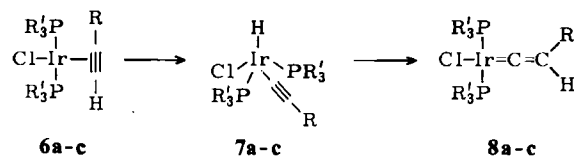


die sich durch intramolekulare oxidative Addition des Alkins bildet. Für die Umlagerung des Clusters $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2\text{-HCCtBu})$ in das Isomer $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2\text{-CCHtBu})$ dürfte ein ähnlicher Mechanismus zutreffen^[13].



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

8a-c sind unseres Wissens die ersten Vinyliden-Iridium-komplexe. Von den Eigenschaften der violetten (**8a**) oder roten (**8b,c**) Feststoffe sind 1. die Beständigkeit an Luft sowie die thermische Stabilität und 2. die Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der Vinyliden-CHR- oder $-\text{CH}_2$ -Protonen bemerkenswert^[10].

Eingegangen am 17. Dezember 1984,
ergänzt am 21. Januar 1985 [Z 1112]

- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 60.
- [2] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [3] a) **5a** wird durch Rühren einer Lösung von 280 mg (0.50 mmol) **1a** in 20 mL Hexan bei 50°C (2 h) hergestellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus THF/Pentan (1:3) bei 25 bis -78°C erhält man dunkelrote Kristalle, Fp = 143°C (Zers.); Ausbeute 80%; korrekte C,H,Rh-Analysen. **5b** und **5c** werden analog aus **1b** bzw. **1c** hergestellt; Ausbeute 85% (**5b**), 86% (**5c**). - b) **5a**: M_r = 560 (MS); IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1620 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.26 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 13.5$ Hz, PCHCH_3), 2.70 (m, PCH), 7.16 (m, C_6H_5), =CHPh von PCHCH_3 -Signal verdeckt; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.3 (s, PCHCH_3), 23.8 (vt, $N = 19.2$ Hz, PCH), 111.7 (dt, $J_{\text{RH}} = 13.9$, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, C_β), 295.2 (dt, $J_{\text{RH}} = 58.7$, $J_{\text{PC}} = 16.3$ Hz, C_α). - **5b**: Fp = 126°C (Zers.); M_r = 498 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1670 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.30 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 14.0$ Hz, PCHCH_3), 2.07 (dt, $J_{\text{HH}} = 7.4$, $J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, =CHCH₃), 2.72 (m, PCH), =CHMe von PCHCH_3 -Signal verdeckt; ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 1.6 (s, =CHCH₃), 20.2 (s, PCHCH_3), 23.3 (vt, $N = 18.9$ Hz, PCH), 98.5 (dt, $J_{\text{RH}} = 15.5$, $J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, C_β), 292.1 (dt, $J_{\text{RH}} = 55.5$, $J_{\text{PC}} = 16.3$ Hz, C_α). - **5c**: Fp = 145°C (Zers.); M_r = 484 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1620 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = -0.05 (dt, $J_{\text{RH}} = 0.8$, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz; =CH₂), 1.40 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 14.0$ Hz, PCHCH_3), 2.90 (m, PCH); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 20.2 (s, PCHCH_3), 23.4 (vt, $N = 20.1$ Hz, PCH), 89.2 (dt, $J_{\text{RH}} = 16.3$, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, C_β), 290.6 (dt, $J_{\text{RH}} = 56.5$, $J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz, C_α).
- [4] **1b** und **1c** wurden analog zu **1a** [2] und den Verbindungen $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{R}_2)(\text{P}(\text{R}_3)_2)_2]$ (R = Me, Ph) hergestellt; siehe H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C63.
- [5] **3b** wird analog **3a** in Pentan als Solvens hergestellt. Farblose, luftempfindliche Kristalle, Fp = 87°C (Zers.); Ausbeute 45%; korrekte C,H,N,Rh-Analysen; IR (KBr): $\nu(\text{RhH})$ = 2180, $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 2120 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , -30°C): δ = -17.95 (dt, $J_{\text{RH}} = J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, RhH), 1.06 und 1.15 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 14.0$ Hz, PCHCH_3 , 2 Signale durch Diastereotopie), 1.88 (s, C_2H_5), 2.76 (m, PCH), 7.24 (m, NC_3H_5); ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 35.62 (d, $J_{\text{RH}} = 98.3$ Hz).
- [6] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1071.
- [7] Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/a$, $Z = 4$; $a = 1508.1(4)$, $b = 1099.4(5)$, $c = 1618.4(5)$ pm, $\beta = 104.15(2)^\circ$, $V = 2602 \cdot 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.27$ g/cm³, $\rho_{\text{exp.}} = 1.29$ g/cm³; $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm, ω -Scan); 3393 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Patterson-Methode (Syntax XTL), Lage der Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen; $R_1 = 0.040$, $R_2 = 0.051$ für 3151 Strukturaktoren ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51207, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 431.
- [9] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1761.
- [10] **8a**: Fp = 162°C (Zers.); M_r = 650 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1630 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = -2.80 (t, $J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, =CHPh), 1.27 (dvt, $J_{\text{HH}} = 6.9$, $N = 13.6$ Hz, PCHCH_3), 2.89 (m, PCH), 7.22 (m, C_6H_5); ^{13}C -

