

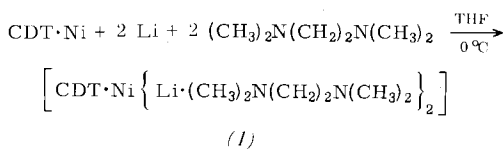
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Dilithium-Nickel-Olefin-Komplexe. Neuartige Bimetallkomplexe aus einem Übergangsmetall und einem Hauptgruppenmetall

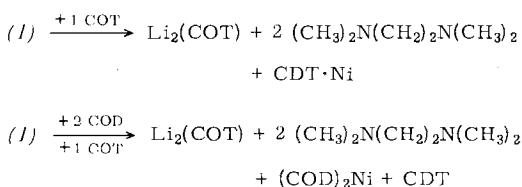
Von Klaus Jonas^[*]

Bei Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Nickel(0)-Komplexen mit Organometallverbindungen der Elemente der ersten bis dritten Hauptgruppe, über die zum Teil schon berichtet wurde^[1, 2], hat sich gezeigt, daß binäre Olefin-Komplexe wie all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[3] [CDT·Ni] oder Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)^[3] [(COD)₂Ni] auch mit elementarem Lithium umzusetzen sind und dabei kristalline Addukte bilden.

Die tiefrote Lösung von CDT·Ni in einer Mischung von Tetrahydrofuran und *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin hellt sich z. B. beim Rühren mit Lithiumsand langsam auf. Entfernt man überschüssigen Lithiumsand durch Filtration und gibt zum Reaktionsgemisch Diäthyläther, so kristallisiert beim Abkühlen auf -40°C das gelbe Addukt (1) aus.



Im Komplex (1) liegt der CDT-Ligand unverändert als all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien vor, wie aus der Reaktion von (1) sowohl mit Cyclooctatetraen (COT) als auch mit COT



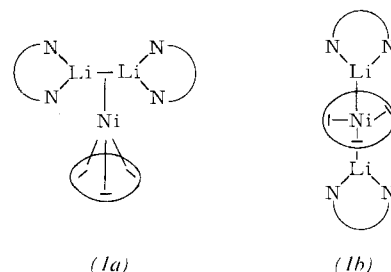
[*] Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

und überschüssigem 1,5-Cyclooctadien hervorgeht. Im ersten Fall erhält man neben Li₂(COT) rotes CDT·Ni zurück, während mit überschüssigem COD das Cyclododecatrien quantitativ vom Nickel verdrängt wird.

Die neuartige Verbindung (1) weist in Tetrahydrofuran eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, die offensichtlich durch partielle Dissoziation hergerufen wird. Andererseits ist (1) aber auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Benzol gut löslich. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt den für (1) zu erwartenden Wert (gef. 455, ber. 466). Dieser Befund spricht gegen einen weitgehend ionischen Aufbau, wie er beispielsweise für Alkalimetall-Übergangsmetall-Carbonylverbindungen charakteristisch ist, die sich aus Alkalimetall-Kationen und Carbonylmetallat-Anionen zusammensetzen.

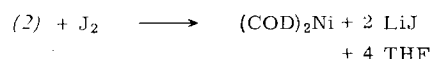
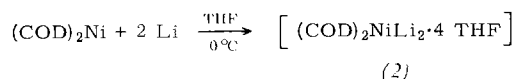
Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) in [D₈]-THF bei -20°C zeigt für die Protonen des Amins zwei Singulets bei $\tau=7.77$ und 7.9 . Für die Protonen des am Nickel gebundenen Cyclododecatriens treten drei etwa gleich intensive Signalgruppen bei $\tau=8.2, 9.33$ und 9.72 auf. Im Vergleich zu CDT·Ni⁰, dessen Spektrum nur zwei Signale bei $\tau=5.7$ (=CH) und 7.7 (—CH₂) enthält, sind alle Protonen des CDT-Liganden im Komplex (1) deutlich stärker abgeschirmt.

Als mögliche Strukturen von (1) kommen vor allem zwei Alternativen (1a) und (1b) infrage.



