

## Inhalt

## Contents

### A

### Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry

- Müller, R., Gust, R., Klement, U., Schönenberger, H. 2381 Stereoisomere Dichlor[1-(hydroxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiamin]platin(II)-Komplexe, Teil I: Synthese ▶ Stereoisomeric Dichloro[1-(hydroxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethanediamine]platinum(II) Complexes, Part I: Synthesis
- Jutzi, P., Krallmann, R., Wolf, G., Neumann, B., Stammer, H.-G. 2391 ▶ Synthese von 6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-1,3,9,11-tetraen und sein Einsatz in der  $\pi$ -Komplexchemie von p- und d-Block-Elementen Synthesis of 6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-1,3,9,11-tetraene and Its Application in the Chemistry of  $\pi$  Complexes of p- and d-Block Elements
- Herrmann, W. A., Denk, M., Dyckhoff, F., Behm, J. 2401 ▶ Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XCVI. – Niob- und Tantal Komplexe mit Imido-Liganden Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, XCVI. – Niobium and Tantalum Complexes Having Imido Ligands
- Lobreyer, T., Oeler, J., Sundermeyer, W. 2405 ▶ Über die verbesserte Darstellung von Silyl- und Germylkalium sowie die Synthese von Silylgermanen An Improved Preparation of Silyl- and Germylpotassium and Synthesis of Silylgermanes
- Erhart, M., Mews, R., Pauer, F., Stalke, D., Sheldrick, G. M. 2411 ▶ Isocyanatosulfonium-Salze Isocyanatosulfonium Salts
- Corbelin, S., Kopf, J., Weiss, E. 2417 ▶ Über Metallalkyl- und -arylverbindungen, 48. – Monomeres, tetrameres und polymeres Natriumfluorenid  $\cdot$  S [S = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NMe<sub>2</sub> (n = 2, 3)] Monomeric, Tetrameric, and Polymeric Sodium Fluorenone  $\cdot$  S [S = Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NMe<sub>2</sub> (n = 2, 3)]
- Schröder, G., Butenschön, H., Boese, R., Lendvai, T., de Meijere, A. 2423  $\eta^4$ -Komplexe von 4,7-Dihydroaceptalen: Leicht verlaufende degenerierte haptotrope Umlagerung von ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^4$ -4,7-dihydroaceptalen)cobalt(I) im Unterschied zu seinem Tricarbonyl-Gegenstück ▶  $\eta^4$ -Complexes of 4,7-Dihydroaceptalene: Facile Degenerate Haptotropic Rearrangement of ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^4$ -4,7-dihydroaceptalene)cobalt(I) in Contrast to its Tricarbonyl Counterpart
- Krämer, R., Polborn, K., Beck, W. 2429 ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXIII. – Aspartam als dreizähliger Ligand in metallorganischen Komplexen: Darstellung und Struktur von Cp\*Rh[O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)C(O)NCH(CH<sub>2</sub>-Ph)CO<sub>2</sub>Me] Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXIII. – Aspartame as Tridentate Ligand in Organometallic Complexes: Preparation and Structure of Cp\*Rh[O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)C(O)NCH(CH<sub>2</sub>-Ph)CO<sub>2</sub>Me]
- Breimair, J., Weidmann, T., Wagner, B., Beck, W. 2431 ▶ Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XXII. – Addition von anionischen Fischer-Carben-Komplexen an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter C–C-Kupplung Hydrocarbon-Bridged Metal Complexes, XXII. – Addition of Anionic Fischer Carbene Complexes to Coordinated Unsaturated Hydrocarbons with C–C Coupling
- Paetzold, P., Redenz-Stormanns, B., Boese, R. 2435 ▶ Reaktionen der Azadiboriridine: Clusterbildung und Ringerweiterung Reactions of the Azadiboriridines: Formation of Clusters and Ring Expansions
- Day, R. O., Holmes, R. R., Schmidpeter, A., Stoll, K., Howe, L. 2443 Bis(tetraphenylimidodiphosphinato)zinn(II)- und -zinn(IV)-dihalogenide. Umwandlung von pseudo-trigonal-bipyramidalen in oktaedrische Geometrie ▶ Bis(tetraphenylimidodiphosphinato)tin(II) and -tin(IV) Dihalides. Conversion of Pseudo Trigonal Bipyramidal to Octahedral Geometry
- Sünkel, K. 2449 ▶ Komplexchemie perhalogener Cyclopentadiene und Alkine, VII. – Darstellung einiger Tetrachlormetallole von Cobalt, Rhodium und Iridium; Struktur eines Iridacyclopentadien-Derivats Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, VII. – Synthesis of Several Tetrachlorometalloles of Cobalt, Rhodium, and Iridium; Structure of a Iridacyclopentadiene Derivative

