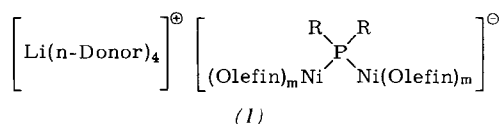
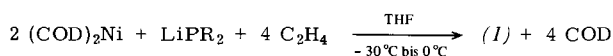


C₅H₅^[1], so daß Ligandenaustauschreaktionen nur schwer zu verwirklichen sind.

Die Beobachtung, daß Organolithiumverbindungen zusammen mit Ethylen stabile Carbanion-Nickel(0)-Komplexe bilden^[2], hat uns veranlaßt, auch die Reaktivität von Lithiumdiorganylphosphiden^[3] gegenüber Nickel(0)-Olefin-Komplexen zu untersuchen. Im Unterschied zum Carbanion sollte das Anion PR₂⁻ über die beiden Donororbitale des Phosphors an zwei Ni⁰-Olefin-Gruppierungen gebunden werden können, was ein ionisch aufgebautes Mehrmetallsystem (1) mit zwei benachbarten Nickelatomen und leicht verdrängbaren Olefinliganden ergäbe.



Wir haben gefunden, daß die Umsetzung von (COD)₂Ni^[4] mit LiPR₂^[3] (Ni/LiPR₂ = 2:1) und Ethylen in hohen Ausbeuten zu Komplexen des Typs (1) führt.



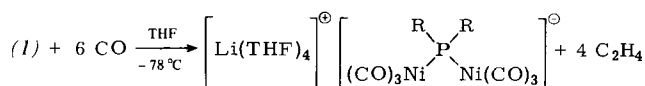
(1a), R = C₆H₁₁, n-Donor = THF,
Olefin = C₂H₄, m = 2

(1b), R = C₆H₅, n-Donor = THF,
Olefin = C₂H₄, m = 2

COD = 1,5-Cyclooctadien

Die neuartigen Verbindungen (1a) und (1b) sind durch vollständige Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert. An beiden Komplexen beobachtet man in [D₈]-THF für alle 16 Ethylenprotonen selbst bei -80°C nur ein schmales, offenbar durch ³¹P-Kopplung geringfügig aufgespaltenes Signal bei τ = 7.7. Im Unterschied zu (1a) zeigt (1b) einen Austausch zwischen komplexiertem und zugesetztem freiem Ethylen.

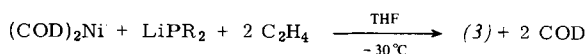
Wie aus Verdrängungsversuchen hervorgeht, läßt sich das in (1) gebundene Ethylen unter Erhaltung der anionischen R₂PNi₂-Gruppierung leicht durch andere Olefine wie Butadien oder auch durch Kohlenmonoxid quantitativ ersetzen. So entstehen bei der Reaktion mit CO die bisher nicht bekannten Carbonylkomplexe (2), die durch Elementaranalyse sowie IR-Spektren charakterisiert sind.



(2a), R = C₆H₁₁, ν_{CO} in THF: 2030 (s),
2006 (st), 1945 cm⁻¹ (br, sst)

(2b), R = C₆H₅, ν_{CO} in THF: 2039 (s),
2019 (st), 1960 cm⁻¹ (br, sst)

Setzt man (COD)₂Ni und LiPR₂ im Molverhältnis 1:1 wiederum mit Ethylen um, so bilden sich die Lithiumphosphid-Nickel(0)-Komplexe (3), in denen das Phosphoratom nur an eine Ni⁰(C₂H₄)₂-Gruppe gebunden ist.



(3a) (THF)₃Li-P(C₆H₁₁)₂Ni(C₂H₄)₂, τ_{CH₂=CH₂} = 7.7

(3b) [Li(THF)₄][⊕] [(C₆H₅)₂PNi(C₂H₄)₂][⊖], τ_{CH₂=CH₂} = 7.7

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe (1) und (3) (0.25 M in THF bei -30°C) betragen ca. 10⁻³ Ω⁻¹ cm⁻¹ für (1) bzw. 10⁻⁴ Ω⁻¹ cm⁻¹ für (3) in der Reihenfolge:

$$\sigma_{(1a)} \approx \sigma_{(1b)} \gg \sigma_{(3b)} > \sigma_{(3a)}$$

Erwartungsgemäß erweisen sich die Komplexe (1) als die stärkeren Elektrolyte, da hier beide Donororbitale des Phosphors durch Ni⁰(C₂H₄)₂-Gruppen beansprucht werden und somit für eine Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation kaum infrage kommen. Die gegenüber (3a) größere Leitfähigkeit von (3b) kann mit einer höheren Stabilisierung des Anions durch die beiden am Phosphor gebundenen Phenylgruppen erklärt werden.

