

Tabelle 1. Enantioselektive Bis-Methoxycarbonylierung von Styrol mit dem Katalysatorsystem $[Pd(acac)_2]/L-L/2p-CH_3C_6H_4SO_3H$ [a].

L-L	Umsatz	MP [b]	MC [c]	DMPS	andere	ee DMPS [f]
	[%]	[%]	[%]	[d]	[e]	[%] (abs. Konf.)
(R)-1	51	2	6	37	55	82 (R)
(S)-2	48	3	8	40	49	93 (S)
(S)-3	36	4	6	58	32	90 (S)

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. [b] 2-Phenylpropansäuremethylester und 3-Phenylpropansäuremethylester. [c] Zimtsäuremethylester. [d] Phenylbernsteinsäuredimethylester. [e] Oligomere. [f] Enantiomerenüberschuss durch Gaschromatographie bestimmt (siehe Experimentelles).

Hydroalkoxycarbonylierung als auch für die Bis-Methoxycarbonylierung.

Die Chemoselektivität der Reaktion in Richtung auf die Dicarbonylierung kann durch den Einsatz von $[Pd(S)\text{-bi-phemp-OMe})(OSO_2CF_3)_2 \cdot 2H_2O]$ als Katalysatorvorstufe verbessert werden. Variation der im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen (Styrol/Pd 1000:1 und Styrol/Benzochinon 1:1 in 20 mL $CH_3OH^{[15]}$) liefert den Phenylbernsteinsäureester mit 92% ee (69% Umsatz, 78% Chemoselektivität). Die Chemoselektivität ist sogar noch höher, wenn man bedenkt, daß auch 2-Phenylbernsteinsäuremethyl (*p*-hydroxyphenyl)ester als Nebenprodukt entstanden ist. Herabsetzen des Kohlenmonoxid-Drucks auf 50 bar führt zu ähnlichen Selektivitäten (83% Chemoselektivität, 91% ee) bei 85% Umsatz. Unter diesen Bedingungen scheint Zimtsäuremethylester das überwiegende Nebenprodukt zu sein. Die Tatsache, daß von zwei möglichen α,β -ungesättigten Estern nur der Zimtsäureester gebildet wird, läßt vermuten, daß ein β -Alkoxy carbonylalkyl-Palladiumkomplex die gemeinsame Zwischenstufe sowohl bei der Bildung des α,β -ungesättigten Esters als auch bei der Bildung des Diesters ist^[11]. Kontrollexperimente zeigten, daß die Bernsteinsäureester nicht über die ungesättigten Ester gebildet werden^[8e].

Die Entwicklung von Katalysatoren, die eine vollständige Regioselektivität verbunden mit hoher enantiofacialer Selektion bei der Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid^[6f-h] bewirken, zeigt Möglichkeiten auf, hohe Enantioselektivitäten auch in der Synthese von Bernsteinsäurederivaten ohne Arylsubstituenten zu erreichen.

Experimentelles

0.14 mmol der Katalysatorvorstufe, 18 mmol Benzochinon und 36 mmol Styrol in 15 mL Methanol wurden unter Stickstoff in einen 250-mL-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Glaseinsatz gegeben und unter einem CO-Druck von 350 bar 20 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend ließ man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen und ließ das Restgas ab. Direkt im Anschluß daran wurde eine quantitative gaschromatographische Analyse an Hewlett-Packard-HP1 (50 m) und Macherey-Nagel-OV1-Säulen (10 m) mit Acetophenon als internem Standard durchgeführt. Das Methanol wurde dann im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand in ca. 50 mL Toluol aufgenommen, wobei der Großteil an Hydrochinon ausfiel. Das Filtrat wurde erneut eingedampft, der Rückstand über eine Kugelrohr-Destillationsapparatur fraktioniert und jede Fraktion säulenchromatographisch an Kieselgel (70–230 mesh) gereinigt (Laufmittel: Hexan/Ether 3:1). Die Produkte wurden NMR-spektroskopisch und durch GC-MS-Kopplung charakterisiert [10]. Der Enantiomerenüberschuss wurde gaschromatographisch mit Cyclodextrin als stationärer Phase bestimmt (Macherey-Nagel-Lipodex-E-Säule (50 m)).

