

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

<p>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].</p> <p>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].</p> <p>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].</p> <p>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].</p> <p>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].</p> <p>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].</p>
--

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) $\Delta G_{208}^\ddagger = 40.2$ 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 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.289$ 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 $[\text{Rb}\{\text{Pr}_5(\text{C}_2)\}\text{Cl}_{10}]^{**}$

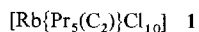
Von Gerd Meyer* und Stefan Uhrlandt

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.

Überraschenderweise erhielten wir nun erstmals in der Chemie der metallreichen Lanthanoidhalogenide einen durch eine C_2 -Hantel stabilisierten, isolierten trigonal-bipyramidalen Cluster in **1**.



In der Kristallstruktur von **1**^[8] werden die neun Kanten der trigonalen Bipyramide aus fünf Pr-Atomen, in die eine C_2 -Hantel eingelagert ist, jeweils durch ein Chloratom überbrückt. In Anlehnung an die Nomenklatur von Schäfer und Schnering^[9] sind diese Chloratome als Cl^i -Atome zu bezeichnen. Zusätzlich zu den neun Cl^i -Atomen gehören zwölf terminale Chloratome (Cl^a), von denen sich je drei an den Spitzen der Bipyramide und je zwei an den Pr-Atomen der Grundfläche befinden, zur Koordinationssphäre, so daß $[Pr_5(C_2)Cl_5^iCl_{12}^a]$ die vollständige Baugruppe beschreibt (Abb. 1).

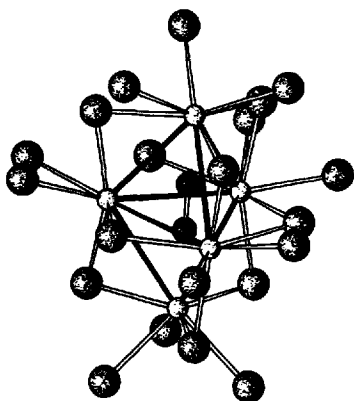


Abb. 1. Die $[Pr_5(C_2)Cl_{17}]$ -Einheit in **1**. Jede Kante der trigonalen Pr_5 -Bipyramide wird von jeweils einem Cl^i -Atom überbrückt. Zusätzlich sind an die Bipyramidenspitzen jeweils drei und an die Pr-Atome der Grundfläche jeweils zwei terminale Cl^a -Atome koordiniert. Die schwarzen Kugeln sind C-, die hell-schattierten Pr- und die dunkel schattierten Kugeln Cl -Atome.

Die Anordnung von 21 Chloratomen um eine trigonale Bipyramide erscheint zunächst sterisch recht anspruchsvoll, zumal oktaedrische M_6 -Cluster wie in $[Cs_2\{Pr_6(C_2)\}I_{12}]$ nur von maximal 18 Halogenatomen umgeben sind. Vergleicht man aber die $[M_5(C_2)X_{21}]$ -Einheit in **1** mit der (noch kleineren) tetraedrischen $[M_4O]X_{18}$ -Einheit in $[(Eu_4O)Cl_6]^{10}$, so erscheint eine Anordnung von 21 Chloratomen um einen M_5 -Cluster durchaus möglich.

Im Gegensatz zu den bislang bekannten Verknüpfungsmustern von oktaedrischen und doppeloktaedrischen Clustern sind in **1** alle Halogenatome an der Verknüpfung beteiligt. Man findet sogar erstmals Chloratome, die drei Cluster über Cl^{a-a} -Brücken miteinander vernetzen (Abb. 2): Eine trigonale Bipyramide ist mit zwölf weiteren verknüpft, von denen sechs in der gleichen Ebene und jeweils drei über bzw. unter der zentralen Bipyramide liegen. Die Verknüpfung zu den drei Bipyramiden nach oben und nach unten in Richtung [001] erfolgt über die bekannten Cl^{i-a} -Brücken, d. h. ein Chloratom gehört beim einen Cluster zur inneren, beim nächsten Cluster zur äußeren Koordinationssphäre und umgekehrt. Somit ist die Verknüpfung in Richtung [001] mit $[Pr_5(C_2)Cl_{6/2}^iCl_{6/2}^{i-a}]$ zu beschreiben. Innerhalb einer Ebene ist die zentrale Bipyramide mit sechs weiteren vernetzt. Die drei über den Kanten der Grundfläche positionierten Chloratome bilden Cl^{i-a} -Brücken, sechs terminale Chloratome drei Cl^{i-i} -Brücken und drei Cl^{a-a-a} -Brücken, so daß man innerhalb dieser Ebene zur Beschreibung $[Pr_5(C_2)Cl_{3/2}^iCl_{3/2}^{i-a}Cl_{3/2}^{a-a-a}]$ gelangt. Abb. 2 zeigt die Verknüpfung innerhalb

