

(20 %; $[M - 3 \text{CH}_3]^{\oplus}$), 165 (100%; $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]^{\oplus}$). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 920 \text{ vs}, 908 \text{ s cm}^{-1}$ ($\nu \text{TC} = \text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}, 28^\circ\text{C}$): $\delta \text{CH}_3 = 0.66 [\text{s}], ^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 64.6 \text{ Hz}; ^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 67.2 \text{ Hz}$. $^{99}\text{Tc-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF/C}_6\text{D}_6, 28^\circ\text{C}$): $\delta \text{TC} = -1.2$ (vs. $[\text{TCO}]^{\oplus}$).

1b: Gleicher Ansatz wie bei **1a**, jedoch 2 h Rückflußkochen. Aus der schwarzen Lösung wird **1b** nach Eindampfen im Ölumpenvakuum (-50°C) bei 65°C als orangefarbene Kristalle sublimiert. Gehalt an ^{99}TC : 59.94% (ber. 61.46%). – EI-MS: m/z 322 (Molekül-Ion). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1006 \text{ s}, 986 \text{ vs cm}^{-1}$ (νTCO). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6, 28^\circ\text{C}$): $\delta \text{CH}_3 = 2.40$ (breit).

Eingegangen am 10. Oktober 1989 [Z 3588]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 124604-68-8; **1b**, 124604-70-2; **1c**, 124604-69-9; **5**, 124604-71-3; TC_2O_7 , 12165-21-8; $\text{TCO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 42861-23-4; $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_4]$, 594-27-4; ^{99}TC , 14133-76-7; C_3 -cyclohexen, 110-83-8; *cis*-1,2-Cyclohexandiol, 1792-81-0.

