

Das wichtigste Strukturmerkmal von (3) sind Multizentrenbindungen der Metalle zum Phenylring (C41) sowie auch zur zweiten C<sub>8</sub>-Einheit des Moleküls. Hervorzuheben sind Wechselwirkungen zwischen Lithium und β-C-Atomen der Phenylgruppe (C42)<sup>[3]</sup> sowie der C<sub>8</sub>-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)<sup>[4]</sup>, bei -30°C in 150 ccm Diethylether suspendiert, gibt man 6.1 g (72.4 mmol) LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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]

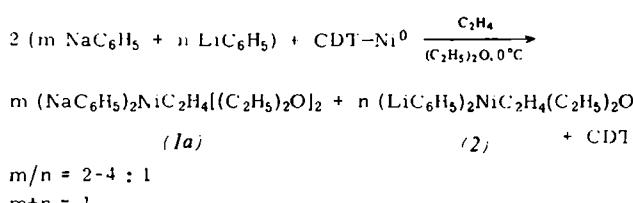
- [1] H. Bönnemann, Angew. Chem. 85, 1024 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973).
- [2] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [3] J. J. Brooks u. G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1972); J. J. Brooks, W. Rhine u. G. D. Stucky, 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<sup>[\*]</sup>

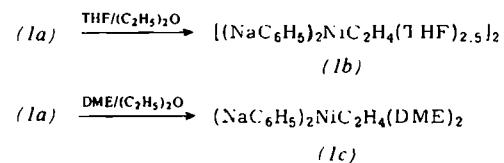
In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Alkalimetall-Verbindungen des Nickels<sup>[1, 2]</sup> haben wir die Reaktivität des Systems Phenylnatrium/Nickel(0) gegenüber N<sub>2</sub><sup>[3]</sup> sowie auch gegenüber anderen Mehrfachbindungen enthaltenden Partnern, z. B. Olefinen, geprüft. Im folgenden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

Die Umsetzung von all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)<sup>[4]</sup> (CDT-Ni<sup>0</sup>) mit einer salzfreien Mischung NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Na/Li=2-4:1)<sup>[3]</sup> im Molverhältnis (NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)/Ni<sup>0</sup>=2:1 und Ethylen führt in Diethylether zu den beiden Verbindungen (NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (1a) und (LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (2). Der schon bekannte Lithium-Komplex (2)<sup>[1]</sup> bleibt dabei gelöst, während der neue Natrium-Komplex (1a) als orangerotes Pulver ausfällt (Ausbeute 80-90%).



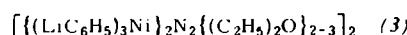
[\*] Dr. K. Jonas  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

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):

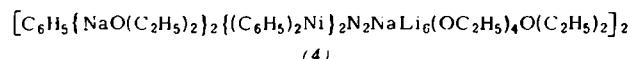


Die Zusammensetzung der Verbindungen (1a), (1b) und (1c) ergibt sich aufgrund des Nickel- und Natriumgehalts (flammspektroskopisch sowie titrimetrisch bestimmt) und auch der Reaktion von (1) mit Kohlenmonoxid, wobei das Ethylen quantitativ freigesetzt wird. Die in (1a), (1b) und (1c) enthaltenen verschiedenen n-Donoren (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, THF und DME lassen sich nach Zersetzen der Komplexe mit Ethanol und Abdestillieren gaschromatographisch quantitativ nachweisen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (1a) in [D<sub>8</sub>]-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) ( $\tau=9.87$ )<sup>[11]</sup> stark abgeschirmt und liefern in (1a) ein Singulett bei  $\tau=9.58$ .

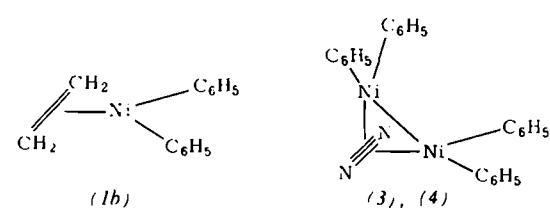
Aus der Röntgen-Strukturanalyse des Ethylen-Komplexes (1b) bzw. der (Alkalimetall-Nickel-)Distickstoff-Komplexe



und



geht unter anderem hervor, daß in allen drei Verbindungen charakteristische Diphenylnickel-Gruppen mit dem  $\pi$ -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)<sup>[5a]</sup> nur eine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni-Gruppe mit



dem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden verknüpft ist, sind in den Komplexen (3)<sup>[5b]</sup> und (4)<sup>[3]</sup> zwei (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni-Gruppen über die beiden Nickelatome „side-on“ an den N<sub>2</sub>-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).