

selwirkungen, und ferner sind die beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit über zwei intermolekulare Pb...S-Brücken zu einem Dimer verknüpft (Abb. 1). Blei(IV) ist dadurch hexakoordiniert (Tetraeder mit aufgesetzten Spitzen über zwei Dreiecksflächen „bicapped“). Für die Pb^{IV}-S-Einfachbindung in (2), (3a) und (3b) ergibt sich ein Mittelwert von 250(2) pm.

In Lösung (CDCl₃) wurden (2), (3) und (4) durch ¹H-, ¹³C- und ²⁰⁷Pb-NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 1). Die starke Tieffeldverschiebung bei (2) und die kleineren Kopplungskonstanten zeigen, daß (2) in Lösung monomer ist und tetraedrisch koordiniertes Blei(IV) enthält. Bei (3) und auch (4) bleibt dagegen die im Kristall beobachtete Pentakoordination erhalten (Hochfeldverschiebung der Pb^{IV}-Signale^[9] und stärkere Kopplung).

Arbeitsvorschrift

0.5 g (22 mmol) Natrium werden in 100 ml Methanol gelöst, 10.4 mmol des jeweiligen Dithiolats in 50 ml Methanol zugeben und einige min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden unter Rühren 5.0 g (10.4 mmol) (1) mit 100 ml Methanol eingespült. (1) löst sich in wenigen min vollständig auf, während gleichzeitig das Produkt teilweise ausfällt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml siedendem Ether aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengt, bis sich Kristalle abscheiden. Ausbeuten: 3.2 g (68%) (2), 3.2 g (64%) (3) und 2.6 g (51%) (4). Zügige Aufarbeitung ist notwendig; beim Eindampfen und Umkristallisieren soll möglichst wenig und möglichst kurz erwärmt werden.

Eingegangen am 27. März 1980 [Z 602]

- [1] R. A. Bailey, H. M. Clarke, J. P. Ferris, S. Krause, R. L. Strong: Chemistry of the Environment. Academic Press, New York 1978, S. 395; M. Friedman: Protein-Metal Interactions. Plenum Press, New York 1974.
- [2] R. A. Henry, K. H. Byington, Biochem. Pharmacol. 25, 2291 (1976).
- [3] P. T. S. Wong, Y. K. Chau, P. L. Luxon, Nature 253, 263 (1975); A. W. P. Jarvie, R. N. Markall, H. R. Potter, ibid. 255, 217 (1975).
- [4] L. C. Willemssens: Investigations in the Field of Organolead Chemistry. Internat. Lead-Zinc Res. Org., New York 1965.
- [5] W. E. Davidsson, K. Hills, M. C. Henry, J. Organomet. Chem. 3, 285 (1965); M. Wieber, U. Baudis, ibid. 125, 199 (1977).
- [6] CAD4-Diffraktometer. (2): Raumgruppe P2₁2₁2₁, Z = 4, 2357 Reflexe, Verfeinerung bis R = 0.048; 1 Pb-, 2 S- und 1 C-Atom in einer Ebene, 1 C-Atom 79 pm oberhalb dieser Ebene. (3a): Raumgruppe Pbca, Z = 16, 5249 Reflexe, Verfeinerung bis R = 0.027. (3b): Raumgruppe P1, Z = 4, 6938 Reflexe, Verfeinerung bis R = 0.071. Beide Modifikationen (3a) und (3b) enthalten je zwei unabhängige Moleküle (3) in der asymmetrischen Einheit.
- [7] F. A. L. Anet, Top. Curr. Chem. 45, 139 (1974); M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 243 (1977).
- [8] M. Dräger, L. Roß, Chem. Ber. 108, 1712 (1975).
- [9] D. C. van Beelen, H. O. van der Kooij, J. Wolters, J. Organomet. Chem. 179, 37 (1979).

Nickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlenmonoxid und Alkin

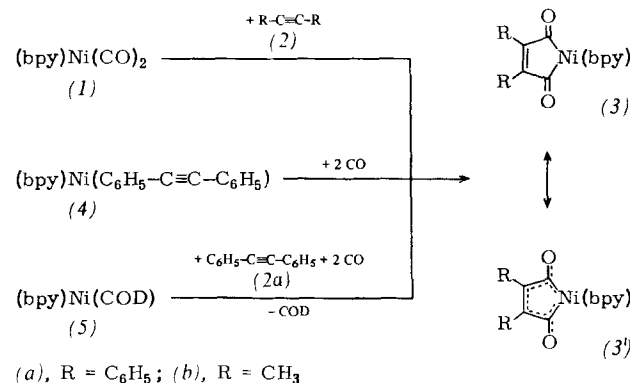
Von Heinz Hoberg und Antonio Herrera^[*]

Alkine und Kohlenmonoxid werden bekanntermaßen durch Komplexierung an Übergangsmetalle derart aktiviert, daß sie unter C—C-Verknüpfung zu offenkettigen oder cyclischen Produkten reagieren^[1]. Bei Anwendung von Ni(CO)₄ als Katalysator wurden ungesättigte Nickelacyclen als Zwischenstufen der Cyclisierung diskutiert^[1b,2], doch unseres Wissens bisher nicht isoliert^[3].

Wir beschreiben hier Synthese und Isolierung der durch α,α'-Bipyridin (bpy) stabilisierten Nickelacyclopenten-Kom-

plexe (3). Aus (bpy)Ni(CO)₂ (1) und Tolan (2a) bzw. 2-Butin (2b) (Molverhältnis 1:1) entstehen in Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C die Nickelacyclopentendione [(3a), R = C₆H₅ bzw. (3b), R = CH₃ (60 bzw. 25% Ausbeute).

(3a) kann auch ohne vorherige Fixierung von CO an Nickel, z. B. aus (bpy)Ni(Tolan) (4) mit CO (40% Ausbeute) oder aus (bpy)Ni(COD) (5) (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit CO und Tolan (2a) (25% Ausbeute) erhalten werden (Schema 1).

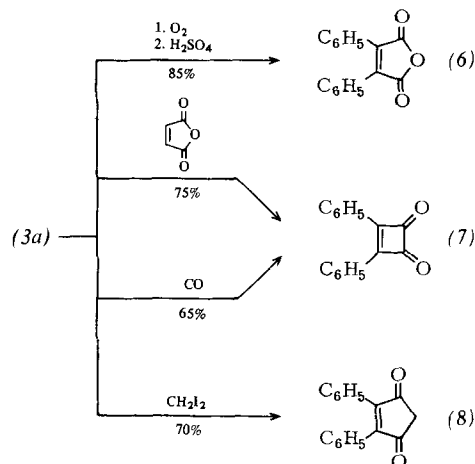


Schema 1. Möglichkeiten zur Synthese von (3).

Die in dunkelroten Blättchen^[4] kristallisierenden Verbindungen (3a) und (3b) sind diamagnetisch und unter Luftausschluß thermisch sehr stabil [(3a), Fp = 234 °C (Zers.); (3b), Fp = 224 °C (Zers.)]. In den gebräuchlichen Solventien wie Toluol, THF oder Diethylether sind sie nur sehr wenig löslich.

Das Massenspektrum von (3a) enthält nur die Fragmentionen *m/e* = 178 ((C₆H₅)₂C₂), 156 (bpy) und 28 (CO)). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt oberhalb 1600 cm⁻¹ (C=O-Bereich) keine charakteristischen Banden. Die langwellige Verschiebung der C=O-Schwingung entspricht einer ausgeprägten Delokalisation zu (3'), welche sich auch in geringer Reaktivität widerspiegelt.

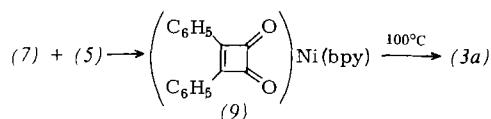
So wird (3a) weder durch Wasser noch durch 2N H₂SO₄ (40 °C, THF, 12 h) hydrolysiert; erst nach Oxidation mit Luftsauerstoff (20 °C, Toluol) führt die Protonolyse zum Anhydrid (6). (3a) reagiert nicht mit Tolan (2a) (110 °C, Toluol, 7 d), dagegen bewirkt Maleinsäureanhydrid schon bei 20 °C in THF nach 2 h eine reduktive Eliminierung zum Cyclobutendion (7), die mit Kohlenmonoxid bei 80 °C und 1 bar erst nach 10 h beendet ist. Mit Diiodmethan entsteht aus (3a) das Cyclopentendion (8) (Schema 2).