Eingegangen am 10. Juli 1993 [Z 6203]

- [1] a) D. M. Fenton, P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2034–2035; b) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2712–2716; c) S. Toda, M. Miyamoto, H. Kinoshita, K. Inoinata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *64*, 3600–3606; d) Übersicht: T. Tsuji, *Synthesis* **1990**, 739–749.
 [2] a) D. E. James, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1810–1823; b) D. E. James, L. F. Hines, J. K. Stille, *ibid.* **1976**, *98*, 1806–1809; c) J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3474–3482.

[3] P. Bréchot, Y. Chauvin, D. Commereuc, L. Saussine, *Organometallics* **1990**, *9*, 26–30.

[4] E. Drent (Shell), EP-B 231044, **1986**; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 166984.

[5] G. E. Morris, D. Oakley, D. A. Pippard, D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 410–411.

[6] a) A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520–3522; b) T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics* **1984**, *3*, 866–870; c) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235–251; d) P. Corradini, C. De Rosa, A. Panunzi, G. Petracci, P. Pino, *Chimia* **1990**, *44*, 52–54; e) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petracci, U. W. Suter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 992–994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 989–991; f) A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *ibid.* **1992**, *104*, 306–307 bzw. **1992**, *31*, 303–305; g) M. Barsacchi, A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3604–3606; h) A. Batistini, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1766–1769; i) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894–5895; j) J. C. W. Chien, A. X. Zhao, F. Xu, *Polym. Bull. (Berlin)* **1992**, *28*, 315–318.

[7] a) C. Pisano, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 421–423; b) V. N. Zudin, G. N. Il'Inich, V. A. Likhobov, Y. I. Yermakov, *ibid.* **1992**, 545–546; c) C. Pisano, Dissertation Nr. 10067, ETH Zürich, **1993**; d) C. Pisano, A. Mezzetti, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 20–22.

[8] a) F. J. Waller, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1982**, *27*, 611–613; b) G. Cometti, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C31–C32; c) S. C. A. Nefkens, Dissertation Nr. 9939, ETH Zürich, **1992**.

[9] a) J. J. Mrowca (Dupont), US-B 3876672, **1972**; *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 30432; vgl. auch BE-B 825835, **1975**; b) E. Drent (Shell), EP-B 220767, **1986**; *Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 39199.

[10] C. Pisano, S. C. A. Nefkens, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1975–1978.

[11] Für die Bildung der gesättigten Monoester ist die Gegenwart eines Oxidationsmittels nicht erforderlich. Ein Katalysecyclus, der mit einer Hydrido-palladium- oder Alkoxy carbonyl-palladium-Zwischenstufe beginnt, könnte zur Bildung dieser Produkte führen. Die α,β -ungesättigten Ester und Diester können nur ausgehend von einer Alkoxy carbonyl-palladium-Zwischenstufe gebildet werden: D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 428–434.

[12] Optisch aktive Bernsteinsäurederivate: a) H. Jendralla, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3671–3672; b) J. J. Talley (Monsanto), US-B 4939288, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 211382. Zu möglichen Anwendungen optisch aktiver Phenylbernsteinsäure siehe: A. Kleemann, J. Engel, *Pharmazeutische Wirkstoffe*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 718.

[13] 1H -NMR-spektroskopisch mit $[Eu(hfc)_3]$ als chiralem Shift-Reagens bestimmt.

[14] A. Batistini, ETH Zürich, unveröffentlichte Ergebnisse.

[15] Für die ausschließliche Bildung des Bernsteinsäureesters ist theoretisch ein 1:1-Verhältnis von Oxidationsmittel zu Olefin erforderlich. Um am Ende der Reaktion einen großen Überschuß an unreaktiertem Benzochinon zu vermeiden, wurde bei den ersten Umsetzungen, die nur wenig selektiv zu Bernsteinsäureestern führten, Styrol und Benzochinon im Molverhältnis 2:1 eingesetzt.

Neuartige Öffnung von P_4S_3 -Käfigen durch ein Organometall-Radikal: Synthese und Struktur von $[Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4S_3)]^{**}$

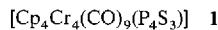
Von Lai Yoong Goh*, Wei Chen und Richard C. S. Wong

Das Organometall-Radikal $[CpCr(CO)_3]$ induziert die Abspaltung von E_2 - und E_3 -Einheiten ($E = P, As$) aus P_4 - und As_4 , die als μ,η^2 - bzw. η^3 -koordinierende Liganden stabilisiert werden können^[1, 2]. Kürzlich wurde bei einer derartigen Reaktion auch der neue, ungewöhnliche Komplex $\{[CpCr(CO)_3]_5P_{10}\}$ erhalten, der einen aus zehn Phosphoratomen aufgebauten Liganden enthält^[3]. Wir haben nun diese Untersuchungen auch auf gemischtkomitative Käfigverbindungen wie P_4S_3 ausgeweitet. Bei der Reaktion von $\{[CpCr(CO)_3]_2\}$ mit P_4S_3 , die ohne Fragmentierung der P-S-

