

dell berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400 260, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] A. J. Canty, *Platinum Metals Rev.* **1993**, *37*, 2–7.
- [12] S. K. Talapatra, S. Chakrabarti, A. K. Mallik, B. Talapatra, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6047–6052.
- [13] R. C. Fuson, H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 895–897.
- [14] Signale im Massenspektrum des Produkts aus der Pd-katalysierten Umsetzung von C_{60} mit Iodbenzol; relevante Signale mit mehr als 720 Masseneinheiten auf das Signal $m/z = 720$ (100%) normiert; MS (70 eV): m/z (%): 797 (6), 798 (6), 874 (2.8), 875 (2.4), 952 (2.6), 1030 (1.3), 1106 (1.8), 1108 (1.6), 1184 (0.3), 1261 (0.10), 1262 (0.13), 1339 (0.05), 1340 (0.05). Die Massendifferenzen von $78 (C_6H_6)$ und 154 (zweimal C_6H_4) Einheiten belegen Phenyllierungen und nicht Anellierungen, für die Massendifferenzen von 152 Einheiten zu erwarten wären. Ein auf der Fullerenoberfläche über π -Allylkomplex bewegliches Palladiumatom ist eine Erklärungsmöglichkeit für diesen Befund.
- [15] G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9387–9388.

Bis(cyclopentadienyl)thallat(I), ein mit Stannocen isoelektronisches Anion^{**}

Von David R. Armstrong, Regine Herbst-Irmer, Annja Kuhn, David Moncrieff, Michael A. Paver, Christopher A. Russell, Dietmar Stalke*, Alexander Steiner und Dominic S. Wright*

Kürzlich konnten wir zeigen, daß durch nucleophile Addition von $[Cp_2Mg]$ und $[CpNa]$ an $[Cp_2E]$ ($Cp = C_5H_5$; $E = Sn, Pb$) eine Reihe sowohl getrennter Ionenpaare als auch Kontaktionenpaare von Tris(cyclopentadienyl)stannaten und -plumbaten zugänglich sind^[1–3]. Die schweren p-Block-Elemente verhalten sich in allen diesen Derivaten als Elektronenpaaracceptoren, anstatt über ihr freies Elektronenpaar als Donor zu fungieren. In den Bleikomplexen^[3] $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Pb}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$ und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Pb}^- \cdot \text{Mg}(\text{thf})_6^{2+}]$ [PMDETA = $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{NCH}_3$] können die $[\text{Cp}_3\text{Pb}]^-$ -Ionen als herausgelöste Fragmente der polymeren Zick-Zack-Struktur von orthorhombischem $[\text{Cp}_2\text{Pb}]_\infty$ beschrieben werden.^[4] Unter diesem Aspekt richteten wir unser Augenmerk auf Cyclopentadienylverbindungen von Elementen der Gruppe 13. Die Festkörperstrukturen von $[\text{CpIn}]$ und $[\text{CpTl}]$ sind bekannt^[5]: In den polymeren

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, A. Steiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

Dr. D. S. Wright, M. A. Paver, C. A. Russell
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/3363-62

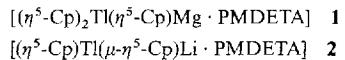
Dr. D. Moncrieff
Supercomputer Computations Research Institute B-186
Florida State University
Tallahassee, FL 32306-4052 (USA)

Dr. D. Armstrong
Department of Pure and Applied Chemistry
Thomas Graham Building
295 Cathedral Street, GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (M.A.P., C.A.R., D.S.W.), der Royal Society (D.S.W.), der Nuffield Foundation (D.S.W.), der Associated Octel Co. (M.A.P., D.S.W.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (A.S., D.S., Stipendium für Lehramtskandidaten (A.K.)), sowie dem U.S. Department of Energy (Nr. DE-FC05-85ER 2500000) (D.M.) gefördert. Wir danken SciAm für die Benutzung ihres Grafikpaketes und ihrer Software und der Firma Riedel-de Haen, Seelze, für die Überlassung der perfluorierten Polyether zur Einbettung der Kristalle für die Strukturbestimmung.

Zick-Zack-Ketten $[(\mu\text{-}\eta^3\text{-Cp})\text{E}]_\infty$, fungieren die Metallzentren als Aczeptoren zu den verbrückenden Cyclopentadienylliganden. Wir fragten uns, ob Komplexe, die $[\text{Cp}_2\text{E}]^-$ -Einheiten enthalten, über eine Addition von Cp^- an Metallocene der Gruppe 13 zugänglich sind.

Wir berichten hier über Synthesen und Strukturen des getrennten Ionenpaares **1**^[6] und des Kontaktionenpaares **2**^[6]. Beide Komplexe enthalten das gewinkelte $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ion, das isoelektronisch und isostruktuell mit dem 14-Elektronen-Komplex Stannocen ist.



Beim Rühren einer Mischung von $[\text{CpTl}]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$ im molaren Verhältnis 1:1 in THF löst sich $[\text{CpTl}]$ vollständig auf. Nach Zugabe von PMDETA (1 Moläquivalent) fällt **1** als farbloser Niederschlag aus, der aus THF umkristallisiert werden kann. Die analoge Reaktion von $[\text{CpTl}]$ mit $[\text{CpLi}]$ im molaren Verhältnis 1:2 und anschließender Zugabe von PMDETA (1 Moläquivalent) ergibt **2** (siehe auch Experimentelles).

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt eine Struktur mit getrennten Ionen (Abb. 1). Die asymmetrische Einheit besteht

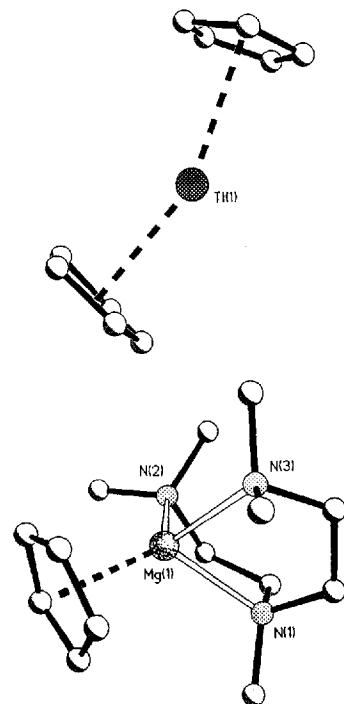


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å): Anion 1: Tl(1)-C(1) 2.86(3), Tl(1)-C(2) 2.91(3), Tl(1)-C(3) 2.99(3), Tl(1)-C(4) 3.07(4), Tl(1)-C(5) 2.85(3), Tl(1)-C(6) 3.05(3), Tl(1)-C(7) 3.04(3), Tl(1)-C(8) 2.94(3), Tl(1)-C(9) 2.93(3), Tl(1)-C(10) 2.88(3); Anion 2: Tl(2)-C(11) 3.02(3), Tl(2)-C(12) 2.94(3), Tl(2)-C(13) 2.93(3), Tl(2)-C(14) 2.98(3), Tl(2)-C(15) 3.09(3), Tl(2)-C(16) 2.93(3), Tl(2)-C(17) 2.87(3), Tl(2)-C(18) 2.92(3), Tl(2)-C(19) 3.03(3), Tl(2)-C(20) 3.03(3). Durchschnittswerte über alle Moleküle in der asymmetrischen Einheit: Tl-Cp 2.72, Mg-N 2.20, Mg-Cp 2.08, Cp-Tl-Cp 156.7°.

aus je zwei kristallographisch unabhängigen $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ - und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mg} \cdot \text{PMDETA}]^+$ -Ionen. Die Struktur von **2** im festen Zustand besteht aus zwei unabhängigen Kontaktionenpaaren (Abb. 2). Dabei koordiniert einer der an Thallium gebundenen Cp-Liganden als μ -Cp-Brücke zusätzlich an das durch eine Lewis-Base abgesättigte Li^+ -Ion (Li-Cp_2 2.25 Å, Z = Zentrum). Alle unabhängigen $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Einheiten in **1** und **2** weisen einen durchschnittlichen zentra-

len Cp-Tl-Cp-Winkel von 156.7 bzw. 153.3° auf. Diese Werte ähneln den zentralen Cp-E-Cp-Winkeln von durchschnittlich 146° für beide unabhängige Moleküle von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ im Festkörper^[10] und von ca. 135° für $[\text{Cp}_2\text{Pb}]$ in der Gasphase^[11], die isoelektronisch und isostrukturrell zu den 14-Elektronen-Thallat-Ionen in **1** und **2** sind. Der Cp-Tl-Cp-Winkel in polymerem $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]_\infty$ ist mit ca. 137° signifikant spitzer als in den $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ionen beider Komplexe^[5].

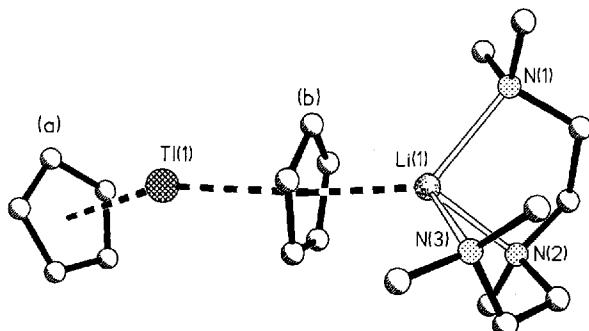


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å): Molekül 1: Tl(1)-C(11) 3.02(1), Tl(1)-C(12) 3.07(1), Tl(1)-C(13) 3.20(1), Tl(1)-C(14) 3.19(1), Tl(1)-C(15) 3.10(1), Tl(1)-C(16) 2.81(1), Tl(1)-C(17) 2.86(1), Tl(1)-C(18) 2.89(1), Tl(1)-C(19) 2.89(1), Tl(1)-C(20) 2.82(1), Li(1)-C(11) 2.69(2), Li(1)-C(12) 2.53(2), Li(1)-C(13) 2.34(2), Li(1)-C(14) 2.42(2), Li(1)-C(15) 2.63(2); Molekül 2: Tl(2)-C(21) 3.00(1), Tl(2)-C(22) 3.04(1), Tl(2)-C(23) 3.13(1), Tl(2)-C(24) 3.10(1), Tl(2)-C(25) 3.03(1), Tl(2)-C(26) 2.82(1), Tl(2)-C(27) 2.87(1), Tl(2)-C(28) 2.91(1), Tl(2)-C(29) 2.90(1), Tl(2)-C(30) 2.86(1), Li(2)-C(21) 2.68(2), Li(2)-C(22) 2.61(2), Li(2)-C(23) 2.45(2), Li(2)-C(24) 2.46(2), Li(2)-C(25) 2.59(2). Durchschnittswerte über alle Moleküle in der asymmetrischen Einheit: Tl-Cp(a)_z 2.61, Tl-Cp(b)_z 2.85, Li-Cp(b)_z 2.25, Li-N 2.23, Tl-Cp(b)_z-Li 175.7°, Cp_z-Tl-Cp_z 153.3°.

Während das Tl-Zentrum im diskreten $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ion von **1** fast äquivalent von beiden $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden mit einem durchschnittlichen Tl-Cp_z-Abstand von 2.72 Å koordiniert wird, ist in **2** der Kontakt zum terminalen $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden signifikant kürzer (Tl-Cp_z im Schnitt 2.61 Å) als zum Lithium-verbrückenden $\mu\text{-Cp}$ -Liganden (Tl-Cp_z im Schnitt 2.85 Å). In **2** konkurriert Li⁺ mit Tl um die Elektronendichte im verbrückenden Cp-Liganden. Der Cp-Ligand wird vom zentralen Tl-Atom „weggezogen“, und dadurch verstärkt sich die Wechselwirkung zum terminalen $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden. Hier nähert sich der Tl-Cp_z-Abstand dem in der Gasphase bestimmten Abstand in monomerem $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]$ (ca. 2.41 Å)^[12]. Ähnliche Metall- $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp}$ -Brücken wurden in den Komplexen $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{E}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$ (E = Sn, Pb) gefunden, deren $\mu\text{-Cp}$ -Brücken wie in **2** gewinkelt sind (Tl-Cp_z-Li im Schnitt 175.7° in **2** und ca. 172° in $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{E}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$).

Bisher ist einzige die Festkörperstruktur des monomeren Komplexes $[\text{TIC}_5(\text{CH}_2\text{Ph}_5)]$ bekannt^[13]. Alle anderen bisher strukturell charakterisierten Cp-Derivate des Thalliums haben polymere Strukturen, die mit der von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]_\infty$ verwandt sind^[5]. Darüber hinaus sind **1** und **2** neben $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]_\infty$ die einzigen röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Tl-Derivate mit unsubstituierten Cp-Liganden. Stukturell am ähnlichsten mit **1** und **2** ist der dimere, ringförmige Komplex $\{[\text{TIAu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]_2\}$, dessen lineare $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{-Au-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2]$ -Einheiten über $\eta^5\text{-Cp}$ -Kontakte an Tl^I gebunden sind (Cp_z-Tl-Cp_z ca. 135°)^[14].

Unseres Wissens ist $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mg} \cdot \text{PMDETA}]^+$ das erste Beispiel eines einkernigen kationischen Komplexfragmentes, das sich von $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$ ableitet^[15]. Interessanterweise ist dieses Kation, das zum großen Teil ionisch aufgebaut ist, formal isoelektronisch mit der 12-Elektronen-Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$.

Ab-initio-MO-Berechnungen wurden an mehreren Konformeren des diskreten $[\text{Cp}_2\text{Tl}]^-$ -Ions von **1** auf Hartree-Fock-Niveau und Niveaus, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, durchgeführt^[16, 17]. Anfangs wurden Minimum-Basisatz (MBS)-Berechnungen an unterschiedlichen Cp-Ringkonformationen vorgenommen, um die relativen Stabilitäten des „linearen“ und des „gewinkelten“ Modells abzuwägen. Die Geometrien des jeweils stabilsten Konformers, sowohl mit gewinkeltem (**I**) als auch mit linearer Struktur (C_s bzw. D_{5d} -Symmetrie) **II** wurden mit dem ECP-DZ-Basisatz (ECP = Effective Core Potential, DZ = Double Zeta) optimiert. Sie sind in Abbildung 3 der Geometrie von monomerem $[\text{CpTl}]$ **III** gegenübergestellt. Die Assoziation

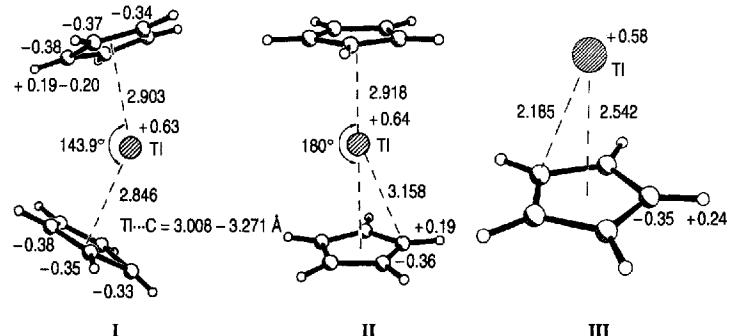


Abb. 3. Mit dem DZ-Basisatz optimierte Geometrien der gewinkelten, C_s -symmetrischen Struktur **I** und der linearen, D_{5d} -symmetrischen Struktur **II** des $[\text{Cp}_2\text{Tl}]^-$ -Ions und von monomerem $[\text{CpTl}]$ **III**.

zwischen Cp^- und $[\text{CpTl}]$ ist im Fall der stabilsten gewinkelten Anordnung **I** um 6.38 kcal energetisch günstiger als im Falle der stabilsten linearen Anordnung **II**^[17]. Obwohl die Cp-Tl-Abstände in **I** und **II** signifikant größer sind als in **III**, ist der Unterschied in den Ladungen, sowohl der Cp-Ringe als auch des Tl-Zentrums, gering. Ein Abwinkeln der linearen Struktur **II** zu **I** hat, obwohl sich die Cp-Tl-Wechselwirkungen geringfügig verstärken, nur einen marginalen Effekt auf die Ladungsverteilung im Molekül. Während jedoch die Cp-Liganden in **II** symmetrisch an Tl koordiniert sind (Cp_z-Tl 2.918 Å), steht in **I** ein Cp-Ligand näher beim Metall als der andere (Cp_z-Tl 2.846 und 2.903 Å).

Mit den DZ-Basisatz-optimierten Geometrien wurde eine Reihe von Berechnungen (unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation) sowohl am linearen als auch gewinkelten Konformer des $[\text{Cp}_2\text{Tl}]^-$ -Ions durchgeführt. Diese



Abb. 4. Eine der Flächen gleicher Elektronendichte für die mit dem DZ-Basisatz optimierte, C_s -symmetrische, gewinkelte Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Tl}]^-$.

Resultate (MP2-, MP3-, MP4-Niveau) bestätigen, daß die gewinkelte Struktur nur geringfügig stabiler ist als die lineare. So beträgt z.B. der Energieunterschied auf MP4-Niveau nur 0.82 kcal mol⁻¹^[17]. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Ergebnissen von Berechnungen am 14-Elektronen-Komplex [Cp₂Ge] und zu der allgemeinen Auffassung bezüglich [Cp₂Sn]^[18-20], wonach gewinkelte Strukturen aus elektronischen Gründen bevorzugt werden, um das freie Elektronenpaar im antibindenden a_{1g}^* -Molekülorbital als Folge der Beimischung dieses Orbitals zum p_x-Atomorbital zu stabilisieren. Kurz, die Berechnungen an [Cp₂Tl]⁻ zeigen, daß die Struktur des Thallocen-Anions äußerst flexibel ist. Orbitalbeimischungen sind ineffektiv, da das freie Elektronenpaar nahezu kugelförmig ist (Abb. 4).

Experimentelles

1: [CpTl] (0.538 g, 2.0 mmol) wurde mit [Cp₂Mg] (0.308 g, 2.0 mmol) in 10 mL THF gerührt. Es entstand eine goldbraune Lösung. Nach Zugabe von PMDETA (0.42 mL, 2.0 mmol) fiel ein rosafarbener Niederschlag aus, der sich nach anschließendem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß wieder löste. Durch langsames Abkühlen der Lösung über 12 h auf 20 °C wurden luftempfindliche hellrosa Kristalle von 1 erhalten. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkristallisieren 0.36 g (30%). Zersetzung bei 120 °C zu einem schwarzen Feststoff. - IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹ (Cp-H); ¹H-NMR (+25 °C, 400 MHz, [D₆]THF): δ = 5.66 (s, 15 H; CpH), 2.41 (s, 3 H; CH₃N), 2.34 (s, 12 H; (CH₃)₂N), 2.11 (s, 8 H; (CH₂)₂); ¹³C-NMR (+25 °C, 100.6 MHz, [D₆]THF): δ = 107.0 (C, H₅), 55.0-59.0 (CH₃N und (CH₃)₂N), 46.0-49.0 ((CH₂)₂); Korrekte C, H, N-Analyse.

2: [CpTl] (0.538 g, 2.0 mmol) wurde mit [CpLi] (0.288 g, 4.0 mmol) in 10 mL THF gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde filtriert und anschließend mit PMDETA (0.42 mL, 2.0 mmol) versetzt. Nach 2 d Lagerung bei -35 °C wurden luftempfindliche farblose Kristalle von 2 erhalten, die unterhalb von 0 °C schmelzen und nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bei tiefer Temperatur charakterisiert werden konnten [7].

Eingegangen am 11. Juni 1993 [Z 6134]

- [1] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265-1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226-1227.
- [2] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1465-1466.
- [3] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [4] C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croato, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1966**, *21*, 823-826.
- [5] C. Panattoni, E. Frasson, F. Menegus, *Nature* **1963**, *199*, 1087-1089.
- [6] Kristallographische Daten für 1: C₂₄H₃₈N₃MgTl, $M = 597.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.129(3)$, $b = 15.483(4)$, $c = 21.090(4)$ Å, $\beta = 90.02(3)^\circ$, $V = 4940$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.606$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = -120$ °C, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 6.578$ mm⁻¹. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [7] mit den Abmessungen 0.2 × 0.2 × 0.2 mm im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ gesammelt. Von 13787 gesammelten Reflexen sind 6434 unabhängig. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-90) [8] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert [9]. Die R-Werte sind $R1 (F > 4\sigma(F)) = 0.083$ und $wR2 = 0.193$ (alle Daten) [$R1 = \sum |F_o - F_c|/|F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$]. Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen 4.152 und -2.218 eÅ⁻³. Die Struktur wurde erfolgreich als Zwillling verfeinert. Der monokline Winkel nahe bei 90° täuscht orthorhombische Symmetrie vor. Der Zwillingsfaktor B verfeinerte zu 0.488(4) (C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146-2152). - Kristallographische Daten für 2: C₁₉H₃₃LiN₃Tl, $M = 514.8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.390(3)$, $b = 25.604(6)$, $c = 13.390(3)$ Å, $\beta = 112.39(3)^\circ$, $V = 4245$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.611$ Mg m⁻³, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = -120$ °C, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 7.615$ mm⁻¹. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [7] mit den Abmessungen 0.2 × 0.1 × 0.1 mm im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ gesammelt. Von 17661 gesammelten Reflexen sind 5644 unabhängig. Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst (SHELXS-90) [8] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert [9]. Die R-Werte sind $R1 (F > 4\sigma(F)) = 0.043$ und $wR2 = 0.112$ (alle Daten) [$R1 = \sum |F_o - F_c|/|F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$]. Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen 2.117 und -1.887 eÅ⁻³. Die Struktur wurde erfolgreich als Zwillling verfeinert. Da die Gitterkonstanten a und c gleich sind, wird orthorhombische Symmetrie vorgetäuscht. Der Zwillingsfaktor B verfeinerte zu