der hexagonalen Ebene. Faßt man die Teilverknüpfungsmuster zusammen, so ist **1** als $[Pr_5(C_2)Cl_{9/2}^{i-a}Cl_{9/2}^{i-i}Cl_{3/3}^{a-a-a}]$ zu beschreiben. Die Clusterschichten werden längs [001] mit der Abfolge ABAB gestapelt, also entsprechend einer hexagonal dichtesten Packung. Auf den Kanten der Elementarzelle befinden sich acht Rubidiumatome, je vier von ihnen auf derselben Höhe wie eine der beiden Bipyramidenspitzen, so daß sie mit den Praseodymatomen eine Schicht bilden. Die Rubidiumatome sind von einem verzerrten, dreifach überdachten trigonalen Prisma aus Chloratomen umgeben ($\bar{d}(Rb-Cl) = 337.2$ pm).

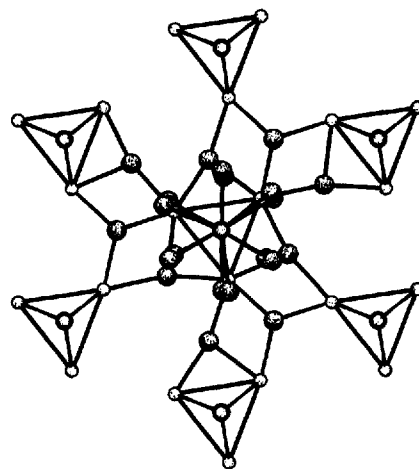


Abb. 2. Verknüpfung einer zentralen Bipyramide in **1** mit sechs weiteren in der hexagonalen Ebene. Drei Pyramiden sind mit der zentralen über Cl^{i-a} -, drei über Cl^{a-a-a} -Brücken verbunden.

Die trigonalen Bipyramiden aus fünf Pr-Atomen mit eingelagerter C_2 -Hantel sind nicht, wie man es beim Einbau von C_2 -Hanteln in M_6 -Oktaeder beobachtet, gestreckt, sondern etwas gestaucht: Die Pr-Pr-Abstände innerhalb der Grundfläche betragen 404.4, die zu den Spitzen 382.4 pm. Die Kohlenstoffatome der C_2 -Hantel sind von den Spitzen der Bipyramide 228.5 pm entfernt, wobei der C-C-Abstand mit 148.8 pm etwas größer als die C-C-Bindungen in oktaedrischen Clustern ist (143–148 pm)^[11, 12]. Tatsächlich zeigen MO-Rechnungen, daß die dem Cluster zur Verfügung stehenden Elektronen in Kohlenstoffzuständen lokalisiert sind, so daß man formal zu einer C_2^{2-} -Einheit gelangt. Vergleichbare Rechnungen an $[Gd_{10}(C_2)_2Cl_{18}]^{13} führen zu einem analogen Ergebnis.$

Die bislang einzige Verbindung mit einer trigonal-bipyramidalen M_5 -Baueinheit und eingelagerter C_2 -Hantel in der Chemie der Festkörpercluster der Übergangsmetalle einschließlich der Lanthanoide und Actinoide ist **1**. Alle bisher bekannten isolierten Praseodymcluster, $[Cs_2\{Pr_6(C_2)\}I_{12}]$ und $[Cs_4\{Pr_6(C_2)\}I_{13}]^{14}, enthalten oktaedrische M_6 -Einheiten. Trigonal-bipyramidale Cluster sind aus der Hauptgruppenchemie bekannt, beispielsweise Sn_5^{2-} oder Bi_5^{3+} , die den Zintl-Poly-Ionen zuzurechnen sind^[15]. Aus der Übergangsmetallchemie sind $[(C_4H_9)_2N]_2Mo_5Cl_{13}]^{16}$ und das erst kürzlich beschriebene $(NH_4)_6[Ta_5(NH)_4Cl_{17}]^{17}$ bekannt. Beide Verbindungen enthalten M_5 -Cluster in Form einer tetragonalen Pyramide; im letzteren Cluster überbrücken vier NH_2^- -Ionen die Ta-Atome der Grundfläche. Mit der Synthese von **1** ist es nun gelungen, in der Chemie der metallreichen Lanthanoidhalogenide Tetraedern und Oktaedern eine trigonale Bipyramide als drittes isoliertes Polyeder hinzuzufügen, das durch M-Z-Bindungen stabilisiert ist.$

Experimentelles

1 wurde durch Umsetzung von 32 mg Rb, 555 mg PrCl_3 , 211 mg Pr und 18 mg C erhalten. Die Ausgangssubstanzen wurden in einer Argon-Glove-Box in eine Niobampulle eingewogen, die anschließend in ein evakuiertes Quarzglasrohr eingeschmolzen wurde. Das Reaktionsgemenge wurde bei 950 °C aufgeschmolzen (4 h) und anschließend 50 Tage bei 800 °C im Ofen belassen. Man erhielt karminrote Kristalle von **1** in ca. 95% Ausbeute. Die verbleibenden 5% bestanden aus etwas unumgesetztem PrCl_3 , sowie aus gelben Nadeln, die als $[\text{Pr}_2\text{NCl}_3]$ [18] identifiziert werden konnten. **1** reagiert stürmisch mit Wasser unter Gasentwicklung und ist luftempfindlich.

Eingegangen am 23. April 1993 [Z 6028]

- [1] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, 80, 56.
- [2] A. Simon, U. Schwanitz-Schüller, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 705.
- [3] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] G. Meyer, T. Schleid, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 217; G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93.
- [5] H. M. Artelt, S. Uhrandt, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [6] H. M. Artelt, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1320.
- [7] H. M. Artelt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1.
- [8] Kristallstrukturdaten von $[\text{Rb}\{\text{Pr}_2(\text{C}_2)\}_2\text{Cl}_{10}]$: hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $a = 8.4499(7)$, $c = 14.976(4)$ Å, $V = 926$ Å³, $Z = 2$, gemessene Reflexe: 7438, unabhängige: 1188, Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$: 1137; anisotrope Verfeinerung bis auf die Kohlenstoffatome, die mit $U_{11} = 300$ pm² fixiert wurden; $R = 0.083$, $R_w = 0.052$; Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED-2 (MoK_α -Strahlung; $\mu = 162$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 71^\circ$); Strukturlösung mit SHELX 76 und SHELXS 86, empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76 344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400114, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [10] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 118.
- [11] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 2.
- [12] H. M. Artelt, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [13] A. Simon, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 29, 143.
- [14] H. M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, unveröffentlicht.
- [15] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [16] K. Jödden, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 570.
- [17] M. Simon, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 460.
- [18] $[\text{Pr}_2\text{NCl}_3]$ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam* (Nr. 72), $a = 13.531(1)$, $b = 6.8512(7)$, $c = 6.107(1)$ Å, $R = 0.051$, $R_w = 0.039$.

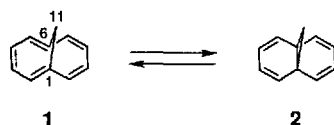
Ein neues 1,6-Methano[10]annulen-Derivat mit Bisnorcaradien-Struktur – Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen**

Von Richard Neidlein* und Ulrich Kux

Professor Werner Schroth zum 65. Geburtstag gewidmet

1,6-Methano[10]annulen **1**, vor nunmehr fast drei Jahrzehnten erstmals von Vogel und Roth^[1] synthetisiert, ist ein 10- π -Elektronen-Hückel-Aren; einige Derivate liegen in der Bisnorcaradien-Struktur **2** vor.

1 ist nach ab-initio-Rechnungen^[2] hinsichtlich der freien Energie gegenüber seinem Valenztautomer **2** nur um ca. 4.5 kcal mol⁻¹ [2a] begünstigt; dieser Wert entspricht nahezu



[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. U. Kux
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-69 120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-3430

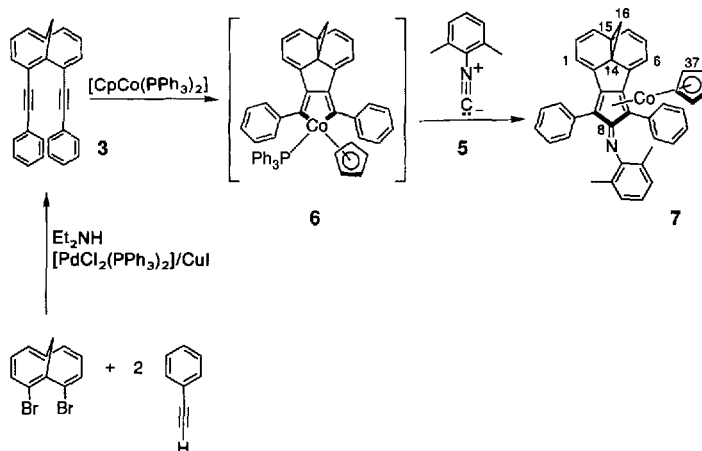
[**] Herrn Dr. W. Kramer danken wir für die Messung der NMR-Spektren.

dem der Cycloheptatrien/Norcaradien-Tautomerie^[3]. Es existieren mehrere Wege, obiges Gleichgewicht in Richtung des Valenztautomers **2** zu verschieben:

- 1) Substitution am Methylen-Kohlenstoffatom C-11 mit Acceptorgruppen wie z.B. in 1,6-Methano[10]annulen-11,11-dicarbonitril^[4].
- 2) Komplexierung, z.B. mit Cyclopentadienylcobalt^[5].
- 3) *peri*-2,10-Etheno-Verbrückung, wie z.B. in 2,10-Etheno-1,6-methano[10]annulen^[6].

Um das bislang nur wenig erforschte Reaktionsverhalten von 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten gegenüber metallorganischen Reagentien eingehend zu untersuchen, setzten wir 2,10-Bis(phenylethynyl)-1,6-methano[10]annulen **3**^[7] und das entsprechende 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin **4**^[8] mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid **5** in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen um. Aus **3** erhielten wir dabei **7**, welches bestätigt, daß eine *peri*-2,10-Etheno-Verbrückung das 1/2-Gleichgewicht zugunsten von **2** verschiebt.

Bei der Reaktion von **3** mit π -Cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphan)cobalt^[9] bei Raumtemperatur in Benzol entstand eine braunrote Verbindung, bei der es sich vermutlich um den nicht weiter charakterisierten Cobaltacyclus **6** handelt; Addition von Isocyanid **5** zum Reaktionsgemisch und Erhitzen unter Rückfluß ergaben nach Fällung mit *n*-Hexan einen dunklen Feststoff. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan wurden schwarze, glitzernde Kristalle von **7** erhalten (66% Ausbeute über beide Stufen).



Wie die NMR-Spektren zeigen, liegt **7** ausschließlich als Bisnorcaradien-Valenztautomer vor (Tabelle 1). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Protonen H-1 bis H-6 bei relativ hohem Feld (bezogen auf die von **1**); die

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **7** und **10**. RT = Raumtemperatur.

7: Schmp. 175–176 °C (aus Dichlormethan); ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 1.22$ (s, 2 H; H-16), 1.62 (s, 3 H; CH₃), 2.52 (s, 3 H; CH₃), 4.86 (s, 5 H; H-37), 6.03 (m, 2 H), 6.26 (m, 1 H), 6.37 (m, 3 H), 6.48 (m, 2 H), 6.75 (m, 1 H), 7.16 (br. s, 6 H; Ph), 7.70–8.08 (br. s, 4 H; Ph); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃, RT): $\delta = 18.8$ (q; CH₃), 19.2 (q; CH₃), 22.0 (t, $J_{C-16, H-16} = 166.0$ Hz; C-16), 45.5 (s; C-14 oder C-15), 56.4 (s; C-14 oder C-15), 83.0 (d; C-37), 88.6 (s), 114.5 (d), 120.5 (d), 121.1 (d), 126.4 (s), 126.7 (d), 126.74 (d), 126.9 (d), 127.1 (d), 127.3 (s), 127.9 (d), 129.9 (d), 135.3 (s), 138.0 (s), 146.5 (s), 148.9 (s), 173.2 (s; C-8); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1568$ cm⁻¹ (C=N).

10: Schmp. 227–228 °C; ¹H-NMR (250.13 MHz, CDCl₃, –60 °C): $\delta = 2.15$ (s, 6 H; CH₃), 6.66 (m, 3 H; H-24/25/26), 7.12 (m, 5 H), 7.46 (m, 2 H), 7.59 (m, 4 H), 7.79 (m, 2 H), 8.00 (m, 3 H); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃, –60 °C): $\delta = 19.1$ (q; CH₃), 119.7 (d), 120.0 (d), 121.8 (s), 123.3 (d), 124.8 (s), 126.5 (d), 126.6 (d), 126.8 (d), 127.0 (d), 127.6 (d), 127.9 (d), 128.1 (d), 128.4 (d), 129.9 (d), 131.2 (s), 131.4 (s), 132.8 (s), 132.9 (s), 144.0 (s), 147.7 (s), 147.8 (s), 153.1 (s), 171.2 (s; C-8); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1629$ cm⁻¹ (C=N).