Ob sich die Li—P-Bindung in (3a) zur Einführung anderer Metallzentren ausnutzen läßt, wird zur Zeit geprüft.

Arbeitsvorschrift:

2.75 g (10 mmol) (COD)₂Ni^[4] und 1.02 g (5 mmol) LiP(C₆H₁₁)₂^[3] in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei -30 bis 0°C unter Ethylen so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether kristallisieren bei -80°C (16 h) 3.25 g (1a) aus (Ausbeute 90%). (1a) und (3a) sind bei Raumtemperatur unter Argon kurzzeitig stabil.

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 514b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 60349-40-8 / (1b): 60372-85-2 / (2a): 60349-42-0 /
(2b): 60349-44-2 / (3a): 60385-02-6 / (3b): 60349-46-4 /
(COD)₂Ni: 1295-35-8 / ³¹P: 7723-14-0.

[1] S. D. Robinson, MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Ser. I, 6, 121 (1972).

[2] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 682 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).

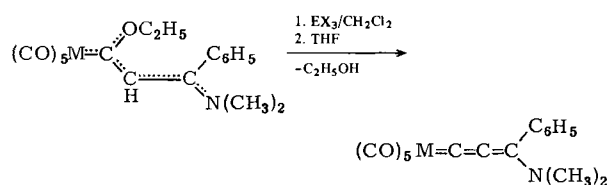
[3] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

[4] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden, ein neuer Ligand am Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Gerüst^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Hans Jürgen Kalder, Albin Frank, Frank Herwig Köhler und Gottfried Huttner^[*]

Durch schrittweise Umsetzung mit einer Lewis-Säure (BF₃, Al(C₂H₅)₃) und einer schwachen Base (Tetrahydrofuran) erhält man aus den Carben-Komplexen Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenyl-1-ethoxy-2-propenyliden)chrom (1) bzw. -wolfram (2)^[2] unter 1,2-Eliminierung von Ethanol Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenylallenyliden)chrom (3) bzw. -wolfram (4).



(1) M = Cr, EX₃ = BF₃ (3)

(2) M = W, EX₃ = Al(C₂H₅)₃ (4)

Die neuen Verbindungen (3) und (4) sind unseres Wissens die ersten Übergangsmetallkomplexe mit „cumulogen Carbenliganden“^[8]. Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sowie eine an (3) durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. H. J. Kalder, Dipl.-Chem. A. Frank, Doz. Dr. F. H. Köhler und Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

se^[3] (Abb. 1) sichern Zusammensetzung und Struktur der rotvioletten Komplexe.

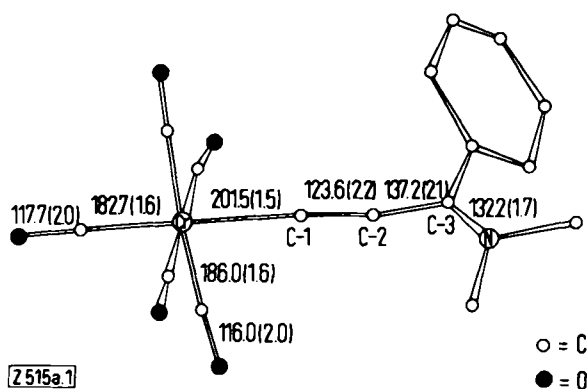
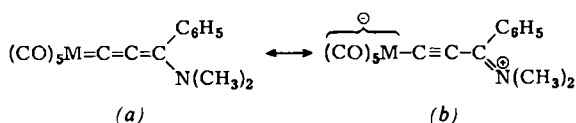


Abb. 1. Molekülstruktur des Allenyliden-Chrom-Komplexes (3).

Der Metall-Kohlenstoff-Abstand im annähernd linearen Heterocumulenen-Gerüst von (3) ist etwa gleich groß wie im Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom^[4]. Entsprechend einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Dies deutet ebenso wie die sehr kurzen Abstände (C-1)—(C-2) und (C-3)—N auf einen wesentlichen Anteil der mesomeren Grenzstruktur (b) hin.



In die gleiche Richtung weisen die im folgenden für den Wolfram-Komplex (4) diskutierten Lösungsspektren.

Die Lage der intensivsten ν_{CO} -Absorption (E) im IR-Spektrum bei 1923 cm^{-1} (in THF) – ähnlich wie bei Dialkylaminocarben-Komplexen^[5] – ist charakteristisch für eine relativ hohe negative Partialladung am Metall, das Auftreten von zwei verschiedenen ^1H -NMR-Signalen der beiden NCH_3 -Gruppen bei $\delta = 3.33$ und 3.75 ppm (in CDCl_3) für eine partielle Doppelbindung zwischen C-3 und der Dialkylaminogruppe.

