

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

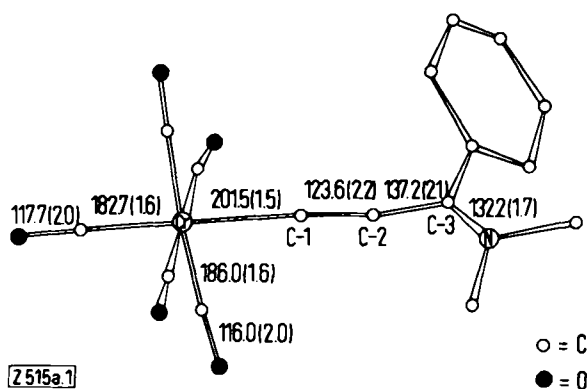
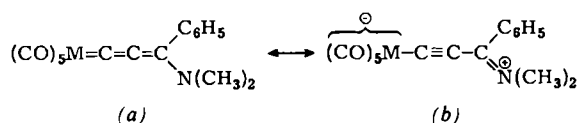


Abb. 1. Molekülstruktur des Allenyliden-Chrom-Komplexes (3).

Der Metall-Kohlenstoff-Abstand im annähernd linearen Heterocumulenen-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 mesomeren 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 Dialkylaminocarben-Komplexen^[5] – ist charakteristisch für eine relativ hohe negative Partialladung am Metall, das Auftreten von zwei verschiedenen ^1H -NMR-Signalen der beiden NCH_3 -Gruppen bei $\delta = 3.33$ und 3.75 ppm (in CDCl_3) für eine partielle Doppelbindung zwischen C-3 und der Dialkylaminogruppe.

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

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektrum des Allenyliden-Wolfram-Komplexes (4) bei 305 K in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ (Ausschnitt).

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

An den chemischen Verschiebungen ist die Polarisierung des Cumulensystems gut erkennbar; darüberhinaus wird die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse im Allenyliden- mit denen in Carbonyl-Liganden (vgl. Resonanzformeln (a) und (b)) an $\delta(\text{C-1})$ und $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C-1})$ deutlich. Da jedoch entsprechend den Unterschieden in den Bindungsordnungen die ^{183}W - ^{13}C -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 cumuloge Carbenkomplexe aufgefaßt werden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na , P_4O_{10}) sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

(3): In eine Lösung von 570 mg (1.44 mmol) (1) in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C unter Rühren BF_3 eingeletet (10 min). Unter langsamer Erwärmung auf -30°C wird am Hochvakuum auf 2 ml eingengt, 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 CH_2Cl_2 mit 0.36 ml (2.64 mmol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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 ($\text{Fp} = 151^\circ\text{C}$); Ausbeute 410 mg (32 %).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 515a]

CAS-Registry-Nummern:

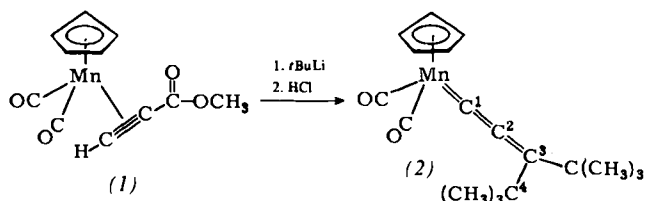
(1): 60349-49-7 / (2): 60349-50-0 / (3): 60349-51-1 / (4): 60349-52-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [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“ ($R_1 = 0.067$)]. Zellparameter: Raumgruppe P21/c; $a = 747.9$, $b = 2078.9$, $c = 1091.6\text{ pm}$; $\beta = 102.73^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.40\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $V = 1655.47 \cdot 10^6\text{ pm}^3$.
- [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, C19 (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, C36 (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 „Cumulogie-Prinzip“ vgl. M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meerssche 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*-butyllallenyliden)mangan

Von Heinz Berke^[*]

Untersuchungen des reaktiven Verhaltens von an ein koordinativ gesättigtes Metallzentrum gebundenen Acetylderivaten sind bisher nicht bekannt geworden. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(propionsäuremethylester)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), Fp = 121–122°C, lässt sich durch Vakuumsublimation bei 35–50°C reinigen. Seine Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen (IR, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) Befunden.