Schema 2. Reaktionen von (3a). Die Strukturen der Produkte (6), (7) und (8) wurden spektroskopisch (IR, MS, ¹H- und ¹³C-NMR) ermittelt und mit Daten authentischer Proben [(6) [5], (7) [5], (8) [6]] verglichen.

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. A. Herrera
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Die reduktive Eliminierung des in (3a) vorgebildeten C₄-Ringes zu (7) ist reversibel: Aus dem Cyclobutendion (7) und (bpy)Ni(COD) (5) entsteht in THF (20 °C, 3 h) der Nickel(0)-Komplex (9), der bei 100 °C in Toluol schon in 1 h im Sinne einer oxidativen Addition wiederum (3a) ergibt.



Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 11.0 g (40.8 mmol) (1)^[7] in 150 ml THF werden bei Raumtemperatur 7.42 g (41.7 mmol) Tolan (2a) in 50 ml THF getropft. Die nach 24 h ausgeschiedenen dunkelroten Kristalle werden abfiltriert, mit 30 ml THF gewaschen und getrocknet; Ausbeute 10.9 g (59%) (3a).

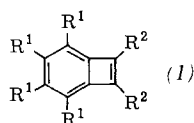
Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 605]

- [1] a) I. Wender, P. Pino: *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*. Vol. 1. Wiley, New York 1968; Vol. 2, 1977; b) P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Vol. 2. Academic Press, New York 1975, Kap. 6: R. Eisenberg, D. E. Hedriksen, *Adv. Catal.* 28, 79 (1979).
 [2] K. Kinugasa, T. Agawa, *Organomet. Chem. Synth.* 1, 427 (1972).
 [3] Zum Nachweis von Nickelacyclopentanen aus Alkenen und Nickel(o)-Verbindungen vgl. P. Binger, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* 162, 195 (1978); R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7417 (1978).
 [4] Die Röntgen-Strukturanalyse des aus (1) und (2b) hergestellten Komplexes (3b) liegt vor (C. Krüger, G. Wolmershäuser, noch unveröffentlicht).
 [5] A. T. Blomquist, E. A. Lalancette, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1387 (1961).
 [6] M. Giaunella, F. Guaffieri, C. Melchiorre, M. Pignini, *Farmaco, Ed. Sci.* 28, 597 (1973).
 [7] E. Zahn, Dissertation, Technische Hochschule München 1959.

Komplexierung eines Benzodicyclobutadiens (Dicyclobutabenzols) mit Fe₂(CO)₉^[**]

Von Thomas Butters, Fumio Toda und Werner Winter^[*]

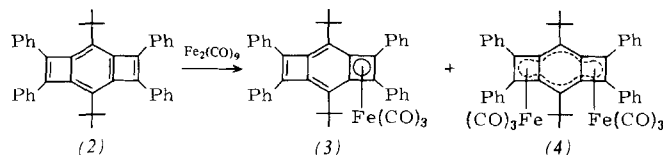
Bis jetzt sind nur wenige Derivate des monobenzoanellierten [4]Annulens (Benzocyclobutadien) in Substanz isoliert worden^[1]. Nach den Ergebnissen von drei Röntgen-Strukturanalysen kann das Molekülgerüst am besten mit der Valenzstrichformel (1) beschrieben werden^[2]. Am Beispiel (1),



R¹ = CH₃, R² = tC₄H₉, hatten wir gezeigt^[3], daß die Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ zur η⁴-Koordination des Vierrings führt, wobei allerdings die äußere Vierringdoppelbindung stärker am Eisen koordiniert wird. Komplexiertes (1) ist demnach ein Kompromiß zwischen einem aromatischen Sechsering und einer aromatischen Cyclobutadien-Fe(CO)₃-Einheit.