Die ^{13}C -Resonanzen der Carbonylliganden und der drei allenischen Kohlenstoffatome (Tabelle 1) lassen sich nur anhand der ^{183}W - ^{13}C -Kopplungen^[6] eindeutig zuordnen.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektrum des Allenyliden-Wolfram-Komplexes (4) bei 305 K in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ (Ausschnitt).

	C-1	C-2	C-3	CO_{cis}	CO_{trans}
δ [ppm]	198.9	121.3	157.5	198.4	204.3
$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ [Hz]	102.5	26.9	< 5	124.5	131.8

An den chemischen Verschiebungen ist die Polarisierung des Cumulensystems gut erkennbar; darüberhinaus wird die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse im Allenyliden- mit denen in Carbonyl-Liganden (vgl. Resonanzformeln (a) und (b)) an $\delta(\text{C-1})$ und $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C-1})$ deutlich. Da jedoch entsprechend den Unterschieden in den Bindungsordnungen die ^{183}W - ^{13}C -Kopplung für CO_{trans} größer als für CO_{cis} ist, muß – in Übereinstimmung mit den IR- und ^1H -NMR-Daten – dem 3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden-Liganden im Gegensatz zu den beiden bekannten Vinyliden-Liganden^[7] ein höheres σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis als dem Kohlenmonoxid zukommen. Somit können (3) und (4), besonders unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse an C-3, als cumuloge Carbenkomplexe aufgefaßt werden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na , P_4O_{10}) sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

(3): In eine Lösung von 570 mg (1.44 mmol) (1) in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C unter Rühren BF_3 eingeletet (10 min). Unter langsamer Erwärmung auf -30°C wird am Hochvakuum auf 2 ml eingengt, das Addukt mit 30 ml Pentan ausgefällt und kurz am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, in Ether/THF an Kieselgel bei 10°C chromatographiert und aus THF/Pentan umkristallisiert: Rotviolette Kristalle, Zersetzung oberhalb 125°C ; Ausbeute 150 mg (30 %).

(4): 1.4 g (2.66 mmol) (2) werden in 30 ml CH_2Cl_2 mit 0.36 ml (2.64 mmol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in THF aufgenommen und wie bei (3) gereinigt: Rotviolette Kristalle, Zersetzung oberhalb 132°C ($\text{Fp} = 151^\circ\text{C}$); Ausbeute 410 mg (32 %).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 515a]

CAS-Registry-Nummern:

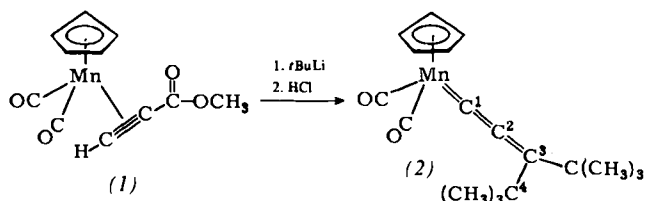
(1): 60349-49-7 / (2): 60349-50-0 / (3): 60349-51-1 / (4): 60349-52-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 95. Mitteilung. – 94. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Kleine u. F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
- [2] E. O. Fischer u. H. J. Kalder, noch unveröffentlicht.
- [3] [1869 unabhängige Reflexe („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ ($R_1 = 0.067$)]. Zellparameter: Raumgruppe P21/c; $a = 747.9$, $b = 2078.9$, $c = 1091.6\text{ pm}$; $\beta = 102.73^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.40\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $V = 1655.47 \cdot 10^6\text{ pm}^3$.
- [4] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.
- [5] D. J. Cardin, B. Cetinkaya u. M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- [6] F. H. Köhler, H. J. Kalder u. E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 85, C19 (1975); ibid. 113, 11 (1976).
- [7] R. B. King u. M. S. Saran, J. Am. Chem. Soc. 95, 1817 (1973); A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova u. Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem. 110, C36 (1976).
- [8] Unabhängig wurde auf anderem Wege nahezu gleichzeitig ein Dialkylallenyliden-Komplex synthetisiert: H. Berke, Angew. Chem. 88, 684 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976). – Zum „Cumulogie-Prinzip“ vgl. M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meerssche u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 87, 33 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 53 (1975).

Einfache Synthese von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(3,3-di-*tert*-butyllallenyliden)mangan

Von Heinz Berke[*]

Untersuchungen des reaktiven Verhaltens von an ein koordinativ gesättigtes Metallzentrum gebundenen Acetylderivaten sind bisher nicht bekannt geworden. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(propionsäuremethylester)mangan (1), durch photochemische Synthese bei -30 bis -40°C in Ether zugänglich, wurde jetzt mit *tert*-Butyllithium in Ether bei -20 bis -30°C umgesetzt, wobei sich wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Acetylidkomplex bildet; nach Protolyse konnte als sehr stabiles Endprodukt Dicarbonyl(η -cyclopenta-



[*] Dr. H. Berke
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz