

Auch in der Verbindung  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{IF}_8$  **2** liegt  $\text{IF}_8^{2-}$  als quadratisches Antiprisma vor. Allerdings ist diese Strukturbestimmung wegen einer vierfachen Fehlordnung oder Verzwillingung, die nur das Anion betrifft (Abb. 3), in dessen Bindungslängen und -winkeln recht ungenau.

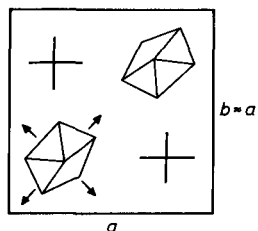


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall, Projektion in Richtung  $[001]$  der pseudotetragonalen Zelle  $a \approx b$ . Das quadratische Antiprisma steht schräg zu  $[001]$ . Wie durch die vier Pfeile gezeigt, hat das Anion vier Ausrichtungsmöglichkeiten, die von der vierfachen Fehlordnung oder – wahrscheinlicher – von der Verzwillingung herrühren. Die Kreuze stehen für die Kationen.

Das um ein nichtbindendes Elektronenpaar reichere Anion  $\text{XeF}_8^{2-}$  in der Verbindung  $(\text{NO}^+)_2\text{XeF}_8^{2-}$  **3** zeigt als Bauprinzip ebenfalls das quadratische Antiprisma. Die wie in Abbildung 2b definierten Winkel sind denen von  $\text{IF}_8^{2-}$  außerordentlich ähnlich ( $73.1\text{--}75.8^\circ$  innerhalb der Hemisphären,  $76.2\text{--}77.7^\circ$  zwischen den Hemisphären). Nur die Bindungslängen der vier Fluoratome einer Hemisphäre sind etwas größer. Ein offensichtlicher Aufenthaltsraum für das nichtbindende Elektronenpaar wird durch diese kleine Abweichung von der Idealgestalt jedoch nicht erzeugt. Vielmehr werden die Abweichungen auf unterschiedliche Kontakte zu den Kationen zurückgeführt<sup>[3]</sup>. Man kann davon ausgehen, daß das kleine  $\text{NO}^+$ -Ion viel stärkere elektrostatische Wirkungen zeigt als die größeren Kationen in **1** und **2**.

Mit dem Paar  $\text{IF}_8^{2-}/\text{XeF}_8^{2-}$  liegt ein zweites Beispiel dafür vor, daß ein Strukturprinzip sich beim Zufügen eines nichtbindenden Elektronenpaares nicht ändert, sondern daß nur die Bindungslängen insgesamt größer werden. Das erste Beispiel ist das Paar  $\text{BrF}_6^{2-}/\text{BrF}_6^{2-}$ <sup>[4]</sup>. Die naheliegende Erklärung für das Versagen des Elektronenpaarabstoßungsmodells<sup>[5]</sup> ist, daß das Bromatom mit sechs Fluoratom und das Iod- oder Xenonatom mit acht Fluoratom als Liganden sterisch bereits so überladen sind, daß sich das nichtbindende Elektronenpaar in einem zentrosymmetrischen Orbital aufhalten muß, was aber zu einer Bindungsverlängerung führt.

### Experimentelles

**1:** An einer Metallvakuumapparatur werden NOF und  $\text{IF}_5$  im Molverhältnis 3:1 in ein Teflon-FEP-Rohr einkondensiert und dieses abgeschmolzen. Lagerung bei  $-20^\circ\text{C}$  ergibt farblose Kristalle. Ein geeigneter Kristall ( $0.6 < 0.6 < 0.2\text{ mm}^3$ ) wurde mit einer speziellen Apparatur<sup>[6]</sup> auf ein CAD-4-Diffraktometer gebracht ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $-163^\circ\text{C}$ ,  $\omega$ - $\theta$ -Scan).  $a = 618.92(7)$ ,  $b = 1039.43(17)$ ,  $c = 2842.14(15)\text{ pm}$ ,  $P2_12_1$  (Nr. 19). 4475 gemessene Reflexe im Bereich  $2^\circ < \theta < 35^\circ$ ,  $+h$ ,  $+k$ ,  $+l$ , 4445 unabhängige, 4070 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $\mu = 19.5\text{ cm}^{-1}$ , volle Matrix. SHELXTL-plus, alle Atome anisotrop,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.032$ .

