

ben. Nach 1 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  wird zur Trockne abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Petroläther extrahiert. Die Extrakte werden auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es scheiden sich ockerfarbene Kristalle ab, die sich im Hochvakuum bei  $35^{\circ}\text{C}$  sublimieren lassen. Gelbe Nadeln,  $\text{Fp} = 85^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute > 20 %. IR (Cyclohexan): 2108 ss (vNC); 2008 s, 1975 st, 1945 ss (vCr(CO)<sub>5</sub>); 1712 s  $\text{cm}^{-1}$  (vC=O).

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z 178]

- [1] Vgl. aber: K. Bartel u. W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 86, 588 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 599 (1974).
- [2] W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.
- [3] E. O. Fischer u. R. J. J. Schneider, *J. Organometal. Chem.* 12, P27 (1968).
- [4] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 79, 663 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 649 (1967).
- [5] Die Anwendungsbreite der Methode zur Synthese solcher Isocyanide am Komplex, die auf anderem Weg nicht zugänglich sind, wird gegenwärtig geprüft.
- [6] B. Crociani u. R. L. Richards, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 127.
- [7] R. J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 7516 (1973); M. Kubota u. C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* 13, 2277 (1974).
- [8] K. Öfele, *Angew. Chem.* 81, 936 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 916 (1969).
- [9] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin u. K. Turner, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 851; *J. C. S. Dalton* 1974, 1591.
- [10] Erhältlich durch Bestrahen (24 h) einer Lösung von 5 g Cr(CO)<sub>6</sub> in 130 ml THF über 150 g Natriumamalgam (1.2 %). Nach R. G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4376 (1966).

## Lithium-tetraphenyl- und -tetramethyl-niccolat(II)

Von Rudolf Taube und Gerd Honymus<sup>[\*]</sup>

Einfache binäre  $\sigma$ -Organylnickel(II)-Verbindungen  $\text{NiR}_2$  sind im allgemeinen thermisch sehr labil. So zersetzt sich  $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  schon unterhalb  $-100^{\circ}\text{C}$ <sup>[1]</sup>. Als beständiger und in Substanz faßbar erwiesen sich bisher nur Verbindungen mit großvolumigen Carbanionen ohne  $\beta$ -ständigen Wasserstoff wie  $\text{Ni}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ <sup>[2]</sup> und  $\text{Ni}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>[3]</sup>.

Eine beträchtliche Stabilisierung, unabhängig vom Organylrest, ist bekanntlich durch Komplexbildung möglich. So sind bereits zahlreiche  $\sigma$ -Organyl-Komplexe des allgemeinen Typs  $\text{NiR}_2\text{L}_n$ ,  $\text{NiR}(\text{X})\text{L}_n$  und  $\text{cpNiRL}_n$  beschrieben worden<sup>[4]</sup>.

Versuche zur Gewinnung chelatkomplex-stabilisierter Monoorganylnickel-Verbindungen führten uns zu den Tetraorganyl-Komplexen  $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 4\text{THF}$  (1),  $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 4\text{THF}$  (2) und  $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CH}_3)_4] \cdot 2\text{THF}$  (3), von denen (2) und (3) die bisher noch nicht isolierbare reine Phenyl- bzw. Methyl-Nickel(II)-Kombination, durch „at“-Komplexbildung stabilisiert, repräsentieren.

