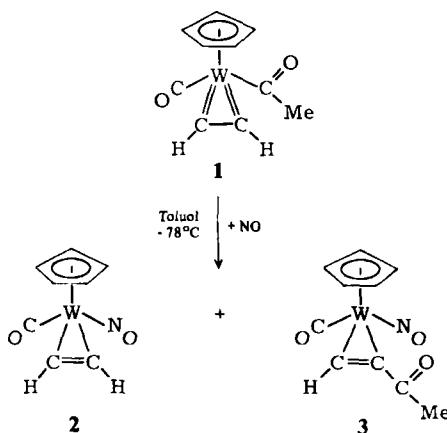


gefunden, daß 1 mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluollösung bei -78°C augenblicklich die beiden monomeren Nitrosyl(alkin)-Komplexe 2 (51%) und 3 (9%) bildet, die sich durch Säulenchromatographie trennen lassen.



[2, IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1985$, $\nu(\text{NO}) = 1605$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1723 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$; MS: m/z 333 (M^+) bezogen auf ^{184}W ; $\text{Fp} = 142\text{--}146^{\circ}\text{C}$. – 3, IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2008$, $\nu(\text{NO}) = 1602$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1700$, $\nu(\text{C=O}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$; MS: m/z 375 (M^+) bezogen auf ^{184}W ; bei Raumtemperatur ölig]. Gegenüber 1 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Acetylenliganden in 2 und 3 zu hohem Feld ($\Delta\delta \approx 4$ bzw. 80 ppm) verschoben, wie es bei einem Übergang von einem Vier- zu einem Zweielektronenliganden zu erwarten ist. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Zunahme der Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{H})$ ($\approx 220 \text{ Hz}$) und $^2J(\text{C},\text{H})$ ($\approx 22 \text{ Hz}$) in 2 und 3 im Vergleich zu 1 oder $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}]^{[2]}$. In Einklang damit ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, während die $\nu(\text{NO})$ -Bande im typischen Bereich terminaler Dreielektronen-Nitrosylliganden auftritt. Bei 2 und 3 werden erstaunlich hohe Barrieren für die Rotation des C_2H_2 -Liganden um die Wolfram-Alkin-Bindungssachse gefunden: Im Gegensatz zum analogen Chromkomplex $[\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}]$ ($\Delta G^+ = 55.9 \text{ kJ/mol}$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}^{[4]}$) ergibt sich für 2 und 3 aus temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen $\Delta G^+ > 90 \text{ kJ/mol}$. Wir nehmen daher für 2 und 3 Metalla-cyclopropen-Grenzstrukturen an, wie sie aus demselben Grund auch für $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{alkin})\text{H}]$ (alkin = substituiertes Acetylen) postuliert werden^[5]. Die Bildung von Metalla-cyclopropenderivaten wird auch durch die Beobachtung von $^2J(\text{W},\text{H})$ -Kopplungen (7.3 und 9.2 bzw. 6.1 Hz) im $^1\text{H-NMR}$ - sowie $^1J(\text{W},\text{C})$ -Kopplungen (51 und 32 bzw. 48 und 15 Hz) und $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen ($\approx 228 \text{ Hz}$) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gestützt, die einen signifikanten Anteil einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung anzeigen. ΔG^+ eignet sich demnach nicht als alleiniges Kriterium, um ein Alkin formal als Zwei- oder Vierelektronenligand zu klassifizieren. Unsere spektroskopischen Befunde werden durch Berechnungen nach der EHMO-Methode glänzend bestätigt^[9]: Für den Acetylenliganden in $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}]$ resultiert eine Rotationsbarriere um die Metall-Alkin-Bindungssachse von 146 kJ/mol. Als Konformation niedrigster

Energie wurde eine Orientierung des Alkinliganden vorhergesagt, bei der die $-\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse und die Metall-CO-Achse nicht mehr in einer Ebene liegen, sondern um 20° verdreht sind^[10]. Als Ursache wird das im Vergleich zu CO bessere π -Acceptorverhalten des NO-Liganden angesehen.

Die hier beschriebene Synthese von 2 und 3 ist auch in präparativer Hinsicht bemerkenswert: Es war bisher nicht gelungen, die Stammverbindung $[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}]$ durch photoinduzierten Austausch eines CO-Liganden in Derivate des Typs $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]$ ($\text{L} = \text{Alken, Alkin}$) umzuwandeln.

Eingegangen am 18. August,
in veränderter Fassung am 5. Oktober 1983 [Z 520]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1364–1370

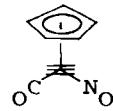
- [2] C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.
- [4] M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 413.
- [5] J. A. Labinger, J. Schwartz, J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4009.
- [9] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
- [10] Im Gegensatz dazu zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}]$, daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse des Alkinliganden und die W-CO-Achse nahezu parallel zueinander sind und in einer Ebene liegen: H. G. Alt, U. Thewalt, unveröffentlicht.

