

Abb. 2. Qualitative MO-Schemata für n_s/n_s - und n_s/σ -Wechselwirkungen in 1,3-Dithia-Verbindungen.

für n_- jeweils Kombinationen mit σ -Molekülorbitalen symmetrieerlaubt, so daß die Sequenz $IE(n_-) < IE(n_+)$ erhalten bleibt. Bei 1,4-Dithia-Verbindungen werden trotz des großen S...S-Abstandes ($d_{S...S} \geq 3.5\text{\AA}$ ^[9]) ähnliche Differenzen ΔIE der beiden niedrigsten PE-Ionisierungsenergien beobachtet (Tabelle 2), welche sich mit der hier überwiegenden „through bond“-Wechselwirkung^[8] interpretieren lassen.

(3) Die Delokalisation der „einsamen“ Schwefel-Elektronenpaare wird an thiosubstituierten π -Systemen besonders deutlich^[1, 4]. Die n_s/π -Konjugation (Abb. 1, (3)) läßt sich quantitativ durch SCF-Rechnungen^[10] erfassen und qualitativ als Störung der π -Systeme diskutieren. Ein Vergleich der ersten Ionisierungsenergien von Dimethylsulfid (Tabelle 1: 8.67 eV) und von unsubstituierten sowie thiosubstituierten π -Systemen (Tabelle 3) zeigt z.B., daß die

Tabelle 3. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_1 (eV) von π -Systemen und ihren Methylthio-Derivaten.

	IE_n (X = H)	IE_1 (X = SCH ₃)
$=\text{X}$	10.51 [2]	8.45
$\text{X}=\text{X}$	10.51 [2]	7.96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	9.24	8.07
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9.08 [2]	7.48
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	8.55	8.75
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	8.15	7.71

Störung mit der Zahl der substituierten Zentren und abnehmender Energiedifferenz $|IE_n - IE_{n_s}|$ zunimmt.

Die PE-Ionisierungsenergien IE_1 können mit den CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe nur über die an

anderen π -Systemen geeichte, von (1) verschiedene Regression

$$IE_1(\text{eV}) = 5.769 + 1.335 \cdot 10^{-4} \nu_{\max}^{\text{CT}} (\text{cm}^{-1}); \quad \text{SE} = 0.017 \text{ eV} \quad (2)$$

korreliert werden. Noch überzeugender wird die π -Delokalisation der Schwefel-Elektronenpaare durch die höheren Ionisierungsenergien aus den PE-Spektren belegt, die z.B. für *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen das durch symmetriegerechte Kombination von π - und n -Orbitalen abgeleitete Aufspaltungsschema (Abb. 3) voll bestätigen.

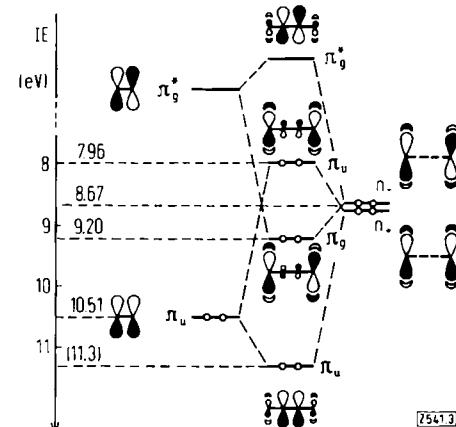


Abb. 3. Qualitatives MO-Schema für die n_s/π -Wechselwirkung in *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen.

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 541]

[1] 7. Mitteilung über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften. – 5. Mitteilung: H. Bock, G. Wagner u. J. Kröner, Tetrahedron Lett. 1971, 3713 (6. Mitteilung: Tetrahedron, im Druck).

[2] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

[3] B. M. Gimarc, J. Amer. Chem. Soc. 93, 593 (1971).

[4] G. Wagner, Dissertation, Universität Frankfurt 1971.

[5] W. M. Moreau u. K. Weiss, Nature 208, 1203 (1965).

[6] D. Sutter, H. Dreizler u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. 20a, 1676 (1965).

[7] O. Foss, K. Johnsen u. T. Reistad, Acta Chem. Scand. 18, 2345 (1964).

[8] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).

[9] R. E. Marsh, Acta Crystallogr. 8, 91 (1955).

[10] J. Kröner, unveröffentlicht.

[11] Herr Dr. S. Kabuß, Universität Freiburg, überließ uns freundlicherweise 1,2- und 1,4-Dithian, Prof. Dr. W. Walter, Universität Hamburg, dimeres Thiophosgen.

Reaktion eines L₂Ni⁰-Systems mit Allenen

Von M. Englert^[**], P. W. Jolly und Günther Wilke^[*]

Nickel(0)-Komplexe mit Phosphan- oder Phosphit-Ligan- den (Ni:P = 1:1) katalysieren die Dimerisation von Butadien zu 1,5-Cyclooctadien^[1]. An ähnlichen Ni⁰-Komplexen kann Allen zu Dimeren bis Pentameren oligomerisiert werden^[2-4]. Über eine Zwischenstufe mit einem Ligandsystem aus drei Allenmolekülen wurde kürzlich berichtet^[5]. Im folgenden teilen wir unter anderem Be- funde mit, die bei einem derartigen Zwischenprodukt zur

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. M. Englert und Dr. P. W. Jolly
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

[**] Auszug aus der Dissertation, Universität Bochum 1971.

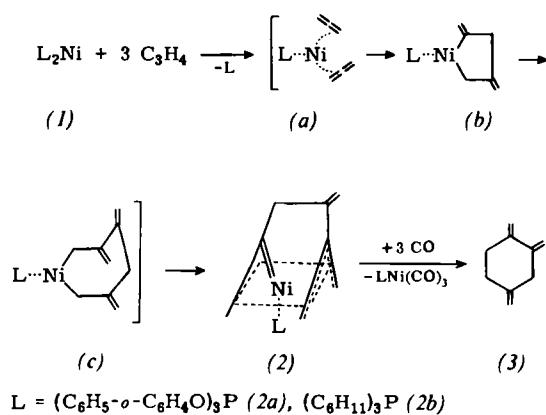
vollständigen Strukturbestimmung durch dreidimensionale Röntgen-Analyse führten.

Unsere Untersuchungen über Bis(tri-2-biphenylphosphit)nickel (1)^[6] haben gezeigt, daß dieser Komplex mit koordinativ ungesättigtem Nickel(0) es ermöglicht, Zwischenprodukte der Allen-Oligomerisation abzufangen.

Allen reagiert mit (1) (3:1) in Toluol bei 20°C zu einem orangefarbenen, kristallinen Produkt (2a) der Zusammensetzung C₉H₁₂NiL [L=(C₆H₅-o-C₆H₄O)₃P], das sich mit Triphenylphosphan oder Kohlenmonoxid quantitativ zu 1,2,4-Trimethylencyclohexan (3) umsetzen läßt. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von (2a), das dem des analogen Pd-Komplexes^[7] ähnlich ist, geht hervor, daß eine freie C=C-Bindung sowie ein *cis*-Bis(π-allyl)nickel-System vorliegt: τ=5.3(1H), 5.6(1H), 7.40(2H), 7.56(2H), 7.63(2H), [8.60d(2H); J=10.4 Hz], [8.68 d(2H); J=9.7 Hz].

Ganz analog kann auch die entsprechende Verbindung (2b) mit Tricyclohexylphosphan als zusätzlichem Liganden L dargestellt werden, deren Struktur sowohl anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums $\tau = 4.84(1\text{H}), 5.26(1\text{H}), 6.90(2\text{H}), 7.05(4\text{H})$, [8.13d(2H), $J = 10\text{ Hz}$], [8.21d(2H); $J = 9\text{ Hz}$] als auch durch Röntgen-Strukturanalyse^[8] bewiesen wurde.

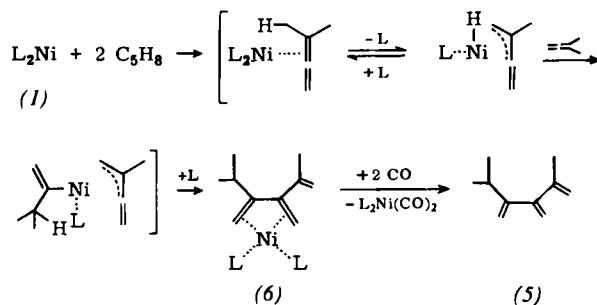
Wir nehmen an, daß (2) in mehreren Schritten über folgende Zwischenstufen gebildet wird:



Stufe (a) entspricht einem $\text{LNi-Bis(olefin)-Komplex}$, in dem je eine der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zweier Allenmoleküle wie bei einem analogen Bis(äthylen)-System^[9] so an den LNi-Rest gebunden sind, daß sich die vier C-Atome mit dem LNi praktisch in einer Ebene befinden. Eine $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung führt zu (b) mit zwei $\text{Ni}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen, von denen die Metall-Vinylbindung erneut an Allen zu (c) addiert wird. Der Ligand in (c) klappt schließlich unter Bildung eines *cis*-Bis(π -allyl)nickel-Systems mit formal fünffach koordiniertem Nickel um. Bei erhöhter Temperatur oder unter dem Einfluß von Donoren werden die Allylgruppen von (2) miteinander verknüpft, und 1,2,4-Trimethylencyclohexan (3) spaltet sich ab. In (2) liegen asymmetrische Allylgruppen vor^[8], so daß insbesondere die der „*exo*“-Methylengruppe gegenüberstehende Allylgruppe mit einer $\text{C}=\text{C}$ - und einer $\text{C}-\text{C}$ -Bindung zu schreiben ist.

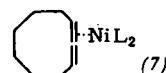
Anders verläuft die Umsetzung von (1) mit 1,1-Dimethylallen (1:2) in Toluol. Bei 20°C erhält man einen hellgelben, schwerlöslichen Stoff (4) der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NiL_2$ [$L = (C_6H_5-o-C_6H_4O)_3P$], welcher mit Kohlenmonoxid bei -78°C oder mit Triphenylphosphan bei 80°C in 90-95% Ausbeute zu 2,5-Dimethyl-3,4-dimethy-

len-1-hexen (5) reagiert. Dieses Trien bildet sich am L_2Ni^0 -System bei $60^\circ C$ katalytisch. Bisher konnte noch nicht entschieden werden, ob in (4) die Allenmoleküle bereits verknüpft sind oder ob dies erst im Augenblick der Verdrängung geschieht. Wahrscheinlich liegt ein Komplex mit (5) entsprechend (6) vor, der möglicherweise über eine π -Allylstufe entsteht, die im Sinne eines bei einem Propylen-NiL-Komplex gefundenen Gleichgewichts^[10] erzeugt wird:



(6) entspricht dem aus (1) und Butadien entstehenden Komplex^[6].

Die einfachste Zwischenstufe fanden wir bei der Reaktion von (1) mit 1,2-Cyclononadien (1:1), wobei ein Cyclo-nonadien-NiL₂-Komplex (7) gebildet wird.



1,2-Cyclononadien wird durch Triphenylphosphan aus (7) unverändert verdrängt. Bei 60°C wird es jedoch an (1) katalytisch oligomerisiert; im Reaktionsprodukt lassen sich massenspektrometrisch Trimere bis Hexamere nachweisen.

Eingegangen am 15. September 1971 [Z 542a]

- [1] W. Brenner, P. Heimbach, H.J. Hey, E.W. Müller u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).
 - [2] R.E. Benson u. R.V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4247 (1959).
 - [3] F.W. Hoover u. R.V. Lindsey, J. Org. Chem. 34, 3057 (1969).
 - [4] S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani u. S. Ueda, Tetrahedron Lett. 1969, 297.
 - [5] S. Otsuka, A. Nakamura, S. Ueda u. K. Tani, Chem. Commun. 1971, 863.
 - [6] M. Englert, P.W. Jolly u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 84 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 77 (1971).
 - [7] T. Okamoto, Y. Sakakitara u. S. Kunchika, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 2658 (1970).
 - [8] B.L. Barnett, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 84, 121 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).
 - [9] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., im Druck.
 - [10] H. Bönnemann, Angew. Chem. 82, 699 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 736 (1970).

Molekülstruktur eines überbrückten *cis*-Bis(π -allyl)nickel-Systems

Von *Bobby L. Barnett, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay*^[1]
cis-Bis(π -allyl)nickel ist schon früher im Gleichgewicht mit
trans-Bis(π -allyl)nickel spektroskopisch nachgewiesen. Je-

[*] Dr. C. Krüger, Dr. B. L. Barnett und Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembekestraße 5