

- [6] L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard, T. Cynowski, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1600 (1978).
- [7] J. Dugundji, *I. Ugi, Top. Curr. Chem.* 39, 19 (1973).
- [8] I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert, *Angew. Chem.* 91, 99 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 111 (1979).
- [9] I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert, J. Dugundji: *Informal Commun. Math. Chem.* 6, 159 (1979).
- [10] C. Jochum, J. Gasteiger, I. Ugi, J. Dugundji, noch unveröffentlicht.
- [11] R. E. Burkard: Methoden der ganzzähligen Optimierung. Springer, Wien 1972.
- [12] R. E. Burkard, K. H. Stratmann, *Naval Res. Logistics Quart.* 25, 129 (1978).
- [13] R. E. Burkard, *Z. Operat. Res.* 19, 183 (1975).
- [14] K. H. Stratmann, Diplomarbeit, Universität Köln 1976.
- [15] V. V. Kane, R. K. Razdan, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6551 (1968).
- [16] R. Grewe, A. Mondon, *Chem. Ber.* 81, 279 (1948).
- [17] H. W. Whitlock, Jr., M. W. Siefken, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4929 (1968).
- [18] E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5769 (1973).
- [19] A. Todd: Perspectives in Organic Syntheses. Wiley-Interscience, New York 1956.
- [20] S. Turner: The Design of Organic Syntheses. Elsevier, New York 1976.
- [21] A. I. Scott, F. McCapra, R. L. Buchanan, A. C. Day, D. W. Young, *Tetrahedron* 21, 3605 (1965).
- [22] E. E. van Tamelen, T. A. Spencer, D. S. Allen, R. L. Orvis, *Tetrahedron* 14, 8 (1961).
- [23] R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives, R. B. Kelly, *J. Chem. Soc.* 1957, 1131.
- [24] D. A. Evans, D. J. Hart, P. M. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4593 (1978).
- [25] J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 44, 540 (1961).
- [26] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daniker, K. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4749 (1954); *Tetrahedron* 19, 247 (1963).

Alkalimetall-Übergangsmetall- π -Komplexe^{**}

Von Klaus Jonas und Carl Krüger[†]

In diesem Fortschrittsbericht wird ein neues Syntheseprinzip für Multimetall- π -Komplexe mit bisher nicht bekannten Strukturelementen diskutiert. Überraschenderweise reagieren die Olefin-Nickel(0)-Komplexe 1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) und Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) mit Hauptgruppenmetallen, insbesondere Alkalimetallen sowie deren Hydriden oder Organometall-Verbindungen, zu Nickel-Ligand-Einheiten mit Überschußladung. Diese Einheiten sind bestrebt, die Überschußladung auf π -Liganden wie Olefine oder Distickstoff weiterzugeben. Darüber hinaus konnten Multimetallkomplexe mit elektronenreichen Übergangsmetall- π -Ligand-Einheiten aus Metallocenen, Alkalimetallen und ungesättigten Verbindungen erhalten werden. Synthesen, Strukturen und Reaktionen dieser neuen Substanzklassen werden zusammenfassend besprochen.

1. Einleitung

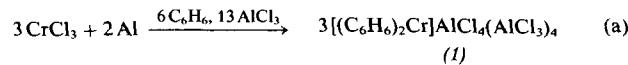
In der Synthese von Organoübergangsmetall-Verbindungen spielen die Hauptgruppenmetalle – vornehmlich die der 1. bis 3. Gruppe des Periodensystems – deren Hydride und Organometall-Verbindungen eine wichtige Rolle. Ihre Reaktion mit Übergangsmetallsalzen eröffnet den Zugang zu Komplexen niedervalenter Übergangsmetalle und ermöglicht die Synthese definierter Hydrido- oder Organoübergangsmetall-Verbindungen sowie den Aufbau aktiver Katalysatorsysteme, zum Beispiel von Ziegler-Katalysatoren^[1].

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Jonas, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger^{***}
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Auszüge aus den Habilitationsschriften K. Jonas, Universität Bochum 1979, und C. Krüger, Gesamthochschule Wuppertal 1978. Nach präparativen Arbeiten von K. Blum, T. E. G. Daenen, E. Deffense, D. Habermann, U. Häusig, K. Jonas, K. R. Pörschke und L. Schieferstein.

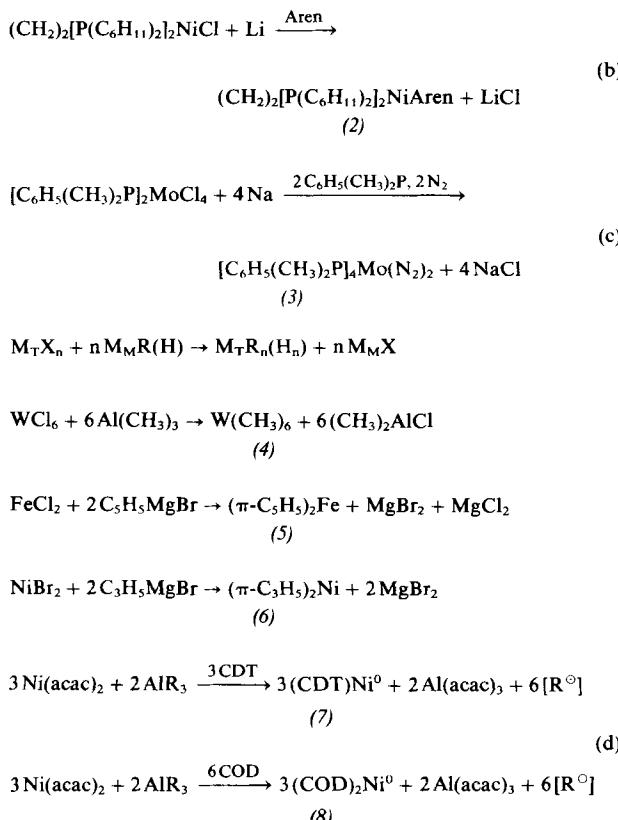
[***] Röntgen-Strukturarbeiten zusammen mit D. J. Brauer, K. H. Claus, L. K. Liu, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay.

Während elektropositive Hauptgruppenmetalle $M_M^{[1]}$, zum Beispiel Alkalimetalle, Magnesium oder Aluminium, Übergangsmetallsalze $M_T X_n$ reduzieren [Gl. (a) bis (c)]^[2-4], fungieren deren Organoverbindungen $M_M R_n$ oder Hydride $M_M H_n$ primär als Überträger von R-Gruppen bzw. H-Atomen.

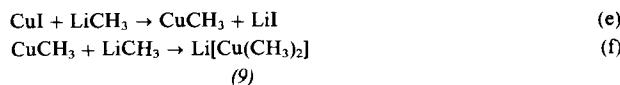


Beispiele für Produkte dieser doppelten Umsetzung sind Organoübergangsmetall-Verbindungen mit $M_T-C-\sigma$ -Bindungen wie (4)^[5], π -Komplexe wie Ferrocen (5)^[6] und Bis(π -allyl)nickel (6)^[7]. Unter Reduktion des Übergangsmetalls resultieren z. B. die Olefin-Nickel(0)-Komplexe^[8] (CDTNi^0) (7) oder $(\text{COD})_2\text{Ni}^0$ (8).

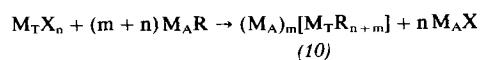
[*] Abkürzungen: $M = \text{Metall}$, $M_M = \text{Hauptgruppenmetall}$, $M_A = \text{Alkalimetall}$, $M_T = \text{Übergangsmetall}$, acac = Acetylacetonato, CDT = Cyclododecatrien, COD = Cyclooctadien, COT = Cyclooctatetraen, DME = Dimethoxyethan, THF = Tetrahydrofuran, TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethylenediamin. Atomabstände in Å (10^{-10} m).



1952 gaben Gilman et al.^[9] bekannt, daß nach Gl. (e) zugängliches, in Diethylether schwerlösliches Methyllkupfer mit Methylolithium in Lösung geht [Gl. (f)]. Es entsteht Lithium-dimethylcuprat (9), womit das durch die frühen Arbeiten von Wanklyn^[10] und Hein et al.^[11] sowie die systematischen Untersuchungen von Wittig et al.^[12] und Schlesinger et al.^[13] bekannte Bestreben der organischen Verbindungen und Hydride der Hauptgruppenmetalle, sich mit den entsprechenden Alkalimetall-Derivaten zu Metallaten (at-Komplexen) wie $Li[AlH_4]$ oder $Li[B(C_6H_5)_4]$ zusammenzuschließen, nun auch für eine Alkylierung eines Übergangsmetalls nachgewiesen war.



Wie die Synthese von (9) und analogen Cupraten^[14, 15], so beginnen auch die zahlreichen anderen Synthesen von Übergangsmetallaten, insbesondere aus Halogeniden höherwertiger Übergangsmetalle und Organoalkalimetall-Verbindungen M_AR , mit doppelten Umsetzungen. Gesondert zu betrachten ist die zum Metallat führende Addition von $m M_AR$ an $M_T R_n$. Sie findet in der Regel an der noch intakten $M_T R_n$ -Spezies statt, so daß ausgehend von $M_T X_n$ Metallate der Form (10) mit in höheren Oxidationsstufen (n) vorliegenden Übergangsmetallatomen entstehen^[15-17].



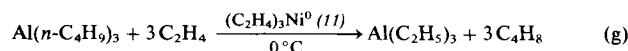
Entsprechendes gilt auch für die bisher beschriebenen Metallat-Komplexe der f-Elemente^[18]. Repräsentative Beispiele

für (10) sind die in der organisch-chemischen Synthese zunehmende Bedeutung gewinnenden Cuprate^[14, 19] wie (9), die von Nast^[20] eingehend untersuchten Alkinylkomplexe der Übergangsmetalle $(M_A)_m[M_T(C\equiv C-R)_{m+n}]$, die Heinischen Chromkomplexe^[21] $Li_3[Cr(C_6H_5)_6]$ und $Na_2[Cr(C_6H_5)_5]$ sowie $Li_2[Ni(CH_3)_4]$ ^[22] und $Li_2[W(CH_3)_8]$ ^[5].

2. Vom „Nickeleffekt“ zu isolierbaren Organoalkalimetall-Nickel(0)- π -Komplexen

Übergangsmetalle zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffresten über deren π -Systeme in Wechselwirkung zu treten. Eine Ethylen-Platinat-Verbindung war das erste Beispiel; es stammt von Zeise, der bereits vor über 150 Jahren aus $PtCl_4$, KCl und Ethanol das nach ihm benannte Salz $K[PtCl_3(C_2H_4)]H_2O$ erhielt^[23]. π -Liganden enthaltende Übergangsmetallate mit ausschließlich organischen Liganden am M_T -Atom wie $[Li(TMEDA)_2]^+ [CH_3-Ni(C_2H_4)_2]^-$ (16a) sind dagegen erst in den letzten Jahren bekannt geworden. Wir haben darüber in Kurzmitteilungen berichtet^[24, 25].

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren Studien über den Mechanismus des von Ziegler und Holzkamp entdeckten „Nickeleffekts“^[26] auf der Grundlage einer umfassenden, insbesondere von Wilke et al. entwickelten Organo-nickelchemie^[27]. Demnach reagieren Alkylaluminium-Verbindungen nicht nur mit salzartigen Nickelverbindungen unter doppelter Umsetzung gemäß Gl. (d), sondern können darüber hinaus auch mit bereits zu Nickel(0) reduzierten Nickelatomen in Wechselwirkung treten^[28, 29]. Auf beidem beruht die ursprüngliche Beobachtung von Ziegler und Holzkamp, daß die Aufbaureaktion^[30] von $Al(C_2H_5)_3$ mit Ethylen durch Spuren von Nickelsalzen in eine Ethylen-dimerisation umgelenkt wird („Nickeleffekt“)^[26], auf letzterem der Befund^[28, 29], daß definierte Olefinkomplexe von Nickel(0) wie (7) und (8) sowie Tris(ethylen)nickel(0) (11)^[31] hochwirksame Katalysatoren für die Umalkylierung höherer Alkylaluminium-Verbindungen mit Olefinen sind, z. B. nach Gl. (g).



Sehr wahrscheinlich läuft die Nickel(0)-katalysierte Umalkylierung [Gl. (g)] innerhalb eines Komplexes ab, in dem Alkylaluminium-Verbindung und Olefin am Nickel gebunden sind und zwischen R_3Al und Nickel(0) eine Mehrzentrenbindung $R_2Al-R-Ni^0$ existiert. Stereochemische Befunde und Modellbetrachtungen sind mit dieser Annahme in Einklang^[29].

Diese grundlegende Vorstellung zum „Nickeleffekt“ wird durch Erkenntnisse gestützt, die bei Reaktionen von Olefin-Nickel(0)-Komplexen mit starker polaren Organometall-Verbindungen als R_3Al , d. h. mit Organoalkalimetall-Verbindungen gewonnen werden konnten. Diese Verbindungen, insbesondere die des Lithiums, bilden zusammen mit n-Donorliganden, Nickel(0) und Olefinen oder anderen Molekülen mit Mehrfachbindungen (π -Liganden) isolierbare Multi-metallverbindungen $(M_A R)_x(n\text{-Donorligand})_y Ni^0(\pi\text{-Ligand})_z$, in denen bis zu drei M_AR -Einheiten pro Nickelatom gebunden sein können. In einigen dieser Verbindungen

konnten Mehrzentrenbindungen M_A-R-Ni^0 durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4).

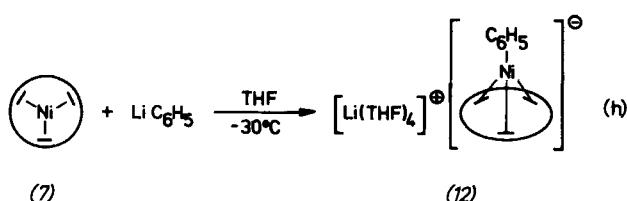
3. Salzartige M_AR -, M_AH - und $M_AP\text{R}_2$ -Nickel(0)- π -Komplexe

Wie in fester Form^[32,33], so können Organolithium-Verbindungen LiR auch in Lösung^[34] je nach Art von R sowie in Abhängigkeit von der Solvatationsfähigkeit (n-Donorstärke^[35]) des Lösungsmittels assoziiert oder monomer als solvatisierte Ionenpaare vorliegen. Ein Abbau in frei bewegliche, dissozierte Ionen spielt auch in Solventien, denen starke n-Donoren wie Tetrahydrofuran (THF) oder *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als potentielle Kationenstabilisatoren zugesetzt werden, nur eine untergeordnete Rolle. Förderlicher im Sinne einer Ionen-Dissoziation ist hingegen die Stabilisierung des Carbanions, die sich, wie erstmals Hein et al.^[11] durch Leitfähigkeitsmessungen z. B. an $\text{Li}_2[\text{ZnR}_4]$ und $\text{Li}[\text{AlR}_4]$ nachweisen konnten, mit metallorganischen Lewis-Säuren der Hauptgruppenmetalle (hier mit ZnR_2 bzw. AlR_3) erreichen lässt.

3.1. Carbanionkomplexe von Nickel(0)

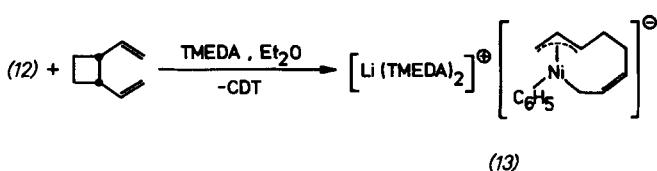
Wir haben gefunden^[24,25,36], daß bestimmte Olefin-Nickel(0)-Komplexe oder Nickel(0)-Komplexfragmente mit π -Liganden fähig sind, die Li—C-Bindung in einfachen Organolithium-Verbindungen heterolytisch zu spalten, sofern das Lithium-Ion durch n-Donoren ausreichend stabilisiert wird.

In diesem Sinne setzt sich das koordinativ ungesättigte, tiefrote (CDT°) (7) zum Beispiel mit Phenyllithium in THF glatt zum gelben 1:1-Addukt (12) um.



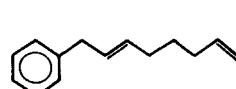
In (12) werden vier THF-Moleküle am Lithium-Ion gebunden; das als Zweielektronenligand fungierende Phenyl-Anion besetzt – wie für Phosphane oder Phosphite bekannt^[27] – die vierte Koordinationsstelle des Nickels; dabei entsteht das Cyclododecatrien(phenyl)nickel(0)-Anion.

Mit *cis*-Divinylcyclobutan setzt sich (12) unter Verdrängung des Liganden CDT sowie unter Öffnung des Cyclobutanringes zu (13) um^[37]. In (13) ist die C_8H_{12} -Kette wie in $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}\text{NiC}_8\text{H}_{12}$ ^[38] an einem Ende als π -Allyl- und am anderen Ende als σ -Allylgruppe gebunden.

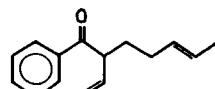


Mit Kohlenmonoxid reagiert (13) unter Übertragung sowohl der Phenylgruppe als auch einer durch CO-Insertion gebildeten Benzoylgruppe auf die C_8H_{12} -Kette am Nickel.

Nach Protonolyse findet man als Hauptprodukte (14) und (15)^[37].