Das IR-Spektrum weist im 5-µm-Bereich neben den Absorptionen der Carbonylliganden (1995 st(A') und 1940 cm⁻¹ st(A''), Lsg. in n-Hexan; 1972 st(A') und 1904 cm⁻¹ st(A''), fest, KBr) eine weitere Bande auf, die der C=C=C-Gruppe zugeordnet wird (ν_{as}(C=C=C) 1922 cm⁻¹ m, Lsg. in n-Hexan; 1875 cm⁻¹ m, fest, KBr). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett für die C₃H₅-Protonen (4.57 ppm; C₆D₆, TMS) für beide *tert*-Butylgruppen (1.33 ppm; C₆D₆, TMS) nur ein Signal, das von -90°C bis +90°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 ¹³C-NMR-Spektrum wird dadurch erleichtert, daß zwei Signale von nicht mit Protonen verknüpften ¹³C-Kernen durch Kopplung mit ⁵⁵Mn 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 ¹³C-NMR-Spektrum von (2) bei 20°C in C₆D₆ rel. TMS.

	CO	C ₃ H 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 (CCl₄): 2960, 2920, 2870, 2030, 1997, 1943 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.28 ppm] in 52proz. Ausbeute isolieren.

Arbeitsvorschrift:

1.5g (7.35 mmol) C₅H₅Mn(CO)₃ in 250 ml Diethylether werden bei -50 bis -60°C in einer Umlaufapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Phillips HPK-125) 2h 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/CH₂Cl₂ (3:1) unverbrauchtes C₅H₅Mn(CO)₃ und danach mit Petrolether/CH₂Cl₂ (1:2) die orange Zone von (1); Ausbeute 1.32g (71%) fast reines (1) [IR (n-Hexan): 2030 s (C≡C), 1995 st, 1940 st (C≡O), 1707 cm⁻¹ m (>C=O); ¹H-NMR (C₆D₆, TMS): δ = 3.5 (CH₃), 4.11 (C₃H₅), 5.71 ppm (CH); MS: m/e = 260 (M⁺)].

Zur unter Schutzgas gerührten 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 0.5h 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 515 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60349-48-6 / (2): 60372-86-3 / C₅H₅Mn(CO)₃: 12079-65-1 / ¹³C: 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^[*]

Das bisher als das metallreichste Halogenid eines Seltenerdmetalls geltende Gd₂Cl₃ enthält aufgrund von Metall-Metall-Bindungen ungewöhnliche Struktureinheiten^[1], die Variationsmöglichkeiten und somit eine vielfältige Chemie reduzierter Seltenerdmetallhalogenide (X/M < 2) erwarten lassen^[2]. Eigene Untersuchungen führten zum strukturgleichen Tb₂Cl₃ 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]. Die Terbiumverbindung hat die analytisch bestimmte Zusammensetzung TbCl_{1.09 ± 0.04}. Die Kristalle zersetzen sich an feuchter Luft und reagieren mit Wasser unter H₂-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, 11].

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 Tb₂Cl₃; vorläufige Atomparameter für GdCl und TbCl; () Standardabweichungen in der letzten Stelle.

MCl:	Raumgruppe R $\bar{3}m$, (6c); z(M) \approx 0.116, z(Cl) \approx 0.385
GdCl:	a = 3.819(1), c = 27.482(6) Å
TbCl:	a = 3.787(1), c = 27.461(5) Å
M ₂ Cl ₃ :	Raumgruppe Cm
Gd ₂ Cl ₃ [1b]:	a = 15.237, b = 3.896, c = 10.179 Å
	β = 117.66°
Tb ₂ Cl ₃ :	a = 15.184(9), b = 3.869(3), c = 10.135(6) Å
	β = 118.07(5)°

In der Struktur der Monohalogenide alternieren jeweils dicht gepackte Doppelschichten aus Metallatomen mit Doppelschichten aus Nichtmetallatomen (XMMX...XMMX...). Dies bedeutet eine enge Verwandtschaft zum Aufbau der CdI₂- (analogen) Schichtstrukturen (XMX...XMX...) einerseits und zum Aufbau von Ag₂F^[5], Hf₂S^[6] etc. andererseits (XMM...XMM...).

Eine andere Betrachtung, die auch zum Verständnis der ungewöhnlichen Ag₂F- und Hf₂S-Struktur nützlich sein könn-

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