

(Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)thallium(I)

Herbert Schumann*, Tahereh Ghodsi, Lothar Esser und Ekkehard Hahn

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12, F.R.G.

Eingegangen am 19. August 1992

Key Words: Indium(I) complexes / Thallium(I) complexes / Cyclopentadiene, (diphenylphosphanyl)tetramethyl-

(Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)thallium(I)

(Diphenylphosphanyl)tetramethylcyclopentadiene (**1**) reacts with TiOC_2H_5 to form $\text{Ti}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2]$ (**2**). In a transmetallation reaction **2** reacts with InCl to yield the corresponding

$\text{In}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2]$ complex (**3**). The ^1H -, ^{13}C -NMR- and mass spectra as well as the single-crystal X-ray structure analysis of the monomeric **2** are reported and discussed.

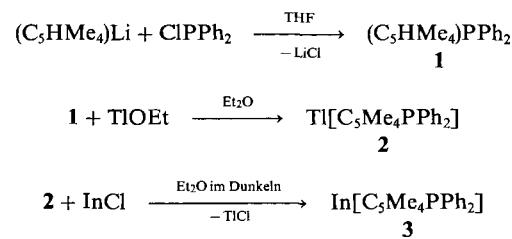
Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindungen bilden, von wenigen Ausnahmen abgesehen, im festen Zustand zick-zack-förmige Ketten, in denen sich Tl^+ -Kationen und Cyclopentadienyl-Anionen abwechseln. Dies führt beim Grundkörper TiC_5H_5 ^[1-3], bei $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ^[4], $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$ ^[5], $\text{TiC}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ ^[4], $\text{TiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ ^[6], TiC_5Me_5 ^[7], $\text{TiC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ ^[8] und $\text{TiC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ ^[8] zur elektronischen Absättigung des Tl^+ -Kations unter Ausbildung der formalen Koordinationszahl 6, wenn man, wie bei Metallocenen allgemein üblich, dem Cyclopentadienylsystem die Absättigung von 3 Koordinationsstellen zubilligt. Auch das in zwei reversibel ineinander überführbaren Modifikationen kristallierende $\text{TiC}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ bildet in einer davon fast lineare Ketten mit allerdings sehr unterschiedlichen Abständen von Thallium zu den Zentren der zwei koordinierenden Cyclopentadienylringe (249 und 488 pm)^[9]. Die zweite Modifikation ist ein Dimer mit einem kurzen $\text{Tl}-\text{Tl}$ -Abstand (263 pm)^[10], der als $\text{Tl}(\text{I})-\text{Tl}(\text{I})$ -Bindung interpretiert wird^[11]. Kernresonanzuntersuchungen^[5,8-10] zeigen, daß diese Verbindungen in Lösung monomer vorliegen.

Für die unterschiedlichen Abstände und Winkel $\text{Tl}-\text{Cp}-\text{Tl}$ in diesen Ketten wie auch für die Abstände $\text{Tl}-\text{Tl}$ innerhalb und zwischen den einzelnen Ketten sind im Festkörper wohl kaum Wechselwirkungen der Thalliumatome untereinander verantwortlich zu machen. Die Anordnung der Einzelmoleküle wird im festen Zustand wesentlich durch van-der-Waals-Kräfte, ausgehend von den Ligandsystemen, bestimmt. Das zeigen Vergleiche mit Pentabenzyl, Pentaphenyl- und Tetraphenylcyclopentadienyl-Komplexen anderer Haupt- und Nebengruppenelemente^[12]. Ein auch im festen Zustand ohne merkbare Kontakte vom Thallium zum Cyclopentadienylsystem oder Metall eines Nachbarmoleküls direkt monomer vorliegendes Thallium(I)-Organyl sollte demnach durch Einsatz eines voluminösen Cyclopentadienyl-Systems, dessen Substituenten solche Wechselwirkungen verhindern können, möglich sein. So konnte beispielsweise auch für $\text{TiC}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$, von dem leider keine Röntgenstrukturanalyse bekannt ist, durch Molmassenbestimmung in Benzol und NMR-spektroskopisch ein Mono-

mer nachgewiesen werden^[13]. Wir haben als mögliches Ligandsystem (Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl) ausgewählt, dessen Grundsubstanz $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{PPh}_2)\text{H}$ kürzlich beschrieben wurde^[14].