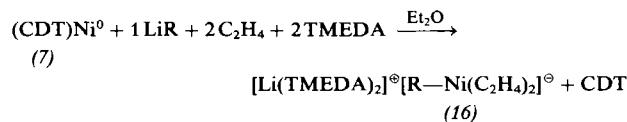


(14)



(15)

Die einfachsten Carbanionkomplexe (16) von Nickel(0) mit π -Liganden sind aus $(\text{CDT}^{\circ})\text{Ni}^0$ (7) oder $(\text{COD}^{\circ})\text{Ni}^0$ (8), Organolithium-Verbindungen, TMEDA und Ethylen in Diethylether (Et_2O) zugänglich^[24].



(16a), R = CH_3 ; (16b), R = C_2H_5 ; (16c), R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$; (16d), R = C_6H_5

Den Nachweis für den ionischen Aufbau von (16) erbrachten Leitfähigkeitsmessungen und die Röntgen-Strukturanalyse von (16a). Danach haben die Komplexsalze (16) eine um drei Zehnerpotenzen höhere spezifische Leitfähigkeit als Organolithium-Verbindungen (0.25 M in THF bei -30°C) und entsprechen somit in ihrer Leitfähigkeit dem in THF gelösten Lithiumperchlorat.

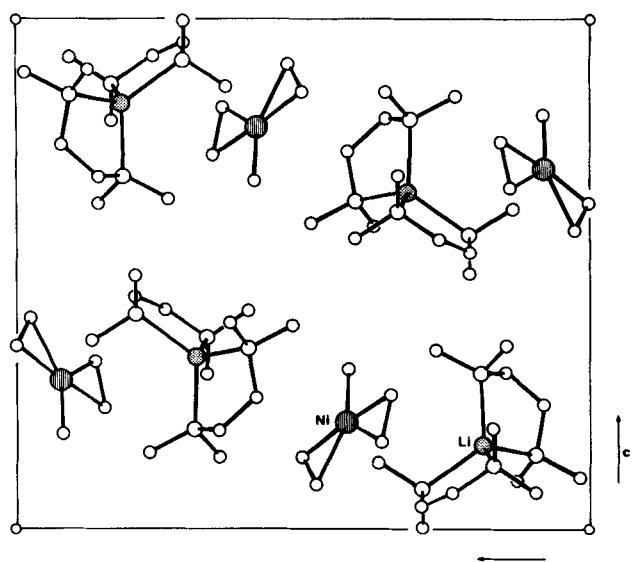
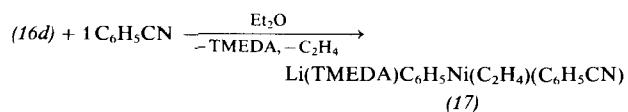


Abb. 1. Packungsdiagramm von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^{2+} [\text{CH}_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{2-}$ (16a), projiziert entlang —a.

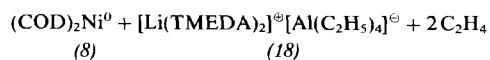
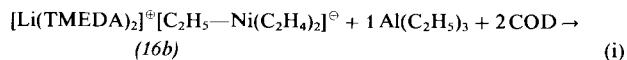
Das Packungsdiagramm von (16a) (Abb. 1) zeigt, daß die räumlich voneinander getrennten Ionen eindimensional-polymer angeordnet sind. Hierbei befindet sich jedes tetraedrisch von TMEDA-Liganden umgebene Lithium-Ion äquidistant zwischen zwei exakt trigonal-planaren Bis(ethylen)methylnickel-Einheiten. In diesen Anionen zeigen die vergleichsweise kurzen C=C-Abstände (1.36, 1.38 Å) der komplexierten Ethylenmoleküle nur schwache Wechselwirkungen mit dem Metall an; die Ni—C- σ -Bindung (1.91 Å) ist allerdings außergewöhnlich kurz^[39].

Beide Ethylenmoleküle in (16) lassen sich durch CO oder Cyclooctatetraen verdrängen, während Nitrile wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ oder CH_3CN bei -30°C nur ein Ethylenmolekül verdrän-

gen können. Dabei entstehen isolierbare neue Komplexe, z. B. (17), in dem eine anionische Phenylgruppe, ein Ethylen- sowie ein Benzonitrilmolekül am Nickelatom gebunden sind.

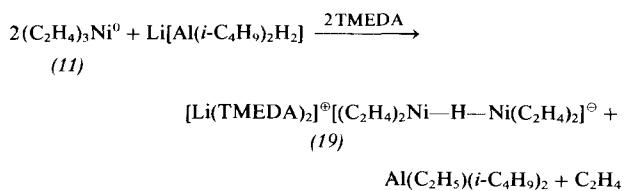


Die Ablösung der in (16) gebundenen Carbanionliganden gelingt mit einigen metallorganischen Lewis-Säuren der Hauptgruppenmetalle, z. B. mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. So erhält man aus (16b) und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Anwesenheit von COD in hohen Ausbeuten $(\text{COD})_2\text{Ni}^0$ (8) sowie TMEDA-komplexiertes Lithiumtetraethylaluminat (18).



3.2. Das Hydrid-Ion H^\ominus als Brücke zwischen zwei Nickelatomen

In Gegenrichtung zu Gl. (i) ablaufende Reaktionen, d. h. anionische Übertragungen des in Hydridoaluminaten $M_A[AlR_mH_{4-m}]$ gebundenen Wasserstoffs auf Nickelatome, können zur Synthese neuartiger, Alkalimetallhydrid-haltiger Olefin-Nickel-Komplexe ausgenutzt werden^[40]. Während bei der Umsetzung von $Na[Al(C_2H_5)_3H]$ oder $Li[AlH_4]$ mit $(CDT)Ni^0$ (7) komplexe Anionen $[(CDT)Ni—H—AIR_3]^\ominus$ bzw. $[(CDT)Ni—H—AlH_3]^\ominus$ gebildet werden, bei denen das Hydrid-Ion Nickel- und Aluminiumatome miteinander verknüpft, geht bei analogen Umsetzungen mit Tris(ethylen)nickel(0) (11) der Hydrid-Wasserstoff vollständig auf die Nickelatome über. Man erhält Komplexsalze mit zwei Nickelatomen im Anion, z. B. (19).



Wahrscheinlich sind die beiden Nickelatome in (19) [wie in den Carbanionen enthaltenden Komplexsalzen (16)] trigonal-planar koordiniert, und die beiden Teile des Anions sind durch eine lineare oder gewinkelte Zweielektronen-Dreizentrenbindung Ni—H—Ni verbunden (Abb. 2).

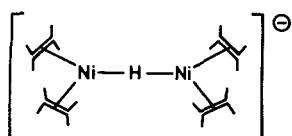
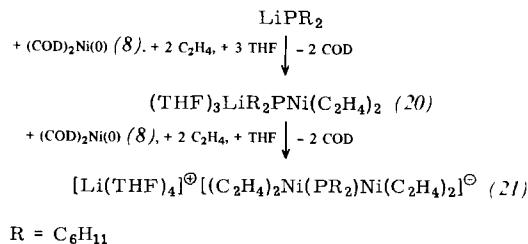


Abb. 2. Strukturvorschlag für das zweikernige Anion von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^{(6)} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4\text{bNi}-\text{H}-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{b})]^{(19)}$

3.3. Das Anion R_2P^\ominus als Brücke zwischen zwei Nickel(0)-Koordinationszentren

Lithium-diorganophosphide^[41] haben zwei zu σ -Donorbindungen befähigte Elektronenpaare, so daß sie mit einer oder auch zwei Bis(ethylen)nickel(0)-Einheiten Komplexe vom Typ (20) bzw. (21) bilden können^[42,43].



Der zweikernige Komplex (21) ist ein stärkerer Elektrolyt als (20), da in (21) beide Elektronenpaare des Phosphors durch $(C_2H_4)_2Ni$ -Einheiten beansprucht sind und somit für

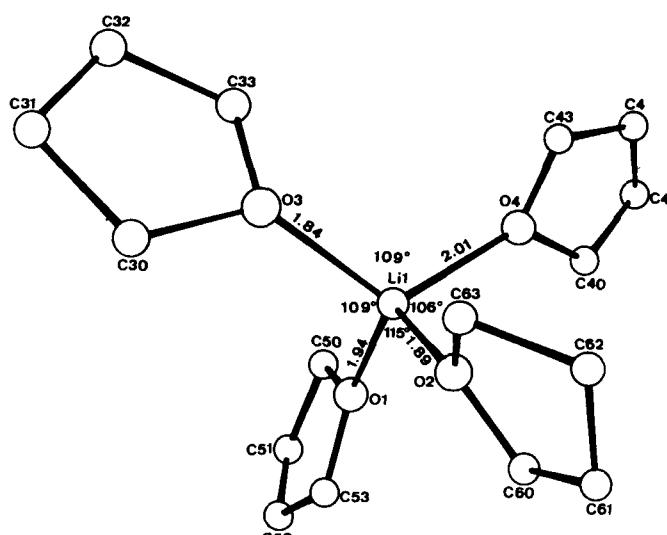
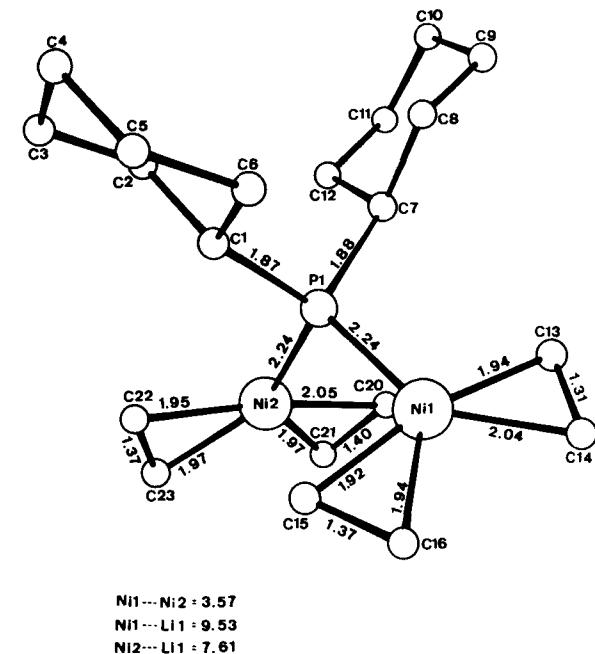


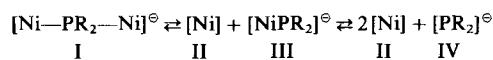
Abb. 3. Struktur von $[(Li(THE))_4]^{\ominus}[(C_2H_5)_2Ni(PR_2)Ni(C_2H_5)_2]^{\oplus}$, R = C₂H₅, (?)

eine Wechselwirkung mit dem Li-Ion nicht in Frage kommen. Abbildung 3 zeigt die röntgenographisch ermittelte Struktur^[44] von (21).

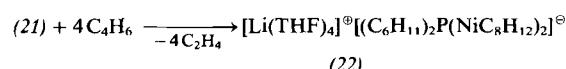
An beiden Nickelatomen wurde die charakteristische trigonal-planare Ligandenanordnung gefunden. Die Koordinationsebenen bilden einen Winkel von 95°; der Winkel Ni—P—Ni beträgt 105.7°. Der Ni—Ni-Abstand von 3.57 Å spricht gegen eine Metall-Metall-Wechselwirkung. Ungleiche Ni—C(Olefin)-Abstände sind ein Hinweis auf sterische Hinderung in den Koordinationsebenen der Nickelatome. Das verbrückende Phosphoratom ist nahezu tetraedrisch koordiniert.

Aus dem Packungsdiagramm von (21) lassen sich keine Vorzugskontakte ablesen. So befinden sich sowohl das Phosphoratom als auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Ethylenliganden im Bereich der ionischen Wechselwirkungen zum Lithium (Li—P = 7.88 Å, Li—C = 5.54–6.00 Å). Hier deuten sich erstmals – wenn auch nur sehr schwach – Ionenpaar-Wechselwirkungen zwischen Hauptgruppenmetall und π-gebundenem Olefin an.

Mit überschüssigem Butadien ergibt (20) bei Raumtemperatur ausschließlich Polybutadien. Man muß daher annehmen, daß (20), wie auch reines LiPR₂^[43], eine schnell verlaufende anionische Polymerisation einleitet, die durch Nickel nicht beeinflußt wird. Etwas andere Verhältnisse findet man bei der Reaktion von Butadien mit (21). Neben Polybutadien (ca. 50%) bilden sich nun auch die für Nickel(0)- oder Ligand-Nickel(0)-katalysierte Reaktionen^[27] charakteristischen Oligomerisationsprodukte C₈H₁₂ (COD, Vinylcyclohexen und Divinylcyclobutan) sowie CDT. Die mit (21) erhaltene Produktverteilung läßt sich durch das Zusammenspiel bekannter Katalysatoren erklären, wenn man die folgenden, vereinfacht wiedergegebenen Dissoziationsgleichgewichte annimmt:



I sowie möglicherweise auch III bewirken als Ligand-modifizierte Nickel(0)-Katalysatoren die Bildung des C₈-Anteils. II katalysiert die Cyclotrimerisation (CDT-Bildung), während IV und wahrscheinlich auch III polymerisationsaktiv sind. Im Zusammenhang mit der Katalysatorwirkung von I interessiert der bei tiefer Temperatur aus (21) und Butadien erhältliche ionische Komplex (22). Er kann als Zwischenprodukt der Cyclodimerisation von Butadien an (21) gelten.



In (22) sind an beiden Nickelatomen je zwei Butadienmoleküle zu einer C₈H₁₂-Kette verknüpft und nach dem ¹³C-NMR-Spektrum^[46] wie in (13)^[37] und in

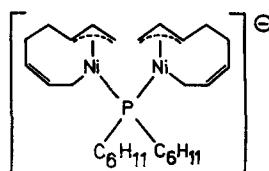


Abb. 4. Strukturvorschlag für das zweikernige Anion von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^\oplus[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{NiC}_8\text{H}_{12})_2]^\ominus$ (22) (schematisch).

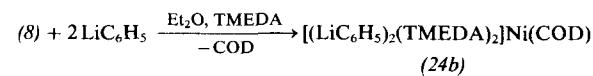
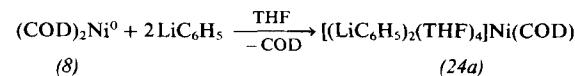
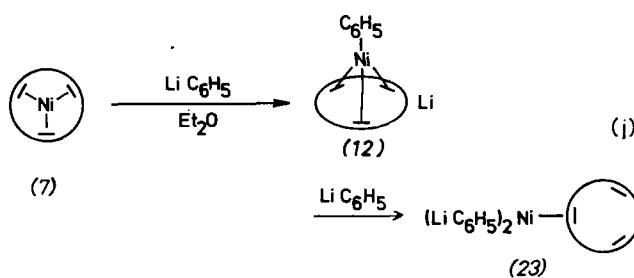
(C₆H₁₁)₃PNiC₈H₁₂^[38] über eine π-Allyl- und eine σ-Allylgruppe gebunden (siehe Abb. 4).

4. Komplexbildung ungesättigter Moleküle mit der Bis(phenylalkalimetall)nickel(0)-Einheit

4.1. Synthesen von Bis(phenylalkalimetall)nickel(0)-π-Komplexen

Wird (CDT)Ni⁰ (7) in Ether mit Phenyllithium im Molverhältnis 1:2 bei 0°C umgesetzt [Gl. (j), siehe Gl. (h)], so resultiert eine gelbrote Lösung von

[(LiC₆H₅)₂(Et₂O)]Ni(CDT) (23a), aus der bei tiefer Temperatur nach Zugabe von THF bzw. TMEDA [(LiC₆H₅)₂(THF)₄]Ni(CDT) (23b) bzw. [(LiC₆H₅)₂(TMEDA)₂]Ni(CDT) (23c) kristallisiert^[36]. Analog wandelt sich (COD)₂Ni⁰ (8) mit LiC₆H₅ (Molverhältnis 1:2) unter Abspaltung eines COD-Liganden in (24) um^[*], das mit THF oder TMEDA isolierbare Kristalle (24a) bzw. (24b) bildet^[36].



Anders als in den Komplexen (7) und (12) ist nach dem ¹³C-NMR-Spektrum^[46] das Cyclododecatrien in (23) nur über eine Doppelbindung am Nickel koordiniert. CDT kann durch andere Moleküle mit Mehrfachbindungen wie Alkene, Alkine, Arene, Ketone oder Nitrile verdrängt werden. Nach Gl. (k) entstehen dabei neue Bis(phenyllithium)nickel(0)-π-Komplexe^[36]; Tabelle 1 enthält Beispiele.

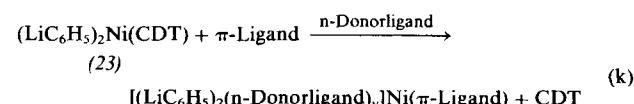
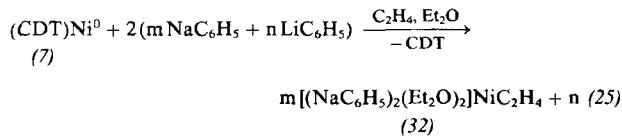


Tabelle 1. Nach Gl. (k) erhaltene Bis(phenyllithium)nickel(0)-π-Komplexe.

