

Schema 1. Verlauf der indirekten elektrochemischen Reduktion von feindispersem Indigo durch Triethanolammineisen-Koordinationsverbindungen in verdünnter Natronlauge.

durch eine Redoxtitration des Elektrolyten mit $K_3[Fe(CN)_6]$ erfaßt werden. Die Ergebnisse der potentiometrischen Analysen sind in Abbildung 1 dargestellt. Nach einer Elektroly-

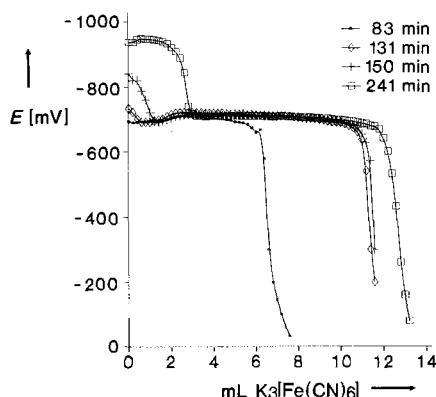


Abb. 1. Titrationskurven der potentiometrischen Umsatzbestimmung mit $0.01 \text{ mol L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ mit zunehmender Reaktionszeit. Vorlagevolumen: 5 mL Katholyt.

sezeit von 130 bis 150 min ist die vollständige Farbstoffreduktion potentiometrisch nachweisbar.

Die Zunahme des Gehalts an Farbstoff-Dianionen ($E = -710 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl/3 mol L⁻¹ KCl) mit steigender Elektrolysedauer und das Ansteigen des Potentials auf das Redoxpotential des Fe^{II}/Fe^{III}-Komplexes nach vollständiger Reduktion des dispersierten Indigos sind deutlich erkennbar. Die aus den experimentellen Daten berechneten Stromausbeuten liegen bei rund 50–55 %. Bei der Beurteilung der Stromausbeuten ist zu berücksichtigen, daß die Versuche anwendungsnahe in einer Elektrolysezelle ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden. Die Belastungen des Systems durch Rückoxidationsvorgänge an der Flüssigkeitsoberfläche durch Luftsauerstoff führen daher zu einer scheinbaren Erniedrigung der Stromausbeute. Vergleichs-

versuche in Abwesenheit von Farbstoff in derselben Elektrolysezelle, bei denen die Stromausbeuten durch eine manometrische Titration der entstandenen Fe^{II}-Ionen bestimmt wurden, zeigen ohne Schutzgasatmosphäre Stromausbeuten im Bereich von 80–90 %. Die Konzentration des reduzierten Mediators zum Zeitpunkt der Messungen betrug ca. 0.008 mol L^{-1} , was 60–70 % der eingesetzten Menge (0.012 mol L^{-1}) entspricht.

Die nach vollständiger Reduktion des Indigos vorliegenden Lösungen können direkt für Textilfärbeprozesse verwendet werden. Färbeversuche mit Baumwolltextilien lieferten Ergebnisse, die hinsichtlich Farbtiefe und Farbort den Färbungen entsprechen, die unter Verwendung herkömmlicher Reduktionsmittel wie $Na_2S_2O_4$ hergestellt wurden.

Experimentelles

Zur Herstellung von 1 L Elektrolyt wurden 6 g (0.012 mol) Eisen(III)-sulfat in ca. 100 mL Wasser gelöst und mit einer Mischung von 40 g (0.268 mol) Triethanolamin, 10 g (0.25 mol) NaOH und 50 mL Wasser versetzt. Nach dem Auflösen des bei der Mischung ausfallenden Eisen(III)-hydroxids wurde die Lösung mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Durch Filtration (0.45 µm Membranfilter) wurde die Lösung von geringen Mengen an unlöslichen Hydroxyden befreit. Die so erhaltene Mediatorlösung wurde sowohl als Katholyt (ca. 950 mL) als auch als Anolyt (ca. 50 mL) eingesetzt. Zum Katholyt erfolgte ein Zusatz von 5 g (0.019 mol) Indigo (technisches Granulat, BASF) sowie 0.5 g eines Dispergiermittels (Naphthalinsulfonsäurekondensationsprodukt, Setamol WS, BASF). Die Elektrolyse wurde in einer Zelle mit zylindrischer Form bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei Anoden- und Kathodenraum durch ein Keramikdiaphragma getrennt waren.

Als Kathode diente eine Cu-Elektrode mit 500 cm^2 Fläche, als Anode wurde ein Edelstahldraht von 6 cm^2 Fläche eingesetzt. Das Kathodenpotential wurde auf -1000 bis -1100 mV vs. Ag/AgCl/3 mol L⁻¹ KCl eingeregelt, so daß unerwünschte Wasserstoffentwicklung vermieden werden konnte. Die Stromdichte lag zu Beginn der Elektrolyse bei 1 mA cm^{-2} und nahm mit zunehmendem Umsatz auf 0.4 mA cm^{-2} ab. Die Zelle wurde durch einen Magnetrührer umgewälzt. Die Natronlaugekonzentration im Anolyt wurde durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten.

Eingegangen am 20. Februar 1992 [Z 5199]

- [1] U. Baumgarte, *Melliand Textilber.* **1987**, *68*, 189–195, 276–280.
- [2] E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 693.
- [3] T. Bechtold, E. Burtscher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *Melliand Textilber.* **1991**, *72*, 50–54.
- [4] M. Kunaszewska, *Roczn. Chem.* **1973**, *47*, 683–691.
- [5] T. Bechtold, E. Burtscher, D. Gmeiner, O. Bobleter, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *306*, 169–183.
- [6] S. I. Bailey, *Chem. Aust.* **1982**, *50*, 202–204.

Die pentagonale Bipyramide als Strukturprinzip von Verbindungen mit Koordinationszahl sieben**

Von Ali-Reza Mahjoub, Thomas Drews und Konrad Seppelt*

Tetraeder und Oktaeder sind die häufigsten Polyeder für Moleküle und Ionen mit den Koordinationszahlen vier bzw. sechs^[1]. Fast mit derselben Strenge gilt dies für die trigonale Bipyramide im Fall der Koordinationszahl fünf, jedenfalls für homoleptische Verbindungen. Allerdings ist hier zu beachten, daß eine quadratisch-pyramidalen Molekülstruktur meist nur einen geringfügig höheren Energieinhalt hat, was zu den bekannten intramolekularen Umlagerungen führt^[2].

* Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A.-R. Mahjoub, T. Drews
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ein Molekül AB₇ kann drei Strukturtypen bilden: die pentagonale Bipyramide (1:5:1-Struktur), das überkappte Oktaeder (1:3:3-Struktur) und das überkappte trigonale Prisma (1:4:2-Struktur) (Abb. 1). Die theoretische Behandlung die-

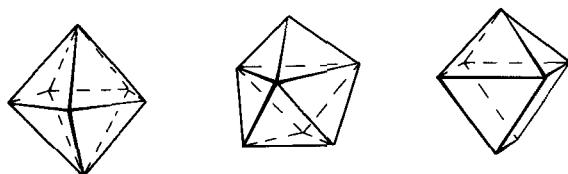


Abb. 1. Die drei energetisch nahezu gleichwertigen Polyeder von homoleptischen Verbindungen mit Koordinationszahl sieben: pentagonale Bipyramide (links) überkapptes Oktaeder (Mittel), überkapptes trigonales Prisma (rechts).

ses Strukturproblems – unter Annahme der elektrostatischen Ligandenabstoßung als einzigm bestimmen Prinzip – zeigt, daß die 1:3:3-Struktur die energetisch günstigste ist, gefolgt von der 1:4:2- und der 1:5:1-Struktur^[3]. Dieselbe theoretische Studie ergibt aber auch, daß durch Winkeländerungen diese drei Strukturtypen nahezu ohne Aktivierungsenergie ineinander überführbar sind; hierbei sind die pentagonale Bipyramide und das überkappte trigonale Prisma nur schwach erhöhte Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche^[3].

Sucht man nun nach Verbindungen mit Koordinationszahl sieben, deren Struktur von Nebeneffekten möglichst wenig beeinflußt wird, so ist die Auswahl sehr beschränkt. Schränkt man die möglichen Substanzen auf Hauptgruppenverbindungen ein, um den Einfluß der d-Orbitale zu minimieren, und will man außerdem Komplikationen durch nichtbindende Elektronenpaare und durch die Gitterenergie vermeiden, so bleibt nur noch das Moleköl IF₇ zur Untersuchung übrig. Dieses ist im Gaszustand zweifelsohne pentagonal-bipyramidal aufgebaut^[4], allerdings sind die Strukturdaten ungenau. Insbesondere die wichtige Frage, ob diese homoleptische Verbindung streng genommen D_{5h}-symmetrisch ist oder ob es gewisse systematische Abweichungen („puckering“) gibt, kann zur Zeit nicht beantwortet werden. Die Elektronenbeugungsdaten sprechen für eine nichtideale Anordnung. Die Struktur von IF₇ im Kristall ist gleichfalls nicht eindeutig geklärt. Hier im Festkörper kommt erschwerend hinzu, daß eine plastische Phase mit fehlgeordneten Molekülen erst bei -120 °C in eine geordnete Phase übergeht^[5].

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, das Strukturproblem von Substanzen mit Koordinationszahl sieben an Tellurverbindungen zu lösen, wobei TeF₇⁻ schon bekannt ist^[6]. Die mögliche Verfälschung der Struktur durch interionische Wechselwirkungen sollte durch Einsatz des großen (CH₃)₄N⁺-Ions als Gegenion gemildert werden. Der Nachweis von (CH₃)₄N⁺TeF₇⁻ ergibt sich eindeutig aus den ¹²⁵Te- und ¹⁹F-NMR-Spektren in CH₃CN^[6c, d]. Da aber alle sieben Fluoratome magnetisch äquivalent sind, liegt in Lösung eine nichtstarre Struktur vor. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen legen – in Analogie zu IF₇ – eine pentagonal-bipyramidalen Struktur nahe^[6c, d].

Große Einkristalle von (CH₃)₄N⁺TeF₇⁻, hergestellt aus (CH₃)₄N⁺F⁻ und TeF₆, lassen sich leicht züchten, sind aber wegen der angenehmeren Kugelgestalt von Kation und Anion stark fehlgeordnet^[7]. Diese Fehlordnung kann durch besonders langsames Kristallwachstum auf Teile des Anions beschränkt werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt ganz klar das Vorliegen einer pentagonal-bipyramidalen Struktur mit kürzeren axialen Te-F-Bindungslängen im Vergleich zu den äquatorialen, aber auch die deutlichen Abweichungen der äquatorialen Fluoratome von einer perfekt planaren Anord-

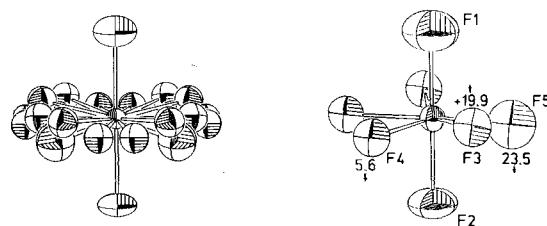
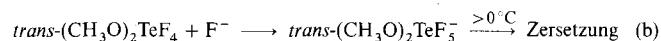
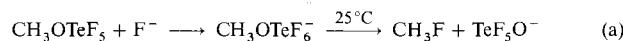


Abb. 2. Struktur des TeF₇⁻-Ions im Kristall. Links: vierfach fehlgeordnetes Modell; rechts: eine mögliche Anordnung. Te-F1 178.7(16), Te-F2 179.1(17), Te-F3 186.1(21), Te-F4 183.2(20), Te-F5 190.3(39) pm. Die Zahlen an den äquatorialen Fluoratomen geben den Abstand in pm von der idealen Äquatorebene an.

nung (Abb. 2). Wegen der vierfachen Fehlordnung ist die Positionsbestimmung gerade dieser Fluoratome etwas zweifelhaft; so repräsentiert ein äquatoriales Fluoratom in Abbildung 1 nur die Elektronendichte von 2^{1/4} Elektronen in Nachbarschaft zu den 52 Elektronen des Telluratoms.

Um die wichtige Aussage der Nichtplanarität der äquatorialen Positionen in der pentagonalen Bipyramide wirklich zu beweisen, wurde das System modifiziert. Substituierte Tellur(vi)-fluorverbindungen, wie CH₃OTeF₅^[8], trans-[9]^[9] und cis-(CH₃O)₂TeF₄^[8], (CH₃)₂NTeF₅^[10], cis-[(CH₃)₂N]₂TeF₄^[10], F₅Te(O)_nTeF₅ ($n = 1$ ^[11], $n = 2$ ^[12]) und TeF₅Cl^[13] wurden ebenfalls mit (CH₃)₄N⁺F⁻ zur Reaktion gebracht [Gl. (a) und (b)]. In zwei Fällen wird mit Hilfe der ¹⁹F- und ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie Koordinationszahl sie-



ben gefunden. In allen anderen Fällen wird lediglich Zersetzung zu TeF₅⁻, TeF₇⁻ und TeOF₅⁻ beobachtet.

Das Anion CH₃OTeF₆⁻ zeigt im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum die Kopplung zu sechs äquivalenten Fluoratomen sowie zu drei Protonen; dieses Anion ist also ebenfalls nicht starr (Abb. 3). Aufgrund der Störung der hohen Symmetrie

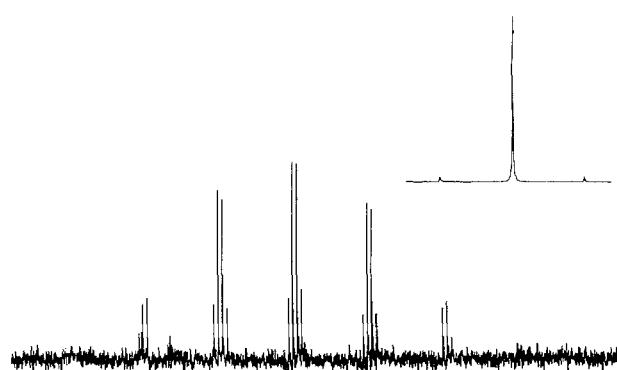


Abb. 3. ¹²⁵Te-NMR-Spektrum des CH₃O-TeF₆⁻-Ions in CH₃CN bei -10 °C. δ = -332.8. Insert zeigt rauschenkoppeltes ¹²⁵Te-NMR-Spektrum.

durch die Methoxygruppe kristallisiert die Verbindung (CH₃)₄N⁺CH₃OTeF₆⁻ nunmehr ohne Fehlordnung oder Verzwilligung (Abb. 4). Die Methoxygruppe ist axial angeordnet, ganz im Sinne des Elektronenpaarabstoßungsmodells, da diese Position mehr Raumfüllung ermöglicht. Die Abweichung des O-Te-F_{ax}-Winkels von 180° ist zweifelsohne durch die gewinkelte Struktur der Methoxygruppe zu erklären. Wiederum sind die äquatorialen Te-F-Bindungen länger

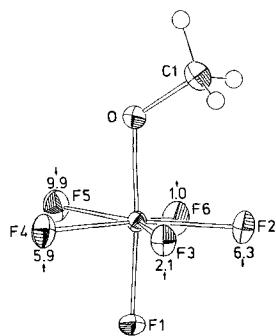


Abb. 4. Struktur des $\text{CH}_3\text{OTeF}_5^-$ -Ions im Kristall. Die Zahlen an den äquatorialen Fluoratomen geben den Abstand in pm von der idealen Äquatorebene an. Te-F1 182.2(3), Te-F2 190.9(2), Te-F3 192.3(2), Te-F4 191.2(2), Te-F5 190.5(2), Te-F6 191.6(2), O-Te-F1 176.7(1), Te-O-C1 121.7(3)°.

als die axialen, und die äquatorialen Fluoratome liegen deutlich außerhalb der idealen Ebene. Diese Strukturanalyse ist so genau, daß letztere Aussage mit Sicherheit zutrifft.

Die Kristallstrukturanalyse von *trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- zeigt das Anion in der nunmehr erwarteten bisaxialen Form (Abb. 5). Interessanterweise kommt das Anion im Kristall

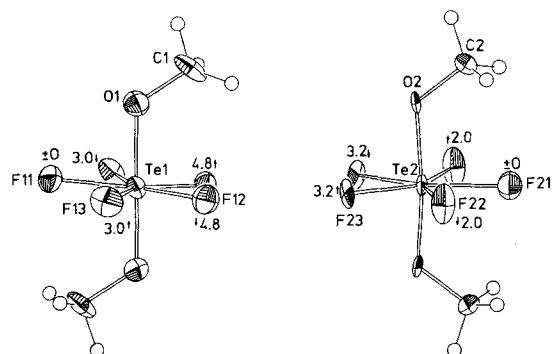


Abb. 5. Struktur der beiden *trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- -Ionen im Kristall. Die Zahlen an den äquatorialen Fluoratomen geben den Abstand in pm von der idealen Äquatorebene an. Links: Te1-F11 192.1(5), Te1-F12 191.8(3), Te1-F13 192.6(3), Te1-O1 187.2(4) pm; O1-Te1-O1' 180.6(2), Te1-O1-C1 119.6(4)°. Rechts: Te2-F21 196.3(4), Te2-F22 193.5(3), Te2-F23 194.0(3), Te2-O2 184.7(4) pm; O2-Te2-O2' 172.8(2), Te2-O2-C2 124.1(3)°.

sowohl in der *syn*- als auch in der *anti*-Konformation bezüglich der Orientierung der Methoxygruppe vor. In beiden Fällen weichen die äquatorialen Fluoratome der idealen Ebene aus, und zwar in leicht unterschiedlicher Weise, auch hier durch die Orientierung der Methoxygruppen beeinflußt. Letztere bestimmt auch die Abweichungen von der Linearität im axialen Molekülteil.

Bei *trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- ist der Nachweis der Nichtstarrheit des Anions mit NMR-Spektroskopie nicht möglich, da alle Fluoratome symmetriäquivalent sind, freie Drehbarkeit um die Tellur-Sauerstoff-Bindungen vorausgesetzt.

Als vorläufige Strukturprinzipien von Verbindungen mit Koordinationszahl sieben kann folgendes festgestellt werden:

1. Die pentagonale Bipyramide ist das Strukturprinzip einer homoleptischen Verbindung mit Koordinationszahl sieben, wobei die Bindungen zu den axialen Substituenten kürzer als die zu den äquatorialen sind. Bei Vorliegen verschiedenartiger Substituenten nehmen die kleineren äquatoriale Positionen ein.

2. Wenn gleiche oder sehr ähnliche Substituenten vorliegen, ist die pentagonale-bipyramidalen Struktur wohl nie starr, Ausnahme IOF_6^- : Das Sauerstoffatom vermeidet hier wegen des beträchtlichen Doppelbindungscharakters der Iod-Sauerstoff-Bindung eine äquatoriale Position und behindert damit intramolekulare Austauschprozesse^[7].

3. Die pentagonale Bipyramide wird nicht ideal verwirklicht, d.h. aufgrund der Abstoßung innerhalb der räumlich nah beieinanderliegenden äquatorialen Positionen kommt es zu Abweichungen von der Planarität innerhalb dieses Molekülteils. Die geringfügig größere Abstoßungsenergie der pentagonalen Bipyramide gegenüber dem überkappten Oktaeder wird so unter qualitativen Erhalt der höchstmöglichen Symmetrie ausgeglichen. Höchstmögliche Symmetrie hat die Anordnung, die durch die geringste Zahl von Parametern beschrieben wird: (Ideale) pentagonale Bipyramide: zwei, überkapptes Oktaeder: fünf, überkapptes trigonales Prisma: fünf Parameter. Da die höchstsymmetrische Anordnung auch bei Verbindungen mit den Koordinationszahlen fünf (trigonale Bipyramide) und acht (quadratisches archimedisches Antiprisma^[7]) am häufigsten ist, scheint es sich um ein allgemeines Bauprinzip zu handeln.

Experimentelles

TeF_6 , CH_3OTeF_5 [8], *trans*-[9] oder *cis*-(CH_3O)₂ TeF_4 [8] werden in ein Teflon-FEP-Rohr einkondensiert, welches (CH_3)₄ N^+TeF_6^- [14], partiell gelöst in CH_3CN , enthält. Kristalle von (CH_3)₄ N^+TeF_6^- werden durch Erwärmen auf +40°C und wochenlanges, langsames Abkühlen auf -18°C erhalten. (CH_3)₄ $\text{N}^+\text{CH}_3\text{OTeF}_5^-$ wird bei Raumtemperatur gelöst und binnen weniger Stunden auf -18°C abgekühlt, um die Zersetzungsreaktion zu vermeiden. (CH_3)₄ N^+ -*trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- kristallisiert aus relativ konzentrierten Lösungen in Form großer, rechteckiger, farbloser Kristalle. Ein jeweils geeigneter Kristall wird mit einer speziellen Apparatur [15] auf ein CAD-4-Diffraktometer gebracht ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator).

