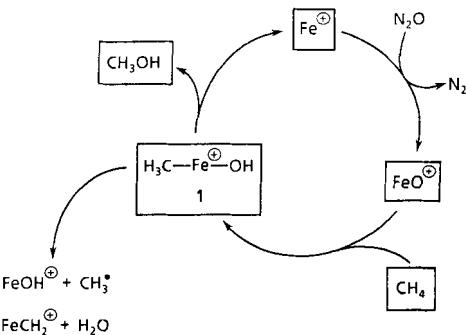


die aus thermodynamischen Gründen zwangsläufig mit der Erzeugung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gekoppelt sein muß, ebenfalls durch einen Isotopeneffekt begünstigt wird.

	rel. Anteil [%]	
$\text{FeO}^\oplus + \text{CH}_2\text{D}_2$	9	
	41	
	50	(c)
$\text{FeO}^\oplus + \text{CD}_4$	35	
	65	

Die beobachteten Isotopeneffekte lassen sich zwangsläufig erklären, wenn als zentrale Zwischenstufe das Intermediat  $\text{CH}_3\text{FeOH}^\oplus$  1 postuliert wird, für dessen Entstehung mehrere Wege denkbar sind.

Obwohl in den hier beschriebenen Experimenten<sup>[23]</sup>  $\text{Fe}^\oplus$  in „äquimolaren“ Mengen umgesetzt wird, sollte erwähnt werden, daß die Chancen einer *katalytischen* Aktivierung von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{FeO}^\oplus$  nicht gering sind, da das im Zuge der



Schema 1.

reduktiven Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  regenerierte  $\text{Fe}^\oplus$  durch z. B.  $\text{N}_2\text{O}$  leicht dem Cyclus wieder zugeführt werden kann (Schema 1)<sup>[24]</sup>.

Eingegangen am 18. Juli 1990 [Z 4073]

CAS-Registry-Nummern:

D, 7782-39-0;  $\text{FeO}^\oplus$ , 12434-84-3;  $\text{CH}_4$ , 74-82-8.

- [1] A. E. Shilov: *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Boston 1984; D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3742; H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* 85 (1985) 235.
- [2] Übersichtsartikel: a) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *ibid.* 22 (1989) 315, zit. Lit.
- [3] Ausgewählte Literatur: a) N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6178; b) R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *ibid.* 92 (1988) 92; c) L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3845.
- [4] Hiervom ausgenommen sind die Übergangsmetall-Ionen  $\text{M}^\oplus = \text{Ta}^\oplus$ ,  $\text{W}^\oplus$ ,  $\text{Os}^\oplus$ ,  $\text{Ir}^\oplus$ ,  $\text{Pt}^\oplus$ , für die kürzlich gezeigt wurde, daß sie Methan unter Bildung von  $\text{MCH}_2^\oplus$  dehydrieren. Für  $\text{Ta}^\oplus$ ,  $\text{W}^\oplus$  und  $\text{Pt}^\oplus$  wurde ferner gefunden, daß sie Methan zu „polymerisieren“ vermögen ( $\text{M}^\oplus + \text{CH}_4 \rightarrow \text{MC}_4\text{H}_8^\oplus + 4\text{H}_2$ ): J. L. Beauchamp, K. Irikura, *NATO ASI Fundam. Gas Phase Ion Chem.*, Frankreich, 1990. – Wir danken Prof. J. L. Beauchamp, Pasadena, für die Erlaubnis, diese Ergebnisse zitieren zu dürfen.
- [5] L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1209.
- [6] L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 962; W. D. Reents, Jr., F. Strobel, R. B. Freas III, J. Wronka, D. P. Ridge, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5666; R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *ibid.* 92 (1988) 7060.

[7] R. H. Schultz, J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 411.

[8] Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6134; J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, G. A. Ozin, *ibid.* 107 (1985) 8169; S.-C. Chang, R. H. Hauge, W. E. Billups, J. L. Margrave, Z. H. Kafafi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 205, zit. Lit.; A. B. Anderson, S. Baldwin, *Organometallics* 6 (1987) 1621. – Für Matrixexperimente zur lichtinduzierten  $\text{CH}_4$ -Aktivierung durch Übergangsmetallfragmente siehe: R. N. Perutz, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1103.

[9] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* 7 (1988) 1583; B. S. Freiser, *Chemtracts: Anal. Phys. Chem.* 1 (1989) 65.

