

tall-Metall-Bindungen quer über den Ring erforderlich. Im „inneren Dreieck“ sind die Ru–H–Ru-Abstände etwa 0.3 Å länger als bei anderen Verbindungen dieser Art (Ru2–Ru6 3.242(2), Ru4–Ru2 3.226(2) und Ru4–Ru6 3.213(2) Å). Dies scheint ein Kompromiß zwischen dem Zwang zur Auffüllung der Valenzschale und den Kräften zu sein, die die enge Annäherung von je zwei Ecken des zentralen Dreiecks verhindern.

Eingegangen am 25. Oktober,
in erweiterter Fassung am 16. Dezember 1982 [Z 186]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 198–209

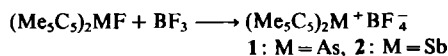
- [1] A. Mayr, Y. C. Lin, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1704.
[2] R. J. Goudsmith, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.

Synthese und Struktur von Metallocen-Kationen der 5B-Elemente Arsen und Antimon

Von Peter Jutzi*, Thomas Wippermann, Carl Krüger und Hans-Jürgen Kraus

Die Existenz kationischer, mit den 4B-Metallocenen $(R_5C_5)_2M$ ($M = Ge, Sn, Pb$) isoelektronischer η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexe $(R_5C_5)_2M^+$ ($M = 5B\text{-Element}$) ist durch NMR-spektroskopische Befunde^[1] sowie durch theoretische Betrachtungen^[1b] nahegelegt worden. Wir konnten nun erstmals solche „Metallocenium“-Ionen als Tetrafluoroborate isolieren und an einem Beispiel die Kristallstruktur bestimmen.

Bei der Umsetzung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)fluorarsan bzw. -stiban^[2] mit Bortrifluorid bzw. Bortrifluorid-Diethylether in Hexan bei -20°C wird unter Fluorid-Abstraktion das entsprechende Bis(pentamethylcyclopentadienyl)element-Kation gebildet.



Die in Hexan schwerlöslichen Salze 1 bzw. 2 lösen sich gut in polaren, aprotischen Solventien und sind aus Dichlormethan als gelbe bzw. orange Kristalle erhältlich, deren Identität durch analytische und spektroskopische Daten gesichert ist.

Während die NMR-Spektren^[3] von 1 und 2 in Lösung auf dynamische Strukturen hinweisen, zeigt die an 1 durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse^[4], daß im Kation die Cyclopentadienyl-Liganden an das Zentralatom nicht ideal *pentahapto*-gebunden sind; vielmehr wird eine Verzerrung in Richtung *di-* und *trihapto*-Koordination beobachtet (vgl. in Fig. 1 sowohl die entsprechenden Bindungslängen als auch die Abwinkelung von fünf Methylgruppen aus der Ringebene nach außen (C6: 12° , C7: 3.8° , C10: 3.2° , C17: 9.7° , C18: 10.3°). Eine derartige Abweichung von der idealen *pentahapto*-Struktur hatte sich beim Decamethylstannocen bereits angedeutet^[5]. Die beiden Cyclopentadienylringe in 1 sind wie erwartet nicht coplanar, der Winkel zwischen ihnen beträgt 36.5° .

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, T. Wippermann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Dr. C. Krüger, Dr. H.-J. Kraus
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

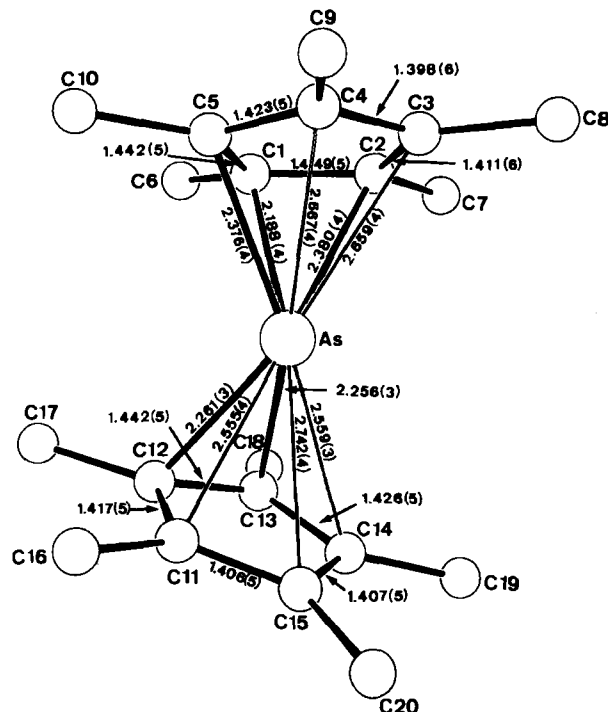


Fig. 1. Struktur des Kations von 1 im Kristall.

Für die Stabilität solcher Kationen ist die Wahl des Anions ausschlaggebend: Mit $AlCl_4^-$, BCl_4^- , BBr_4^- oder $SbCl_6^-$ als Gegenion entziehen sie sich der Isolierung.

Eingegangen am 25. Oktober 1982 [Z 187]

- [1] a) P. Jutzi, F. Kohl, H. Saleske, A. Seufert, *IX. Int. Conf. Organomet. Chem.*, Dijon 1979, *Abstr.* A 38; b) S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5572; S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum, C. A. Stewart, *ibid.* 104 (1982) 4064.
[2] P. Jutzi, T. Wippermann, unveröffentlicht.
[3] 1: 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_3) = 2.20$ (s); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_3) = 9.8$ (s), $\delta(C\text{-Ring}) = 129.8$ (s); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$, $BF_3 \cdot Et_2O$ ext.): $\delta(BF_4^-) = -0.6$; ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, C_6F_6 int.): $\delta(BF_4^-) = 9$ (s). 2: 1H -NMR: $\delta(CH_3) = 2.22$ (s); ^{13}C -NMR: $\delta(CH_3) = 10.5$ (s), $\delta(C\text{-Ring}) = 127.4$ (s); ^{11}B -NMR: $\delta(BF_4^-) = -0.9$ (s); ^{19}F -NMR: $\delta(BF_4^-) = 12$ (s).
[4] Strukturdaten: $P2_1/n$, $a = 13.1946(7)$, $b = 12.4792(6)$, $c = 13.1980(9)$ Å, $\beta = 104.349(4)^\circ$, $V = 2105.4$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.363$ g cm⁻³, $Z = 4$; Reflexe: 4314, davon beobachtet 3636 ($I > 2\sigma(I)$), versfeuerte Parameter: 235, $R = 0.047$, $R_w = 0.067$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50293, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.

Einfache Herstellung und Stabilisierung von 2-trans-4,7 : 10,13-Diepoxy[15]annulenon

Von Haru Ogawa*, Tadashi Inoue, Taiji Imoto, Izumi Miyamoto, Hidefumi Kato und Yōichi Taniguchi

Das 2-trans-[15]Annulenon 4 mit zwei Sauerstoffbrücken ist zwar hergestellt worden^[1], konnte aber aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht untersucht werden. Wir berich-

[*] Prof. Dr. H. Ogawa, T. Inoue, Prof. Dr. T. Imoto
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University 62
Maidashi, Fukuoka 812 (Japan)
I. Miyamoto, Dr. H. Kato, Prof. Dr. Y. Taniguchi
Department of General Chemistry, National Kurume Technical College
Komorino, Kurume 830 (Japan)