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Notiz / Note

- Sendlinger, S. C., Haggerty, B. S., 2453  
Rheingold, A. L., Theopold, K. H.      Synthese und Kristallstruktur eines Arso-  
lyl-Anions und Herstellung eines Arsino-      ▶ Synthesis and Crystal Structure of an Ar-  
gallats      solyl Anion and Preparation of an Arsi-  
nogallate

## Kurzmitteilung / Short Communication

- Clegg, W., Errington, R. J., 2457  
Fisher, G. A., Green, M. E.,  
Hockless, D. C. R., Norman, N. C.      Ein Phosphan-Komplex von Bismut(II):  
Röntgenkristallstruktur von [PMe<sub>3</sub>H]-      ▶ A Phosphine Complex of Bismut(II): X-  
[Bi<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]      ray Crystal Structure of [PMe<sub>3</sub>H][Bi<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>-  
(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

## Berichtigung / Correction

- Meller, A., Böker, C., 2461  
Seebold, U., Bromm, D.,  
Maringele, W., Heine, A.,  
Herbst-Irmer, R., Pohl, E.,  
Stalke, D., Noltemeyer, M.,  
Sheldrick, G. M.      ▶ Zweifache Borylierung von Benzolderiva-  
tiven mit (Diisoalkylamino)boradiyl-Einhei-      Twofold Borylation of Benzene Deriva-  
ten      tives with (Diisoalkylamino)boradiyl Units

## Querverweise / Cross References

- Aumann, R. et al. 2587      ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmet-      Organic Syntheses via Transition Metal  
tall-Komplexen, 55      Complexes, 55
- Aumann, R. et al. 2595      ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmet-      Organic Syntheses via Transition Metal  
tall-Komplexen, 56      Complexes, 56

**B**

## Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- Wollenweber, M., Fritz, H., 2465  
Rihs, F., Prinzbach, H.      ▶ Photochemische Mitteilungen, 76. – Stu-  
dien im Umfeld der Oxanorbornadiene →      Photochemical Transformation, 76. –  
Oxepin-Isomerisierung. Eine intramole-      Studies in the Area of the Oxanorborna-  
kulare Dien/Enon-[4 + 2]-Photocycload-      diene → Oxepine Isomerization. An Intra-  
dition      molecular Diene/Enone [4 + 2] Photocy-  
cloaddition
- Hoffmann, H. M. R., Gassner, A., 2475  
Eggert, U.      Herstellung und ausgewählte Reaktionen      ▶ Preparation and Selected Reactions of  
von 2-Methylen-3-oxoalkansäure-*t*-butyl-      *t*-Butyl 2-Methylene-3-oxoalkanoates  
estern
- Aßmann, L., Palm, L., 2481  
Zander, M., Friedrichsen, W.      3-Methyl-4,6-diphenylfuro[3,4-*d*]isoxa-      3-Methyl-4,6-diphenylfuro[3,4-*d*]isoxa-  
zole – A New Heterocyclic System      zole – A New Heterocyclic System
- Maercker, A., Schuhmacher, R., 2489  
Buchmeier, W., Lutz, H. D.      Studien zur enantio- und diastereoselek-      Enantio- and Diastereoselective  $\alpha$ -Metal-  
tiven  $\alpha$ -Metallierung prochiraler Sulfoxide      lation of Prochiral Sulfoxides by (+)-Men-  
mit (+)-Mentyllithium      tyllithium
- Roth, W. R., Adamczak, O., 2499  
Breuckmann, R., Lennartz, H.-W.,  
Boese, R.      Die Berechnung von Resonanzergien; das      Resonance Energy Calculation; the  
MM2ERW-Kraftfeld      MM2ERW Force Field
- Praefcke, K., Psaras, P., 2523  
Kohne, B.      1,2,3,4,5,6-Hexa(eq)alkylcyclohexan-Mo-      1,2,3,4,5,6-Hexa(eq)alkylcyclohexane  
dellverbindungen für Struktur-Eigen-      Model Compounds for Structure-Property  
schafts-Vergleiche gesättigter discotischer      Comparison of Saturated Discotic Liquid  
Flüssigkristalle      Crystals
- Musluoğlu, E., Ahsen, V., 2531  
Gül, A., Bekaroğlu, Ö.      Wasserlösliche Phthalocyanine mit Aza-      ▶ Water-Soluble Phthalocyanines Contain-  
Kronenether-Substituenten      ing Aza-Crown Ether Substituents
- Lubberger, H.-J., Müller, E., 2537  
Hofmann, J., Fischer, H.,  
Jochims, J. C.      Reaktionen von 1-Thia-3-azoniabutatrien-      ▶ Reactions of 1-Thia-3-azoniabutatriene  
Salzen mit Alkoholen, Carbonyl-Verbin-      Salts with Alcohols, Carbonyl Com-  
dungen, Diazoalkanen, Nitriloxiden, Ni-      pounds, Diazoalkanes, Nitrile Oxides, Ni-  
tronen, Enaminen und Butadienen      trones, Enamines, and Butadienes
- Quast, H., Fuß, A., 2545  
Heublein, A., Jakobi, H.,  
Seiferling, B.      Retention der Konfiguration bei zwei pho-      ▶ Retention of Configuration in Two Pho-  
tochemischen Reaktionen: Bildung von      tochemical Reactions: Formation of Cy-  
Cyclopropaniminen durch Extrusion von      clopropanimines by Extrusion of Molec-  
molekularem Stickstoff aus Tetraalkyl-4-      ular Nitrogen from Tetraalkyl-4-imino-1-  
imino-1-pyrazolinen und [2 + 1]-Cyclore-      pyrazolines and [2 + 1] Cycloreversion of  
version von Cyclopropaniminen zu Iso-      Cyclopropanimines to Isocyanides and Al-  
cyaniden und Alkenen      kenes

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Inhalt (Fortsetzung)

## Contents (Continued)

- Lüning, U., Müller, M., Gelbert, M., Rüchardt, C. 2555 ▶ Anwendung der Isonitril-Nitril-Umlagerung zur Synthese von 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentancarbonsäure, einem Baustein für Süßstoffe auf Aminosäurebasis
- Dapperheld, S., Steckhan, E., Grosse Brinkhaus, K.-H., Esch, T. 2557 Über organische Elektronenübertragungssysteme, II. — Substituierte Triarylamine als Kationradikal-Redoxsysteme — Synthese, elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften, Hammett-Verhalten und Eignung als Redoxkatalysatoren
- Jelinek-Fink, H., Christl, M., Peters, E.-M., Peters, K., von Schnering, H. G. 2569 ▶ Cycloallene, 7. — Ein Siebenringallen-Dimer: Darstellung aus einem 7,7-Dibromnorcaran-Derivat und Thermolyse
- Tochermann, W., Vogt, C., Peters, E.-M., Peters, K., von Schnering, H. G., Würthwein, E.-U. 2577 ▶ Synthese mittlerer und großer Ringe, XXX. — Regioselektive Thermolyse von Oligomethylen-oxaquadricyclandicarbonsäureestern zu 3,6-Alkanooxepindicarbonsäureestern — Röntgenstrukturanalysen und semiempirische Rechnungen
- Breitenbach, J., Nieger, M., Vögtle, F. 2583 ▶ 7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophan: Darstellung über selenoorganische Stufen und Aggregation durch Wasserstoff-Brückenbindungen
- Aumann, R., Heinen, H., Goddard, R., Krüger, C. 2587 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 55. — 5-Aza-1-metalla-1,3,5-triene von Chrom und Wolfram sowie deren Cyclisierung zu 2*H*-Pyrrol-Komplexen
- Aumann, R., Trentmann, B., Krüger, C., Lutz, F. 2595 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 56. — Homopyrrole und Dihydropyridine aus *N*-Vinylaminocarben-Eisenkomplexen und Alkinen durch Cyclisierung intermediärer 5-Aza-1-metalla-1,3,6-triene
- Maier, G., Flögel, U., Reisenauer, H. P., Hess, Jr., B. A., Schaad, L. J. 2603 ▶ Photoisomerisierung von Halogendimethylsulfiden
- Maier, G., Flögel, U., Reisenauer, H. P., Hess, Jr., B. A., Schaad, L. J. 2609 ▶ HCl-Abspaltung aus Ethansulfonylchlorid und Chlordimethylsulfid
- Maier, G., Schrot, J., Reisenauer, H. P. 2613 ▶ Heterocumulene, 6. — C<sub>5</sub>OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) — Darstellung und spektroskopische Eigenschaften
- Maier, G., Schrot, J., Reisenauer, H. P., Janoschek, R. 2617 ▶ Heterocumulene, 8. — C<sub>4</sub>OS (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-on), C<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (1,2,3-Butatrien-1,4-dithion) und C<sub>3</sub>S (3-Thioxo-1,2-propadienyliden) — Darstellung und spektroskopische Eigenschaften
- Giese, G., Heesing, A. 2623 ▶ Wasserstoffübertragungen, 17. — Elektronentransfer-induzierte Aromatisierung von 1,4-Dihydronaphthalin durch Tris(4-bromphenyl)aminiumyl-Ionen

Use of the Isonitrile-Nitrile Rearrangement for the Synthesis of 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentancarboxylic Acid, a Building Block for Sweeteners on the Basis of Amino Acids

▶ Organic Electron Transfer Systems, II. — Substituted Triarylamine Cation-Radical Redox Systems — Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties, Hammett Behavior, and Suitability as Redox Catalysts

Cycloallenes, 7. — A Seven-Membered-Ring Allene Dimer: Preparation from a 7,7-Dibromonorcarane Derivative and Thermolysis

Synthesis of Medium and Large Rings, XXX. — Regioselective Thermolysis of Oligomethylene Oxaquadricyclandicarboxylic Esters to 3,6-Alkanooxepindicarboxylic Esters — X-ray Structural Analyses and Semiempirical Calculations

7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophane: Synthesis via Organoselenium Compounds and Aggregation by Hydrogen Bonds

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 55. — 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienes of Chromium and Tungsten, and Their Cyclization to 2*H*-Pyrrole Complexes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 56. — Homopyrroles and Dihydropyridines from *N*-Vinylaminocarben Iron Complexes and Alkynes by Cyclisation of Intermediate 5-Aza-1-metalla-1,3,6-trienes

Photoisomerization of Halogenodimethyl Sulfides

HCl Elimination from Ethanesulfonyl Chloride and Chlorodimethyl Sulfide

Heterocumulenes, 6. — C<sub>5</sub>OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-one) — Preparation and Spectroscopic Properties

Heterocumulenes, 8. — C<sub>4</sub>OS (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-one), C<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (1,2,3-Butatriene-1,4-dithione), and C<sub>3</sub>S (3-Thioxo-1,2-propadienylidene) — Preparation and Spectroscopic Properties

Hydrogen Transfer Reactions, 17. — Electron-Transfer-Induced Aromatization of 1,4-Dihydronaphthalene by Tris(4-bromophenyl)aminiumyl Ions

## Notizen / Notes

- Wehage, H., Heesing, A. 2629 ▶ Wasserstoffübertragungen, 18. — Zur *cis*-Selektivität bei der Dehydrierung mit Chinonen
- Krause, N. 2633 Ein neuer Zugang zu sterisch abgeschirmten Allenen

Hydrogen Transfer Reactions, 18. — The *cis* Selectivity in Dehydrogenation by Quinones

▶ A New Access to Sterically Shielded Allenes

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Inhalt (Fortsetzung)

## Contents (Continued)

- Liang, T.-M., Laali, K. K. 2637 Über die Nützlichkeit von  $^{13}\text{C}$ -(CPMAS)-NMR bei Konformationsstudien an einfachen Hydroxy-, Alkoxy- und Acetoxycalixarenen im festen Zustand ▶ On the Utility of  $^{13}\text{C}$  (CPMAS) NMR in Conformational Studies of Simple Hydroxy-, Alkoxy- and Acetoxycalixarenes in the Solid State
- Berichtigung / Correction**
- Tietze, L. F., Krach, T., Beller, M., Arlt, M. 2641 Antikrebs-Mittel, 17. — Ein neues, sehr effizientes Verfahren zur Herstellung von 1'-Alkyl- und 1'-Phenyl-substituierten Pyrimidin-Acyclonucleosiden ▶ Anticancer Agents, 17. — A New Highly Efficient Method for the Synthesis of 1'-Alkyl- and 1'-Phenyl-Substituted Pyrimidine Acyclonucleosides
- Querverweise / Cross References**
- Schönenberger, H. et al. 2381 Dichlor[1-(hydroxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethandiamin]platin(II)-Komplexe ▶ Dichloro[1-(hydroxyphenyl)-2-phenyl-1,2-ethanediamine]platinum(II) Complexes
- Jutzi, P. et al. 2391 ▶ Octamethyl-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-tetraen Octamethyl-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-tetraene
- Butenschön, H., de Meijere, A. et al. 2423  $\eta^4$ -Komplexe von 4,7-Dihydroaceptalen ▶  $\eta^4$ -Complexes of 4,7-Dihydroaceptalene
- Beck, W. et al. 2429 ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXIII Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LXIII
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

## Darstellung einiger Tetrachlormetallole von Cobalt, Rhodium und Iridium; Struktur eines Iridacyclopentadien-Derivats

Karlheinz Sünkel

Institut für anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 19. April 1991

**Key Words:** Dichloroethyne / Tetrachlormetalloles / Cobalt complexes / Iridium complexes / Rhodium complexes

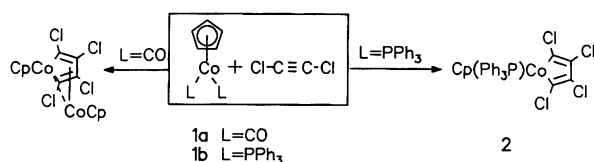
### Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, VII<sup>1)</sup>. – Synthesis of Several Tetrachlormetalloles of Cobalt, Rhodium, and Iridium; Structure of a Iridacyclopentadiene Derivative

The reaction of dichloroethyne with  $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ ), and  $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$  leads to the formation of complexes containing a tetrachloro-1-metallacyclopentadiene

unit. The crystal-structure determination of  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{-Ir}(\text{-CCl}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl})$  is reported.

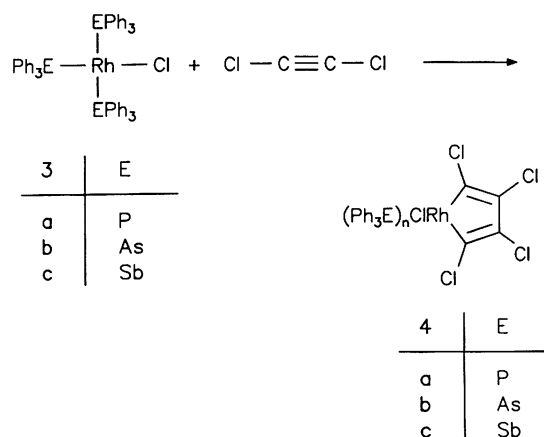
Bei der durch zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe katalysierten Cyclooligomerisierung von Alkinen werden 1-Metallacyclopentadiene, sogenannte „Metallole“, als wichtige Zwischenstufen angesehen<sup>2)</sup>. Aus isolierten Metallolen, vor allem von Cobalt und Rhodium, lassen sich ferner gezielt Furane, Thiophene, Pyrrole, Benzole, Cyclohexadiene und andere Carba- und Heterocyclen darstellen<sup>3)</sup>. Die Verwendung funktionell substituierter Alkine in solchen Reaktionen führt daher zu entsprechenden funktionalisierten Homo- und Heterocyclen. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Koordinationschemie des Dichlorethins<sup>1,4)</sup> berichten wir hier über die Bildung einiger Tetrachlormetallole von Cobalt, Rhodium und Iridium.

Wie wir zeigten<sup>1)</sup>, entsteht bei der Umsetzung von Dichlorethin mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  (**1a**) [ $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ] unter anderem ein zweikerniger Komplex, in dem ein Tetrachlorcobaltol als Vierelektronen-Donor für ein Cyclopentadienylcobalt-Fragment wirkt. Auch bei der Reaktion des entsprechenden Triphenylphosphan-Komplexes **1b** mit  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$  bildet sich im Produktgemisch ein Cobaltol, nämlich der einkernige Komplex **2**.



Komplexe vom Typ des „Wilkinson-Katalysators“  $\text{RhCl}(\text{PR}_3)_3$  reagieren mit Alkinen zu  $\pi$ -Komplexen oder Rhodolen oder führen zu katalytischer Oligomerisierung des Alkins<sup>5)</sup>. Bei der Umsetzung von  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$  mit  $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$  [ $\text{E} = \text{P}$  (**3a**),  $\text{As}$  (**3b**),  $\text{Sb}$  (**3c**)] entstehen sowohl wechselnde Mengen Hexachlorbenzol als Produkt einer Cyclotrimerisierung als auch Tetrachlormetallole. Diese fallen dabei ent-

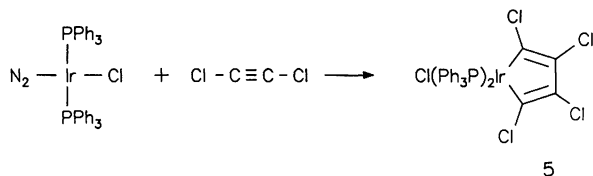
weder als rein isolierbares Hauptprodukt ( $\text{E} = \text{As, Sb}$ ) an oder sind lediglich spektroskopisch nachzuweisen ( $\text{E} = \text{P}$ ). Die analytischen Daten der Arsen- und Antimon-Verbindung **4b, c** zeigen das Vorliegen dreier  $\text{EPh}_3$ -Liganden an, was wegen deren Raumanpruchs ungewöhnlich erscheint und bei Umsetzung der Verbindungen **3** mit anderen Alkinen nicht beobachtet wird<sup>5)</sup>. Das Vorliegen nur eines Signals im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum schließt aber eine entsprechende Struktur mit drei  $\text{PPh}_3$ -Liganden in **4a** aus.



Von **4c** konnten Kristalle allerdings geringer Qualität erhalten werden. Obwohl mit ihnen keine vollständige Strukturklärung erzielt werden konnte, ist das Vorliegen eines verzerrt oktaedrischen Komplexes mit drei  $\text{SbPh}_3$ -Liganden in meridionaler Anordnung sowie einer nahezu planaren Tetrachlorrhodol-Einheit zu erkennen.

Die Reaktion von  $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)$  mit Alkinen führt ebenfalls fast immer zu Metallacyclopentadien-Komplexen<sup>6)</sup>; die so erhaltenen Iridole wurden allerdings erst kürzlich erstmals durch Röntgenstrukturmethoden charakterisiert<sup>7)</sup>.

Auch mit Dichlorethin wird in schneller Reaktion und guter Ausbeute ein roter Komplex **5** erhalten, dessen Kristallstrukturanalyse ihn als Tetrachloriridol ausweist.



Allen hier beschriebenen Metallolen ist im IR-Spektrum eine Bande mittlerer Intensität im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1500$  bis  $1550 \text{ cm}^{-1}$  gemeinsam, die der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des Metallacyclopentadien-Rings zugeordnet sind.

### Kristallstrukturanalyse von **5**

Die Metallacyclopentadien-Einheit ist nahezu planar: das Iridium-Atom ist nur 5.1 pm aus der besten Ebene durch die vier C-Atome herausgehoben; der „Faltungswinkel“ an C1–C4 beträgt nur  $1.9^\circ$ . Von den vier Chlor-Substituenten ist nur Cl1 mit 8 pm deutlich von dieser Ebene entfernt. Der Winkel am Iridium-Atom ist entsprechend dem größeren Atomradius kleiner als im erwähnten Cobaltol<sup>11</sup> und auch als in den kürzlich beschriebenen Iridolen  $\text{Ir}(\text{CR}=\text{CRCR}=\text{CR})(\text{PPh}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}](\text{L})^+\text{BF}_4^-$  (R =  $\text{CO}_2\text{Me}$ , L = CO,  $[\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ ), in denen er etwa  $77^\circ$  beträgt<sup>7)</sup>. Die Bindungslängen im Fünfring sind deutlich alternierend, was eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen unter Einbeziehung des Metalls ausschließt, ein Befund, der auch für die eben erwähnten Iridole zutrifft<sup>7)</sup> (Abb. 1).

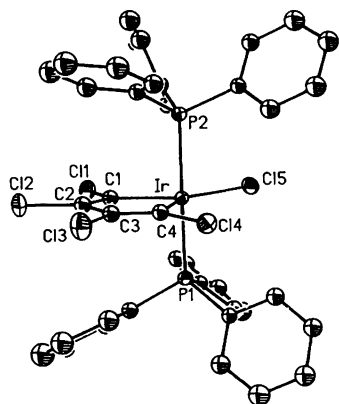


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Ir–C1 201.3(9), Ir–C4 197.2(10), C1–C2 130.2(15), C2–C3 145.8(14), C3–C4 134.0(14); C1–Ir–C4 75.2(4), C1–Ir–Cl5 145.4(3), C4–Ir–Cl5 139.3(3)

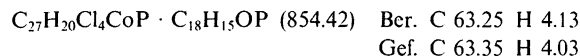
Herrn Prof. Dr. W. Beck möchte ich für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeiten besonders danken.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  in absoluten  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Rohr-Technik durchgeführt. Dichlorethin wurde in Form seines  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukts in etherischer Lösung (etwa 3.5 M) eingesetzt<sup>8)</sup> (im folgenden immer als „Stammlösung“ bezeichnet).  $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>9)</sup>,  $\text{RhCl}(\text{EPh}_3)_3$  (E = P, As, Sb)<sup>10)</sup> und

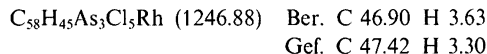
$\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)$ <sup>11)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Geräte: Schmp.: Elektrothermal Digital Melting Point Apparatus; IR: Perkin-Elmer 841;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Jeol GSX-270, Jeol FX-90, Jeol EX-400;  $^{31}\text{P}$ -NMR: Jeol PMX-260. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität München durchgeführt. Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde mit einem Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3 (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan) durchgeführt. Die verwendeten Programme waren SHELXTL 4.1 und SHELXTL Plus 3.4<sup>12)</sup>.

$\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$  (**2**): Eine Suspension von 1.510 g (2.33 mmol)  $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$  in 40 ml Toluol wird mit 1.0 ml (ca. 3.5 mmol) Stammlösung versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennung des Niederschlags durch Zentrifugieren wird die Toluol-Phase i. Vak. bis zum Zurückbleiben eines braunen Öls eingengt. Das Öl kann durch Digerieren mit wenig Hexan zur Kristallisation gebracht werden. Nach Abdekantieren der Hexan-Lösung und Trocknen im Ölpumpenvakuum hinterbleiben 0.220 g (11%) eines hellbraunen Pulvers, das nach seinen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten aus einem Gemisch von **2** und  $\text{Ph}_3\text{PO}$  besteht. Durch Umkristallisieren aus 50 ml Hexan werden dunkelbraune Kriställchen erhalten, die getrocknet werden. – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1521 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\delta = 2.05$ ):  $\delta = 7.58$  (br. s,  $\text{PPh}_3$ ), 5.11 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 133.9$  (m), 132.1 (s), 128.9 (s), 128.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 90.6 (d,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 144.8 (s), 120.5 (s,  $\text{CoC}_4\text{Cl}_4$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (109 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 56.7$  ( $\text{PPh}_3$ ). – Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie die Elementaranalyse weisen die Cokristallisation von **2** mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{PO}$  aus.



Umsetzung von  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (**3a**) mit  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ : Eine Suspension von 500 mg (0.54 mmol) **3a** in 20 ml Toluol wird mit 0.5 ml (ca. 1.75 mmol) Stammlösung versetzt, wobei sich bereits nach 10 min die Mischung von Purpur nach Gelbbraun zu verfärben beginnt. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wird zentrifugiert und der Niederschlag abgetrennt. Die Lösung wird i. Vak. bis auf ca. 3 ml eingengt und auf eine Kieselgelsäule (10  $\times$  2 cm, mit Hexan aufgeschlämmt) gegeben. Elution mit einem Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch (von 10:1 bis 1:10) liefert eine schwach gelbe Lösung, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ca. 30 mg eines hellgelben Pulvers erhalten werden können. – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1531 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR (109 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.6$  ( $J_{\text{Rh,P}} = 106 \text{ Hz}$ ).

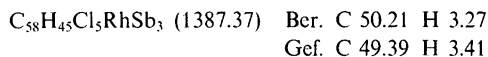
$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{As})_3\text{Rh}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$  (**4b**): 150 mg (0.14 mmol)  $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$  werden in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und mit 0.5 ml Stammlösung (ca. 1.75 mmol) versetzt. Nach 23tägigem Rühren wird abfiltriert; der Rückstand wird zweimal mit je 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet; Ausb. 110 mg (63%). – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1530 \text{ cm}^{-1}$  (vw).



Die Lösung wird zur Trockene gebracht, in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Der nach 5 d entstandene Niederschlag wird durch Dekantieren isoliert und getrocknet; Ausb. 125 mg (75%)  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (charakterisiert durch IR-Spektrum).

$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Rh}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$  (**4c**): Zu ca. 2 ml (ca. 7 mmol) Stammlösung werden 200 mg (0.16 mmol)  $\text{RhCl}(\text{SbPh}_3)_3$  gegeben, wobei augenblicklich Verfärbung von Violett nach Orangebraun auftritt. Anschließend werden noch ca. 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugefügt. Nach eintägigem Rühren wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand auf der Fritte wird mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Zum roten Filtrat wird  $\text{Et}_2\text{O}$  bis zum ersten Auftreten einer Trübung

zugefügt. Nach einigen Tagen im Kühlschrank (5 °C) bilden sich große orangefarbene Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung bedingt geeignet sind; Ausb. 120 mg (54%), Schmp. 210 °C (Zers.). – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1509 (w).

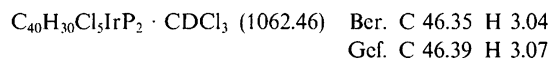


$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{C}_4\text{Cl}_4)$  (5): 960 mg (1.23 mmol)  $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$  werden in 30 ml Toluol suspendiert und mit 0.5 ml (ca. 1.75 mmol) Stammlösung versetzt. Es ist sofortiges Aufschäumen unter Rotfärbung und vollständiger Auflösung zu beobachten. Nach 20 h wird zentrifugiert; die rote Lösung wird abdekantiert und kaltgestellt (–30 °C). Nach 40 d wird der entstandene rote Niederschlag von der Lösung durch Dekantieren getrennt und getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. vollständig eingengt. Laut IR-Spektrum sind beide Fraktionen identisch und werden deshalb vereinigt; Ausb. 790 mg (96% bezogen auf  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ , 68% bezogen auf Ir). – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1535 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] in 5; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U
Ir	4097(1)	6469(1)	6486(1)	36(1)
C(1)	4219(10)	5744(3)	6940(8)	44(2)
Cl(1)	3554(3)	5295(1)	5865(2)	59(2)
C(2)	4806(10)	5622(4)	8005(8)	48(3)
Cl(2)	4984(3)	5021(1)	8550(3)	72(2)
C(3)	5345(10)	6056(4)	8754(9)	47(3)
Cl(3)	6189(4)	5992(1)	10205(2)	81(2)
C(4)	5109(10)	6479(3)	8156(8)	44(2)
Cl(4)	5665(3)	7055(1)	8850(2)	59(1)
Cl(5)	3221(3)	7039(1)	4953(3)	63(2)
P(1)	6068(3)	6409(1)	6428(2)	41(1)
C(11)	5704(10)	6358(3)	4977(9)	46(3)
C(12)	6269(11)	6672(4)	4576(10)	58(3)
C(13)	5983(13)	6625(5)	3482(11)	77(4)
C(14)	5092(12)	6258(5)	2770(11)	68(3)
C(15)	4549(12)	5945(4)	3178(10)	62(3)
C(16)	4788(11)	5999(4)	4257(9)	56(3)
C(21)	7208(10)	6941(3)	7015(8)	42(2)
C(22)	6670(11)	7428(4)	6768(9)	56(3)
C(23)	7514(11)	7832(4)	7064(9)	61(3)
C(24)	8859(13)	7769(5)	7658(10)	74(4)
C(25)	9426(14)	7304(5)	7948(11)	81(4)
C(26)	8584(12)	6875(4)	7595(10)	64(3)
C(31)	7107(10)	5865(4)	7165(9)	48(3)
C(32)	7300(11)	5473(4)	6605(10)	64(3)
C(33)	8031(14)	5060(5)	7173(13)	91(4)
C(34)	8557(16)	5013(6)	8269(13)	100(5)
C(35)	8438(14)	5385(5)	8891(13)	91(4)
C(36)	7728(13)	5826(5)	8345(11)	73(4)
P(2)	2044(3)	6523(1)	6401(2)	41(1)
C(41)	730(10)	6168(4)	5224(9)	50(3)
C(42)	768(11)	6083(4)	4269(9)	57(3)
C(43)	-301(12)	5836(4)	3313(11)	69(3)
C(44)	-1362(14)	5671(5)	3403(12)	83(4)
C(45)	-1422(15)	5749(5)	4318(12)	86(4)
C(46)	-409(13)	5997(4)	5238(11)	71(3)
C(51)	2089(10)	6286(4)	7656(9)	46(2)
C(52)	2384(11)	6608(4)	8545(9)	56(3)
C(53)	2471(13)	6421(5)	9497(12)	76(4)
C(54)	2367(14)	5920(5)	9619(12)	85(4)
C(55)	2080(13)	5586(5)	8771(11)	79(4)
C(56)	1969(12)	5771(4)	7772(10)	65(3)
C(61)	1383(10)	7165(3)	6226(8)	43(2)
C(62)	38(11)	7261(4)	5575(9)	55(3)
C(63)	-438(14)	7739(5)	5512(11)	76(4)
C(64)	417(13)	8129(5)	6081(10)	72(3)
C(65)	1762(13)	8029(5)	6743(10)	69(3)
C(66)	2239(12)	7544(4)	6791(9)	62(3)