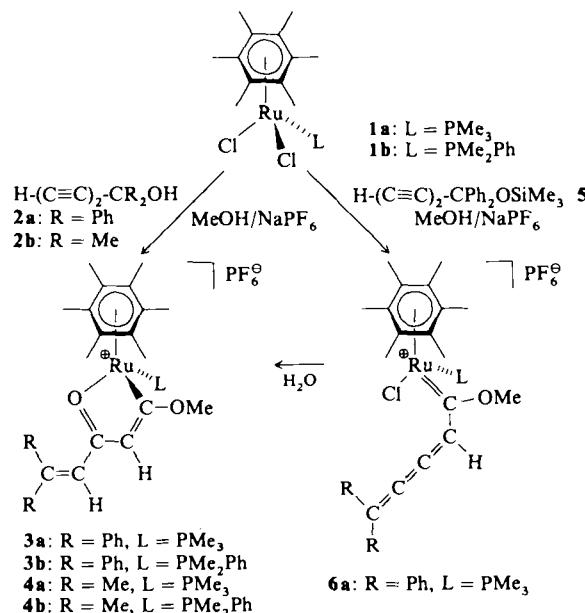
- [1] W. A. Herrmann, D. W. Marz, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, W. Wagner, R. W. Fischer, *Dtsch. Pat.-Ann.* 3902357.5 (27. Jan. 1989), Hoechst AG, sowie [2b].
- [2] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297; b) *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1.
- [3] a) Zusammenfassung: M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187; b) neuere Arbeit: J. S. M. Wai, I. Marko, J. S. Svendsen, M. G. Finn, E. N. Jacobsen, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1123.
- [4] **1b**: Aus *n*-Pentan: gelborange, längliche Plättchen; Format nicht vermessbar; systematische Auslöschen: hOl ($h+l = 2n+1$); monoklin, Raumgruppe *Pn* (Nr. 7); Gitterkonstanten „least squares“-verfeinert aus 50 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkel: $a = 601.1(1)$, $b = 844.1(1)$, $c = 922.4(2)$ pm, $\beta = 94.12(2)^\circ$, $V = 467 \times 10^6$ pm 3 , $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{TC}_2$ (322.1); $Z = 2$; $F_{(000)} = 308$; $\rho_{\text{av.}} = 2.277 \text{ g cm}^{-3}$; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphit-Monochromator; $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; $2.0^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$; ω -Scan; Scan-Breite: $(1.00 + 0.30 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t_{\text{max.}} = 60$ s; 3235 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), 1619 unabhängige Reflexe, drei Reflexe ($1,0,-1$; $-1,0,1$; $1,0,3$) unterdrückt; 230 Parameter „full matrix least squares“-verfeinert; $R = \sum(|F_0| - |F_c|) \sum |F_0| = 0.023$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2} = 0.028$; GOF = $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2} = 4.44$ mit $w = 1/\sigma^2(|F_0|)$. – Strukturlösung: Die TC -Atomlagen sind identisch mit den Re-Lagen der isostrukturellen Rhodiumverbindung, Differenz-Fourier-Technik; Absorptionskorrektur empirisch, $\mu = 28.6 \text{ cm}^{-1}$, neun Reflexe; Zersetzung in $29.5 \text{ h} - 4.2\%$ für drei Kontrollreflexe, nicht korrigiert; Extinktion nicht korrigiert; H-Atomlagen: vier sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, acht in idealer Geometrie berechnet ($d(\text{C}-\text{H}) 95 \text{ pm}$) und mit pro C-Atom kollektivem isotropem Temperaturfaktor in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. H-Atome wurden nicht verfeinert, anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err: < 0.01 im letzten Verfeinungszyklus; Restelektronendichte: $+1.32 e_0 \text{ \AA}^{-3}$, $-1.55 e_0 \text{ \AA}^{-3}$ neben dem Schweratom. Die Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung ergibt keine signifikante Änderung der R -Werte.
- [5] Beispiele: Synthese von $(\text{CH}_3)_4\text{OsO}_4$ aus OsO_4 (vgl. [7]) und von $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ aus Re_2O_7 , (K. A. Jung, W. A. Herrmann, unveröffentlicht).
- [6] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, E. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351; b) W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *ibid.* 372 (1989) 371.
- [7] S. J. Eder, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1989.
- [8] a) R. M. Pearlstein, A. Davison, *Polyhedron* 7 (1988) 1981; b) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, unveröffentlicht.
- [9] Über einen polymeren ^{99}TC -Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TC}_2\text{O}_3]_n$ wurde kürzlich berichtet [10]. Die in dieser Arbeit vorgetragene Argumentation ist nach unserer Auffassung nicht schlüssig: a) Der Lagebereich der $\nu(\text{TCO})$ -Banden ($909, 880 \text{ cm}^{-1}$) ist bei allen bekannten Re- und Tc-Komplexen charakteristisch für endständige Oxoliganden. b) Der Tc-Tc-Abstand (186.7 pm) ist erstaunlich kurz, rund 27 pm kürzer als die Vierfachbindung in $[\text{TC}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [11]! Für „ $\text{TC}(\mu\text{-O})\text{TC}$ “-Systeme mit formaler TcTc-Dreifachbindung wurden dagegen Abstände um 235 pm gefunden [12]. c) Die bis jetzt nicht befriedigend gelöste Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_4$ zeigt vergleichbare Zellkonstanten wie jene von „ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TC}_2\text{O}_3]_n$ “: $594.6/869.7/1063.0$ bzw. $592.6/865.1/1059.1$ pm. Die Isomorphie von metallocanalogen Tc- und Re-Komplexen, wie sie auch hier bei **1b** auftritt, deutet darauf hin, daß es sich bei der beschriebenen Verbindung [10] um $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TCO}_3$ handelt.
- [10] B. Kanelakopoulos, B. Nuber, K. Raptis, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. 101* (1989) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1055.
- [11] F. A. Cotton, L. Daniels, A. Davison, C. Orvig, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3051.
- [12] H. B. Bürgi, G. Anderegg, P. Bläuerstein, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3829.
- [13] T. Szyperski, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. 101* (1989) 1271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1228.

Cumulene mit Ruthenium: Bildung von 2,3,4-Pentatrienyliden- und 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Komplexen **

Von Antonio Romero, Angel Vegas und Pierre H. Dixneuf*

Mehrzahl ungesättigte Organometallkomplexe sind selten, obwohl sie für den Zugang zu neuartigen Verbindungen mit ungewöhnlichen physikalischen oder katalytischen Eigenschaften^[1, 2] und als Bausteine für neue Polymere^[3, 4] von Interesse sind. Die Metallacumulen-Spezies $M = (C =)_4\text{CR}_2$ ist bisher nur eine hypothetische Verbindung, wohingegen einige Allenyliden-Metall-Komplexe $M = (C =)_2\text{CR}_2$ beschrieben wurden^[5, 6]. Aus Propargylalkohol-Derivaten wurden (Aren)Ru = (C =)₂CR₂-Intermediate erhalten, die leicht zu 2-Propenyliden-Ruthenium-Komplexen weiterreagieren^[6]; wir hielten es daher für möglich, Metallacumulene (Aren)Ru = (C =)₄CR₂ durch Reaktion von H-(C≡C)₂-CR₂OY-Derivaten mit Ruthenium(II)-Komplexen zu synthetisieren. Hier beschreiben wir den ersten 2,3,4-Pentatrienyliden-Metall-Komplex und seine Umwandlung in ein neuartiges 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Ruthenium-Derivat^[7].

Der Ru-Komplex **1a** wurde in Methanol mit NaPF₆ und 1,1-Diphenylpenta-2,4-diin-1-ol **2a** umgesetzt, wobei man – über ein violettes Intermediat – orangefarbene Kristalle (48%) von **3a** erhielt. Ähnlich ergab der Komplex **1a** mit dem Diinol **2b** 56% **4a**. Analoge Komplexe **3b** und **4b** wurden durch Reaktionen von **1b** mit **2a** bzw. **2b** erhalten (Schema 1).



Schema 1.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3a**^[8] (Abb. 1) belegt, daß sich unter Aktivierung des Diinols **2a** durch **1a** ein neuartiges 3-Oxo-1,4-pentadienyl-Ruthenium-Derivat gebildet hat^[9]. Die Struktur des Produkts **3a** und

[*] Prof. Dr. P. H. Dixneuf, Dr. A. Romero
Département de Chimie, URA CNRS D0415
Campus de Beaulieu, Université de Rennes
F-35042 Rennes (Frankreich)

Dr. A. Vegas
Instituto de Química Física 'Rocasolano'
CSIC, Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken dem Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Spanien) für ein Postdoktoranden-Stipendium für A. R. und eine Kristallstrukturanalyse.

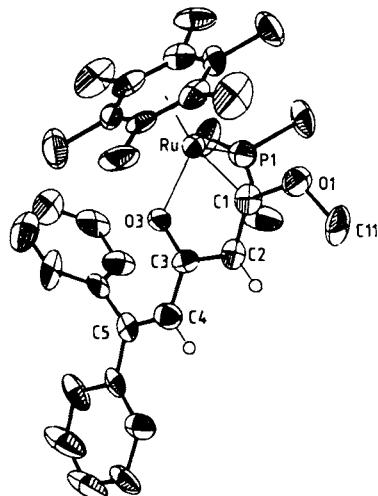


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C1 1.99(2), C1-C2 1.36(3), C2-C3 1.38(2), C3-C4 1.30(2), Ru-O3 2.09(1), Ru-P1 2.32(1), C3-C4 1.49(2), C4-C5 1.35(2); Ru-C1-C2 116(1), C2-C3-O3 119(2), C3-O3-Ru 112(1), O3-Ru-C1 78.0(6).

die Tatsache, daß (Aren)RuC₂CR₂-Einheiten existieren^[6], legen nahe, daß zunächst ein „RuC₄CPh₂“-Intermediat entsteht und anschließend Methanol an C1 und das freigesetzte Wasser an C3 des Liganden addiert werden. Um Aufschluß über das violette Intermediat zu erhalten, wurde der Komplex **1a** in wasserfreiem Methanol mit einem Äquivalent des Siloxypentadiins **5** umgesetzt. Das in 40% Ausbeute isolierte violette Produkt wurde als **6a** identifiziert. Diese Verbindung zeigt ein starkes Signal im IR-Spektrum bei 2080 cm⁻¹, die der (C=)₃C-Gruppe^[11] zuzuordnen ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ = 295.13, das für ein Ruthenium-gebundenes Carbenkohlenstoffatom^[6] charakteristisch ist; ein Signal bei 109.79 (¹J_{C,H} = 172 Hz) ist der Gruppe HC=C zuzuordnen, und drei Singulets bei δ = 166.88, 148.83 und 148.42 stammen vom (C=)₃-Gerüst.

