

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 ($\mu_{\text{eff}} = 2.99 \mu_B$ ^[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 ($\mu_{\text{eff}} = 1.76 \mu_B$) Hexamethylbenzol(pentamethylcyclopentadienyl)chrom(1) (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.

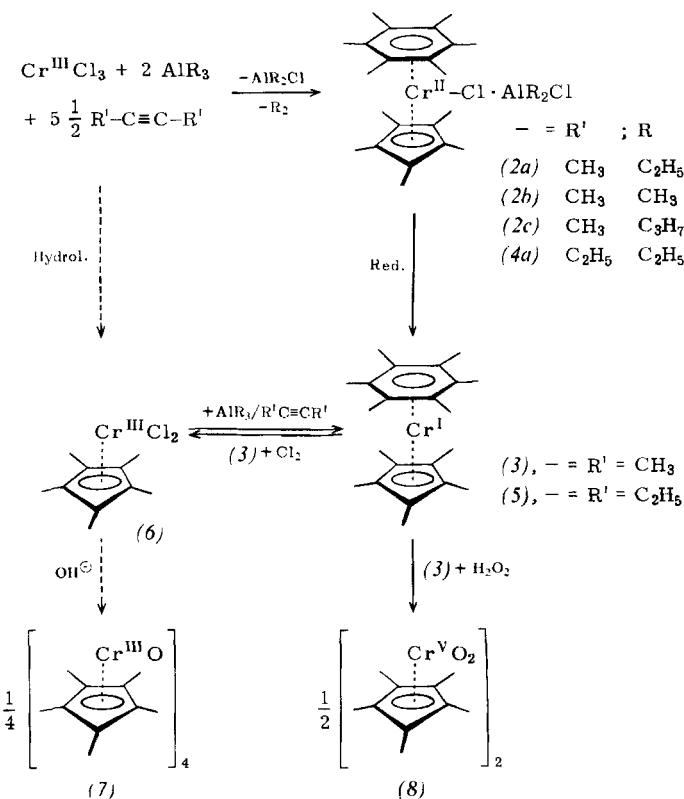
Aufgrund dieser Befunde läßt sich die Bildung des fünfgliedrigen Ringes nur unter der Voraussetzung erklären, daß jeweils ein Butin-Molekül an der C≡C-Bindung halbiert^[5] wird und je eine Hälfte mit zwei weiteren Butinen unter Ringschluß reagiert. Einen zweiten, eindeutigen Beweis hierfür brachte die 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(1) (5) reduzieren ließ. (5) wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum (m/e = 503) und anhand seines Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$) 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.

ringbildung scheint als erstes abzulaufen und erst bei weiterer Reduktion wird der Sechsring gebildet und komplexbunden. In diesem Sinne reagiert (6) mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 2-Butin zu (2a) und (3). Der paramagnetische Komplex (6)^[7] löst sich sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in Wasser und kann durch NaCl aus der wäßrigen Phase ausgesalzen werden. (6) entsteht auch aus (3) und Chlor.



Als ein weiteres Nebenprodukt erhielten wir bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Reaktionsschema) ein laut Massenspektrum tetrameres Pentamethylcyclopentadienylchromoxid (7) ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\text{Cr}]_4$, $m/e=812$), das möglicherweise eine ähnliche Struktur hat wie ein bekanntes tetrameres Cyclopentadienylchromoxid^[8]. In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, daß (3) bei Einwirkung von H_2O_2 unter Abspaltung von Hexamethylbenzol in ein dimeres Pentamethylcyclopentadienylchromdioxid (8) ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cr}]_2$, $m/e=438$) übergeht.

Eingegangen am 21. Mai 1973 [Z 925]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Wilke u. M. Kröner, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

[2] W. Hafner u. E. O. Fischer, US-Pat. 2953 586 (1960).

[3] Herrn Dr. H. Hoberg danken wir für die magnetischen Messungen.

[4] M. Michman u. H. H. Zeiss, J. Organometal. Chem. 25, 161 (1970).

[5] Diese Möglichkeit wurde erstmals in diesem Zusammenhang gesprächsweise von R. Köster diskutiert.