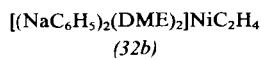
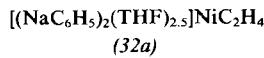
π-Ligand	Komplex	
Ethylen	[(LiC ₆ H ₅) ₂ Et ₂ O]NiC ₂ H ₄	(25)
Norbornen	[(LiC ₆ H ₅) ₂ Et ₂ O]NiC ₇ H ₁₀	(26)
3-Hexin	[(LiC ₆ H ₅) ₂ (THF) ₃]Ni ₂ C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	(27)
Naphthalin	[(LiC ₆ H ₅) ₂ (THF) ₃]NiC ₁₀ H ₈	(28)
Phenanthren	[(LiC ₆ H ₅) ₂ (THF) ₃]NiC ₁₄ H ₁₀	(29)
Benzophenon	[(LiC ₆ H ₅) ₂ (THF) ₃]Ni(C ₆ H ₅) ₂ CO	(30)
Acetonitril	[(LiC ₆ H ₅) ₂ (THF) ₃]NiCH ₃ CN	(31)

[*] Aus (8) und LiPb(C₆H₅)₃ entsteht ebenfalls (24) [47].

Die Synthese von reinem Bis(diethylether)ethylen-bis(phenylnatrium)nickel (32)^[48] gelingt in Ether durch Umsetzung von (CDT)Ni⁰ (7) mit einer salzfreien NaC₆H₅/LiC₆H₅-Mischung (Na:Li = 2–4:1) im Molverhältnis (NaC₆H₅ + LiC₆H₅):Ni⁰ = 2:1 in Gegenwart von Ethylen. Der phenyllithiumhaltige Nickelkomplex (25) bleibt dabei gelöst, während der Komplex (32) als orangerotes Pulver ausfällt.



$m:n = 2-4:1; m+n=1$



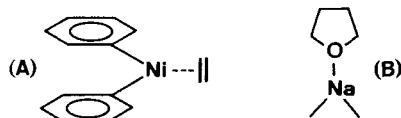
Ein Austausch des in (32) gebundenen Ethers durch THF bzw. Dimethoxyethan (DME) führt zu den kristallinen Komplexen (32a) bzw. (32b).

Anders als in den salzartigen Komplexen (M_{AR})[Ni(C₂H₄)₂] und (M_AH)[Ni(C₂H₄)₂]₂ (Abschnitt 3) sind in den zwei M_{AR}-Gruppen pro Ni-Atom enthaltenden Komplexen (23)–(32) pro Alkalimetallatom nicht mehr als zwei n-Donoratome in Form von Diethylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin gebunden. Dieser Befund sowie die im Vergleich zu (M_{AR})[Ni(C₂H₄)₂] um zwei bis drei Zehnerpotenzen geringeren spezifischen Leitfähigkeiten (0.25 M in THF bei –30 °C) sprechen gegen einen ionischen Aufbau der Verbindungen (23)–(32). Wahrscheinlich werden, ähnlich wie für (32a) und (29) in Abschnitt 4.2 beschrieben, auch in (23)–(28) sowie in (30) und (31) einige der nicht mit n-Donoratomen besetzten Koordinationsstellen an den Lithiumatomen in Mehrzentrenbindungen oder Ionenpaar-Wechselwirkungen einbezogen.

4.2. Struktur von Ethylen-bis(phenylnatrium)nickel(0) und Phenanthren-bis(phenyllithium)nickel(0)

Einige der Bis(phenylalkalimetall)nickel(0)-π-Komplexe charakterisierten wir durch Röntgen-Strukturanalysen. Die Ergebnisse überraschten durch bisher nicht beschriebene Strukturelemente, die am Aufbau der Verbindungen (32a)^[49] und (29) erläutert werden sollen.

Die dimere Ethylen-bis(phenylnatrium)nickel-Verbindung (32a) (Abb. 5) enthält zwei trigonal-planare Ph₂Ni(C₂H₄)-Einheiten A. Ni⁰ ist darin von zwei σ-gebundenen Phenylgruppen und einem π-gebundenen Ethylenmolekül umgeben.



Mit dieser Untereinheit in unterschiedlicher Weise verbunden sind vier Na(THF)_x-Einheiten B (x = 1, 2). Zwei dieser Gruppen B (x = 1) verknüpfen die Struktureinheiten A

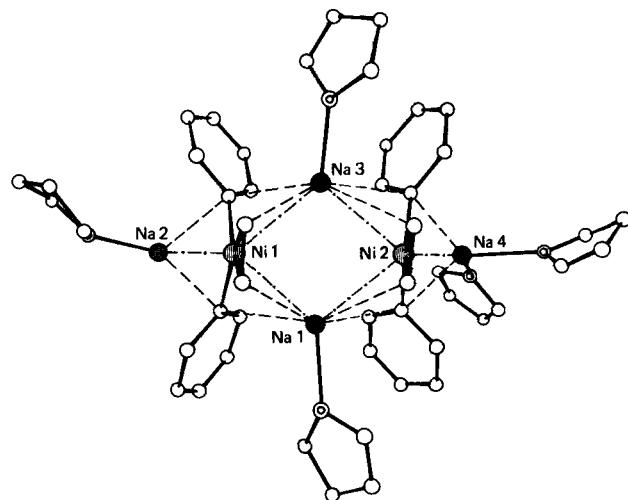


Abb. 5. Molekülstruktur von $\{[(\text{NaC}_6\text{H}_5)_2(\text{THF})_{2-5}]\text{NiC}_2\text{H}_4\}_2$ (32a).

unter Bildung eines Ni₂Na₂-Vierringes (Ni—Na = 2.883(1) Å). Vergleichbare Strukturelemente sind von Na₂Fe(CO)₄(Dioxan)_{1.5}^[50] und Dinatriumpentaphenylchromat bekannt^[51]. Im erstenen werden beispielsweise zwei [Fe(CO)₄]²⁻-Gruppen über jeweils ein Natriumatom zu einem dimeren Cluster (Fe—Na = 3.086 Å) verbunden.

Mit längeren und auch unterschiedlichen Ni—Na-Abständen stehen in (32a) zwei weitere Gruppen B mit jeweils einer Gruppe A in Wechselwirkung. Die ungleichen Metall-Metall-Abstände (Ni1—Na2 = 3.037 Å, Ni2—Na4 = 2.926 Å) lassen sich durch unterschiedliche Besetzung freier Koordinationsstellen am Natrium erklären: Während Na4 von zwei THF-Molekülen umgeben ist, koordiniert Na2 (wie auch Na1 und Na3) nur ein THF-Molekül. Die Betrachtung der Packung der Moleküle im Kristallgitter erklärt diese unterschiedliche Koordination. So lässt sich eine sicher schwache Bindung zwischen Na2 eines Moleküls und dem an Ni gebundenen Ethylenliganden eines im Gitter benachbarten Moleküls feststellen. Hierdurch ergibt sich eine eindimensionale-polymere Anordnung der Moleküle im Kristallgitter (siehe Abb. 6). Das Natrium befindet sich auf der dem Nickel abgewandten Seite des Ethylens. Demnach dürfte die Elektronendichte an dieser Stelle erhöht sein.

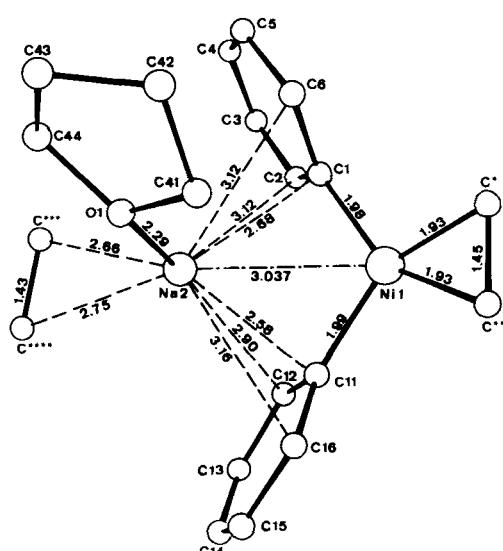


Abb. 6. Ausschnitt aus der polymeren Molekülstruktur von (32a).

Semiempirische MO-Rechnungen stützen diese Annahme. Ähnliche Ionenpaar-Wechselwirkungen zwischen Alkalimetall und organischem Rest lassen sich aus den Anordnungen der Natriumatome und Phenylgruppen in Einheit A ableiten (Abb. 5 und 6). Wechselwirkungen dieser Art sind aus Strukturuntersuchungen von Aryl- oder auch Alkylalkalimetall-Verbindungen^[53] bekannt.

Die in (29a) gefundenen Bindungsverhältnisse lassen sich in der Struktur von (29) wiedererkennen (Abb. 7).

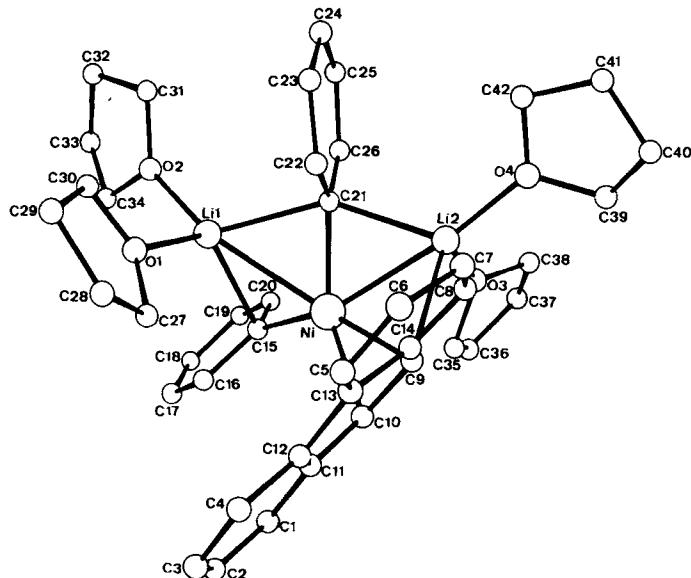
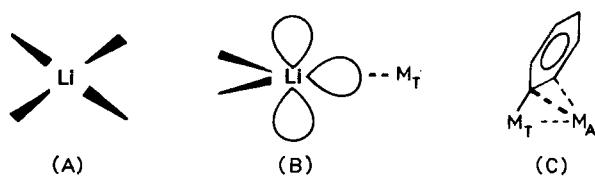


Abb. 7. Molekülstruktur von $[(\text{LiC}_6\text{H}_5)_2(\text{THF})_4]\text{NiC}_{14}\text{H}_{10}$ (29).

Hier ist Nickel trigonal-planar von zwei σ -gebundenen Phenylgruppen ($\text{Ni}-\text{C}15=1.950(4)$ Å, $\text{Ni}-\text{C}21=1.963(4)$ Å) sowie einem π -gebundenen Phenanthrenmolekül umgeben, das, wie erwartet^[52], in 9,10-Position nahezu senkrecht zum cyclischen Gerüst gebunden ist. Hierbei wird die Bindung $\text{C}9-\text{C}10$ von 1.341(7) auf 1.445(6) Å aufgeweitet; die $\text{Ni}-\text{C}$ -Abstände betragen 1.989(4) bzw. 1.977(5) Å. Daß $\text{Ni}-\text{C}9$ länger ist als $\text{Ni}-\text{C}10$, läßt sich durch zusätzliche Wechselwirkung von $\text{C}9$ mit $\text{Li}2$ erklären. Eine der beiden Phenylgruppen steht über $\text{C}21$ in gleichartiger Ionenpaar-Wechselwirkung zu beiden Lithiumatomen. Diese neuartige Wechselwirkung konnte auch in analogen Cobalt-Verbindungen^[53a] sowie in Distickstoff-Nickel-Komplexen nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 6).

Die zweite Phenylgruppe am Nickel wie auch das π -gebundene Phenanthrenmolekül sind dagegen nur zu $\text{Li}1$ benachbart. Aus den Koordinationstetraedern der Lithiumatome in (29) und der Natriumatome in (32a) ergeben sich bei Besetzung zweier Tetraederecken mit Tetrahydrofuran für die verbleibenden beiden Bindungen Vorzugsrichtungen auf die α -Kohlenstoffatome der am Nickel gebundenen Phenylgruppen. Obwohl sich durch diese Geometrie relativ kurze $\text{Li}-\text{Ni}$ - bzw. $\text{Na}-\text{Ni}$ -Abstände ergeben, muß offen bleiben, ob eine direkte Alkalimetall-Nickel-Bindung existiert^[79b]. Die beobachteten Wechselwirkungen der Alkalimetalle mit delokalisierten π -Systemen können bei tetraedrischer Ligandenanordnung (A) am Alkalimetall (sp^3) rein elektrostatischer Natur sein. Ist jedoch das Alkalimetall, vorzugsweise Lithium, trigonal-planar koordiniert (sp^2), so wird jeweils eine Koordinationsstelle von einem Übergangsmetallatom besetzt (B). Senkrecht zur Koordinationsebene befindet sich ein unbesetztes p-Orbital, welches zur Wechsel-

wirkung auch mit delokalisierten π -Systemen zur Verfügung steht.



Beide beschriebenen Möglichkeiten führen zu einer neuartigen, unsymmetrischen Dreizentrenanordnung (C), in der der Ladungsfluß zwischen Metallen und Ligand über Bindungen unterschiedlicher Symmetrie erfolgt.

5. NMR-Daten für komplexiertes Ethylen in trigonal-planaren Ethylen-Nickel(0)-Komplexen

Die Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$) von Olefinen, die an Metallatome gebunden sind, hängt unter anderem von der Elektronendichte an der Doppelbindung ab. Hochfeldverschiebungen der Signale als Folge der Koordination des Olefins beobachtet man in der Regel dann, wenn der π -Rückbindungsanteil vom Metall zum Olefin gegenüber dem σ -Bindungsanteil vom Olefin zum Metall überwiegt^[54]. Nur geringe Hochfeldverschiebungen oder sogar Verschiebungen zu tieferem Feld sind für einige Metall-Olefin-Kationen charakteristisch, bei denen die Metall-Olefin-Bindung im wesentlichen aus einem Ladungsfluß vom Olefin in ein unbesetztes Metallorbital resultiert^[55].

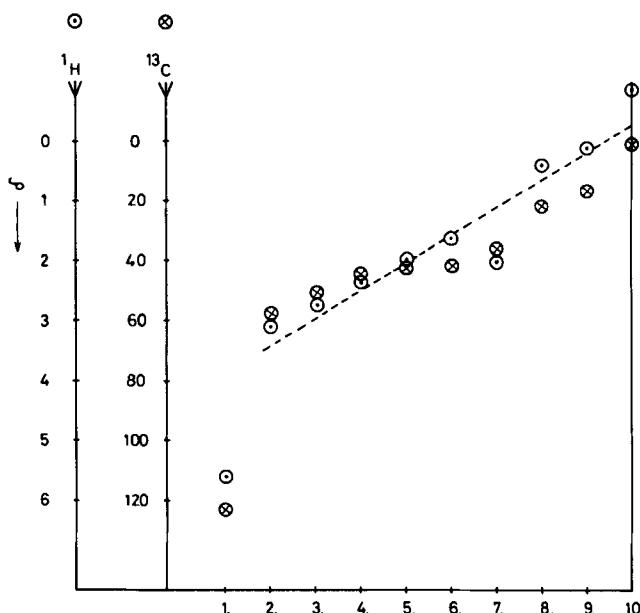


Abb. 8. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für freies und in trigonal-planaren Ethylen-Nickel(0)-Komplexen gebundenes Ethylen. 1. C_2H_4 , 2. $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{Ni}$ (11), 3. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [45], 4. $\text{Li}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2^\ominus$ (21), 5. $\text{Na}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}-\text{H}-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [vgl. (19)], 6. $\text{Li}^\oplus[\text{C}_2\text{H}_5-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2^\ominus$ (16b), 7. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_2\text{NiC}_2\text{H}_4$, 8. $(\text{NaC}_6\text{H}_5)_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ (32), 9. $(\text{LiC}_6\text{H}_5)_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ (25), 10. $(\text{LiC}_6\text{H}_5)_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ [65].

Abbildung 8 zeigt, daß bereits bei Tris(ethylen)nickel(0) (Nr. 2) die ^1H - und ^{13}C -Signale des komplexierten Ethylen bei höherem Feld als die des freien Ethylen (Nr. 1) erscheinen ($\Delta\delta\text{-}^1\text{H} \approx 2.5$, $\Delta\delta\text{-}^{13}\text{C} \approx 60$). Austausch eines koordi-

nierten Ethylens durch Phosphan, Phosphid, Hydrid oder R^{\ominus} führt zu den $2C_2H_4$ pro Ni enthaltenden Komplexen Nr. 3–6, für die noch stärkere Hochfeldverschiebungen beobachtet werden. In den 1H -NMR-Spektren der Komplexe Nr. 8–10 schließlich, die nur noch 1 C_2H_4 pro Ni, dafür aber 2 $M_A R$ pro Ni enthalten, liegen die entsprechenden Signale bei nur wenig tieferem oder sogar bei höherem Feld (Nr. 10) als das Signal des Standards Tetramethylsilan! Hochfeldverschiebungen der Olefinsignale infolge Komplexbildung des Olefins mit einem niedervalenten Übergangsmetall sind in dieser Stärke ungewöhnlich. Sie zeigen an, daß die Bis(organooalkalimetall)nickel(0)-Einheit außerordentlich elektronenreich und demnach für π -Rückbindungen in unbesetzte Orbitale ungesättigter Moleküle geradezu prädestiniert ist.

6. An Nickelatome „side-on“ gebundener Distickstoff

Die Frage nach der Existenz von „side-on“ an Metallatome M gebundenem Distickstoff (Abb. 9c und d) steht seit Beginn^[56–58] der intensiven Bemühungen um eine N_2 -Aktivierung in Metallkomplexen in vitro im Mittelpunkt des Interesses. Auch neuere Befunde von *Chatt et al.*^[59], nach denen an Phosphan-Molybdän(0)-Einheiten, z. B. in (3), „end-on“ gebundener Distickstoff (Abb. 9a) mit Schwefelsäure protonierbar ist und dabei zu Ammoniak reduziert wird, sprechen nicht unbedingt gegen eine „side-on“-Fixierung bei der enzymatischen N_2 -Aktivierung. Als Hinweis mag gelten^[60], daß die biologischen Systeme (Nitrogenase) nicht nur Distickstoff, N_3^- , N_2O , CH_3NC und RCN , sondern auch Acetylen reduzieren können (C_2D_2 in H_2O und C_2H_2 in D_2O zu *cis*-Dideuteroethylen).

