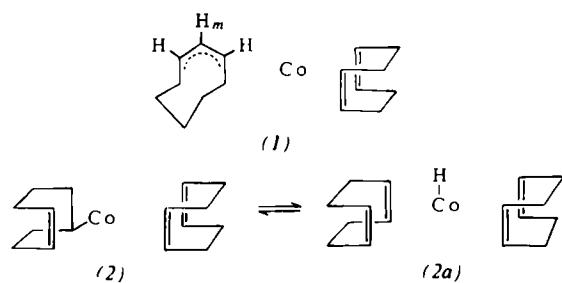


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung 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.

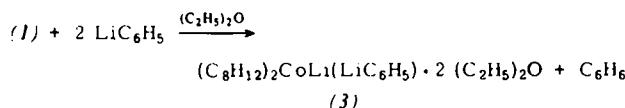
Ein Lithium-Cobalt-Bimetallkomplex

Von Helmut Bönnemann, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]
1,5-Cyclooctadien(cyclooctenyl)cobalt-Systeme vom Typ (1) oder (2) zeichnen sich in ihrem chemischen Verhalten dadurch aus, daß sehr leicht Wasserstoff vom Enyl-Liganden auf das Cobaltatom übergehen kann, wobei sehr reaktionsfähige Co—H-Spezies, z.B. (2a), entstehen. Dieser „bewegliche Wasserstoff“ bestimmt die katalytische Wirkungsweise von (1) und (2) gegenüber Olefinen^[1].



Während (2) sich bereits bei 0°C quantitativ mit Trimethylaluminium unter Bildung von Methan umsetzt, wodurch die Hydridform (2a) nachgewiesen wurde, ist die reaktionstragere π-Form (1) gegen dieses Reagens stabil^[1].

Es wurde nun gefunden, daß (1) jedoch schon unter milden Bedingungen mit überschüssigem Phenyllithium reagiert, wobei das bewegliche Wasserstoffatom von der π-Cyclooctenyl- auf die Phenylgruppe übergeht; das freigesetzte Benzol kann quantitativ nachgewiesen werden. Zwischen –10 und +20°C



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

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

bildet sich ein Bimetallkomplex der Zusammensetzung (3), der aus Ether-Lösung in goldroten Kristallen isoliert wird.

(3) ist extrem sauerstoffempfindlich und zersetzt sich an der Luft sofort unter Schwarzfärbung, ist jedoch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar. Das NMR-Spektrum weist die Verbindung als diamagnetisch aus. Die äußerst geringe Leitfähigkeit (0.2 μS/cm in Ether) läßt darauf schließen, daß (3) nicht als Ionenpaar dissoziiert, sondern weitgehend homöopolar vorliegt. Im bandenreichen IR-Spektrum (KBr-Anreitung unter Luftausschluß) fehlen einige der für freies Phenyllithium typischen Aromatenschwingungen (z.B. 1405, 1210 und 1040 cm⁻¹) oder sind stark verschoben; auffallend ist eine für den Komplex charakteristische Bande bei 1630 cm⁻¹ im Bereich der C=C-Valenzschwingungen.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von (3) (100 MHz bei 20°C in [D₆]-THF mit TMS als Locksignal) geht hervor, daß die Phenylgruppe ungewöhnlich stark von Metallatomen beeinflußt wird und der Ringstrom beträchtlich gestört ist [Signalverschiebung der *ortho*- ($\tau = 2.47$) sowie *meta*- und *para*-Protonen ($\tau = 3.30$) zu höheren Feldstärken]. Die Signale der koordinierten Achtringe sind im Vergleich zu (1) ebenfalls zu hohem Feld verschoben. Das *meso*-Proton H_m der Ausgangsverbindung (1) tritt im Spektrum von (3) nicht mehr auf.

Die Röntgen-Strukturanalyse von (3) bestätigt, daß bei der Einwirkung von Phenyllithium auf den koordinativ ungesättigten Komplex (1) überraschenderweise das *meso*-Wasserstoffatom aus der π-Cyclooctenylgruppe abstrahiert wird. Die Kristallstruktur konnte aus 2371 nach einem besonderen Verfahren gemessenen Diffraktometerdaten (329 als unbeobachtet klassifiziert; MoK_α = 0.71069 Å) abgeleitet und verfeinert werden (a = 11.020(5), b = 11.417(3), c = 14.532(4) Å; $\alpha = 71.50(2)$, $\beta = 79.85(3)$, $\gamma = 58.44(3)$ °; P1; Z = 2; R = 0.068). Vier Koordinationsstellen des Cobalts sind tetraedrisch von drei olefinischen Doppelbindungen und einer Phenylgruppe besetzt. Auf zwei weiteren, einander gegenüberliegenden Positionen befinden sich die Li-Atome in Bindungsbeziehung zum Co-Atom. Freie Koordinationsstellen am Lithium werden von Ethermolekülen eingenommen. Kennzeichnend für Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen in Komplexen ist die Einbeziehung von Kohlenstoffatomen unter Bildung von Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindungen^[2] (vgl. Abb. 1).

