

Abb. 2. Bindungssituation der Heterometall-Mehrzentrenbindung

Die Molekül-Symmetrie $\bar{1}$ (C_1) wird durch Fehlordnungsverhalten im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffatome des komplexierten Zwölfrings gestört. Mit lediglich zwei senkrecht zueinander stehenden THF-Liganden erscheint Lithium koordinativ ungesättigt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] von (3) in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt für die beiden Zwölfringe insgesamt elf Signale, von denen sechs den Methylen-C-Atomen ($\delta = 54.5, 44.0, 42.5, 41.8, 40.7$ und 38.8 , alle t) und fünf den C-Atomen der komplexgebundenen Doppelbindungen ($\delta = 109.0, 85.6, 84.1, 78.7$ und 75.7 , alle d) zuzuordnen sind. Das Signal des sechsten olefinischen C-Atoms (C1) wird nicht beobachtet.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 234a]

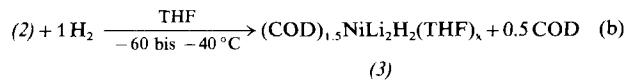
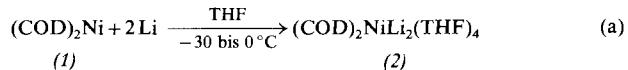
- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975); K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
 - [2] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 105 (1963).
 - [3] Zelldaten: $a = 9.268(1)$, $b = 10.723(2)$, $c = 12.738(2)$ Å, $\alpha = 68.34(1)$, $\beta = 66.78(1)$, $\gamma = 61.63(1)^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 1$; 4048 Reflexe, davon 2574 nicht beobachtet; Zersetzung während der Datensammlung; $R = 0.103$. Atomparameter sowie weitere Daten werden auf Wunsch von den Autoren (C. K.) zur Verfügung gestellt.
 - [4] D. J. Brauer, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 44, 397 (1972); C. Krüger, unveröffentlicht.
 - [5] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 52 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 48 (1976); H. Bönemann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, ibid. 88, 50 (1976) bzw. 15, 46 (1976).
 - [6] Dr. R. Mynott danken wir für Aufnahme und Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums (25.2 MHz, Verschiebungen bezogen auf TMS, Multiplettintensitäten durch „off-resonance“- oder „gated“-Entkopplung ermittelt).

Nickel(0)-induzierte Synthese von Ethyllithium aus Lithium, Wasserstoff und Ethylen

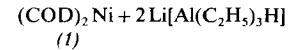
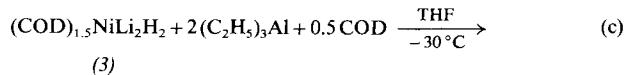
Von *Klaus Jonas* und *Klaus Richard Pörschke*^[1]

Zur Synthese der Alkalimetallhydride aus den Elementen sind normalerweise hohe Temperaturen erforderlich^[1], doch gelingt z. B. die Darstellung von Natriumhydrid bei Raumtemperatur und Normaldruck in Tetrahydrofuran (THF), wenn Naphthalin sowie Titan-2-propanolat zugesetzt werden^[2]. Wir berichten hier u. a. über den „Lithiumhydrid“-Komplex (COD)_{1,5} $\text{NiLi}_2\text{H}_2(\text{THF})_x$.

Binäre Nickel(0)-Olefin-Komplexe liefern mit metallischem Lithium definierte Dilithiumnickel-Olefin-Komplexe^[3-5], z. B. nach Gl. (a), die reaktives Lithium enthalten^[4,5]. In diesem Sinne reagiert das bei Raumtemperatur in THF oder Dimethoxyethan relativ gut lösliche (≈ 0.25 mol/l) $(\text{COD})_2\text{NiLi}_2(\text{THF})_4$ (2) ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) schon bei -60°C mit molekularem Wasserstoff (1 atm). Pro Li_2Ni -Einheit wird 1 H_2 aufgenommen, und unter Abspaltung von 0.5 COD/Li₂Ni bildet (2) ein schwerlösliches, hellgelbes Pulver (3) [Gl. (b)]^[4].

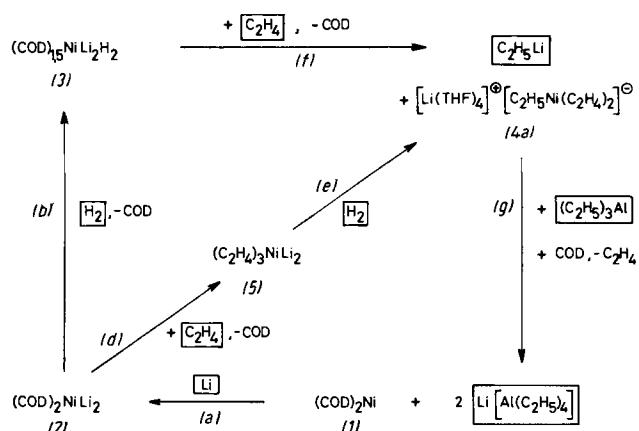


(3) enthält den unveränderten Liganden 1,5-Cyclooctadien, wie Umsetzungen mit Cyclooctatetraen oder CO zeigen, wobei (3) in Lösung geht und Cyclooctadien in hohen Ausbeuten freigesetzt wird. Wasserstoff wird dabei nicht wieder abgespalten. Mit metallorganischen Lewis-Säuren wie $(C_2H_5)_3Al$ geht (3) in Anwesenheit von COD ebenfalls in Lösung. Dabei werden die in (3) gebundenen Li- und H-Atome aus dem Komplexverband gelöst und als Lithiumhydrid auf $(C_2H_5)_3Al$ übertragen [Gl. (c)]. In hohen Ausbeuten entstehen $Li[Al(C_2H_5)_3H]$ (75%, isoliert als $[Li(TMEDA)]^+ [Al(C_2H_5)_3H]^-$; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylendiamin) sowie (1) (90%).



Faßt man die Gleichungen (a), (b) und (c) zusammen, so gelangt man ausgehend von Lithium, H₂ und (C₂H₅)₃Al in einer stöchiometrischen, bei -30 °C und Normaldruck ablaufenden Reaktion zu Li[Al(C₂H₅)₃]H]. Eine Nickel(0)-katalysierte Li[Al(C₂H₅)₃]H]-Synthese, bei der (1), Lithium und (C₂H₅)₃Al zusammen bei -30 °C vorgelegt werden, gelingt nicht, da (2) in Anwesenheit von (C₂H₅)₃Al keinen Wasserstoff bindet. Das nach Gl. (c) zurückgebildete (COD)₂Ni (1) läßt sich jedoch erneut lithiiieren usw., d. h. grundsätzlich erscheint es möglich, im Eintopfverfahren die Li[Al(C₂H₅)₃]H]-Synthese im Stufen (pseudo-katalytisch) ablaufen zu lassen.

Reines, aus Lithium und H₂ dargestelltes Lithiumhydrid lagert sich nicht an C=C-Doppelbindungen an. Demgegenüber erweist sich das in (3) gebundene „Lithiumhydrid“ z. B. gegenüber Norbornen, Propylen oder Ethylen als sehr viel reaktionsfreudiger.



Mit Ethylen geht (3) in THF bereits ab -60°C in Lösung [Gl. (f)]. Kühl man die nun klare Reaktionslösung auf -78°C ab, so kristallisiert (4a) oder bei Zusatz von TMEDA [$\text{Li}(\text{TMEDA})_2$] $^{\oplus}$ [$\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$] $^{\ominus}$ (4b)^[6] aus, während $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in Lösung bleibt. Mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$ und COD bilden

[*] Dr. K. Jonas, Dr. K. R. Pörschke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

C_2H_5Li und (4a) nach Gl. (g) $Li[Al(C_2H_5)_3]$ und $(COD)_2Ni$ (1); die Lithierung von (1) führt zu (2) zurück [Gl. (a)]. Von (2) nach (4a)/ C_2H_5Li gibt es neben dem Weg über (3) [Gl. (b) und (f)] einen zweiten. Dazu wird zunächst das in (2) gebundene COD durch Ethylen verdrängt, wobei wenig lösliches (5)^{3,4)} entsteht [Gl. (d)]. Mit Wasserstoff ergibt (5) eine klare Lösung [Gl. (e)], aus der beim Abkühlen auf $-78^\circ C$ wiederum (4a) auskristallisiert.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 234b]

- [1] G. F. Hüttig, A. Krajewski, Z. Anorg. Allg. Chem. 141, 133 (1924); G. W. Matson, T. P. Whaley, Inorg. Synth. 5, 10 (1957).
- [2] E. E. van Tamelen, P. B. Fechter, J. Am. Chem. Soc. 90, 6854 (1968); S. Bank, M. C. Prislopski, Chem. Commun. 1970, 1624.
- [3] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975).
- [4] K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975; K. Jonas, Chemiedozententagung 1976, Regensburg.
- [5] K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [6] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 682 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 621 (1976).

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Bickert, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim-New York 1978, 4. Aufl. Bd. 15: Korrosion bis Lacke. XV, 726 S., geb. DM 475.00. – Bd. 16: Lagerwerkstoffe bis Milch. XV, 734 S., geb. DM 425.00.

Mit den vorliegenden Bänden 15 und 16 sind nunmehr zehn der insgesamt 18 vorgesehenen alphabetischen Bände (7–24) der 4. Auflage des Ullmanns erschienen^[*]!. In wenigen Jahren wird die gesamte Neuauflage der Encyklopädie abgeschlossen sein – eine imposante Leistung von Redaktion, Herausgebern und Verlag.

