

anstatt über achirale Reaktionswege enantiomerisieren, sowie eines Beispiels für einen einstufigen Reaktionsweg. Anzumerken bleibt, dass auch andere Enantiomerisierungen mit einem entsprechenden Rollentausch einhergehen könnten.

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z 12767]
veränderte Fassung am 6. März 2000

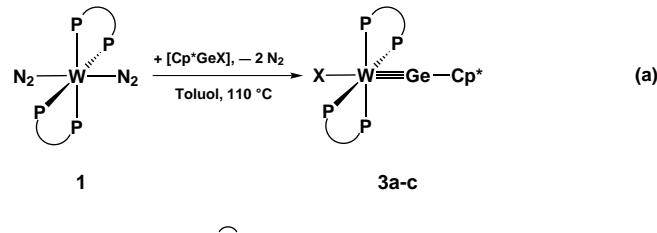
- [1] M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *108*, 1976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *108*, 1856.
- [2] K. Mislow, P. Poggi-Corradini, *J. Math. Chem.* **1993**, *13*, 209.
- [3] A. B. Buda, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6006.
- [4] K. Mislow, *Proceedings of the 6th International Conference on Mathematical Chemistry* (Pitlochry, Schottland), **1995**.
- [5] P. G. Mezey, *J. Math. Chem.* **1995**, *17*, 185.
- [6] K. Mislow in *Fuzzy Logic in Chemistry* (Hrsg.: D. H. Rouvray), Academic Press, New York, **1996**.
- [7] Durch den zweidimensionalen Grenzfall wird der dreidimensionale Raum in zwei, die Enantiomeren enthaltende Untermengen unterteilt. Mengen maximal markierter Simplexe (für Dimensionen größer als zwei) können deshalb in Untermengen heterochiraler Simplexe aufgeteilt werden, die mit *R* und *L* bezeichnet werden können.^[6]
- [8] a) P. G. Mezey, *J. Math. Chem.* **1995**, *18*, 133; b) P. G. Mezey, *Chirality* **1998**, *10*, 173.
- [9] P. G. Mezey, *Proceedings of the 6th International Conference on Mathematical Chemistry* (Pitlochry, Schottland), **1995**.
- [10] Mezey stellt hierzu fest: „By allowing an exchange of roles between points of equivalent labels, an abandoning of the unique labeling [...] provides additional chances for a deformed point set to become the mirror image of its original *n*-chiral arrangement.“^[8a]
- [11] N. Weinberg, K. Mislow, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *95*, 63.
- [12] Simultane 1,2-Wanderungen beider Halogenatome sind viel energieaufwändiger (93.1 (**1**), 92.6 (**2**) und 78.7 kcal mol⁻¹ (**3**)); die zugehörigen stationären Punkte weisen zwei imaginäre Frequenzen auf.
- [13] „These two enantiomeric paths constitute a closed chiral loop on the potential surface. Such circular processes allows one to make predictions on the presence of critical points of both ground and excited state potential energy surfaces.“ P. G. Mezey, persönliche Mitteilung. Siehe auch: P. G. Mezey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3791.
- [14] a) R. S. Steudel, Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *110*, 1980; b) Y. Drozdova, K. Miaskiewicz, R. S. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 889.
- [15] a) R. D. Brown, F. R. Burden, G. P. Pez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 277; b) E. Hiruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 130.
- [16] a) R. D. Brown, G. P. Pez, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2305; b) R. D. Brown, G. P. Pez, M. F. O'Dwyer, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 627.
- [17] F. Seel, *Chimia* **1968**, *22*, 79.
- [18] R. Kniep, L. Koorte, D. Z. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1.
- [19] a) M. Feuerhahn, G. Vahl, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 322; b) G. Holzmann, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, G. Vahl, *J. Chem. Res. Synop.* **1980**, *71*; c) B. M. Chadwick, J. M. Crzybowski, D. A. Long, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1978**, *48*, 139.
- [20] a) O. Lösking, H. Willner, H. Baumgaertel, H. W. Jochim, Z. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 169; b) C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Lösking, H. Willner, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1989**, *193*, 233; c) A. Haas, H. Willner, *Spectrochim. Acta A* **1979**, *35*, 953.
- [21] F. Seel, R. Budenz, D. Werner, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1369.
- [22] a) B. S. Jursic, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 835; b) M. Torrant, M. Duran, M. Sola, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *362*, 163.
- [23] F. M. Bickelhaupt, M. Sola, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 445, zit. Lit.
- [24] Ionisierungssignale, die charakteristisch für FSSF wären, traten in dem beschriebenen Photoelektronenspektrum nicht auf, sondern lediglich Signale für SF₄. Daher halten wir diese Arbeiten für sehr fragwürdig: X. Y. Cao, X. M. Qian, C. H. Qiao, D. X. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 322.
- [25] SSF₂ disproportioniert in Gegenwart von sauren Katalysatoren (z. B. HF oder BF₃) rasch: M. V. Carlowitz, H. Oberhammer, H. Willner, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1983**, *100*, 161.

