

- $^3J = 5.92$  Hz, 2H,  $H^{2n,8n}$ ); Positivionen-FAB-MS: ber.: 1233, gef.: 1233. Ausgewählte Daten weiterer Produkte: **2**:  $\bar{\nu} = 2081$ s, 2049s,br, 2038m,sh, 2005s,br, 1990  $\text{cm}^{-1}$ m,sh (C=O). **3**:  $\bar{\nu} = 2080$ m, 2058vs, 2037s,sh, 2025s, 2010s, 1952  $\text{cm}^{-1}$ m,sh (C=O). **4**:  $\bar{\nu} = 2078$ s, 2054vs, 2042vs, 2011m,br, 1890  $\text{cm}^{-1}$ w,br (C=O).
- [11] Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C}_{10}\text{H}_6)(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_{14}]$  **1**: schwarze Kristalle aus Hexan,  $\text{C}_{30}\text{H}_{11}\text{O}_{14}\text{PRu}_6$ ,  $0.45 \times 0.40 \times 0.37$  mm<sup>3</sup>,  $M = 1232.80$  g mol<sup>-1</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.570(2)$ ,  $b = 16.484(2)$ ,  $c = 18.023(3)$  Å,  $V = 3437.3(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_c = 2.38$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo}) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 135.6$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2328$ . Nicolet-R3v/m-Diffraktometer, Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 4427 gemessene Reflexe, 4399 unabhängig (bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert und Absorptionskorrektur durch  $\Psi$ -Scans, max./min. Transmissionsfaktoren 0.966/0.765),  $5 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ . 4120 Reflexe mit  $I_o \geq 1.5\sigma(I_o)$  und 460 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome anisotrop) wurden zur Verfeinerung verwendet, endgültige Werte  $R = 0.0286$  und  $wR = 0.0310$  mit  $wR = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$  und  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.000510F_o^2]$ . Die H-Atome wurden reitend auf den jeweils zugehörigen C-Atomen in berechneten Lagen (C-H 0.96 Å) einbezogen. Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese =  $0.52 \text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100597“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Siehe z. B.: a) R. J. Goudsmit, J. G. Jeffrey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. S. C. McQueen, A. J. Sanders, J.-C. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 24; b) C. M. Hay, J. G. Jeffrey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, 87.
- [13] M. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1851.
- [14] W. R. Cullen, S. J. Rettig, T. C. Zheng, *Organometallics* **1995**, 14, 1466.

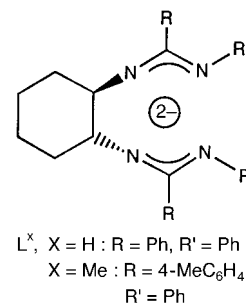
## Verknüpfte Bis-Amidinate als unterstützende Liganden: Bildung eines ungewöhnlichen Titan-Aren-Komplexes in einer konzertierten Eliminierungs/ $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerungs-Reaktion\*\*

John R. Hagadorn und John Arnold\*

Die Entwicklung von Liganden, die in der Chemie organischer Übergangsmetallkomplexe unterstützende Funktionen ausüben, ist seit vielen Jahren von großem Interesse. Wir untersuchen in diesem Zusammenhang Amidinate, da sie unter präparativen Gesichtspunkten attraktive Eigenschaften aufweisen. Gut charakterisierte Titanderivate mit dem  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Liganden<sup>[1-3]</sup> wurden erstmals 1988 von Dehnicke et al.<sup>[4]</sup> sowie Roesky et al.<sup>[5]</sup> beschrieben. Seitdem haben viele Arbeitsgruppen die Reaktionen dieser Verbindungsklasse untersucht.<sup>[6-8]</sup> Wir waren

daran interessiert, stabilere nichtsilylierte Amidinatliganden zu untersuchen,<sup>[9]</sup> bei denen zwei Amidinatgruppen unter ähnlich eingeschränkten Verhältnissen wie bei Ansa-Cyclopentadienylen miteinander verknüpft sind. Weiterhin versuchten wir, chirale Zentren in die Moleküle einzuführen, um das Potential von Übergangsmetallamidinaten für enantioselektive Synthesen zu erforschen. Unser Hauptaugenmerk liegt dabei zunächst auf Cyclohexan-verknüpften Amidinaten. Hier beschreiben wir die Herstellung racemischer Titanderivate sowie einen  $\eta^6$ -Toluolkomplex mit einem ungewöhnlich gewellten  $\text{C}_6$ -Ring,<sup>[10]</sup> der Markierungsexperimenten zufolge durch eine intramolekulare  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerungsreaktion eines postulierten Benzyl/Hydrid-Intermediats gebildet wird – ein unserer Meinung nach beispielloser Mechanismus für die Bildung von Übergangsmetall-Aren-Komplexen.<sup>[11]</sup>

