

der Protonen R¹ (Tieffeld-verschobenes Multiplett, $\delta = 3.33$) und R² (Hochfeld-verschobenes Multiplett, $\delta = 2.85$) von allen anderen Signalen der Brückenprotonen (die zwischen $\delta = 2.90$ und 3.28 liegen) abgesetzt sind. Aus den reduzierten Signalintensitäten ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 36% für die Position R¹ und 24% für R². Diese Befunde werden verständlich, wenn man zwei H/D-Austauschmechanismen postuliert, die beide mit dem Verlust des Hydroxylprotons von **4** beginnen. Das resultierende Enolat **6** kann nun mit dem im Überschuß vorhandenen deuterierten Lösungsmittel zu **5** weiterreagieren, das sich mit dem *endo*-deuterierten Keton **3b** ins Gleichgewicht setzt (stereospezifischer Austausch von R¹ = H durch Deuterium). Alternativ kann **6** aber auch an C2 vom Solvens deuteriert werden. Aus sterischen Gründen erfolgt dies von der dem Substituenten abgewandten Seite und liefert das *exo*-Mono-deuterierungsprodukt **8**. Durch beide Austauschprozesse, die – wie die Kernresonanzdaten zeigen – mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit ablaufen, wird schließlich die 2-Position vollständig unter Bildung von **7** deuteriert. In Abwesenheit von Licht wird selbst bei 60 °C in dem Austauschprozesse dieser Art begünstigenden Lösungsmittel Dimethylsulfoxid^[3] kein H/D-Austausch an **3a** beobachtet.

Überbrückte Benzophenone wie **3a** sind nicht nur wegen ihrer Reaktivität von Interesse, sondern bieten sich auch als chirale Sensibilisatoren für Photoreaktionen an. Wir haben deshalb **3a** auch lumineszenzspektroskopisch charakterisiert. Der spektrale Schwerpunkt der breiten Phosphoreszenzbande von **3a** (Ethanol, 77 K) liegt bei $19\,880\text{ cm}^{-1}$. Selbst wenn man den 0,0-Übergang im kurzweligen Anstieg des Phosphoreszenzspektrums annimmt, muß er bei $< 22\,200\text{ cm}^{-1}$ liegen (Phosphoreszenz-0,0-Übergang von Benzophenon: $24\,040\text{ cm}^{-1}$). Die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer von **3a** beträgt 128 ms (Benzophenon: 5 ms). Aus dieser relativ langen Lebensdauer schließen wir, daß es sich bei dem niedrigsten Triplettzustand von **3a** um einen $^3\pi,\pi^*$ -Zustand handelt. Das Phosphoreszenz-Emissionspektrum von **3a** entspricht dem UV-Absorptionsspektrum. **3a** zeigt keine Fluoreszenz. Die naheliegendste Deutung ist, daß sich zwischen dem jeweils niedrigsten $^1n,\pi^*$ - und $^3n,\pi^*$ -Zustand der $^1n,\pi^*$ - und der $^3n,\pi^*$ -Zustand bzw. nur der $^3n,\pi^*$ -Zustand befinden^[6]. Verbindungen mit derartigen Termschemata zeichnen sich durch hohe Quantenausbeuten

bei der Besetzung des niedrigsten Triplettzustands aus. Daraus folgt, daß die Verwendung von **3a** als Triplett-sensibilisator in geeigneten photochemischen Systemen möglich erscheint^[7].

Eingegangen am 15. November 1990 [Z 4285]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
3a. 10028-97-4; 4. 132259-72-4.

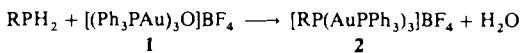
- [1] N. C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2213.
 - [2] Für eine Übersicht siehe D. C. Neckers: *Mechanistic Organic Photochemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1967, S. 174ff.
 - [3] R. Haag, J. Wirz, P. J. Wagner, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2595.
 - [4] A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2631.
 - [5] H. Hopf, M. Psiorz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 623.
 - [6] Für eine Übersicht siehe M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer, Heidelberg 1981, S. 28ff.
 - [7] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978, S. 351ff.

