

Heteronucleare Clustersysteme, XVI<sup>1)</sup>**Darstellung und Untersuchung von Tris(tetracarbonylcobaltio)-bismutan — ein Beitrag zur Frage der Existenz Bismut-haltiger Nonacarbonyltricobalt-Clusterverbindungen**

Günter Etzrodt, Roland Boese und Günter Schmid\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, undFachbereich Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 15. November 1978

Tris(tetracarbonylcobaltio)bismutan (**1**) bildet sich aus metallischem Bismut und Octacarbonyldicobalt bzw. aus  $\text{BiCl}_3$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ .  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{Ph}_3\text{As}$  substituieren drei ( $n = 0$ ),  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  zwei CO-Gruppen ( $n = 1$ ) und bilden die Derivate  $[(\text{CO})_3(\text{EPh}_3)\text{Co}]_3 \cdot n[(\text{CO})_4\text{Co}]_n\text{Bi}$  (**2a–c**). Das Massenspektrum von **1** sowie eine Röntgenstrukturanalyse zeigen das Vorliegen dreier isolierter  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen am Bismut-Atom. Die Winkel am Bismut (Mittel  $106.8^\circ$ ) sowie die Bi–Co-Abstände (Mittel 276.6 pm) verhindern die Bildung eines tetraedrischen Clusters  $\text{Co}_3\text{Bi}$ .

**Heteronuclear Cluster Systems, XVI<sup>1)</sup>****Preparation and Investigation of Tris(tetracarbonylcobaltio)bismuthane — a Contribution to the Question of the Existence of Bismuth Containing Nonacarbonyltricobalt Cluster Compounds**

Tris(tetracarbonylcobaltio)bismuthane (**1**) is formed from metallic bismuth and octacarbonyldicobalt or from  $\text{BiCl}_3$  and  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ .  $\text{Ph}_3\text{P}$  and  $\text{Ph}_3\text{As}$  substitute three ( $n = 0$ ),  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  two CO groups ( $n = 1$ ) with formation of the derivatives  $[(\text{CO})_3(\text{EPh}_3)\text{Co}]_3 \cdot n[(\text{CO})_4\text{Co}]_n\text{Bi}$  (**2a–c**). The mass spectrum of **1** and also an X-ray analysis show the existence of three isolated  $\text{Co}(\text{CO})_4$  groups at the bismuth atom. The angles at the bismuth (average  $106.8^\circ$ ) and the Bi–Co distances (average 276.6 pm) prevent the formation of a tetrahedral cluster  $\text{Co}_3\text{Bi}$ .

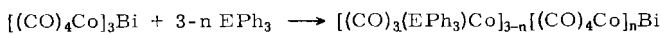
Bei unseren bisherigen Untersuchungen zur Frage der Existenz tetraedrischer heteronuclearer Nonacarbonyltricobalt-Clusterverbindungen des Typs  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}(\text{L})_n$  gingen wir von der Annahme aus, daß die Größe des Heteroelements E für die Bildung des  $\text{Co}_3\text{E}$ -Tetraeders einen wesentlichen Faktor darstellt<sup>2)</sup>. Dies kann besonders deutlich an der Existenz von Verbindungen der Reihe  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ <sup>2)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiL}$ <sup>3)</sup> und  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeL}$ <sup>4)</sup> gezeigt werden, wohingegen Zinn- und Blei-haltige Cluster offensichtlich nicht darstellbar sind. Vielmehr bilden die schweren Elemente Sn und Pb<sup>5)</sup> die offenen Komplexe  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  und  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . Vergleichbar sollten die Verhältnisse bei den Elementen der V. Hauptgruppe sein. Nach der erfolgreichen Verwendung der leichteren Elemente Phosphor und Arsen in  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}$ <sup>6)</sup> und  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{As}$ <sup>7)</sup> interessierte

uns das Verhalten des homologen Bismuts, das mit einem Kovalenzradius  $r_{\text{cov}} = 1.46 \text{ \AA}$ <sup>8)</sup> nicht mehr in der Lage sein sollte, mit Cobaltatomen ein  $\text{Co}_3\text{Bi}$ -Tetraeder zu bilden, da die großen Bi–Co-Abstände die Co-Atome nicht mehr in Wechselwirkung treten lassen.

### Darstellung und Eigenschaften von $[(\text{CO})_4\text{Co}]_3\text{Bi}$ (**1**)

Die Synthese von **1** gelingt auf zwei Wegen: 1. aus metallischem Bismut und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Diethylether und 2. durch Umsetzung von  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  in wäßriger Lösung. In keinem Fall wird die Bildung von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Bi}$  beobachtet. Methode 2 lehnt sich an den bewährten Darstellungsweg von Clusterverbindungen  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}(\text{L}_n)$  aus Elementhalogeniden und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  an<sup>2)</sup>, während Weg 1 analog der Synthese von  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  und  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  aus den Metallen und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  verläuft<sup>5)</sup>. Sowohl nach 1. als auch nach 2. bildet sich **1** in praktisch quantitativer Ausbeute in Form schwarzglänzender Kristalle vom Schmp.  $92^\circ\text{C}$ . Diese lösen sich in organischen Lösungsmitteln, mit denen sie nicht reagieren, wie z. B. verschiedenen Ethern oder aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die *chemischen Eigenschaften* von **1** wurden vorwiegend bezüglich der Substituierbarkeit von CO-Gruppen durch Triphenylphosphan, -arsan und -stiban untersucht.



<b>1</b>	<b>2</b>	E	n	Ausb. (%)
	<b>a</b>	P	0	98
	<b>b</b>	As	0	87
	<b>c</b>	Sb	1	62

Während  $\text{PPh}_3$  und  $\text{AsPh}_3$  je ein CO jeder  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe substituieren, vermag  $\text{SbPh}_3$  sich nur an zwei Cobaltatome anzulagern. Die gegenüber  $\text{PPh}_3$  und  $\text{AsPh}_3$  schlechteren Ligandeneigenschaften sowie die zunehmende räumliche Beanspruchung dürften hierfür verantwortlich sein. In dem verwendeten Reaktionsmedium Toluol sowie auch in anderen Lösungsmitteln sind die Komplexe **2a–c** nur noch schlecht löslich. Sie zeigen keine definierten Schmelzpunkte mehr, sondern erleiden beim Erhitzen langsame Zersetzung.

Tab. 1. IR-Daten von **1** und **2a–c** im  $\nu\text{CO}$ -Bereich

	$\nu(\text{CO})$ <sup>c)</sup>
$[(\text{CO})_4\text{Co}]_3\text{Bi}$ ( <b>1</b> ) <sup>a)</sup>	2115 (schw), 2083 (sst), 2060 (schw), 2033 (sst), 2020 (sschw), 2015 (sst), 1995 (Sch)
$[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Co}]_3\text{Bi}$ ( <b>2a</b> ) <sup>b)</sup>	1995 (st), 1990 (Sch), 1963 (schw), 1952 (sst), 1945 (Sch), 1929 (m), 1900 (schw)
$[(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)\text{Co}]_3\text{Bi}$ ( <b>2b</b> ) <sup>b)</sup>	2040 (schw), 1997 (st), 1990 (Sch), 1960 (Sch), 1953 (sst), 1948 (schw), 1930 (m), 1905 (schw)
$[(\text{CO})_3(\text{SbPh}_3)]_2[(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{Bi}$ ( <b>2c</b> ) <sup>b)</sup>	2035 (schw), 1980 (sst, breit), 1965 (st, Sch), 1955 (st), 1925 (m)

<sup>a)</sup> In Petroläther. — <sup>b)</sup> Als Nujol-Verreibung. — <sup>c)</sup> schw = schwach; sschw = sehr schwach; st = stark; sst = sehr stark; m = mittel; Sch = Schulter.

Das Massenspektrum von **1** (20°C, 70 eV) zeigt neben dem Molekülpeak bei  $m/e = 722$  sämtliche Fragmente der Abbaureihe  $\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}^+$  bis  $\text{BiCo}_3^+$  ( $m/e = 386$ ). Daneben ist eine zweite Abbaureihe, ausgehend von  $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2^+$  ( $m/e = 551$ ) zu beobachten, in der wiederum sämtliche CO-Gruppen bis zu  $\text{BiCo}_2^+$  ( $m/e = 327$ ) sukzessive abgespalten werden.

Erwartungsgemäß tritt in den IR-Spektren der Substitutionsprodukte **2a–c** gegenüber der unsubstituierten Ausgangsverbindung **1** eine deutlich langwellige Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen ein. Im übrigen Teil werden die Spektren der Komplexe **2a–c** von den Banden der Phosphan-, Arsan- und Stibanliganden geprägt.

Die Diskussion um Abstände und Winkel in **1**, welche die Bildung eines Clustermoleküls  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Bi}$  verhindern, erforderte die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

### Röntgenstrukturuntersuchung von $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ (**1**)

Ein Kristall von **1** mit gut ausgebildeten Flächen und den Abmessungen  $0.5 \times 0.3 \times 0.2$  mm wurde in einer abgeschmolzenen Kapillare aus Quarzglas zur Messung gebracht. Die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Sammlung der Reflexdaten wurden mittels eines Syntex P3-Vierkreisdiffraktometers vorgenommen. Die Gitterkonstanten wurden nach den Positionen von 11 zentrierten Reflexen verfeinert. Gerechnet wurde mit dem XTL-Programmsystem von Syntex auf einer NOVA 3/12.

#### Kristall- und Meßdaten

Raumgruppe $P2_1/c$	Absorptionskoeffizient $\mu = 112.0 \text{ cm}^{-1}$
$Z = 8$	Meßbreite $\Theta (^{\circ}) = 0.7$
$a$ (pm) = 1796.7 (15)	Meßzeit (s) 1.5 – 29.3
$b$ (pm) = 1742.8 (17)	Peak/Untergrund 1/1
$c$ (pm) = 1247.7 (12)	Anzahl der unabhängigen Reflexe 2481
$\beta (^{\circ}) = 91.44^{\circ}$ (8)	Anzahl der beobachteten Reflexe 2228
$V (10^9 \cdot \text{pm}^3) = 3.905$	$R_w = 0.037$
$d_{\text{ber}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 2.46$	$R = 0.033$
Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung	

Die Interferenzintensitäten der kristallographisch unabhängigen Reflexe ( $F_{\text{obs}} > 3.92 \times \sigma_F$ ) wurden nach der  $\omega$ -scan-Technik gemessen ( $3^{\circ} < 2\Theta < 35^{\circ}$ ). Die Messung eines Referenzreflexes – 3 3 6 zeigte während der Datensammlung keine signifikante Veränderung. Fünf Reflexe, verteilt über den verwendeten  $2\Theta$ -Bereich, dienten einer empirischen Absorptionskorrektur. Mit Hilfe des MULTAN-Programms wurden die Ortsparameter der 8 Schweratome gefunden. Drei folgende Differenz-Fourier-Synthesen ließen die Ortsparameter der Atome beider vollständigen Moleküle der asymmetrischen Einheit bestimmen. Vier Verfeinerungszyklen in der vollen Matrix ergaben einen  $R$ -Wert von 0.033, wobei die Bismut- und Cobaltatome mit anomaler Dispersion und anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Restelektronendichte einer anschließenden Differenz-Fourier-Rechnung betrug maximal  $0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

In Abb. 1 ist die Molekülstruktur von **1** dargestellt.

