

- [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 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) $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2028\text{vs}, 1983\text{vs}, 1969\text{vs}, 1950\text{vs}, 1942\text{vs}, 1899\text{vs}, 1882\text{sh s}, 1874\text{vs} (\text{CO})$.
- [14] Kristallstrukturanalyse von 1: $M_r = 1012.66$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.074(1)$, $b = 12.880(3)$, $c = 14.451(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.05(2)$, $\beta = 73.21(1)$, $\gamma = 78.67(1)^\circ$, $V = 2042.5(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.646 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1020$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 13.65 \text{ cm}^{-1}$, $T = 27^\circ\text{C}$, 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 *

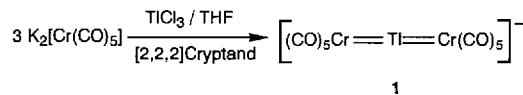
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

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 Ge⁰ bzw. Pb⁰ 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 Metallkomplexe abgesättigt. Die kurzen Ge=Mn- bzw. Pb=Mn-Bindungen und die lineare Koordination der Hauptgruppenelemente in diesen Verbindungen entsprechen diesem Bild, das sich auf andere 4-Elektronenbausteine übertragen lassen sollte. Für As^[5] und Sb^[6] ist diese Erwartung strukturanalytisch bestätigt. Ein Zugang zu isoelektronischen Komplexen mit Tl^{-1[7]} als 4-Elektronenbaustein aus der 13. Gruppe konnte nun erarbeitet werden.



TiCl₃ reagiert mit K₂[Cr(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 Cr(CO)₅-Einheiten linear verbrückt^[11].

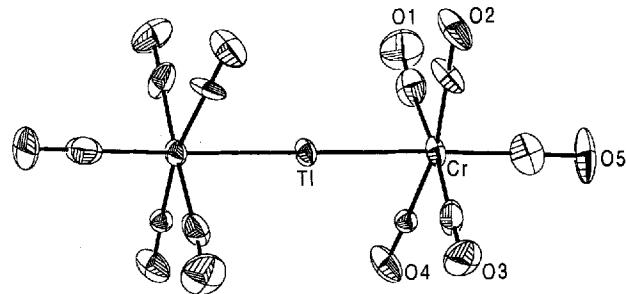
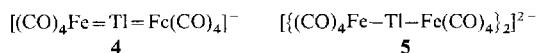
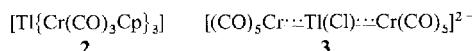


Abb. 1. Struktur des Anions $[(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{Tl} = \text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ im Kristall. Einander geometrisch entsprechende Daten für die kristallographisch unabhängigen Hälften der beiden C_2 -symmetrischen Anionen **1** im Kristall von $[\text{K}^+ \cdot \text{[2,2,2]Cryptand}] \cdot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

Pb^[2, 17], As^[4, 18], Sb^[5, 19]) bekannt ist, findet man für die „Cumulen“-Komplexe erwartungsgemäß jeweils etwas kürzere M-E-Bindungen (7–11 pm) als für die entsprechenden „Iniden“-Verbindungen. Dementsprechend ist der Tl-Cr-



Abstand im „Cumulen“-Komplex **1** etwa 4 pm kleiner als der Tl-Cr-Abstand in dem ihm zugeordneten „Iniden“-Komplex **3**^[13]. Der zu **1** isoelektronische „Cumulen“-Komplex **4** stabilisiert sich durch Dimerisierung zu **5** mit dreifach koordiniertem Tl^[20]. Erst die sperrigen und rigiden Cr(CO)₅-Gruppen schirmen das linear koordinierte Thallium so gut ab, daß der „Cumulen“-Komplex **1** isoliert werden kann.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden mit frisch getrockneten und destillierten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. IR-Spektren: Bruker IFS 66, NMR-Spektren: Bruker AC 200. Zu einer Suspension von 568 mg (4.2 mmol) KC₈ in 15 mL THF werden bei –70 °C auf einmal 440 mg (2 mmol) Cr(CO)₆ gegeben. Die schmutziggrüne Suspension des entstehenden K₂[Cr(CO)₅] [8] wird bei –70 °C mit 218 mg (0.7 mmol) TiCl₃ versetzt. Man erwärmt unter Röhren innerhalb von 5 h auf 20 °C; die Suspension nimmt dabei eine orange Farbe an. Es werden 263 mg (0.7 mmol) [2,2,2]Cryptand zugesetzt; die Mischung wird weitere 5 min gerührt. Danach dekantiert man ab, filtriert über 2 cm Kieselgur/THF, wäscht den schwarzen Rückstand (Graphit) zweimal mit je 10 mL THF und destilliert die Lösungsmittel von den vereinigten orangefarbenen Filtraten im Ölumpenvakuum bei 20 °C ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 mL desoxygenterem H₂O gewaschen. Nach Abdekantieren der Waschlösung verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der bei 20 °C im Ölumpenvakuum 3 h getrocknet und erneut in 5 mL THF gelöst wird. Die so erhaltene Lösung wird zu gleichen Teilen auf drei Reagensgläser ($\varnothing = 1$ cm) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 mL) eingebracht sind. Das Schlenkrohr wird mit 50 mL Diethylether beschickt und bei 20 °C 3 h erschütterungsfrei stehen gelassen. Während dieser Zeit diffundieren ca. 0.5 mL Diethylether auf die Lösung. Danach wird der Diethylether aus dem Schlenkrohr entfernt und die Lösung in den Reagensgläsern mit je 2 mL Petrolether 40/60 überschichtet. [K⁺-[2,2,2]Cryptand · **1** · 0.6 THF fällt bei 20 °C in drei Tagen in Form orangefarbener Nadeln aus. – $M = 1004.07$ g/mol¹, C₂₈H₃₆Cr₂KN₂O₁₆Tl · 0.6 C₈H₁₈O, Ausb.: 700 mg (40% bezogen auf Tl), korrekte C, H-NAnalyse, IR (THF): $\tilde{\nu} = 2030\text{vw}$, 1982w, 1939vs, 1906s, 1878cm⁻¹ (CO). Die Anzahl der Banden und die Ähnlichkeit der Bandenformen mit dem Absorptionsmuster, das für den „Iniden“-Komplex **3** [13] beobachtet wird, deuten darauf hin, daß das Tl von **1** in THF-Lösung zusätzlich vom Solvens koordiniert ist. ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Aceton, 193 K): $\delta = 3.77$ (m, 12H), 3.64 (m, 24H), 3.62 (m, THF), 2.61 (t, THF).

Eingegangen am 8. Juli 1993 [Z 6199]

- [1] W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451.
- [2] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1062; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 445.
- [3] Siehe aber auch: N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 337.
- [4] Übersicht: N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56.
- [5] A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1529; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 263; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 267.
- [6] F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, C3.
- [7] Die Festlegung der Oxidationszahl Tl¹⁺, welche die Koordination an neutrale Cr(CO)₆-Bausteine subsumiert, entspricht der Konvention; sie ist im Vergleich mit den isoelektronischen Bausteinen der 14. und 15. Gruppe nützlich, die üblicherweise als neutrales Ge⁰ [1] und Pb⁰ [2] bzw. kationisches As¹ [4] und Sb¹ [5] begriffen werden.
- [8] M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.
- [9] [2,2,2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan, N(C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄)₃N.
- [10] Die K⁺-Ionen sind jeweils durch einen [2,2,2]Cryptanden koordiniert; statistisch verteilt findet sich bei 60 % der Kationen eine zusätzliche Koordination durch ein THF-Molekül. Der THF-Ligand und Teile des Cryptanden sind fehlgeordnet. [K⁺-[2,2,2]Cryptand] · 1 · 0.6 THF: $\alpha = 3059(2)$, $b = 1029.0(5)$, $c = 2937(2)$ pm, $\beta = 113.68(5)$ °, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$.

$R_1 = 0.057$, $R_2 = 0.053$. Messung auf Siemens(Nicolet Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$), 3443 unabhängige Reflexe mit ($I \geq 2\sigma(I)$). Verfeinerung: Alle Nicht-Wasserstoffatome bis auf die fehlgeordneten anisotrop; verwendete Programme: SHEXL76 (G. Sheldrick, University of Cambridge 1976) und SHEXL PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Die „lineare“ Koordination von Tl in den Tl^{III}-Verbindungen R₂TlHal ist in Wirklichkeit – infolge der Bildung von Tl-Hal-Tl-Brücken – eine sechsfache Koordination mit zueinander trans-ständigen Gruppen R: H.-D. Hausen, E. Veigel, H.-J. Guder, *Z. Naturforsch.* **1974**, *29b*, 269; Y. M. Chow, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1922. Vgl. dazu auch die analoge Situation in R₂PbHal₂: M. Mammi, V. Busetti, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 419. Zweifache Koordination von Tl ist selten. Sie wird nur dann beobachtet, wenn die Besetzung zusätzlicher Koordinationsstellen durch sterische Abschirmung verhindert ist; die Anordnung ist dann jeweils gewinkelt: H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829; C. Bianchini, D. Masi, K. Linn, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *ibid.* **1992**, *31*, 4036.
- [12] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2229.
- [13] O. J. Curnow, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [14] Der Terminus „-iniden“ wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung „-andyl“ verwendet.
- [15] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.
- [16] B. Schiemenz, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [17] F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496.
- [18] J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 843.
- [19] F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 33.
- [20] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1432, 1435; K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, A. L. Rheingold, R. R. Ryan, *ibid.* **1988**, *27*, 1347; K. H. Whitmire, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, T. A. Albright, S.-K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6831.

Ein stabiler η^5 -Germacyclopentadienyl-Komplex: [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}$]**

Von William P. Freeman, T. Don Tilley*,
Arnold L. Rheingold und Robert L. Ostrander*

In den letzten Jahren hat sich die Chemie von Verbindungen der schweren Elemente E der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn und Pb), in denen diese an Mehrfachbindungen beteiligt sind, schnell entwickelt^[1]. Großes Interesse besteht an delokalisierten π -Elektronensystemen, die die Elemente E entsprechend gebunden enthalten, da sie neue chemische und elektrische Eigenschaften aufweisen könnten. Das instabile Silabenzol SiC₅H₆ und seine Derivate wurden bei tiefen Temperaturen nachgewiesen und gut untersucht; sie scheinen aromatisch zu sein^[2]. Chemische und theoretische Untersuchungen^[3] deuten darauf hin, daß auch stabile, in Lösung erzeugte Sila- bzw. Germacyclopentadienid-Ionen, resonanzstabilisiert sind. Zahlreiche Versuche, aus η^4 -Silol- und η^4 -Germol-Übergangsmetallverbindungen die entspre-

[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman
Department of Chemistry, 0506
University of California at San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0506 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-4864

Dr. R. L. Ostrander, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.