Cyclohexan-verknüpfte Amidinatliganden wurden in mäßigen Ausbeuten (ca. 40 %) aus der Umsetzung von Cyclohexan-verknüpften Diamiden mit  $\text{PCl}_5$  und substituierten Anilinen erhalten.<sup>[12]</sup> Die Reaktion von  $\text{L}^X\text{H}_2$  mit  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  in Toluol lieferte die Dibenzylderivate  $[(\text{L}^X)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ , die in hohen Ausbeuten als rote Kristalle aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten wurden [Gl. (1)].



Der Dibenzylkomplex  $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  reagiert mit  $\text{H}_2$  (1.7 bar) über Nacht in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter Freisetzung eines Äquivalents  $\text{PhCH}_3$  und Bildung einer Verbindung, die ein komplexes NMR-Spektrum aufweist, das nicht mehr die zweifache Rotationssymmetrie des Ausgangsmoleküls erkennen ließ. Bei der im präparativen Maßstab durchgeführten Umsetzung in Toluol wurde eine Lösung erhalten, die nach Entfernen flüchtiger Komponenten einen öligen Feststoff lieferte. Durch Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde das Produkt in guter Ausbeute in Form dunkelroter Prismen erhalten. Die IR-spektroskopische Untersuchung ließ keine Signale erkennen, die der  $\bar{\nu}_{\text{Ti-H}}$ -Absorption zugeordnet werden könnten, und die Verbindung reagierte innerhalb von 2 h auch nicht mit zwei Äquivalenten  $\text{CHCl}_3$  in einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> (Abb. 1) ergab, daß es sich bei dem Produkt um den  $\eta^6$ -Toluolkomplex  $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$  handelt. Um der  $\eta^6$ -Areineinheit Platz zu bieten, wird das Titanatom aus der  $\text{N}_4$ -Ebene herausgedrängt, so daß eine Klavierhocker-ähnliche Struktur gebildet wird. Die geometrischen Parameter (Abb. 2) legen einen signifikanten Beitrag einer hochreduzierten Cyclohexadiendianion-Resonanzstruktur nahe, die dem diamagnetischen Komplex einen beträchtlichen  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Charakter verleiht. Der Arenligand ist entsprechend gewellt.<sup>[14]</sup> Die beiden durch die Atomgruppen C4-C5-C6-C7 und C7-C2-C3-C4 definierten Ebenen schneiden sich in einem Winkel von  $20.0^\circ$ , was einen deutlichen  $\text{sp}^3$ -Charakter für die Hybridisierung der C4- und C7-Atome bedeutet. Auch bei den Ti-C-Bindungen ist dieser Trend

[\*] Prof. J. Arnold, J. R. Hagadorn  
 Department of Chemistry, University of California  
 Berkeley, CA 94720-1460 (USA)  
 Fax: (+1) 510-643-5482  
 E-mail: arnold@socrates.berkeley.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Donors of the Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert. Wir danken Prof. R. A. Andersen für hilfreiche Diskussionen.

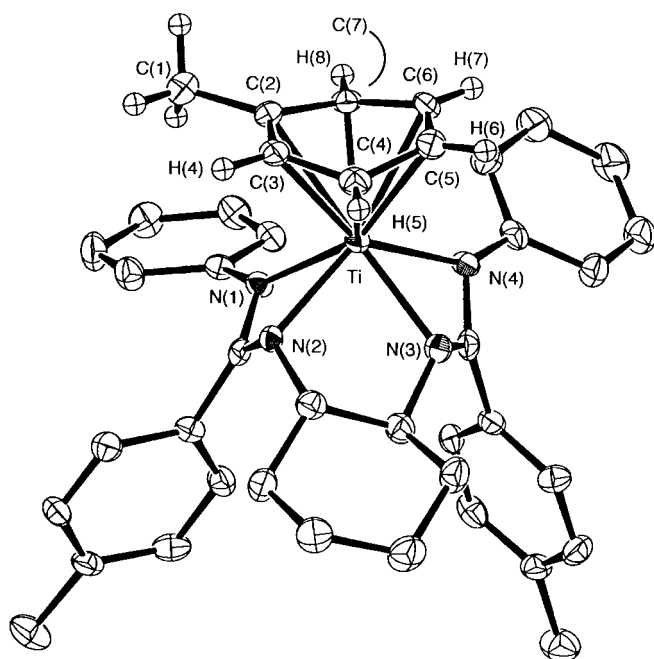


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$  (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

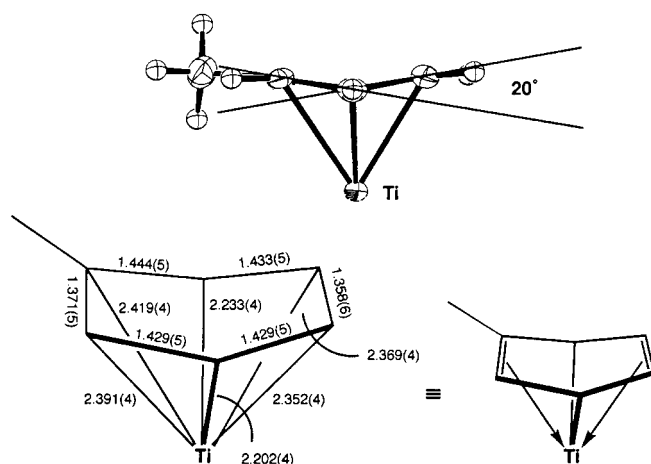
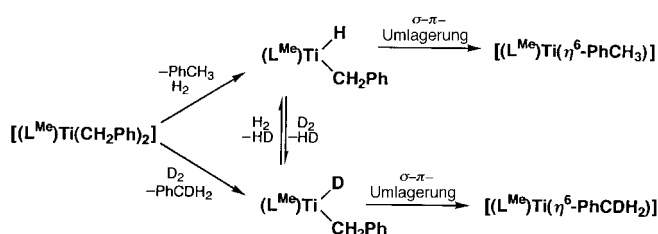


Abb. 2. Geometrische Parameter des  $\eta^6$ -Toluolliganden von  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$ . Alle Abstände sind in Å angegeben.

anhand der wesentlich kleineren Bindungslängen Ti-C4 (2.202(4) Å) und Ti-C7 (2.233(4) Å) im Vergleich zu den vier anderen Ti-C-Abständen (2.35–2.42 Å) zu erkennen. Dies ist im Widerspruch zu früher beschriebenen  $[\text{Ti}^{\text{II}}(\eta^6\text{-aren})]$ -Komplexen (im allgemeinen hergestellt durch reduktive Friedel-Crafts-Synthese in Gegenwart eines Arens), die längere, nahezu äquivalente Ti-C-Bindungen aufweisen (ca. 2.50 Å).<sup>[15–21]</sup> In diesem Sinn sind auch die C-C-Bindungen in  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$  ungewöhnlich, mit kleinen C2-C3- und C5-C6-Abständen von 1.371(5) bzw. 1.358(6) Å und längeren C2-C7-, C3-C4-, C4-C5- sowie C6-C7-Bindungen von 1.444(5), 1.429(5), 1.429(5) bzw. 1.433(5) Å, was ebenfalls für den Cyclohexadien-artigen Charakter spricht.

Unsere Ergebnisse legen nahe, daß die Reaktion nach dem in Schema 1 angegebenen Weg über eine kurzlebige Ti-H-Spezies verläuft, die aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer nicht



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Eliminierungs/σ-π-Umlagerungs-Reaktion.

direkt nachgewiesen werden kann. Hinweise auf diesen Reaktionsweg sind: 1) Bei der Umsetzung des Dibenzyls mit  $\text{D}_2$  (5.5 bar) in Toluol wird ausschließlich  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCDH}_2)]$  gebildet. 2) Bei Durchführung der Reaktion mit einer 1:1-Mischung von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  wurden freies  $\text{PhCH}_3$  und  $\text{PhCDH}_2$  im Verhältnis 2.1:1 sowie die Titan-Aren-Spezies  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)]$  und  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCDH}_2)]$  im Verhältnis 1.5:1 gebildet. Außerdem belegten  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen die Bildung größerer Mengen an HD. Ein weiterer Hinweis auf ein Hydrid-Intermediat ist das Eintreten einer raschen Olefinhydrierung beim Zusatz von Ethylen im Überschuß zu einer Lösung des Dibenzyls in Gegenwart von Wasserstoff. Diese Befunde sind nur mit einem Mechanismus zu erklären, der die anfängliche Bildung von Toluol und eines reaktiven Benzylhydrids beinhaltet, welches dann nach Hydrogenolyse zum Austausch von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  unter Bildung von HD führt.<sup>[22]</sup> Die Eliminierung der Benzyl- und Hydridliganden (über C-H-Kupplung) und eine σ-π-Umlagerung führt zum isolierten  $\eta^6$ -Arenkomplex.