Die Verbindung ist pyramidal gebaut, wobei die Winkel am Bismut mit durchschnittlich  $106.8^{\circ}$  überraschend groß sind und dem idealen Tetraederwinkel sehr nahe kommen. Dieser Befund ist deshalb so erstaunlich, weil bekanntlich in der homologen Reihe  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SbR}_3$  und  $\text{BiR}_3$  nur beim Stickstoff annähernde Tetraederkonfiguration gefunden wird ( $\text{NH}_3$ :  $106.8^{\circ}$ ), während sowohl die Phosphane als auch die homologen

Tab. 2. Atomkoordinaten, isotrope und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$  für  $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  (1). (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

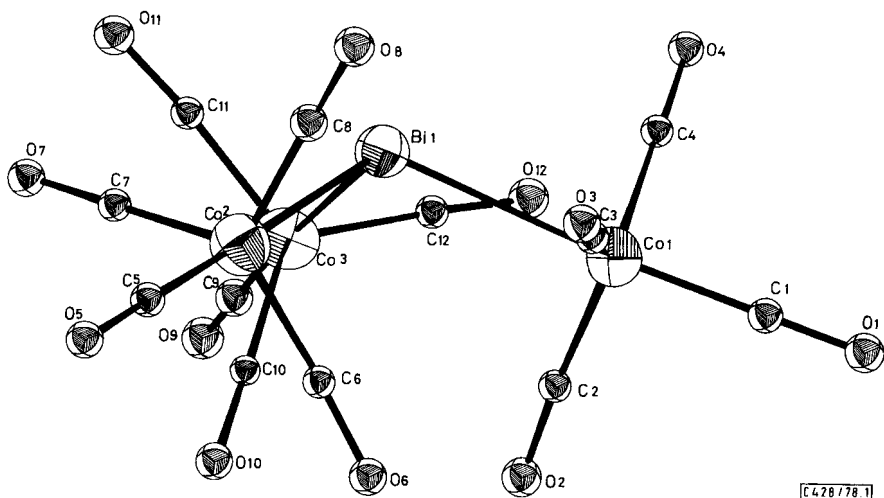
Atom	x	y	z	Atom	B	Atom	x	y	z	Atom	B
Bi 1	0.96800(3)	0.54450(3)	-0.36663(5)	Bi 1		Bi 1'	0.54334(3)	0.46022(3)	0.13052(5)	Bi 1'	
Co 1	0.86270(12)	0.44022(12)	-0.29910(17)	Co 1		Co 1'	0.63636(12)	0.34078(12)	0.07791(17)	Co 1'	
Co 2	1.05776(12)	0.57784(12)	-0.18928(17)	Co 2		Co 2'	0.63317(13)	0.57484(12)	0.21659(18)	Co 2'	
Co 3	0.89146(12)	0.67667(12)	-0.42135(16)	Co 3		Co 3'	0.45231(12)	0.40459(13)	0.28836(18)	Co 3'	
C 1	0.7972 (10)	0.3693 (11)	-0.2619 (13)	C 1	5.4(5)	C 1'	0.6944 (15)	0.2683 (15)	0.0347 (21)	C 1'	6.8(8)
C 2	0.8136 (10)	0.5164 (10)	-0.2486 (13)	C 2	4.9(4)	C 2'	0.5560 (10)	0.2813 (10)	0.0919 (14)	C 2'	5.4(5)
C 3	0.9366 (10)	0.3987 (10)	-0.2228 (14)	C 3	5.2(4)	C 3'	0.6919 (10)	0.3661 (10)	0.1900 (14)	C 3'	5.2(4)
C 4	0.8541 (9)	0.4210 (9)	-0.4369 (14)	C 4	4.5(4)	C 4'	0.6424 (10)	0.3946 (10)	-0.0375 (15)	C 4'	5.4(5)
C 5	1.1174 (10)	0.5983 (10)	-0.0778 (15)	C 5	5.4(5)	C 5'	0.6893 (11)	0.6517 (12)	0.2651 (16)	C 5'	7.3(5)
C 6	0.9773 (10)	0.5703 (10)	-0.1138 (14)	C 6	4.9(4)	C 6'	0.6967 (10)	0.5464 (9)	0.1180 (14)	C 6'	4.9(4)
