

Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) von **3a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome; Blick parallel zur zweizähligen Achse $[0, y, 1/4]$; gestrichelt ist das durch 180° -Drehung um Re identische Molekül wiedergegeben [11]). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Arbeitsvorschrift

3a: Eine Lösung von 3.48 mmol Methylmagnesiumchlorid in 50 mL THF wird bei -78°C mit 400 mg (0.87 mmol) **2** versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung rot. Nach dem Erwärmen auf -15°C (Eis/Kochsalz) wird das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (silanisierter Kieselgel, 0.063–0.200 mm, Merck 7719; -30°C) gereinigt, wobei **3a** mit *n*-Pentan als leuchtend rote Zone entwickelt wird. Nach Kristallisation des Eluatrückstands (*n*-Pentan) erhält man analysenreines **3a** als rote Kristalle, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare unter Schutzgas bei 68°C spontan zersetzen; typische Ausbeuten: 130–165 mg (40–50%).

Eingegangen am 23. März,
ergänzte Fassung am 11. Mai 1987 [Z 2153]

- [1] N. M. Boag, H. D. Kaesz in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 161 ff.
- [2] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 607; 1976, 1488.
- [3] a) J. F. Gibson, G. M. Lack, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1492; b) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *ibid.* 1978, 1403.
- [4] F. A. Cotton, L. D. Gage, K. Mertis, L. W. Shive, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6922.
- [5] a) J. F. Druce, *J. Chem. Soc.* 1934, 1129; b) H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore, M. Y. Kobezan, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2525. – Es handelt sich vermutlich um ein Polymer der Formel $[\text{Re}_5(\text{CH}_3)_6]_n$; vgl. [1].
- [6] Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit massenselektivem Detektor 5970. – Fused-silica-Kapillarsäule, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$; Innendurchmesser 0.32 mm, Länge 50 m; Temperaturprogramm 5 min bei 50°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, T_E 180°C .
- [7] EI-MS (70 eV; ^{187}Re): **3a**: m/z 382 (M^+), 367 ($[M-\text{CH}_3]^+$), 342 ($[M-2\text{CH}_3]^+$), 337 ($[M-3\text{CH}_3]^+$). – **4**: m/z 698 (M^+) mit korrektem Isotopenmuster. – Die Massenslinie des Molekül-Ions von **4** tritt im Massenspektrum von **3a** bei niedriger Einlaßtemperatur nicht auf ($T_E = 10^\circ\text{C}$), gewinnt aber bei Erhöhung der Quelltemperatur stark an Intensität. – Die Synthese von reinem **4** durch gezielte Thermolyse ist bisher nicht gelungen, vermutlich wegen der Empfindlichkeit von **4** gegenüber den üblichen chromatographischen Trägermaterialien. Der thermische Abbau des CD_3 -Derivats **3b** zeigt allerdings, daß fast ausschließlich die metallständigen CH_3 - bzw. CD_3 -Gruppen betroffen sind: Erhitzt man **3b** 1 h zwischen 30 und 68°C , so enthält der Gasraum 90% CD_4 (!) und 10% CD_3H ; vgl. [6].
- [8] **3c**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta(\text{CH}_3)$ (Ring) = 10.95 und 10.11 [$2 \times 6\text{H}$], $\delta(\text{CH}_2)$ = 2.29 [2H], $\delta(\text{CH}_3)$ (C_2H_5) = 4.30 [3H]; alle Signale sind verbreitert, so daß die $^1\text{J}(\text{H,H})$ -Kopplungen nicht aufgelöst sind.
- [9] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Fiedel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; b) J. Okuda, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109.
- [10] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 466.
- [11] **3a**: Rote Tafeln aus *n*-Hexan bei -78°C ; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_22_1$ (Nr. 17), $Z = 2$; $a = 674(1)$, $b = 773(1)$, $c = 1401(1)$ pm; $V = 730 \cdot 10^6$ pm 3 ; $T = 173$ K; $\rho_{\text{ver}} = 1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Re besetzt die spezielle Lage 2c, wodurch sich für die Methylgruppen und den C_5Me_5 -Liganden rotations-symmetrische Lagen ergeben. Überstrukturreflexe bzw. Verdoppelung einer Achse wurden nicht beobachtet. 586 gemessene Reflexe, 482 unab-

