

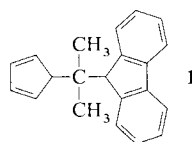
- [6] a) F. Pennella, *J. Catal.* **1981**, 69, 206–208; b) T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, K. Sugisaki, *ibid.* **1981**, 70, 24–31.
- [7] J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.-M. Basset, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 628–631.
- [8] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, 1, 1645; b) R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pedersen, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 44–51.
- [9] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, L.-Y. Hsu, J. J. Alexander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, 27, 4272–4277.
- [10] Alle acyclischen schwefelhaltigen Produkte der Metathese wurden durch Gaschromatographie + Massenspektrometrie (GC/MS) identifiziert.
- [11] Zur größeren Übersichtlichkeit sind die bei den Cometathesen entstehenden schwefelfreien Olefine nicht in den Schemata dargestellt.
- [12] Die Reaktionen wurden in Chlorbenzol bei 80 °C (Cyclopenten) oder bei 25 °C (Norbornen) mit einem 2/1-Molverhältnis von 25/1 durchgeführt.
- [13] Die 5-Alkylthiocyclooctene **8** können leicht durch eine radikalische Addition der entsprechenden Thiole an Cyclooctadien synthetisiert werden: K. Kriesbaum, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 276–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 273–287.
- [14] Die Polymere konnten als klebrige Feststoffe durch Verdünnung des Reaktionsmediums mit THF und Ausfällen mit Methanol isoliert werden. Elementaranalyse und NMR-Spektren (¹H und ¹³C in CDCl₃) stimmen mit Formel **9** überein. Insbesondere zeigt das ¹H-NMR-Spektrum, daß es keinen Verlust von Doppelbindungen während der Reaktion gibt, was beweist, daß es sich um eine Ringöffnungsmetathese handelt.
- [15] a) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 733–742; b) Z. Wu, D. R. Wheeler, R. H. Grubbs, *ibid.* **1992**, 114, 146–151.
- [16] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899–6907.
- [17] Die Copolymerisationen wurden bei 25 °C lösungsmittelfrei durchgeführt; das Anfangsmolverhältnis **8b**/I betrug 100/1. Die x/y-Verhältnisse der Copolymere (Schema 3) wurden durch Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.
- [18] 2,5-Dihydrothiophen **12** wurde durch GC/MS sowie ¹H- (100 MHz) und ¹³C-NMR-Spektroskopie (25 MHz) identifiziert (CDCl₃, 25 °C): δ(CH) = 5.83, δ(CH₂) = 3.73; δ(CH) = 128.45, δ(CH₂) = 38.88.
- [19] Über Ringschlußmetathesen von sauerstoff- und stickstoffhaltigen Dienen wurde kürzlich berichtet: G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5426–5427, 7324–7325.
- [20] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 960–961, 7542–7543; b) D. V. McGrath, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1991**, 113, 3611–3613.

Zwei Modifikationen eines Cyclopentadienylthallium(I)-Komplexes: Bindeglieder zwischen Hauptgruppenelement-Cp- und Hauptgruppenelement-Aren-Komplexchemie**

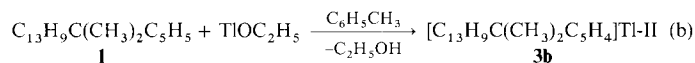
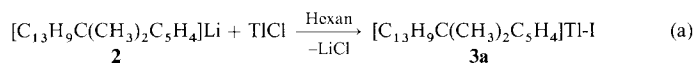
Von Walter Frank*, Dietmar Kuhn, Stefan Müller-Becker und Abbas Razavi

Nachdem die Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppenmetallen und aromatischen π-Systemen zunächst vor allem anhand von Cyclopentadienylverbindungen studiert worden waren, wurden in den letzten Jahren auch verstärkt Arenkomplexe untersucht^[1, 2]. Wie sieht es aber mit der Existenz gemischter π-Aren-π-Cp-Komplexe (Cp = Cyclopentadienyl) aus? Koordinativ ungesättigte monomere Einheiten wie CpTl, CpSnCl oder CpSbCl₂ sollten Arene binden können. Zugänglich für die Synthese sind solche Bausteine allerdings nur, wenn es gelingt, die Konkurrenz der Selbstassoziation zum Kettenpolymer oder Oligomer mit verbrückenden Cp- oder Halogenidliganden auszuschalten. Hinwei-

se auf die Fähigkeit, Arene zu addieren, liegen bisher lediglich vom extrem thermolabilen Pentachlorcyclopentadienylthallium vor^[3], ohne daß allerdings ein genauerer Einblick in die Bindungsverhältnisse der Addukte möglich gewesen wäre. Bei (Dimethylphenylsilyl)- und (Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienylthallium wurden ^{203,205}Tl-¹³C- und ^{203,205}Tl-¹H-Kopplungen der Aren-Kohlenstoff- bzw. Aren-Wasserstoffatome im Sinne einer intramolekularen Tl-Aren-Wechselwirkung in Lösung interpretiert^[4]. Es ist uns nun gelungen, unter Verwendung des 9-(1-Cyclopentadienyl-1-methylethyl)fluoren-Liganden **1**^[5] zwei Modifikationen des Tl^I-Komplexes **3** herzustellen, in deren Festkörperstrukturen das Schwermetall Thallium jeweils von drei aromatischen Systemen koordiniert ist.



Wir haben **3** durch Metathesereaktion aus dem Lithiumderivat **2**^[5] und Thallium(I)-chlorid [Gl. (a)] sowie durch direkte Metallierung des Liganden **1** mit Thalliummethoxid [Gl. (b)] hergestellt. Nach (a) erhielten wir stets die Modifi-



kation **3a**, nach (b) stets die Modifikation **3b**. Beide Modifikationen konnten einkristallstrukturanalytisch charakterisiert werden^[6].

Neben der primären Tl-Cp-Wechselwirkung, die jeweils als geringfügig verzerrte η⁵-Koordinationsart aufzufassen ist (Abb. 1) und die nach Analyse des Tl-C-Abstandsspektrums den wesentlichen Teil der Bindungskraft des Thalliumatoms in Anspruch nimmt, führen jeweils zwei sekundäre Tl-Aren-Kontakte zur Bildung eines Ketten- oder Schichtenkoordinationspolymers **3a** bzw. **3b** (Abb. 2). Bei **3a** erinnert das

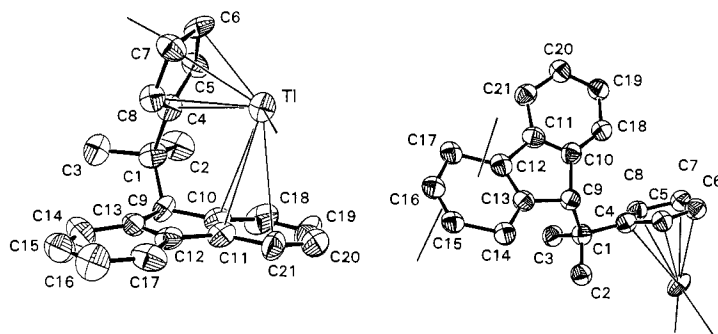


Abb. 1. Quasimolekulare Baueinheiten von **3a** (links) und **3b** (rechts). Die Ellipsoide der thermischen Bewegung entsprechen jeweils einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; die Richtungen der weiteren Verknüpfung im Kristall sind angedeutet. Ausgewählte Abstände [pm] in **3a**: Tl-C4 296.4(9), Tl-C5 295.0(8), Tl-C6 280.0(9), Tl-C7 273(1), Tl-C8 286(1), Tl-C10 350.5(8), Tl-C11 337.4(8), Tl-C21 349.2(9), Tl-C20 373(1), Tl-C19 390(1), Tl-C18 380.3(9); in **3b**: Tl-C4 284(2), Tl-C5 281(2), Tl-C6 271(2), Tl-C7 272(2), Tl-C8 275(2). Die Abstände und Winkel in den C₂₁H₁₉-Liganden entsprechen den Erwartungen.

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. D. Kuhn, Dr. S. Müller-Becker
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern
Dr. A. Razavi
Fina-Research
B-6520 Feluy (Belgien)

[**] Schwermetall-π-Komplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Forschungsfonds des Landes Rheinland-Pfalz gefördert. – 6. Mitteilung: W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 331.