C 7	1.0787 (9)	0.6629 (10)	-0.2589 (13)	C 7	5.1(4)	C 7'	0.6296 (11)	0.5256 (11)	0.3382 (16)	C 7'	6.2(5)
C 8	1.1045 (10)	0.4940 (12)	-0.2302 (14)	C 8	6.3(5)	C 8'	0.5605 (11)	0.6318 (11)	0.1781 (15)	C 8'	6.2(5)
C 9	0.8376 (11)	0.7573 (11)	-0.4560 (15)	C 9	6.6(5)	C 9'	0.3928 (11)	0.3617 (12)	0.3792 (16)	C 9'	7.0(5)
C 10	0.8928 (9)	0.6984 (9)	-0.2851 (14)	C 10	4.3(4)	C 10'	0.3989 (10)	0.3731 (10)	0.1758 (14)	C 10'	5.1(4)
C 11	0.9702 (10)	0.7006 (10)	-0.4942 (14)	C 11	5.4(5)	C 11'	0.5311 (10)	0.3557 (10)	0.3387 (13)	C 11'	5.0(4)
C 12	0.8282 (10)	0.6143 (10)	-0.4815 (13)	C 12	4.7(4)	C 12'	0.4385 (11)	0.5011 (13)	0.3285 (16)	C 12'	6.9(5)
O 1	0.7554 (7)	0.3214 (7)	-0.2375 (10)	O 1	6.9(3)	O 1'	0.7346 (9)	0.2212 (9)	0.0047 (12)	O 1'	9.2(4)
O 2	0.7775 (7)	0.5661 (7)	-0.2113 (10)	O 2	6.7(3)	O 2'	0.5097 (7)	0.2385 (7)	0.0975 (10)	O 2'	6.6(3)
O 3	0.9818 (7)	0.3699 (7)	-0.1729 (10)	O 3	7.0(3)	O 3'	0.7313 (7)	0.3760 (7)	0.2643 (10)	O 3'	6.4(3)
O 4	0.8475 (6)	0.4086 (6)	-0.5283 (10)	O 4	5.8(3)	O 4'	0.6504 (7)	0.4296 (7)	-0.1164 (10)	O 4'	6.6(3)
O 5	1.1540 (7)	0.6161 (7)	-0.0055 (10)	O 5	6.9(3)	O 5'	0.7245 (8)	0.7006 (8)	0.2984 (11)	O 5'	8.5(4)
O 6	0.9288 (7)	0.5640 (6)	-0.0550 (10)	O 6	6.2(3)	O 6'	0.7426 (7)	0.5301 (6)	0.0584 (9)	O 6'	6.0(3)
O 7	1.0977 (7)	0.7191 (7)	-0.3015 (10)	O 7	6.5(3)	O 7'	0.6315 (7)	0.4964 (8)	0.4220 (11)	O 7'	8.0(4)
O 8	1.1356 (7)	0.4379 (8)	-0.2512 (11)	O 8	7.5(3)	O 8'	0.5108 (8)	0.6741 (8)	0.1516 (11)	O 8'	8.5(4)
O 9	0.8009 (8)	0.8092 (8)	-0.4773 (11)	O 9	8.2(4)	O 9'	0.3563 (9)	0.3299 (9)	0.4408 (13)	O 9'	10.2(4)
O 10	0.8908 (6)	0.7181 (7)	-0.1964 (10)	O 10	6.3(3)	O 10'	0.3657 (7)	0.3531 (7)	0.0988 (11)	O 10'	7.6(4)
O 11	1.0222 (8)	0.7213 (7)	-0.5392 (10)	O 11	7.3(3)	O 11'	0.5831 (7)	0.1766 (7)	-0.1263 (9)	O 11'	5.9(3)
O 12	0.7821 (8)	0.5763 (8)	-0.5222 (11)	O 12	7.6(3)	O 12'	0.4289 (8)	0.5641 (9)	0.3583 (12)	O 12'	8.8(4)