**2:** Wasserfreies  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  **7** wird in einem Teflon-FEP-Rohr in  $\text{CH}_3\text{CN}$  aufgeschlämmt; anschließend wird  $\text{IF}_5$  in leichtem Überschuß einkondensiert. Dabei löst sich das Fluorid. Beim Abkühlen fällt das Produkt in nadelförmigen Kristallen aus. Photographische Aufnahmen zeigen, daß alle Reflexe leicht aufgespalten sind.  $a = 866.9(3)$ ,  $b = 866.9(2)$ ,  $c = 683.6(3)\text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ( $-153^\circ\text{C}$ ). 927 gemessene Reflexe im Bereich  $2^\circ < \theta < 30^\circ$ ,  $+h$ ,  $+k$ ,  $+l$ , 460 unabhängige, 431 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ,  $\mu = 31.8\text{ cm}^{-1}$ , volle Matrix. Die Berechnung erfolgte mit SHELXTL-plus in  $P4/nmm$  (Nr. 129); C, N und I anisotrop, H in berechneten Positionen isotrop festgehalten, F vierfach fehlgeordnet, isotrop:  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.043$ . Berechnung mit dem Programm SFLS<sup>[8]</sup> in der Raumgruppe  $Pmmn$  (Nr. 59) nach dem Zwillingsgesetz (010) ( $-100$ ) (001) ergibt  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.045$  für C, N, I anisotrop, F isotrop, zweifach fehlgeordnet, ohne H. Einem nicht fehlgeordneten Anion würde die Raumgruppe  $P2_1mn$  (Nr. 31) genügen. Verfeinerung in dieser Raumgruppe erzeugt jedoch wieder vier Positionen für jedes Fluoratom.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der

Hinterlegungsnummer CSD-55274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 30. Januar 1991 [Z 4410]

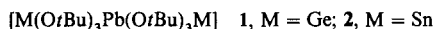
- [1] C. J. Adams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 831.
- [2] W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4040.
- [3] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **173** (1971) 1238.
- [4] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1526; K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3275; W. W. Wilson, K. O. Christe, *ibid.* **28** (1989) 4172. Die Anionen des Typs  $[\text{TeX}_6]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und  $[\text{SeX}_6]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wie auch die Anionen  $\text{SbX}_6^{3-}$  und  $\text{BiX}_6^{3-}$  stellen in diesem Sinn keine Ausnahmen vom Elektronenpaarabstoßungsmodell dar. Hohe Kristallsymmetrie (minimal das Vorliegen eines Symmetriezentrums für das Zentralatom) erzeugt eine dynamisch verzerrte Struktur. Bei niedrigerer Symmetrie ist die Struktur sogar statisch verzerrt: W. Abriel, C. Friedrich, *Z. Naturforsch.* **B40** (1985) 1691; W. Abriel, *ibid.* **B42** (1987) 415; W. Abriel, E.-J. Zehnder, *ibid.* **B42** (1987) 1273; *Acta Crystallogr. Sect. B* **42** (1986) 449; W. Abriel, H. Ehrhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 963.
- [5] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **11** (1957) 339; R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79** (1967) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 819.
- [6] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30** (1974) 1806; H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossein, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 67.
- [7] W. W. Wilson, K. O. Christe, J. Feng, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7621.
- [8] Programm zur Berechnung verzwilligter Kristalle: H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **170** (1985) 5; M. Eitel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1985.

## Unterschiedliches Reaktionsverhalten von Bleibis(tri-tert-butoxygermanat) und -stannat gegenüber Nonacarbonyldieisen\*\*

Von Michael Veith\* und Johannes Hans

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen von Molekülverbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe in ihrer niedrigen Oxidationsstufe  $\text{II}^{(1-3)}$  haben wir zur Klärung der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares am metallischen Element Bleibis(tri-tert-butoxygermanat) **1** und das entsprechende Stannat **2** jeweils mit Nonacarbonyldieisen umgesetzt. Wäh-