Synthese und Struktur der Germyleinkomplexe *trans*-[X(dppe)₂W≡Ge(η^1 -Cp*)] (X = Cl, Br, I) und Vergleich der W≡E-Bindungen (E = C, Ge) mit Dichtefunktionalrechnungen**

Alexander C. Filippou,* Athanassios I. Philippopoulos, Peter Portius und Dirk U. Neumann

Eine Vielzahl von Übergangsmetall-Carbinkomplexen sind beschrieben und ihre Reaktionen eingehend untersucht worden.^[1] Hingegen sind Komplexe, die eine Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und einem schwereren Element der vierten Hauptgruppe (E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten, äußerst selten. So sind Silylin-,^[2] Stannylin- und Plumbylinkomplexe nach unserem Wissen nicht bekannt, und von den Germyleinkomplexen gibt es lediglich die Verbindungen [(η^5 -C₅H₅)(CO)₂M≡GeR] (M = Cr, Mo, W) mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten R (R = 2,6-Trip₂C₆H₃, 2,6-Mes₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^[3] Wir berichten hier über einen neuen Zugang zu Germyleinkomplexen, die eine Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe am Germaniumatom tragen. Hierbei nutzten wir die thermische N₂-Eliminierung von *trans*-[W(dppe)₂(N₂)₂] (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) **1**.^[4]

So führt die Umsetzung von **1** mit den Germyleinen [Cp*GeX] **2a–c** (X = Cl, Br, I)^[5] in siedendem Toluol glatt zu den Germyleinkomplexen **3a–c** [Gl. (a)]. Die Komplexe **3a–c** wurden als orange- bis rotbraune, ein Mol Toluol



enthaltende, thermisch erstaunlich stabile Feststoffe in 65–80 % Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert. Die Molekülstruktur von **3a**·Toluol wurde mittels Röntgenbeugung an dunkelroten Einkristallen bestimmt, die durch langsames Abkühlen einer Toluollösung auf –30 °C erhalten wurden (Abbildung 1).^[6] Die Analyse zeigt einen verzerrt oktaedrischen, *C*₁-symmetrischen Komplex mit *trans*-Anordnung des Chlor- und des Germyleinliganden (Abbildung 1). Die W-Ge-Bindung ist mit 2.302(1) Å deutlich kürzer als W-Ge-Einfachbindungen (2.493(2)–2.681(3) Å)^[3b, 7] und geringfügig länger als die W-Ge-Dreifachbindung in [(η^5 -

[*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dr. A. I. Philippopoulos, Dipl.-Chem. P. Portius, Dipl.-Chem. D. U. Neumann
Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6939
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. B. Ziener und Frau P. Neubauer für die Kristallstrukturanalyse. dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂.