	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Bi 1	2.88(4)	2.90(4)	2.78(4)	0.04(3)	0.13(3)	-0.18(3)
Co 1	3.76(12)	3.20(12)	3.89(12)	-0.40(10)	0.41(10)	-0.14(9)
Co 2	3.39(12)	3.60(12)	3.60(12)	-0.02(10)	-0.39(10)	-0.17(10)
Co 3	4.01(12)	3.56(12)	3.21(12)	0.68(10)	-0.23(10)	0.21(10)
Bi 1'	3.06(4)	2.96(4)	3.19(4)	0.11(3)	-0.20(3)	0.16(3)
Co 1'	3.84(12)	3.48(12)	4.15(13)	0.61(10)	0.02(10)	-0.12(10)
Co 2'	4.37(13)	3.27(12)	4.27(13)	-0.57(10)	-0.65(10)	0.24(10)
Co 3'	4.06(13)	3.96(13)	-4.58(14)	-0.18(10)	0.97(11)	0.29(10)

Tab. 3. Atomabstände (pm) und wichtige Winkel (°) der Verbindung  $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  (1). (Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte)

Bi1—Co1	277.0 (2)	C4—Co1—C3	119.7 (8)
Bi1—Co2	276.7 (2)	C3—Co1—C2	120.2 (8)
Bi1—Co3	276.0 (2)	C2—Co1—C4	118.2 (8)
	276.6		119.4
Co—C <sub>ax</sub> (Mittel)	177.1 (8)	Bi1—Co1—C1	176.1 (6)
Co—C <sub>eq</sub> (Mittel)	174.9 (17)	Bi1—Co1—C2	88.0 (6)
C—O (Mittel)	116.0	Bi1—Co1—C3	82.6 (6)
		Bi1—Co1—C4	85.6 (6)
Co1—Bi1—Co2	106.5 (1)		
Co1—Bi1—Co3	106.4 (1)		
Co2—Bi1—Co3	107.4 (1)		
	106.8		

Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  (1)

Verbindungen wesentlich kleinere Winkel aufweisen. Man führt dies im allgemeinen auf den reduzierten  $\text{sp}^3$ -Charakter der Bindungorbitale und die wesentliche Beteiligung von p-Orbitalen der Zentralatome zurück. So findet man in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$  die Winkel am Bismut mit durchschnittlich  $94^\circ$ <sup>9)</sup>, in  $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{Bi}$  und  $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3\text{Bi}$  mit  $93^\circ$ <sup>10)</sup>. In  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$  wurde der Winkel  $\text{C}-\text{Bi}-\text{C}$  zu  $96.7^\circ$  ermittelt<sup>11)</sup>.

Als Gründe für die Winkelaufweitung in 1 könnten die sperrigen  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen angeführt werden, die dem Bi-Atom die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung aufzwingen. Dagegen spricht jedoch, daß der kürzeste nichtbindende Abstand zwischen zwei O-Atomen im Molekül mit 323.3 pm (O8-O12) bei gleicher Standardabweichung größer ist als der kleinste nichtbindende O-O-Abstand zwischen zwei Molekülen benachbarter asymmetrischer Einheiten (302.1 pm). Somit könnten sich die benachbarten Sauerstoff-Atome eines Moleküls noch um wenigstens 20 pm einander annähern, ohne daß hindernde Abstoßungskräfte wirksam werden.

Es bleibt somit zu vermuten, daß die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung am Bismut nicht durch sterische Verhältnisse erzwungen wird.