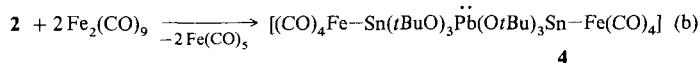
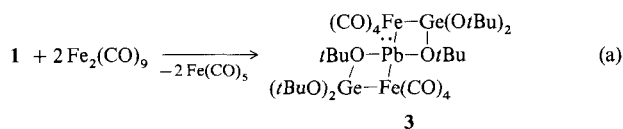


rend **1** bei Raumtemperatur eine lineare Anordnung der metallischen Elemente enthält (Ge, Pb und Ge sind jeweils über drei tert-Butoxygruppen verklammert, wobei das Bleiatom das Zentrum der  $\bar{3}(S_6)$ -symmetrischen Anordnung bildet und damit kein stereochemisch wirksames Elektronenpaar besitzt), ist die  $\text{Sn} \cdots \text{Pb} \cdots \text{Sn}$ -Anordnung in **2** gewinkelt<sup>[3]</sup>. Wir hatten erwartet, daß durch Anlagerung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten an die Lewis-basischen Germanium- und Zinnatome in **1** bzw. **2** und durch den damit verbundenen Abzug von Elektronendichte die Koordinationssphäre des zentralen Bleiatoms zu beeinflussen sei. Wie aus den Gleichungen(a)

[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. J. Hans  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Stadtwald 1, W-6600 Saarbrücken

[\*\*] Chemie von Alkoxystannaten, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: M. Veith, K. Kunze, *Angew. Chem.* **103** (1991) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 95.

und (b) folgt, entstehen die in ihrer Zusammensetzung gleichartigen Produkte 3 bzw. 4, die sich spektroskopisch ähnlich verhalten und sich nur in ihrer Farbe auffällig unterscheiden<sup>[4]</sup>.



Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an 3 und 4 (Abb. 1 bzw. 2) zeigen, daß 3 eine pseudo-, 4 eine kristallographische zweizählige Achse aufweist, die jeweils durch das Bleiatom verläuft. Während 4 die erwartete eindimensionale Verknüpfung

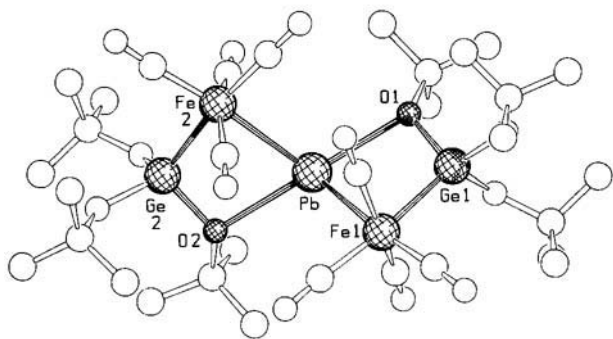


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [4, 5]. Die nicht bezeichneten Kugeln sind Kohlenstoffatome oder Sauerstoffatome, Wasserstoffatome sind weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Ge1-Fe1 2.395(3), Ge2-Fe2 2.396(3), Ge1-O1 1.80(1), Ge1-O5 1.75(1), Ge1-O6 1.782(8), Ge2-O3 1.78(1), Ge2-O4 1.789(9); Fe1-Pb-Fe2 112.9(1), O1-Pb-Fe2 108.5(2), O2-Pb-Fe1 109.1(2), Pb-Fe1-Ge1 80.0(1), Pb-Fe2-Ge2 80.4(1), O1-Ge1-Fe1 102.9(3), O2-Ge2-Fe2 103.0(3), Ge1-O1-Pb 100.5(4), Ge2-O2-Pb 100.6(4).

von Metallatomen enthält, ist 3 spirocyclisch aufgebaut, wobei das Bleiatom zwei viergliedrigen PbFeGeO-Ringen angehört. In den leicht gefalteten, trapezartigen Oxametallacyclen übernimmt das Bleiatom (kleinster Winkel) erwartungsgemäß die Hauptlast der Ringspannung. Während in 3 alle fünf Metallatome über  $\sigma$ -Bindungen verknüpft sind, sind in 4 nur die Zinnatome direkt an das Eisenatom gebunden.

Durch die Verdrängung von vier *tert*-Butoxygruppen durch zwei  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten ist die Umgebung des Bleiatoms in 3 eine völlig andere als in der Ausgangsverbindung 1. Das Bleiatom ist pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert

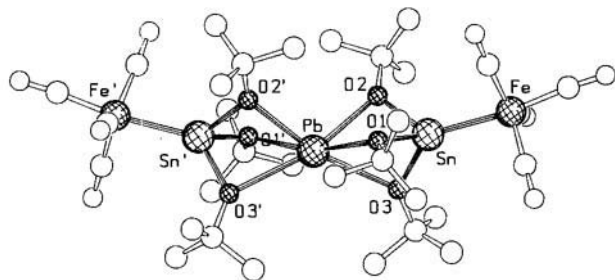
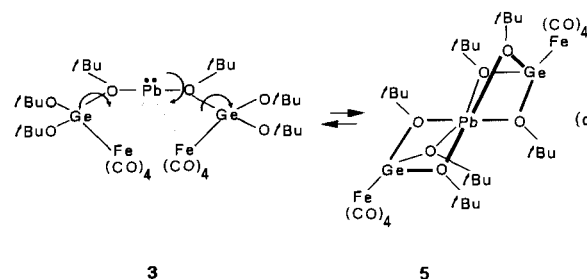


