

- [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 $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ zeigt, daß Isomer A bei Temperaturen unter -30°C mengenmäßig weit überwiegt und daß ein 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) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2028\text{vs}$, 1983vs , 1969vs , 1950vs , 1942vs , 1899s , 1882s , $1874\text{vs}(\text{CO})$.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**: $M_r = 1012.66$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.074(1)$, $b = 12.880(3)$, $c = 14.451(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.05(2)$, $\beta = 73.21(1)$, $\gamma = 78.67(1)^\circ$. $V = 2042.5(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.646 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1020$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 13.65 \text{ cm}^{-1}$, $T = 27^\circ\text{C}$, Kristallgröße: $0.1 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$. 6208 Reflexe wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-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 \AA 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, E. 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).

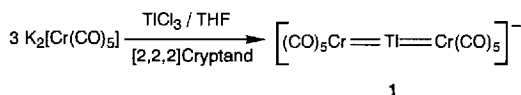
$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Tl}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$, der erste Komplex mit linear zweifach koordiniertem Thallium**

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-

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 $\text{As}^{[15]}$ und $\text{Sb}^{[16]}$ ist diese Erwartung strukturanalytisch bestätigt. Ein Zugang zu isoelektronischen Komplexen mit $\text{Tl}^{-[17]}$ als 4-Elektronenbaustein aus der 13. Gruppe konnte nun erarbeitet werden.



TiCl_3 reagiert mit $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[18] im Molverhältnis 1:3 zum anionischen Trimetallacumulen **1**. Nach Zugabe von $[\text{2,2,2}]\text{Cryptand}$ ^[9] wird $[\text{K}^+[\text{2,2,2}]\text{Cryptand}] \cdot \text{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ 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].

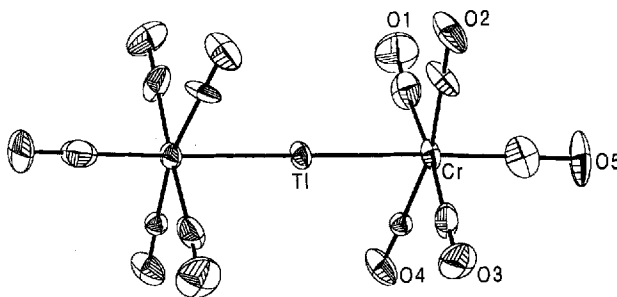


Abb. 1. Struktur des Anions $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Tl}=\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ **1** im Kristall. Einander geometrisch entsprechende Daten für die kristallographisch unabhängigen Hälften der beiden C_2 -symmetrischen Anionen **1** im Kristall von $[\text{K}^+[\text{2,2,2}]\text{Cryptand}] \cdot \text{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ 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 $[\text{K}^+[\text{2,2,2}]\text{Cryptand}] \cdot \text{1} \cdot 0.6 \text{ THF}$ 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 $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}=\text{ML}_n]^m$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Pb}$: $m = 0^{[1,2]}$; $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$: $m = 1 + ^{[5,6]}$). 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 $[\text{L}_n\text{M}\cdots\text{E}(\text{R})\cdots\text{ML}_n]^{m-1}$ ($\text{E} = \text{Ge}^{[1,16]}$,

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. B. Schiemenz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 62 21/564 197

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