In beiden Fällen kann die Adduktbildung auf die Tendenz des koordinativ ungesättigten CDT·Ni⁰ (16er Schale) zurückgeführt werden, Edelgaskonfiguration zu erreichen, in der die zwei zusätzlichen Elektronen von den beiden Lithiumatomen stammen. Bezüglich der Hybridisierung des Nickels in (1) ist Struktur (1a) wahrscheinlicher als (1b). In (1a) sind die Liganden tetraedisch um das Ni-Atom angeordnet. Die beiden Li-Atome besetzen gemeinsam eine Koordinationsstelle des Nickels. Eine solche tetraedrische Anordnung um das Zentralatom wird auch bei [CDT·Ni(CO)]^[3] und den entsprechenden Monophosphanaddukten [CDT·Ni(PR₃)]^[3, 4] vermutet. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) läßt sich jedoch aufgrund einer Modellbetrachtung bisher besser mit (1b) korrelieren^[5].

Bei der Umsetzung von Lithiumsand mit dem koordinativ gesättigten Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (18er Schale) geht das in Tetrahydrofuran schwerlösliche (COD)₂Ni in Lösung, und beim Abkühlen kristallisiert das diamagnetische Addukt (2) aus, d. h. auch hier entsteht bevorzugt ein Li₂Ni-Olefin-Komplex.



Mit Jod geht (2) unter Bildung von LiJ wieder in das Bis(cyclooctadien)-Ni⁰ über. Durch CO kann das in (2) kom-

plexgebundene Olefin unverändert als 1,5-Cyclooctadien verdrängt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) in $[\text{D}_8]$ -THF ist temperaturabhängig. Bei -40°C tritt neben anderen ein Signal bei $\tau=4.59$ auf, das den Protonen an einer freien COD-Doppelbindung zuzuordnen ist, die im IR-Spektrum (THF, 0°C) anhand einer Bande bei 1635 cm^{-1} ebenfalls als freie Doppelbindung erkennbar ist. Offenbar wird in (2) eine Koordinationsstelle des Nickels statt mit einer Doppelbindung mit einem „ Li_2 “-Liganden besetzt. Bei 0°C ist im ^1H -NMR-Spektrum keine freie Doppelbindung mehr nachzuweisen. Es erscheint plausibel, daß alle vier Doppelbindungen der beiden COD-Liganden nur im zeitlichen Mittel an der Bindung zum Nickel teilnehmen (fluktuierendes System), so daß wie in (1) auch im Komplex (2) eine Schale mit 18 Außenelektronen ausgebildet wird.

Im übrigen reagiert (2) besonders leicht mit Monoolefinen wie Äthylen oder Dienen wie Butadien und 1,3-Dimethylbutadien unter Verdrängung des Cyclooctadiens zu neuen Komplexen, in denen die bimetallische Einheit Li_2Ni nach wie vor enthalten ist.

Eingegangen am 10. Juli 1973 [Z 924c]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Fischer, K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 620 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 565 (1973).
[2] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 943 (1973).
[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
[4] K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968.
[5] Anmerkung bei der Korrektur (16. Okt. 1975): Anordnung (1b) wurde in der Zwischenzeit durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (D. J. Brauer u. C. Krüger, noch unveröffentlicht).

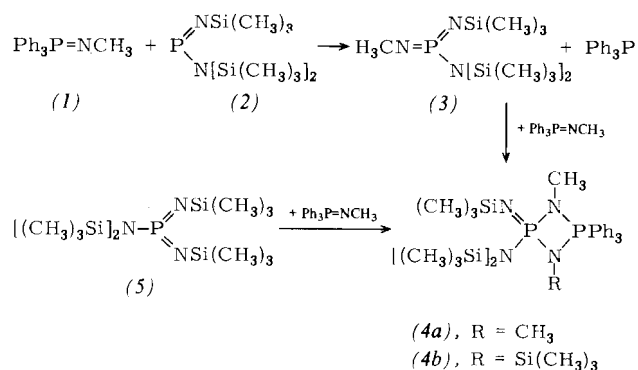
Diazadiphosphetidine durch Umsetzung von Aminoiminophosphanen mit Iminophosphoranen^[*]

Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Die Verwendung von Iminophosphoranen als Donoren von Iminogruppen ist bisher nur von solchen Reaktionen bekannt, die – wie z. B. die Umsetzungen mit Carbonylverbindungen^[2] oder Epoxiden^[3] – unter O/NR-Austausch zum entsprechenden Oxophosphoran führen. Wir haben jetzt gefunden, daß die Methylimino-Gruppe bei der Einwirkung von Triphenyl(methylimino)phosphoran (1) auf Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (2)^[4, 5] direkt übertragen und das tertiäre Phosphan freigesetzt wird. Dadurch ist ein Weg aufgezeigt, auf dem die neue Stoffklasse der Amino-bis(imino)phosphorane^[5, 6] eventuell unter Umgehung der Umsetzung von Aziden zugänglich wird.