[\*] Prof. Dr. R. Taube und Dipl.-Chem. G. Honymus  
Sektion Verfahrenschemie der Technischen Hochschule  
„Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg  
DDR-42 Merseburg, Geusaer Straße

Zu ihrer Synthese wurde  $\text{Ni}(\text{dipi})_2$ <sup>[5]</sup> (dipi = Anion von 1,3-Bis(2-pyridylmino)isoindolin) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in eine Lösung von  $\text{LiC}_2\text{C}_6\text{H}_5$  in Tetrahydrofuran (THF)/Hexan bzw. von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  oder  $\text{LiCH}_3$  in THF/Äther gegeben und das Gemisch unter Erwärmung auf Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung geschüttelt (ca. 1–2 h). Aus den braunen Lösungen scheiden sich (1), (2) sowie (3) als glänzende Kristallchen ab, die abfiltriert, gewaschen und aus THF/Hexan – (1) – bzw. THF – (2) und (3) – durch Heißextraktion umkristallisiert wurden<sup>[6]</sup>. Ausbeute: (1) 65 %, (2) 60 %, (3) 56 %.

Eigenschaften von (1): Beigefarbene Kristalle, ab  $90^{\circ}\text{C}$  Zersetzung unter Dunkelfärbung, löslich in THF. (2): Gelbliche Kristalle, Zersetzung  $102\text{--}103^{\circ}\text{C}$ , mäßig löslich in THF. Die Protolyse mit Cyclohexanol ergibt (neben THF) Benzol und Biphenyl, die Umsetzung mit Jod in THF unter Verbrauch von 4.15 J/Ni ausschließlich Biphenyl. (3): Goldgelbe, glänzende Kristalle, Zersetzung  $129\text{--}130^{\circ}\text{C}$ , löslich in Äther, besser in THF. Die Protolyse mit Butanol liefert  $\text{CH}_4$  (94 %). Die Reaktion mit Jod in THF ergibt unter Verbrauch von 4.1 J/Ni  $\text{CH}_4$  (35 %),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (64 %) und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (1 %).

Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen neuen Komplexe sind diamagnetisch und demnach planar koordiniert. (1) zeichnet sich gegenüber dem bereits bekannten solvatfreien Kaliumsalz<sup>[6]</sup> durch bessere Löslichkeit und eine größere Stabilität aus. (2) und (3) zeigen, daß die planare  $\text{NiC}_4$ -Koordination nicht nur mit  $\text{sp}$ -, sondern auch mit  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff realisiert werden kann. Die relativ hohe thermische Beständigkeit, insbesondere der Methylverbindung, widerspricht dem häufig zitierten Chatt-Shaw'schen „ $\pi$ -Bindungseffekt“<sup>[7]</sup>, dessen Bedeutung für die kinetische Stabilität der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung vielfach überschätzt wird.

Für die Darstellung von (2) und (3) ist die Wahl eines geeigneten Nickel(II)-Chelatkomplexes als Ausgangsverbindung wesentlich. Mit  $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$  konnten nur ca. 2 % (3) neben metallischem Nickel isoliert werden. Daraus geht die große Bedeutung des Syntheseweges für Organoübergangsmetallverbindungen hervor, wobei der Erfolg in diesem Fall offenbar auf einer ausreichenden komplexchemischen Stabilisierung der Nickel-Kohlenstoff-Bindung in allen Zwischenstufen der Organylierung beruht.

Eingegangen am 28. November 1974 [Z 169]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54712-91-3 / (2): 54688-82-3 / (3): 54688-83-4 /  
 $\text{Ni}(\text{dipi})$ : 15134-62-0 /  $\text{LiC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ : 4440-01-1 /  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ : 591-51-5 /  
 $\text{LiCH}_3$ : 917-54-4.

- [1] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 85, 1002 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 943 (1973).
- [2] G. Wilke u. H. Schott, *Angew. Chem.* 78, 592 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 581 (1966).
- [3] G. Wilke, *Purp Appl. Chem.* 17, 179 (1968).
- [4] D. R. Fohay, *Organometal. Chem. Rev.* 7, 245 (1972).
- [5] M. A. Robinson, S. I. Trotz u. T. J. Hurley, *Inorg. Chem.* 6, 392 (1967).
- [6] R. Nast, *Angew. Chem.* 72, 26 (1960).
- [7] J. Chatt u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1960, 1718.
- [8] (2) unter vermindertem Druck.