Synthese und Eigenschaften

Tetramethylcyclopentadienyllithium reagiert mit Chlor-diphenylphosphan bei -78°C in Tetrahydrofuran unter Bildung von (Diphenylphosphanyl)tetramethylcyclopentadien (**1**)^[12]. Eine Reinigung von **1** durch Destillation oder Kristallisation bei -78°C gelingt nicht. Frisch dargestelltes **1** bildet aber mit Thalliummethylat in Ether (Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)thallium(I) (**2**), das in Form gelber, luftstabilier Kristalle auskristallisiert.



Lösungen von **2** in Diethylether, THF, Benzol oder Toluol färben sich unter Luftpufftritt rasch braun. Unter Argon zersetzt sich **2** oberhalb von 90°C , ohne vorher zu schmelzen. In Diethylether reagiert **2** mit Indiumchlorid unter Bildung von etherlöslichem (Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)indium(I) (**3**), das in Form blaßgelber, licht- und luftempfindlicher Kristalle isoliert wird, die durch Umkristallisation aus Diethylether bei -30°C gereinigt werden können. Im Gegensatz zu **2** zersetzen sich auch gut ausgebildete Kristalle von **3** spontan bei Luftpufftritt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3** entsprechen größtenteils den Erwartungen. Das gilt für die chemischen Verschiebungen im Vergleich zu denen von $\text{TiC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ ^[8] und $\text{TiC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ ^[8] und für die Kopplungskonstanten $J(\text{HP})$ und $J(\text{CP})$. Für das direkt mit Phosphor verbundene C-Atom des Cyclopentadienylringes

können wir in den ^{13}C -NMR-Spektren kein Signal finden. Das hat seine Parallele in den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{TlC}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$ ^[13], $\text{TlC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ ^[8] und $\text{TlC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ ^[8], wo das Signal für die direkt mit dem Si-Atom verbundenen Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome fehlt. In den NMR-Spektren von **2** sind auch keine Signal-aufspaltungen von HTl- oder CTl-Kopplungen zu beobachten, wofür wir keine Erklärung geben können.

Röntgenstrukturanalyse

Die Struktur von **2** im Festkörper wurde durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Abb. 1 zeigt das Molekül zusammen mit der Numerierung der Atome als ORTEP-Zeichnung^[15], Abb. 2 vier Moleküle einer Elementarzelle. Zwei Thalliumatome stehen sich, durch ein Inversionszentrum verknüpft, unmittelbar gegenüber. Strukturell verwandt mit **2** ist die Parallellepiped-Modifikation des (Pentabenzylcyclopentadienyl)thalliums(I)^[10], in der ebenfalls zwei Thalliumatome über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft sind. Liegt in letzterer jedoch eine Tl(I)–Tl(I)-Bindung^[11] vor [$d(\text{Tl–Tl}) = 363.2 \text{ pm}$], so ist in **2** eine Wechselwirkung der Thalliumatome aufgrund des großen Abstandes [$d(\text{Tl} \cdots \text{Tl}) = 576.8 \text{ pm}$] ausgeschlossen. Weitere signifikante Wechselwirkungen, wie die sich anbietende Koordination des Phosphors aus dem gleichen oder einem Nachbarmolekül, die zu einer Stabilisierung des Tl^+ -Ions führen könnten, sind nicht festzustellen. Der kürzeste Tl–P-Abstand innerhalb einer Elementarzelle beträgt 361.9 pm und ist damit nur 14 pm kleiner als der van-der-