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall [4, 5] (siehe auch Legende zu Abb. 1). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pb-O1 2.566(7), Pb-O2 2.482(7), Pb-O3 2.730(7), Fe-Sn 2.476(1), Sn-O1 2.027(6), Sn-O2 2.031(6), Sn-O3 1.992(7), Sn...Pb 3.327(1); C(axial)-Fe-Sn 171.6(5), Fe...Sn...Pb 172.6(1), Mittelwerte: O-Pb-O 63.2(1), 113.5(6.0), 164.6(8), O-Sn-O 84.9(2.0), O-Sn-Fe 128.6(2.0).

mit zwei langen<sup>[3]</sup> Pb-O-Bindungen (2.64(1) Å), die axia verlaufen (O1-Pb-O2 = 177.7(2)°), und zwei ebenfalls langen Fe-Pb-Abständen (Pb-Fe1 = 2.939(2), Pb-Fe2 = 2.934(2) Å) in der zur O1-Pb-O2-Achse schiefen Äquator ebene (O1-Pb-Fe1 = 72.5(2), O2-Pb-Fe2 = 72.6(2)°). Die Struktur und insbesondere die langen Abstände lassen dar auf schließen, daß das zentrale Bleiatom weiterhin zweier tigt ist, jedoch im Gegensatz zu 1 ein stereochemisch wirksa mes Elektronenpaar besitzt (zu verwandten und ähnlicher Koordinationssphären an Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup> oder Sn<sup>IV</sup> mit Liganden wie C(PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>9</sup> vgl. [6]). Wie außergewöhnlich die Länge de Pb-Fe-Abstände in 3 ist, wird deutlich, wenn man sie mit der Pb-Fe-Abständen in [Pb{Fe(CO)<sub>4</sub>}]<sub>2</sub> (2.62(1) Å)<sup>[7]</sup> oder in Dianion [Pb{Fe(CO)<sub>4</sub>}]<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub><sup>2-</sup> (2.62(1)–2.83(1) Å)<sup>[8]</sup> vergleicht. Die von den verzerrt tetraedrisch koordinierter Germaniumatomen ausgehenden Bindungen können als ein fache  $\sigma$ -Bindungen interpretiert werden (in [Ge{Fe(CO)<sub>4</sub>}]<sub>2</sub> Ge-Fe = 2.41(2) Å<sup>[9]</sup> und im [GeFe<sub>4</sub>(CO)<sub>14</sub>]<sup>2-</sup>-Dianion 2.38(2) Å<sup>[7]</sup>), wobei erwartungsgemäß die Bindungen zu der zweibindigen Sauerstoffatomen kürzer sind als zu den drei bindigen<sup>[3]</sup>. Auf der Grundlage der Struktur und einfache Bindungsmodelle kann man 3 formal demnach in ein Pb<sup>2+</sup> und zwei [Ge(O*t*Bu)<sub>3</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen zerlegen, di chelatartig über ein Sauerstoff- und ein „nucleophiles“ Ei senatom das Bleiatom koordinieren. Diese Beschreibung is natürlich nur als eine von vielen möglichen anzusehen, d man durch andere Elektronenzuordnungen auch zu andere Grenzstrukturen gelangen kann. Erwähnenswert ist noch daß man zumindest rein formal (aber strukturchemisch nachvollziehbar) nach Öffnung der Fe-Pb-Bindungen durc Drehung um die verbleibenden Ge-O-Achsen der Vierring 3 in eine Struktur 5 überführen kann, die zu 4 analog is [Gl. (c)].



Inwieweit eine solche Umlagerung in umgekehrter Rich tung bei der Entstehung von 3 eine Rolle spielt, ist unklar. E fällt jedoch auf, daß in Lösung nur ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal fü die *tert*-Butylgruppen von 3 beobachtet wird<sup>[4]</sup>, was zumin dest für intramolekulare Beweglichkeit spricht (auch die CO Schwingungsfrequenzen von 3 unterscheiden sich kaum vo denen von 4).