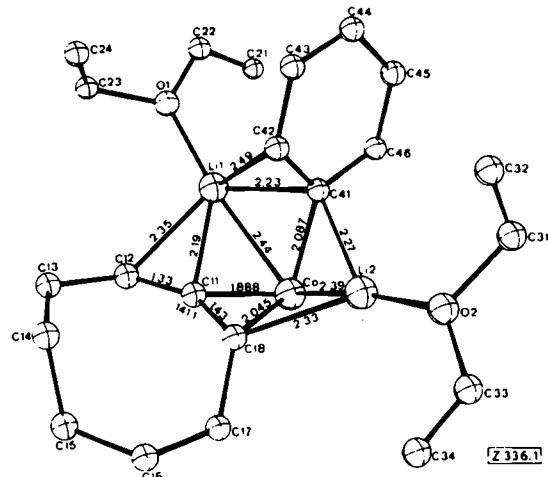


Abb. 1. Molekülstruktur des Bimetallkomplexes (3) [ohne den ausschließlich an das Cobalt gebundenen 1,5-Cyclooctadien-Liganden mit d(C=C) = 1.39(1) und 1.40(1) Å].

Das wichtigste Strukturmerkmal von (3) sind Multizentrenbindungen der Metalle zum Phenylring (C41) sowie auch zur zweiten C₈-Einheit des Moleküls. Hervorzuheben sind Wechselwirkungen zwischen Lithium und β-C-Atomen der Phenylgruppe (C42)^[3] sowie der C₈-Einheit (C12), besonders aber die Ausbildung einer Dreizentrenbindung mit zwei verschiedenen Metallatomen am olefinischen Kohlenstoffatom C11 der ehemaligen Cyclooctenylgruppe. Die Co—C-Bindung zum Atom C11 (1.888 Å) ist auffallend kurz.

Arbeitsvorschrift:

Zu 10.0 g (36.2 mmol) (1)^[4], bei –30°C in 150 ccm Diethylether suspendiert, gibt man 6.1 g (72.4 mmol) LiC₆H₅, gelöst in 100 ccm Ether, und erwärmt innerhalb 1 h auf 20°C, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung allmählich von dunkelbraun nach rot ändert. Nach weiterem Rühren (1.5 h) engt man die Lösung auf ca. 150 ccm ein und kühlt auf –80°C ab, wobei sich goldrote Kristalle von (3) abscheiden. Umkristallisieren aus Ether ergibt 8.5 g reines Produkt, das am besten in etherfeuchtem Zustand bei –30°C aufbewahrt werden kann.

Eingegangen am 6. Oktober 1975 [Z 336]

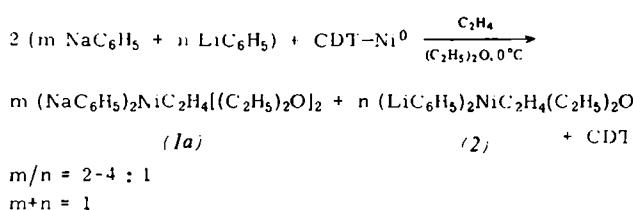
- [1] H. Bönnemann, Angew. Chem. 85, 1024 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973).
- [2] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [3] J. J. Brooks u. G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1972); J. J. Brooks, W. Rhine u. G. D. Stucky, ibid. 94, 7339 (1972).
- [4] S. Otsuka u. M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2630; W. Leuchte, Dissertation, Universität Bochum 1971; H. Lehmkuhl, W. Leuchte u. E. Janssen, J. Organometal. Chem. 30, 407 (1971).

