

- 475

der aromatischen Protonen, letzteres erst bei ca.  $-100^{\circ}\text{C}$ . Dies kann im Sinne eines sukzessiven Übergangs von (3b) nach (3a) interpretiert werden. Das Vorliegen des  $\eta^1$ -gebundenen Benzyliganden in der Tieftemperaturform (3a) kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß die Fluktuation des  $\eta^3$ -Benzyliganden bei höherer Temperatur über diese  $\sigma$ -Form erfolgt. Auch die Signale des starren Cyclooctadienliganden zeigen temperaturabhängige Veränderungen. – (3a) und (3c) enthalten formal 16 Valenzelektronen. Bei Komplexen des Typs (Dien)Rh(Allyl) sind mehrere solche Systeme bekannt<sup>[5,7]</sup>.

Eine selektiv antarafaciale Umlagerung eines  $\eta^3$ -Benzyliganden wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Diese Umlagerung beweist zugleich, daß in ihrem Übergangszustand ein  $\eta^1$ -gebundener Benzylrest vorliegen muß.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu 0,98 g (2 mmol) Di- $\mu$ -chlorobis(1,5-cyclooctadien-rhodium)<sup>[8]</sup> und 20 ml Ether gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  3 ml Styrol in 10 ml Ether und fügt unter Rühren eine Lösung aus 0,19 g (8 mmol) Mg und 1 ml  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  zu. Man läßt im Verlauf von 3 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen und zieht Solvens und überschüssigen Liganden im Hochvakuum ab. Nach Elution mit 200 ml Pentan und Filtration über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ), wobei Fritte und Vorlage auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt werden, kristallisiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  analysenreines, orangerotes (3); Ausbeute 1,498 g (3,75 mmol; 89%),  $\text{Fp} = -9^{\circ}\text{C}$ .

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 476]

[1] R. B. King, A. Fronzaglia, J. Am. Chem. Soc. 88, 709 (1966).

[2] F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 91, 1339 (1969).

[3] Y. Becker, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 845 (1978).

[4] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 23; Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed. Wiley-Interscience, New York 1972, Chapt. 23.

[5] H.-O. Stühler, J. Müller, Chem. Ber. 112, 1359 (1979).

[6] Vgl. B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 338.

[7] J. Müller, H.-O. Stühler, W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975).

[8] J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

### Katalytische Graphit-Intercalation mit Alkalimetallen in Lösung<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Friedrich Klein, Joachim Groß und Jürgen O. Besenhard<sup>[\*]</sup>

Flüssige oder verdampfte Alkalimetalle A bilden mit Graphit oder graphitähnlichen Kohlenstoffen stöchiometrische lamellare Intercalationsverbindungen  $\text{AC}_x$ . Die Verbindungen unterscheiden sich durch die Anzahl n der Kohlenstoff-Ebenen zwischen zwei mit A besetzten Schichtlücken (Verbindungen „n-ter Stufe“) sowie durch die Besetzungsdichte der Schichtlücken.

Mit  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  gilt für die Verbindungen  $\text{AC}_x$  der 1.–5. Stufe  $x = 8, 24, 36, 48, 60$ <sup>[1a]</sup>, während mit  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  andere Zusammensetzungen gefunden wurden, z. B.  $\text{LiC}_6$  und  $\text{LiC}_{12}$  für die 1. und 2. Stufe<sup>[1b]</sup>.

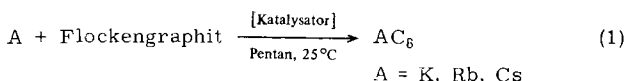
Die Bildung von  $\text{AC}_x$  gelingt auch in metallisch reduzierenden Lösungen, z. B. von A in flüssigem Ammoniak<sup>[2a]</sup>, durch Alkalimetallsalze organischer Radikalanionen wie

Naphthalinnatrium in Ethern<sup>[2b]</sup> sowie durch elektrochemische Reduktion von Graphit in aprotonischen Lösungen von  $\text{A}^{\oplus}$ -Salzen<sup>[2c]</sup>.

