

- [6] Ähnliche Pyramidalisierungseffekte am Siliciumatom sind von den Strukturen mehrerer Disilaethene bekannt: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1201.
- [7] a) F. Carré, C. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 489; b) R. J. P. Corriu, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 99; c) E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 265; d) J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, D. J. A. de Ridder, D. Heijdenreijk, *Organometallics* **1992**, 11, 1521.
- [8] H. P. Abicht, K. Jurkschat, A. Tzschach, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 357.
- [9] a) H. Handwerker, Dissertation, Technische Universität München, **1993**; b) H. Handwerker, M. Paul, J. Riede, C. Zybill, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [10] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** scheiterte bisher an der Verzwillingung der Kristalle.

Metall-induzierte Verknüpfung von C₂-Einheiten zu Eninen und Butatrienen: zwei Wege zur Dimerisierung von 1-Alkinen**

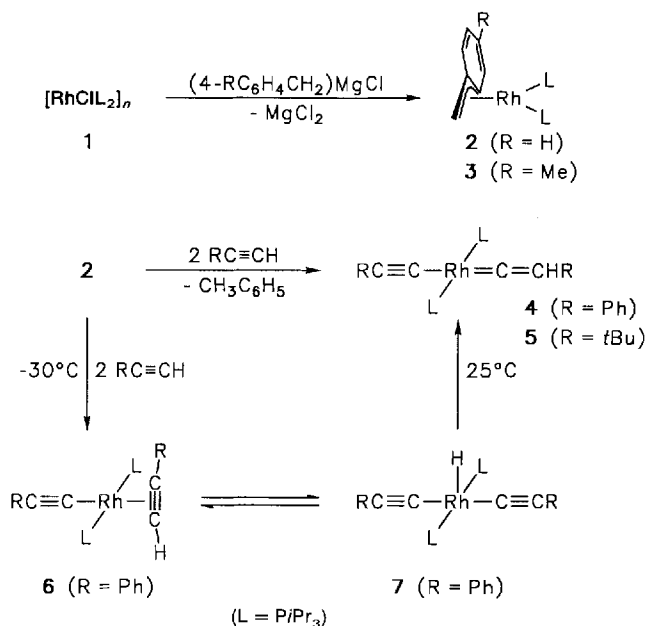
Von Martin Schäfer, Norbert Mahr, Justin Wolf und Helmut Werner*

Professor Reinhard W. Hoffmann
zum 60. Geburtstag gewidmet

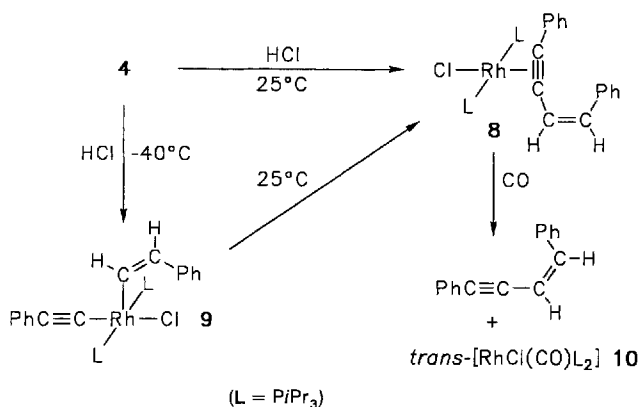
Kürzlich durchgeführte Studien zur katalytischen Dimerisierung von 1-Alkinen zu Eninen haben gezeigt, daß mit elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren der Aufbau der C₄-Einheit sowohl durch Alkynyl-Vinyl- als auch durch Alkynyl-Vinyliden-Verknüpfung erfolgen kann^[1]. Aus den intermediär gebildeten Eninylmetall-Komplexen wird zum Teil stereoselektiv durch Einwirkung eines weiteren Moleküls RC≡CH das Eninderivat freigesetzt. Wakatsuki et al. fanden zudem^[2], daß bei der katalytischen Dimerisierung von *t*BuC≡CH durch [RuH₂(CO)(PPh₃)₃] nicht das Enin *t*BuC≡CCH=CH*t*Bu, sondern das isomere Butatrien (*Z*)-*t*BuCH=C=C=CH*t*Bu gebildet wird. Sie postulierten als Zwischenstufe ebenfalls einen Eninyl-Komplex, der mit einem σ-Butatrienyl-Komplex im Gleichgewicht steht und das Trien liefern soll. Uns gelang jetzt ausgehend von Alkynyl(vinyliden)rhodium-Verbindungen nicht nur die Synthese von Enin-, sondern auch von Eninylmetall-Komplexen, die mit Säuren HX in Abhängigkeit von der Säurestärke bevorzugt zu Eninen oder zu Butatrienen reagieren.