Die Bindungsabstände in 1 sind weitgehend normal. Die Bi-Co-Bindungslängen entsprechen Einfachbindungsabständen (Summe der Kovalenzradien = 262 pm). In Übereinstimmung mit der Erwartung sind ebenfalls die Co-C- und die C-O-Bindungslängen, wobei erfahrungsgemäß die Co-C-Abstände der axial stehenden CO-Gruppen im Mittel geringfügig größer (177.1 pm) als die der äquatorial angeordneten CO-Gruppen (174.9 pm) sind. Die Winkel der äquatorialen CO-Gruppen untereinander sind mit durchschnittlich  $119.4^\circ$  recht nahe am Idealwert von  $120^\circ$ . Eine deutlichere Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Anordnung zeigen die Winkel  $\text{Bi1}-\text{Co1}-\text{C2}$ ,  $\text{Bi1}-\text{Co1}-\text{C3}$  und  $\text{Bi1}-\text{Co1}-\text{C4}$ , die zwischen 2 und  $7.4^\circ$  kleiner als  $90^\circ$  sind. Damit sind die äquatorialen CO-Gruppen merklich in Richtung des Bi-Atoms orientiert, was ebenfalls darauf schließen läßt, daß die drei  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen noch keinen abstoßenden

Wechselwirkungen unterliegen. Die besonders starke Orientierung der C3–O3-Gruppe zum Bismutatatom ( $\text{Bi1}–\text{Co1}–\text{C3} = 82.6^\circ$ ) deutet eine tetraedrische Verzerrung der trigonal-pyramidalen  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe an, welche durch den großen Co–Bi-Abstand ermöglicht wird. Dieselben Befunde wie innerhalb dieser werden auch in den beiden anderen  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen beobachtet.

Daß andererseits die Bildung eines  $\text{Co}_3\text{Bi}$ -Tetraeders unterbleibt, ist, wie eingangs schon erläutert, der Größe des Bismuts bzw. den großen Bi–Co-Abständen zuzuschreiben. Bei Annäherung der Co-Atome auf bindende Wechselwirkung (unter Verlust von CO), müßten die Winkel am Bi-Atom auf ca.  $50^\circ$  schrumpfen, was wohl außerhalb jeglicher Möglichkeit liegt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* möchten wir für die finanzielle Unterstützung danken. Herrn *H. Rippstein* von der Firma Scintac sind wir für die Mitwirkung bei der Röntgenstrukturanalyse zu besonderem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in stickstoffgesättigten und – soweit nicht Wasser verwendet wurde – in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 457. – Massenspektren: Varian MAT 711. – Analysen: Zentrale Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg. – Die Ausgangssubstanzen Bi,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{SbPh}_3$  wurden käuflich erworben.

### *Tris(tetracarbonylcobaltio)bismutan (1)*

a) Das Gemisch aus 25.0 g (119.6 mmol) metallischem Bismut und 2.74 g (8.0 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 50 ml Ether wurde bei Raumtemp. unter Luftausschluß 7 h gerührt. Anschließend trennte man die rotbraune Lösung von Ungelöstem ab. Durch Einengen des Filtrats i. Vak. auf etwa das halbe Volumen und anschließendes Abkühlen im Kühlschrank wurden 3.7 g kristallines **1** (96.6%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) erhalten, Schmp.  $92^\circ\text{C}$ , Zers.-P.  $105^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{BiCo}_3\text{O}_{12}$  (721.8) Ber. C 19.96 Bi 28.95 Co 24.49

Gef. C 20.13 Bi 28.77 Co 23.38 Molmasse 722 (MS)

