

se^[3] (Abb. 1) sichern Zusammensetzung und Struktur der rotvioletten Komplexe.

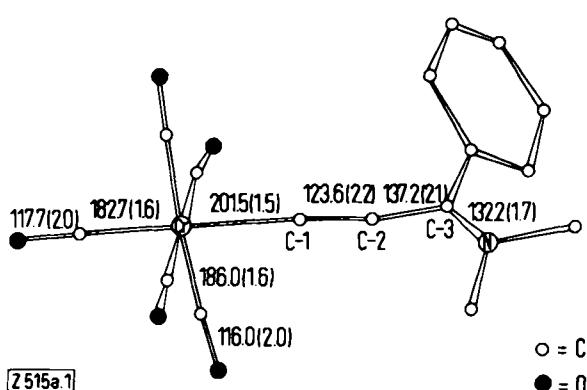
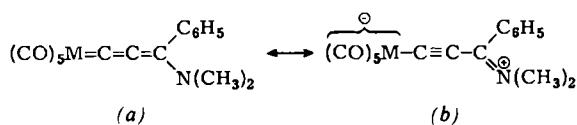


Abb. 1. Molekülstruktur des Allenyliden-Chrom-Komplexes (3).

Der Metall-Kohlenstoff-Abstand im annähernd linearen Heterocumulen-Gerüst von (3) ist etwa gleich groß wie im Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom^[4], entsprechend einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Dies deutet ebenso wie die sehr kurzen Abstände (C-1)—(C-2) und (C-3)—N auf einen wesentlichen Anteil der mesomereren Grenzstruktur (b) hin.



In die gleiche Richtung weisen die im folgenden für den Wolfram-Komplex (4) diskutierten Lösungsspektren.

Die Lage der intensivsten ν_{CO}-Absorption (E) im IR-Spektrum bei 1923 cm⁻¹ (in THF) – ähnlich wie bei Dialkylaminocarbonen-Komplexen^[5] – ist charakteristisch für eine relativ hohe negative Partialladung am Metall, das Auftreten von zwei verschiedenen ¹H-NMR-Signalen der beiden NCH₃-Gruppen bei δ = 3.33 und 3.75 ppm (in CDCl₃) für eine partielle Doppelbindung zwischen C-3 und der Dialkylaminogruppe.

Die ¹³C-Resonanzen der Carbonylliganden und der drei allenischen Kohlenstoffatome (Tabelle 1) lassen sich nur anhand der ¹⁸³W-¹³C-Kopplungen^[6] eindeutig zuordnen.

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Spektrum des Allenyliden-Wolfram-Komplexes (4) bei 305 K in [D₈]-THF (Ausschnitt).

	C-1	C-2	C-3	CO _{trans}	CO _{cis}
δ [ppm]	198.9	121.3	157.5	198.4	204.3
J(¹⁸³ W- ¹³ C) [Hz]	102.5	26.9	< 5	124.5	131.8

An den chemischen Verschiebungen ist die Polarisierung des Cumulensystems gut erkennbar; darüber hinaus wird die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse im Allenyliden- mit denen in Carbonyl-Liganden (vgl. Resonanzformeln (a) und (b)) an δ(C-1) und J(¹⁸³W-¹³C-1) deutlich. Da jedoch entsprechend den Unterschieden in den Bindungsordnungen die ¹⁸³W-¹³C-Kopplung für CO_{trans} größer als für CO_{cis} ist, muß – in Übereinstimmung mit den IR- und ¹H-NMR-Daten – dem 3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden-Liganden im Gegensatz zu den beiden bekannten Vinyliden-Liganden^[7] ein höheres σ-Donor/π-Acceptor-Verhältnis als dem Kohlenmonoxid zukommen. Somit können (3) und (4), besonders unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse an C-3, als cumulogene Carbenkomplexe aufgefaßt werden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na, P₄O₁₀) sowie N₂-gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

(3): In eine Lösung von 570 mg (1.44 mmol) (1) in 15 ml CH₂Cl₂ wird bei -78°C unter Röhren BF₃ eingeleitet (10 min). Unter langsamer Erwärmung auf -30°C wird am Hochvakuum auf 2 ml eingeengt, das Addukt mit 30 ml Pentan ausgefällt und kurz am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, in Ether/THF an Kieselgel bei 10°C chromatographiert und aus THF/Pentan umkristallisiert: Rotviolette Kristalle, Zersetzung oberhalb 125°C; Ausbeute 150 mg (30%).