Bei der Reaktion von (2) mit (1) tritt das Bis(trimethylsilyl)-amino-methylimino-trimethylsilyliminophosphoran (3) nur als Zwischenprodukt auf, das an einem im weiteren Verlauf der Umsetzung wieder verschwindenden ^{31}P -NMR-Signal bei -46.7 ppm erkannt werden kann. Durch Cycloaddition eines zweiten Moleküls (1) an der ylidischen $\text{P}=\text{NCH}_3$ -Bindung wird schließlich eine in den meisten organischen Lösungsmitteln gut lösliche, bei 171°C schmelzende Verbindung erhalten, für die wir aufgrund von Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Spektren^[7] die Struktur eines 1,3-Dimethyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-

4,4,4-triphenyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidins (4a) vorgeschlagen.



Für diesen Reaktionsablauf spricht auch, daß das aus (2) und Trimethylsilylazid erhältliche (5) mit (1) glatt zu (4b) reagiert^[7].

Arbeitsvorschrift:

1.46 g (5 mmol) (1) und 0.70 g (2.5 mmol) (2) werden ohne Lösungsmittel 2 h auf 140°C erhitzt. Man entfernt das dabei gebildete Triphenylphosphan durch Sublimation (ca. 5 h bei $100^\circ\text{C}/0.4\text{ Torr}$; $0.53\text{ g} = 81\%$). Der Rückstand wird zweimal aus je 5 ml Acetonitril umkristallisiert. Man erhält so 0.81 g (54%) analysenreines (4a). Bei der analogen Umsetzung in Dichlormethan ist vorübergehend im ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei -46.7 ppm zu beobachten.

0.58 g (2 mmol) (1) und 0.73 g (2 mmol) (5) werden in 2 ml Dichlormethan 24 h gerührt. Bei Zugabe von Acetonitril entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und mehrmals durch Umfällen aus Dichlormethan/Acetonitril gereinigt wird: 0.17 g (13%) reines (4b), $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 11. August 1975 [Z 306a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 17986-01-5 / (2): 50732-21-3 / (4a): 57016-87-2 /
(4b): 57016-88-3 / (5): 52111-28-1.

- [1] 66. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 65. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, Chem. Ber., im Druck.
[2] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921); R. Appel u. A. Hauß, Chem. Ber. 93, 405 (1960).
[3] R. Appel u. M. Halstenberg, Chem. Ber., im Druck.
[4] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).
[5] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
[6] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).
[7] (4a): ^{31}P -NMR (in CH_2Cl_2): AB-Typ; $\delta = -6.0\text{ (d)}$, -4.9 (d) ppm; $^2J_{\text{PP}} = 32\text{ Hz}$. ^1H -NMR (in CDCl_3): $\delta = -0.05\text{ (s)}$ Silylimino-H, $+0.08\text{ (s)}$ Silylamino-H, -2.20 (d) CH_3 , $-7.18\text{ bis }-7.97\text{ (m)}$ ppm C_6H_5 ; $^3J_{\text{PNCH}} = 13.5\text{ Hz}$.
(4b): ^{31}P -NMR (in CH_2Cl_2): AB-Typ; $\delta = -0.6\text{ (d)}$, $+3.3\text{ (d)}$ ppm; $^2J_{\text{PP}} = 34\text{ Hz}$. ^1H -NMR (in CD_2Cl_2): $\delta = +0.06\text{ bis }-0.25\text{ (m)}$ Silyl-H, -2.44 (d) CH_3 , $-7.35\text{ bis }-8.18\text{ (m)}$ ppm C_6H_5 ; $^3J_{\text{PNCH}} = 15\text{ Hz}$.

1 λ^4 ,2,4,3 λ^5 -Thiadiazaphosphetidin, ein Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Vierring^[1]

Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

N-Silylierte Imino- λ^4 -sulfane wie z. B. (1) reagieren mit Phosphoranen beim Erwärmen unter NR-Übertragung zu Iminophosphoranen und Thioäthern^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich das Amino-iminophosphan (2)^[3] gegenüber (1)^[4] prinzipi-

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1