

(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:  $F_p = 180^\circ\text{C}$  (Zers.); rubinrote bis schwarze Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, Benzol,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.49$ ; IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 2048(\text{s})$ ,  $1965(\text{vs})$ ,  $1925(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ ; 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:  $C2/c$ ,  $a = 33.57(2)$ ,  $b = 9.329(9)$ ,  $c = 29.19(2)\text{\AA}$ ,  $\beta = 103.1(1)^\circ$ ;  $Z = 8$ ;  $3478$  Reflexe mit  $548 F_o < 2\sigma$ , 281 Parameter,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.049$  [5].
- 4:  $F_p = 190^\circ\text{C}$  (Zers.); goldgelbe Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz, Benzol,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.42$ ; IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 2040(\text{m})$ ,  $1962(\text{vs})$ ,  $1936(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ ; 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  $C2/c$ ,  $a = 14.273(8)$ ,  $b = 16.278(9)$ ,  $c = 20.158(9)\text{\AA}$ ,  $\beta = 102.1(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $3789$  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.

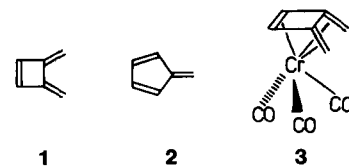
### Tricarbonyl- $\eta^6$ -(3,4-dimethylencyclobuten)chrom(0), ein zweites Isomer von $[(\text{Benzol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$

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 ( $32^\circ$ ), 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  $180^\circ$  – 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  $92^\circ$ , der andere bei  $88^\circ$ .

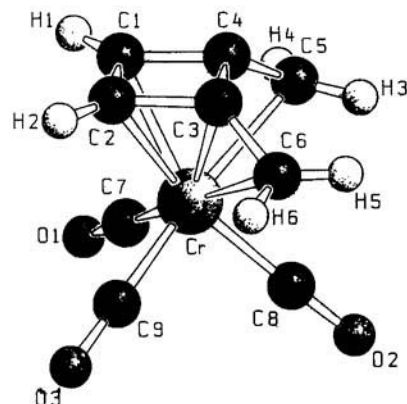


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Deutlich zu erkennen ist die Abwinkelung der beiden exocyclischen Bindungen ( $32^\circ$ ). Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cr–C1 2.186(2), Cr–C2 2.188(2), Cr–C3 2.041(2), Cr–C4 2.036(2), Cr–C5 2.318(2), Cr–C6 2.323(3), Cr–C7 1.848(2), 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–Cr–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

ca. 1 g (13 mmol) Dimethylencyclobuten [8] versetzt und 4 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Bei 0 °C kristallisiert Komplex 3 in orange- bis rotbraunen Plättchen aus. Ausbeute 400 mg (36%). Spektroskopische Daten: IR (KBR):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1994, 1950, 1883$  (CO);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = 4.58$  (s, 2H; CH), 2.58, 1.96 (d,  $^2J = 2.3$  Hz, jeweils 2H;  $\text{CH}_2$ ); MS (70 eV):  $m/z$  214 ( $M^+$ , 14%), 186 ( $M^+ - \text{CO}$ , 10), 158 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 12), 130 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 40), 52 ( $\text{Cr}^+$ , 100).

Eingegangen am 25. Oktober 1990 [Z4251]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

1, 5291-90-7; 3, 133777-09-0;  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ , 16800-46-7.

- [1] B. A. W. Collier, M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Austr. J. Chem.* 21 (1968) 1807.
- [2] J. Waite, M. G. Papadopoulos, *Z. Naturforsch.* A 40 (1985) 142.
- [3] R. D. Brown, P. D. Godfrey, B. T. Hart, A. L. Ottrey, M. Onda, M. Woodruff, *Austr. J. Chem.* 36 (1983) 639.
- [4] R. D. Brown, F. R. Burden, *Chem. Commun.* 1966, 448.
- [5] Ein  $\eta^2$ -koordinierter Komplex von 1 ist bekannt: R. B. King, C. A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2409. Ebenfalls bekannt sind  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von einem höheren Homologen, einem substituierten *ortho*-Chinodimethan. Hier sind zwei cyclische und eine exocyclische Doppelbindung koordiniert: M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 49. *ortho*-Chinodimethan-Chromkomplexe werden auch als wichtige Intermediate diskutiert: E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* 102 (1990) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 407.
- [6] Einkristalle aus Pentan;  $a = 6.355(1)$ ,  $b = 7.255(1)$ ,  $c = 9.940(2)$  Å;  $\alpha = 86.74(1)$ ,  $\beta = 81.40(1)$ ,  $\gamma = 79.66(1)^\circ$ ;  $V = 445.6(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $P1$  (Nr. 2); Kristallgröße 0.8 0.3 0.2 mm; Meßbereich  $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ ; 2008 unabhängige Reflexe, davon 1760 beobachtet mit  $F > 6\sigma(F)$ ; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome, H-Atome isotrop mit  $d(\text{C-H}) = 96 \text{ pm}$ ; 142 verfeinerte Parameter;  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.033$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55146, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1313.
- [8] W. D. Hustman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 342.

## **$[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ , eine Modellverbindung für $\text{H}_2$ -Komplexe; IR-spektroskopischer Nachweis und ab-initio-Rechnungen\*\***

Von Harald S. Plitt, Michael R. Bär, Reinhart Ahlrichs\* und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Erstmals wurde 1984 von Kubas et al. mit  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$  (Cy = Cyclohexyl) ein Komplex dargestellt, in dem molekularer Wasserstoff  $\eta^2$  an ein Metallzentrum koordiniert ist<sup>[1]</sup>. Weitere Komplexe dieser Art konnten in der folgenden Zeit als stabile Festkörper<sup>[2]</sup>, in Argonmatrices<sup>[3]</sup> und in flüssigem Xenon<sup>[4]</sup> nachgewiesen werden, jedoch nur, wenn sie wie im Falle des Wolframkomplexes durch zusätzliche Liganden stabilisiert waren. Dagegen sind einfacher aufgebaute Wasserstoffkomplexe, die als Modellverbindungen für diese Substanzklasse dienen könnten, bis heute

unbekannt<sup>[5]</sup>. Wir stellen hier mit dem Kupferkomplex  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  die erste experimentell nachgewiesene Verbindung dieses Typs vor, die auch ab-initio-Rechnungen zugänglich ist.

Werden monomeres Kupfer(I)-chlorid<sup>[6]</sup> und elementarer Wasserstoff<sup>[7]</sup> gemeinsam in einer Argonmatrix kondensiert, so treten im IR-Spektrum augenblicklich Absorptionsbanden auf<sup>[8,9]</sup>, die einem  $\text{CuCl}$ -Komplex mit side on koordiniertem Wasserstoff zugeordnet werden müssen (siehe Tabelle 1 und <sup>[10]</sup>).

Tabelle 1. IR-Schwingungsfrequenzen [a] von matrixisoliertem  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  sowie der entsprechenden mono- und deuterierten Komplexe.

Zuordnung	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-}^1\text{H}_2)\text{Cl}]$	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-}^1\text{H}^2\text{H})\text{Cl}]$	$[\text{Cu}(\eta^2\text{-}^2\text{H}_2)\text{Cl}]$
$\nu(\text{CuCl})$	410.7	ca. 409	407.8
$\nu(\text{CuH})_{\text{as}}$	934.8	765.6	696.6
$\nu(\text{CuH})_{\text{s}}$	1538.9	1353.7	1077.0
$\nu(\text{HH})$	3222.0 [b]	2900.4	2394.6

[a] Alle Frequenzen in  $[\text{cm}^{-1}]$ . [b] Zusätzlich zu dieser Bande trat in allen Spektren der Versuche mit  $\text{CuCl}$  und  $^1\text{H}_2$  noch eine Absorptionsbande bei  $3425.95 \text{ cm}^{-1}$  auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnte [14].

Diese Absorptionsbanden konnten in Kontrollversuchen, in denen entweder nur  $\text{CuCl}$  und Argon oder nur eine Mischung aus Wasserstoff und Argon untersucht wurden, nicht beobachtet werden. Die Bandenlagen für die Metall-Wasserstoff-Schwingungen von  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  stimmen gut mit den von Kubas et al. für festes  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$  gefundenen überein<sup>[1]</sup>, es scheint allerdings, daß dort bei der Zuordnung der Absorptionsbanden antisymmetrische und symmetrische Schwingungen verwechselt wurden<sup>[11]</sup>.

Ab-initio-Rechnungen<sup>[15]</sup> an freiem  $\text{CuCl}$  und  $\text{H}_2$  sowie an  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und am entsprechenden Komplex mit end on koordiniertem Wasserstoff ( $C_{\infty v}$ -Symmetrie) ergeben im Falle der unkoordinierten Spezies Geometrien und IR-Schwingungsfrequenzen<sup>[16]</sup>, die gut mit bereits bekannten<sup>[20]</sup> übereinstimmen. Der berechnete H-H-Abstand in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  ist mit 80.7 pm (MP2) oder 79.4 pm (CPF) um 6.9 bzw. 4.9 pm größer als der in  $\text{H}_2$ <sup>[16]</sup>. Der Cu-H-Abstand in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  ist mit 157.2 pm (MP2) oder 161.1 pm (CPF) deutlich länger als der in  $\text{CuH}$  (146.2 pm)<sup>[20]</sup>. Dagegen ist der Cu-Cl-Abstand in  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$  mit 204.7 pm (MP2) oder 207.5 pm (CPF) nahezu identisch mit dem in freiem  $\text{CuCl}$ <sup>[16]</sup>.

In Abbildung 1 ist ein Schnitt durch die H-H-Cu-Bindung in der Molekülebene gezeigt. Das dargestellte MO bildet

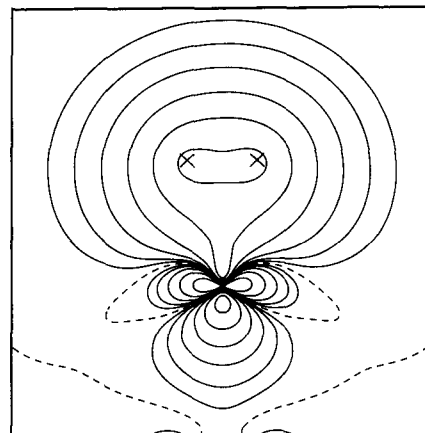


Abb. 1. Konturliniendiagramm des MOs  $10a_1$  von  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$ . Werte der Wellenfunktion: 0.0 (Knotenebene; gestrichelt),  $\pm 0.02$ ,  $\pm 0.04$ ,  $\pm 0.08$ ,  $\pm 0.16$ ,  $\pm 0.32$ ,  $\pm 0.64$ .

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, H. S. Plitt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Prof. Dr. R. Ahlrichs, M. R. Bär  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für seine Unterstützung bei den theoretischen Untersuchungen.