

cm, Ø = 2 cm). Mit CH₂Cl₂ eluiert man Spuren von unverbrauchtem **4**, mit CH₂Cl₂/THF (3 : 1 v/v) **1** in einer orangenen Zone. Das Rohprodukt wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (4 : 1 v/v) bei -20°C umkristallisiert. Luftempfindliche, orangegelbe Plättchen. Ausb. 420 mg (83%, bezogen auf **4**). Fp = 178–179°C (Zers.); kaum löslich in Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, löslich in Toluol, CH₂Cl₂ und THF. - Korrekte Elementaranalyse (C, H). - EI-MS (70 eV): *m/z* 258 (14%; *M*⁺), 228 (100%); MoC₁₀H₁₀⁺. - ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ(CH₂) = 3.03 (s), δ(C₂H₂) = 4.70 (s). - ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃): δ(CH₂) = 44.9 (t, *J*(CH) = 167 Hz), δ(C₂H₂) = 86.8 (d, *J*(CH) = 179 Hz). - IR (KBr, [cm⁻¹]): 1155 vs [ν(CO)]; weitere Banden: 2902 m, 2820 s [ν(CH₂)]; 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.

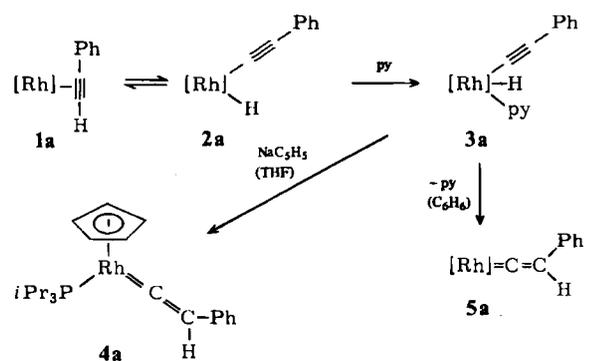
[8] ν(CO) von freiem CH₂O: 1746 cm⁻¹. Vergleichsmaterial: [1].

Synthese und Struktur von *trans*-[MCl(=C=CHR)(P*i*Pr₃)₂] (M = Rh, Ir): Die ersten quadratisch-planaren Vinyliden-Metallkomplexe**

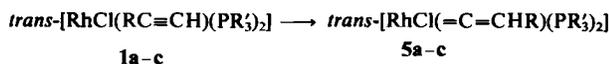
Von Francisco Javier Garcia Alonso, Arthur Höhn, Justin Wolf, Heiko Otto und Helmut Werner*

Vinylidene :C=CRR' können wie Carbene des Typs :CRR' oder andere sehr reaktive organische Moleküle in der Koordinationssphäre 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 NaC₅H₅ 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



[Rh] = RhCl(P*i*Pr₃)₂



a: R = Ph; **b:** R = Me; **c:** R = H; R' = *i*Pr

[*] 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 ¹³C-NMR-Signals von C_α des Vinyliden-Liganden, das im gleichen Bereich (δ ca. 300) wie dasjenige eines metallgebundenen Carben-C-Atoms auftritt^[6].

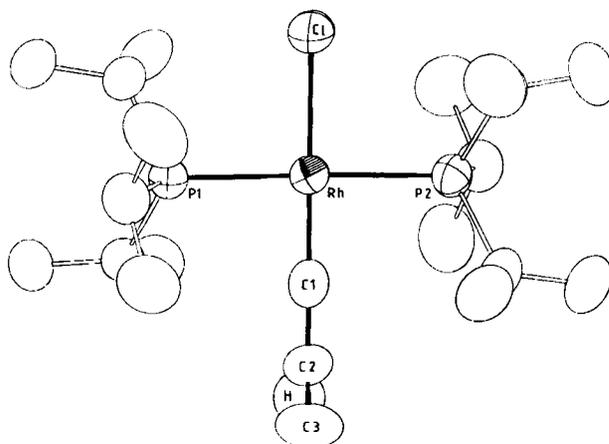
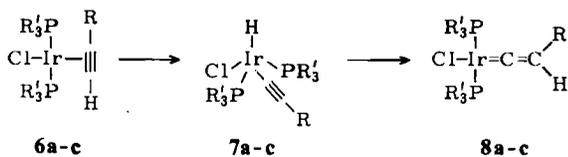


Abb. 1. Struktur von **5b** im Kristall [7]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rh–P1 234.4(2), Rh–P2 234.2(2), Rh–Cl 236.6(2), Rh–C1 177.5(6), C1–C2 132(1), C2–C3 150(1), C2–H 107; P1–Rh–P2 173.9(1), Cl–Rh–C1 175.8(2), P1–Rh–Cl 91.9(1), P1–Rh–C1 88.2(2), P2–Rh–Cl 91.2(1), P2–Rh–C1 89.1(2), 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-Acceptoren sind^[1], findet sich somit vollauf bestätigt.