Struktureller Zusammenhang von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Übergang vom Raumnetz zur Schicht

von Werner Urland* und Ulrich Schwanitz-Schüller

In den Hydraten der Lanthanoidtrichloride $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nd} - \text{Lu}$) findet man das komplexe Kation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{6+}$ ^[1]. Bei der Umsetzung von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit wasserhaltigem $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entsteht die neue Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{NdCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[6]. Die Struktur dieser Verbindung (Fig. 1) wird ebenfalls durch das Kation $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{6+}$ bestimmt. Die Anordnung der komplexen Kationen entspricht einem zweidimensionalen Ausschnitt der $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Struktur, wobei Cl^{\ominus} -Ionen und nunmehr auch H_2O -Moleküle die Kationen verbrücken. Diese Schichten werden durch eingebaute $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^{\oplus}$ -Ionen getrennt; die ursprüngliche Struktur von $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde formal zerschnitten. Als Schnittstelle ist das verbrückende Cl^{\ominus} -Ion ($\text{Cl}(2)$ in Fig. 1) anzusehen, das statt einer vorher verzerrt oktaedrischen nun eine bemerkenswert einseitige Koordination aufweist. Das $\text{Cl}(2)$ -Anion befindet sich außerhalb eines verzerrten Tetraeders von Wassermolekülen, seine „freie Seite“ ist der Schicht aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^{\oplus}$ zugewandt.

Der Übergang vom Raumnetz zur Schicht erfordert eine Änderung der Zusammensetzung. Pro $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^{6+}$ -Einheit verdoppelt sich die Zahl der verbrückenden Cl^{\ominus} -Ionen. Außerdem bilden sich Lücken in der Schicht, die durch Wassermoleküle besetzt werden. Diese stabilisieren offenbar das einseitig koordinierte, verbrückende $\text{Cl}(2)$. Die Orientierung der H_2O -Moleküle deutet auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin, darunter auch Wechselwirkungen zu den Cl^{\ominus} -Ionen. Eine solche Vernetzung



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Urland, U. Schwanitz-Schüller
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

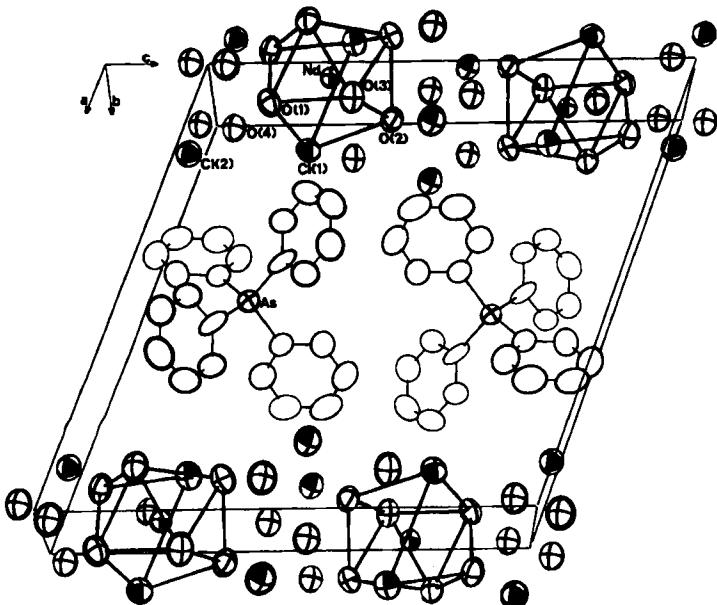


Fig. 1. Struktur von $[(C_6H_5)_4As]NdCl_4 \cdot 8H_2O$ (ORTEP-Zeichnung, thermische Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Monokline Kristalle, $P2/c$, $a = 1576.0(2)$, $b = 664.7(1)$, $c = 1593.2(2)$ pm, $\beta = 110.86(1)$, $Z = 2$, $R = 0.018$, $R_w = 0.021$. Ausgewählte Abstände [pm]: Nd–O(1) 248.6(2), Nd–O(2) 246.3(1), Nd–O(3) 246.3(1), Nd–Cl(1) 279.68(6) [5].

zu Schichten ist hier strukturbestimmend und erzwingt die gleichfalls schichtartige Anordnung der $(C_6H_5)_4As^{+}$ -Ge- genionen. Dies ist ungewöhnlich, da in ähnlich zusam- gesetzten Verbindungen bisher vor allem Stapelung der $(C_6H_5)_4As^{+}$ -Ionen zu Säulen gefunden wurde^[2].

Eingegangen am 19. August,
in veränderter Fassung am 5. Oktober 1983 [Z 521]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1399–1408

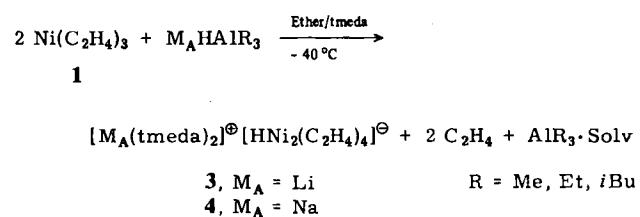
- [1] Gmelin *Handbuch der Anorganischen Chemie C4a*, Springer, Berlin 1982.
 [2] U. Müller, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1075.
 [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50547, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] Nach thermogravimetrischen Untersuchungen gibt die Verbindung im Temperaturbereich von etwa 70–140°C ihr Kristallwasser ab. Die Farbe wechselt dabei von fliederfarben nach taubenblau.