Zusammenfassend hat die Anwendung von Bis-Amidinen mit eingeschränkter Geometrie zu höchst ungewöhnlichen Reaktionen geführt, die bislang bei Übergangsmetall-amidinen oder verwandten Metallocenen nicht gefunden wurden.

### Experimentelles

$[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2] \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ : Eine Suspension von  $L^{\text{Me}}\text{H}_2$  (4.61 g, 9.21 mmol) in 25 mL Toluol wurde zu einer Lösung von  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  (3.80 g, 9.21 mmol) in 20 mL Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 5 h wurden flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt, und man erhielt ein rotes Öl. Die Verbindung wurde aus Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert (5.15 g, 73 %). Schmp.  $169\text{--}170^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.41$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.15 (m, 12H), 7.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 6.87 (m, 8H), 3.70 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.57 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.24 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.12 (m, 2H), 1.94 (s, 6H), 1.40 (m, 2H), 1.09 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 1.08 (m, 4H), 0.75 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 171.3, 147.6, 146.7, 139.9, 130.6, 129.6, 129.1, 128.6, 123.4, 122.9, 122.1, 91.1, 68.9, 65.9, 33.9, 24.8, 21.3, 15.6$ ; IR (Mineralöl):  $\nu = 1594$  (m), 1530 (m), 1462 (vs, br.), 1340 (m), 1312 (m), 1267 (m), 1236 (w), 1207 (w), 1181 (w), 1141 (w), 1080 (w), 1020 (w), 960 (m), 828 (m), 765 (w), 741 (m), 693 (m), 510 (w), 483 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für  $[\text{LTi}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ti}$ : C 78.84, H 6.33, N 7.99; gef.: C 78.59, H 6.05, N 7.87.

$[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)] \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ : 20 mL Toluol wurden zu  $[(L^{\text{Me}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2] \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$  (2.00 g, 2.61 mmol) in einer Fischer-Porter-Flasche gegeben und unter  $\text{H}_2$ -Druck (5.5 bar) gesetzt. Nach Rühren über Nacht wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, und man erhielt ein dunkelrotes Öl. Die Substanz wurde aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert (1.27 g, 72 %). Schmp:  $170^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.01$  (br., 2H), 7.59 (br., 1H), 7.36 (br., 1H), 7.05–6.91 (m, 8H), 6.82 (br., 1H), 6.77–6.64 (m, 5H), 4.68 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.50 (m, 2H), 4.32 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.23 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 3.91 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.26 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 2.30 (m, 1H), 2.01 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.60 (m, 1H),

1.48 (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.11 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.06 (m, 1H), 0.99 (s, 3H), 0.87 (m, 2H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 168.0, 159.5, 150.3, 149.3, 140.0, 139.0, 133.7, 131.9, 131.5, 131.2, 129.7, 128.5, 124.0, 122.8, 121.7, 121.7, 120.1, 110.4, 109.4, 108.7, 108.2, 75.3, 71.6, 65.9, 37.6, 35.0, 27.1, 25.5, 21.4, 21.3, 21.1, 15.5$ ; IR (Mineralöl): 1594 (m), 1568 (w), 1496 (m), 1463 (vs, br.), 1265 (m), 1211 (w), 1181 (w), 1150 (w), 1110 (w), 1081 (w), 1059 (w), 1020 (w), 954 (w), 830 (m), 742 (m), 723 (w), 692 (m), 631 (w), 525 (w), 508 (w), 473 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_{0.5}\text{Ti}$ : C 76.12, H 7.00, N 8.45; gef.: C 75.85, H 7.05, N 8.26.

Eingegangen am 5. Dezember 1997 [Z11237]

**Stichwörter:** Amidinate • Arenkomplexe • Hydridokomplexe • N-Liganden • Titan

- [1] F. T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 403.
- [2] K. Dehnicke, *Chem. Ztg.* **1990**, 114, 295.
- [3] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219.
- [4] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1611.
- [5] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1403.
- [6] A. N. Chernega, R. Gomez, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1415.
- [7] D. G. Dick, R. Duchateau, J. H. Edema, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1959.
- [8] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, 14, 1827.
- [9] Bei silylsubstituierten Benzamidinaten können  $\text{SiMe}_3$ -Wanderung und CN-Bindungsbruch auftreten. Siehe: J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 893; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2928; *Organometallics* **1994**, 13, 4670; C. Ergenzinger, A. El-Kohli, U. Muller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 55; F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 896.
- [10] Beispiele zur Ta-Chemie: D. Arney, P. Fox, M. Bruck, D. Wigley, *Organometallics* **1997**, 16, 3421.
- [11] Beispiele für reduktive C-C-Bindungskupplungen unter Bildung von  $\pi$ -Arenen: J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **1989**, 8, 1362.
- [12] Einzelheiten werden in einer ausführlicheren Veröffentlichung angegeben. Eine verwandte Reaktion wurde beschrieben: A. J. Hill, J. V. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 920.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von  $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)] \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ : Kristallabmessungen  $0.17 \times 0.12 \times 0.07$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 27.4848(6)$ ,  $b = 11.8724(3)$ ,  $c = 22.9332(3)$  Å,  $\beta = 105.504(1)^\circ$ ,  $V = 7211.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.245 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = -130^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.275 \text{ mm}^{-1}$ , min./max. Transmission 0.876/0.996, 14725 Reflexe, davon 5380 unabhängig, Daten/Parameter-Verhältnis 3167/470,  $R = 3.81\%$ ,  $R_w = 4.36\%$ , GOF = 1.346. Die Daten wurden mit einem Siemens SMART-CCD-Flächendetektor gemessen ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $0^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$ ,  $0.3^\circ$ - $\omega$ -Scans) und mit dem Programm SAINT (Version 4.024, Siemens Industrial Automation, Inc.) integriert. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert und eine semiempirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS (Siemens) vorgenommen. Die Strukturlösung und -verfeinerung (gegen  $|F^2|$ ) erfolgte mit dem Programm TEXSAN (Molecular Structure Corporation, 1992) mit Direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des  $\eta^6$ -Toluolliganden wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die verbleibenden Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Die Maxima der Restelektronendichte betrugen 0.315 und  $-0.296 \text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100894“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12

Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] Für einen verwandten  $\text{Ti}^0$ -Naphthalin-Komplex siehe: T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1693.
- [15] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, U. Englert, M. L. H. Green, *Organometallics* **1997**, 16, 3100.
- [16] S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 139.
- [17] S. I. Troyanov, J. Polacek, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 317.
- [18] S. I. Troyanov, M. Y. Furkaluk, V. B. Rybakov, *Metalloorgan. Khim.* **1988**, 1, 298.
- [19] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, *Metalloorgan. Khim.* **1988**, 1, 1282.
- [20] U. Thewalt, F. Stollmaier, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 149.
- [21] Y. Chen, T. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649.
- [22] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.

## Ungewöhnliche Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung in einem pentagonal-bipyramidalen Rhodium-Bismut-Komplex\*\*

Zhitao Xu und Zhenyang Lin\*

Pentagonal koordinierte Moleküle haben stets sehr interessante Bindungseigenschaften. So liegen beispielsweise in  $[\text{In}(\text{Mn}(\text{CO})_4)_5]^{2-}$  **1**<sup>[1]</sup> das Indiumatom und fünf Manganatome fast in einer Ebene. Die Bindung wurde elegant in der Weise beschrieben, daß ein  $\text{In}^{3+}$ -Ion an einen pentagonalen  $\text{Mn}_5$ -Ring gebunden ist,<sup>[2]</sup> in dem fünf Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen vorliegen. Jedes Manganzentrum erfüllt die 18-Elektronen-Regel. Im kürzlich synthetisierten, pentagonalen  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-}i\text{-Bu})_5]^-$ -Cluster **2**<sup>[3]</sup> wurden die Bindungsverhältnisse in der zentralen  $\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})$ -Einheit mit einer Sechs-Zentren-zehn-Elektronen-Bindung interpretiert.<sup>[4]</sup> Der Cluster enthält insgesamt 70 Valenzelektronen und erfüllt tatsächlich die 16-Elektronen-Regel. Vor kurzem beschrieb Ruck die Synthese, Struktureigenschaften und Berechnung der Bindungssituation eines ternären Subhalogenids des Bismuts mit bemerkenswerter Struktur, das den diskreten Rhodium-Bismut-Molekülkomplex  $\text{RhBi}_7\text{Br}_8$  **3** enthält,<sup>[5]</sup> in dem die sieben Bi-Atome in Form einer regelmäßigen pentagonalen Bipyramide um das zentrale Rh-Atom angeordnet sind. Zwischen den apicalen und äquatorialen Bi-Atomen liegen acht  $\mu_2$ -verbrückende Br-Atome, vier davon oberhalb, vier unterhalb der äquatorialen Ebene. Bei dieser Anordnung sind zwei der fünf äquatorialen Bi-Atome jeweils an nur ein Bromatom koordiniert.

[\*] Dr. Z. Lin, Z. Xu  
Department of Chemistry  
The Hong Kong University of Science and Technology  
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)  
Fax: (+852) 2358-1594  
E-mail: CHZLIN@USTHK.UST.HK

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council of Hong Kong gefördert.