(4): 1.4 g (2.66 mmol) (2) werden in 30 ml CH₂Cl₂ mit 0.36 ml (2.64 mmol) Al(C₂H₅)₃ bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in THF aufgenommen und wie bei (3) gereinigt: Rotviolette Kristalle, Zersetzung oberhalb 132°C (Fp = 151°C); Ausbeute 410 mg (32%).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 515a]

CAS-Registry-Nummern:

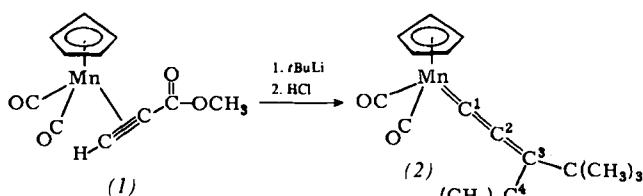
(1): 60349-49-7 / (2): 60349-50-0 / (3): 60349-51-1 / (4): 60349-52-2 / ¹³C: 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 95. Mitteilung. – 94. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Kleine u. F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
- [2] E. O. Fischer u. H. J. Kalder, noch unveröffentlicht.
- [3] [1869 unabhängige Reflexe („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ (R₁ = 0.067)]. Zellparameter: Raumgruppe P21/c; a = 747.9, b = 2078.9, c = 1091.6 pm; β = 102.73°; Z = 4; d_{ber} = 1.40 g · cm⁻³; V = 1655.47 · 10⁶ pm³.
- [4] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.
- [5] D. J. Cardin, B. Cetinkaya u. M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- [6] F. H. Köhler, H. J. Kalder u. E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 85, C 19 (1975); ibid. 113, 11 (1976).
- [7] R. B. King u. M. S. Saran, J. Am. Chem. Soc. 95, 1817 (1973); A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova u. Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 110, C 36 (1976).
- [8] Unabhängig wurde auf anderem Wege nahezu gleichzeitig ein Dialkylallenyliden-Komplex synthetisiert: H. Berke, Angew. Chem. 88, 684 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976). – Zum „Cumulogen-Prinzip“ vgl. M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meersche u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 87, 33 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 53 (1975).

Einfache Synthese von Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(3,3-di-tert-butylallenyliden)mangan

Von Heinz Berke^[*]

Untersuchungen des reaktiven Verhaltens von an ein koordinativ gesättigtes Metallzentrum gebundenen Acetylenderivaten sind bisher nicht bekannt geworden. Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(propiolsäuremethylester)mangan (1), durch photochemische Synthese bei -30 bis -40°C in Ether zugänglich, wurde jetzt mit *tert*-Butyllithium in Ether bei -20 bis -30°C umgesetzt, wobei sich wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Acetylidkomplex bildet; nach Protolyse konnte als sehr stabiles Endprodukt Dicarbonyl(η-cyclopenta-



[*] Dr. H. Berke
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

dienyl)(3,3-di-*tert*-butylallenyliden)mangan (2) in hoher Ausbeute isoliert werden.

Der rotbraune, kristalline Dialkylallenyliden-Komplex^[1] (2), $F_p = 121\text{--}122^\circ\text{C}$, läßt sich durch Vakuumsublimation bei $35\text{--}50^\circ\text{C}$ reinigen. Seine Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen (IR, MS, ^1H - und ^{13}C -NMR) Befunden.