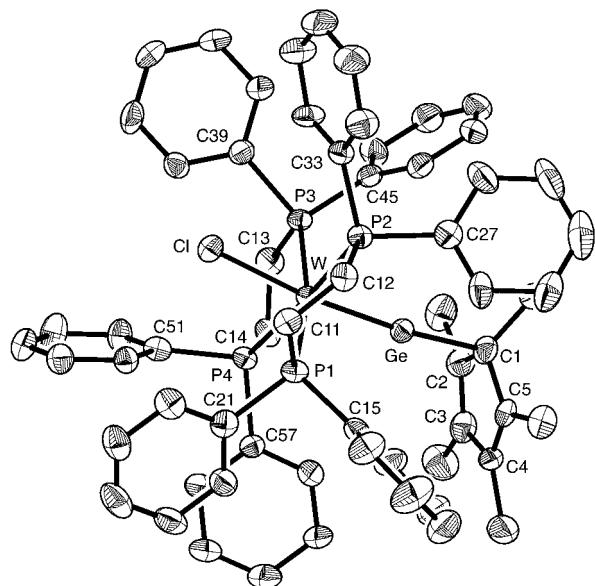


Abbildung 1. ZORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-Ge 2.302(1), W-Cl 2.486(1), W-P1 2.469(1), W-P2 2.489(1), W-P3 2.455(1), W-P4 2.446(1), Ge-Cl 2.038(5), C1-C2 1.500(8), C2-C3 1.367(8), C3-C4 1.451(8), C4-C5 1.372(7), C1-C5 1.477(8); Ge-W-Cl 174.04(3), Ge-W-P1 101.81(4), Ge-W-P2 94.16(5), Ge-W-P3 87.80(4), Ge-W-P4 92.11(5), Cl-W-P1 81.85(5), Cl-W-P2 81.87(5), Cl-W-P3 88.91(5), Cl-W-P4 92.17(5), W-Ge-C1 172.2(2), Ge-C1-C2 100.3(3), Ge-C1-C5 105.2(3), Ge-C1-C6 111.7(4), C2-C1-C5 104.7(4), C2-C1-C6 117.1(5), C5-C1-C6 116.1(4).

$C_5H_5(CO)_2W \equiv Ge\text{-}2,6\text{-Mes}_2C_6H_3$ (2.277(1) Å).^[3b] Der Bindungswinkel am Ge-Atom von $172.2(2)^\circ$ zeigt eine nahezu lineare W-Ge-C(Cp*)-Atomsequenz an. Ferner ist der Cp*-

Substituent η^1 -gebunden. So liegt der Ge-C1-Abstand mit 2.038(5) Å im Erwartungsbereich für Ge-C- σ -Bindungen. Ferner ist er deutlich kürzer als die Ge-C2/C5-Abstände (2.739/2.812 Å) und kürzer als der mittlere Ge-C-Abstand in der Verbindung **2a** (2.217(3) Å), welche einen η^2 -gebundenen Cp*-Liganden enthält.^[5] Schließlich weisen die Bindungswinkel auf eine sp^3 -Hybridisierung des Cl-Atoms, und die unterschiedlichen C-C-Bindungslängen innerhalb des Cp*-Fünfringes auf lokalisierte π -Bindungen hin (C2-C3 und C4-C5).^[8]

Die strukturelle Analogie der Verbindungen **3a–c**·Toluol geht aus folgenden Eigenschaften hervor: Die IR-Spektren in KBr sind nahezu deckungsgleich und die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein von Wolframsatelliten flankiertes Singulett für die chemisch äquivalenten Diphosphanliganden (siehe *Experimentelles*). Darüber hinaus findet man in den 1H -NMR- und den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **3a–c**·Toluol den, für Komplexe des Typs *trans*-[W(dppe)₂LL'] erwarteten, doppelten Signalsatz für die diastereotopen Methylenprotonen und die Phenylgruppen der dppe-Liganden sowie jeweils nur ein Singulett für die Methylgruppen und die Ringkohlenstoffatome des Cp*-Substituenten. Letzterer Befund spricht in Verbindung mit der Festkörperstruktur von **3a** und den Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen an **5a–7a** (siehe unten) für eine, auf der NMR-Zeitskala schnelle haptotrope Verschiebung^[9] über einen Übergangszustand mit η^2 -gebundenem Cp*-Substituenten.