[10] M. P. Irion, A. Selinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 1408; Y. Huang, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 387, zit. Lit.

[11] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 75.

[12] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1252.

[13] Die Reaktionsenthalpien wurden unter Benutzung bekannter  $\Delta H_f^\ominus$ -Werte [kcal mol<sup>-1</sup>] abgeschätzt:  $\text{Fe}^\oplus$  282;  $\text{FeO}^\oplus$  259;  $\text{FeOH}^\oplus$  206;  $\text{FeCH}_2^\oplus$  278;  $\text{CH}_3^\oplus$  34;  $\text{CH}_3\text{OH}$  – 47;  $\text{H}_2\text{O}$  – 57.

[14] Folgende Bedingungen werden angewendet: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-FTICR-Gerätes [15] werden  $\text{Fe}^\oplus$ -Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectrotron Systems;  $\lambda = 1064$  nm) durch Laserdesorption/-ionisation erzeugt [16]. Die Metall-Ionen werden mit einem System elektrischer Potentiale und Linsen zur eigentlichen ICR-Zelle transferiert. Hier werden sie, nach Abbremsen, im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments) gespeichert (maximale Feldstärke 7.05 T). Das Isotop  $^{56}\text{Fe}^\oplus$  wird durch Doppelresonanzexperimente „isoliert“ und mit eingepulstem  $\text{N}_2\text{O}$  ( $p: 10^{-5}$  mbar) zu  $\text{FeO}^\oplus$  umgesetzt [17]. Diese Reaktion ist stark exotherm [18]; die Überschußenergie wird durch Stöße mit Argon ( $p: 0.2 - 2 \times 10^{-7}$  mbar) abgeführt.  $\text{FeO}^\oplus$  wird „re-isoliert“ und mit  $\text{CH}_4$  ( $p: 0.5 - 2 \times 10^{-8}$  mbar) zur Reaktion gebracht.

[15] Detaillierte Beschreibung: K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 93 (1989) 243; K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 621.

[16] B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697.

[17] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1286.

[18] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3159.

[19] Die thermodynamisch begünstigte  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung ist vermutlich kinetisch gehemmt.

[20] Für  $\text{FeO}^\oplus$  gibt es vier tiefliegende Zustände, und zwar  $^4\Pi$ ,  $^4\Delta$ ,  $^4\Phi$  und  $^6\Sigma^+$ . Es liegen bisher keine experimentellen Zuordnungen vor (siehe auch [18]).

[21] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.

[22] Die Intensität der Signale für  $\text{FeCHD}^\oplus$  bzw.  $\text{FeCD}_2^\oplus$  ist für eine quantitative Auswertung zu gering.

[23] Unsere Ergebnisse haben Prof. B. S. Freiser, Purdue University, veranlaßt, die früheren Untersuchungen [12] zu wiederholen. Eine perfekte Übereinstimmung mit unseren Befunden wird bestätigt (B. S. Freiser, persönliche Mitteilung, 13. Juni 1990). – Wir danken Prof. B. S. Freiser und Prof. D. Jacobson für die prompte Durchführung der Kontrollversuche.

[24] Für die  $\text{Fe}^\oplus$ -vermittelte *katalytische* Oxidation von  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  siehe [21].

## Darstellung und direkte NMR-spektroskopische Beobachtung von $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen \*\*

Von Hans G. Wey und Holger Butenschön \*

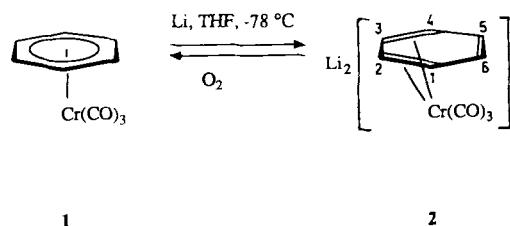
Während Haptizitätswechsel  $\eta^6 \rightarrow \eta^4$  an  $[(\text{aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexen durch Umsetzung mit zweizähnigen Phosphanen nicht gelangen<sup>[1]</sup>, sind  $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen bekannt und wurden zur Synthese funktionalisierter Cyclohexadienyl-Komplexe<sup>[2]</sup> und zur  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Übertragung unter milden Bedingungen verwendet<sup>[3]</sup>. Die bisher einzige vollständig charakterisierte Verbindung dieser Art ist das bei Raumtemperatur stabile  $[(\eta^4\text{-naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianion.