Das IR-Spektrum weist im $5\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich neben den Absorptionen der Carbonylliganden (1995 st(A') und $1940\text{ cm}^{-1}\text{ st(A'')}$, Lsg. in n-Hexan; 1972 st(A') und $1904\text{ cm}^{-1}\text{ st(A'')}$, fest, KBr) eine weitere Bande auf, die der $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe zugeordnet wird ($\nu_{as}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ $1922\text{ cm}^{-1}\text{ m}$, Lsg. in n-Hexan; $1875\text{ cm}^{-1}\text{ m}$, fest, KBr). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für die C_5H_5 -Protonen (4.57 ppm; C_6D_6 , TMS) für beide *tert*-Butylgruppen (1.33 ppm; C_6D_6 , TMS) nur ein Signal, das von -90°C bis $+90^\circ\text{C}$ keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Vermutlich ist die Rotation des Allenylidenliganden um die Mn—C-Bindung ungehindert. Die Zuordnung der zu erwartenden sieben Signale im ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum wird dadurch erleichtert, daß zwei Signale von nicht mit Protonen verknüpften ^{13}C -Kernen durch Kopplung mit ^{55}Mn stark verbreitert sind (CO und C-1). Bemerkenswert ist die außerordentlich große chemische Verschiebung für C-1, die auf nur teilweise Kompensation des Elektronendefizits dieses Atoms durch Metallrückbindung sowie Konjugation aus dem Cumulensystem schließen läßt^[1, 2].

Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum von (2) bei 20°C in C_6D_6 rel. TMS.

	CO	C_5H_5	C-1	C-2	C-3	C-4	CH_3
δ [ppm]	229.79	88.37	331.18	213.61	167.51	45.11	31.58

Im Massenspektrum von (2) beobachtet man das Molekül-Ion bei $m/e = 326$ und die Fragmente, die sich durch sukzessive Abspaltung von CO, Fragmentierung im Allenylidenliganden und durch dessen vollständige Abspaltung ergeben. Eine Massenlinie bei $m/e = 300$ könnte dem dimerisierten Allenyliden entsprechen. Tatsächlich läßt sich aus dem Rückstand der Sublimation von (2) oder gezielt durch Thermolyse von (2) bei 100°C und Normaldruck nach Vakuumsublimation bei 80°C und Kristallisation aus Ethanol gelbes Tetra-*tert*-butylhexapentaen^[3] [IR (CCl_4): 2960, 2920, 2870, 2030, 1997, 1943 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.28\text{ ppm}$] in 52proz. Ausbeute isolieren.

Arbeitsvorschrift:

1.5 g (7.35 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 250 ml Diethylether werden bei -50 bis -60°C in einer Umlaufapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Phillips HPK-125) 2 h unter Schutzgas bestrahlt. Zur roten Lösung wird 1 ml (11.07 mmol) Propiolsäuremethylester gegeben, das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird unter Schutzgas an Kieselgel chromatographiert. Als erste Zone eluiert man mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (3:1) unverbrauchtes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und danach mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (1:2) die orange Zone von (1); Ausbeute 1.32 g (71%) fast reines (1) [IR (n-Hexan): 2030 s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1995 st, 1940 st ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1707 $\text{cm}^{-1}\text{ m}$ ($\text{C}\equiv\text{O}$); ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.5$ (CH_3), 4.11 (C_5H_5), 5.71 ppm (CH); MS: $m/e = 260$ (M^+)].

Zur unter Schutzgas geführten Lösung von 720 mg (2.77 mmol) (1) in 100 ml Ether werden bei -20 bis -30°C 8.31 mmol *tert*-Butyllithium (Lösung in Hexan) gegeben. Nach 0.5 h wird mit 8.31 mmol etherischer Salzsäure zersetzt und bei Raumtemperatur von LiCl abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird am Vakuum zunächst bei 35°C , später

bei 50°C sublimiert, wobei man die ersten, öligen Anteile verwirft; Ausbeute 810 mg (89.5%) (2).