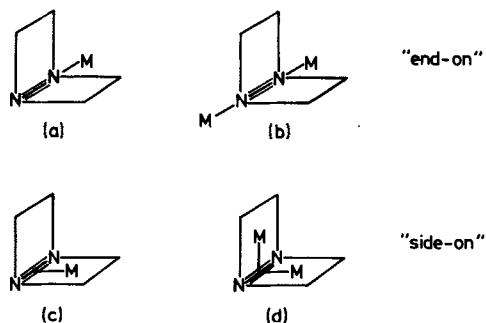


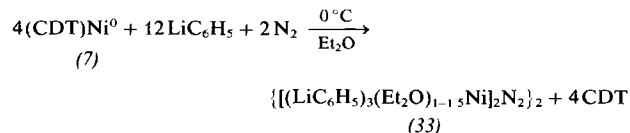
Abb. 9. Bindungsmöglichkeiten des N_2 -Moleküls an Metallatome.

Die bisher einzigen^[1], durch Röntgen-Strukturanalysen gesicherten Distickstoff-Metall-Komplexe mit „side-on“ an Übergangsmetallatome gebundenen N_2 -Molekülen sind unsere Nickelkomplexe (33)^[62,63] und (35)^[64].

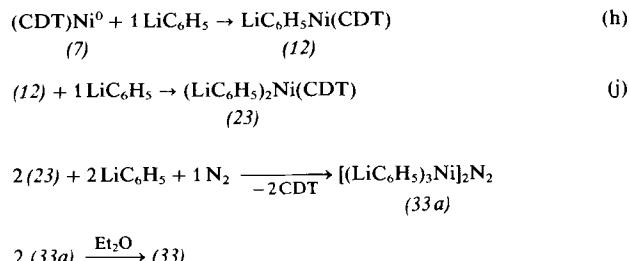
Stabile einkernige und mehrkernige Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe mit „end-on“ gebundenen N_2 -Molekülen enthalten vorzugsweise Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen, oder wenigstens eines der N_2 -bindenden Metallatome verfügt über donorstarke Coliganden (z. B.

$C_6H_5(CH_3)_2P$ in (3) oder $(C_6H_{11})_3P$ in $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni—N\equiv N—Ni[P(C_6H_{11})_3]_2$ ^[66]). Daraus sowie aus spektroskopischen Daten schließt man, daß jedenfalls in den meisten einkernigen Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexen die Stabilität der $M_1—N$ -Bindung und eine damit zusammenhängende Destabilisierung der $N\equiv N$ -Dreifachbindung im wesentlichen durch die ($d_{\pi}-p_{\pi}^*$ -Rückbindung bestimmt wird^[59,67]. Diese Vorstellung in Verbindung mit den NMR-Daten von $[(LiC_2H_5)_2Et_2O]NiC_2H_4$ ^[65] und $[(LiC_6H_5)_2Et_2O]NiC_2H_4$ (25) (siehe Abb. 8) legte nahe, die Reaktivität von Organoalkalimetall-Nickel(0)-Systemen auch gegenüber molekularem Stickstoff zu überprüfen.

Eine etherische Lösung von Phenyllithium und (CDT) Ni^0 (7) im Molverhältnis 3:1 nimmt bei $0^{\circ}C$ molekularen Stickstoff (1 bar) auf. Es wird 1 N_2 pro 2 Ni gebunden. Gegen Reaktionsende (nach 1–2 h bei Ansätzen von ca. 25 mmol (7) entsprechend einer Aufnahme von ca. 280 Nml N_2) fällt ein Teil des N_2 -Nickel-Komplexes (33) als gelbes Pulver aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert nach Zugabe von Pentan in einigen Wochen weiteres (33) (Gesamtausbeute ca. 50%). Der Ethergehalt von (33) variiert; im allgemeinen findet man 2–3 Et_2O pro 6 LiC_6H_5 .

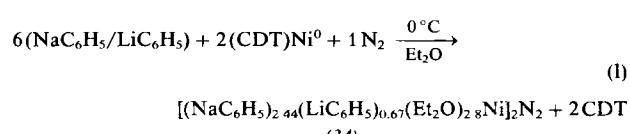


In Kenntnis der isolierbaren Addukte ((12) und (23)) von Phenyllithium an (CDT) Ni^0 (7) sowie der Strukturdaten von (33)^[63] läßt sich dessen Bildung wie folgt deuten:



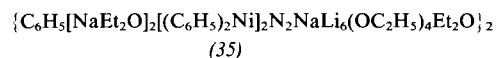
Das aus (7) und LiC_6H_5 gebildete 1:1-Addukt (12) setzt sich mit LiC_6H_5 zu (23) um, dessen nur über eine Doppelbindung am Nickel gebundener Ligand CDT in Gegenwart von LiC_6H_5 durch N_2 verdrängt wird. Jedes N_2 -Molekül bindet dabei zwei Nickelatome, so daß formal $[(LiC_6H_5)_3Ni]_2N_2$ -Einheiten (33a) entstehen; das kristalline Endprodukt (33) ist dimer.

Reaktionslösungen, die neben (CDT) Ni^0 (7) Methylolithium oder eine Mischung von NaC_6H_5/LiC_6H_5 enthalten, nehmen bei $0^{\circ}C$ ebenfalls 1 N_2 pro 2 Ni auf^[62,64]. Mit NaC_6H_5/LiC_6H_5 als Organoalkalimetall-Komponente erhält man unter anderem das schwerlösliche Produkt (34), in dem wie in (33) 1 N_2 pro 2 Ni sowie annähernd 3 $M_A R$ pro Ni gebunden sind. Gl. (I) gilt repräsentativ für viele Ansätze.



[*] Bei der Röntgen-Strukturanalyse von $RhCl(N_2)[P(C_3H_7)_3]_2$ [61] wird eine „side-on“-Fixierung durch statistische Fehlordnung (Cl, N_2) um ein Inversionszentrum vorgetäuscht.

Aus dem Filtrat von (34) kristallisiert bei 0 °C weiteres, nicht einheitliches Produkt. Dieses enthält unter anderem den de-



finierten N₂-Nickel-Komplex (35), in welchem aus einer Etherspaltung resultierende Ethanolat-Gruppen eingebaut sind^[64].

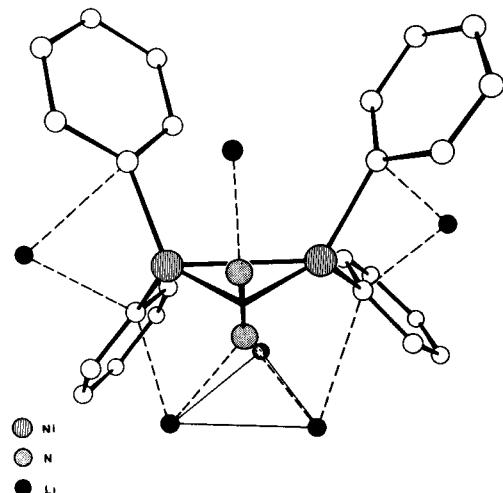


Abb. 10. Wesentliche Strukturelemente einer „Molekühlhälfte“ von (33), d. h. einer $\{[(LiC_6H_5)_3Ni]_2N_2\}$ -Einheit (33a). Zwei am Li₃-Ring gebundene Phenylgruppen sind nicht eingezeichnet.

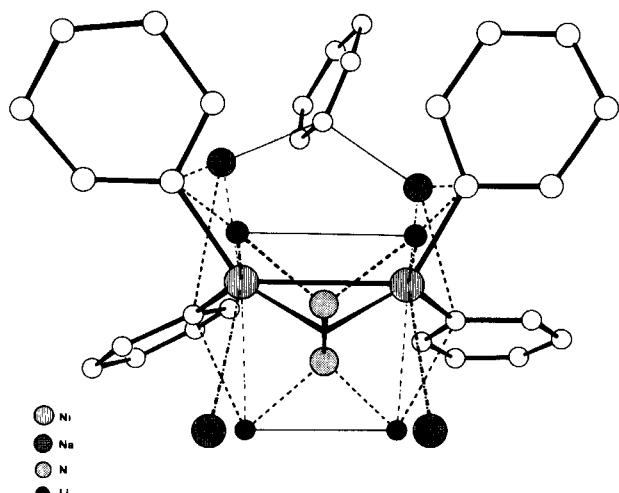
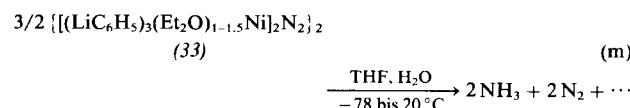


Abb. 11. Wesentliche Strukturelemente einer „Molekühlhälfte“ von $\{C_6H_5[NaEt_2O]_2[(C_6H_5)_2Ni]_2N_2NaLi_6(OC_2H_5)_4Et_2O\}_2$ (35).

Beide N₂-Komplexe (33) und (35) zeigen Strukturelemente, wie sie für den verwandten Olefin-Komplex (32a) beschrieben wurden (vgl. Abb. 5 und 6). Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 10 und 11 nur die wesentlichen Untereinheiten wiedergegeben. Den zentralen Teil beider Moleküle bilden zwei trigonal-planare, über molekularen Stickstoff verbrückte Diphenylnickel-Einheiten. Durch die Anordnung der N₂-Brücke über zwei Ni-Atomen kommt eine schwache Ni—Ni-Bindung zustande. Vergleichbare Brückenanordnungen sind für an Übergangsmetalle π-gebundene Alkine^[68] oder auch Azoverbindungen^[69] bekannt. Aus den Strukturen ergibt sich eine Bindung mit σ-Charakter zwischen Distickstoff und Nickel sowie eine Rückbindung vom π-Typ zwischen besetzten d-Orbitalen des Nickels

und beiden π*-Orbitalen des Distickstoffs. Ein Überschuss an negativer Ladung am Distickstoff wird auf zwei Arten abgeführt. Erstens besteht eine „end-on“-Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit kationischen Lithium-Atomen. Bei (33) ist die Umgebung an beiden Enden des N₂-Moleküls verschieden. Während ein freies Elektronenpaar mit einem Lithium-Ion in Wechselwirkung steht, bildet das andere eine Zweielektronen-Vierzentrenbindung mit dem Li₃-Ring^[70]. Die zweite apikale Position der trigonalen Bipyramide (mit äquatorialen Li-Atomen) nimmt ein in Abbildung 10 nicht dargestelltes Phenyl-Carbonion ein, so daß sich insgesamt eine Vierelektronen-Fünfzentrenbindung ergibt. Ähnlich, jedoch etwas einfacher sind die Verhältnisse in (35). Hier beobachten wir an beiden Enden des N₂-Moleküls gleichartige Zweielektronen-Dreizentrenbindungen zu Lithium. Zweitens wird das System durch rückseitig zum Nickel orientierte Ionenpaar-Wechselwirkungen zwischen Distickstoff und Alkalimetallen stabilisiert (vgl. analoge Wechselwirkungen in Abb. 5). Durch Zusammenwirken aller Einflüsse wird die N≡N-Bindung viel schwächer als in freiem N₂, wie die extrem vergrößerten Abstände (1.34–1.36 Å) zeigen, die im Bereich zwischen Doppel- und Einfachbindung liegen.

Der in (33) gebundene Distickstoff lässt sich durch Kohlenmonoxid oder Ethylen verdrängen. Aus (33) und Ethylen entstehen in THF neben der berechneten Menge N₂ der Ethylen-Nickel-Komplex (25) sowie freies LiC₆H₅ und Et₂O. Bei der Hydrolyse von (33) in THF wird ein Teil des Distickstoffs (gef. 30–38%) in Ammoniak umgewandelt, der Rest als N₂ freigesetzt. Wasserstoff wird nicht entwickelt.



Der nach Gl. (m) gebildete Anteil an reduziertem N₂ ist in der Molekülstruktur von (33) bereits angelegt; anhand von Abbildung 12 sei dies erläutert.

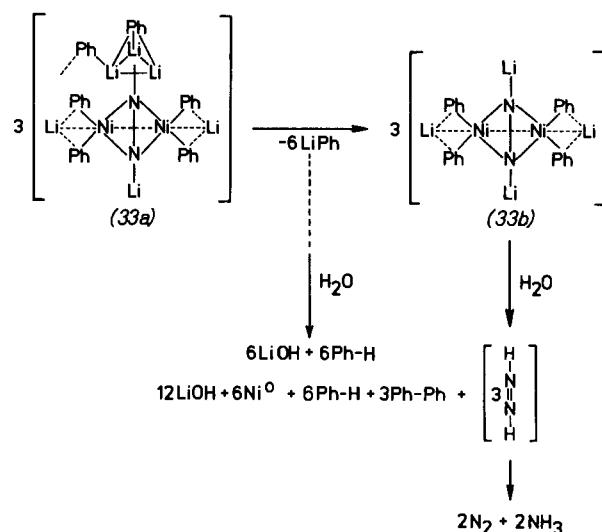


Abb. 12. Zur Hydrolyse von $\{[(LiC_6H_5)_3Ni]_2N_2\}$ -Einheiten (33a), bei der „side-on“ gebundener Distickstoff in Ammoniak umgewandelt wird.

Von den vier am N₂-Molekül koordinierten Li-Atomen sind die Atome des Li₃-Rings zusätzlich an Phenylgruppen gebunden. Bei Abstraktion zweier LiC₆H₅-Moleküle aus der

$\text{Li}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe wandelt sich (33a) in (33b) um. In (33b) stehen beide am N_2 -Molekül koordinierte Li-Atome lediglich mit Stickstoff in Wechselwirkung. Ein Austausch dieser Li-Atome gegen H^\ominus würde bei gleichzeitiger Übertragung zweier Elektronen von den „side-on“ gebundenen $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}]$ -Einheiten auf N_2 zu Biphenyl und Diimin führen. Letzteres könnte dann in Analogie zur N_2H_2 -Disproportionierung^[71] an niedervalenten Titanatomen N_2 und NH_3 bilden.

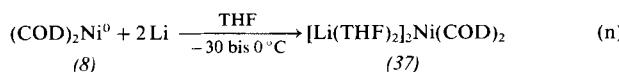
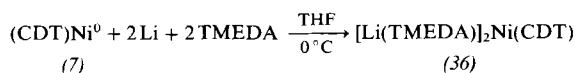
Das Reaktionsschema (Abb. 12) beschreibt selbstverständlich nicht den exakten Mechanismus der Hydrolyse von (33a) oder (33). Es veranschaulicht lediglich die Gesamtstöchiometrie und macht deutlich, daß die Ausbeute an Ammoniak der Ausbeute an Biphenyl äquivalent ist. Die Reduktionsäquivalente für die Umwandlung des Distickstoffs in Ammoniak werden von den am Nickel gebundenen, carbanionischen Phenylgruppen zur Verfügung gestellt. Die Nickelatome, die auch nach der Hydrolyse als Nickel(0), d. h. als elementares Nickel vorliegen, vermitteln ausschließlich den Elektronenfluß von $\text{C}_6\text{H}_5^\ominus$ auf N_2 . In dieser Hinsicht unterscheidet sich der Hydrolyseverlauf von (33) von den N_2 -Reduktionen, die *Chatt et al.*^[59] sowie *Bercaw et al.*^[72] für an Mo, W oder Zr „end-on“ gebundenen Distickstoff beschrieben haben: Bei Reduktion und Protonierung des N_2 -Ligan- den wird das Übergangsmetallatom oxidiert.

7. Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe

7.1. Synthesen und Strukturen

Die in den Abschnitten 3 bis 6 behandelten Reaktionen von Olefin-Nickel(0)-Komplexen mit Organoalkalimetall-Verbindungen, Alkalimetallhydriden und Alkalimetall-dorganophosphiden sind dadurch gekennzeichnet, daß Ladung von Alkalimetallatomen über C-, H- oder P-Atome auf Nickelatome und an diese Nickelatome gebundene π -Liganden übertragen wird. Daß die Ladung von Alkalimetallatomen auch direkt auf π -Ligand-Nickel(0)-Systeme übergehen kann, zeigen Synthesen, Strukturen und NMR-Daten^[46, 73] der in diesem Abschnitt beschriebenen Komplexe.

Die Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe (36) und (37), die durch Lithiierung von (CDT) Ni^0 (7) bzw. (COD) $_2\text{Ni}^0$ (8) entstehen^[74], sind Beispiele einer neuen Verbindungsklasse der d-Elemente, bei denen als Einelektronenliganden fungierende Alkalimetallatome zusammen mit Olefinen an Übergangsmetallatome gebunden sind.



Die Umwandlung von (7) in (36) mit Lithium kann auf die Tendenz des koordinativ ungesättigten 16e-Komplexes (CDT) Ni^0 (7) zurückgeführt werden, Edelgaskonfiguration zu erreichen; die beiden fehlenden Elektronen stammen von den Lithiumatomen.