Diese Verfahren in gelöster Phase erfordern jedoch stark polare Lösungsmittel, die  $\text{A}^{\oplus}$  solvatisieren und zu ternären Verbindungen  $\text{A}(\text{solv})_y\text{C}_x$  führen, die im allgemeinen äußerst labil sind.

Solvatfreie Alkalimetall-Intercalate sind bisher nur aus den Elementen bei erhöhter Temperatur zugänglich, wobei üblicherweise im Hochvakuum aus der Dampf-Phase intercaliert wird<sup>[3]</sup>.

Wir fanden jetzt eine katalytische Methode, um die solvatfreien Verbindungen  $\text{KC}_8$ ,  $\text{RbC}_8$  und  $\text{CsC}_8$  aus Flockengraphit<sup>[4]</sup> im unpolaren Medium, bei Raumtemperatur und in kurzen Reaktionszeiten zu erzeugen [Reaktion (1)].



Als Katalysatoren dienen Monoolefintris(trialkylphosphan)-cobalt(0)-Komplexe, die im unpolaren Medium reversibel reduziert werden. Eine reduzierte Stufe  $\text{A}[\text{Co}(\text{olefin})(\text{PR}_3)_3]_2$ <sup>[5]</sup> transportiert das Alkalimetall durch die Kohlenwasserstoff-Lösung zum Graphit und bildet dort den Cobalt(0)-Komplex zurück (Abb. 1). R ist vorzugsweise Methyl.

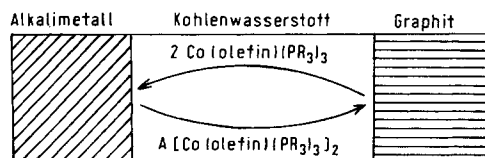
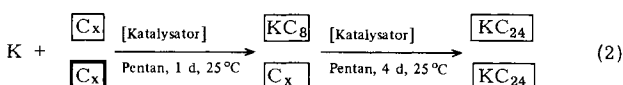


Abb. 1. Katalytische Graphit-Intercalation ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

In polaren Lösungsmitteln entstehen nach Gl. (1) erwartungsgemäß ternäre Verbindungen  $\text{A}(\text{solv})_y\text{C}_x$ ; auf diesem Weg sind auch die mit Arenen solvatisierten Verbindungen erstmals direkt zugänglich<sup>[6a]</sup>. So konnten z. B. aus HOPG („Highly Oriented Pyrolytic Graphite“) mit überschüssigem Kalium (10%  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$  in Benzol, 8 d,  $25^{\circ}\text{C}$ ) die  $\text{C}_6\text{H}_6$ -solvatisierten Verbindungen der 1. und 2. Stufe erhalten werden, für die die Zusammensetzungen  $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)_y\text{C}_{24}$  bzw.  $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)_y\text{C}_{48}$  und die Schichtabstände 930 bzw. 1260 pm angegeben werden<sup>[6b]</sup>. Für die 2. Stufe fanden wir allerdings nur 1245 pm Schichtabstand<sup>[7]</sup>. Obwohl Zusammensetzung und Röntgen-Beugungsdaten der unsolvatisierten und solvatisierten Alkalimetall-Graphit-Verbindungen den Literaturdaten entsprechen, sind einige Eigenschaften der katalytisch erzeugten Präparate verändert:

$\text{KC}_8$  bildet bei sorgfältigem Luftausschluß hell goldglänzende Flocken. Sie quellen beim Kontakt mit Benzol unter Schwarzfärbung. „Hochtemperatur“- $\text{KC}_8$  wird als inert gegenüber diesem Aren beschrieben<sup>[6a]</sup>. Bei der Synthese von  $\text{KC}_{24}$  beobachteten wir, daß unmittelbar nach dem Auflösen der Kalium-Stücke ein kleiner Teil der Graphitflocken golden glänzt, während der größere Teil unverändert erscheint.

Erst nach längeren Reaktionszeiten (10%  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$  in Pentan, 5 d,  $25^{\circ}\text{C}$ ) sind alle Flocken einheitlich dunkelblau und haben gleiche Schichtabstände. Gleichung (2) beschreibt die Gesamtreaktion. Der Cobalt-



[\*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dipl.-Chem. J. Groß, Doz. Dr. J. O. Besenhard, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.