Triaurierte Phosphonium-Ionen $[RP(AuPPh_3)_3]^\oplus$ und das elektronendefizitäre, hyperkoordinierte Phosphonium-Dikation $[P(AuPPh_3)_5]^{2+}**$

Von *Hubert Schmidbaur**, *Gabriele Weidenhiller*
und *Oliver Steigelmann*

Komplexverbindungen des einwertigen Golds neigen zu intra- oder intermolekularen Au \cdots Au-Wechselwirkungen^[1]. Besonders deutlich wird dies bei der Aggregation von Goldatomen um Heteroatome zu neuartigen zentrierten Gold-Clustern. So konnten nicht nur $[\text{RC}(\text{AuL})_3]^{[2]}$, $[\text{RN}(\text{AuL})_3]^{[3,4]}$ und $[\text{N}(\text{AuL})_4]^{[5]}$ mit „klassischer“ Vierfachkoordination an Kohlenstoff oder Stickstoff (L = tertiäres Phosphan) aufgebaut werden, sondern auch die hyperkoordinierten Kationen $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^{[6]}$, $[\text{C}(\text{AuL})_5]^{[7]}$ und $[\text{C}(\text{AuL})_6]^{[8]}$ sowie $[\text{N}(\text{AuL})_5]^{[9]}$, nicht aber $[\text{N}(\text{AuL})_6]^{[10]}$. Diese Ergebnisse stellten frühere Inkonsistenzen richtig^[8, 11], bestätigten Vorhersagen aus MO-Betrachtungen^[12] und konnten durch neue Rechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte auf eine verbesserte theoretische Grundlage gestellt werden^[13, 14]. Wir haben nun unsere Untersuchungen auf Phosphor-zentrierte Gold-Cluster ausgedehnt.

Nach Vorbereitungen an ein- und zweikernigen Gold-Komplexen tertärer^[1], sekundärer^[15] und schließlich primärer Phosphane^[16] wurden die letzteren nun auch dreifach auriert. Dies gelingt ähnlich wie bei primären Aminen^[3, 4] besonders leicht mit Tris(triphenylphosphhangold(I)oxonium-tetrafluoroborat **1**^[17] bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran. Die besten Ergebnisse wurden mit Arylphosphanen erhalten, wenngleich selbst in diesen Fällen die Ausbeuten nur mäßig sind.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. G. Weidenhiller,
 Dipl.-Chem. O. Steigelmann⁽⁺⁾
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, der Degussa AG und der Heraeus GmbH gefördert. Die Autoren danken J. Riede und H. Beruda für die Mitarbeit bei der Strukturbestimmung, Prof. Dr. R. Kreißl für die Massenspektren.

Der aus *ortho*-Tolylphosphan in 29% Ausbeute erhaltene Komplex **2a** ($R = o\text{-Tol}$) kristallisiert aus einem Gemisch von Tetrahydrofuran, Diethylether und Dichlormethan in farblosen Nadeln ($F_p = 183\text{--}186^\circ\text{C}$, Zers.) und ist leicht durch analytische Daten sowie NMR-Spektren identifizierbar^[18]. Das analoge **2b** ($R = \text{Ph}$), das in deutlich geringerer Ausbeute entsteht, ist thermisch weitaus instabiler. Die recht ähnlichen spektroskopischen Daten zeigen aber die enge strukturelle Verwandtschaft.