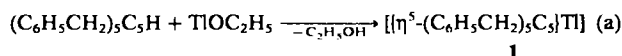
hängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$; Enraf-Nonius-CAD4, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $2^\circ < \theta < 18^\circ$; $h \pm 5$, $k \pm 6$, $l \pm 12$; $F_{000} = 372$. Lösung und Verfeinerung durch Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotroper Temperaturfaktor für Re, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren für C(1...4) und C(11...15), individuelle isotrope Temperaturfaktoren für die ringständigen Methylkohlenstoffatome C(21...25); anomale Dispersion berücksichtigt, empirische Absorptionskorrektur $\mu = 84.2 \text{ cm}^{-1}$; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$: 0.040; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$: 0.046. Zahl der Parameter: 55. – Shift/Error < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+1.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Pentabenzylcyclopentadienylthallium(I): Synthese und Struktur einer „dimeren“ Organothallium-Verbindung mit TI-TI-Wechselwirkung**

Von Herbert Schumann*, Christoph Janiak,
Joachim Pickardt und Ute Börner

Cyclopentadienylthallium(I) ist als mildes Reagens zur Synthese schwer isolierbarer Cyclopentadienyl-Derivate von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und Lanthanoiden geschätzt^[1,2]. Einige Organometallverbindungen mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden können überhaupt nur aus den entsprechenden Cyclopentadienylthallium(I)-Reagentien erhalten werden^[3]. Die Anwendungsbreite dieser Reagentien ist aber durch die von den Ringsubstituenten abhängende, sehr unterschiedliche Stabilität und Löslichkeit limitiert, die ihrerseits von der Molekül- und Kristallstruktur dieser Verbindungen beeinflusst werden. Bis heute sind allerdings nur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{TI}^{[4]}$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TI}^{[5]}$ Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt worden; beide Verbindungen haben eine polymere Struktur mit Zickzack-Ketten.

Mit Pentabenzylcyclopentadienylthallium **1** konnten wir erstmals eine Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindung in dimerer Form im festen Zustand erhalten. **1** entsteht in zwei reversibel ineinander überführbaren, luft- und licht-stabilen Modifikationen durch Zugabe von Thalliumethoxid zu Pentabenzylcyclopentadien in Hexan^[6] [Gl. (a)].



1

Während die schnell kristallisierenden Nadeln eine Kettenstruktur zeigen^[8], weisen die langsam kristallisierenden, thermodynamisch stabileren Parallelepipede eine neuartige Molekülstruktur auf (Abb. 1). Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[9] sind die beiden Hälften der quasi-dimeren Moleküle über ein zwischen den beiden TI-Atomen liegendes Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Die beiden TI-Atome haben einen Abstand von 3.632 Å, was für eine konventionelle Bindung sicherlich zu lang ist. Wie in $[\text{In}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)_6]^{[10]}$ wird aber auch in **1** eine bindende Wechselwirkung nötig sein, um einer elektronischen Abstoßung der $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5]\text{TI}$ -Dipolen entgegenzuwirken. Ein Vergleich mit den Wechselwirkungen in d^{10} - d^{10} -Übergangsmetallkomplexen wie $\text{Cu}^I\text{-Cu}^{I[11]}$ und $\text{Au}^I\text{-Au}^{I[12]}$ Komplexen^[12], die mit einem $s + p_z + d_{z^2}$ -„Mischen“ theoretisch gedeutet wurden^[13], bietet sich an.