[\*] Dr. H. Butenschön, Dr. H. G. Wey  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1

[\*\*] H. G. W. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium, H. B. dem Verband der Chemischen Industrie e. V. für ein Liebig-Stipendium. Wir danken dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, für sein förderndes Interesse.

ion<sup>[4]</sup>, bei dem die  $\eta^4$ -Koordination durch die Beteiligung der dekomplexierten Doppelbindung an einem aromatischen System ähnlich dem „Indenyl-Effekt“<sup>[5]</sup> erleichtert wird.  $[(\eta^4\text{-benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$  wurde aus Benzoltricarbonylchrom(0) **1** mit Naphthalinkalium erhalten<sup>[2, 3]</sup>. Die Charakterisierung beruhte jedoch lediglich auf IR-Daten und der chemischen Reaktivität. Wir berichten hier über eine Methode zur Darstellung von  $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen, die ohne das paramagnetische Naphthalinkalium auskommt. Dies verhindert eine Verunreinigung des Reaktionsprodukts durch Naphthalin sowie unerwünschte Ligandenaustauschreaktionen mit ihm.

Die Umsetzung von **1**<sup>[6]</sup> mit Lithiumsand in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zu einem Farbwechsel von gelb über rot nach braun. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiumsands wird eine Lösung erhalten, die bei  $-78^\circ\text{C}$  einige Tage haltbar ist, sich jedoch oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$  zu einem schwarzen Feststoff und Benzol zersetzt. Mit Luftsauerstoff tritt unter teilweiser Zersetzung Rückreaktion zu **1** ein (ca. 50%).



Die erhaltene Lösung konnte problemlos bei  $-80^\circ\text{C}$   $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden<sup>[7]</sup>. Das Edukt **1** war nicht mehr nachweisbar, es wurden lediglich Signale erhalten, die mit der Bildung von **2** vollkommen in Einklang sind. Besonders aussagekräftig ist der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2** mit denen von **1** und Benzol **3** (Tabelle 1). In Einklang mit den entsprechenden Werten für

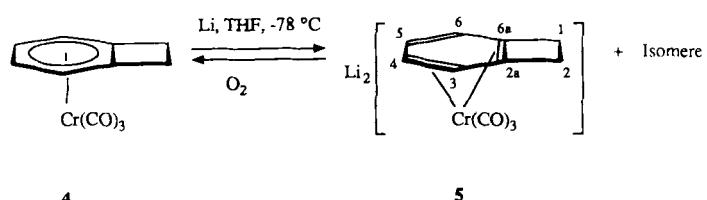
Tabelle 1. Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **1**, **2** und **3** (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ).

	C-1(4)	C-2(3)	C-5(6)	CO
$\delta$ (3)	128.0	128.0	128.0	—
$\delta$ (1)	95.5	95.5	95.5	235.0
$\delta$ (2)	55.6	87.5	124.5	245.8
$\delta$ (2)– $\delta$ (1)	–39.9	–8.0	29.0	10.8
$\delta$ (2)– $\delta$ (3)	–72.4	–40.5	–3.5	—

$[(\eta^4\text{-naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$ <sup>[4]</sup> unterscheidet sich die chemische Verschiebung der terminalen C-Atome des koordinierten Dienes in **2** (C-1(4)) von der des Benzols um  $\Delta\delta = -72.4$ , für die inneren C-Atome (C-2(3)) ergibt sich  $\Delta\delta = -40.5$ . Die Ähnlichkeit der Daten von **2** mit denen des  $[(\eta^4\text{-naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianions, die sich auch auf die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen von C-3 und C-4 erstreckt, legt die Frage

nahe, inwieweit der Benzol-Ligand in **2** ähnlich wie dort der Naphthalin-Ligand abgebogen ist<sup>[4]</sup>.