Der wichtigste Unterschied zwischen 2<sup>[3]</sup> und 4 ist di erhöhte Verzerrung der Koordinationssphäre des Bleiatoms so nimmt beispielsweise der Sn...Pb...Sn-Winkel von 173.5° auf 165.0(0)° ab, und der Schnittwinkel der O<sub>3</sub>-Ebe nen der Tris (*tert*-butoxy)-Einheit vergrößert sich von 10.8 auf 24.3°. Es fällt überhaupt auf, daß das gesamte Molekü gekrümmt ist, wobei sich diese Krümmung bis zu den axiale Carbonylgruppen fortsetzt (zu gekrümmten Strukturen i der Chemie siehe<sup>[10]</sup>).

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß ein Abzug von Elek tronendichte am Germanium- oder Zinnatom in Verbindun gen wie 1 und 2 sich nicht nur lokal, sondern auf das gesamt Molekül auswirkt und die stereochemische Aktivität de freien Elektronenpaares am zentralen Bleiatom stärker zur Vorschein bringt. In Analogie zu einer schon früher präsen tierten Definition<sup>[3]</sup> scheinen die Liganden am Bleiator

(Tert-butoxygermanat und -stannat) beim Übergang von 1 und 2 nach 3 bzw. 4 härter zu werden. Wie die unterschiedlichen Strukturen von 3 und 4 jedoch zeigen, kann der Abzug von Elektronendichte so stark sein, daß Umlagerungen auftreten. Bezogen auf die Metallatome liegt hier der „Übergang“ von einer Struktur mit verbindenden Sauerstoffatomen zwischen den Metallen (4) zu einem Metallcluster (3) vor.

#### Arbeitsvorschrift

0.7 mmol 1 [3] oder 2 [3] in 25 mL Toluol werden auf eine Suspension von 0.51 g (1.40 mmol) Nonacarbonyldieisen in 15 mL Toluol getropft. Nach 2 bzw. 12 h Rühren ist die Reaktion beendet, wobei die Lösung von 1 rubinrot, die von 2 gelb wird. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein fester Rückstand, der aus 5 mL Cyclohexan (3) bzw. Toluol (4) umkristallisiert wird; Ausbeute: 3: 0.72 g (84 %), 4: 0.79 g (95 %) [4].

Eingegangen am 22. Januar 1991 [Z 4396]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133778-93-5; 2, 133778-94-6; 3, 133798-04-6; 4, 133798-04-6;  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , 15321-51-4.

[1] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.

[2] M. Veith, R. Lisowsky, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1087.

[3] M. Veith, J. Hans, L. Stahl, P. May, V. Huch, A. Sebal, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[4] 3: Fp = 180 °C (Zers.); rubinrote bis schwarze Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, Benzol, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.49; IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  = 2048 (s), 1965 (vs), 1925 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  1114 ( $M^+$  –  $\text{CH}_3$  mit  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ , 60 %), 668 ( $[\text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{GeFe}(\text{CO})_4]^+$ , 100). Monoklin, Raumgruppe:  $C2/c$ ,  $a$  = 33.57(2),  $b$  = 9.329(9),  $c$  = 29.19(2) Å,  $\beta$  = 103.1(1)°;  $Z$  = 8; 3478 Reflexe mit  $548 F_o < 2\sigma$ , 281 Parameter,  $R$  = 0.051,  $R_w$  = 0.049 [5].

4: Fp = 190 °C (Zers.); goldgelbe Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, Benzol, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.42; IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  = 2040 (m), 1962 (vs), 1936 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  1217 ( $M^+$  mit  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{116}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ , 10 %), 712 ( $[\text{Pb}(\text{O}t\text{Bu})_3\text{SnFe}(\text{CO})_4]^+$ , 100). Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 14.273(8),  $b$  = 16.278(9),  $c$  = 20.158(9) Å,  $\beta$  = 102.1(1)°;  $Z$  = 4; 3789 Reflexe mit  $553 F_o < 2\sigma$ , 259 Parameter, Empirische Absorptionskorrektur,  $R$  = 0.044,  $R_w$  = 0.053 [5].

[5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55254, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] H. H. Karsch, M. Hollstein, G. Müller, *Z. Naturforsch.* B45 (1990) 775, zit. Lit.

[7] K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3491.

[8] C. B. Lagrone, K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2080.

[9] D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 335.

[10] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.