Ebenfalls edelgaskonfiguriert ist Nickel in (37), das sich durch ein flexibles Gerüst auszeichnet (Abb. 13). Während das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von (37) für die

Olefinkontinen vier Signale gleicher Intensität zeigt, von denen eines ($\delta = 5.4$) den Protonen an einer nicht komplexgebundenen Doppelbindung zuzuordnen ist, beobachtet man bei Raumtemperatur für die Olefinprotonen nur *ein* Signal, das bei COD-Zusatz ebenso wie die Signale von freiem COD unbeeinflußt bleibt. Die beobachtete Äquilibrierung der Signale beruht demnach auf einem intramolekularen Austauschprozeß, an dem allerdings die freie, im IR-Spektrum (THF, 0 °C) ebenfalls identifizierbare Doppelbindung ($\nu_{\text{C=C}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$) partizipiert. Das fluktuierende Verhalten des pentakoordinierten Komplexes (37) läßt sich daher nicht allein mit einer Berry-Pseudorotation oder Turnstile-Rotation^[75, 76] beschreiben. Mit den NMR- und IR-Daten sind eine Struktur sowie ein Umlagerungsmechanismus für (37) vereinbar, die in Abbildung 13 schematisch wiedergegeben sind.

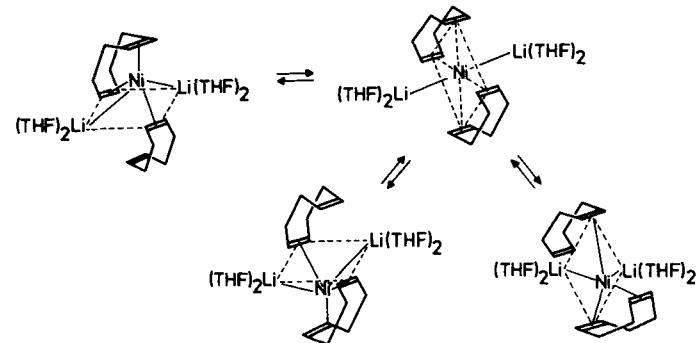
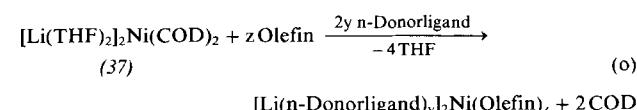


Abb. 13. Gerüstumlagerungen bei $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{COD})_2$ (37) (schematisch).

Die Koordinationsgeometrie von (37) wäre demnach tetragonal-pyramidal mit *trans*-ständigen Lithiumatomen. Lösung und Neuknüpfung der Nickel-Olefin-Bindungen erfolgen synchron unter Erhaltung der Edelgaskonfiguration am Nickel. Dazu ist lediglich eine geringfügige Mobilität des Nickelatoms, d. h. eine Veränderung des $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Li}$ -Winkels, erforderlich.

Die beiden Cyclooctadien-Liganden in (37) lassen sich durch Monoolefine oder Diene verdrängen. Dabei entstehen neue Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe mit tetra- oder pentakoordinierten Nickelatomen^[74, 77, 78] (siehe Tabelle 2).



Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe sind als nicht-salzartige Verbindungen zu klassifizieren. Dafür gibt es stichhaltige Argumente: Keine der Verbindungen in Tabelle 2 enthält mehr als drei n-Donoratome pro Li-Atom, die Mehrzahl nur zwei. Zur Stabilisierung kationischer, tetraedrisch koordinierter Lithiumatome sind jedoch vier n-Donoratome erforderlich. Olefinliganden, insbesondere mit doppelt alkylsubstituierten Doppelbindungen (CDT, COD), sind nur relativ schwache π -Acceptor und daher kaum imstande, ein zweifach negativ geladenes Nickel-Anion zu stabilisieren. Selbst Kohlenmonoxid als Prototyp eines π -Acceptorliganden ist dazu nicht befähigt^[*]. Die Komplexe (36), (37) und (38), die

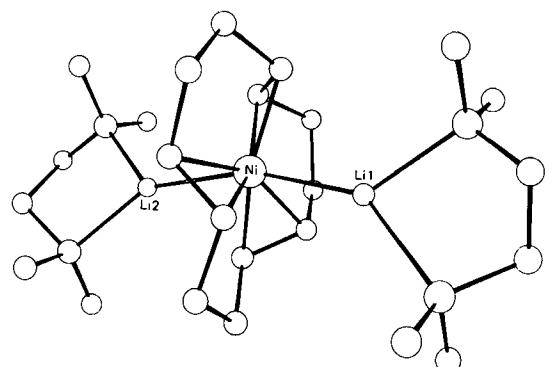
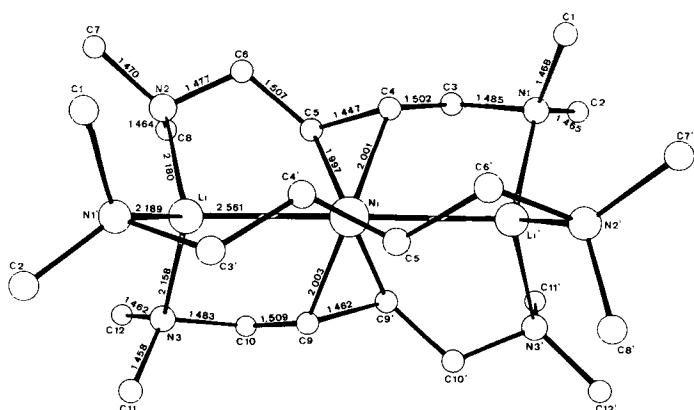
[*] Das einkernige Carbonylnickelat-Dianion $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ ist bisher nicht beschrieben worden.

Tabelle 2. Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe.

Olefin	Komplex	
CDT	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CDT})]$	(36)
COD	$[\text{Li}(\text{THF})_2\text{Ni}(\text{COD})_2]$	(37)
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-2-butene-1,4-diamin	$\text{Li}_2\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	(38)
<i>N,N</i> -Dimethylallylamin	$\text{Li}_2\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2]_4$	(39)
Ethylen	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$	(40)
Ethylen	$[\text{Li}_2(\text{TMEDA})_{1.5}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	(41)
Norbornen	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{10})_2]$	(42)
Norbornadien	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2]$	(43)
Butadien	$[\text{Li}(\text{THF})_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)_3]$	(44)
Dimethylbutadien	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10})_2]$	(45)
Styrol	$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2)_2]$	(46)
<i>trans</i> -Stilben	$[\text{Li}(\text{THF})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHC}_6\text{H}_5)_3]$	(47)

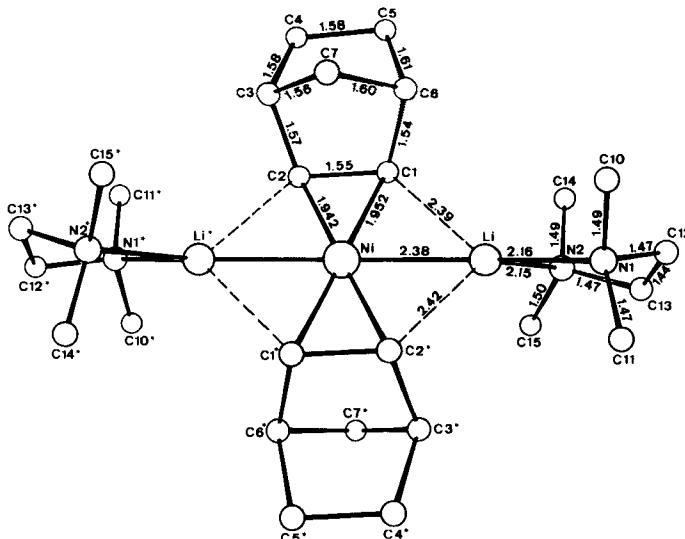
in Benzol oder Toluol gut und in Pentan merklich löslich sind, zeigen in THF nur eine geringe Leitfähigkeit. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt für (36) den erwarteten Wert. Schließlich sprechen auch semiempirische MO-Rechnungen^[79b] an Modellverbindungen gegen einen salzartigen Aufbau.

Wir nehmen daher an, daß während der reduktiven Addition von Lithium an (7) und (8) zu (36) bzw. (37) ein elektronenreiches Li_2Ni -Gerüst aufgebaut wird, das bei Olefin-Austauschreaktionen [Gl. (o)] erhalten bleibt und in dem die Lithiumatome mit dem Nickelatom über kovalente, stark polarierte Metall-Metall-Bindungen ($\text{Li}^{\delta+}-\text{Ni}^{\delta-}$) miteinander verknüpft sind.

Abb. 14. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CDT})]$ (36).Abb. 15. Molekülstruktur von $\text{Li}_2\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (38).

Die Strukturen von (36) und (38) (Abb. 14 und 15) lassen charakteristische Merkmale dieser Substanzklasse erkennen^[79a]. Nickel hat in beiden Fällen trigonal-bipyramidal Geometrie. Die Mittelpunkte der Doppelbindungen nehmen die äquatorialen, die Lithiumatome die apikalen Positionen ein. Die Gegenüberstellung beider Strukturen hebt die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten des Lithiums hervor. So liegt in (38) eine tetraedrische (sp^3) Konfiguration mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung ($\text{Ni}-\text{Li}=2.561$ Å) vor, während Lithium in (36) trigonal-planar (sp^2) von Liganden umgeben ist ($\text{Ni}-\text{Li}=2.39$ Å). Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, ermöglicht die letztere Anordnung die Wechselwirkung zwischen einem unbesetzten p-Orbital des Lithiums und π -Orbitalen des am Nickel gebundenen Olefins. Zur Optimierung dieser Bindung verzerrt sich das in (38) lineare $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Li}$ -System in (36) derart ($\angle \text{Li}-\text{Ni}-\text{Li}=162.2^\circ$), daß beste Überlappung zwischen jeweils einem Olefin- und einem Lithiumorbital erreicht wird. Der kürzere $\text{Li}-\text{Ni}$ -Abstand in (36) mag eine höhere $\text{Ni}-\text{Li}(\text{p-d})\pi$ -Rückbindung als in (38) anzeigen. Stark verlängerte C=C-Bindungen in (38) (Mittelwert 1.452(9) Å) sowie damit zusammenhängende Winkeländerungen sind charakteristisch für starke Bindungen zwischen Olefin und Nickel.

Extrem kurz sind die $\text{Ni}-\text{Li}$ -Abstände (2.381 Å) im quadratisch-planaren, zentrosymmetrischen 16e-Komplex (42) (Abb. 16).

Abb. 16. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})_2$ (42).

Auch hier ist die Ebene des trigonal-planar koordinierten Lithiums so orientiert, daß optimale Bindungen zu beiden olefinischen C-Atomen der am Nickel gebundenen Norbornene erzielt werden. Daraus ergeben sich kurze $\text{Li}-\text{C}$ -Abstände verbunden mit einer außerordentlichen Aufweitung der olefinischen Doppelbindung (Mittelwert 1.551 Å). Diese Molekülgeometrie läßt die extreme Formulierung eines mesomeren Systems im Sinne von Abbildung 17 zu.

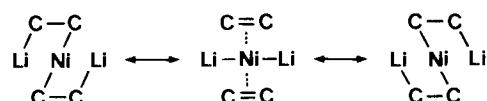


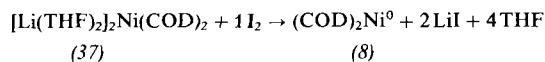
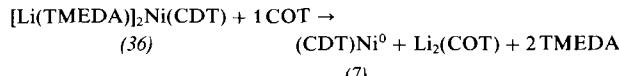
Abb. 17. Mesomere Grenzstrukturen für die zentrale Einheit in (42).

7.2. Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe, eine neue Form für lösliches und reaktives Lithium

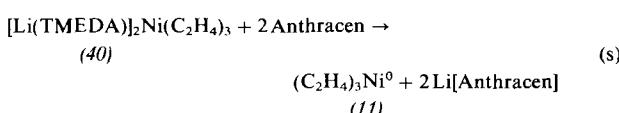
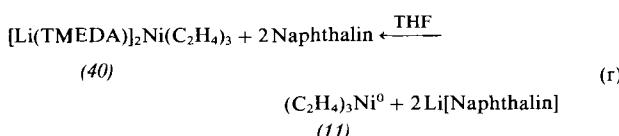
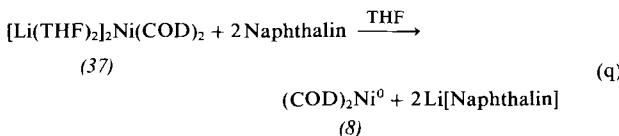
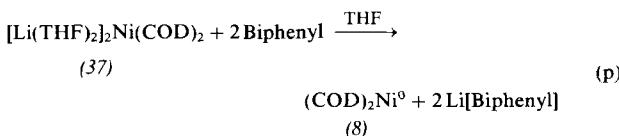
7.2.1. Olefin-Nickel(0)-Komplexe aus Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexen

Ein entscheidendes Kriterium für die Reaktivität gelöster Alkalimetalle ist deren Reduktionsvermögen. Um die Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe in dieser Hinsicht zu prüfen, setzten wir sie mit Oxidationsmitteln unterschiedlicher Elektronenaffinität um.

Mit relativ starken Oxidationsmitteln wie Iod oder Cyclooctatetraen (COT) sowie bei Einhaltung der unten angegebenen Molverhältnisse werden die Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe (36) und (37) in die Olefin-Nickel(0)-Komplexe (7) bzw. (8) umgewandelt^[74]:



Verwendet man schwächere Oxidationsmittel als Iod oder COT, etwa aromatische Kohlenwasserstoffe abgestufter Elektronenaffinität, so wird erkennbar, daß das Reduktionsvermögen der Li_2Ni -Einheit in charakteristischer Weise von der Elektronenaffinität der komplexierten Olefine abhängt. Das Reduktionsvermögen läßt sich also durch Variation der Olefinliganden einstellen^[78, 80] [siehe Gl. (p) bis (s)].



Danach ist bereits Biphenyl imstande, (37) in THF bei tiefer Temperatur zu delithieren. Die dunkelgrüne Reaktionslösung enthält nach $^1\text{H-NMR}$ - und ESR-Spektrum (8) und Biphenyllithium. Aus (37) gebildetes (8) läßt sich auch isolieren, wie die Umsetzung von (37) mit Naphthalin gezeigt hat. Sind an der Li_2Ni -Einheit stärker elektronenaffine Olefine als COD, zum Beispiel wie in (40) drei Ethylenmoleküle, gebunden, so reicht die Elektronenaffinität von Naphthalin für die Oxidation nicht aus. Diese gelingt erst mit dem stärker elektronenaffinen Anthracen.

In Tabelle 3 sind den Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexen jeweils die Arene zugeordnet, deren Elektronenaffinität für eine Oxidation ausreicht.

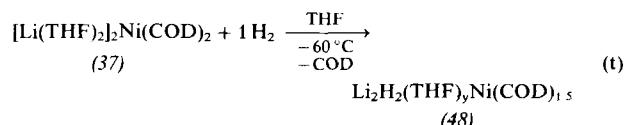
Tabelle 3. Oxidation von Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexen mit Arenen.

$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CDT})]$	(36)	oxidierbar mit Biphenyl
$[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{COD})_2$	(37)	
$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$	(40)	
$[\text{Li}_2(\text{TMEDA})_1\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	(41)	Oxidierbar mit Anthracen,
$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_{10})_2$	(42)	nicht oxidierbar mit Biphe-
$[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8)_2$	(43)	nny oder Naphthalin
$[\text{Li}(\text{THF})_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$	(44)	
$\text{Li}_2\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	(38)	oxidierbar mit Perylen

Die von den Komplexen (36) bis (44) erfüllte Regel, nach der mit abnehmender Elektronenaffinität der Olefinliganden das Reduktionsvermögen der Li_2Ni -Einheit zunimmt, wird von (38) nicht eingehalten, obwohl die Elektronenaffinität des Liganden N,N,N',N' -Tetramethyl-2-buten-1,4-diamin mit der von CDT und COD vergleichbar sein dürfte. Dies läßt sich durch die Chelatwirkung des in (38) sowohl am Nickelatom als auch an den beiden Lithiumatomen gebundenen ungesättigten Diamins erklären, das die Li_2Ni -Einheit außerordentlich stabilisiert (vgl. Abb. 15).

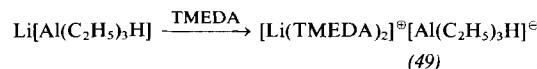
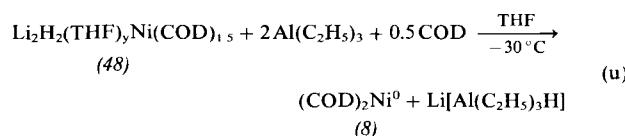
7.2.2. Nickel(0)-induzierte Synthese von Ethyllithium aus Lithium, Wasserstoff und Ethylen

Setzt man Dilithium-bis(cyclooctadien)nickel (37) in THF mit molekularem Wasserstoff (1 bar) um, so entsteht bereits bei -60°C unter Aufnahme von 1 H_2 pro Li_2Ni und Abspaltung von 0.5 COD pro Li_2Ni das hellgelbe, nahezu unlösliche, pulverförmige (48).

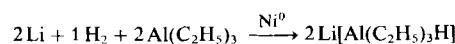


Bisher sind die Bindungsverhältnisse in (48) ungeklärt, da seine Unlöslichkeit spektroskopische Untersuchungen in Lösung nicht zuläßt. Aus den chemischen Befunden konnte gefolgert werden^[25, 77, 81], daß sich die in (48) gebundenen Lithium- und Wasserstoffatome chemisch wie zwei bemerkenswert reaktive Lithiumhydridmoleküle verhalten.

In Tetrahydrofuran geht (48) mit organometallischen Lewis-Säuren, z. B. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, bei Anwesenheit von COD in Lösung. Dabei werden die in (48) gebundenen Li- und H-Atome aus dem Komplexverband gelöst und als Lithiumhydrid auf $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ übertragen. In hohen Ausbeuten entstehen das Hydridoaluminat $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ [isoliert als (49)] sowie $(\text{COD})_2\text{Ni}^0$ (8).

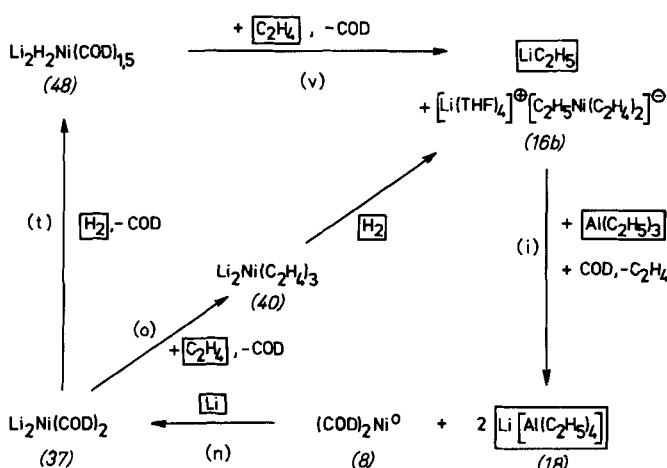


Bezieht man die zu (37) führende Lithiierung von (8) mit ein [Gl. (n)], so beschreiben die Gleichungen (n), (t) und (u) eine unter sehr milden Bedingungen ablaufende stöchiometrische $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ -Synthese aus Lithium, Wasserstoff und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, die durch Nickel(0) induziert wird.



Eine Nickel(0)-katalysierte Hydridoaluminat-Synthese, bei der (8), Lithium und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zusammen vorgelegt werden, gelingt nicht, da (37) in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ keinen Wasserstoff bindet. Selbstverständlich lässt sich jedoch das nach Gl. (u) zurückgebildete $(\text{COD})_2\text{Ni}^0$ (8) erneut lithiieren usw. Grundsätzlich ist es also möglich, die $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ -Synthese in Stufen (pseudo-katalytisch) ablaufen zu lassen.

Reines, aus Li und H_2 dargestelltes Lithiumhydrid lagert sich nicht an C=C-Doppelbindungen^[82a] an. Das in (48) gebundene „Lithiumhydrid“ ist dagegen sehr viel reaktionsfähiger. Schon bei tiefer Temperatur kann es C=C-Doppelbindungen hydrolithiiieren, wobei die Additionsgeschwindigkeit wie bei Hydroaluminierungen^[82b] maßgeblich von der Struktur des Olefins bestimmt wird. In (48) sind die Doppelbindungen der COD-Liganden doppelt alkylsubstituiert. (48) ist bei Raumtemperatur stabil; eine LiH-Addition an die komplexierten COD-Liganden wird also nicht beobachtet. Mit Propylen geht (48) ab -20°C langsam in Lösung. Wahrscheinlich entsteht Propyllithium; bei der Umsetzung von (48) mit Ethylen wird Ethyllithium erhalten^[25, 77, 81]. Durch diese Reaktionsfolge konnte eine bereits von Ziegler et al. angestrebte, aber 1952 noch nicht realisierbare^[82a] Synthese von Alkyllithium-Verbindungen aus Lithiumhydrid und Olefin verwirklicht werden.

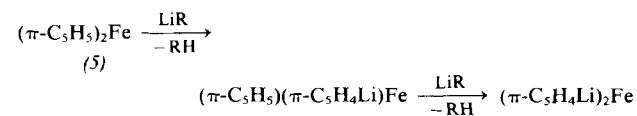


Mit Ethylen setzt sich (48) bereits bei -60°C mit ausreichender Geschwindigkeit um [Gl. (v)]; die klare Reaktionslösung enthält (16b) sowie freies Ethyllithium. Mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und COD bilden (16b) und LiC_2H_5 die Produkte $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ (18) und $(\text{COD})_2\text{Ni}^0$ (8). Die Lithiierung von (8) führt nach (37) zurück [Gl. (n)]. Von (37) nach (16b) und LiC_2H_5 gibt es neben dem Weg über (48) [Gl. (t)] einen zweiten. Dazu wird zunächst das in (37) gebundene COD durch Ethylen verdrängt [Gl. (o)], wobei (40) entsteht, das sich mit Wasserstoff zu (16b) und LiC_2H_5 umsetzt.

8. Olefin-Übergangsmetall- und Alkalimetall-Olefin-Übergangsmetall-Komplexe aus Metallocenen durch reduktive C_5H_5 -Ablösung

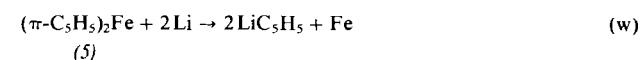
Nachdem sich gezeigt hatte, daß Olefin-Nickel(0)-Komplexe von Lithium in Dilithium-Olefin-Nickel-Komplexe umgewandelt werden, interessierten wir uns für die Synthese von Alkalimetall-Olefin-Übergangsmetall-Komplexen auch mit anderen Übergangsmetallen als Nickel. Die Zahl anderer Olefin-Übergangsmetall-Komplexe, die für eine Alkalimetallierung in Frage kommen, ist jedoch begrenzt, und die Darstellung erfordert nicht selten einen erheblichen apparativen Aufwand (Cokondensation^[83] von M_T -Atomen und Olefinen), so daß wir einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsgruppe suchten.

Außer von Titan sind von allen 3d-Elementen die Metallocene ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_T$ bekannt. Sie lassen sich aus den entsprechenden Halogeniden und Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcyclopentadieniden durchweg in hohen Ausbeuten synthetisieren [vgl. (5) in Abschnitt 1]. Ihre Reaktionen können in zwei große Gruppen eingeteilt werden. Bei der einen Gruppe bleiben die C_5H_5 -Liganden am Übergangsmetallatom gebunden. Dazu gehören die eingehend untersuchten Substitutionsreaktionen des Ferrocens (5)^[84] wie Friedel-Crafts-Acylierung, Sulfonierung, Mercurierung oder Metalierung^[85] mit Organolithium-Verbindungen.



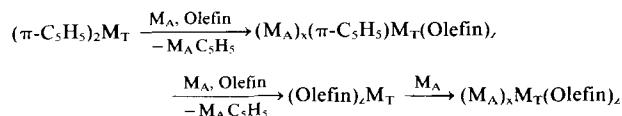
Zur zweiten Gruppe zählen diejenigen Reaktionen, bei denen die C_5H_5 -Liganden durch andere Koordinationspartner, z. B. Zweielektronenliganden wie CO, PR_3 , PF_3 oder RNC , verdrängt werden. Ringliganden-Verdrängungsreaktionen^[86] gelten als weniger charakteristisch für Metallocene, da die Spaltung der C_5H_5 — M_T -Bindungen im allgemeinen ziemlich drastische Bedingungen erfordert. Besonders stabil in dieser Hinsicht ist Ferrocen (5), das die 18-Elektronen-Regel erfüllt.

Seit 1957 ist bekannt^[87], daß einige Metallocene mit Alkalimetall zu Alkalimetall-cyclopentadienid und Übergangsmetall reagieren, zum Beispiel nach Gl. (w).



Merkwürdigerweise ist bisher übersehen worden, daß derartige Reaktionen einen bequemen Weg zur Erzeugung nackter Übergangsmetallatome eröffnen, der sich zur Synthese von Organoübergangsmetall-Verbindungen niedervalenter Übergangsmetalle eignen sollte.

Unsere Untersuchungen an den Systemen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_T$ /Alkalimetall mit $\text{M}_T = \text{Ni}$, Co, Fe zeigten^[88, 91], daß die Übergangsmetall-Abscheidung nach Gl. (w) in der Tat ausbleibt, wenn Metallocene in Gegenwart von Komplexbildnern, z. B. Olefinen, mit Alkalimetallen umgesetzt werden.

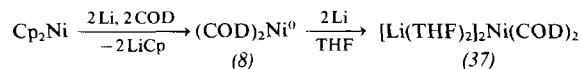


$\text{M}_T = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}; \text{M}_A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

Unter Ablösung der C_5H_5 -Liganden vom Übergangsmetallatom als $\text{M}_A\text{C}_5\text{H}_5$ entstehen dabei z. B. in THF schon bei tiefer Temperatur in Ausbeuten >65% alkalimetallfreie oder auch alkalimetallhaltige Olefin-Übergangsmetall-Komplexe, die ein oder zwei M_A -Atome pro M_T enthalten können. Außerdem ist es möglich, je nach Molverhältnis der Edukte und Wahl der Reaktionsbedingungen sowie je nach Art des Übergangsmetalls einen oder beide C_5H_5 -Liganden vom M_T -Atom abzulösen, so daß sich nach dieser Methode^[92] C_5H_5 -haltige oder C_5H_5 -freie Olefin-Übergangsmetall- und Alkalimetall-Olefin-Übergangsmetall-Komplexe herstellen lassen.

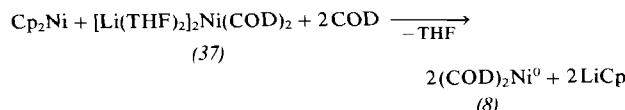
8.1. Das System Nickelocen/Lithium/Olefin

$[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{COD})_2$ (37) (siehe Abschnitt 7) ist auch aus Nickelocen, Cyclooctadien und Lithium zugänglich.



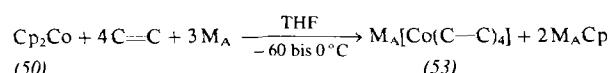
$\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$

Die in (37) gebundenen Li-Atome können wie Lithiummetall beide C_5H_5 -Liganden von Nickelocen ablösen.



8.2. Olefin-Cobalt- und Alkalimetall-Olefin-Cobalt-Komplexe aus Cobaltocen

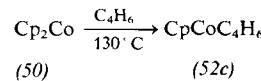
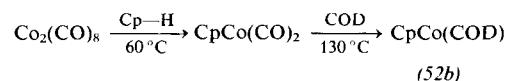
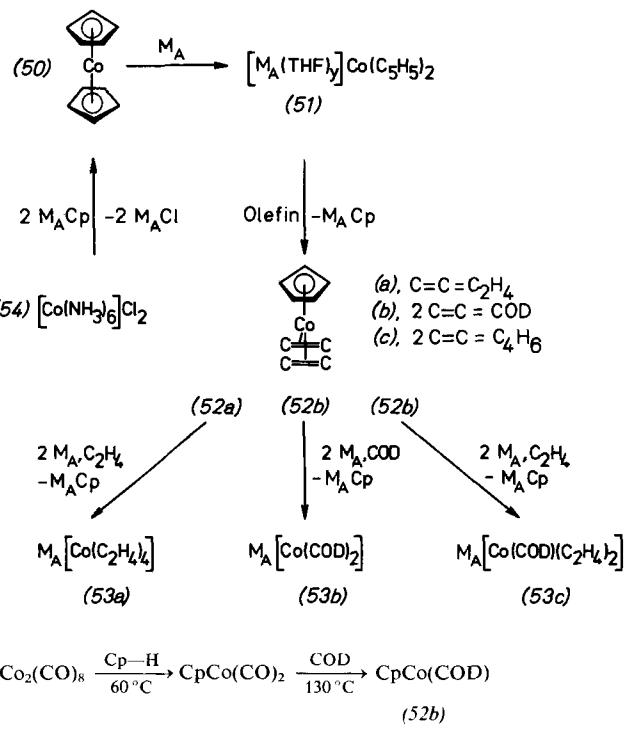
Die Ablösung beider C_5H_5 -Liganden von Cobaltocen mit Alkalimetall und die Anlagerung eines M_A -Atoms verlaufen unter Reduktion von Co^{II} (d^7) im 19e-Komplex Cobaltocen (50) zu Co^{-1} (d^{10}) in den $\text{M}_A[\text{Co}(\text{C}-\text{C})_4]$ -Komplexen (53) (18e). Dazu sind drei Alkalimetallatome erforderlich.



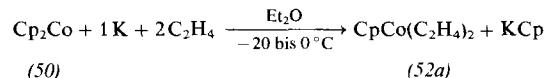
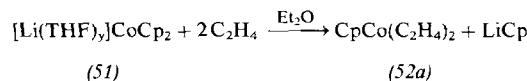
C - C = Ethylen oder 1/2 COD; $\text{M}_A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

Bei der Bildung der Alkalimetall-Olefin-Cobalt-Komplexe (53) (Ausbeute 70–90%) werden alkalimetallhaltige wie auch alkalimetallfreie Zwischenstufen durchlaufen, die isoliert werden können^[89, 93].

In Abwesenheit von Olefinen reagiert Cobaltocen (50) in THF bei -30°C auch mit überschüssigem Lithium unter Anlagerung von nur einem Li-Atom zu (51), das bei -78°C auskristallisiert. (51) enthält noch beide C_5H_5 -Liganden. Erst bei Einwirkung von Olefinen wird der erste C_5H_5 -Ring als M_ACp abgespalten, wobei schon bei -30 bis 0°C Komplexe vom Typ (52) gebildet werden. Mit COD bzw. Butadien entstehen die thermisch außerordentlich stabilen Komplexe (52b) bzw. (52c), die bereits unter erheblich drastischeren Reaktionsbedingungen dargestellt worden sind^[94]:



Thermisch labilere $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Olefin-Komplexe wie $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-bis(ethylen)cobalt}$ (52a) sind nach diesen herkömmlichen Methoden nicht zugänglich. Wir haben (52a) erstmals aus (51) und Ethylen erhalten^[89], aber auch direkt aus Cobaltocen (50) synthetisiert^[93].

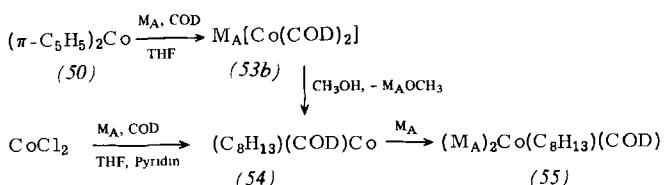


(52a) ist bei Raumtemperatur stabil und läßt sich im 50g-Maßstab in ca. 80% Ausbeute herstellen; die leichte Verdrängbarkeit der Ethylenliganden ermöglicht vielfältige Reaktionen^[89, 93, 95].

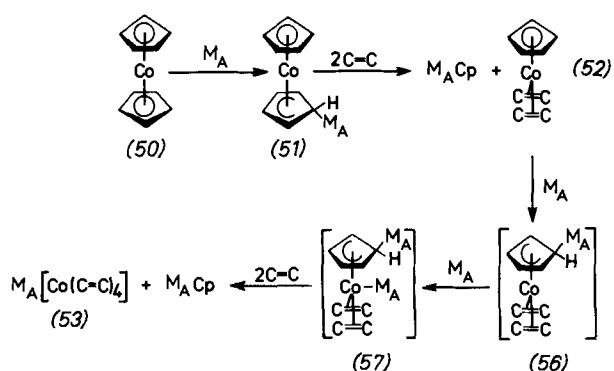
Setzt man die Komplexe (52) in Anwesenheit von Olefinen wiederum mit Alkalimetall (Li, Na, K) um, so wird auch der zweite C_5H_5 -Ligand vom Cobalt abgelöst. In hohen Ausbeuten entstehen die C_5H_5 -freien Alkalimetall-Olefin-Cobalt-Komplexe (53) sowie Alkalimetall-cyclopentadienid, dessen Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (54) zu Cobaltocen (50) zurückführt^[96].

Insgesamt gesehen erfüllt also die C_5H_5 -Gruppe die wichtige Funktion eines Hilfsliganden, der auf Cobalt übertragen und vom Cobalt wieder abgelöst wird, und ohne den auch die Synthese der C_5H_5 -freien Cobaltkomplexe (53) bisher nicht gelungen ist. Reduziert man zum Beispiel Cobalt(II)-chlorid mit Natrium in THF/Pyridin/COD^[97], so entsteht $(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(\eta^3\text{-cyclooctenyl})\text{cobalt}$ (54), das auch aus Cobalt(II)-acetylacetonat und COD auf elektrochemischem Weg^[98] oder durch Reduktion mit R_2AlH ^[99] sowie aus $\text{M}_A[\text{Co}(\text{COD})_2]$ (53b) und Methanol^[92] dargestellt werden konnte. Umsetzung von (54) mit Alkalimetall (Li, Na)

führt keineswegs zu (53b), sondern zu einem Dialkalimetall-Cobalt-Komplex (55), z. B. zu kristallinem $[\text{Li}(\text{TMDA})_2\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{COD})]^{192,100}$.



Der abweichende Reaktionsverlauf bei Verwendung von Cobaltocen (50) als Cobalt(II)-Verbindung sowie der besondere Vorteil des C₅H₅-Liganden gegenüber typischen Anionen wie Halogenid ist darin begründet, daß Metallocene z. B. in THF wesentlich besser löslich sind als Übergangsmetallhalogenide und daß sich *beide* C₅H₅-Liganden überaus schonend bereits bei tiefen Temperaturen sukzessive vom Übergangsmetallatom ablösen lassen. Letzteres scheint für die Synthesen der neuen Olefin-Cobalt-Komplexe (52a) und (53a-c) ausschlaggebend zu sein.