(CH_3)₄ N^+TeF_6^- : $a = 894.7(1)$ pm, $c = 623.1(1)$ pm, $V = 498.8 \times 10^6$ pm³, -158°C, $P4/nmm$ (Nr. 129), $Z = 2$. Im Bereich $2^\circ < \theta < 35^\circ$ 2479 gemessene Reflexe, $\pm h, +k, +l, \omega\text{-}\theta\text{-scan}$, 652 unabhängige Reflexe, 620 Relexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, $\mu = 31.49$ cm⁻¹, volle Matrix, äquatoriale Fluoratome isotrop, vierfach fehlgeordnet, andere Atome anisotrop. SHELXS, $R = 0.062$, $R_w = 0.046$. Die Berechnung mit dem Zwillingsprogramm SFLS [16] ($Pmmn$, Nr. 59) mit verbleibender zweifacher Fehlordnung nach dem Zwillingsgesetz (010) - (100)(001) ergibt keine anderen Resultate. Andere physikalische Eigenschaften siehe unter [5 c, d].

(CH_3)₄ $\text{N}^+\text{CH}_3\text{OTeF}_5^-$: $a = 853.4(2)$, $b = 628.7(2)$, $c = 2002.5(7)$ pm, $\beta = 94.25(2)^\circ$, $V = 1071.4 \times 10^6$ pm³, -154°C, $P2_1/c$, $Z = 4$. Im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ 2125 gemessene Reflexe, $\omega\text{-}\theta\text{-scan}$, $\pm h, +k, +l$, 1870 unabhängige Reflexe, 1621 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $\mu = 29.2$ cm⁻¹, volle Matrix, SHELXS, $R = 0.027$, $R_w = 0.020$, alle Atome anisotrop. ¹⁹F-NMR (CH_3CN): $\delta = 14.2$, Singulett, ¹²⁵Te-NMR: $\delta = -332.8$ ($\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{H}_2\text{O}$), $J(\text{Te}, \text{F}) = 2630$ Hz, Septett, $J(\text{Te}, \text{H}) = 148$ Hz, Quartett. Raman (krist.) ν [cm⁻¹] = 956(s), 950(s), 846(w), 760(w), 760(vs), 674(w)m 630(w), 597(s), 581(w, Sch), 566(w), 527(w), 458(m), 379(m), 325(w), 206(w); IR (Nujol): ν [cm⁻¹] = 1229, 1014(w), 955(m, Sch), 947(s), 842(m), 630(m), 459(m) cm⁻¹.

(CH_3)₄ N^+ -*trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- · 2 CH_3CN : $a = 1448.1(4)$, $b = 1764.5(3)$, $c = 2693.9(9)$, $V = 6883.3 \times 10^6$ pm³, -145°C, *Ibca* (Nr. 73), $Z = 16$. Im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ 4774 gemessene Reflexe, $\omega\text{-scan}$, $+h, \pm k, +l$, 2996 unabhängige Reflexe, 2702 Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, $\mu = 31.49$ cm⁻¹, volle Matrix, SHELXS, $R = 0.044$, $R_w = 0.035$, alle Atome anisotrop. ¹⁹F-NMR (CH_3CN): $\delta = 10.3$, Singulett, ¹²⁵Te-NMR: $\delta = -304.3$, $J(\text{Te}, \text{F}) = 2422$ Hz, Sextett, $J(\text{Te}, \text{H}) = 148$ Hz, Septett.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56260, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 28. Februar 1992 [Z 5215]

CAS-Registry-Nummern:

(CH_3)₄ N^+TeF_6^- , 135912-45-7; (CH_3)₄ $\text{N}^+\text{CH}_3\text{OTeF}_5^-$, 141927-97-1; (CH_3)₄ N^+ -*trans*-(CH_3O)₂ TeF_5^- · 2 CH_3CN , 141903-67-5; CH_3OTeF_5 , 28926-86-5; *cis*-(CH_3O)₂ TeF_4 , 29073-80-1; *trans*-(HO)₂ TeF_4 , 53108-94-4; *trans*-(CH_3O)₂ TeF_4 , 55056-70-7.

- [1] In neuester Zeit wächst die Erkenntnis, daß dies für die Oktaedersymmetrie manchmal nicht gilt. $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ ist trigonal-prismatisch aufgebaut: A. Haaland, A. Hammel, K. Ryptal, H. V. Holden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547–4549. Zur Diskussion über die Struktur von CrF_6 : C. J. Marsden, P. P. Wolynec, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1681–1682; E. G. Hope, W. Levason, J. S. Ogden, *ibid.* **1991**, *30*, 4873–4874.
- [2] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [3] D. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, 1982.
- [4] W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4040–4046.
- [5] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 981–982; R. D. Burbank, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1207–1215; *ibid.* **1963**, *16*, 700–701; J. Donohue, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1618–1619.
- [6] a) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1004; b) H. Selig, S. Sarig, S. Abramovitz, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1508–1511; c) K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840; d) A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *ibid.* **1991**, 840–841.
- [7] Dieses Phänomen ist häufig bei dem Tetramethylammonium-Ion beobachtbar und macht auch die Strukturanalysen von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IOF}_6^-$ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IF}_6^-$ so problematisch, siehe [6d] sowie K. O. Christe, D. Dixon, A.-R. Mahjoub, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, K. Seppelt, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 876–878.
- [8] A. Clouston, R. D. Peacock, J. W. Fraser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1197.
- [9] *trans*-(HO)₂TeF₄, hergestellt nach B. Pötter, D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1095–1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1036–1037, wird in etherischer Lösung mit CH_2N_2 methyliert. Farblose Flüssigkeit. Ausbeute quantitativ, $F_p = 32^\circ\text{C}$; ¹H-NMR: $\delta = 19^\circ\text{F-NMR}$: $\delta = -62.6$, ¹²⁵Te-NMR: $\delta = -77.5$; $J(\text{HF}) = 1.7$, $J(\text{TeH}) = 148$, $J(\text{TeF}) = 3672$ Hz; Raman (I.I.): 3031(m), 2965(s), 2908(w), 2854(m), 1461(w), 1379(w), 1299(w), 1216(vw), 117(w), 1002(w), 733(m), 681(w), 620(vs), 577(s), 386(w), 362(w), 313(m), 293(m), 241(w) cm^{-1} . IR (fl.) 3015(m), 2959(s), 2919(w), 2848(w), 1452(s), 1223(w), 996(vs), 901(w), 676(vs), 641(s), 585(w) cm^{-1} .
- [10] J. W. Fraser, R. D. Peacock, P. M. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1248.
- [11] A. Engelbrecht, W. Loreck, W. Nehoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *360*, 88–97; H. Bürger, *ibid.* **1968**, *360*, 97–104.
- [12] K. Seppelt, D. Nöthe, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2727–2730.
- [13] J. W. Fraser, R. D. Peacock, P. U. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1257.
- [14] W. W. Wilson, K. O. Christe, J. Feng, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [15] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, *1974*, 1806–1821; H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossein, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 67–85.
- [16] H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 5–6; M. Eitel, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1985**.

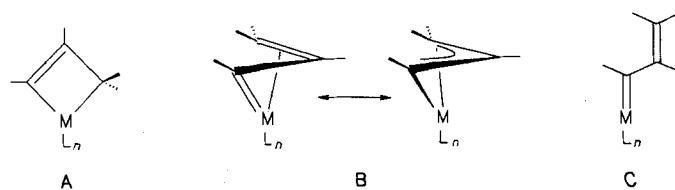
Cyclopentadienylcobaltkomplexe von Cobaltapentalenen: Produkte der Reaktion von (μ -Cyclopentadienyliden)dicobaltkomplexen mit Silylalkinen**