$\delta = 134.8$  (m), 130.8 (s), 128.0 (m), 127.6 (m,  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 121.6 (s), 115.3 (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{IrC}_4\text{Cl}_4$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (108 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.3$  (s).



**Kristallstrukturanalyse:** Kristalldaten:  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_5\text{IrP}_2$ ;  $M_r = 942.07$ ; Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.40 \text{ mm}$ ; monoklin; Raum-790 mg (96% bezogen auf  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ , 68% bezogen auf Ir). – IR (Nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1535 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): gruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 1171.5(2)$ ,  $b = 2663.5(6)$ ,  $c = 1387.9(3) \text{ pm}$ ;  $\beta = 121.73(1)^\circ$ ;  $V = 3.683(1) \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 40.9 \text{ cm}^{-1}$ ; empirische Absorptionskorrektur (Transmission von 0.219 bis 0.278). Von 4678 gemessenen Reflexen ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , Indexbereich  $+h, +k, \pm l$ ) waren 4256 unabhängig, von denen 3624 beobachtet wurden [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]. Die Lage des Iridium-Atoms wurde nach der Patterson-Methode bestimmt, die der übrigen Atome wurden über Differenz-Fourier-Synthesen und Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren erhalten. Für die Endverfeinerung wurden die H-Atome in berechneten Lagen mit Idealgeometrie fixiert (riding model); die Schweratome (Ir, Cl, P) wurden anisotrop verfeinert, so daß sich eine Gesamtparameterzahl von 233 ergab. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0.0462 und führte zu einer maximalen Restelektronendichte von  $0.73 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Koordinaten und thermische Parameter finden sich in Tab. 1.

#### CAS-Registry-Nummern

**1b:** 32993-07-0 / **2:** 136445-16-4 / **3a:** 14694-95-2 / **3b:** 14973-92-3 / **3c:** 15390-69-9 / **4a:** 136445-17-5 / **4b:** 136445-20-0 / **4c:** 136445-19-7 / **5:** 136445-18-6 /  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ : 7572-29-4 /  $\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ : 21414-18-6

- VI. Mitteilung; K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) 247.
- S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 247.
- N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081, und dort zitierte Literatur.
- K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) C12.
- <sup>5a)</sup> J. T. Mague, M. O. Nutt, E. H. Gause, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2578. – <sup>5b)</sup> J. T. Mague, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 542.
- J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1298; B. Clarke, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 951.
- J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6232.
- J. Pielichowsky, R. Popielarz, *Synthesis* **1984**, 433; E. Ott, *Chem. Ber.* **75** (1942) 1517.
- Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Inorg. Synth.* **26** (1988) 189.
- E = P: W. P. Fehlhammer, K. Öfele, W. Herrmann in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 3, 3. Aufl., S. 2010; Ferdinand Encke Verlag, Stuttgart 1981; E = As, Sb: J. T. Mague, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1736.
- J. P. Collman, N. W. Hoffmann, J. W. Hosking, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 8.
- G. M. Sheldrick, *SHELXTL 4.1. Program Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A. 1984; *SHELXTL PLUS 3.4, Structure Solution and Refinement Package*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, U.S.A. 1988. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55722, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[170/91]