In den ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** wird bei -70°C die erwartete Dublett/Quartett-Multiplizität der Signale gefunden ($\delta = 46.0$ (d), -19.0 (q, $J_{\text{PP}} = 249$ Hz)); bei höherer Temperatur tritt Signalverbreiterung mit Lösung der Kopplung ein. Dies ist auf Austauschvorgänge zurückzuführen, bei denen vermutlich LAu^{\oplus} , nicht L-Einheiten, die Plätze wechseln.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2a**^[18] bestätigt das Vorliegen von Organo(triaurio)phosphonium-Kationen und Tetrafluoroborat-Anionen. In der triklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$) liegen zwei Formeleinheiten vor, die über ein Symmetriezentrum miteinander in Beziehung stehen. Das wichtigste Strukturmerkmal sind die wenig von idealer Tetraedergeometrie abweichenden Winkel Au-P-Au (im Mittel 106°) und die damit in Zusammenhang stehenden langen $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte von ca. 3.7 \AA (Abb. 1), d. h. die

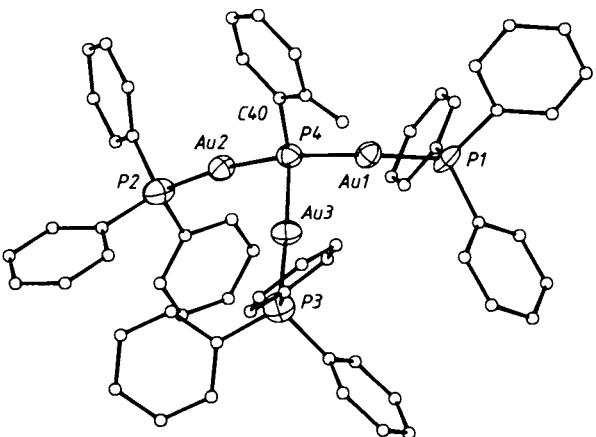


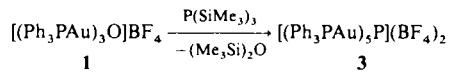
Abb. 1. Struktur des Kations in **2a** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50%; C-Atome mit willkürlichen Radien, H-Atome weggelassen; von den zwei möglichen Positionen der Methylgruppe des fehlgeordneten *o*-Tolyl-Restes ist nur eine gezeichnet.) Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Au1-P1 2.315 (8), Au2-P2 2.288 (8), Au3-P3 2.280 (9), Au1-P4 2.277 (7), Au2-P4 2.317 (8), Au3-P4 2.321 (8); Au1-Au2 3.709, Au1-Au3 3.696, Au2-Au3 3.639; P1-Au1-P4 176.4 (3), P2-Au2-P4 172.3 (3), P3-Au3-P4 176.4 (3); Au1-P4-Au2 107.7 (3), Au1-P4-Au3 107.0 (3), Au2-P4-Au3 103.3 (3), Au1-P4-C40 114.7 (7), Au2-P4-C40 113.7 (9), Au3-P4-C40 109.6 (9).

Abmessungen der Kationen $[\text{RP}(\text{AuL})_3]^{\oplus}$ unterscheiden sich prinzipiell von denen der Kationen $[\text{RN}(\text{AuL})_3]^{\oplus}$, wo stark verengte Au-N-Au-Winkel (ca. 102°) und entsprechend kurze $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -kontakte (ca. 3.1 \AA) gefunden werden^[3, 4]. Offensichtlich werden durch den im Vergleich zu Stickstoff deutlich größeren Radius des Phosphoratoms die peripheren Gold-Gold-Abstände so groß, daß aus direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen keine nennenswerten Energiebeiträge zur Stabilisierung des Clusters resultieren können. Zumal genügen sie nicht, um eine drastische Verzerrung des Tetraedergerüsts zu induzieren. Ähnliches gilt auch für Diauriophosphonium-Salze^[19]. Erst eine Erhöhung der Zahl der Polyeder-Ecken, z. B. von vier auf fünf, könnte zu einer Annäherung der Metalle führen.