Von Hubert Wadeohl*, Wolfgang Galm,
Hans Pritzkow und Andreas Wolf

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

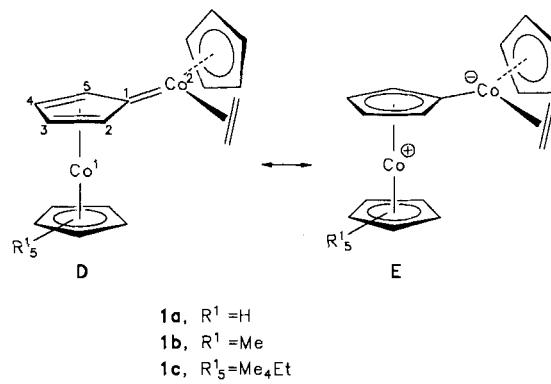
Kupplungsreaktionen von Carbenmetallkomplexen mit Alkinen haben große synthetische Bedeutung^[1]. Als Zwischenstufen dieser mechanistisch noch weitgehend ungeklärten Reaktionen werden abhängig vom isolobalen Charakter

des jeweiligen Metallfragments Metallacyclobutene **A** oder η^3 -Vinylcarbenkomplexe **B** postuliert^[2]. Bei der Dötz-Reaktion^[3], d. h. der Reaktion bestimmter Fischer-Carbene mit Alkinen, wird **B** oder ein daraus gebildeter η^1 -Vinylcarbenkomplex **C** durch einen CO-Liganden zum Vinylketenkom-



plex carbonyliert, welcher dann, abhängig von den Edukten und der Reaktionsführung, zu einem von zahlreichen möglichen Produkttypen weiterreagieren kann. Carbenkomplexe des Schrock-Typs reagieren mit Alkinen – unter Einschiebung der Alkine in die $M=C$ -Bindung – nur bis zur Stufe **C**^[4].

Die μ -Cyclopentadienylidendifacobaltkomplexe **1** lassen sich durch die Grenzstrukturen **D** (Carbenkomplex) und **E** (Zwitterion) beschreiben^[5]. Mit Alkinen reagieren sie nicht unter Insertion des Alkins in die $\text{Co}_2\text{-C1}$ -Bindung.



- 1a**, $R^1 = \text{H}$
1b, $R^1 = \text{Me}$
1c, $R^1 = \text{Me}_3\text{Et}$

Türkisgrünes **1a** zersetzt sich in Gegenwart von But-2-in, Hex-3-in, Bis(*tert*-butyl)acetylen, Tolan oder Bis(benzo-1,2-dioxaborolyl)acetylen bei Temperaturen oberhalb von 50°C nach kurzer Zeit zu dunklen undefinierbaren Produkten. Dagegen setzt sich Bis(trimethylsilyl)acetylen **2a** mit den Komplexen **1** bei 45°C in einer sehr ungewöhnlichen Reaktion glatt zu den Zweikernkomplexen **4** mit einem Cobaltabicyclus als Liganden um. Mit Bis(trimethylsilyl)acetylen reagiert **1a** unter analogen Bedingungen nicht; oberhalb von 60°C erfolgt Zersetzung. Die unsymmetrisch substituierten Bis(silyl)alkine **2b**, **c** ergeben mit **1a** nicht trennbare Gemische der Stereoisomere **5a** und **5a'** bzw. **6a** und **6a'**. In beiden Fällen entstehen auch kleinere Mengen des Komplexes **4a** mit zwei Trimethylsilylgruppen am Cobaltabicyclus. Aus **1a** und **3** erhält man regioselektiv nur das Produkt **7a** mit der Trimethylsilylgruppe am Cobaltatom.

Die Konstitution der neuen blauvioletten Zweikernkomplexe **4–7** lässt sich aus den NMR-Spektren^[6] ableiten. Besonders charakteristisch sind die stark tieffeldverschobenen Singulett-Resonanzsignale ($\delta = 9.9$ – 11.1) des Metall-Enyl-Wasserstoffatoms 7-H sowie in den ²⁹Si-NMR-Spektren die verbreiterten Tieffeldsignale ($\delta \approx 30$ – 40) der cobaltständigen Silylgruppen. ¹³C-NMR-Signale für die an das Cobaltatom gebundenen quartären Kohlenstoffatome C1 sind in keinem Fall beobachtbar. Auch in den Edukten **1** sind die „Carben“-Kohlenstoffatome nicht detektierbar^[5, 7].

* Priv.-Doz. Dr. H. Wadeohl [†], Dr. W. Galm, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. A. Wolf
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[†] Derzeitige Anschrift:
University of Oxford, Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 247 der Universität Heidelberg und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.