

sungsmittelmoleküle in den Strukturverband eingelagert werden.

Eingegangen am 28. November 1984,
in veränderter Fassung am 13. Februar 1985 [Z 1093]

- [1] R. Kniep, A. Rabenau, *Top. Curr. Chem.* **111** (1983) 147.
- [2] Die gleiche Zusammensetzung weisen auch die bereits bekannten Subhalogenide Te_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1] auf.
- [3] A. Rabenau in P. Hartmann: *Crystal Growth – an Introduction*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 198.
- [4] Zuchbedingungen: Quarzampulle ca. 14 cm^3 ; 1.5 g einer 1:1-Mischung aus GeTe und Te; 60% Füllungsgrad mit 67proz. HI; Temperaturgradient 170–160°C ca. 18 h; Abkühlzeit ca. 12 h; Reaktionsprodukte: GeI_4 , Te, $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$; Ausbeute an Intercalatverbindung ca. 50 mg; Germanium ist im Intercalat nicht nachzuweisen; die Synthese gelingt auch bei Gegenwart von Arsen; ohne diese „Fremdelemente“ wird die Verbindung nicht gebildet; auffallend ist der relativ hohe Wasserstoffpartialdruck in den Ampullen nach Beendigung der Hydrothermalexperimente.
- [5] Kristallographische Angaben 1: 157 (103) Reflexe (Syntex P2₁, MoK_α); $R = 0.079$; Cmmm; $a = 4.464(4)$, $b = 4.924(5)$, $c = 9.037(16) \text{ Å}$; $Z = 1$; $\rho_v = 6.39 \text{ g/cm}^3$ (vollständige Besetzung der Iodpositionen); 6.13 g/cm^3 bei der beobachteten Besetzung von 88%. In der Raumgruppe Cmmm sind für jedes Iodatom zwei sich gegenseitig ausschließende Lagen vorhanden, die alternativ zu besetzen sind. Die im Text und in Abbildung 1 gewählte geordnete Beschreibung der Iodschichten geht von der Besetzung jeweils nur einer dieser Lagen aus. Diese röntgenographisch festgestellte Fehlordnung kann z. B. auf wechselnde Orientierung der Iodmoleküle in aufeinanderfolgenden Schichten zurückzuführen sein. Photographic sind Überstrukturreflexe auch bei längeren Belichtungszeiten nicht beobachtet worden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51279, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 670.
- [7] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 90.
- [8] A. Grützner, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **94** (1982) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 912.
- [9] HI-Anteil ca. 5%. Es ist zu berücksichtigen, daß die Messung an einer aus mehreren Kristallen bestehenden Probe durchgeführt wurde.
- [10] J. Burmeister, *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) 219.

Synthese von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta^2-\text{CH}_2\text{O})]$: Ein Formaldehyd-Komplex des Molybdäns**

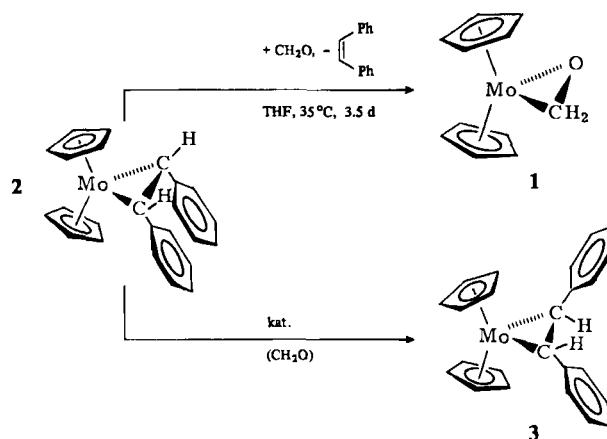
Von Gerhard E. Herberich* und Jun Okuda

Professor F. Gordon A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

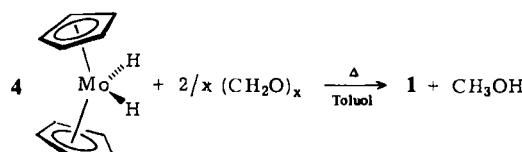
Organometall-Komplexe mit Formaldehyd-Liganden beanspruchen erhebliches Interesse als Modellsubstanzen für Zwischenstufen der homogenen CO-Reduktion^[1]. Für die Untersuchung der Formaldehyd-Koordination an unterschiedlichen Metallzentren, jedoch vergleichbarer Ligandenumgebung, eignen sich die sterisch kompakten und elektronisch flexiblen Metallocen-Fragmente $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, „früher“ Übergangsmetalle. Während Vanadocen mit Paraformaldehyd unter Addition einer CH_2O -Einheit zu einem einkernigen Formaldehyd-Komplex reagiert^[1b], liefern Zirconocenhydride bei Einwirkung von CO zweikernige Derivate mit verbrückendem CH_2O -Liganden^[1c]. Wir berichten hier über den Molybdänocen-Formaldehyd-Komplex **1**^[2].

Der substitutionslabile Molybdänocen-Komplex **2**^[3] reagiert mit Formaldehyd oder mit Paraformaldehyd in

Tetrahydrofuran (THF) zum Formaldehyd-Komplex **1**; gleichzeitig entsteht durch katalytische Isomerisierung aus dem (*Z*)-Stilben-Komplex **1** der substitutionsinerte (*E*)-Stilben-Komplex **3**^[4].



Die Umsetzung von Molybdänocendihydrid **4** mit Paraformaldehyd zu **1** ist bequemer, ergiebiger und praktisch ohne Nebenreaktion^[5,6]. Im Gegensatz zur oben erwähnten Carbonylierung der Zirconocenhydride führt die Carbonylierung von **4** nicht zu einem Formaldehyd-Komplex^[7].



Die spektroskopischen Daten von **1** sprechen für eine „Metallaoxiran“-Struktur mit η^2 -koordiniertem Formaldehyd. Die NMR-Signale der H- und C-Atome der CH_2O -Einheit sind gegenüber denen von freiem CH_2O erheblich hochfeldverschoben ($\Delta\delta^{(1)\text{H}}$: 6.57 ppm; $\Delta\delta^{(13)\text{C}}$: 149.2 ppm), was mit einer ausgeprägten Rückbindung vom Metallzentrum zum π^* -Acceptororbital des „Oxaethens“ erklärt werden kann. Mit dieser Bindungsvorstellung steht auch die drastische Frequenzverschiebung der ν_{CO} -Absorption des Formaldehyds im Einklang. Im IR-Spektrum von **1** beobachtet man neben dem charakteristischen Bandenmuster des $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Fragments eine intensive Bande bei 1155 cm^{-1} für die C–O-Bindung^[8]. Da die gleiche Bande für $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{O})]$ bei 1160 cm^{-1} auftritt^[1b], ist die Rückbindung in beiden Verbindungen offenbar ähnlich stark.

Eingegangen am 7. Dezember 1984 [Z 1104]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1056, zit. Lit.; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* **104** (1982) 2019; c) *ibid.* **105** (1983) 1690; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *ibid.* **105** (1983) 3353.
- [2] C. Floriani et al. (Pisa, Italien) haben **1** auf unabhängigem Weg erhalten und durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert; C. Floriani, persönliche Mitteilung.
- [3] G. E. Herberich, J. Okuda, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3112.
- [4] J. Okuda, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984; die chromatographische Aufarbeitung liefert 1 mit 28% Ausbeute.
- [5] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 450 mg (1.97 mmol) **4** in 10 mL Toluol wird mit 600 mg (20 mmol) Paraformaldehyd versetzt und die Suspension 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens chromatographiert man den Rückstand an einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule (7% H_2O ; $l = 20$ cm).

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. J. Okuda [[†]]

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[+] Neue Anschrift: Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

cm, $\varnothing = 2$ cm). Mit CH_2Cl_2 eluiert man Spuren von unverbrauchtem 4, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (3 : 1 v/v) 1 in einer orangenen Zone. Das Rohprodukt wird aus Hexan/ CH_2Cl_2 (4 : 1 v/v) bei -20°C umkristallisiert. Luftempfindliche, orangefarbene Plättchen. Ausb. 420 mg (83%, bezogen auf 4). $\text{Fp} = 178\text{--}179^\circ\text{C}$ (Zers.); kaum löslich in Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, löslich in Toluol, CH_2Cl_2 und THF. - Korrekte Elementaranalyse (C, H). - EI-MS (70 eV): m/z 258 (14%; M^+), 228 (100%; $\text{MoC}_{10}\text{H}_{10}$). - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_2) = 3.03$ (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.70$ (s). - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{CH}_2) = 44.9$ (t, $J(\text{CH}) = 167$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 86.8$ (d, $J(\text{CH}) = 179$ Hz). - IR (KBr , [cm $^{-1}$]): 1155 vs [$\nu(\text{CO})$]; weitere Banden: 2902 m, 2820 s [$\nu(\text{CH}_2)$]; 3090 s, 1414 s, 1028 s, 1000 s, 873 s, 826 s.

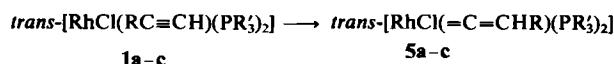
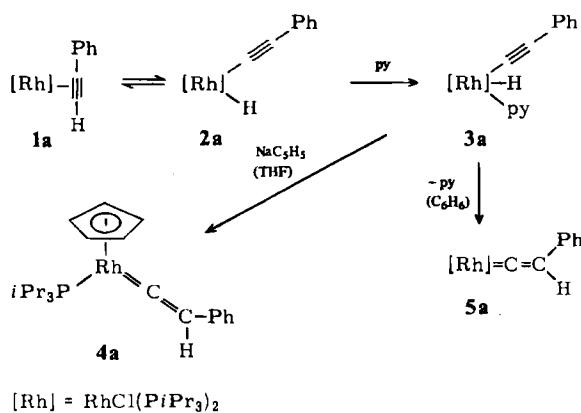
- [6] Zum mechanistischen Hintergrund vgl. A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 183.
- [7] M. A. Adams, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) C29.
- [8] $\nu(\text{CO})$ von freiem CH_2O : 1746 cm $^{-1}$. Vergleichsmaterial: [1].

Synthese und Struktur von *trans*- [MCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] (M = Rh, Ir): Die ersten quadratisch-planaren Vinyliden-Metallkomplexe**

Von Francisco Javier Garcia Alonso, Arthur Höhn,
Justin Wolf, Heiko Otto und Helmut Werner*

Vinylidene :C=CRR' können wie Carbene des Typs :CRR' oder andere sehr reaktive organische Moleküle in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden. Einkernige Vinyliden-Metallkomplexe, in denen das Zentralatom quadratisch-planar koordiniert ist, waren bisher jedoch unbekannt. Ihre intermediäre Bildung bei Reaktionen von d⁸-Systemen (z. B. von Rhodium(I)) mit Alkinen wurde zwar schon mehrfach postuliert^[1], doch stand ein Beweis für ihre Existenz noch aus.

Wir hatten kürzlich gezeigt, daß der Alkin-Komplex 1a in Lösung mit der Alkinyl(hydrido)Verbindung 2a im Gleichgewicht steht und dieses Gleichgewicht durch Zugabe von Pyridin vollständig nach rechts verschoben werden kann^[2]. Der Komplex 3a, aus dem mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran (THF) 4a entsteht, ist in Lösung labil und reagiert in Benzol bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Pyridin zu 5a. Diese Verbindung ist nahezu quantitativ auch direkt aus dem Isomer 1a (vermutlich über 2a als



a: R = Ph; b: R = Me; c: R = H; R' = iPr

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. F. J. Garcia Alonso, Dipl.-Chem. A. Höhn, Dipl.-Chem. J. Wolf, Dipl.-Chem. H. Otto
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa AG unterstützt.

Zwischenstufe) erhältlich^[3a]. Die Synthese der Komplexe 5b und 5c^[3b] aus 1b bzw. 1c^[4] verläuft analog.

Bei der Umsetzung von 1b mit Pyridin kann die oktaedrische Verbindung 3b isoliert werden; sie entspricht in ihren Eigenschaften^[5] dem Alkinyl(hydrido)-Komplex 3a. Eine fünffach koordinierte Zwischenstufe vom Typ 2 ließ sich für R = Me, H NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Das Gleichgewicht, wie es für 1a ≠ 2a belegt ist^[2], liegt in diesem Fall offensichtlich sehr stark auf der Seite der Alkin-Komplexe 1b, c.

Die Verbindungen 5a-c sind dunkelrote, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen, Massenspektren, IR- und NMR-Daten gesichert ist^[3]. Typisch ist die Lage des $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals von C_α des Vinyliden-Liganden, das im gleichen Bereich (δ ca. 300) wie dasjenige eines metallgebundenen Carben-C-Atoms auftritt^[6].

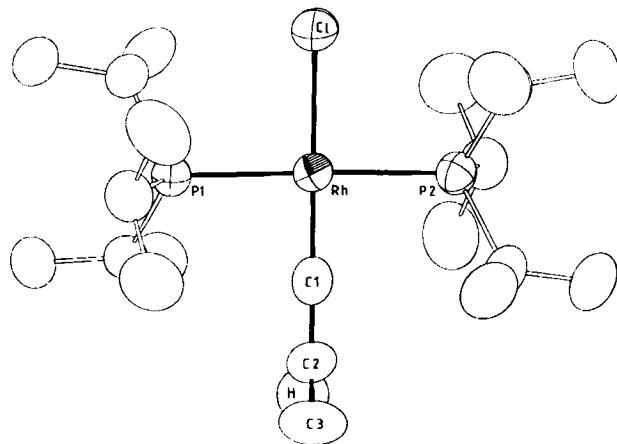


Abb. 1. Struktur von 5b im Kristall [7]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rh-P1 234.4(2), Rh-P2 234.2(2), Rh-Cl 236.6(2), Rh-C1 177.5(6), C1-C2 132(1), C2-C3 150(1), C2-H 107; P1-Rh-P2 173.9(1), Cl-Rh-C1 175.8(2), P1-Rh-Cl 91.9(1), P1-Rh-C1 88.2(2), P2-Rh-Cl 91.2(1), P2-Rh-Cl 89.1(2), Rh-C1-C2 177.9(6), C1-C2-C3 126.2(7), C1-C2-H 124, C3-C2-H 110.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 5b^[7]. Das Metall ist quadratisch-planar koordiniert mit den Phosphan-Liganden in *trans*-Position. Die Rh-C1-C2-Anordnung ist nahezu linear; sie bildet mit C3 eine Ebene, die senkrecht (Winkel 88.39°) zur besten Ebene der Atome Rh, P1, P2, Cl, C1, C2 steht. Diese Orthogonalität ist mit der Bildung einer d_πp_π-Bindung zwischen Rh und C1 in Einklang und weist auf die Verwandtschaft von Allenen und Vinyliden-Metallkomplexen („Metalla-allenen“)^[8] hin. Der Abstand Rh-C1 entspricht demjenigen in 4a^[2]; er ähnelt der Rh-C-Bindungslänge in quadratisch-planaren Carbonylrhodium(I)-Verbindungen (z. B. [Rh(CO)₂Cl]₂: Rh-C = 181 pm (Mittelwert)^[9]). Die Annahme, daß Vinylidene sehr gute π-Aczeptoren sind^[1], findet sich somit vollauf bestätigt.

Die Herstellung der Iridiumkomplexe 6a-c (Ausbeute 80-90%) ist ebenfalls gelungen^[10]. Die Alkinverbindungen 6a-c^[11] reagieren allerdings wesentlich langsamer als die Rhodiumverbindungen 1a-c; die Umsetzung von 6a, b in Toluol bei 100°C ist erst nach 36 h beendet. Bei der Reaktion von 6a konnte eine fünffach koordinierte Zwischenstufe 7a isoliert werden^[12], die sich vor allem in ihren spektroskopischen Daten von den Isomeren 6a und 8a charakteristisch unterscheidet. Damit ist erstmals bewiesen, daß die Umwandlung $M(\eta^2-\text{RC}_2\text{H}) \rightarrow M(=C=\text{CHR})$ in zwei Schritten über die Zwischenverbindung $M\text{H}(\text{C}_2\text{R})$ verläuft,