Für den Angriff eines M_A -Atoms an Cobaltocen (50) sind mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. So könnte ein Elektron von einem M_A -Atom auf (50) übergehen, wobei das Komplexsalz $[M_A]^\ominus[(C_5H_5)_2Co]^\oplus$ entstünde. Wie polarographische Untersuchungen z. B. an $[(C_5H_5)_2Co]^\oplus[PF_6]^\ominus$ gezeigt haben^[101, 102], ist das mit Nickelocen isoelektronische Cobaltocen-Anion in der Tat existent. Wird hingegen das Alkalimetall – insbesondere das zu kovalenten Bindungen neigende Lithium – zusammen mit seinem Elektron an (50) gebunden, so kann es sich am Liganden oder am Cobaltatom addieren. Erfolgt die Addition wie die des Isobutyronitril-Radikals ($^{\circ}C(CH_3)_2CN$) am Liganden^[103], so wandelt sich (50) in (51) um. In (51) ist der $M_AC_5H_5$ -Ring dienartig über vier oder aber wie die Allylgruppe in $(\pi-C_5H_5)-CoC_3H_5MgBr(THF)_2$ ^[104] nur über drei C-Atome an Cobalt gebunden. Abspaltung des in (51) vorgebildeten Alkalimetall-cyclopentadienids sowie Komplexierung zweier Doppelbindungen an Cobalt führen zum 18e-Komplex (52). Mit Alkalimetall bildet (52) den 17e-Komplex (56). Alternativ dazu wäre daher auch die Anbindung des M_A -Atoms an Cobalt (Radikalstelle am Liganden) oder die Entstehung eines $[C_5H_5Co(C=C_2)]$ -Anions denkbar^[1]. In allen Fällen führt die Addition eines zweiten M_A -Atoms zu (57), das sich unter

Abspaltung von $M_A C_5 H_5$ und Anlagerung zweier Doppelbindungen zum stabilen 18e-Komplex (53) umsetzt.

Im Unterschied zu den Dilithium-Olefins-Nickel-Komplexen (Abschnitt 7) neigen die Alkalimetall-Olefins-Cobalt-Komplexe $M_A[Co(C=C)_4]$ (53) ebenso wie $M_A[Co(CO)_4]$ ^[105] zur Dissoziation in Ionen. Die spezifischen Leitfähigkeiten 0.25 M THF-Lösungen ($-30^\circ C$) betragen ca. $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Diese Werte entsprechen den Leitfähigkeitswerten der salzartigen Nickelkomplexe $[Li(TMEDA)_2]^\oplus \cdot [R-Ni(C_2H_4)_2]^\ominus$ (16). In Einklang mit dem Elektrolytcharakter der Cobaltkomplexe (53) ist außerdem der Befund, daß sie sich nicht nur mit Lithium, sondern auch mit Natrium und Kalium darstellen lassen. Dabei kann die Zahl der in den kristallinen Komplexen (53) an den M_A -Atomen gebundenen n-Donoratome sehr stark variieren; sie hängt von der Art des M_A -Atoms, der Olefinliganden sowie der n-Donorliganden ab. Auch der Temperaturbereich, in dem die Cobaltkomplexe zur Kristallisation gebracht werden, sowie Druck und Temperatur beim Trocknen der Komplexe entscheiden darüber, wieviel n-Donorliganden an den M_A -Atomen gebunden werden. So kann $Li[Co(COD)_2]$ (53b) mit zwei THF- oder mit drei DME-Molekülen kristallisieren^[88], von denen sicherlich nur zwei DME-Moleküle direkt am Li-Ion gebunden sind. Demnach ist für $[Li(DME)_2]^\oplus [Co(COD)_2]^\ominus \cdot DME$ (53b) ebenso wie für kristallines $[Li(TMEDA)_2]^\oplus [Co(C_2H_4)_4]^\ominus$ (53a) und $[Li(TMEDA)_2]^\oplus [Co(COD)(C_2H_4)_2]^\ominus$ (53c) ein salzartiger Aufbau anzunehmen.

Wenn sich die C=C-Doppelbindungen am Cobaltatom wie in (53a) frei einstellen können, so ist das ungestörte, d. h. nicht über eine Ionenpaar-Bindung mit dem M_A-Kation verknüpfte [Co(C=C)]-Anion tetraedrisch koordiniert. Nach MO-Rechnungen^[106] am hypothetischen (C₂H₄)₄Ni¹⁰⁺ ist dies die stabilste Ligandenanordnung bei Olefinkomplexen tetrakoordinierter Übergangsmetallatome der Elektronenkonfiguration d¹⁰. Abbildung 18 zeigt einen Strukturvorschlag für das Tetrakis(ethylen)cobalt-Anion, der mit dem ¹³C-NMR-Spektrum^[46] von (53a) vereinbar ist.

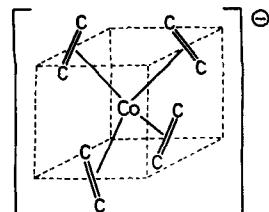
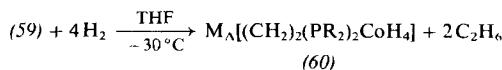
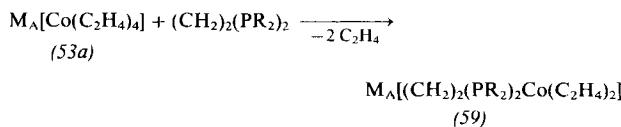
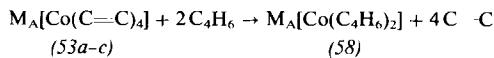


Abb. 18. Strukturvorschlag für das Anion von $M_A[Co(C_2H_4)_4]$ (53a) (schematisch).

In Gegenwart von freiem Ethylen zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ (53a) in $[\text{D}_6]\text{-THF}$ bei -70°C zwei Signale ($\delta = 55.5$ und 37.5) für die komplexierten Ethylenmoleküle. Beim Aufwärmen der Lösung verbreitern sich diese Signale, bei Raumtemperatur tritt nur noch ein einziges breites Signal bei $\delta = 47$ auf. Bei allen Temperaturen bleibt das Signal des freien Ethylens scharf und verändert seine Lage nicht. Die beobachtete Verbreiterung und das Koaleszieren der Ethylen signale können demnach auf eine Rotation der Ethylenliganden um die Ethylen-Cobalt-Bindungen zurückgeführt werden.

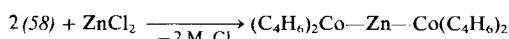
[*] Wir konnten kürzlich bei tiefer Temperatur die Komplexe $[\text{Li}(\text{THF})_4]^{\pm}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{COD})]^{\ominus}$ und $[\text{K}(\text{THF})_4][\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{COD})]$ isolieren [93].

Die vier Ethylenliganden in (53a) oder die beiden COD-Liganden in (53b) lassen sich schon bei tiefer Temperatur durch CO oder Butadien verdrängen^[88, 89], während das Diphenylphosphan ($\text{CH}_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$) mit (53a) bei 0 °C unter Verdrängung von nur zwei Ethylenmolekülen zu (59) reagiert^[93]. Diese Verbindungen ($M_A = \text{Li}, \text{K}$) setzen sich mit molekularem Wasserstoff zu den neuartigen Alkalimetall-Hydrido-Phosphan-Cobalt-Komplexen (60) um, in denen 2 H_2 pro $M_A\text{Co}$ gebunden sind.



$$R = C_6H_{11}$$

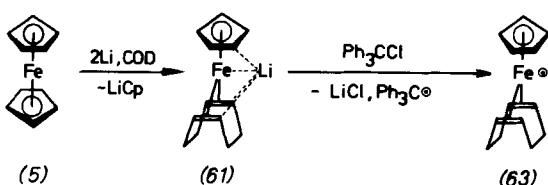
Wie im Anion von (58) sind die Butadienliganden auch in den neuen Mehrkernkomplexen $R_3Sn-Co(C_4H_6)_2$, $R = CH_3, C_6H_5$, und $Zn[Co(C_4H_6)_2]_2$ unverknüpft am Cobalt gebunden. Diese drei Komplexe, die in hohen Ausbeuten aus (58) und R_3SnCl bzw. $ZnCl_2$ entstehen, sind wie (58) bei Raumtemperatur stabil^[93].



8.3. Olefin-Eisen- und Alkalimetall-Olefin-Eisen-Komplexe aus Ferrocen

Wie bei Cobaltocen (50), so gelingt es auch bei Ferrocen (5), einen oder beide C_5H_5 -Liganden durch Olefin und Alkalimetall zu ersetzen^[43, 90-92].

Wird Ferrocen (5) bei -60 bis -40 °C in DME mit Lithium und COD bzw. Ethylen umgesetzt, so entsteht unter Austausch nur eines C_5H_5 -Liganden der Komplex $[Li(DME)]-(\pi-C_5H_5)Fe(COD)$ (61a) bzw. der analoge Ethylenkomplex oder nach Zugabe von TMEDA kristallines $[Li(TMEDA)]-(\pi-C_5H_5)Fe(COD)$ (61b) bzw. $[Li(TMEDA)](\pi-C_5H_5)-Fe(C_2H_4)_2$ (62).



Mit Tritylchlorid setzt sich (61) zu monomerem alkali-metallfreiem (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -1,5-cyclooctadien)-eisen (63) um, das im Unterschied zum dimeren $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^{[107]}$ ein ungepaartes Elektron enthält. Der neue Eisen(1)-Komplex (63) besitzt bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von 2.1 B.M. und zeigt im ESR-Spektrum ein Absorptionssignal bei $g = 2.12 \pm 0.01$ mit einer Halbwertsbreite von 39 Gauß (-100°C) bzw. 106 Gauß (-30°C).

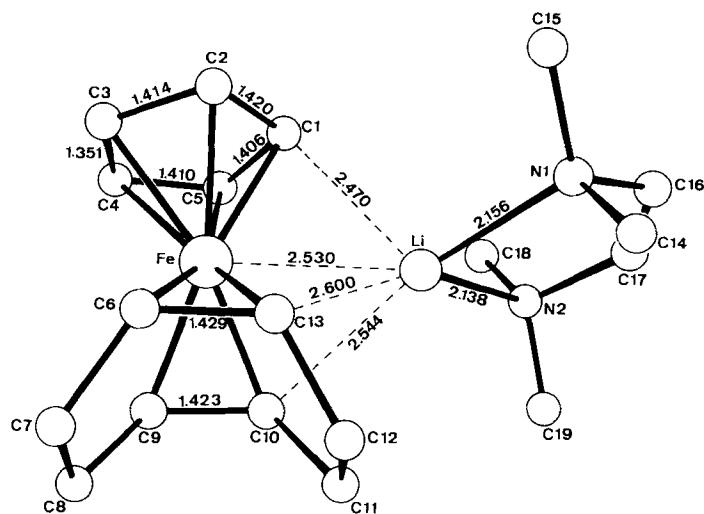


Abb. 19. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})](\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{COD})$ (61b).

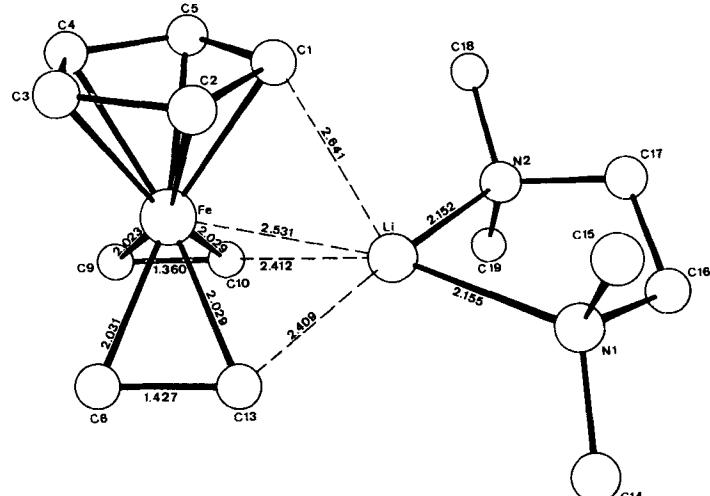
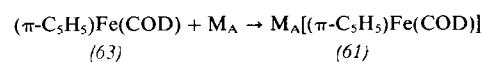
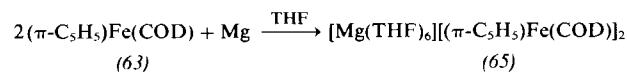
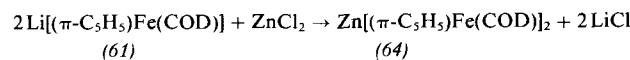


Abb. 20. Molekülstruktur von $[Li(TMEDA)](\pi-C_5H_5)Fe(C_2H_4)_2(62)$

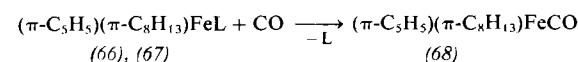
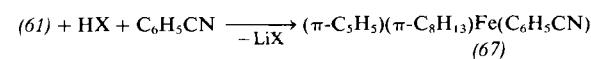
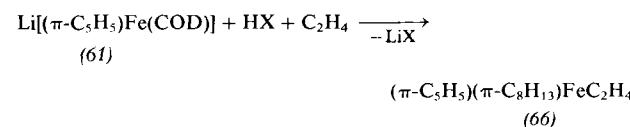
Wie die Abbildungen 19 und 20 zeigen, stimmen die Koordinationsgeometrien der Metalle in den Verbindungen (61b) und (62) überein. Die organischen Liganden sind am Eisen wie im isoelektronischen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Co}(\text{COD})^{[53b]}$ angeordnet. Die räumliche Nähe des Alkalimetalls verändert jedoch in beiden Fällen die C—C-Abstände im C_5H_5 -Ring derart, daß die Formulierung erhöhter Doppelbindungsanteile im vom Lithium abgewandten Teil des Ringes (C3—C4) gerechtfertigt erscheint. Der Abstand zwischen Lithium und C1 des Ringes ist in (61b) kürzer als die Abstände zu den nächsten Olefin-C-Atomen; in (62) beobachten wir eine Umkehr der entsprechenden Abstandsverhältnisse. In beiden Verbindungen ist jedoch der Fe—Li-Abstand gleich (2.531 Å), so daß direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen Eisen und trigonal-planar koordiniertem Lithium neben den erwähnten Ionenpaar-Bindungen ein strukturbestimmender Faktor sein dürfte.

Die lithiumhaltigen Komplexe (61) und (62)^[43, 90] sowie insbesondere auch die Eisen(I)-Verbindung (π -C₅H₅)Fe(COD) (63)^[108] sind geeignete Ausgangsstoffe für die Synthese zahlreicher neuer Organoeisen-Verbindungen. So erhält man aus (61) und ZnCl₂ bzw. aus (63) und Magnesium den Dreikernkomplex (64) mit an Fe-Atomen gebundenen Olefinliganden bzw. die Magnesium-Eisen-Verbin-

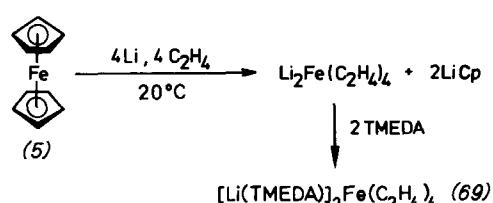
dung (65). Analog reagieren Alkalimetalle (Li, K) mit (63) zu (61).



Aus (61), $\text{HX} ((\text{CH}_3)_3\text{COH}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{COOH})$ und Ethylen bzw. Benzonitril werden unter Austausch von Li gegen H sowie unter Addition der Fe—H-Bindung an eine Doppelbindung des Achtringliganden und anschließende Isomerisierung der $\text{Fe}-\text{C}_8\text{H}_{13}$ -Gruppe die neuen Eisen(II)-Komplexe (66) bzw. (67) gebildet. Mit Kohlenmonoxid werden C_2H_4 bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ zum bei Raumtemperatur stabilen Komplex (68) abgespalten.



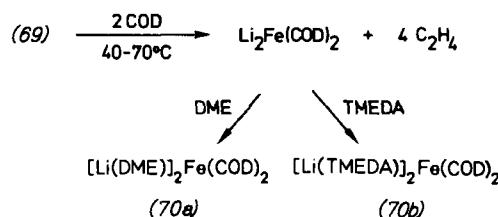
Setzt man Ferrocen (5) in THF bei Raumtemperatur mit Lithium und Ethylen um, so entsteht unter Ablösung beider



C_5H_5 -Liganden vom Eisenatom Dilithium-tetrakis(ethylen)eisen, das als kristallines $[Li(TMEDA)]_2Fe(C_2H_4)_4$ (69) isolierbar ist^[43, 91, 92].

Im Aufbau^[91] erinnert der 18e-Komplex (69) (Abb. 21) an den 16e-Li₂-Ni-Komplex (42) (siehe Abb. 16). Eine zweizählig-kristallographische Achse verläuft hier durch das verzerrt-okaedrisch koordinierte Zentralatom Eisen und halbiert den Vektor C1—C1*. Durch dieses Symmetrieelement bedingt existiert hier – anders als bei (42) – nur jeweils ein kurzer Kontakt (2.17–2.21 Å) zwischen dem in trigonaler Umgebung vorliegenden Lithiumatom und einem Kohlenstoffatom des Ethylens. Formal ist jedoch, wenn man von einer Eisen-Lithium-Bindung absieht (Fe—Li = 2.619 Å), das Lithiumatom tetraedrisch von Liganden umgeben.

(69) nimmt vier Äquivalente CO (1 bar) auf und gibt dabei vier Äquivalente C₂H₄ ab. Mit COD reagiert (69) bei 40–70 °C zu Li₂Fe(COD)₂ (70) – isoliert als kristallines (70a) oder (70b) –, womit die Reihe isoelektronischer Cycloocta-



dien-Komplexe der 3d-Elemente der 8. Nebengruppe, nämlich $(COD)_2Ni$ (8), $M_A[Co(COD)_2]$ (53b) und $Li_2Fe(COD)_2$ (70), vollständig ist.