In Band 15 nimmt das Stichwort „Kunststoffe“ (302 S.) fast die Hälfte des Umfangs ein. Dabei werden an dieser Stelle nur die allgemeinen Eigenschaften und Verfahren behandelt, während die Kunststoffsorten unter eigenen Stichwörtern beschrieben werden. Das Stichwort „Kunststoffe“ ist in folgende Abschnitte gegliedert: Geschichtliches (4 S.), Einführung (35 S.), Ordnungszustände und Eigenschaften (34 S.), Zusätze (21 S.), Färbung (5 S.), Verarbeitung (73 S.), Prüfung (16 S.), Analyse (26 S.), Normung (4 S.), wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung (9 S.), Verwertung von Abfällen (9 S.), Kunststoffe mit besonderen Eigenschaften (28 S.), Kunststoffe für elektrische Isolierzwecke (38 S.). Die Einführung gibt einen knappen Überblick über die physikalisch-chemischen und physikalischen Grundlagen der Polymere, also über Thermodynamik, Reaktionskinetik und Struktur makromolekularer Stoffe. Der Abschnitt „Verwertung von Abfällen“ behandelt eine besonders aktuelle, noch voll im Fluß befindliche Entwicklung (mit Literaturzitaten bis 1978!).

Die weiteren Stichwörter von Band 15 sind: Korrosion (59 S.), Kristalle (83 S. mit den Abschnitten Kristallographie und Kristalleigenschaften), Kupfer (100 S. einschließlich Kupfer-Legierungen und Kupfer-Verbindungen), Kresole und Xylenole (17 S.), Kunstleder (8 S.), Künstlerfarben (7 S.), Lacke (138 S.).

Wie das Stichwort „Kunststoffe“ haben auch die umfangreichen Stichwörter „Kristalle“ und „Lacke“ den Charakter einführender Monographien. Die hier wie auch sonst im Ullmann in großer Zahl gegebenen Literaturhinweise sind eine wertvolle Hilfe beim weiteren Eindringen in das jeweilige Gebiet.

Band 16 enthält Stichwörter aus den verschiedensten Bereichen, und zwar aus der anorganischen Chemie Lithium (17 S.), Magnesium (39 S.) und Mangan (56 S.) einschließlich ihrer Legierungen und Verbindungen sowie Metallkun-

de (17 S.), aus der organischen Chemie Maleinsäure, Malonsäure, Melamin, Methacrylsäure und Methacrylate, Methan, Methanol, Methylamine, Metallorganische Verbindungen, aus dem Gebiet der Farbstoffe Methinfarbstoffe (35 S.), Leukoküpenfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Mikroskopierfarbstoffe sowie aus dem Bereich der Naturstoffe Leder (69 S.), Lignin, Lebensmittel (76 S. mit den Abschnitten Allgemeines, Konservierung, Zusatzstoffe und Verpackung), Milch und Milchprodukte (37 S.), Lecithin sowie Margarine und Backfette. Speziell anwendungsorientiert sind die Stichwörter anorganische Leuchtstoffe (29 S.), Lichterzeugung (38 S.), magnetische Werkstoffe (38 S.), magnetische Informationsträger, Lösemittel (33 S.), Membranen (21 S.), Mikrokapseln, Lagerwerkstoffe, Löten und Lote, Materialschutz, Metalle/Oberflächenveredlung.

Selbstverständlich werden unter übergreifenden Stichwörtern, wie in diesem Band unter „metallorganische Verbindungen“ und „Lebensmittel“, nur die das Gesamtgebiet betreffenden Fakten und die grundlegenden Zusammenhänge behandelt, wie schon aus der Seitenzahl (z. B. 21 S. für die metallorganischen Verbindungen) hervorgeht; spezielle Informationen findet man unter den jeweiligen Stichwörtern (so z. B. in diesem Band Organomagnesiumverbindungen unter „Magnesium“).

Wie immer enthalten die speziellen Stichwörter nützliche Angaben über Wirtschaftliches (u. a. Produktions- und Verbrauchsdaten), Qualitätsanforderungen, Umweltprobleme, Sicherheitsfragen und gesetzliche Vorschriften. Hierzu sind aus diesem Band besonders zwei Tabellen zum Stichwort „Lösemittel“ zu erwähnen, in denen physikalische Eigenschaften sowie sicherheitstechnische und physiologische Daten zusammengestellt sind.

Abschließend ist festzustellen, daß auch die beiden vorliegenden Bände sowohl in der Qualität der Darstellung als auch in der Ausstattung dem hohen Standard des Ullmanns entsprechen.

Ulfert Onken [NB 467]

Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. Herausgegeben von H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger und G. T. Seaborg. John Wiley & Sons, New York 1978, 3. Aufl. Vol. 2. Alkoxides, Metal to Antibiotics (Peptides). XXV, 1036 S., geb. £ 50.— Vol. 3. Antibiotics (Phenazines) to Bleaching Agents. XXV, 958 S., geb. £ 50.

Vom neuen Kirk-Othmer^[*] liegen jetzt der zweite und dritte Band vor. Beide Bände zeichnen sich durch zweckent-

[*] Vgl. Angew. Chem. 90, 1017 (1978).

[*] Vgl. Angew. Chem. 91, 181 (1979).