[*] Prof. Dr. L. Y. Goh, Dr. W. Chen, R. C. S. Wong
Department of Chemistry, University of Malaya
59100 Kuala Lumpur (Malaysia)
Telefax: Int. + 603/75-73661

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Malaya und dem malaysischen IRPA-Programm (IRPA = Intensification of Research in Priority Areas) gefördert (Förder-Nr. 04-07-04-211).

Käfigstruktur verlief, erhielten wir die Titelverbindung **1**, einen neuartigen Polyphosphidsulfid-Komplex.



P_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) ist als Ligand in Übergangsmetallkomplexen in vielen Fällen als intakter P_4X_3 -Käfig über das apikale Phosphoratom an das Metallzentrum gebunden (Abb. 1). Als Beispiele hierfür dienen die Verbindungen

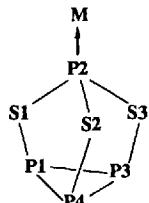


Abb. 1. Koordination von P_4S_3 an Metallkomplexfragmente M .

cis- $[(\text{P}_4\text{S}_3)_2\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und *cis*- $[(\text{P}_4\text{S}_3)_3\text{M}'(\text{CO})_3]$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}$)^[4], $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{P}_4\text{S}_3)]$ ^[5] sowie $[(\text{np}_3)\text{Ni}(\text{P}_4\text{X}_3)]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{np}_3 = [\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$)^[6]. Bei Anwesenheit des Chelatliganden triphos (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) trat bei der Reaktion von P_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[7, 8] und $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$)^[9] hingegen Fragmentierung des P_4X_3 -Käfigs auf, und die Komplexe $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_2\text{X})]\text{BF}_4$ und $[(\text{triphos})\text{Rh}(\text{P}_3\text{X}_3)]$ konnten isoliert werden.

Bei der Umsetzung von P_4S_3 mit dem Zweikernkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2](\text{Mo} \equiv \text{Mo})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) wurde P_4S_3 ebenfalls fragmentiert, und man erhielt ein Gemisch aus $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$, $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$, $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3]$ und $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$ ^[10].

Die Reaktion von P_4S_3 mit den quadratisch-planaren d^8 -Metallkomplexen $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (Vaskas Komplex) oder $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ lieferte unter Spaltung einer P-P-Bindung im basalen P_3 -Dreieck des Käfigs den verbrückten zweikernigen Iridiumkomplex $[(\text{Ir}(\mu\text{-P}_4\text{S}_3)(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{CO}))_2]$ ^[11] bzw. den dreikernigen Platinkomplex $[(\text{Pt}(\mu\text{-P}_4\text{S}_3)(\text{PPh}_3))_3]$ ^[12].

Wir setzten nun $[(\text{CpCr}(\text{CO})_3)_2]$ mit P_4S_3 im Molverhältnis 1:1 in Toluol bei Raumtemperatur 13 Tage lang um. Aus dem Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch (Silicagel, Laufmittel Toluol/Hexan, 7:3) isoliert: **1** (66%) sowie $[(\text{CpCr}(\text{CO})_2)_2\text{S}]$ (8%; Ausbeuten basierend auf eingesetztem $[(\text{CpCr}(\text{CO})_3)_2]$) zusammen mit nicht umgesetztem P_4S_3 (38%) und ein noch nicht identifizierter, gelber Komplex. Die Titelverbindung **1** fiel als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff an, der durch eine Elementaranalyse sowie spektroskopisch^[13] charakterisiert wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2)^[14] geeignete Kristallplättchen von **1** wurden durch langsames Kristallisieren aus einer $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung bei -30°C erhalten.