Waals-Abstand [$r_w(\text{Tl–P}) = 376 \text{ pm}$]^[16]. Die kürzesten, bisher in phenylierten Cyclopentadienylthallium-Derivaten gefundenen Kontakte $\text{Tl} \cdots \text{C}(\text{Phenyl})$ betragen 349.5 und 341.0 pm in $\text{TlC}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$ (Parallelepiped), 342.6, 338.2, 389.3 und 370.2 pm in $\text{TlC}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$ (Nadel), 390.3 und 414.6 pm in $\text{TlC}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ sowie 341.4, 356.0 und 371.0 pm in **2**. Sie liegen damit im Bereich des $\text{Tl} \cdots \text{C}$ -van-der-Waals-Abstandes [$r_w(\text{Tl–C}) = 366 \text{ pm}$] und können keinen bedeutenden Beitrag zur Absättigung des Tl^+ -Ions leisten. Der Abstand des Metall-Ions zum Cyclopentadienylring ist mit 250.7 pm ungewöhnlich kurz und wird nur von dem in beiden Modifikationen des (Pentabenzylcyclopentadienyl)thalliums (249.0 bzw. 249.4 pm) unterboten. **2** ist somit unter die Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindungen mit großem kovalenten Anteil an der Thallium-Kohlenstoff-bindung einzuordnen.

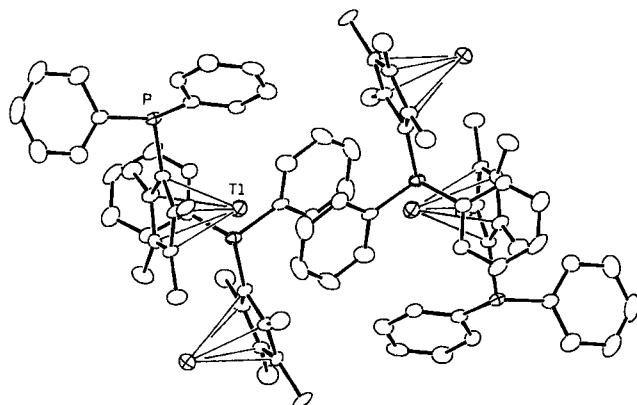


Abb. 2. Anordnung von vier Molekülen von **2** in einer Elementarzelle

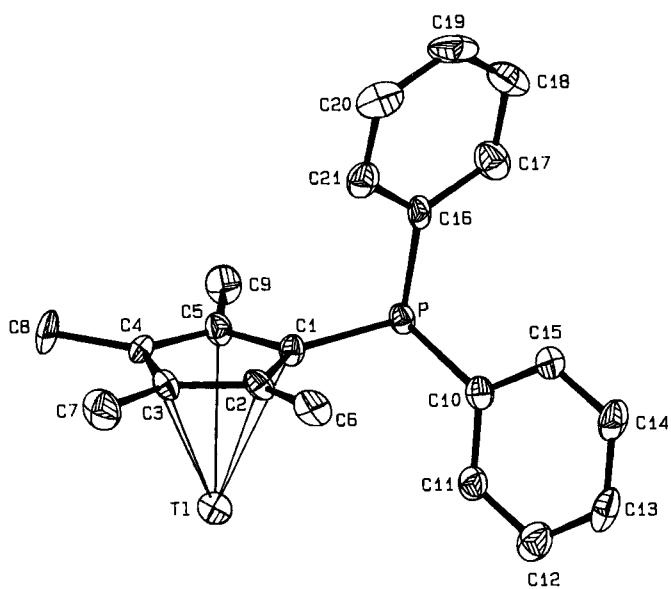


Abb. 1. ORTEP-Projektion von **2**. Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] mit Standardabweichungen in Klammern: Tl–C1 278.1(7), P–C16 183.1(8), Tl–C2 285.8(7), Tl–C19^[a] 341.4, Tl–C3 280.9(7), Tl–C20^[a] 356.0, Tl–C4 274.2(7), Tl–C18^[a] 371.5, Tl–C5 270.9(7), Tl–P^[b] 316.9, P–C1 179.6(6), Tl–Tl^[c] 576.8, P–C10 183.6(7), Tl–Cp^[d] 250.7(4), C1–P–C10 107.3(3), C2–C1–P–C16 94.9(6)^[e], C1–P–C16 103.5(3), C10–P–C16 102.5(3). Symmetrieeoperationen: ^[a] $x, -0.5 - y, 0.5 + z$, ^[b] $-x, 0.5 + y, -0.5 - z$, ^[c] $-x, -y, -z$, ^[d] Schwerpunkt des Fünfringes: C1–C2–C3–C4–C5. ^[e] Torsionswinkel

Daß **2** nicht in polymeren Ketten, sondern in Form klar getrennter Monomerer kristallisiert, liegt demnach weniger an elektronischen als an sterischen Effekten. Abb. 1 zeigt, daß eine der beiden Phenylgruppen (hier die aus C16–C17–C18–C19–C20–C21) fast senkrecht aus der Ebene des Cyclopentadienylrings nach oben herausragt. Der Interplanarwinkel C5–C1–P–C16 beträgt 94.9(6) $^\circ$. Durch die Spacer-Wirkung dieser Phenylgruppe wird die Polymerisation über die Rückseite des Cyclopentadienyl-Ringes verhindert. Die Röntgenstrukturanalyse des isomorphen Indium-Derivates **3**^[17] bestätigt das. Wie die in Tab. 1 einander gegenüber gestellten entscheidenden Bindungsparameter zeigen, sind alle In–C-Bindungen und auch der In–P-Abstand um 8 bis 10 pm kürzer als die entsprechenden Werte in **2**, was exakt der Differenz der Kovalenzradien von Indium (132 pm) und Thallium (140 pm) von 8 pm entspricht. Konsequenterweise nimmt dann auch der Metall–Metall-Abstand beim Übergang von **2** nach **3** um 17.4 pm zu. Die Kristallstrukturen von **2** und **3** sind demnach als dichteste van-der-Waals-Packungen des (Diphenylphosphanyl)tetramethylcyclopentadienyl-Anions aufzufassen, in die dann das jeweilige Metallkation eingebaut wird, ohne seinerseits die Anordnung des Liganden-systems wesentlich zu beeinflussen.

Tab. 1. Abstände [pm] in 2 und 3

Tl - Cp _M ^[a]	278.0	In - Cp _M	269.4
Tl - Cp _g ^[b]	250.7	In - Cp _g	240.7
Tl...Tl ^[c]	576.8	In...In	594.2
Tl...P ^[d]	361.9	In...P	370.8

^[a] Mittlerer Metall-Kohlenstoff-Abstand. — ^[b] Abstand zum Schwerpunkt. — ^[c] Symmetrieoperation $-x, -y, -z$. — ^[d] Symmetrieoperation $-x, 0.5 + y, -0.5 - z$.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sonderforschungsbereich 335, „Anisotrope Fluide“, Teilprojekt C1) und dem *Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft* (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter striktem Luftausschluß unter Argon mittels Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Na/K-Benzophenon getrocknet und vor dem Gebrauch frisch destilliert. — NMR: Abgeschmolzene 5-mm-Röhrchen. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR: Bruker WP80 SY (80 bzw. 36.43 MHz) und Bruker WH270 (270 bzw. 67.9 MHz). Die Kalibrierung der H-Spektren erfolgte durch die Lage der Restprotonen im deuterierten Lösemittel: (C_6D_6 , $\delta = 7.15$) bzw. (C_4D_8O , $\delta = 3.58$ und 1.73). — MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation, 70 eV). — C,H-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyzer. — Tetramethylcyclopentadien^[18] und Indium(I)-chlorid^[19] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

1-(Diphenylphosphanyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (1): In einem 250-ml-Schlenkkolben wird eine Lösung von 5.19 g (42.4 mmol) Tetramethylcyclopentadien in 80 ml THF auf 0°C abgekühlt. Dann werden 26.5 ml (42.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, Merck) zugetropft, und es wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die dicke, weiße Suspension von Tetramethylcyclopentadienyllithium wird dann auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit 7.8 ml (42.1 mmol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphan (Aldrich) versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. versieht man den Kolben mit einem Rückflußkühler und erwärmt 5 h auf 40°C. Man entfernt das Lösemittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Pentan auf und dekantiert vom ausgefallenen LiCl. Nach anschließendem Abdampfen des Lösemittels bleibt 1 als gelbliches Öl zurück. Dessen Massen- und ¹H-NMR-Spektren zeigen, daß die Substanz für weitere Umsetzungen hinreichend sauber ist. Reinigungsoperationen, wie Kristallisieren aus Pentan bei tiefen Temperaturen oder Destillation des Rohproduktes i. Vak. blieben erfolglos. Ausb. 10.0 g (77%). — ¹H-NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.54$ (s, 6H, CH_3), 1.79 (s, 6H, CH_3), 3.67 (br, 1H, CHP), 7.02–7.14 (m, 10H, C_6H_5). — ³¹P-NMR (36.43 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.2$. — MS (70 eV, 60°C, m/z (%): 306 (48.6) [M]⁺, 291 (7.7) [M - CH_3]⁺, 229 (9.6) [M - C_6H_5]⁺, 201 (19.2), 185 (25.3) [P(C_6H_5)₂]⁺, 183 (43.0), 120 (100) [C_9H_{12}]⁺.

(Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)thallium(I) (2): Zu einer Lösung von 2.36 g (7.7 mmol) 1 in 30 ml Diethylether tropft man unter Rühren 1.91 g (0.64 ml, 7.7 mmol) Thalliummethyllat. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. entfernt man das Lösemittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in THF auf. Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von 2 in THF fallen bei -18°C gelbe Kristalle aus. Ausb. 3.2 g (82%). — ¹H-NMR (270 MHz, C_4D_8O): $\delta = 2.06$

[s, 6H, $C_5(CH_3)_2$], 2.09 [s, 6H, $C_5(CH_3)_2$], 7.15–7.25 (m, 6H, *m/p*-Phenyl-H), 7.39–7.45 (m, 4H, *o*-Phenyl-H). — ¹³C-NMR (67.9 MHz, C_4D_8O): $\delta = 10.81$ (CH_3), 12.20 (CH_3), 119.40 (d, $^2J = 10.93$ Hz, C_5Me_4P), 124.48 (d, $^3J = 5.9$ Hz, C_5Me_4P), 127.44 (s, *p*-Phenyl-C), 128.43 (d, $^3J = 6.11$ Hz, *m*-Phenyl-C), 133.63 (d, $^2J = 19.1$ Hz, *o*-Phenyl-C), 142.28 (d, $^1J = 11.68$ Hz, Ph-C-P). — ³¹P-NMR (36.43 MHz, C_4D_8O): $\delta = -21.4$. — MS (70 eV, 150°C), m/z (%): 510 (33.2) [M]⁺, 305 (100) [M - Tl]⁺, 229 (7.3) [M - Tl - C_6H_5]⁺, 205 (69.0) [²⁰⁵Tl]⁺, 203 (29.4) [²⁰³Tl]⁺.

$C_{21}H_{22}PTl$ (509.8) Ber. C 49.48 H 4.35 Gef. C 48.65 H 4.21

(Diphenylphosphanyl)(tetramethylcyclopentadienyl)indium(I)

(3): In einem Schlenkkolben werden 0.7 g (1.37 mmol) 2 in 20 ml Diethylether vorgelegt. Man gibt 0.2 g (1.37 mmol) InCl-Pulver zu und röhrt 48 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Die hellgelbe Lösung wird vom unlöslichen Rückstand dekantiert und eingeengt. Bei -30°C fallen hellgelbe, sehr luftrandsensitive Kristalle aus, die sich oberhalb 70°C zersetzen. Ausb. 0.35 g (60%). — ¹H-NMR (270 MHz, C_4D_8O): $\delta = 1.92$ [s, 6H, $C_5(CH_3)_2$], 2.04 [s, 6H, $C_5(CH_3)_2$], 7.14–7.38 (m, 10H, C_6H_5). — ¹³C-NMR (67.9 MHz, C_4D_8O): $\delta = 10.98$ (CH_3), 13.98 (CH_3), 118.97 (d, $^3J = 5.43$ Hz, C_5Me_4P), 123.30 (d, $^2J = 14.66$ Hz, C_5Me_4P), 127.83 (s, *p*-Phenyl-C), 128.30 (d, $^3J = 6.18$ Hz, *m*-Phenyl-C), 133.81 (d, $^2J = 19.69$ Hz, *o*-Phenyl-C), 140.92 (d, $^1J = 11.07$ Hz, Ph-C-P). — MS (70 eV, 25°C), m/z (%): 420 (10.7) [M]⁺, 306 (74.3) [M - In]⁺, 229 (9.0) [M - In - C_6H_6]⁺, 120 (100) [C_9H_{12}]⁺.

$C_{21}H_{22}InP$ (420.2) Ber. C 60.03 H 5.28 Gef. C 60.53 H 5.70

Röntgenstrukturanalyse von 2^[20]: Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tab. 2 aufgeführt. Ein gelber Einkristall wurde bei tiefer Temp. mit Hilfe einer Apparatur nach Veith und Bärnighausen^[21] auf einen Glasfaden geklebt. Die Gittermetrik wurde durch Kleinste-Quadrat-Anpassung aller Winkel von 25 Reflexen im Bereich $18 \leq 2\Theta \leq 20$ bestimmt. Intensitätskontrollreflexe wurden alle 7200 s und Orientierungskontrollreflexe nach je 200 Reflexen gemessen. Die Fluktuation der Intensitätskontrollreflexe betrug 0.3%. Die Daten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und semiempirischen Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Methode, max. und min. Transmission

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 2. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Summenformel $C_{21}H_{22}PTl$; Molmasse 509.76 g/mol; Gitterkonstanten $a = 1162.2(4)$, $b = 1057.7(6)$, $c = 1508.7(16)$ pm, $\beta = 100.48(6)$; Zellvolumen $V = 1825 \cdot 10^{-30}$ m³; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.86$ g/cm³; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (No.14), Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung MoK_α , $\lambda = 71.069$ pm; Graphitmonochromator; Kristallgröße 0.40 x 0.33 x 0.21 mm; Meßtemperatur 140(5) K; Linearer Absorptionskoeffizient 90.2 cm; $F(000) = 976$; Abtastmodus $\omega - 2\Theta$; Meßbereich $1 \leq 2\Theta \leq 44^\circ$; Sphäre $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 11$, $-16 \leq l \leq 16$; max. Abtastzeit 45 s; Abtastwinkel (0.8+0.35tan Θ)°; Apertur 2.00 mm; Zahl unabhängiger Reflexe 3203; Zahl der beobachteten Reflexe mit $1 \leq 3\sigma(I) \leq 2420$; Fluktuation der Kontrollreflexe max. 0.3%, keine Zerfallskorrektur; Semiempirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), min. 0.6400, max. 0.9996, empirische Absorptionskorrektur (DIFABS), min. 0.720, max. 1.361, Extinktionskoeffizient (verfeinert) 6.6(15)·10⁻⁸; $B_{\text{iso}}(H) = 1.3 \cdot B_{\text{iso}}(C)$; max. shift/error (δ/σ) < 0.001; Restelektronendichte max. 0.97, min. -0.93 eÅ⁻³; Anzahl der verfeinerten Parameter 209; $R = \sum |F_O| - |F_C| / \sum |F_O| = 0.031$; $R_w = [\sum (|F_O| - |F_C|)^2 / \sum |F_O|^2]^{0.5} = 0.044$; Gewichtung $w = \sigma^{-2}(F_O) = 4 \cdot F_O^2 \sigma^{-2}(F_O^2)$ mit $\sigma(F_O^2) = (\sigma^2(I) + (pF_O)^2)^{0.5}$, $p = 0.07$

Tab. 3. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA] in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_5\text{Me}_4]\text{Tl}$ (2) mit Standardabweichungen in Klammern. $B_{\text{eq}} = (4/3)\{a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + abB_{12}\cos\gamma + acB_{13}\cos\beta + bcB_{23}\cos\alpha\}$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Tl	0.10552(2)	-0.07778(2)	-0.15007(2)	2.12
P	0.1623(2)	-0.4031(2)	-0.2755(1)	1.52
C1	0.1834(5)	-0.2348(6)	-0.2747(4)	1.5
C2	0.2856(6)	-0.1599(6)	-0.2430(5)	1.7
C3	0.2581(6)	-0.0346(6)	-0.2715(5)	1.6
C4	0.1423(6)	-0.0322(6)	-0.3216(5)	1.7
C5	0.0958(6)	-0.1550(6)	-0.3225(5)	1.8
C6	0.4032(6)	-0.2056(7)	-0.1967(5)	2.1
C7	0.3394(8)	0.0772(6)	-0.2595(6)	2.9
C8	0.0842(8)	0.0821(6)	-0.3691(6)	3.0
C9	0.0211(7)	-0.1979(7)	-0.3727(5)	2.5
C10	0.2579(6)	-0.4670(6)	-0.1752(5)	1.7
C11	0.2424(6)	-0.4243(6)	-0.0906(5)	2.0
C12	0.3026(7)	-0.4775(7)	-0.0124(6)	2.7
C13	0.3792(7)	-0.5759(6)	-0.0176(6)	2.5
C14	0.3976(7)	-0.6192(7)	-0.1007(5)	2.5
C15	0.3360(7)	-0.5636(6)	-0.1783(5)	2.2
C16	0.2344(6)	-0.4571(6)	-0.3670(5)	1.6
C17	0.2125(7)	-0.5818(6)	-0.3979(6)	2.6
C18	0.2646(7)	-0.6270(8)	-0.4681(5)	2.8
C19	0.3374(8)	-0.5508(8)	-0.5070(5)	3.2
C20	0.3583(7)	-0.4261(8)	-0.4768(6)	3.1
C21	0.3060(6)	-0.3798(7)	-0.4083(5)	2.2

99.93 und 40.96%) und einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS)^[22] (min./max. Absorptionsfaktor 0.720, 1.361) unterzogen. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden dem Modell auf idealen Plätzen [$d(\text{C} - \text{H}) = 95 \text{ pm}$]^[23] hinzugefügt und gingen in die Strukturfaktorberechnung mit einem isotropen Temperaturfaktor ein, der sich aus dem 1.3fachen des isotropen Temperaturfaktors des gebundenen C-Atoms berechnet. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Full-Matrix-Least-Squares-Optimierung der berech-

neten Strukturamplituden mit 209 Parametern. Alle Berechnungen wurden auf einem Rechner MicroVax II unter Verwendung des SDP-Programmpaketes^[24] durchgeführt.

- ^[1] H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 533.
- ^[2] E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature (London)* **1963**, *199*, 1087–1089.
- ^[3] J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 386–387.
- ^[4] S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C1–C6.
- ^[5] M. B. Freeman, L. G. Sneddon, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5194–5196.
- ^[6] H. Schumann, A. Kucht, H. Kucht, F. H. Görlitz, A. Dietrich, *Z. Naturforsch., Teil B* **1992**, *47*, 1241–1248.
- ^[7] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60.
- ^[8] H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich, L. Esser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1811–1816.
- ^[9] H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7–13.
- ^[10] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789–790.
- ^[11] C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1706–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1688–1700.
- ^[12] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291–393.
- ^[13] P. Jutzi, W. Leffers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1735–1736.
- ^[14] J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond, C. Moïse, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1429–1432.
- ^[15] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.
- ^[16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- ^[17] H. Schumann, T. Ghodsi, L. Esser, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 618–620.
- ^[18] D. Feitler, G. M. Whiteside, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466–469.
- ^[19] C. Peppe, D. G. Tuck, L. Victoria, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 477–478.
- ^[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56803, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[21] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1974**, *30*, 1806–1813.
- ^[22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1983**, *39*, 158 bis 166.
- ^[23] M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1213–1214.
- ^[24] B. A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, **1985**.

[327/92]