Bei unseren Arbeiten über Cyclobutabenzol-Komplexe<sup>[8]</sup> interessierte uns auch die Frage, welche Doppelbindung im  $\eta^6$ -Cyclobutabenzol-Komplex **4**<sup>[9]</sup>, dessen Cyclovoltammogramm eine bei  $25^\circ\text{C}$  irreversible Reduktion bei 2.45 V (vs. SCE, Hg-Tropfen, 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  in THF, 100 mVs<sup>–1</sup>) aufweist, bei Reduktion bevorzugt dekomplexiert wird. Die Umsetzung von **4** mit Lithiumsand ergibt eine braungelbe Lösung, die kein **4** mehr enthält und sich oberhalb  $-60^\circ\text{C}$  zu einem metallhaltigen Feststoff und Cyclobutabenzol zerstellt. Mit Luftsauerstoff tritt Rückoxidation zu **4** ein.



4

5

Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt, daß die Lösung eine Hauptkomponente enthält, deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten am besten mit **5** vereinbar sind. Es sind mindestens zwei Nebenkomponenten vorhanden, deren Signale zum Teil gut mit Isomeren von **5** vereinbar sind. Dies ist in Einklang mit der Reoxidierbarkeit der Produkte zu **4**. Wegen der isomeren Nebenprodukte ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wenig aussagekräftig. Dem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **5** mit denen von Cyclobutabenzol **6** (Tabelle 2) ist jedoch die  $\eta^4$ -Koordination in **5** zu entnehmen. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der terminalen und der inneren C-Atome der koordinierten Dien-Einheit relativ zu denen des freien Liganden sind bei **5** ähnlich groß wie bei **2** ( $\Delta\delta = -77.3$  und  $-72.5$  bzw.  $-49.3$  und  $-33.8$ ). Offensichtlich verbleibt die gespannteste der Doppelbindungen des Liganden bevorzugt in der Koordinationssphäre des Metalls. Ähnliches wurde schon früher an 4,7-Dihydroacepentalen-Komplexen beobachtet<sup>[10]</sup>.

Von **2** und **5** wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  in THF und von **2** auch bei  $-100^\circ\text{C}$  als Feststoff in KBr IR-Spektren erhalten<sup>[11]</sup>. Aufgrund der Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom weisen die Carbonylbanden niedrigere Wellenzahlen auf als die der Edukte. Geringfügige Abweichungen zu den von Cooper et al.<sup>[2]</sup> für  $\text{K}_2[(\eta^4\text{-benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  und von Rieke et al.<sup>[4]</sup> für  $\text{Na}_2[(\eta^4\text{-naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  erhaltenen Daten dürften auf unterschiedliche Meßbedingungen und Gegenionen zurückzuführen sein.

Damit wurden erstmals Naphthalin-freie Lösungen NMR-spektroskopisch charakterisierter  $[(\eta^4\text{-aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Dianionen, deren dekomplexierte Doppelbindung nicht durch ein aromatisches System stabilisiert ist, hergestellt. Um zu prüfen, ob durch die fehlende Stabilisierung eine Übertragung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe auf andere Arene erleichtert wird, wurde **2** mit *ortho*-Xylol und **6** jeweils im Überschuß umgesetzt.

Tabelle 2. Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **4**, **5** und **6** (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ).

	C-1	C-2	C-2a	C-3	C-4	C-5	C-6	C-6a	CO
$\delta$ (6)	30.1	30.1	146.2	123.1	127.6	127.6	123.1	146.2	—
$\delta$ (4)	30.5	30.5	118.7	92.4	93.2	93.2	92.4	118.7	235.4
$\delta$ (5)	31.0 [a]	32.8 [a]	112.4	73.7 [c]	50.3	118.2 [b]	126.2 [b]	73.7 [c]	245.7
$\delta$ (5)– $\delta$ (4)	0.5	2.3	–6.3	–18.7	–42.9	25.0	33.8	–45.0	10.3
$\delta$ (5)– $\delta$ (6)	0.9	2.7	–33.8	–49.3	–77.3	–9.4	3.1	–72.5	—

[a], [b] Zuordnung vertauschbar. [c] Die Signale sind im gated-Spektrum klar als Singulett (C-6a) und Dublett (C-3) unterscheidbar.

Dabei kam es nicht zu einer Übertragung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Die Übertragung auf Naphthalin bei der Synthese der Dianionen mit Naphthalinkalium<sup>[3]</sup> dürfte daher eine Folge davon sein, daß Naphthalin leicht  $\eta^4$ -Koordinaten eingeht.

### Arbeitsvorschrift

**2:** 40 mg Lithiumsand (5.7 mmol) werden unter Argon durch intensives Rühren an der Oberfläche aktiviert. Man kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  und gibt im Argon-Gegenstrom eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 214 mg (1.0 mmol) **1** in 4 mL  $[\text{D}_6]\text{THF}$  zu. Die zu Beginn gelbe Reaktionslösung färbt sich nach einigen Minuten rot, dann braun. Man röhrt die Suspension 16 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , dann wird die Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  von überschüssigem Lithiumsand abfiltriert. Die braungelbe Lösung ist unter Argon bei  $-78^\circ\text{C}$  einige Tage haltbar.

eingegangen am 9. April,  
ergänzte Fassung am 3. September 1990 [Z 3901]

### CAS-Registry-Nummern:

1, 12082-08-5; **2**, 129943-99-3; **4**, 99537-78-7; **5**, 129944-00-9.

- [1] M. F. Semmelhack, W. Seufert, L. Keller, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) 183.
- [2] V. S. Leong, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2644.
- [3] V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* 7 (1988) 2058.
- [4] R. D. Rieke, W. P. Henry, J. S. Arney, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 420.
- [5] L.-N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* 3 (1984) 740.
- [6] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2532.
- [7] NMR-Daten der Dianionen **2** und **5** (Gegenionen:  $\text{Li}^\oplus$ ). **2:**  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.57$  [br.s, 2H, 1(4)-H], 4.65 [br.s, 2H, 2(3)-H], 5.15 [br.s, 2H, 5(6)-H].  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 55.6$  [d, C-1(4),  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 150 \pm 2$  Hz], 87.5 [d, C-2(3),  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 163 \pm 2$  Hz], 124.5 [d, C-5(6),  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 154 \pm 2$  Hz], 245.8 (s, CO). **5:**  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 31.0$  (t, C-1/C-2,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 135$  Hz), 32.8 (t, C-1/C-2,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 134$  Hz), 50.3 (d, C-4,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 149$  Hz), 73.7 (d, C-3,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 167$  Hz), 73.7 (s, C-6a), 112.4 (s, C-2a), 118.2 (d, C-5/C-6,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 155$  Hz), 126.2 (d, C-5/C-6,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 154$  Hz), 245.7 (s, CO). Neben den **5** zugeordneten Signalen sind weitere schwächere Signale vorhanden, die wahrscheinlich auf Isomere von **5** zurückzuführen sind.
- [8] a) H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) C8; b) H. G. Wey, P. Betz, H. Butenschön, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [9] D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison, R. Spratt, *J. Chem. Soc. B* 1969, 1210.
- [10] a) H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron* 42 (1986) 1721; b) *Angew. Chem.* 96 (1984) 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 707.
- [11] Es werden nur die Lagen der Carbonylbanden angegeben. **2:** IR (THF,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 1845 m, 1810 m, 1790 s, 1765 m, 1735 m, 1710 m, 1665 m. Die Banden bei 1845, 1735 und 1665 cm $^{-1}$  verschwinden bereits nach wenigen Sekunden, die anderen angegebenen Banden sowie die des Edukts bei 1960 und 1885 cm $^{-1}$  werden intensiver. IR (KBr,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 3500 br, 3020 m, 2920 m, 2740 m, 1792 s, 1759 s, 1724 s, 1510 w, 1480 w, 1445 m, 1300 m, 1180 m, 1155 m, 1025 s, 750 m, 678 m, 635 m, 535 m. **4:** IR (THF,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 1842 m, 1795 m, 1790 m, 1750 m, 1735 m, 1708 m, 1665 m. Die Banden bei 1842, 1790, 1735 und 1665 cm $^{-1}$  verschwinden bereits nach wenigen Sekunden, die anderen angegebenen Banden sowie die des Edukts bei 1957 und 1878 cm $^{-1}$  werden intensiver.

## Ge $^{II}$ - und Sn $^{II}$ -Komplexe des [2.2.2]Paracyclophans mit dreifacher interner $\eta^6$ -Koordination \*\*

Von Thomas Probst, Oliver Steigelmann, Jürgen Riede und Hubert Schmidbaur \*

In den letzten Jahren ist schrittweise eine Systematik der  $\pi$ -Komplexe von Hauptgruppenelementen des p-Blocks ent-

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Probst, Dipl.-Chem. O. Steigelmann [†], J. Riede [†]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

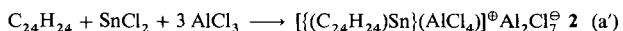
[†] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

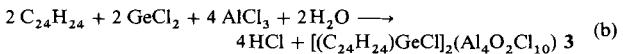
wickelt worden, die mittlerweile die kompletten drei Triaden ( $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ), ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) und ( $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ) umfaßt<sup>[1-3]</sup>. Mit neutralen Arenen sind die Metall-Aren-Wechselwirkungen zwar nur relativ schwach, die strukturellen Merkmale sind aber erstaunlich konsistent. Dazu zählt für alle neun Metalle in den Oxidationsstufen mit  $nd^{10}(n+1)s^2$ -Konfiguration die strenge Zentrierung über den Ringen, der nur beim Antimon zuweilen durch eine seitliche Verschiebung ausgewichen wird<sup>[4]</sup>.

Nachdem eine geraume Zeit nur Mono(aren)-Komplexe bekannt waren, wurden später auch geneigte Bis(aren)-Komplexe mit Interplanarwinkeln von ca.  $60^\circ$  hergestellt<sup>[1, 5-7]</sup>. In Komplexen mit [n.n]Paracyclophanen ( $n = 2, 3$ ), deren Benzolringe Donorfähigkeit aufweisen, sind die Metalle allerdings von außen an den Arenliganden koordiniert<sup>[8, 9]</sup>. Der größere Hohlraum von [2.2.2]Paracyclophan ermöglicht dagegen die Einlagerung des  $\text{Ga}^{+}$ -Ions aus den Galliumsubhalogeniden  $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ <sup>[10]</sup>.

Wir können nun über analoge Verbindungen von zweiwertigem Germanium und Zinn berichten. Bei der Umsetzung des Cyclophans ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) $_3$  =  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$  mit einem Äquivalent  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{GeCl}_2$  und zwei bis drei Äquivalenten  $\text{AlCl}_3$  in Benzol entstehen gelbe bis rote Lösungen, aus denen sich beim Stehenlassen farblose Kristalle abscheiden. Diese bestehen im Falle der  $\text{Sn}^{II}$ -Verbindung je nach Ansatz entweder aus dem erwarteten 1:1:2-Addukt **1** ( $\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$ ) mit zwei  $\text{AlCl}_4^\ominus$ -Gegenionen oder einem 1:1:3-Addukt **2** ( $\text{Fp} = 225^\circ\text{C}$ ), in dem eines dieser Anionen vermutlich zum  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^\ominus$ -Gegenion erweitert ist [Gl. (a) bzw. (a')]. Analoge Signalmuster in den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren legen nahe, daß in **1** und **2** die gleiche Kation-Komponente vorliegt.



Deutlich verzögert ist die Kristallisation der  $\text{Ge}^{II}$ -Verbindung. Einkristalle eines definierten Produkts werden erst nach dem bei längerem Stehen kaum vermeidbaren Eindiffundieren von Feuchtigkeit erhalten. Die Germaniumatome der Komplexkationen tragen dann aber noch einen Chloroliganden und sind im Verhältnis 2:1 mit den durch partielle Hydrolyse gebildeten Anionen  $\text{Al}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2\ominus}$  vergesellschaftet [Gl. (b)]. 1:1:1-Komplexe wurden nicht erhalten.



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Lösungen der drei Komplexe in  $[\text{D}_6]$ Aceton (**1**, **2**) oder  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  (**3**) zeigen jeweils nur zwei Signale. Daraus könnte auf eine Erhaltung der maximalen Ligandsymmetrie ( $\psi\text{-D}_{3h}$ ) durch ungestörte, zentrische Koordination der Metalle in Lösung geschlossen werden. Dieses Bild wird aber vermutlich nur durch auf der NMR-Zeitskala rasch wechselnde, beidseitige Koordination der Anionen vorgetäuscht (siehe unten) oder ist auf Umsolvatation durch die starken Donorsolventien zurückzuführen.

Das Zinn(II)-bis(tetrachloroaluminat) **1** ( $\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$ ) enthält im Kristall 1.5 Moläquivalente Benzol. Durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> wurde nachgewiesen, daß das  $\text{Sn}^{II}$ -Ion in **1** tatsächlich innerhalb des Aren-Zaunes untergebracht worden ist (Abb. 1). Durch Kontakt zu einem der Gegenionen wird das Metall aber deutlich nach einer der beiden Öffnungen hin verschoben. Dabei drehen sich die drei