Die Herstellung der Iridiumkomplexe **8a-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 $M(\pi^2\text{-RC}_2\text{H}) \rightarrow M(\text{=C=CHR})$ in zwei Schritten über die Zwischenverbindung $M\text{H}(\text{C}_2\text{R})$ verläuft,

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' = *i*Pr

8a-c sind unseres Wissens die ersten Vinyliden-Iridiumkomplexe. 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 -CH₂-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): ν(C=C) = 1620 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.26 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 13.5 Hz, PCHCH₃), 2.70 (m, PCH), 7.16 (m, C₆H₅), =CHPh von PCHCH₃-Signal verdeckt; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.3 (s, PCHCH₃), 23.8 (vt, *N* = 19.2 Hz, PCH), 111.7 (dt, *J_{RhC}* = 13.9, *J_{PC}* = 7.0 Hz, C_α), 295.2 (dt, *J_{RhC}* = 58.7, *J_{PC}* = 16.3 Hz, C_β). - **5b**: Fp = 126°C (Zers.); *M_r* = 498 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1670 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.30 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 14.0 Hz, PCHCH₃), 2.07 (dt, *J_{HH}* = 7.4, *J_{PH}* = 2.2 Hz, =CHCH₃), 2.72 (m, PCH), =CHMe von PCHCH₃-Signal verdeckt; ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.6 (s, =CHCH₃), 20.2 (s, PCHCH₃), 23.3 (vt, *N* = 18.9 Hz, PCH), 98.5 (dt, *J_{RhC}* = 15.5, *J_{PC}* = 6.1 Hz, C_β), 292.1 (dt, *J_{RhC}* = 55.5, *J_{PC}* = 16.3 Hz, C_α). - **5c**: Fp = 145°C (Zers.); *M_r* = 484 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1620 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.05 (dt, *J_{RhH}* = 0.8, *J_{PH}* = 3.3 Hz; =CH₂), 1.40 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 14.0 Hz, PCHCH₃), 2.90 (m, PCH); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.2 (s, PCHCH₃), 23.4 (vt, *N* = 20.1 Hz, PCH), 89.2 (dt, *J_{RhC}* = 16.3, *J_{PC}* = 5.3 Hz, C_β), 290.6 (dt, *J_{RhC}* = 56.5, *J_{PC}* = 15.6 Hz, C_α).
 [4] **1b** und **1c** wurden analog zu **1a** [2] und den Verbindungen *trans*-[RhCl(C₂R₂)(PPrF₃)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): ν(RhH) = 2180, ν(C≡C) = 2120 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, -30°C): δ = -17.95 (dt, *J_{RhH}* = *J_{PH}* = 14.0 Hz, RhH), 1.06 und 1.15 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 14.0 Hz, PCHCH₃, 2 Signale durch Diastereotopie), 1.88 (s, C₂H₅), 2.76 (m, PCH), 7.24 (m, NC₃H₅); ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 35.62 (d, *J_{RhP}* = 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 P2₁/a, *Z* = 4; *a* = 1508.1(4), *b* = 1099.4(5), *c* = 1618.4(5) pm, β = 104.15(2)°, *V* = 2602 · 10⁶ pm³; ρ_{ber.} = 1.27 g/cm³, ρ_{exp.} = 1.29 g/cm³; 5° ≤ 2θ ≤ 45° (MoK_α, λ = 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 Strukturfaktoren (*F*₀ = 3.92σ(*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): ν(C=C) = 1630 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -2.80 (t, *J_{PH}* = 2.7 Hz, =CHPh), 1.27 (dvt, *J_{HH}* = 6.9, *N* = 13.6 Hz, PCHCH₃), 2.89 (m, PCH), 7.22 (m, C₆H₅); ¹³C-

NMR (C₆D₆): δ = 20.20 (s, PCHCH₃), 23.27 (vt, *N* = 13.2 Hz, PCH), 110.67 („s“, *J_{PC}* < 5 Hz, C_β), 261.92 (t, *J_{PC}* = 12.4 Hz, C_α). - **8b**: Fp = 119°C (Zers.); *M_r* = 588 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1670 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -3.97 (tq, *J_{PH}* = 2.8, *J_{HH}* = 7.1 Hz, =CHMe), 1.30 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 13.4 Hz, PCHCH₃), 2.33 (dt, *J_{PH}* = 2.2, *J_{HH}* = 7.1 Hz, =CHCH₃), 2.92 (m, PCH); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = -9.64 (s, =CHCH₃), 20.02 (s, PCHCH₃), 22.69 (vt, *N* = 11.8 Hz, PCH), 96.93 („s“, *J_{PC}* < 5 Hz, C_β), 260.04 (t, *J_{PC}* = 13.6 Hz, C_α). - **8c**: Fp = 165°C (Zers.); *M_r* = 574 (MS); IR (KBr): ν(C=C) = 1640 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -4.23 (t, *J_{PH}* = 2.9 Hz, =CH₂), 1.29 (dvt, *J_{HH}* = 7.2, *N* = 13.9 Hz, PCHCH₃), 3.00 (m, PCH); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 19.91 (s, PCHCH₃), 22.63 (vt, *N* = 13.3 Hz, PCH), 87.34 („s“, *J_{PC}* < 5 Hz, C_β), 257.63 (t, *J_{PC}* = 12.4 Hz, C_α); ³¹P-NMR (C₆D₆): 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): ν(C=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): ν(C≡C) = 2090, ν(IrH) = 1926 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -43.25 (t, *J_{PH}* = 12.0 Hz, IrH), 1.27 und 1.29 (dvt, *J_{HH}* = 7.0, *N* = 13.8 Hz, PCHCH₃, 2 Signale durch Diastereotopie), 3.10 (m, PCH), 7.23 (m, C₆H₅).
 [13] W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 141.

[1,3,5-(CH₃)₃H₃C₆H₃Tl₄][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,c] 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 Tl[AlCl₄], Tl[AlBr₄], Tl[GaCl₄] und Tl[GaBr₄] 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 Tl[GaBr₄] 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.