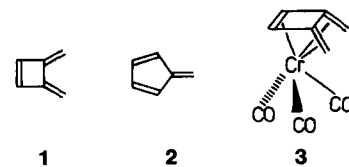
### Tricarbonyl- $\eta^6$ -(3,4-dimethylencyclobuten)chrom(0), ein zweites Isomer von $[(\text{Benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$

Von Doris Rau und Ulrich Behrens\*

Professor Erwin Weiß zum 65. Geburtstag gewidmet

Dimethylencyclobuten 1 ist wie Fulven 2 ein monocyclisches Isomer von Benzol mit drei konjugierten Doppelbindungen. 1 und 2, die in der Vergangenheit erhebliches Interesse bei Theoretikern fanden<sup>[1–3]</sup>, sind nach MO-Rechnungen polare Moleküle<sup>[4]</sup>.

Durch Umsetzung von 1 mit  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$  in Pentan konnten wir mit 3 nun erstmals einen Übergangsmetallkomplex von 1 gewinnen, in dem alle sechs C-Atome des



Liganden koordiniert sind<sup>[5]</sup>, wie eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von 3 (Abb. 1) ergab. Wie in  $[(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ <sup>[7]</sup> sind die beiden exocyclischen C-C-Bindungen stark aus der Ringebene abgewinkelt (32°), um eine gute Wechselwirkung der exocyclischen  $\pi$ -Bindungen mit dem Chromatom zu ermöglichen. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist so angeordnet, daß ein CO-Ligand in der Projektion zwischen den beiden exocyclischen C-C-Bindungen liegt. Eine Drehung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe um 180° – diese Konformation ist in  $[(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ <sup>[7]</sup> verwirklicht – würde zwei CO-Liganden und die beiden exocyclischen C-C-Bindungen auf Deckung bringen. Die C-C-Abstände im Liganden werden durch die Koordination der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe nur wenig beeinflußt (Vergleich: Dimethylencyclobuten<sup>[3]</sup>). Die drei Doppelbindungen werden lediglich um 3 pm länger, die drei Einfachbindungen um 1 pm kürzer. Die Wechselwirkung Chromatom-Ligand scheint also nicht sehr stark zu sein. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe hat  $C_s$ -Symmetrie. Zwei OC-Cr-CO-Winkel liegen bei 92°, der andere bei 88°.

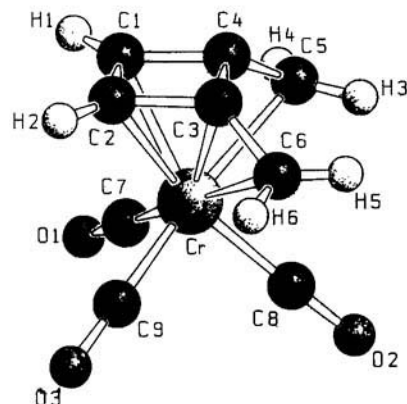


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Deutlich zu erkennen ist die Abwinkelung der beiden exocyclischen Bindungen (32°). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr–C1 2.186(2), Cr–C2 2.188(2), Cr–C3 2.041(2), Cr–C4 2.036(2), Cr–C5 2.318(2), Cr–C6 2.323(3), Cr–C7 1.848(2), Cr–C8 1.871(2), Cr–C9 1.864(2), C1–C2 1.394(4), C1–C4 1.459(3), C2–C3 1.469(3), C3–C4 1.490(3), C4–C5 1.372(3), C3–C6 1.371(3), C7–C8 91.7(1), C7–Cr–C9 88.1(1), C8–Cr–C9 92.3(1), C2–C1–C4 91.9(2), C1–C2–C3 91.9(2), C2–C3–C4 87.8(2), C3–C4–C1 88.5(2), C2–C3–C6 129.7(2), C1–C4–C5 129.7(2), C4–C3–C6 125.3(2), C3–C4–C5 125.1(2); Winkel zwischen den Kleinst-Quadrat-Ebenen C1/2/3/4 und C3/4/5/6 40.6(1).

Daß der Dimethylencyclobuten-Ligand in der Tat nicht sehr fest gebunden wird, zeigt die Umsetzung von 3 mit Trimethylphosphan, bei der unter Abspaltung von 1  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$  gebildet wird.  $[(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  reagiert bei dieser Umsetzung unter Addition des Phosphans an das exocyclische C-Atom<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz vorgenommen. Eine Suspension von 1.35 g (5.2 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 30 mL Pentan wird mit

[\*] Prof. Dr. U. Behrens, Dipl.-Chem. D. Rau  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13