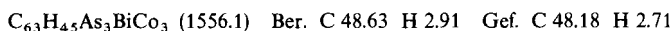
b) 0.79 (2.5 mmol)  $\text{BiCl}_3$  wurden in 100 ml stickstoffgesättigtes Wasser gegeben. Ausfallendes  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  konnte durch Zugabe von Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden. Anschließend wurde eine wäßrige Lösung von 1.455 g (7.5 mmol)  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  zugetropft, worauf sofort dunkelbraun-schwarzes **1** in quantitativer Ausb. ausfiel. Die Verbindung wurde nach Abritzen und mehrmaligem Waschen mit Wasser i. Vak. getrocknet. Die Kristallisation gelang wie unter a) beschrieben aus Ether in der Kälte. Die Charakterisierung erfolgte durch das Massen- und IR-Spektrum.

*Tris[tricarbonyl(triphenylphosphan)cobaltio]bismutan (2a)*: 0.72 g (1.0 mmol) **1** und 0.92 g (3.5 mmol)  $\text{PPh}_3$  wurden zusammen mit 50–60 ml Toluol versetzt. Bereits bei Raumtemp. setzte heftige Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen konnten 1.40 g **2a** (98%) in Form eines dunkelgrünen Niederschlags isoliert werden, der nach reichlichem Auswaschen mit Toluol i. Vak. getrocknet wurde.

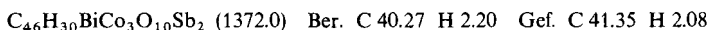
$\text{C}_{63}\text{H}_{45}\text{BiCo}_3\text{P}_3$  (1424.3) Ber. C 53.13 H 3.18 Gef. C 53.97 H 3.08

*Tris[tricarbonyl(triphenylarsan)cobaltio]bismutan (2b)*: In Analogie zur Darstellung von **2a** versetzte man 0.72 g (1.0 mmol) **1** und 1.07 g (3.5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{As}$  mit 50 ml Toluol, wobei wiederum sofortige Gasentwicklung einsetzte. Durch 2stdg. Erwärmen auf  $90^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion ver-

vollständig. Nach dem Abkühlen wurde der dunkelgrüne Niederschlag abgefrittet, zweimal mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.35 g (87%).



(*Tetracarbonylcobaltio*)bis[*tricarbonyl(triphenylstiban)cobaltio*]bismutan (**2c**): Die Umsetzung von 0.72 g (1 mmol) **1** mit 1.24 g (3.5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  in 50 ml Toluol erfolgte in Analogie zur Darstellung von **2a** und **b**, jedoch innerhalb von 4.5 h bei 100°C. Die entstandene rote Lösung enthielt **2c**, welches nach Abfritten von wenig schwarzem Rückstand durch Verdampfen des Toluols i. Vak. als rotes, öliges Rohprodukt erhalten wurde. Durch längeres Rühren mit Petrolether wurde ein rotes Festprodukt erhalten, welches zur weiteren Reinigung aus Toluol mit Petrolether umgefällt wurde. Ausb. 0.85 g (62%).



## Literatur

- <sup>1)</sup> XV. Mitteil.: G. Etzrodt und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **169**, 259 (1979).
- <sup>2)</sup> G. Schmid, *Angew. Chem.* **90**, 417 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 392 (1978).
- <sup>3)</sup> G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **112**, 345 (1976).
- <sup>4)</sup> G. Schmid und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **137**, 367 (1977).
- <sup>5)</sup> G. Schmid und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **131**, 477 (1977).
- <sup>6)</sup> A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* **111**, 61 (1976).
- <sup>7)</sup> A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor und G. Natile, *J. Organomet. Chem.* **107**, 235 (1976).
- <sup>8)</sup> Aus "Table of Periodic Properties of the Elements", Sargent-Welch Scientific Company, Skokie, Illinois (USA).
- <sup>9)</sup> D. M. Hawley und G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2059.
- <sup>10)</sup> J. W. Hayes, D. J. Millar, D. V. Radford und J. D. Saxby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1101.
- <sup>11)</sup> W. Levason, Ch. A. McAuliffe und St. G. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 164.