Die schon früher versuchte^[20] Tri- oder Tetraaurierung von PH_3 oder seines Trimethylsilyl-Derivats $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[21]

gelang zunächst nicht. Bei stöchiometrischen Ansätzen trat jeweils Zersetzung ein. Die mangelnde Stabilität von Triauriophosphanan $\text{P}(\text{AuL})_3$ und Tetraauriophosphonium-Ionen $\text{P}(\text{AuL})_4^{\oplus}$ ist bemerkenswert und hat eine Parallel in der Nichtexistenz der Tetraauriomethane und Triauroiamine^[11], nicht aber der Tetraaurioammonium-Salze^[5].

Bei ausreichendem Angebot an **1** läßt sich jedoch das neuartige Dikation in **3** mit *fünffach* koordiniertem, elektronen-defizitärem zentralem Phosphoratom stabilisieren.



3 kann aus der gelben Reaktionsmischung mit Diethylether ausgefällt und aus Dichlormethan/Pentan in Form hellbrauner, an Luft stabiler Kristalle isoliert werden. Die Ausbeuten liegen unter 10%, so daß Angaben zur Stöchiometrie nicht sinnvoll sind. Das Nebenprodukt Hexamethyl-disiloxan ist jedoch in der Reaktionslösung durch GC/MS-Analyse eindeutig nachweisbar.

Den ersten Hinweis auf die Zusammensetzung von **3** gab die Felddesorptions-Massenspektrometrie: Bei m/z 1163.7 (100%) wird die (halbe) Masse des intakten Dikations gefunden. Weitere intensitätsstarke Peaks bei m/z 721.0 (83%) und 262.1 (71%, aus CH_2Cl_2) sind $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}]^{\oplus}$ bzw. $[\text{PPh}_3]^{\oplus}$ zuzuordnen. Da bisher keine für eine Röntgenbeugungsanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten, kam der Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei der Strukturaufklärung die Schlüsselrolle zu: Lösungen von **3** in CD_2Cl_2 zeigen bei -75°C ein Dublett ($\delta = 39.6$) und ein Sextett ($\delta = -122$, $^2J_{\text{PP}} = 186$ Hz) im Flächenverhältnis 5:1. Damit ist nachgewiesen, daß ein hochkoordiniertes zentrales Phosphoratom (erkennbar an der starken Hochfeld-verschiebung) von fünf äquivalenten AuPPh_3 -Gruppierungen umgeben ist. Die Kopplungskonstante ist gegenüber derjenigen in **2a** ($^2J_{\text{PP}} = 249$ Hz) deutlich verkleinert, was gut mit dem verringerten s-Charakter der Orbitale des Zentralatoms vereinbar ist (sp^3 vs. sp^3d). In Anlehnung an die strukturell charakterisierten C- und N-Analoga wird für das Dikation eine trigonal-bipyramidale Struktur vorgeschlagen (Abb. 2), die in Lösung offenbar fluktuierend ist. Die Aus-

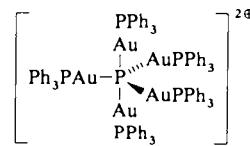


Abb. 2. Strukturvorschlag für das Dikation in **3**.

tauschvorgänge sind – erkennbar an der Persistenz der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung – intramolekular. Die Bindungsverhältnisse lassen sich mit einem MO-Schema beschreiben, bei dem unter der Punktgruppe D_{3h} vier stark bindende Zustände mit den verfügbaren acht Valenzelektronen zu einem diamagnetischen Grundzustand besetzt werden können^[7, 12]. Auch neuere relativistische Rechnungen ergeben bei größerem Radius des Zentralatoms eine Dominanz dieser radialen Bindungen^[13, 14]. Die Bindungsordnung für jede der fünf zentralen Au-P-Bindungen ergibt sich zu 4/5.

Ergänzend sei bemerkt, daß elektronendefizitäre, penta-koordinierte Phosphoratome jüngst auch in Kupfer- und Gold/Platin-Clustern gefunden wurden, so daß dieser Bindungstyp weiter verbreitet ist als bisher angenommen^[22].