Der Schlüssel zum Erfolg ist die η³-Benzylrhodium(I)-Verbindung **2**. Sie entsteht ebenso wie das am Benzolring substituierte Derivat **3**^[3] durch Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Grignard-Reagens; die Ausbeute ist in beiden Fällen ca. 80 %. Sowohl **2** als auch **3** zeigen in Lösung fluktuierendes Verhalten: Bei tiefer Temperatur findet eine suprafaciale Umlagerung^[4, 5], erkennbar an der Äquivalenz der benzylichen sowie der *ortho*- und *meta*-ständigen aromatischen Protonen, und bei höherer Temperatur eine σ-π-Umlagerung^[6], erkennbar an der Äquivalenz der Phosphanliganden (L = *PiPr*₃), statt. Dabei tritt das koordinativ ungesättigte Intermediat [Rh(η¹-CH₂C₆H₄R)(*PiPr*₃)₂] auf, was erklärt, warum **2** im Unterschied zum Allyl-Kom-

plex [Rh(η³-C₃H₅)(*PiPr*₃)₂]^[7] leicht mit PhC≡CH und *t*BuC≡CH zu **4** bzw. **5** reagiert. Der Zusatz von NEt₃ zum Reaktionsgemisch hat sich bewährt. Führt man die Umsetzung von **2** mit Phenylacetylen bei -40 °C in Pentan durch, so läßt sich als Zwischenprodukt der Alkynyl(alkynyl)-rhodium(I)-Komplex **6** isolieren. Verbindung **6** steht in Lösung im Gleichgewicht mit **7**, wobei das Isomerenverhältnis bei -40 °C in [D₈]Toluol etwa 60:40 beträgt. Bei Raumtemperatur in Benzol lagert sich **7** innerhalb von 3 Stunden vollständig in **4** um. Die in Form von blaugrünen, kristallinen Feststoffen anfallenden Alkynyl(vinyliden)-Komplexe **4** und **5** sind in Lösung nur begrenzte Zeit unzersetzt haltbar, was sie von den bemerkenswert stabilen (für die Synthese von **4** und **5** allerdings nicht verwendbaren) Chloro(vinyliden)-Verbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(*PiPr*₃)₂] (R = Ph^[8], *t*Bu^[9]) unterscheidet.



Die Reaktion von **4** mit einer Lösung von HCl in Benzol bei Raumtemperatur führt erstaunlicherweise nicht zur Abspaltung von Phenylacetylen, sondern liefert mit einer Ausbeute von ca. 50 % den Enin-Komplex **8**. Arbeitet man mit HCl-Gas bei -40 °C in Ether, so entsteht statt **8** nahezu quantitativ die Alkynyl(vinyl)-Verbindung **9**. Wahrscheinlich findet zuerst eine oxidative Addition von HCl am Zentralatom von **4** und danach eine Hydridwanderung zum α-C-Atom des Vinylidenliganden statt^[10]. Die Reaktion von **4** mit HCl zu **9** ist nicht nur regio-, sondern auch stereoselektiv.

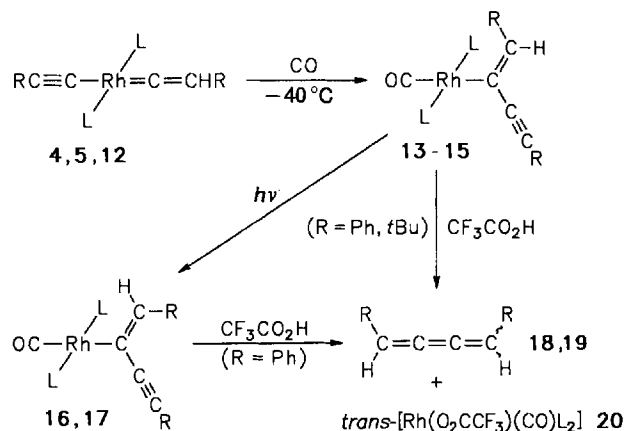


[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Schäfer, Dipl.-Chem. N. Mahr, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn Dr. O. Nürnberg für die Unterstützung bei der Kristallstrukturanalyse.

tiv. Die ausschließliche Bildung des (*Z*)-Isomers ist dabei wahrscheinlich auf die kinetisch begünstigte Übertragung des Hydridliganden von der dem Phenylsubstituenten gegenüberliegenden Seite zurückzuführen. Die Umwandlung von **9** in **8** verläuft bei Raumtemperatur in Benzol quantitativ und ebenfalls selektiv; das koordinierte Enin liegt ausschließlich in der (*Z*)-Form vor. Bei der Umsetzung von **8** mit CO (C_6H_6 , 25°C) tritt spontan ein Ligandenaustausch ein, wobei neben (*Z*)- $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh}$ der Carbonyl-Komplex **10**^[11] entsteht.

Die Verknüpfung der C_2 -Liganden in **4** (und ebenso in **5**) wird in eine andere Richtung gelenkt, wenn man die Reaktionspartner HX und CO in umgekehrter Reihenfolge einsetzt. Sowohl **4** als auch **5** reagieren mit CO bei -40°C in Pentan mit ca. 80% Ausbeute zu den Eninyl-Komplexen **13** bzw. **14**, die in der (*Z*)-Konfiguration vorliegen (Schema 1).



Schema 1. **4**, **13**, **16**, **18**: R = Ph; **5**, **14**, **17**, **19**: R = *t*Bu; **12**, **15**: R = CO_2Me . L = $\text{P}t\text{Pr}_3$.

Vermutlich wird CO zuerst an das Rhodiumatom addiert, dadurch eine fünffach koordinierte Zwischenstufe gebildet, die sich dann durch Wanderung des Alkynylliganden an das α -C-Atom der Vinylideneinheit stabilisiert. Sterische Einflüsse dürften erklären, warum der Angriff der Alkynylgruppe ausschließlich an der dem Rest R (Ph, *t*Bu) abgewandten Seite des Moleküls erfolgt. Beim Bestrahlen einer Lösung von **13** bzw. **14** in Benzol findet eine Isomerisierung statt, wobei die thermodynamisch stabileren (*E*)-Isomere **16** und **17** entstehen. Die schrittweise Umwandlung von **4** und **5** in **13** bzw. **14** und schließlich in **16** bzw. **17** ist insofern bemerkenswert, als Wakatsuki et al. bei der Reaktion von $[\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CH}t\text{Bu})(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{LiC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ und CO nur das (*E*)-Isomer des Eninylruthenium-Komplexes $[\text{RuCl}(\eta^1\text{-}(E)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}t\text{Bu})\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ erhielten^[2].

Die Bestätigung der Konfiguration der durch Verknüpfung von C_2 -Einheiten gebildeten Primärprodukte der Reaktion mit CO liefert die Kristallstrukturanalyse von **15**^[12]. Die für die Synthese von **15** benötigte Vorstufe **12** ist im Gegensatz zu **4** und **5** nicht direkt aus **2** und $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ erhältlich, sondern entsteht durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{P}t\text{Pr}_3)_2]$ **11**^[7] mit zwei Äquivalenten des Alkins in Gegenwart von Na_2CO_3 . Die Überführung von **12** in **15** erfolgt unter ähnlichen Bedingungen (Pentan, -40°C) wie für **13** und **14** beschrieben. Abbildung 1 zeigt, daß das Zentralatom in **15** quadratisch-planar umgeben ist und die Phosphanliganden in *trans*-Position angeordnet sind. Die Eninyl-Einheit steht senkrecht auf der Molekülebene; der Winkel zwischen den Ebenen [C2, C1, C5] und [P1, Rh, P2] beträgt $91.13 \pm 0.48^\circ$. Die Abstände Rh-C5 (2.973(4) Å), Rh-C6 (> 3.5 Å) und der Winkel C5-C6-C7 ($175.9(5)^\circ$) sowie der Abstand Rh-O2 (3.028(3) Å) sprechen eindeutig gegen eine

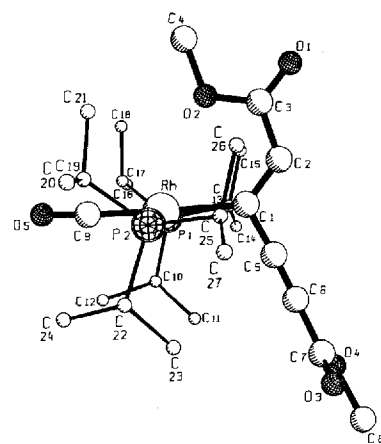


Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **8** und **13–17** (ohne ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für Phosphanliganden und Phenylgruppen).

8 : IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1850 (\text{C}\equiv\text{C}), 1585 (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.75$ [dd, $J(\text{HH}) = 12.4$, $J(\text{RhH}) = 1.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$], 6.45 [d, $J(\text{HH}) = 12.4$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.69$ (s, $=\text{CHPh}$), 119.52 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$], 91.68 [dt, $J(\text{RhC}) = 17.1$, $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CPh}$], 78.50 [d, $J(\text{RhC}) = 12.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CPh}$]; ^{31}P -NMR (36.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 31.99$ [d, $J(\text{RhP}) = 118.7$ Hz].
13 : IR (Hexan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2155 (\text{C}\equiv\text{C}), 1945 (\text{CO})$; ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.02$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.4$, $J(\text{PH}) = 2.3$ Hz, $=\text{CHPh}$]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 195.83$ [dt, $J(\text{RhC}) = 55.8$, $J(\text{PC}) = 15.5$ Hz, Rh-CO], 159.67 [dt, $J(\text{RhC}) = 28.4$, $J(\text{PC}) = 14.2$ Hz, Rh-C], 146.40 [t, $J(\text{PC}) = 4.3$ Hz, $=\text{CHPh}$], 102.57 [t, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CPh}$], 97.46 (s, $\text{C}\equiv\text{CPh}$); ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.09$ [d, $J(\text{RhP}) = 139.2$ Hz].
14 : IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2160 (\text{C}\equiv\text{C}), 1930 (\text{CO})$; ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.81$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.3$, $J(\text{PH}) = 2.2$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 1.29 , 1.28 [jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.24$ [dt, $J(\text{RhC}) = 55.6$, $J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, Rh-CO], 155.17 [t, $J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 143.22 [dt, $J(\text{RhC}) = 27.4$, $J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, Rh-C], 100.61 (s, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$), 90.17 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.3$, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$], 34.30 [dt, $J(\text{RhC}) = 0.9$, $J(\text{PC}) = 1.3$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.21 [t, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 28.84 (s, $=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.75$ [d, $J(\text{RhP}) = 143.7$ Hz].
15 : IR (Hexan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2155 (\text{C}\equiv\text{C}), 1955 (\text{CO})$; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21$ [dt, $J(\text{RhH}) = 2.6$, $J(\text{PH}) = 2.7$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 3.51 , 3.34 [jeweils s, CO_2CH_3]; ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.28$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.8$, $J(\text{PC}) = 15.6$ Hz, Rh-CO], 186.60 [dt, $J(\text{RhC}) = 27.8$, $J(\text{PC}) = 13.9$ Hz, Rh-C], 169.74 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.9$, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 155.59 (s, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 135.11 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.9$, $J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$], 100.61 (s, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 96.60 [t, $J(\text{PC}) = 1.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$], 51.46 , 50.69 [jeweils s, CO_2CH_3]; ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.10$ [d, $J(\text{RhP}) = 136.3$ Hz].
16 : IR (Hexan): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2120 (\text{C}\equiv\text{C}), 1945 (\text{CO})$; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.91$ [dt, $J(\text{RhH}) = 1.8$, $J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHPh}$]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.46$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.2$, $J(\text{PC}) = 14.8$ Hz, Rh-CO], 152.09 [dt, $J(\text{RhC}) = 26.9$, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, Rh-C], 144.44 [t, $J(\text{PH}) = 5.0$ Hz, $=\text{CHPh}$], 106.04 , 97.99 [jeweils s, $\text{C}\equiv\text{C}$]; ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.09$ [d, $J(\text{RhP}) = 140.7$ Hz].
17 : IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2175 (\text{C}\equiv\text{C}), 1930 (\text{CO})$; ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.44$ [dt, $J(\text{RhH}) = 1.9$, $J(\text{PH}) = 1.9$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 1.36 (s, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 196.36$ [dt, $J(\text{RhC}) = 56.4$, $J(\text{PC}) = 15.1$ Hz, Rh-CO], 150.65 [t, $J(\text{PC}) = 5.0$ Hz, $=\text{CHtBu}$], 145.89 [dt, $J(\text{RhC}) = 26.2$, $J(\text{PC}) = 13.9$ Hz, Rh-C], 112.28 (s, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$), 85.62 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.0$, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CtBu}$], 36.13 [dt, $J(\text{RhC}) = 1.1$ Hz, $J(\text{PC}) = 1.0$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 31.37 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 30.72 [t, $J(\text{PC}) = 1.2$ Hz, $=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$], 29.20 (s, $=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.45$ [d, $J(\text{RhP}) = 145.9$ Hz].

bindung, aus der die Dimere freigesetzt werden (spektroskopische Daten der Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefaßt). Gegenwärtig untersuchen wir, ob außer der Alkynyl-Vinyliden- auch Metall-initiierte Alkynyl-Allenyliden- sowie Vinyl-Vinyliden-Kupplungen möglich sind und ob auch hierbei zwei Reaktionswege offen stehen.

Eingegangen am 27. April 1993 [Z 6038]

- [1] a) A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, M. B. Hursthouse, L. New, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1119–1130; b) L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan, D. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 115–124; c) A. M. Echavarren, J. Lopez, A. Santos, J. Montoya, *ibid.* **1991**, *414*, 393–400; d) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobi, P. Frediani, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453–5454; e) I. P. Kovalev, K. V. Yevdakow, Y. A. Strelenko, M. G. Vinogradov, G. I. Nikishin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 139–146; f) J. Ohshita, K. Furumori, A. Matsuguchi, M. Ishikawa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3277–3280; g) B. M. Trost, C. Chan, G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486–3487.
- [2] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, H. Kuregawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604–9610.
- [3] Kristallstrukturanalyse: O. Nürnberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1993**.
- [4] a) $\Delta G_{308}^\ddagger = 40.2$ für **2**, $\Delta G_{303}^\ddagger = 39.4$ kJ mol $^{-1}$ für **3**; für Berechnungen siehe [5]; b) ähnliches Beispiel: M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 245–256.
- [5] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 306–313.

- [6] a) $\Delta G_{313}^\ddagger = 59.3$ für **2**, $\Delta G_{313}^\ddagger = 58.9$ kJ mol $^{-1}$ für **3**; für Berechnungen siehe [5]; b) ähnliches Beispiel: L. E. Craswell, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3445–3452.
- [7] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343.
- [8] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 722–726.
- [9] H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1438–1446.
- [10] Für vergleichbare Vorgänge am Iridiumzentrum siehe: a) A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 745–746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 737–738; b) *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272; c) M. D. Fryzuk, N. T. McManus, S. J. Rettig, G. S. White, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 67–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 73–75; d) M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, *11*, 2979–2990.
- [11] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [12] Daten zur Strukturbestimmung: Kristalle aus Methanol (–30 °C), vermessener Kristall $0.25 \times 0.2 \times 0.15$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 12.713(4)$, $b = 12.954(2)$, $c = 20.235(6)$ Å, $\beta = 106.95(1)^\circ$, $V = 3187$ Å 3 , $\rho_{\text{calc}} = 1.289$ g cm $^{-3}$; $T = 293$ K; max. $2\theta = 46^\circ$ [MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, Zircon-Filter (Faktor 15.41)]; 4840 gemessene Reflexe; davon 4599 unabhängig, 3205 beobachtet [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Methode, min. Transmission 96.89%), Direkte Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren, 359 Parameter (Enraf-Nonius-SDP); $R = 0.025$, $R_w = 0.027$; Reflex/Parameter-Verhältnis 8.89; Reste elektronendichte $+0.23/-0.24$ e Å $^{-3}$; Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Charakterisierung der Triene und Enine ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit Literaturdaten: (*E*)-**18** [14]; (*Z*)-**18** [14]; (*E*)-**19** [14, 15]; (*Z*)-**19** [14–16]; (*E*)-PhC \equiv CCH=CHPh [1 b]; (*Z*)-PhC \equiv CCH=CHPh [1 c]; (*E*)-tBuC \equiv CCH=CHtBu [17].
- [14] M. Tigheelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2237–2238.
- [15] a) J. Westmijze, I. Nap, J. Meijer, H. Kleijn, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 154–157; b) H. Kleijn, M. Tigheelaar, R. J. Bullee, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 329–333.
- [16] Y. Wakatsuki, M. Satoh, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1585–1588.
- [17] W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782–786.
- [18] Eine vergleichbare Neutralverbindung wurde kürzlich isoliert: T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359–1364.

Der erste trigonal-bipyramidale Cluster mit interstitieller C_2 -Hantel in $[\text{Rb}\{\text{Pr}_5(\text{C}_2)\}\text{Cl}_{10}]^{**}$

Von Gerd Meyer* und Stefan Uhrlandt

Die Strukturen der metallreichen Lanthanoidhalogenide enthalten vorwiegend oktaedrische M_6 - oder tetraedrische M_4 -Cluster, die fast ausnahmslos durch interstitielle Atome Z, d. h. auch durch M-Z-Bindungen, stabilisiert sind. Beispiele sind $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{12}]^{[1]}$, $[(\text{Gd}_2\text{N})\text{Cl}_3]^{[2]}$ und $[\text{Na}_2(\text{Pr}_4\text{O}_2)\text{Cl}_9]^{[3]}$. Man erhält diese Verbindungen durch Synproportionierung ($\text{MX}_3 + \text{M}$; X = Halogen; eventuell unter Zusatz von Alkalimetallchlorid als Flußmittel) bei hohen Temperaturen in Gegenwart des Elements Z. Ein alternativer Syntheseweg ist die metallothermische Reduktion der Trihalogenide mit Alkalimetallen ($\text{MX}_3 + \text{A} + \text{Z}$; A = Alkalimetall) $^{[4]}$, die zu ternären Halogeniden wie $[\{\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2\}\text{Br}_{18}]^{[5]}$, meist aber zu quaternären Halogeniden wie $[\text{Cs}\{\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2\}\text{I}_{18}]^{[6]}$ oder $[\text{Cs}_2\{\text{Pr}_6(\text{C}_2)\}\text{I}_{12}]^{[7]}$ führt.

[*] Prof. Dr. G. Meyer, Dipl.-Chem. S. Uhrlandt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstr. 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.