9. Schlußbetrachtung

Die besprochenen Befunde zeigen, daß die Kombination von Übergangsmetall- π -Komplexen und Hauptgruppenmetallen, deren Hydriden oder Organometallverbindungen zu definierten Multimetallverbindungen ein neues und reizvolles Teilgebiet der Organometallchemie ist. Die Eigenschaften dieser Multimetallverbindungen spiegeln einerseits die Struktur- und Reaktivitätsmerkmale der metallhaltigen Ausgangskomponenten wider, lassen andererseits aber auch neuartige Aspekte hinsichtlich Struktur und Reaktivität erkennen.

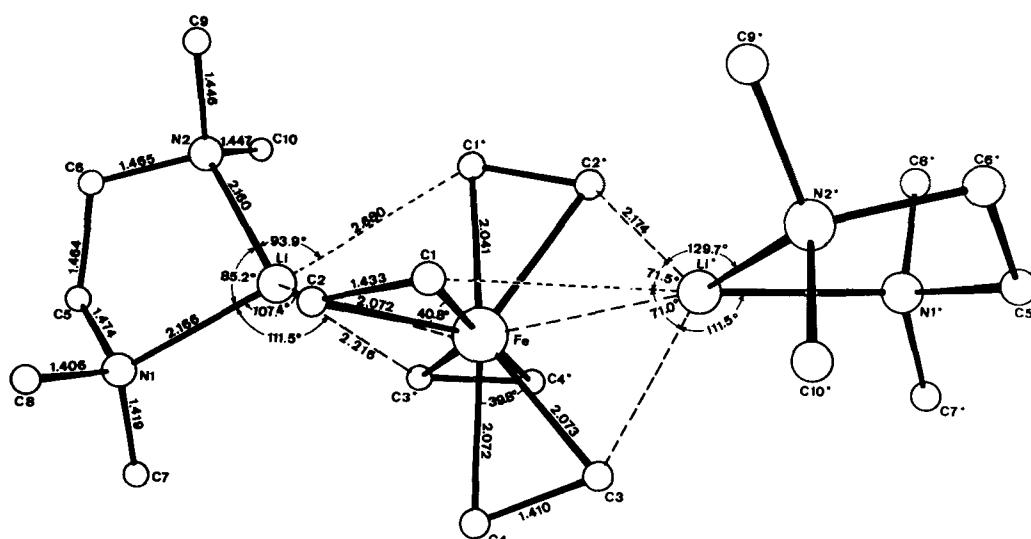


Abb. 21. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (69). $\text{Fe---Li} = 2.618 \text{ \AA}$.

nen. Durch konsequente Verfolgung der beschriebenen Prinzipien fanden wir neben anderem neue Synthesemethoden, von denen die reduktive C₅H₅-Ablösung von Metallocenen wegen ihrer Leistungsfähigkeit und einfachen Durchführung besonders hervorzuheben ist. Die Anwendungsbreite dieser Methode zu prüfen, erscheint uns im Hinblick auf die Synthese bisher nur schwer oder gar nicht zugänglicher Organometallverbindungen außerordentlich lohnend. Schließlich soll versucht werden, durch detaillierte experimentelle Untersuchungen der Elektronendichteverteilung sowie Modellrechnungen genauere Einblicke in die Bindungsverhältnisse der Multimetallverbindungen zu gewinnen.

Am Zustandekommen der vorliegenden Ergebnisse waren die Mitarbeiter unserer Arbeitsgruppen entscheidend beteiligt. Ihnen danken wir für ihre begeisternde Mitarbeit. Weiterhin sind wir zahlreichen Kollegen am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung für Diskussionsbeiträge sowie für die Bearbeitung der analytischen Aufgaben zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Unser besonderer Dank gilt dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. Günther Wilke, für viele Anregungen, großzügige Förderung unserer Arbeiten sowie wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 11. Februar 1980 [A 324]

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem. 67, 426 (1955).
- [2] E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch. B 10, 665 (1955); E. O. Fischer, Angew. Chem. 69, 715 (1957); E. O. Fischer, J. Seeholzer, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 244 (1961); H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 157 (1972).
- [3] K. Jonas, J. Organomet. Chem. 78, 273 (1974).
- [4] T. A. George, C. D. Seibold, Inorg. Chem. 12, 2544 (1973).
- [5] A. L. Galyer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2235.
- [6] T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature 168, 1039 (1951); E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. B 7, 377 (1952); G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 74, 2125 (1952).
- [7] G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem. 73, 756 (1961).
- [8] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960); B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [9] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, J. Org. Chem. 17, 1630 (1952).
- [10] J. A. Wanklyn, Justus Liebigs Ann. Chem. 108, 67 (1858); 111, 234 (1859); 140, 211 (1866).
- [11] F. Hein, E. Petzchner, K. Wagner, F. A. Segitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 141, 161 (1924); F. Hein, Z. Elektrochem. 28, 469 (1922).
- [12] G. Wittig, Angew. Chem. 62, 231 (1950); 70, 65 (1958); G. Wittig, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 191 (1966); W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 351 (1966).
- [13] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
- [14] J. F. Normant, Synthesis 1972, 63; G. M. Whitesides, W. F. Fischer, Jr., J. S. Filippo, Jr., R. W. Bushe, H. O. House, J. Am. Chem. Soc. 91, 4871 (1969); H. O. House, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 17, 101 (1973).
- [15] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, Chem. Rev. 76, 219 (1976).
- [16] R. R. Schrock, G. W. Parshall, Chem. Rev. 76, 243 (1976).
- [17] R. Taube, H. Drews, D. Steinborn, Z. Chem. 18, 425 (1978).
- [18] H. Schumann, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 393 (1979).
- [19] G. H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972).
- [20] R. Nast, Angew. Chem. 72, 26 (1960).
- [21] F. Hein, R. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 295, 145 (1958); F. Hein, K. Schmiedeknecht, J. Organomet. Chem. 5, 454 (1966).
- [22] R. Taube, G. Honymus, Angew. Chem. 87, 291 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 261 (1975).
- [23] W. C. Zeise, Mag. Pharm. 35, 105 (1830); Ann. Phys. Chem. 9, 632 (1827); 21, 497 (1831).
- [24] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Kruger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 682 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 622 (1976).
- [25] K. Jonas, K. R. Pörschke, Angew. Chem. 91, 521 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 488 (1979).
- [26] K. Ziegler, Brennst.-Chem. 35, 321 (1954); K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).
- [27] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. I und II. Academic Press, New York 1974, 1975.
- [28] K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [29] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 943 (1973).
- [30] K. Ziegler, H.-G. Gellert, Justus Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).
- [31] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, Angew. Chem. 85, 620 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 565 (1973).
- [32] E. Weiss, E. A. C. Lucken, J. Organomet. Chem. 2, 197 (1964); E. Weiss, G. Hencken, ibid. 21, 265 (1970); H. Dietrich, Acta Crystallogr. 16, 681 (1963).
- [33] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 96, 6048 (1974); G. D. Stucky, Adv. Chem. Ser. 130, 56 (1974); J. P. Oliver, Adv. Organomet. Chem. 15, 235 (1977).
- [34] M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer, Berlin 1973; H. F. Ebel, Tetrahedron 21, 699 (1965); 24, 459 (1968).
- [35] V. Gutmann, Angew. Chem. 82, 858 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 843 (1970).
- [36] U. Häusig, K. Jonas, unveröffentlicht; U. Häusig, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, 1976.
- [37] R. Salz, Dissertation, Universität Bochum 1976.
- [38] P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, Angew. Chem. 83, 329 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 329 (1971).
- [39] P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 135, 405 (1977).
- [40] K. R. Pörschke, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [41] K. Issleib, A. Tschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).
- [42] K. Jonas, L. Schieferstein, Angew. Chem. 88, 682 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 622 (1976).
- [43] L. Schieferstein, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [44] C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 149, 109 (1979).
- [45] C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 34, 387 (1972).
- [46] R. Myntoff, unveröffentlicht.
- [47] E. Uhlig, B. Hippler, P. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 11 (1978).
- [48] K. Jonas, Angew. Chem. 88, 51 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 47 (1976).
- [49] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 52 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 48 (1976).
- [50] H. B. Chin, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 98, 2434 (1976).
- [51] F. Hein, B. Heyn, K. Schmiedeknecht, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 2, 552 (1960); E. Müller, J. Krause, K. Schmiedeknecht, J. Organomet. Chem. 44, 127 (1972).
- [52] D. J. Brauer, C. Krüger, Inorg. Chem. 16, 884 (1977).
- [53] a) H. Bönnemann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 50 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 46 (1976); b) C. Krüger, L.-K. Liu, unveröffentlicht.
- [54] M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, J. B. Stothers, J. Am. Chem. Soc. 94, 5087 (1972); M. H. Chisholm, S. Godleski, Prog. Inorg. Chem. 20, 299 (1975).
- [55] R. G. Parker, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 743 (1970); H. W. Quinn, J. S. McIntyre, D. J. Peterson, Can. J. Chem. 43, 2896 (1965); J. C. Schug, R. J. Martin, J. Phys. Chem. 66, 1554 (1962); G. A. Olah, P. R. Clifford, J. Am. Chem. Soc. 93, 1261, 2320 (1971).
- [56] E. Ruch in: 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163; L. E. Orgel: An Introduction to Transition Metal Chemistry. Methuen, London 1960, S. 137.
- [57] M. E. Volpin, V. B. Shur, Dokl. Akad. Nauk SSSR 156, 1102 (1964); Nature 209, 1236 (1966).
- [58] A. D. Allen, C. V. Senoff, Chem. Commun. 1965, 621.
- [59] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, Chem. Rev. 78, 589 (1978).
- [60] R. W. F. Hardy, R. D. Holsten, E. K. Jackson, R. C. Burns, Plant. Physiol. 43, 1185 (1968); M. J. Dievorth, Biochim. Biophys. Acta 127, 285 (1966); M. Kelly, ibid. 191, 527 (1969).
- [61] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1828.
- [62] K. Jonas, Angew. Chem. 85, 1050 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 997 (1973).
- [63] C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 85, 1051 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 998 (1973).
- [64] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976).
- [65] K. Jonas, R. Stabba, unveröffentlicht; R. Stabba, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [66] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33, 109 (1971).
- [67] D. Sellmann, Angew. Chem. 86, 692 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 639 (1974).
- [68] W. G. Sly, J. Am. Chem. Soc. 81, 18 (1959); Y. Wang, P. Coppens, Inorg. Chem. 15, 1122 (1976); F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. R. Stults, J. Am. Chem. Soc. 98, 1774 (1976).
- [69] A. Albini, H. Kisch, Top. Curr. Chem. 65, 105 (1976), zit. Lit.
- [70] J. G. Fripiat, K. T. Chow, M. Boudart, J. B. Diamond, K. H. Johnson, J. Mol. Catal. 1, 59 (1975/76).
- [71] Y. G. Borodko, I. N. Ivleva, L. M. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1178; E. W. van der Weij, J. H. Teuben, J. Organomet. Chem. 120, 223 (1976).
- [72] J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 98, 3042 (1976).
- [73] R. Benn, K. Blum, K. Jonas, K. R. Pörschke, unveröffentlicht.

- [74] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975).
- [75] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 687 (1971); E. L. Mutterties, R. A. Schunn, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 245 (1966).
- [76] M. R. Churchill, S. A. Bezman, Inorg. Chem. 11, 2243 (1972); M. R. Churchill, K.-K. G. Lin, J. Am. Chem. Soc. 96, 76 (1974); J. R. Shapley, J. A. Osborn, Acc. Chem. Res. 6, 305 (1973).
- [77] K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
- [78] K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- [79] a) D. J. Brauer, C. Krüger, J. C. Sekutowski, J. Organomet. Chem. 178, 249 (1979); b) R. Goddard, E. D. Jemmis, R. Hoffmann, noch unveröffentlicht.
- [80] R. Benn, K. Blum, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [81] T. E. G. Daenen, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [82] a) K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323 (1952); Brennst.-Chem. 33, 193 (1952); b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, I. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954).
- [83] P. L. Timms, T. W. Turney, Adv. Organomet. Chem. 15, 53 (1977); P. S. Skell, M. J. McGlinchey, Angew. Chem. 87, 215 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 195 (1975); P. L. Timms, ibid. 87, 295 (1975) bzw. 14, 273 (1975); E. A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis, C. R. Eady, ibid. 87, 300 (1975) bzw. 14, 278 (1975); J. R. Blackborow, D. Young: Reactivity and Structure. Vol. 9, Springer, Berlin 1979.
- [84] D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonwitsky, J. Lewis, P. Shenkin, J. Chem. Educ. 46, 144 (1969); D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, Org. React. 17, 1 (1969).
- [85] A. N. Nesmeianov, E. G. Perevalova, Z. A. Beinoravichute, Proc. Acad. Sci. USSR 112, 439 (1957); M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 100, 6382 (1978).
- [86] H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141 (1972).
- [87] D. S. Trifan, L. Nicholas, J. Am. Chem. Soc. 79, 2746 (1957); G. W. Watt, L. J. Baye, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2099 (1964); J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1961, 4604; A. N. Nesmeianov, E. V. Leonova, N. S. Korchekova, L. Ya. Golovleva, Dokl. Chem. 191, 285 (1970); H. P. Fritz, L. Schäfer, Chem. Ber. 97, 1829 (1964).
- [88] K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 808 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 767 (1976).
- [89] E. Deffense, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [90] K. Jonas, L. Schieferstein, Angew. Chem. 91, 590 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 549 (1979).
- [91] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 91, 590 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 550 (1979).
- [92] K. Jonas, DOS 2724111 (1979), Studiengesellschaft Kohle; Chem. Abstr. 90, 121804 (1979).
- [93] D. Habermann, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [94] A. Nakamura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 425 (1960); 34, 452 (1961); R. L. Pruitt, W. R. Myers, US-Pat. 3159659; Chem. Abstr. 62, 7800 (1965).
- [95] G. Koepe, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [96] J. F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).
- [97] S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2630; L. W. Gosser, M. A. Cushing, Inorg. Synth. 17, 112 (1977).
- [98] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, J. Organomet. Chem. 30, 407 (1971).
- [99] Ch. Grard, Dissertation, Universität Bochum 1967; G. Wilke, Chem. Chem. Ind. (Japan) 20, 1308 (1967).
- [100] H. Bönnemann, K. Jonas, C. Krüger, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [101] W. E. Geiger, Jr., Proc. VI. Int. Conf. Organomet. Chem. 1973, 250; J. Am. Chem. Soc. 96, 2632 (1974); J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, Jr., ibid. 101, 2038 (1979).
- [102] N. El Murr, R. Dabard, E. Laviron, J. Organomet. Chem. 47, C 13 (1973); N. El Murr, ibid. 112, 189 (1976).
- [103] G. E. Herberich, J. Schwarzer, Angew. Chem. 82, 883 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 897 (1970).
- [104] K. Jonas, G. Koepe, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [105] W. F. Edgell, J. Lyford IV, A. Barbetta, C. I. Jose, J. Am. Chem. Soc. 93, 6403 (1971); W. F. Edgell, J. Lyford IV, ibid. 93, 6407 (1971); W. F. Edgell, M. T. Yang, N. Koizumi, ibid. 87, 2563 (1965).
- [106] N. Rösch, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 13, 2656 (1974).
- [107] E. O. Fischer, R. Bottcher, Z. Naturforsch. B 10, 600 (1955); R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, J. Organomet. Chem. 7, 135 (1967).
- [108] K. Jonas, L. Schieferstein, unveröffentlicht.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – eine noch junge Untersuchungsmethode der Festkörperchemie

Von Reginald Gruehn und Wilhelm Mertin^[*]

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie können bei kristallisierten Feststoffen kleine Baugruppen aus wenigen Koordinationspolyedern mit nahezu atomarer Auflösung direkt abgebildet werden („lattice imaging“). Genaue Kenntnisse der Voraussetzungen für die Direktabbildung sowie Verbesserungen an den Elektronenmikroskopen ermöglichen es heute, sehr kleine Defektbereiche (Mikrodomänen), Fehler in der Abfolge von Baugruppen oder Atomschichten (planare bzw. Wadsley-Defekte) sowie vereinzelte Baufehler in eng begrenzten Bereichen zu untersuchen, die kleiner als eine Elementarzelle sein können. Das Strukturprinzip kleinster geordneter Bereiche lässt sich auch dann noch bestimmen, wenn die Röntgen-Strukturanalyse versagt. Als Modelle zur Erprobung und Weiterentwicklung der Hochauflösungsmethode sind „Blockstrukturen“ besonders geeignet; an ihnen wurde der Nachweis dreidimensionaler, zweidimensionaler und eindimensionaler Defekte studiert.

1. Einleitung

Der Aufbau fester Stoffe ist heute recht weitgehend bekannt; insbesondere von kristallisierten Feststoffen kennt man bereits eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Kristallstrukturen. Die Lageparameter einzelner Atome, Ionen

oder Baugruppen (komplexe Ionen, Moleküle, „Cluster“) im Kristallverband lassen sich besonders mit Beugungsmethoden bestimmen, in erster Linie durch Röntgen-Strukturanalyse, ergänzt durch Neutronen- und Elektronenbeugung. Ein Optimum an Informationen vermögen diese Beugungsmethoden^[1] aber nur dann zu liefern, wenn eine hinreichende Anzahl von Bauelementen („Elementarzellen“) geordnet aneinander gereiht ist, d. h. wenn ein Strukturprinzip in größeren Bereichen eines festen Stoffes periodisch wiederkehrt (Abschnitt 3.7). Ist diese Voraussetzung, wie bei zahlreichen

[*] Prof. Dr. R. Gruehn, Dr. W. Mertin
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen