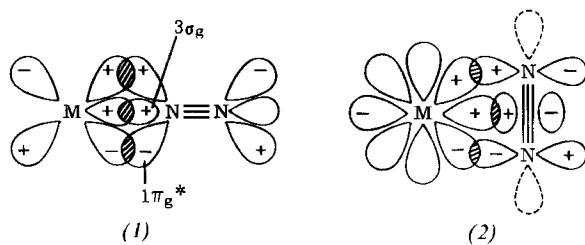


Molekülstruktur eines π-Distickstoff-Nickel-Lithium-Komplexes

Von Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

Strukturanalysen von Distickstoff-Komplexen zahlreicher Übergangsmetalle^[1] ergaben bisher stets lineare M—N≡N-Anordnungen (1). Wir berichteten vor kurzem über die Struktur eines derartigen Systems mit Nickel als Zentralatom^[2]. In Verbindungen dieses Typs wird die Fixierung des N₂-Liganden durch eine σ-Bindung zwischen dem 3σ_g-Orbital des Stickstoffs und Hybrid-Orbitalen des Metalls sowie durch eine Rückbindung vom Metall zum leeren 1π_g*-Orbital des Stickstoffs bewirkt (vgl. (1))^[3].



Eine bindende Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff sollte die Bildung olefinähnlicher π-Komplexe^[4], wie man sie auch in der Reaktionskette der natürlichen Stickstoff-Fixierung vermutet, ermöglichen. Wie aus der Röntgen-Strukturanalyse des neuartigen Komplexes $[(C_6H_5Li)_6Ni_2N_2(C_2H_5)_2O\}_{2}]_2$ ^[5] hervorgeht, besitzt darin der N₂-Ligand tatsächlich eine Anordnung wie in (2).

Der Komplex kristallisiert dunkelrot aus Diäthyläther (Elementarzelle: $a = 14.591(3)$, $b = 25.503(3)$, $c = 14.126(4)$ Å; $\beta = 113.32(2)$ °; P2₁/a; Z = 2). Aus 4915 gemessenen unkorrigierten Strukturamplituden ($I_0 > 2\sigma(I_0)$; $\lambda = 1.5418$ Å)^[6] wurde nach direkten Methoden das Schweratomgerüst ermittelt, die Anordnung des Restes des Moleküls ließ sich wiederholten Fourier-Synthesen entnehmen. Die anisotrope Verfeinerung erreichte bisher den R-Wert 9.3. Die so gefundene Geometrie des zentrosymmetrisch dimeren Moleküls ist in Abbildung 1 wiedergegeben; Abbildung 2 zeigt das innere Gerüst des stark polaren Komplexes (Ni-, N- und Li-Atome).

Eine beträchtlich gedehnte Ni—Ni-Brücke (2.687 Å)^[7] wird von einem Stickstoffmolekül in nahezu rechtem Winkel bezüglich der N—N-Bindung überbrückt. Beide Ni-Atome sind in einer asymmetrischen Einheit angeordnet. Hierbei zeigt je eine Koordinationsstelle der trigonalen Basis, in der sich außer Nickel zwei Phenyl-C-Atome befinden, gemeinsam vom Stickstoff besetzt, während die Ni—Ni- und Ni—Li-Bindungen apikal orientiert sind.

Beide Stickstoffmoleküle sind über je ein Li-Atom zu einem zentrosymmetrischen Sechsring (—Li6—N1—N2—)₂ verknüpft (s. Abb. 2), und beide Molekülhälften sind zusätzlich über eine Brücke Li2—A—Li5 verbunden. Während Atom N2 „end-on“ an ein Li-Atom (Li1) gebunden ist, steht Atom N1 mit drei Li-Atomen (Li3, Li5, Li6) unter Ausbildung eines Tetraeders in Bindungsbeziehung. Diese Gruppierung lässt sich aus dem Skelett von [LiCH₃]₄^[8] und analoger Verbindungen^[9] durch Ersatz eines Li-Atoms