Ethylen-bis(phenylnatrium)-nickel

Von Klaus Jonas^[*]

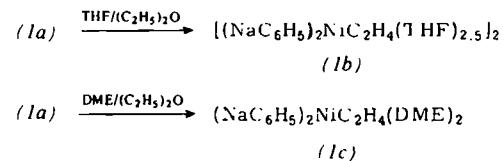
In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Alkalimetall-Verbindungen des Nickels^[1, 2] haben wir die Reaktivität des Systems Phenylnatrium/Nickel(0) gegenüber N₂^[3] sowie auch gegenüber anderen Mehrfachbindungen enthaltenden Partnern, z. B. Olefinen, geprüft. Im folgenden wird über das komplexe Ethylen-bis(phenylnatrium)-nickel (1) berichtet, von dem bereits eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt^[5a].

Die Umsetzung von all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[4] (CDT-Ni⁰) mit einer salzfreien Mischung NaC₆H₅/LiC₆H₅ (Na/Li = 2-4:1)^[3] im Molverhältnis (NaC₆H₅ + LiC₆H₅)/Ni⁰ = 2:1 und Ethylen führt in Diethylether zu den beiden Verbindungen (NaC₆H₅)₂NiC₂H₄[(C₂H₅)₂O]₂ (1a) und (LiC₆H₅)₂NiC₂H₄(C₂H₅)₂O (2). Der schon bekannte Lithium-Komplex (2)^[1] bleibt dabei gelöst, während der neue Natrium-Komplex (1a) als orangerotes Pulver ausfällt (Ausbeute 80–90%).



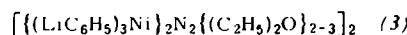
[*] Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

In (1a) läßt sich der am Natrium gebundene Diethylether durch stärkere n-Donoren wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) austauschen, und man erhält so die kristallinen Komplexe (1b) bzw. (1c):

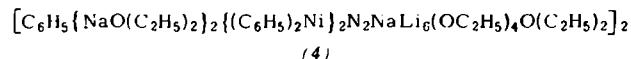


Die Zusammensetzung der Verbindungen (1a), (1b) und (1c) ergibt sich aufgrund des Nickel- und Natriumgehalts (flammspektroskopisch sowie titrimetrisch bestimmt) und auch der Reaktion von (1) mit Kohlenmonoxid, wobei das Ethylen quantitativ freigesetzt wird. Die in (1a), (1b) und (1c) enthaltenen verschiedenen n-Donoren (C₂H₅)₂O, THF und DME lassen sich nach Zersetzen der Komplexe mit Ethanol und Abdestillieren gaschromatographisch quantitativ nachweisen. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1a) in [D₈]-THF zeigt für die Phenylprotonen zwei Signalgruppen bei $\tau = 1.9$ und 3.3 im Intensitätsverhältnis 4:6. Die Protonen des am Nickel gebundenen Ethylens sind wie im entsprechenden Lithium-Komplex (2) ($\tau = 9.87$)^[11] stark abgeschirmt und liefern in (1a) ein Singulett bei $\tau = 9.58$.

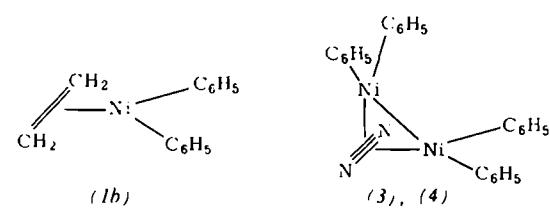
Aus der Röntgen-Strukturanalyse des Ethylen-Komplexes (1b) bzw. der (Alkalimetall-Nickel-)Distickstoff-Komplexe



und



geht unter anderem hervor, daß in allen drei Verbindungen charakteristische Diphenylnickel-Gruppen mit dem π-System des Ethylens bzw. des Distickstoffs in Wechselwirkung treten, wobei sich eine trigonale Anordnung der Liganden ergibt. Eine solche Betrachtungsweise läßt die verschiedenen Wechselwirkungen der Alkalimetallatome zunächst außer acht. Während im Komplex (1b)^[5a] nur eine (C₆H₅)₂Ni-Gruppe mit



dem C₂H₄-Liganden verknüpft ist, sind in den Komplexen (3)^[5b] und (4)^[3] zwei (C₆H₅)₂Ni-Gruppen über die beiden Nickelatome „side-on“ an den N₂-Liganden gebunden.

Eingegangen am 16. Oktober 1975 [Z 337a]

- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 85, 1050 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 997 (1973).
- [2] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 943 (1973).
- [3] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [4] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [5] a) D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 52 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 1 (1976); b) C. Krüger u. Y.-H. Tsay, ibid. 85, 1051 (1973) bzw. 12, 998 (1973).