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 515b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60349-48-6 / (2): 60372-86-3 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$: 12079-65-1 / ^{13}C : 14762-74-4 / *t*-BuLi: 594-19-4.

[1] Unabhängig wurden auf anderem Wege nahezu gleichzeitig 3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden-Komplexe synthetisiert: E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler u. G. Huttner, Angew. Chem. 88, 683 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).

[2] Vgl. auch L. J. Todd u. J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).

[3] H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 93, 4527 (1971).

Monochloride von Lanthanoiden: GdCl und TbCl

Von Arndt Simon, Hansjürgen Mattausch und Norbert Holzer^[4]

Das bisher als das metallreichste Halogenid eines Seltenerdmetalls geltende Gd_2Cl_3 enthält aufgrund von Metall-Metall-Bindungen ungewöhnliche Struktureinheiten^[1], die Variationsmöglichkeiten und somit eine vielfältige Chemie reduzierter Seltenerdmetallhalogenide ($X/\text{M} < 2$) erwarten lassen^[2]. Eigene Untersuchungen führten zum strukturgeleichen Tb_2Cl_3 und zeigten, daß beide Verbindungen weiter unter Bildung der Monohalogenide reduziert werden können.

GdCl und TbCl entstehen beim Erhitzen des entsprechenden Metalls mit seinem Trichlorid auf 800°C im verschlossenen Tantal-Gefäß. Beide Verbindungen bilden graphitfarbene Kristallplättchen und sind isotyp mit ZrCl_3 ^[3]. Die Terbiumverbindung hat die analytisch bestimmte Zusammensetzung $\text{TbCl}_{1.09 \pm 0.04}$. Die Kristalle zersetzen sich an feuchter Luft und reagieren mit Wasser unter H_2 -Entwicklung. Entsprechend ihrem Aufbau ist für GdCl und TbCl zweidimensionale metallische Leitfähigkeit zu erwarten; eine Überprüfung setzt größere Kristalle voraus, als bisher erhalten werden konnten. Es gibt bereits auch Hinweise für metallreiche Halogenide anderer Lanthanoide^[1, 1].

Einkristall- und Pulveruntersuchungen ergeben für die neuen Verbindungen die in Tabelle 1 zusammengefaßten Strukturdaten.

Tabelle 1. Gitterkonstanten nach modifizierten Guinier-Aufnahmen [4] für GdCl , TbCl und Tb_2Cl_3 ; vorläufige Atomparameter für GdCl und TbCl ; () Standardabweichungen in der letzten Stelle.

MCl:	Raumgruppe $\bar{R}\bar{3}m$, (6c); $z(\text{M}) \approx 0.116$, $z(\text{Cl}) \approx 0.385$
GdCl :	$a = 3.819(1)$, $c = 27.482(6)\text{\AA}$
TbCl :	$a = 3.787(1)$, $c = 27.461(5)\text{\AA}$
M_2Cl_3 :	Raumgruppe Cm
Gd_2Cl_3 [1b]:	$a = 15.237$, $b = 3.896$, $c = 10.179\text{\AA}$ $\beta = 117.66^\circ$
Tb_2Cl_3 :	$a = 15.184(9)$, $b = 3.869(3)$, $c = 10.135(6)\text{\AA}$ $\beta = 118.07(5)^\circ$

In der Struktur der Monohalogenide alternieren jeweils dicht gepackte Doppelschichten aus Metallatomen mit Doppelschichten aus Nichtmetallatomen (XMM...XMMX...). Dies bedeutet eine enge Verwandtschaft zum Aufbau der CdI_2 -analogen Schichtstrukturen (XMX...XMX...) einerseits und zum Aufbau von Ag_2F ^[5], Hf_2S ^[6] etc. andererseits (XMM...XMM...).

Eine andere Betrachtung, die auch zum Verständnis der ungewöhnlichen Ag_2F - und Hf_2S -Struktur nützlich sein kön-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch und Dipl.-Chem. N. Holzer
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80