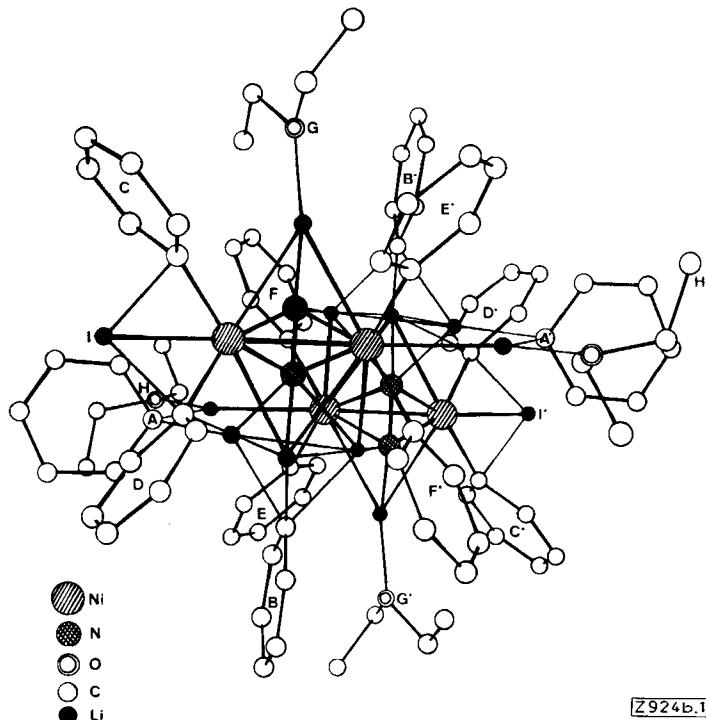


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes $[(C_6H_5Li)_6Ni_2N_2(C_2H_5)_2O\}_{2}]_2$.

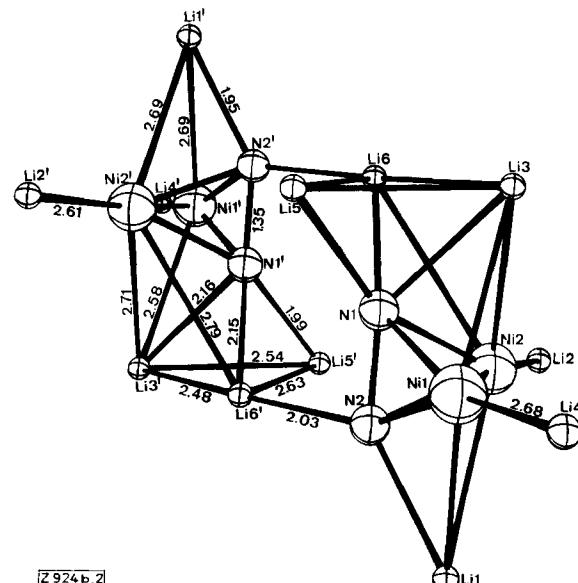


Abb. 2. Inneres Gerüst des Komplexes $[(C_6H_5Li)_6Ni_2N_2(C_2H_5)_2O\}_{2}]_2$.

durch Stickstoff und Annahme einer Zweielektronen-Vierzentrenbindung zwischen N1 und Li3—Li5—Li6 ableiten. Die hierbei gefundenen Li—Li-Abstände entsprechen denen in [LiCH₃]₄. Eine weitere Koordinationsstelle dieses Systems wird durch einen Phenylring eingenommen (Abb. 1, B), wodurch sich ungefähr eine trigonale Bipyramide mit Li3, Li5, Li6 als Basis ergibt. Li3 wie auch Li1 überbrücken zusätzlich die Ni—Ni-Bindung, Li2 und Li4 hingegen sind nur an je ein Ni-Atom geknüpft. Die Verbindung enthält pro Nickelatom zwei σ-gebundene Phenylgruppen (C, D, E, F; Ni—C: 1.96 Å, C—Ni—C: 102 und 104°), wobei C und D über Li4 (I) zusätzlich verbunden sind. Die Phenylringe A und B sind nicht an Nickel, sondern lediglich an Lithium gebunden.

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

Freie Koordinationsstellen an Li1 und Li2 sind mit Äthermolekülen (G, H) besetzt; an Li4 (in Abb. 1 nicht dargestellt) erschwert eine analoge, aber nur partielle ($\approx 30\%$) Besetzung die weitere Verfeinerung.

Durch die Komplexierung erfährt der N—N-Bindungsabstand eine extreme Vergrößerung auf 1.35 Å (im freien N₂ wie auch ähnlich in „end-on“-gebundenen N₂-Komplexen 1.097 Å^[1,2]). Hierfür wie auch für die Ermöglichung der π -Bindung zum Nickel (Ni1—N1: 1.92 Å; Ni1—N2: 1.91 Å; Ni2—N1: 1.93 Å; Ni2—N2: 1.94 Å) dürfte primär die Elektronenacceptor-Wirkung des Lithiums (Li1 bzw. Li3, Li5, Li6) verantwortlich zu machen sein, die zu einer Verstärkung der Rückbindung vom Nickel zum Stickstoff führt.

Eingegangen am 19. Juni 1973 [Z 924b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] J. Chatt, Proc. Roy. Soc., Ser. B 172, 327 (1969); A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Coesher, J. R. Stevens u. R. N. Whiteley, Chem. Rev. 73, 11 (1973).
[2] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem. 33, 109 (1971).
[3] L. E. Orgel: An Introduction to Transition Metal Chemistry. Methuen, London 1966, S. 137; E. Ruch in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, Verband der Chemischen Industrie e. V., Düsseldorf 1960, S. 163.
[4] J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939; M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 71 (1951).
[5] K. Jonas, Angew. Chem. 85, 1050 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).
[6] C. Krüger, J. Organometal. Chem. 22, 697 (1970); Angew. Chem. 84, 412 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 387 (1972).
[7] C. Krüger, Angew. Chem. 81, 708 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 678 (1969); B. L. Barnett u. C. Krüger, Cryst. Struct. Commun. 2, 85 (1973).
[8] E. Weiss u. E. A. Lucken, J. Organometal. Chem. 2, 197 (1964).
[9] T. L. Brown, Advan. Organometal. Chem. 3, 365 (1965).

Dichotomie von C≡C-Bindungen und Bildung von η -Cyclopentadienylchrom-Komplexen

Von Horst Benn und Günther Wilke sowie Dieter Henneberg^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

1959 wurde berichtet^[1], daß im Verlauf einer Cyclotrimerisation von 2-Butin an einem aus CrO₂Cl₂ und Al(C₂H₅)₃ hergestellten Katalysator, der Butadien in 1,5,9-Cyclododecatrien überführt, Bis(hexamethylbenzol)chrom(I) und -chrom(0) (1) entsteht. Das chemische Verhalten, das Ergebnis der Elementaranalyse und – mit einem gewissen Vorbehalt – das Massenspektrum sprachen für einen Bis(aren)-Komplex des Chroms. Allerdings trat im Massenspektrum nicht das Molekül-Ion m/e = 376, sondern m/e = 349 (M⁺ — CCH₃) als höchste Masse auf. Dies schien mit der Annahme erklärbar, daß bei der Ionisierung von (1) aus einem der beiden Hexamethylbenzol-Liganden eine C—CH₃-Gruppe unter Ausbildung von Pentamethylcyclopentadienyl, d. h. eines vom Chromatom vermutlich stark bevorzugten Liganden, abgespalten wird.

Dieser Vorbehalt der Strukturbestimmung veranlaßte uns, das System erneut zu untersuchen, zumal es inzwischen

gelungen ist, Bis(hexamethylbenzol)chrom(0) nach dem von Fischer et al.^[2] beschriebenen Verfahren zu synthetisieren und massenspektrometrisch anhand des Molekül-Ions m/e = 376 zu charakterisieren. Die Untersuchungen haben nun zur Entdeckung eines neuartigen Phänomens und zur Korrektur des ursprünglichen Strukturvorschlages geführt. Setzt man statt CrO₂Cl₂ kristallisiertes CrCl₃ in Benzol oder Toluol mit Al(C₂H₅)₃ und 2-Butin um, so gelingt es, in Ausbeuten > 70%, bezogen auf das praktisch quantitativ verbrauchte CrCl₃, einem kristallinen, paramagnetischen ($\mu_{eff} = 2.99 \mu_B^{[3]}$), Chrom und Aluminium enthaltenden Komplex (2a) zu isolieren, der mit LiAlH₄ direkt oder nach Hydrolyse mit Dithionit in Ausbeuten von 60–70% ebenfalls kristallines, paramagnetisches ($\mu_{eff} = 1.76 \mu_B$) Hexamethylbenzol(pentamethylcyclopentadienyl)chrom(I) (3) ergibt, das aufgrund der Elementaranalyse, des Paramagnetismus und des Massenspektrums (u.a. m/e = 349) eindeutig charakterisiert ist. (3) erwies sich als identisch mit dem aus CrO₂Cl₂ gewonnenen (1).

Das Hexamethylbenzol in den Komplexen (2a) sowie (3) bildet sich durch Cyclotrimerisation von 2-Butin; wie hingegen der fünfgliedrige Ring entsteht, war zunächst unklar, d.h. es blieb zumindest die Herkunft einer C—CH₃-Gruppe nachzuweisen. Diskutierbar war, daß bei der Reduktion des CrCl₃ mit Al(C₂H₅)₃ intermedial Cr—C₂H₅-Gruppierungen auftreten, die durch zweimalige Abstraktion je eines α -H-Atoms^[4] in Cr—C—CH₃-Systeme übergehen, welche letztlich mit je zwei 2-Butin-Molekülen Pentamethylcyclopentadienyl bilden sollten.

Dieser Reaktionsverlauf konnte durch entsprechende Versuche mit Al(CH₃)₃ bzw. Al(C₃H₇)₃, bei denen ebenfalls in hohen Ausbeuten als Endprodukt (3) entstand, eindeutig ausgeschlossen werden, denn durch α -H-Abstraktion sollten in diesen Fällen statt einer C—CH₃-Gruppe CH- bzw. C—C₂H₅-Gruppen in die Fünfringe eingebaut werden. Die Zwischenprodukte (2b) bzw. (2c) unterscheiden sich von (2a) nur dadurch, daß sie statt Al(C₂H₅)₂Cl jetzt Al(CH₃)₂Cl bzw. Al(C₃H₇)₂Cl enthalten.

Aufgrund dieser Befunde läßt sich die Bildung des fünfgliedrigen Rings nur unter der Voraussetzung erklären, daß jeweils ein Butin-Molekül an der C≡C-Bindung halbiert^[5] wird und je eine Hälfte mit zwei weiteren Butinen unter Ringschluß reagiert. Einen zweiten, eindeutigen Beweis hierfür brachte die analoge Umsetzung von 3-Hexin, die ebenfalls unter Spaltung einer C≡C-Bindung zunächst den Chrom(II)-Komplex (4a) lieferte, der sich zu Hexaäthylbenzol(pentaäthylcyclopentadienyl)chrom(I) (5) reduzierten ließ. (5) wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum (m/e = 503) und anhand seines Paramagnetismus ($\mu_{eff} = 1.73 \mu_B$) charakterisiert.

Unseres Wissens liegt hier erstmals eine mit hohen Ausbeuten ablaufende Spaltung einer C≡C-Bindung vor. Wir bezeichnen das Phänomen als Dichotomie^[6].

Nach dem alten Verfahren unter Verwendung von CrO₂Cl₂ erhält man (3) höchstens in Ausbeuten von 5–10%, während mit kristallisiertem CrCl₃ > 70% erreicht werden. Wir vermuten, daß hierbei die geordnete Oberfläche des CrCl₃ oder des mit Al(C₂H₅)₃ entstehenden ersten Reduktionsproduktes eine entscheidende Rolle spielt und daß die Dichotomie möglicherweise infolge einer Komplexbildung eines Butin-Moleküls mit zwei in der Oberfläche in definiertem Abstand fixierten Chromatomen eintritt. Einen Hinweis hierauf sehen wir in dem Befund, daß bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als Nebenprodukt tiefblaues, kristallisiertes Pentamethylcyclopentadienylchromdichlorid (6) isoliert werden kann, d.h. die Fünf-

[*] Prof. Dr. G. Wilke und H. Benn
Dr. D. Henneberg [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
[**] Verantwortlich für Massenspektren.