Auf dieser Basis haben wir nun untersucht, ob das einzige bekannte Benzodicyclobutadien (2)^[4] ebenfalls Cyclobuta-

dienkomplexe ergibt, oder ob es sich eher als Benzolderivat verhält, dessen anellierte Doppelbindungen eine η²-Koordination eingehen. Erhitzt man äquimolare Mengen (2) und Fe₂(CO)₉ 4 h in Xylol unter Rückfluß (N₂), so erhält man nach dem Aufarbeiten rote Kristalle des 1:1-Komplexes (3) (Ausbeute 85%, Fp = 222–223 °C) und schwarze Kristalle des 1:2-Komplexes (4) (Ausbeute 5%, Fp = 214–216 °C).



Zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse haben wir von (3) und (4) Röntgen-Strukturanalysen^[5] durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß der 1:1-Komplex ziemlich genau mit der Valenzstrichformel (3) beschrieben werden kann: Er ist ein „echter“ Cyclobutadienkomplex mit quadratischem Vierring (C—C = 1.464(3) Å); das Eisenatom befindet sich annähernd über dessen Mitte. Als Folge dieser starken Cyclobutadienkoordination alternieren die übrigen C—C-Bindungen im Ringgerüst zwischen 1.354 und 1.509(3) Å.

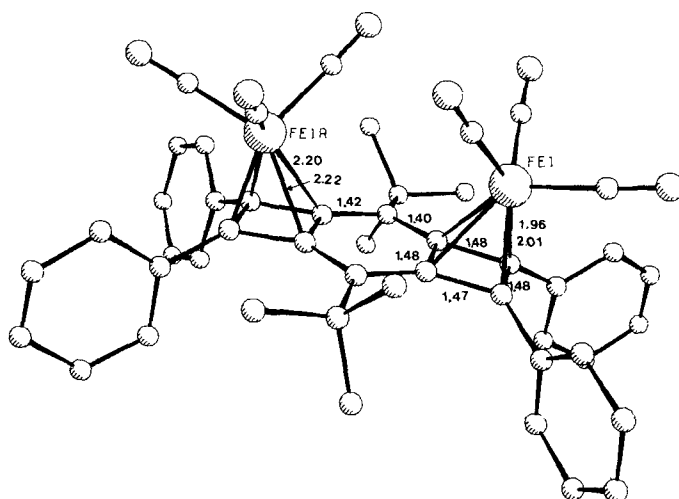


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (4) (mittlere Standardabweichungen der Bindungslängen: 0.013 Å; da sich das Molekül auf einer zweizahligen kristallographischen Achse befindet, hat es exakte C₂-Punktsymmetrie).

Überraschend ist die Struktur des Komplexes (4). Die Eisenatome sind wie im Eisenkomplex von (1) stärker an die „äußeren“ Doppelbindungen koordiniert (Abb. 1). Überraschend ist auch die Anordnung der beiden Fe(CO)₃-Gruppen auf der gleichen Seite des Liganden.

Die Komplexe (3) und (4) zeigen zum einen, daß die Fe(CO)₃-Einheit bevorzugt η⁴-Cyclobutadien-Komplexe bildet, und zum anderen, daß sich (2) (zumindest aus der Sicht des Übergangsmetalls) tatsächlich wie ein Benzo-dicyclobutadien verhält.

Eingegangen am 28. April 1980 [Z 604]

[*] Doz. Dr. W. Winter [*], Dipl.-Chem. Th. Butters
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
 Prof. Dr. F. Toda
 Ehime University, Department of Chemistry
 Faculty of Engineering
 Matsuyama, Japan

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] a) H. Straub, *Angew. Chem.* 86, 412 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 405 (1974); b) Tetrahedron Lett. 1976, 3513; Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1675; c) F. Toda, N. Dan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 30; F. Toda, K. Tanaka, *ibid.* 1976, 1010; K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2010 (1977).
 [2] W. Winter, H. Straub, *Angew. Chem.* 90, 142 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 127 (1978); H. Tsukada, H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Acta Crystallogr. B* 33, 2951 (1977); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 985 (1978).
 [3] H. Straub, G. Döring, W. Winter, *Z. Naturforsch. B* 34, 125 (1978); siehe auch R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 716 (1970).