NMR (C_6D_6): δ = 20.20 (s, PCHCH_3), 23.27 (vt, $N = 13.2$ Hz, PCH), 110.67 („s“, $J_{\text{PC}} < 5$ Hz, C_β), 261.92 (t, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C_α). - **8b**: Fp = 119°C (Zers.); M_r = 588 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1670 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = -3.97 (tq, $J_{\text{PH}} = 2.8$, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, =CHMe), 1.30 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 13.4$ Hz, PCHCH_3), 2.33 (dt, $J_{\text{PH}} = 2.2$, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, =CHCH₃), 2.92 (m, PCH); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = -9.64 (s, =CHCH₃), 20.02 (s, PCHCH_3), 22.69 (vt, $N = 11.8$ Hz, PCH), 96.93 („s“, $J_{\text{PC}} < 5$ Hz, C_β), 260.04 (t, $J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, C_α). - **8c**: Fp = 165°C (Zers.); M_r = 574 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1640 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = -4.23 (t, $J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, =CH₂), 1.29 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $N = 13.9$ Hz, PCHCH_3), 3.00 (m, PCH); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 19.91 (s, PCHCH_3), 22.63 (vt, $N = 13.3$ Hz, PCH), 87.34 („s“, $J_{\text{PC}} < 5$ Hz, C_β), 257.63 (t, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C_α); ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 30.96 (s).

- [11] Darstellung von **6a, c**: H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 105; **6b** wurde analog erhalten: Hellgelbe Kristalle, Fp = 104°C (Zers.); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 1930 cm^{-1} .
- [12] **7a** wird durch Lösen von **6a** in Pentan bei -10°C hergestellt und durch Umkristallisieren aus Pentan (25 bis -78°C) gereinigt. Rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle, Fp = 130°C; Ausbeute 95%; M_r = 650 (MS); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ = 2090, $\nu(\text{IrH})$ = 1926 cm^{-1} ; ^1H -NMR (C_6D_6): δ = -43.25 (t, $J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, IrH), 1.27 und 1.29 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 13.8$ Hz, PCHCH_3 , 2 Signale durch Diastereotopie), 3.10 (m, PCH), 7.23 (m, C_6H_5).
- [13] W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 141.

[[1,3,5-(CH₃)₃H₃C₆I₆Tl₄][GaBr₄]- Synthese und Struktur eines gemischten Mono- und Bis(aren)thallium-Komplexes**

Von Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Jürgen Riede und Gerhard Müller

Komplexe neutraler Arene mit Hauptgruppenmetallen gibt es nur von ganz wenigen Elementen der Gruppen 3B^[1] und 4B^[2]. Von kürzlich gefundenen Ausnahmen abgesehen^[1a,b,e] handelt es sich dabei durchweg um Beispiele, in denen ein einziges Aren zentrisch an das Metall gebunden ist. Es zeichnet sich ab, daß die Bildungstendenz für diesen Verbindungstyp von der Übereinstimmung der Orbital-symmetrie des HOMOs des Kohlenwasserstoffs und des LUMOs des Metalls bestimmt wird - wie es aktuellen Konzepten für derartige Wechselwirkungen entspricht^[3]. Nach Erschließung der Komplexe der zweiwertigen Metalle der 4. Hauptgruppe (Ge^{II}, Sn^{II}, Pb^{II}) und analoger Derivate von einwertigen Metallen der 3. Hauptgruppe (Ga^I, In^I)^[1] konnten wir nun diese Reihe durch eine bemerkenswerte Tl^I-Verbindung gleich in zweifacher Hinsicht abrunden.

Die Existenz von Tl^I-Arenkomplexen war schon früher wahrscheinlich gemacht worden, doch stand der endgültige Beweis aus^[4]. Die Komplexsalze $\text{Tl}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Tl}[\text{AlBr}_4]$, $\text{Tl}[\text{GaCl}_4]$ und $\text{Tl}[\text{GaBr}_4]$ lösen sich gut in heißem Benzol. Beim Abkühlen entstehen farblose Kristalle, deren Benzolgehalt jedoch schon bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom laufend abnimmt, so daß keine definierten Phasen erhalten werden können. Im Vakuum verbleibt benzolfreies Komplexsalz. Auch mit Hexamethylbenzol verliefen die Kristallisationsversuche erfolglos. Mit Mesitylen (Mes, 1,3,5-Trimethylbenzol) sind die Verhältnisse hingegen wesentlich günstiger; so bildet sich z. B. mit $\text{Tl}[\text{GaBr}_4]$ die kristalline Phase der Titelverbindung, für die thermogravi-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Bublak, J. Riede [*], Dr. G. Müller [*]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Siemens AG und der Preussag AG unterstützt.