Zur Klärung der Bindungssituation in den Germylinkomplexen **3a–c** wurden Dichtefunktionalrechnungen an den Modellverbindungen *trans*-[Cl(L)₄W≡ECp] (Cp = C_5H_5 ; **4/5**: L = CO, E = C/Ge; **6/7**: L = PH_3 , E = C/Ge) durchgeführt (Tabelle 1).^[10, 11] Sämtliche Komplexe weisen eine Minimumstruktur mit η^1 -gebundenem Cp-Substituenten auf (**4a–7a**).

Tabelle 1. Bindungsparameter, Dissoziationsenergien, CDA- und NBO-Ergebnisse der Komplexe *trans*-[Cl(L)₄W≡ECp] (**4/5**: L = CO, E = C/Ge; **6/7**: L = PH_3 , E = C/Ge) (BP86/II).^[11]

Komplex ^[a]	Symm.	Längen/Winkel			BDE ^[b] [kJ mol ⁻¹]	d	CDA ^[c] b b/d	Ladung (NPA ^[d])			W-E-Bindung (NBO ^[d])						
		n	W-E [Å]	E-Cp [Å]	W-E-Cp [°]			W	E	ECp	Bes. ^[e] [%]	x(W)	Hybrid	x(E)	Hybrid		
4a	C_1	0	1.855	1.476	178.9	468.1	0.509	0.652	1.28	-0.33	0.06	0.08	σ : 1.95 π 1: 1.80 π 2: 1.80	32.6 62.4 62.2	sd ^{2.27} d sd ^{91.5}	67.4 37.6 37.8	sp ^{0.75} p p
4b	C_s	1	1.911	1.625	152.3	391.2	0.506	0.534	1.06	-0.27	-0.08	0.07					
5a	C_s	0	2.374	2.091	178.5	273.2	0.371	0.617	1.66	-0.87	1.04	0.71	σ : 1.70 π 1: 1.70 π 2: 1.67	37.8 79.9 82.8	sd ^{1.17} d sd ^{56.1}	62.2 20.1 17.2	sp ^{1.05} p p
5b	C_s	1	2.385	2.222	160.6	269.5	0.376	0.608	1.62	-0.86	1.04	0.72					
6a	C_s	0	1.831	1.495	178.6	466.1	0.570	0.767	1.35	-0.80	-0.05	-0.10	σ : 1.94 π 1: 1.91 π 2: 1.90	33.7 59.8 59.5	sd ^{3.02} d sd ^{80.0}	66.3 40.2 40.5	sp ^{0.71} p p
6b	C_s	1	1.864	1.646	153.0	370.8	0.582	0.657	1.13	-0.72	-0.13	-0.20					
7a	C_s	0	2.335	2.087	177.7	228.9	0.306	0.778	2.54	-1.47	0.92	0.50	σ : 1.76 π 1: 1.87 π 2: 1.85	38.3 77.9 75.6	sd ^{1.92} d sd ^{98.3}	61.7 22.1 24.4	sp ^{0.81} p p
7b	C_s	1	2.347	2.262	160.9	218.1	0.311	0.749	2.41	-1.49	0.93	0.52					

[a] Symmetrie des Komplexes und Zahl n der imaginären Frequenzenwerte. [b] Bindungsdissoziationsenergie ($L_nW \equiv ECp \rightarrow L_nW + ECp$) nach BP86/III//BP86/II und ZPE(BP86/II).^[11] die Fragmente L_nW und ER haben einen Dublett-Grundzustand. [c] Donierung d ($[ECp]^+ \rightarrow [L_nW^-]$) und Rückdonierung b ($[L_nW^-] \rightarrow [ECp]^+$) in Elementarladungen; die Restterme (Wechselwirkung unbesetzter Fragmentorbitale) sind in allen Fällen nahe Null, die abstoßende Polarisation r hat Werte von -0.171 bis -0.327. [d] NBO-Analysen (natural bond orbital) und NPA (natural population analysis) sind im Programm Gaussian integriert. [e] Besetzungszahlen.