0.474(1) (C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146-2152). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [7] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467-473.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen, 1992.
- [10] a) Erste Synthese: E. O. Fischer, H. Grüber, *Z. Naturforsch. B*, **1956**, *11*, 1182; b) Strukturanalyse: J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925-927.
- [11] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97-104.
- [12] J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature* **1959**, *183*, 1182.
- [13] H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7-13.
- [14] G. K. Anderson, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 129-135.
- [15] W. Bünker, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1-6.
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, P. M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [17] Berechnete Daten für [Cp₂Tl]⁻: Ein ECP-Basisatz wurde in allen Berechnungen auf Tl angewendet (P. J. Hay, W. R. Wadte, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 284 und 299). Absolute Energien in atomaren Einheiten und relative Einheiten in Klammern [kcal mol⁻¹]: MBS, gewinkelt, C_{2v} (α), („Spitze-an-Spitze“-Cp-Anordnung): $E = -429.834961$ (0.25); gewinkelt, C , (Modell I): $E = -429.835351$ (0.0); gewinkelt, C_{2v} (β), („Absatz-an-Absatz“-„heel to heel“)-Cp-Anordnung): $E = -429.835305$ (0.0); linear, D_{3h} : $E = -429.827620$ (4.85); linear, D_{3d} (Modell II): $E = -429.827622$ (4.85). DZ-Modell II: $E = -434.530730$ (0.70); Modell I: $E = -434.531859$ (0.0); CpTl: $E = -242.341708$, Cp⁺: $E = -192.145581$, MP2, Modell II: $E = -435.483388$ (0.73), Modell I: $E = -435.484498$ (0.0); MP3, Modell II: $E = -435.532835$ (0.37); Modell I: $E = -435.533421$ (0.0); MP4, Modell II: $E = -435.5881261$ (0.82); Modell I: $E = -435.589443$ (0.0).
- [18] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1988; *Organometallics*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 134.
- [19] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217-285.
- [20] J. Almlöf, L. Fernholz, K. Faegri, Jr., A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taugløl, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, *37*, 131-140.

Ein neuartiger Komplex mit wannenförmiger, synfacial gebundener η^3 : η^3 -Benzolbrücke sowie die erste μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -Arentrirhodium-Verbindung **

Von Jörn Müller*, Petra Escarpa Gaede und Ke Qiao

Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Zahl molekularer Komplexe, in denen ein Aren an mehrere Metallatome π -gebunden vorliegt, hat in letzter Zeit stark zugenommen^[1]. Allerdings blieben die strukturell vielfältigen Beispiele, insbesondere solche mit synfacialer Anordnung der Metallatome, vorerst auf wenige Übergangsmetalle beschränkt. Im Falle von Rhodium wurde ein derartiger Koordinationstyp bisher lediglich bei der Chemisorption von Benzol, z.B. auf einer (111)-Metalloberfläche, beobachtet^[2]. Uns gelang nun erstmals die Synthese und röntgenographische Charakterisierung molekularer, mehrkerniger Rhodiumkomplexe mit Benzolbrücken und zugleich die Realisierung einer neuartigen Koordinationsweise von Arenen.

Im Gegensatz zur entsprechenden Cobaltverbindung ist Cyclopentadienylbis(ethen)rhodium **1** thermisch recht sta-

[*] Prof. Dr. J. Müller, Dr. P. Escarpa Gaede, Dipl.-Chem. K. Qiao
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-22168

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