Der Winkel am Thallium (Ringmittelpunkt-TI1-TI1*) ist mit 131.8° etwas kleiner als der Cp-TI-Cp-Winkel

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. C. Janiak, Prof. Dr. J. Pickardt, U. Börner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

(Cp=C₅H₅ bzw. C₅Me₅) in den polymeren Verbindungen (C₅H₅)Tl (137°)^[4] und (C₅Me₅)Tl (145°, Mittelwert)^[5]. Die C-Tl-Abstände in **1** (Tl1-Ringmittelpunkt 2.490 Å) sind kleiner als die Abstände in (C₅H₅)Tl (3.19 Å) und (C₅Me₅)Tl (2.71 Å), was für einen erhöhten Kovalenzcharakter der Cp-Tl-Bindung in **1** spricht. Bemerkenswert ist, daß sich in **1** von den fünf Benzylgruppen eines Cyclopentadienylrings drei zu den Thalliumatomen hin orientieren. Die in einer „dimeren“ Einheit von insgesamt sechs Phenylgruppen aufgespannten Flächen ergeben ein Parallelepiped, das die beiden Thalliumatome umschließt (Abb. 1 unten). Die kleinsten Phenylkohlenstoff-Thallium-Ab-

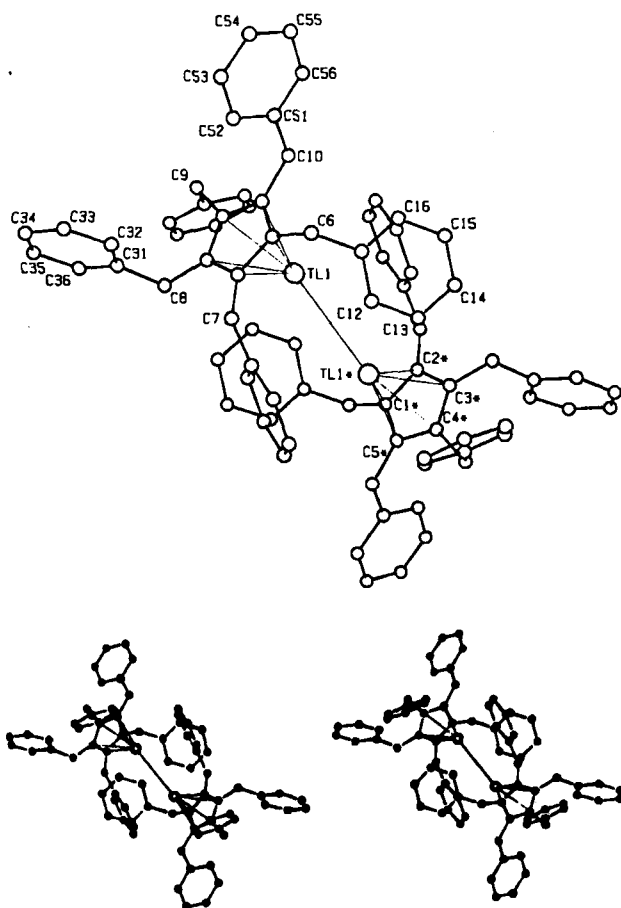


Abb. 1. Oben: Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Tl1-C1 2.753(6), Tl1-C2 2.808(7), Tl1-C3 2.816(6), Tl1-C4 2.749(7), Tl1-C5 2.704(6), Tl1-Ringmittelpunkt 2.490, Tl1-Tl1* 3.632, Ringmittelpunkt-Tl1-Tl1* 131.82. – Unten: Stereobild der Struktur von **1**.

stände sind dabei mit 3.495 (Tl1*-C13) und 3.410 Å (Tl1*-C23) jene der *meta*-C-Atome zum jeweils anderen Thalliumatom der quasi-dimeren Einheit. Eine vergleichbare Schutzschild-Anordnung der Benzylgruppen fanden wir auch in den luftstabilen Komplexen Decabenzylgermanocen-, -stannocen und -plumbocen^[14].