Verbindung **6a** reagiert bei Raumtemperatur mit Wasser innerhalb von drei Stunden quantitativ zu **3a**. Dies zeigt, daß die Komplexe **3** und **4** durch Addition von Wasser an C3 der Butatrienylgruppe der Intermediate **6** entstehen.

Da die Addition von Methanol an Ru=(C=)₂CR₂-Einheiten zu 2-Propenyliden-Ruthenium-Komplexen führt^[6], ist bei der Reaktion der Diine **2** oder **5** mit den Komplexen **1** vermutlich das Metallacumulen Ru=(C=)₄CPh₂ das Schlüsselintermediat, das durch Addition von Methanol den Komplex **6** liefert.

Experimentelles

3a: 0.24 g (1 mmol) **2a** wurden zu einer Lösung von 0.41 g (1 mmol) **1a** und 0.18 g (1 mmol) NaPF₆ in 20 mL wasserfreiem Methanol gegeben. Nach einigen Minuten wurde die Lösung violett und dann allmählich dunkelrot. Man ließ das Gemisch 20 h bei Raumtemperatur röhren, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und löste den verbliebenen roten Feststoff in 20 mL THF. Die Lösung wurde filtriert; Kristallisation aus THF/n-Hexan (2/1) ergab 0.36 g (48%) **3a** als orangefarbene Kristalle.

3a: IR (KBr): \bar{v} = 1615 [s, v(C=O)], 855 [s, v(P-F)] cm⁻¹. ¹H-NMR (300.13 MHz; CDCl₃): δ = 6.77 (s, 1 H; HC=C), 5.57 (d, 1 H, ⁴J(P,H) = 0.8 Hz; HC=C), 3.76 (s, 3 H, OMe), 1.99 (s, 18 H; C₆Me₆), 1.15 (d, 9 H, ²J(P,H) = 10.1 Hz; PMe₃). ³¹P-NMR: δ = 3.55 (s; PMe₃), -144.39 (sept.; PF₆⁰). ¹³C-NMR: δ = 254.82 (d, ²J(P,C) = 20.4 Hz; Ru-COMe), 199.60 (s; C=O), 153.48 (s; =CPh₂), 121.92 (¹J(C,H) = 156.6 Hz; HC=CPh₂), 111.09 (¹J(C,H) = 162.4 Hz; HC=C-OMe). Korrekte Elementaranalyse (C,H). **3b** (52%) und **4a**, **b** (56 bzw. 58%) wurden analog hergestellt. ¹³C-NMR-Daten für Ru-COMe (75.469 MHz, CDCl₃): δ /²J(C,P) = 255.29/18.9 Hz (**3b**), 253.11/20.2 Hz (**4a**), 253.76/20.3 Hz (**4b**) für HC=C-OMe: δ /¹J(C,H) = 112.25/162.4 Hz (**3b**), 110.79/161 Hz (**4a**), 111.38/161 Hz (**4b**).

6a: Eine Lösung von 0.30 g (0.73 mmol) **1a** und 0.13 g (0.77 mmol) NaPF₆ in 20 mL wasserfreiem Methanol wurde mit 0.225 g (0.73 mmol) 5,5-Diphenyl-5-

(trimethylsiloxy)pent-1,3-diin **5** versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum auf die Hälfte eingeengt, und ein rotviolettere Produkt wurde abfiltriert. Kristallisation aus Dichlormethan/Ether (20 mL/10 mL) ergab 0.22 g (40%) **6a** als violette Pulver.

6a: IR (KBr): \bar{v} = 2080 [s, v(C=C=C=C)], 855 (vs, v(P-F)] cm⁻¹. ³¹P-NMR (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.54 (s; PMe₃), -143.45 (sept., PF₆⁰). ¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.69–7.47 (m, 10 H; Ph), 7.29 (s, 1 H; =C=C=CH), 4.51 (s, 3 H; OMe), 2.06 (d, 18 H; ⁴J(P,H) = 0.7 Hz; C₆Me₆), 1.40 (d, 9 H; ²J(P,H) = 10.6 Hz; PMe₃). ¹³C-NMR (75.469 MHz, CD₂Cl₂): δ = 295.13 (²J(C,P) = 21.2 Hz; Ru=C-OMe), 166.88, 148.83 und 148.42 (=C=C=CPh₂), 109.79 (¹J(C,H) = 172 Hz; HC=C=), 106.47 (C₆Me₆), 67.43 (OMe), 16.41 (C₆Me₆), 16.05 (¹J(C,P) = 34.6 Hz; PMe₃). Die Konfiguration des Carben-Liganden wurde in einem NOE-Experiment ermittelt. Korrekte Elementaranalyse (C,H).

Eingegangen am 2. Oktober 1989 [Z 3569]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 80298-82-4; **1b**, 110800-51-6; **2a**, 4945-70-4; **2b**, 763-12-2; **3a**, 124686-52-8; **3b**, 124686-54-0; **4a**, 124686-56-2; **4b**, 124686-58-4; **5**, 124686-50-6; **6a**, 124686-60-8.

- [1] a) P. J. Stang, A. K. Datta, V. Dixit, L. G. Wistrand, *Organometallics* 8 (1989) 1020; b) P. J. Stang, A. K. Datta, *ibid.* 8 (1989) 1024.
- [2] T. J. Katz, S. M. Hacker, E. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2182.
- [3] M. Bertault, J. Canceill, A. Collet, L. Toupet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 163.
- [4] D. Macomber, M.-H. Hung, M. Liang, A. G. Verma, P. Madhukar, *Macromolecules* 21 (1988) 1189.
- [5] a) E. O. Fischer, H.-J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 623; b) H. Berke, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1370; c) H. Berke, P. Harter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 317; d) J. Selegue, *Organometallics* 1 (1982) 217.
- [6] H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 219.
- [7] Vorgestellt beim Internationalen Symposium „Interfaces in Metal Complex Chemistry“, 10.–14. Juli 1989, Rennes, Frankreich.
- [8] Einkristalle wurden aus einer THF/Ether-Lösung (1/2) erhalten. **3a:** Raumgruppe P_{2_1}/n , a = 13.788(5), b = 13.328(5), c = 18.457(6) Å, β = 100.21(3)°, Z = 4, V = 3338 Å³, ρ_{ber} = 1.488 g cm⁻³, Kristallgröße 0.50 × 0.20 × 0.10 mm. CAD-4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, Θ -2 Θ -Scan), 293 K, 5855 Reflexe mit $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$, davon 1831 mit $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Lösung nach der Schweratom-Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix) und durch Einheitswichtung unter Verwendung von Absorptionskorrekturen (X-Ray-70). Die Fluor-Atome des Hexafluorophosphat-Ions zeigten extrem hohe Temperaturfaktoren und ein gewisses Maß unaufgelöster Fehlordnung und wurden auf den Maxima in der Fourier-Karte fixiert. Anisotrope Behandlung der Nichtwasserstoffatome, mit Ausnahme des [PF₆]⁰-Ions, ergab R = 0.064. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54350, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J. M. Marin, M. Paneque, M. Poveda, *Organometallics* 8 (1989) 967.

Struktur und Farbe von substituiertem Pentaphenylbismut **

Von Arno Schmuck, Pekka Pyykkö und Konrad Seppelt *

Das 1952 von Wittig entdeckte, tiefviolette Bi(C₆H₅)₅ hat eine fast regelmäßige quadratisch-pyramidal Struktur^[11], ganz analog dem solvatfreien Sb(C₆H₅)₅^[12], jedoch im Ge-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. Schmuck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Prof. P. Pyykkö
Department of Chemistry, University of Helsinki (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Arbeitsgruppe Prof. Huttner, Heidelberg, danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der Tieftemperatur-UV/VIS-Spektren.