Anhand von Abbildung 2 lässt sich nachvollziehen, wie die Spaltung der Bindungen P2-S1, P4-S2 und P3-P4 und eine damit einhergehende Bindungsbildung zwischen P2 und P4 den P_4S -Fünfring mit zwei externen Schwefelatomen als Substituenten (S1 an P1 und S2 an P2) ergibt, der in der Struktur von **1** gefunden wird. Zusammen mit Cr4 bildet dieser Fünfring einen Bicyclus vom [2.1.1]-Typ mit P3 und P4 als Brückenkopfatome. Insgesamt verbindet der P_4S -Fünfring vier $[\text{CpCr}(\text{CO})_n]$ -Fragmente ($n = 2$ oder 3) über seine vier Phosphoratome. Das verbleibende Schwefelatom des Fünfrings ist nicht an ein Metallzentrum koordiniert. Mit Ausnahme von Cr3 sind alle Cr-Atome an jeweils zwei Atome des P_4S_3 -Liganden gebunden. P3 ist das einzige P-Atom, das zwei Cr-Atome (Cr3 und Cr4) miteinander ver-

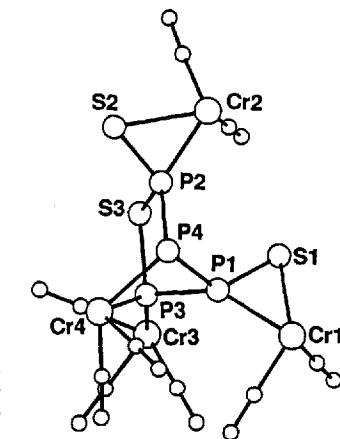


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Cp-Ringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

brückt, wobei die Bindung zwischen P3 und Cr4 0.084 Å kürzer ist als die Bindung zwischen P3 und Cr3. Cr1 und Cr2 haben ähnliche Koordinationssphären mit jeweils einem pseudo- η^2 -PS-Liganden. Eine η^2 -PS-Koordination wurde bereits im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt von $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$ gefunden^[10]. Die Umgebung jedes der fünfach koordinierten Chromatome hat die Geometrie eines vierbeinigen Klavierstuhls.

Die P-P-Bindungslängen in **1** mit einem gemittelten Wert von 2.201 Å sind deutlich kürzer als im intakten P_4S_3 -Käfig (gemittelt: 2.235 Å^[15]) und ähneln den P-P-Bindungslängen (2.210 Å) von P_4 -Tetraedern in der Gasphase^[16]. Die P-S-Abstände in **1** mit einem mittleren Wert von 2.0067 Å sind ebenfalls kürzer als im intakten P_4S_3 -Käfig (gemittelt: 2.090 Å^[15]). Die Cr-P-Abstände in den Cr-P-S-Ringen sind im Falle von Cr1 und Cr2 mit 2.282 Å erheblich kürzer als die restlichen Cr-P-Abstände, die mit durchschnittlich 2.440 Å in einem Bereich liegen, der auch in anderen CpCr-Komplexen mit P-Liganden gefunden wird^[1, 3]. Die Cr-S-Abstände in **1** sind mit 2.486 Å und 2.517 Å größer als diejenigen in Cr-Komplexen mit $\mu\text{-}\eta^2\text{-S}_2$ - und $\mu\text{-}\eta^1\text{,}\eta^2\text{-S}_2$ -Liganden (2.348–2.466 Å^[17]).

Die hier beschriebene Reaktion ist das erste Beispiel für eine Übergangsmetallkomplex-induzierte Isomerisierung des P_4S_3 -Käfigs, die ohne Fragmentierung verläuft. Eine geringfügige Umordnung einer Käfigverbindung wurde bei der Insertion einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit in das zu P_4S_3 isostrukturelle, homopolyatomige Zintl-Anion As_7^{3-} beobachtet^[18]. Ein kürzlich beschriebenes Beispiel dieses Reaktionstyps ist die Insertion von drei $\text{Ni}(\text{CO})$ -Einheiten in das Sb_7^{3-} -Ion^[19]. Die hier beschriebene Öffnung und Umordnung des neutralen P_4S_3 -Käfigs ist jedoch die erste Reaktion dieser Art. Wir führen den ungewöhnlichen Reaktionsverlauf auf die hohe Reaktivität des 17-Elektronen-Komplexfragments $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]$ zurück, die schon bei der Bildung des Polyphosphido-Chromclusters $[(\text{CpCr}(\text{CO})_2)_5\text{P}_{10}]$ eine entscheidende Rolle spielte^[3].

Eingegangen am 24. Juni 1993 [Z 6163]

- [1] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951.
- [2] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, T. C. W. Mak, W.-H. Yip, *Organometallics* **1991**, 10, 875.
- [3] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1484; *Organometallics* **1993**, 12, 888.
- [4] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1969**, 536.
- [5] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 132.
- [6] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2196; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 373.
- [7] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 894; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 359.
- [8] M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2230.

- [9] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 903.
- [10] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 339.
- [11] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 790.
- [12] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 291.
- [13] Zufriedenstellende Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): Das Spektrum weist auf das Vorliegen einer Mischung von zwei Isomeren A und B im Molverhältnis 2:1 hin. Isomer A: $\delta(\text{Cp}) = 4.58(\text{s}), 4.61(\text{s}), 4.76(\text{s}), 4.77(\text{d}, J = 1.5 \text{ Hz})$; Isomer B: $\delta(\text{Cp}) = 4.61(\text{s}), 4.70(\text{s}), 4.79(\text{d}, J = 1.5 \text{ Hz}), 4.86(\text{s})$. Eine dynamische $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung in $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$ zeigt, daß Isomer A bei Temperaturen unter -30 °C mengenmäßig weit überwiegt und daß *cis* schneller Austausch der vier Cp-Ringe bei $T = 90^\circ\text{C}$ zum Singulett bei $\delta = 4.77$ führt. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{Cp}) = 91.71, 92.07, 92.72, 93.15$. IR(Toluol) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2028\text{vs}, 1983\text{vs}, 1969\text{vs}, 1950\text{vs}, 1942\text{vs}, 1899\text{s}, 1882\text{sh s}, 1874\text{vs} (\text{CO})$.
- [14] Kristallstrukturanalyse von 1: $M_r = 1012.66$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 12.074(1)$, $b = 12.880(3)$, $c = 14.451(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.05(2)$, $\beta = 73.21(1)$, $\gamma = 78.67(1)^\circ$, $V = 2042.5(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.646 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1020$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 13.65 \text{ cm}^{-1}$, $T = 27^\circ\text{C}$, Kristallgröße: $0.1 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$. 6208 Reflexe wurden an einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer ($\omega/2\theta$ -Scan) gesammelt, davon wurden 3221 ($I > 3\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet. Der für die Strukturanalyse verwendete Kristall wurde zum Schutz gegen oxidative Zersetzung an der Luft mit einem Epoxidharz überzogen. 25 starke Reflexe wurden zur Bestimmung der Elementarzellenparameter verwendet. Die gemessenen Intensitäten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor und hinsichtlich Zerfall und Absorption korrigiert [20]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in Abständen von 0.95 Å von den Kohlenstoffatomen positioniert (reitend mit $B = 1.3$). Die Elementarzelle enthält ein fehlgeordnetes THF-Molekül auf einer allgemeinen Lage. Die Positionsparameter des THF-Rings wurden festgehalten und die Auslenkungsparameter als Kohlenstoffatome verfeinert. Restsignale in der endgültigen Differenz-Fourier-Karte sind auf Peaks um das THF-Molekül zurückzuführen. Zur Berechnung wurde das Programmpaket MolEN [21] auf einem DEC-Micro-VAX-II-Computer eingesetzt. Atomstreu faktoren und anomale Dispersionskorrekturen wurden berücksichtigt [22]. $R = 0.048$, $R_w = 0.057$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Y. C. Leung, J. Waser, S. Van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, F. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 574.
- [16] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 699.
- [17] L. Y. Goh, T. W. Hambley, G. B. Robertson, *Organometallics* **1987**, 6, 1051.
- [18] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1032.
- [19] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5837.
- [20] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351.
- [21] MolEN, an Interactive Structure Solution Procedure, Delft Instruments, Delft, 1990.
- [22] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch, Birmingham, 1974, Tabellen 2.2 B, 2.3.1 (derzeit erhältlich bei Kluwer, Dordrecht).

$[(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{Tl} = \text{Cr}(\text{CO})_5]^-$, der erste Komplex mit linear zweifach koordiniertem Thallium **

Von Berthold Schiemenz und Gottfried Huttner *

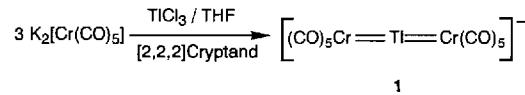
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Verbindungen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{Ge} = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)^[1] und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn} = \text{Pb} = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ^[2] haben als Cumulenanaloga^[3] mit linear koordiniertem Germanium bzw. Blei besonderes Interesse gefunden^[4]. In die-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. B. Schiemenz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 62 21/564197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

sen Komplexen sind alle vier Elektronen der Brückenatome Ge^0 bzw. Pb^0 in die Bindung zu den 16-Elektronenkomplexfragmenten $\text{L}_n\text{M} [\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ bzw. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ einbezogen. Die unterkoordinierten Brückenbausteine werden durch die Rückbindung aus Donororbitalen der Metallkomplexfragmente abgesättigt. Die kurzen $\text{Ge} = \text{Mn}$ - bzw. $\text{Pb} = \text{Mn}$ -Bindungen und die lineare Koordination der Hauptgruppenelemente in diesen Verbindungen entsprechen diesem Bild, das sich auf andere 4-Elektronenbausteine übertragen lassen sollte. Für $\text{As}^{1[5]}$ und $\text{Sb}^{1[6]}$ ist diese Erwartung strukturanalytisch bestätigt. Ein Zugang zu isoelektronischen Komplexen mit $\text{Tl}^{1[7]}$ als 4-Elektronenbaustein aus der 13. Gruppe konnte nun erarbeitet werden.



TiCl_3 reagiert mit $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{[8]}$ im Molverhältnis 1:3 zum anionischen Trimetallacumulen 1. Nach Zugabe von [2,2,2]Cryptand^[9] wird $[\text{K}^+ \cdot \text{[2,2,2]Cryptand}] \cdot \mathbf{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ als kristallines Salz erhalten. Dessen Röntgenstrukturanalyse^[10] zeigt, daß das Tl-Zentrum in 1 (Abb. 1) zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten linear verbrückt^[11].

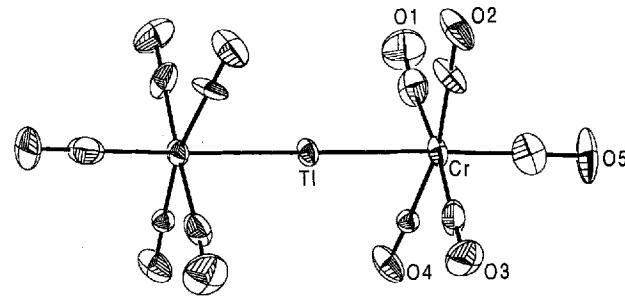


Abb. 1. Struktur des Anions $[(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{Tl} = \text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ im Kristall. Einander geometrisch entsprechende Daten für die kristallographisch unabhängigen Hälften der beiden C_2 -symmetrischen Anionen 1 im Kristall von $[\text{K}^+ \cdot \text{[2,2,2]Cryptand}] \cdot \mathbf{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ sind, jeweils durch einen Schrägstrich getrennt, nebeneinander angegeben: Cr-Tl 264.9(3)/262.9(4) pm; Cr-Tl-Cr' 180.0(2)/177.0(1)°.

Im Kristall von $[\text{K}^+ \cdot \text{[2,2,2]Cryptand}] \cdot \mathbf{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ liegen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Anionen 1 mit jeweils kristallographisch bedingter C_2 -Symmetrie vor. Da die äquatorialen Carbonylgruppen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen annähernd auf Deckung stehen, ist die effektive Symmetrie von 1 nahezu D_{4h} . Die Tl-Zentren sind jeweils nur an die Cr-Atome gebunden; alle Kontakte der Tl-Zentren zu den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen des im Kristall benachbarten Komplex-Ions sind länger als 310 pm^[11]. Der Tl-Cr-Abstand in 1 (264 pm, Abb. 1) ist dabei sehr viel kürzer als in 2^[12] (287 pm); diesen Wert kann man am ehesten als ein Maß für eine Tl-Cr-Einfachbindung ansehen. Diese Beobachtung stützt die Einordnung von 1 in die isoelektronische Reihe der „Cumulen“-Komplexe $[\text{L}_n\text{M} = \text{E} = \text{ML}_n]^m$ ($\text{E} = \text{Ge, Pb}; m = 0^{[1, 2]}$; $\text{E} = \text{As, Sb}; m = 1 +^{[5, 6]}$). Einen ähnlich kurzen Tl-Cr-Abstand wie in 1 findet man nur in 3^[13] (269 pm), welches der isoelektronischen Reihe der „Iniden“-Komplexe^[14] $[\text{L}_n\text{M} \cdots \text{E}(\text{R}) \cdots \text{ML}_n]^{m-1}$ angehört^[15]. Dort, wo die Struktur der „Cumulen“-Komplexe $[\text{L}_n\text{M} = \text{E} = \text{ML}_n]^m$ und die der von ihnen abgeleiteten „Iniden“-Komplexe $[\text{L}_n\text{M} \cdots \text{E}(\text{R}) \cdots \text{ML}_n]^{m-1}$ ($\text{E} = \text{Ge}^{[1, 16]}$,