Eingegangen am 23. März 1987 [Z 2155]

[1] A. G. Lee, *Organomet. React.* 5 (1975) 1.

[2] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 517.

[3] D. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4228.

[4] E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature London* 199 (1963) 1087; J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* 8 (1975) 386.

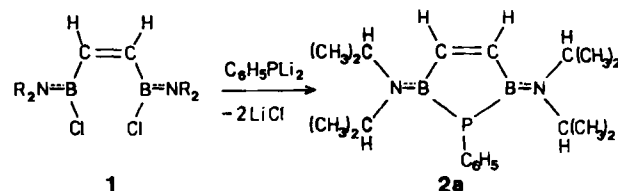
- [5] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C57.
 [6] *Arbeitsvorschrift*: 0.68 g (2.70 mmol) Thalliummethoxid in 1 mL Hexan werden innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.40 g (2.70 mmol) Pentabenzylcyclopentadien [7] in 40 mL Hexan getropft. Die Lösung wird gelb, und ein leichter Niederschlag fällt aus. Nach weiteren 10 min Rühren läßt man absetzen und dekantiert die klare gelbe Lösung. Nach vorsichtigem Einengen der Lösung und Eiskühlung kristallisieren 0.95 g (49%) nadelförmige Kristalle. Nach vorsichtigem Einengen der Mutterlauge kristallisieren nach einigen Tagen 0.51 g (26%) große gelbe Parallelepiped. Diese sind auch durch langsame Umkristallisation der Nadeln aus Toluol/Hexan zu erhalten. Beide Modifikationen werden bei 60°C dunkel, erweichen bei 80°C, die Nadeln schmelzen bei 133–136°C, die Parallelepiped bei 137–140°C. Charakterisierung durch vollständige Elementaranalysen, IR-, Raman- und Massenspektren. ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 3.93 (d, 10 H, CH₂, ³J(TlH) = 10.7 Hz), 7.19 (m, 25 H, C₆H₅).
 [7] S. S. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4090.
 [8] H. Schumann, C. Janiak, M. Khan, J. J. Zuckerman, unveröffentlicht.
 [9] 1: Monoklin, P2₁/c, a = 10.288(3), b = 15.858(4), c = 18.890(6) Å, β = 91.23(3)°, V = 3081.1 Å³, Z = 4, MoK_α-Strahlung, ω/2θ-Scans, Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. 7415 unabhängige Reflexe, davon 3473 mit Intensitäten I ≥ 2σ(I) für die Strukturbestimmung verwendet. R = 0.0386, R_w = 0.0350. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52453, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [10] O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.
 [11] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 131; J. P. Fackler, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 55.
 [12] H. Schmidbaur, T. Pollock, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
 [13] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *ibid.* 24 (1985) 749.
 [14] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* 97 (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 773; H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2656.

Synthese und Struktur von 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-phosphadiborol-Derivaten**

Von Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Reinhard Schliebs zum 60. Geburtstag gewidmet

2,5-Dihydro-1H-1,2,5-phosphadiborole wie **2a** interessieren hinsichtlich möglicher B-P-Wechselwirkungen. Versuche, sie durch Austausch des Schwefels in einem 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol-Derivat^[1] oder durch Insertion von Phenylphosphandiyl in die B-B-Bindung des 1,2-Dihydro-1,2-diborets^[2] (HC)₂(iPr₂NB)₂ darzustellen, verliefen ebenso erfolglos^[3] wie die Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorboryl)ethen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan^[4]. Uns gelang nun die Synthese von 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-phosphadiborolen. Die Reaktion von (Z)-1,2-Bis[chlor(diisopropylamino)boryl]ethen mit Dilithiumphenylphosphid führt zu **2a**^[5]. Aus **1b** (R = Et) und **1c** (R = Me) entstehen die entsprechenden Analoga von **2a**.



[*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.