[6] Dichotomie von διχοτομία = Halbierung. Der sonst in Biologie und Astronomie verwendete Ausdruck ist im Englischen als dichotomy geläufig.

[7] (6) zeigt ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Suszeptibilität steigt mit fallender Temperatur nur geringfügig (293°K : $4.2 \mu_\text{B}$, 143°K : $3.1 \mu_\text{B}$).

[8] E. O. Fischer, K. Uhl u. H. P. Fritz, Chem. Ber. 93, 2167 (1960); G. Wilkinson, F. A. Cotton u. J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 295 (1956).

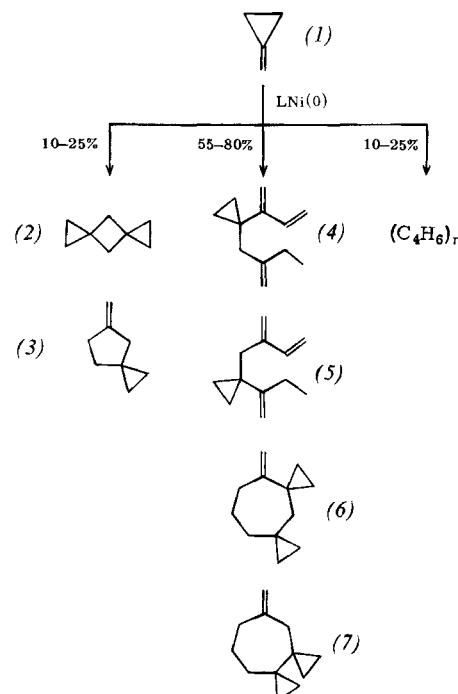
Trimerisation von Methylenycyclopropan an triorganophosphan-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren

Von Paul Binger und John McMeeking^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

Methylenycyclopropan (1) läßt sich an Nickel(0)-Katalysatoren^[1] und besonders gut an durch Fumar- oder Maleinsäureester modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren^[2] in die Cyclodimeren (2) und (3) umwandeln. Wir fanden jetzt, daß (1) an triorganophosphan-modifizierten Nickel(0)-Verbindungen in bis zu 80% Ausbeute ein Trimerengemisch liefert. Dieses besteht zum überwiegenden Teil aus den Trienen (4) und (5) sowie den Dispiro-mono-olenen (6) und (7) mit einem siebengliedrigen Ring. Außerdem bilden sich jeweils 10–25% Dimere und nicht destillierbare höhere Oligomere (vgl. Tabelle 1).

Die Trimeren (4) bis (6) bilden sich wahrscheinlich über die gleichen Zwischenstufen wie die Dimeren (2) und (3)^[1] durch anschließende Addition einer NiC-Bindung an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von (1).



Die Katalysatoren werden aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ^[3] und Phosphan (Molverhältnis 1:1) hergestellt. Mit ca. 1 mmol Ni-Katalysator läßt sich ca. 1 mol (1) umsetzen. Offensichtlich findet die C—C-Verknüpfung an einer $\text{LNi}(0)$ -Spezies statt, denn überschüssiges Phosphan beeinflußt die Reaktion nicht. Hiermit stimmt überein, daß (1) an $\text{L}_2\text{Ni}(0)$ -Verbindungen (L_2 = Tetraphenyl- oder Tetracyclohexyl-äthylen-diphosphan) selbst bei 50 – 60°C nur sehr langsam, unvollständig und nicht so spezifisch oligomerisiert wird. Triarylphosphit-Ni(0)-Komplexe sind gegenüber (1) unter vergleichbaren Bedingungen katalytisch nicht aktiv. Wahrscheinlich bilden sich in einer stöchiometrischen Reaktion stabile Ligand-Nickel(0)-Olefin-Komplexe^[4]. Den Einfluß der Phosphan-Substituenten auf Reaktionsverlauf und Produktzusammensetzung zeigt Tabelle 1. Die Strukturen der neuen $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Verbindungen wurden nach GC-Trennung

[*] Dr. P. Binger und Dr. J. McMeeking
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1