}) = 3.87$ Å). In InCl werden In_3^{I} -Dreiecke über verbrückende In^{I} -Kationen zu einem komplexen Raumverband verknüpft, in dessen Hohlräume isolierte In_4^{I} -Tetraeder eingelagert sind (Abb. 1 links). Der Übergang von der InCl- zur In_7Cl_9 -Struktur geschieht formal dadurch, daß die Position des verbrückenden In^{I} -Kations durch ein Cl^{\ominus} -Anion besetzt wird und eine Spitze der Tetraeder durch das höhervalente In^{III} -Kation. Damit löst sich der Verband in einzelne Dreiecke auf, und von den Tetraedern bleibt nach dem Wegrücken der In^{III} -Spitze auch nur die Dreiecksbasis übrig (Abb. 1 rechts).

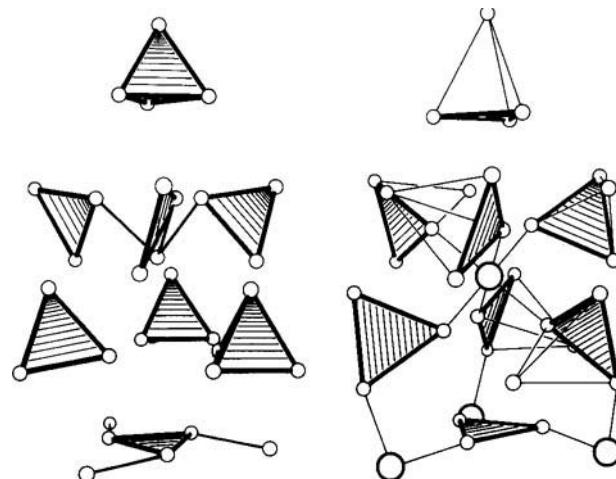


Abb. 1. Links: Kationenstruktur in α -InCl. Rechts: Teilstruktur von In_7Cl_9 (siehe Text). Kleine Kreise: In^{I} und In^{III} , große Kreise: Cl^{\ominus} ; die Größe der Abstände ist der Dicke der Verbindungslien umgekehrt proportional.

Im linken und rechten Teil von Abbildung 1 ist dieser Aspekt der Strukturverwandtschaft besonders hervorgehoben, indem ein vergleichbarer Ausschnitt des Kationenteilgitters der beiden Verbindungen gegenübergestellt wird. Zur besseren Übersichtlichkeit sind im Bild der α -InCl-Struktur nur die Kationen dargestellt und bei In_7Cl_9 außer den Kationen nur die Cl^{\ominus} -Sorte, die ein In-Ion „substituiert“ (durch größere Kreise). Zur Verdeutlichung des Sachverhalts sind bei In_7Cl_9 die In^{III} -Kationen trotz längerer Abstände durch dünne Linien mit In_3^{I} -Dreiecken verknüpft, um die Verwandtschaft mit den Tetraedern in InCl hervorzuheben. Der Ersatz des In^{I} -Kations durch ein Halogen-Anion führt zu einer Drehung der umgebenden In_3^{I} -Aggregate in In_7Cl_9 . Dadurch nähert sich dem Cl^{\ominus} -Ion je eines ihrer Kationen (von etwa 3.6 auf 3.2 Å) infolge der Coulomb-Wechselwirkung. Alle In_3^{I} -Dreiecke sind nunmehr symmetrieequivalent.

In InCl sind die In-In-Abstände etwa 10% länger als im In-Metall. Sie sind bei In_7Cl_9 deutlich größer, so daß eine Wechselwirkung im Sinne einer Elektronenpaarbindung sicherlich nicht zu diskutieren ist. Durch die besondere Aggregation zu In_3^{I} -Dreiecken wird nach unseren Vorstellungen den sterischen Bedürfnissen eines einsamen Elektronenpaares am Indium am besten Rechnung getragen (vgl. dazu