Die Strukturen mit η^2 -Koordination des Cp-Restes (**4b**–**7b**) sind dagegen Übergangszustände für die haptotrope Verschiebung des Cp-Ringes.^[9] Experimentell gefundene und berechnete Bindungslängen und -winkel stimmen gut überein, wie z.B. die ähnlichen W-Ge-, W-Cl- und Ge-C-Bindungslängen von **3a**·Toluol und **7a** zeigen (W-Ge 2.302(1) bzw. 2.335 Å, W-Cl 2.486(1) bzw. 2.485 Å, Ge-C 2.038(5) bzw. 2.087 Å). Eine Änderung der Haptizität des Cp-Substituenten von η^1 (**4a**–**7a**) zu η^2 (**4b**–**7b**) führt zu einer deutlichen Abwinkelung des Carbin/Germylin-Liganden am E-Atom und ist bei den Carbinkomplexen stärker ausgeprägt (vgl. z.B. **6a**·**6b** mit **7a**·**7b**). Dementsprechend liegt die Barriere für die haptotrope Verschiebung des Cp-Ringes bei den Carbinkomplexen **4a**·**6a** mit 76.9/95.3 kJ mol⁻¹ deutlich höher als bei den Germylinkomplexen **5a**·**7a** (3.7/10.8 kJ mol⁻¹).

In allen Komplexen wird die W-E-Dreifachbindung aus einer σ - und zwei π -Bindungen aufgebaut. Die σ -Bindung weist einen hohen Ligandanteil auf, die π -Bindungen zeigen dagegen einen hohen Metallanteil. Dabei sind die Dissoziationsenergien der W-C-Bindungen deutlich höher. Die Stärke der W-E-Bindung spiegelt sich auch in den Besetzungszahlen der σ - und π -Orbitale wider. Diese sind bei den Carbinkomplexen größer als bei den Germylinkomplexen und bei den Phosphankomplexen größer als bei den Carbonylkomplexen.

Die Charge-decomposition-analysis(CDA)-Ergebnisse zeigen, dass der Germylinligand ein schwächerer σ -Donor als der Carbinligand ist und ein ähnlich gutes π -Acceptor-Vermögen aufweist. Letzteres wird durch die Anwesenheit weiterer π -Acceptor-Liganden (CO) geschwächt. Dementsprechend ist das Acceptor/Donor-Verhältnis (*b/d*; siehe Tabelle 1) des Germylinliganden größer als das des Carbinliganden und nimmt beim Übergang von den Carbonyl- zu den Phosphankomplexen zu. Schließlich deuten die NPA-Ergebnisse (Tabelle 1) auf eine positive Partialladung am Germaniumatom, während das Carbinkohlenstoffatom nahezu elektroneutral ist. Die gefundene Ladungsverteilung könnte die Basis für gezielte Reaktivitätsstudien an den Germylinkomplexen sein.

Angesichts der Vielzahl bekannter Distickstoffkomplexe von Metallen der VI. Nebengruppe und der Möglichkeit, den Cp*-Substituenten als gute Abgangsgruppe zu nutzen,^[12] eröffnet der hier beschrittene Syntheseweg vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung einer Chemie der Germylinkomplexe.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden in [D₈]THF bei Raumtemperatur aufgenommen (Bruker-AM-300-Spektrometer); die δ_H -Werte sind auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels bei $\delta_H = 1.73$ und die δ_C -Werte auf das ¹³C-Signal des Lösungsmittels bei $\delta_C = 25.3$ bezogen.

3a·Toluol: **1** (0.464 g, 0.448 mmol) und **2a** (0.119 g, 0.489 mmol) wurden in einem Schlenk-Rohr abgewogen und in 50 mL Toluol suspendiert. Die orangefarbene Suspension wurde in einem auf 120 °C vorgeheizten Ölbad so erhitzt, dass die Reaktionslösung schwach siedete. Beim Erreichen der Siedetemperatur lag eine klare, orangefarbene Lösung vor, die im Reaktionsverlauf dunkelrotbraun wurde. Das Ende der Reaktion nach ca. 20 min wurde anhand des Verschwindens der v(N₂)-Absorptionsbanden von **1** im IR-Spektrum der Reaktionslösung bei 2010 und 1949 cm⁻¹ festgestellt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, das Filtrat auf ca. 10 mL eingeeignet und **3a**·Toluol über

Nacht bei –78 °C zur Kristallisation gebracht. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Kristallbrei zweimal mit 20 mL Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur 1 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.396 g (67% bezogen auf **1**), orangefarbenes Pulver, Schmp. 248 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%): ber. für C₆₉H₇₁ClGeP₄W (1316.11): C 62.97, H 5.44, Cl 2.69; gef.: C 62.64, H 5.58, Cl 2.83; ¹H-NMR: $\delta = 1.42$ (s, 15 H; C₅Me₅), 2.31 (s, 3 H, PhMe), 2.42 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 2.86 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 6.86–7.67 (m, 45 H, 4 \times PPh₂ und PhMe); ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 46.3$ (¹J(W,P) = 264.7 Hz); ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 12.7$ (C₅Me₅), 21.5 (PhMe), 36.6 (m, 4 \times CH₂), 126.0 (p-C, PhMe), 127.1 (C₅Me₅), 127.2 und 128.0 (m, m-C, 4 \times Ph_APPh_B), 128.3 und 129.1 (p-C, 4 \times Ph_APPh_B), 128.9 (m-C, PhMe), 129.7 (o-C, PhMe), 134.8 und 135.2 (m, o-C, 4 \times Ph_APPh_B), 138.4 (ipso-C, PhMe), 138.9 und 147.6 (m, ipso-C, 4 \times Ph_APPh_B).

3b·Toluol: Ausbeute 78%, orangefarbene Pulver, Schmp. 236 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%): ber. für C₆₉H₇₁BrGeP₄W (1360.57): C 60.91, H 5.26, Br 5.87; gef.: C 60.54, H 5.48, Br 6.49; ausgewählte spektroskopische Daten: ¹H-NMR: $\delta = 1.37$ (s, 15 H, C₅Me₅), 2.31 (s, 3 H, PhMe), 2.46 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 2.95 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 6.89–7.70 (m, 45 H, 4 \times PPh₂ und PhMe); ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 43.9$ (¹J(W,P) = 262.3 Hz).

3c·Toluol: (Ausbeute 65%, rotbraunes Pulver, Schmp. 221 °C (Zers.); Elementaranalyse (%): ber. für C₆₉H₇₁GeIP₄W (1407.56): C 58.88, H 5.08, I 9.02; gef.: C 58.79, H 5.20, I 9.23); ¹H-NMR: $\delta = 1.31$ (s, 15 H, C₅Me₅), 2.31 (s, 3 H, PhMe), 2.54 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 3.09 (m, 4 H, 4 \times H_ACH_B), 6.89–7.72 (m, 45 H, 4 \times PPh₂ und PhMe); ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 38.7$ (¹J(W,P) = 258.8 Hz); ¹³C{¹H}-NMR: 12.6 (C₅Me₅), 21.5 (PhMe), 38.4 (m, 4 \times CH₂), 127.0 (C₅Me₅).

Eingegangen am 11. April 2000 [Z 14971]

- [1] a) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342; c) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167; d) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; e) F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53; f) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *32*, 227.
- [2] Ein donorstabilisierter Silylinkomplex mit einem vierfach koordinierter Siliciumatom, [Cp*Ru(PMe₃)₂Si{(2,2'-bipy)(4-MeC₆H₄S)}][OTf]₂ (2,2'-bipy = 2,2'-Bipyridin; Tf = F₃CSO₂), ist beschrieben worden: S. D. Grumbine, R. K. Chadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1518.
- [3] a) R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11966; b) L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 650, zit. Lit.
- [4] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589; b) J. Chatt, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 65; c) R. L. Richards, *Chem. Br.* **1988**, *24*, 133.
- [5] Ebullioskopische Messungen ergaben, dass die Verbindungen **2a**–**c** in Lösung monomer vorliegen. Im festen Zustand ist **2a** monomer, während **2b** aus Br-verbrückten Dimeren besteht und **2c** ein über I-Brücken verknüpftes Koordinationspolymer mit Leiterstruktur bildet: J. G. Winter, P. Portius, G. Kociok-Köhn, R. Steck, A. C. Filippou, *Organometallics* **1998**, *17*, 4176.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3a**·Toluol (C₆₉H₇₁ClGeP₄W): $M_r = 1316.03$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 10.524(3)$, $b = 16.117(4)$, $c = 17.875(5)$ Å, $\alpha = 96.86(3)$, $\beta = 96.67(3)$, $\gamma = 102.86(3)$, $V = 2902.4(14)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.506$ g cm⁻³, STOE-IPDS-Diffraktometer mit Flächendetektor, $T = 180(2)$ K, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 2.697$ mm⁻¹, $F(000) = 1336$, 24651 gemessene Reflexe, 10539 unabhängige Reflexe, 686 Parameter, GOF = 0.951, $R_1 = 0.0508$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1225$, min./max. Restelektronendichte –2.046/1.916 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142852“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2029; b) A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, C. Troll, I. Hinz, *Organometallics* **1999**, *18*, 2649.

- [8] R. Steck, Diplomarbeit, Humboldt-Universität, Berlin, **1998**.
 [9] a) N. Trong Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 110; b) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983, zit. Lit.
 [10] Die DFT-Rechnungen ergaben keinen wesentlichen elektronischen Unterschied zwischen den Verbindungen *trans*-[Cl(L)₄W≡EMe] und **4a–7a**.
 [11] Die gradientkorrigierten Funktionale BP86 wurden verwendet (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822). Für das W-Atom und die Elemente Ge, Cl und P wurden Pseudopotentiale (W: P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; Ge, Cl, P: G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1321) und entsprechende Valenzbasissätze genutzt (W: 441/2111/21 und 441/2111/11/1; Ge, Cl, P: 31/31/1 und 211/211/11). Zusammen mit den Standardbasissätzen 6-31G(d) (P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213) und 6-311G(2d,p) (R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650) für die übrigen Elemente ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Kombinationen II bzw. III. Die Rechnungen erfolgten mit Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**) sowie CDA 2.1 (charge decomposition analysis; S. Dapprich, G. Frenking, CDA 2.1, Marburg, **1994**).
 [12] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.

geringe Stabilität dieser Verbindungen mit der scheinbar schwachen Element-Wasserstoff-Bindung zusammenhängt, da diese ähnlich stark ist wie die entsprechenden Element-Kohlenstoff-Bindungen^[3] und Alkyl- sowie Arylverbindungen dieser Hauptgruppenelemente hinreichend bekannt sind. Daher ist es wahrscheinlicher, dass aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung eine Zersetzung der Hydridverbindungen einsetzt, die bei Alkyl- und Arylderivaten nicht eintritt. Trifft diese Annahme zu, sollte es möglich sein, stabile Hydride dieser Metalle, unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden, die eine Zersetzung der Metall-Hydrid-Verbindung verhindern, zu synthetisieren. Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung des ersten stabilen Bismuthydrids unter Verwendung eines Terphenylliganden.

Die Umsetzung des sterisch sehr anspruchsvollen Diarylbismuthhalogenids (2,6-Mes₂C₆H₃)₂BiCl **1** mit LiAlH₄ in Et₂O/Toluol liefert in ca. 30 % Ausbeute das Bismuthydrid (2,6-Mes₂C₆H₃)₂BiH **2**, bei Verwendung von LiAlD₄ wird analog das Deuterid (2,6-Mes₂C₆H₃)₂BiD **3** erhalten. Die Verbindungen **1–3** wurden durch C,H-Analysen, ¹H-NMR-, ²H-NMR- (**3**), ¹³C-NMR- sowie IR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalysen (**1**, **2**) charakterisiert.^[4] Die Struktur von **1** (Abbildung 1) zeigt deutlich die außergewöhnlich starke

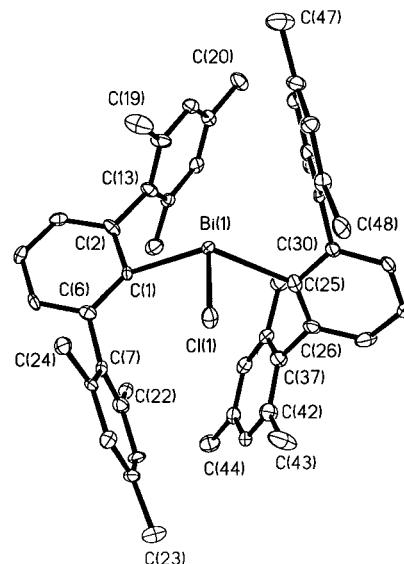


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi(1)-C(1) 2.337(7), Bi(1)-C(25) 2.418(8), Bi(1)-Cl(1) 2.483(3); C(1)-Bi(1)-C(25) 123.9(3), C(1)-Bi(1)-Cl(1) 98.43(19), C(25)-Bi(1)-Cl(1) 86.93(17).

(2,6-Mes₂C₆H₃)₂BiH, ein stabiles, molekulares Hydrid eines Hauptgruppenelements der 6. Periode, und das Folgeprodukt (2,6-Mes₂C₆H₃)BiBi(2,6-Mes₂C₆H₃)**

Ned J. Hardman, Brendan Twamley und Philip P. Power*

Elementverbindungen des Wasserstoffs sind eine bedeutende Verbindungsklasse.^[1] Dies wird besonders bei Hauptgruppenelementhydriden deutlich, die häufig als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Bislang sind jedoch nur wenige stabile Hauptgruppenelementhydride bekannt, darunter aber kein Hydrid eines Hauptgruppenelements der sechsten Periode (z. B. Tl, Pb oder Bi).^[2] Es ist zweifelhaft, dass die

[*] Prof. P. P. Power, N. J. Hardman, Dr. B. Twamley
 Department of Chemistry
 University of California
 Davis, CA 95616 (USA)
 Fax: (+1) 530-752-8995
 E-mail: pppower@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (unter anderem durch Bereitstellung eines Bruker-SMART-1000-Diffraktometers, NSF Instrumentation Grant CHE-9808259) gefördert. Mes = 2,4,6-Mes₂C₆H₃.

Abschirmung des Bismutatoms. Zwar ist das Bismutzentrum noch pyramidal koordiniert (Winkelsumme an Bi 309.26°), doch ist die Geometrie der an Bismut gebunden C(ipso)-Kohlenstoffatome stark verzerrt. So unterscheiden sich die beiden Bi-C(ipso)-C(ortho)-Winkel an C(1) und C(25) der Terphenylliganden um 28.6° bzw. 34.8°. Darüber hinaus liegen die Achsen Bi-C(1) und Bi-C(25) nicht in den Ebenen der aromatischen Ringsysteme mit C(1) bzw. C(25), sondern bilden mit diesen einen Winkel von 27° bzw. 10°. Die Bi-C-Bindungen sind mit 2.337(7) und 2.418(8) Å verhältnismäßig