Arbeitsvorschrift

3a: Zu einer Suspension von 0.90 g (0.61 mmol) I in 10 mL Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.08 g (0.61 mmol) o-Tolylphosphan in 10 mL THF. Es tritt Verfärbung über gelb nach braun ein. Nach 20 min wird filtriert und zunächst aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, für Einkristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Ausbeute 0.28 g (29%). $F_p = 183 - 6^\circ\text{C}$ (Zers.), korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.91$ (s, 3 H, CH_3), 7.11 - 7.25 und 8.23 - 8.30 (m, 4 H, C_6H_4), 7.37 - 7.56 (m, 45 H, C_6H_5); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 45.4$ (d, $^2J(\text{PP}) = 249$ Hz, PPh_3), -19.0 (q, PAu_3); bei Raumtemperatur: $\delta = 46.0$ (br.), -19.1 (br.). **- 2b** wird analog hergestellt. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 46.1$ (PPh_3), -4.6 (br., $^2J(\text{PP}) = 260$ Hz, PAu_3).

3: Zu einer Suspension von 1.10 g (0.74 mmol) I in THF tropft man bei -50°C unter Rühren eine Lösung von 0.11 g (0.57 mmol) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in 20 mL THF. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach 90 min auf Zusatz von 100 mL Et_2O ein gelber Niederschlag unbekannter Zusammensetzung erhalten wird. Aus dem orangen Filtrat entsteht auf Zugabe von weiteren 80 mL Et_2O bei -30°C eine hellbraune Fällung, die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1:1) umkristallisiert wird; Ausbeute 5 - 10%; luftstabil, langsame Zersetzung beim Erhitzen.

Eingegangen am 9. November 1990 [Z 4272]

CAS-Registry-Nummern:

1, 53317-87-6; **2a**, 132157-62-1; **2b**, 132157-66-5; 3, 132157-64-3; *o*-TolPH₂, 53772-59-1; PhPH₂, 638-21-1; $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, 15573-38-3.

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 23 (1990) 11; P. G. Jones *ibid.* 14 (1981) 102, 159; *ibid.* 16 (1983) 114; *ibid.* 19 (1986) 46.
- [2] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [3] V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3336.
- [4] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [5] Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 143. Siehe auch A. Kolb *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1990, P. Bissinger, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1990 sowie A. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1990.
- [6] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1542.
- [7] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 101* (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 463.
- [8] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1544.
- [9] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature (London)* 345 (1990) 140.
- [10] Diesbezügliche Berichte (A. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1990; A. Brodbeck, J. Strähle, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) C-232) scheinen sich nicht zu bestätigen: Eine Überprüfung der röntgenographischen Daten zeigte uns, daß vermutlich ebenfalls der C-zentrierte Cluster vorgelegen hat.
- [11] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manaserro, L. Naldini, M. Sansoni, *Chem. Commun.* 1971, 1423; P. L. Bellon, M. Manaserro, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1035.
- [12] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163; *Gold Bull.* 17 (1984) 5; K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1984) 237; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171.
- [13] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 101* (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1357.
- [14] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563; P. Pyykkö, Y. Zhao, *Phys. Chem. Lett.*, im Druck.
- [15] D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 907; H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1503.
- [16] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 123 (1990) 285; *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 747.
- [17] A. N. Nesemyanov, E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 343.
- [18] **2a:** $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{AuBF}_4\text{P}_4$, $M_r = 1586.7$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.341$ (3), $b = 15.363$ (3), $c = 16.369$ (3) Å, $\alpha = 107.88$ (2), $\beta = 98.17$ (2), $\gamma = 103.09$ (2) $^\circ$, $V = 3027.8$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{br.}} = 1.740$ gcm $^{-3}$, Syntax P2 $_1$ -Diffraktometer, Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo}_K) = 73.8$ cm $^{-1}$, $T = 24^\circ\text{C}$, 9431 unabhängige Reflexe, davon 5407 „beobachtet“ mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$, empirische Absorptionskorrektur ($T = 0.33 - 1.00$). Lösung durch Direkte Methoden (SHELX-86), $R(R_s) = 0.091$ (0.083) für 212 verfeinerte Parameter (Au, P anisotrop, Ph in idealisierter Geometrie isotrop, Me-C als Split-Modell (SOF 0.5:0.5) für beide *ortho*-Positionen, BF_3^+ als idealisierter Tetraeder in der Region höchster Elektronendichte verfeinert, $\Delta\rho_{\text{in}}(\text{max/min}) = +3.07/-2.93$ eÅ 3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55096, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

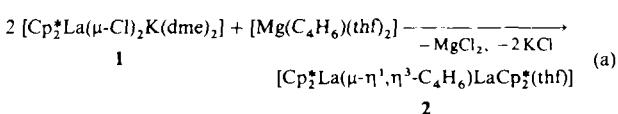
- [19] R. G. Pritchard, D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 371.
- [20] W. Kreß, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1983; K. D. Schröter, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- [21] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 107 (1974) 854.
- [22] G. Heßler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 123 (1990) 653, zit. Lit.; R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusansoy, *Angew. Chem. 101* (1989) 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1989) 923, zit. Lit.

$[\text{Cp}_2^*\text{La}(\text{thf})(\mu-\eta^1,\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6)\text{LaCp}_2^*]$: Synthese und Struktur eines Butadienlanthanoid-Komplexes **

Von Annett Scholz, Astrid Smola, Joachim Scholz, Jörg Loebel, Herbert Schumann und Karl-Heinz Thiele *

Eine Ursache für das zunehmende Interesse an Organo-lanthanoidverbindungen ist deren z.T. hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation und Hydrierung von Olefinen^[1]. Die strukturelle Charakterisierung einiger Olefin-^[2] und Hydridkomplexe^[3] der Lanthanoide sowie Untersuchungen über die Eignung von Organolanthanoidverbindungen bei der Aktivierung von C-H-Bindungen^[4] helfen, wichtige Elementarschritte des komplexen Reaktionsverlaufes der homogen katalysierten Olefinpolymerisation und -hydrierung zu erklären^[5]. In diesem Zusammenhang sind auch Dienlanthanoid-Komplexe als Modellverbindungen von Interesse, allerdings war deren Synthese bisher lediglich durch Cokondensation von Dienen und Lanthanoiden in einem Metalldampfreaktor^[6a] oder auf die Reaktion von Lanthanoiden mit Dienen in Gegenwart von Iod oder 1,2-Diodethan^[6b,c] möglich. Mit „Magnesiumbutadien“^[7] als Dienüberträger gelang uns nun die Herstellung eines zweikernigen Lanthan(butadien)-Komplexes, dessen Röntgenstrukturanalyse eine neuartige Bindungsweise eines Dienmoleküls an zwei Metallatome zeigt. Es handelt sich unseres Wissens um den ersten strukturell charakterisierten Butadienlanthanoid-Komplex überhaupt.

$[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})_2]$ **1**^[8] (DME = 1,2-Dimethoxyethan), gelöst in THF, reagiert gemäß Gleichung (a) mit „Magnesiumbutadien“ unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zum zweikernigen Komplex **2**, der nach Umkristallisieren aus Pentan in ca. 10% Ausbeute in leuchtend roten Kristallen anfällt.



2 ist in gebräuchlichen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ethern gut löslich und mit einer Zersetzungstemperatur von ca. 200°C thermisch auffallend stabil. Bei Luftpztritt wird augenblicklich Butadien freigesetzt. Protolytisch wirkende Agentien führen zur Bildung von 1-Buten sowie *cis*- und *trans*-2-Buten.

[*] Prof. Dr. K.-H. Thiele, Dipl.-Chem. A. Scholz, Dr. A. Smola, Dr. J. Scholz
Technische Hochschule, Sektion Chemie
Otto-Nuschke-Straße, D-4200 Merseburg
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Loebel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
 $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.