Synthese und Struktur von $[Na(tmeda)]^{\oplus} [HNi_2(C_2H_4)_4]^{\ominus} \bullet \bullet$

Von Klaus Richard Pörschke*, Wolfgang Kleimann,
Günther Wilke, Karl Heinz Claus und Carl Krüger

Tris(ethen)nickel(0) $1^{[2]}$ reagiert mit Alkalimetall-trialkyl(hydrido)aluminaten sowie -gallaten in Diethylether/Tetrahydrofuran(THF)- oder Ether/Amin-Mischungen als Lösungsmittel unterhalb $-70^{\circ}C$ zu den gelben, kristallinen, thermisch labilen Verbindungen $[M_A(n\text{-Donor})_n]^{\oplus} [R_3M' - H - Ni(C_2H_4)_2]^{\ominus}$ 2 ($M_A = Li, Na; M' = Al, Ga; R = Me, Et, iBu$)^[1]. Oberhalb $-70^{\circ}C$ werden unter

Freisetzung der R_3M' -Solvatkomplexe in Ether/ N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin(tmeda) die Alkalimetall- μ -hydrido-tetrakis(ethen)dinickelat(0)-Komplexe 3 und 4 gebildet.



Die Lithiumverbindung 3 wird als ein in Ether schwerlöslicher, gelber Niederschlag erhalten, die Natriumverbindung konnte als gelb-braune Kristalle isoliert werden. Beide Salze wurden durch Elementaranalyse, NMR-Spektren und durch ihr Reaktionsverhalten, 4 auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Den Verbindungen kommt besonderes Interesse zu, da in ihnen die Nickelatome nur an Ethen und ein Hydrid-Ion koordiniert sind^[3].

Die Ionenpaare 3 und 4 sind sowohl im festen als auch gelösten Zustand nur unterhalb $-20^{\circ}C$ beständig. Beim Lösen in THF wird – wie die NMR-Spektren zeigen – aus dem komplexen Kation tmeda freigesetzt. Die Einwirkung von Alkoholen führt unter Hydrierung des Ethens zu Ethan, ohne daß Wasserstoff frei wird. Mit Methylierungsmitteln wie Methyljodid oder Dimethylsulfat läßt sich der Hydridwasserstoff in Form von Methan quantitativ nachweisen.

Das Ethen ist in 3 und 4 relativ fest gebunden. So läßt es sich mit Norbornen nicht verdrängen, und 1H -NMR-spektroskopisch wird kein Austausch mit freiem Ethen beobachtet. Mit Cyclooctatetraen jedoch wird das Ethen quantitativ freigesetzt. 3 reagiert mit CO in Ether bei $-70^{\circ}C$ zum gelben $[Li(tmeda)]^{\oplus} [HNi_2(CO)_4]^{\ominus}$ 5 ; Verbindungen mit dem gleichen komplexen Anion^[1,4] sind einschließlich Kristallstruktur^[4] bekannt. Im Unterschied zu

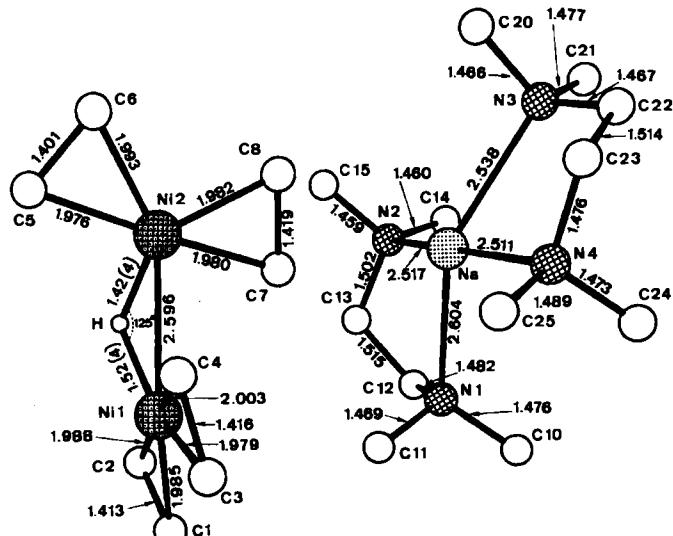


Fig. 1. Struktur des Ionenpaares 4 im Kristall. Raumgruppe $P2/c$, $a = 9.021(2)$, $b = 16.949(6)$, $c = 17.559(2)$ Å, $\beta = 103.43(2)$ °, $Z = 4$. Aus bei 100 K gesammelten Diffraktometerdaten wurden zur Lösung der Struktur 11332 Reflexe (4103 unbeobachtet, 2σ) herangezogen ($R = 0.050$, $R_w = 0.054$). Dieser Datensatz ist Grundlage einer ausführlichen Untersuchung der Elektronendichtevertteilung in 4 in Kombination mit theoretischen Betrachtungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50622, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Kleimann, Prof. Dr. G. Wilke, K. H. Claus, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[**] Zur Lewis-Acidität von Nickel(0). 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1].