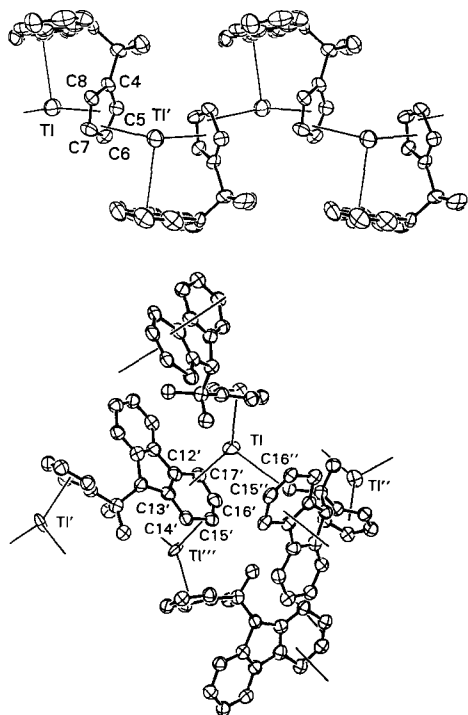


Abb. 2. Zur Verknüpfung der quasimolekularen Baueinheiten im Kristall; Ausschnitt aus einer polymeren Kette von **3a** (oben; z : $0.5 - x$, $-0.5 + y$, $0.5 + z$) bzw. aus dem Raumnetzwerk von **3b** (unten; die vier quasimolekularen Einheiten wurden so gewählt, daß die vollständige Umgebung je eines TI-Atoms und eines (Fluorenyl)isopropyl-Cp-Fragmentes sichtbar ist; z : $0.5 - x$, $1.5 + y$, $1.5 + z$, y : $-x, 1 - y$, $0.5 + z$). Jedes TI-Atom wird von drei aromatischen Systemen eingehüllt. Für die Verknüpfung relevante Abstände [pm] in **3a**: TI-C4' 361.9(9), TI-C5' 342(1), TI-C6' 313(1), TI-C7' 312.3(9), TI-C8' 340.2(8), E(=Ebene)1(C4-C8)-TI 256(1), E2(C4' - C8')-TI 306(1), E3(C10, C11, C18-C21)-TI 329(1); in **3b**: TI-C12' 336(2), TI-C13' 367(2), TI-C14' 388(2), TI-C15' 375(2), TI-C16' 357(2), TI-C17' 346(2), TI-C15'' 345(2), TI-C16'' 341(2), E1(C4-C8)-TI 250(2), E2(C12'-C17')-TI 326(2), E3(C12''-C17'')-TI 336(2).

Bild an die Zick-Zack-Kettenanordnung mit verbrückenden Cp-Liganden, die bei der Mehrzahl der bisher untersuchten TI-Cp-Derivate gefunden wurde^[7]. Abweichend vom üblichen Verknüpfungsmuster liegt jedoch eine stark unsymmetrische Cp-Verbrückung vor. Ergänzt wird die Koordinationssphäre der TI-Atome durch einen „intramolekularen“, η^3 -ähnlichen π -Aren-Kontakt zum Fluorenylsystem senkrecht zur Kettenaufbaueinrichtung. In **3b** liegt keine Cp-Verbrückung vor. Die beiden schichtbildenden Kontakte sind hier vom TI-Aren-Typ (η^2 - und η^3 -ähnlich). Bei der η^2 -ähnlichen Variante ist ein Vergleich mit den η^5 -Cp-Komplexen mit zusätzlicher intramolekularer η^2 -Cp-Koordination^[8] instruktiv. Die Stärke der Thallium-Aren-Wechselwirkungen liegt nach dem Metall-Aren-Abstand bei beiden Modifikationen in der Mitte des bekannten Spektrums^[9]. Nichtklassische TI-TI-Wechselwirkungen^[10] sind aufgrund der beobachteten Abstände bei beiden Modifikationen auszuschließen.

3a und **3b** sind in aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Lösungen im gleichen Lösungsmittel weisen völlig gleiche Eigenschaften auf. In Benzol liegt **3** monomer vor. Das ^1H -NMR-Spektrum ist stark temperaturabhängig: Bei tiefer Temperatur steht das Spektrenbild mit einer Atomanordnung gemäß Abbildung 1 (links) (Punktsymmetrie C_1) in Einklang. Mit steigender Temperatur führt zunächst ein intramolekularer dynamischer Prozeß zur Erhöhung der beobachteten Symmetrie (C_s) des Moleküls, schließlich ein Metall-Ligand-Dissoziationsprozeß zum Zusammenbrechen der $^{203}, ^{205}\text{TI}$ -Kopplungen der Cp-Wasserstoffatome.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (Elektro-nenstoß-Ionisation) gab M^+ den Peak mit der höchsten be-

obachteten Masse. Daß beim Zerfall der Moleküle nicht ausschließlich der Cp-Ring die Konkurrenz um das TI-Atom gewinnt, sondern auch Fragmente auftreten, in denen Thallium an das Fluorenylsystem gebunden ist, kann als Hinweis auf eine nennenswerte Stärke der intramolekularen TI-Aren-Wechselwirkung in der Gasphase gewertet werden.

Experimentelles

3a: Eine Suspension von 0.28 g (1.0 mmol) **2** [5] und 0.24 g (1.0 mmol) TiCl_4 in 15 mL Hexan wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klare gelbliche Lösung wurde vom bräunlichen Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde dann das Lösungsmittel im Hochvakuum möglichst vollständig entfernt und der feste oder ölige Rückstand in 4 mL Benzol aufgenommen. Aus der Lösung kristallisierten bei Raumtemperatur binnen 24 h 0.220 g (46%) farblose Kristalle von **3a**, die bei 123 °C unter Zersetzung schmelzen, in Benzol und anderen Arenen sehr gut, in Dichlormethan wenig und in Hexan unlöslich sind. Korrekte Elementaranalyse; MS (EI, 70 eV): m/z 476 (M^+ , 3%), 370 ($M^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}$, 10), 311 ($M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_9$, 14), 205 (TI^+ , 60), 165 ($\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, 100), 106 ($\text{C}_8\text{H}_{10}^+$, 9), 91 (C_7H_7^+ , 14); Molekülmasse (kryoskopisch, C_6H_6) 465.

3b: 0.27 g (1.0 mmol) **1** [5] in 20 mL Toluol wurden innerhalb 1 h bei 0 °C zu einer Lösung von 0.25 g (1.0 mmol) Thalliummethoxid in 20 mL Toluol getropft. Anschließend wurde 24 h bei ca. 60 °C gerührt. Aus der leicht gelben Lösung, die über einer geringen Menge eines öligen Bodensatzes vorlag, kristallisierte beim Einengen farbloses **3b**, das mit Hexan gewaschen wurde (0.40 g (85%)). Bei einigen Versuchen war der Kristallisationsvorgang tagelang gehemmt. Die länglichen, in aromatischen Lösungsmitteln sehr leicht und in Hexan unlöslichen Kristalle weisen einen offensichtlich metastabilen Schmelzpunkt von 97 °C (2. Erhitzen 105–107 °C) auf. Korrekte Elementaranalyse.

3a, b: ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Toluol, 193 K, TMS, alle Signale breit): δ = 0.66 (s, 3 H; CH_3), 1.48 (s, 3 H; CH_3), 4.17 (s, 1 H; CH), 5.62, 5.83, 5.99, 6.74 (m, 4 H; C_5H_4), 7.11–7.66 (m, 8 H; arom. H); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Toluol, 298 K, TMS): δ = 0.88 (s, 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 3.88 (s, 1 H; CH), 5.72, 5.93 (m, 4 H, $\text{J}(\text{H}, \text{TI})$ ca. 28 bzw. 21 Hz; C_5H_4), 6.80–7.33 (m, 8 H; arom. H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 300 K): δ = 23.0 (C2, C3), 39.2 (C1), 60.8 (C9), 105.3 (br. s), 107.5 (C5, C8 bzw. C6, C7), 119.7, 120.3 (br. s) (C17, C21 bzw. C14, C18), 125.9, 126.0 (C15, C19 bzw. C16, C20), 127.1 (br. s) (C4), 142.9, 147.0 (C10, C13 bzw. C11, C12).

Eingegangen am 29. Juli 1992 [Z 5489]

- [1] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893; H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* **1989**, 8, 1567.
- [3] G. Wulfsberg, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6069.
- [4] H. Schumann, H. Kucht, A. Dietrich, L. Esser, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1811.
- [5] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [6] **3**: $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{TI}$, M_r = 475.78; **3a**: a = 1132.3(8), b = 949.2(4), c = 1539.4(6) pm, β = 96.89(8)°, Z = 4, Raumgruppe $P2_1/n$, Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, 2117 unabhängige Reflexe mit $F > 2\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur, 207 verfeinerte Parameter, R = 0.053, R_w = 0.039; **3b**: a = 1689.2(4), b = 971.4(6), c = 998.8(4) pm, Z = 4, Raumgruppe $Pna2_1$, Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, 1043 unabhängige Reflexe mit $F > 2\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur, 200 verfeinerte Parameter, R = 0.052, R_w = 0.036, Polarität: η = 0.80(9). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56746, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, 199, 1087; b) M. B. Freedman, L. G. Sneddon, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5194; c) H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 328, C57; d) S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Laperle, G. Srivastava, *ibid.* **1987**, 328, C1; e) D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, 9, 7; f) P. Jutzi, J. Schnittger, M. B. Hursthouse, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1693.
- [8] F. X. Kohl, R. Dickbreder, P. Jutzi, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 871.
- [9] a) H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 414; b) J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1986**, 41, 1381; c) M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2216; d) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 265.
- [10] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5924.