

tanspezies erklären, die die ineinander umwandelbaren Partialstrukturen **20A** und **20B** enthält^[9]; der Alkylidentitan-Komplex **21** wäre ebenfalls denkbar.

Eingegangen am 22. Februar,
in veränderter Fassung am 11. April 1985 [Z 1187]

- [1] D. Kost, J. Klein, A. Streitwieser, Jr., G. W. Schriver, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 3922; vgl. P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 449.
[2] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* 26 (1979) 1.
[3] Die geringere *o*-Selektivität der Lithiierung von **2** im Vergleich zu der von [1-D₁]-**2** könnte durch den Isotopeneffekt verursacht oder aber durch Ummetallierung während des Abfangens von **3** mit Benzaldehyd (siehe Schema 3) nur vorgetauscht werden.
[4] Synthese von **11** aus *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dimethanol: H.-J. Gais, *Habilitationsschrift*, Technische Hochschule Darmstadt 1981.
[5] Vgl. Y. Masaki, K. Sakuma, K. Kaji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 434.
[6] P. A. Aristoff, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1954, zit. Lit.
[7] Die Deuterierung von **3** ist ebenfalls von Ummetallierung begleitet: Mit CF₃CO₂D wird [*o*-D_{0,7}/1-D_{1,3}]-**1** und mit DCl/D₂O sogar [*o*-D_{0,4}/1-D_{1,6}]-**1** erhalten.
[8] M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 1; B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31.
[9] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.

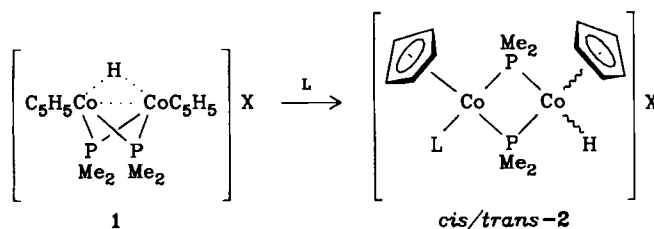
Schrittweise Bildung eines μ -Aminocarbin- und μ -Formimidoyl-Zweikernkomplexes durch Insertion von Methylisocyanid in eine MHM-Brücke**

Von Ralf Zolk und Helmut Werner*

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Kation der Zweikernkomplexe **1** liegt eine geschlossene CoHCo-Dreizentrenbindung vor, die durch Trimethylphosphan oder Trimethylphosphit geöffnet werden kann^[1]. Der Hydridoligand in **1** geht dabei von einer verbrückenden in eine endständige Position in **2** über.

Uns interessierte, ob eine solche Reaktion auch mit CO und CNMe möglich ist und, wenn ja, ob die Komplexe **2** mit L=CO und CNMe unter intramolekularer Reduktion des Kohlenmonoxids bzw. Isocyanids reagieren. Untersuchungen dieser Art sind im Zusammenhang mit Überlegungen zum Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese von aktuellem Interesse^[2].

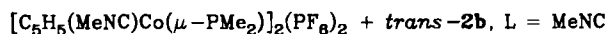
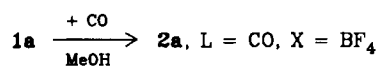


a, X = BF₄; **b**, X = PF₆
L = PMe₃, P(OMe)₃

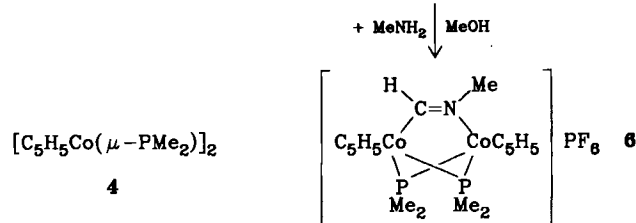
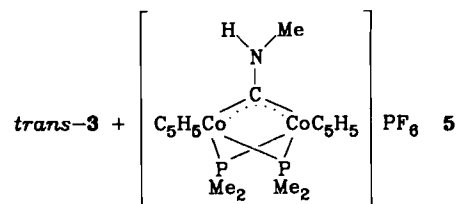
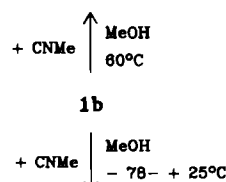
1a reagiert in Methanol bei 40°C mit CO zum zweikernigen Carbonyl(hydrido)-Komplex **2a**, L=CO, der nach Chromatographie an Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe V, Aceton) und Umkristallisation aus Aceton/Ether in 67% Ausbeute isoliert wird^[3]. Die Umsetzung dieses Komplexes

[*] Prof. Dr. H. Werner, R. Zolk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



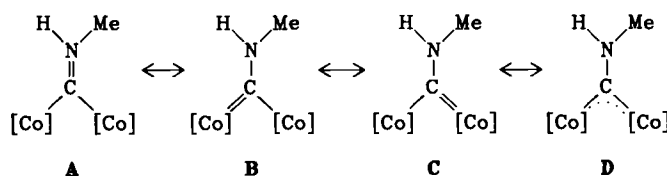
cis/trans-3



bei höherer Temperatur oder bei Bestrahlung führt *nicht* zu einem verbrückenden Formyl-Komplex; statt einer Hydrid-Übertragung findet Zersetzung statt.

Die Reaktion von **1b** mit Methylisocyanid in Methanol ergibt bei Raumtemperatur ein Produktgemisch, in dem neben geringen Mengen des Neutralkomplexes **4**^[1] das PF₆-Salz **3** mit *cis*- und *trans*-Dikationen^[4] sowie die Verbindungen *trans*-**2b**, L=MeNC, und **5** nachweisbar sind. Bei 60°C bildet sich in MeOH neben *cis/trans-3* (7%) als Hauptprodukt der Hydrido(methylisocyanid)-Komplex **2b**, L=MeNC, für den wir aufgrund von Vergleichsdaten^[5] eine *trans*-Anordnung der Cyclopentadienylliganden postulieren^[6]. Eine Umwandlung dieses Komplexes in **5** oder **6** ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht nachweisbar.

Bei Zugabe von Methylisocyanid zu **1b** in Methanol bei -78°C und langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur entsteht in sehr guter Ausbeute die Verbindung **5**, die einen verbrückenden Aminocarbin-Liganden enthält^[7]. Vergleichbare Insertionen eines Isocyanids in die MHM-Brückenbindung eines Fe₃- oder Os₃-Clusters sind bekannt^[8]. Strukturbeweisend sind neben den ¹H-NMR-Daten (Aufspaltung des Signals der NCH₃-Protonen in ein Dublett von Triplets durch Kopplung mit dem benachbarten NH-Proton und den beiden äquivalenten Phosphorkernen) das Auftreten einer NH- und einer CN-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum, wobei die Frequenz der zweiten zwischen der einer C=N- und C-N-Bindung liegt. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse müssen damit neben **A** auch die Grenzformeln **B-D** in Betracht gezogen werden ([Co]=C₅H₅Co(μ-PMe₂)).



In Gegenwart von Methylamin lagert der Aminocarbonyl-Komplex **5** quantitativ in den μ -*N*-Methylformimidoyl-Komplex **6** um^[9]. Wir nehmen an, daß zunächst das NHMe-Proton durch das Amin abstrahiert wird, danach eine Protonierung des C-Atoms der intermediär entstehenden μ -Isocyanid-Verbindung durch das NH_3Me^+ -Ion eintritt und sich nach Öffnung einer Co–C-Bindung und Koordination des N-Atoms am benachbarten Cobalt die Co–CH=NMe–Co-Brücke bildet. *N*-Alkyl- und *N*-Arylformimidoyl-Brücken sind schon mehrfach bei der Insertion von Isocyaniden in MH- bzw. MHM-Bindungen geknüpft worden^[8,10], doch fehlte unseres Wissens bisher ein Beweis dafür, daß dabei Aminocarbonyl-Komplexe als Zwischenstufe auftreten können. Eine thermische Umlagerung von **6** in **5** (oder *trans*-**2b**, $\text{L} = \text{MeNC}$) findet nicht statt. Wir nehmen an, daß *cis*-**2b** eine kurzlebige Zwischenstufe bei der Bildung von **5** aus **1b** und CNMe ist und bei höherer Temperatur *trans*-**2b** als das thermodynamisch stabilere Produkt entsteht.

Den Bau des Kations von **6** zeigt Abb. 1^[11]. Die Schwerpunkte beider Cyclopentadienylringe und die Atome Co1, C1, N und Co2 sind annähernd coplanar und definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene, zu der C2 einen Abstand von 9(2) pm hat. Der Abstand C1–N (126(2) pm) ist etwas kürzer als die C=N-Bindung in protoniertem Methanimin (129 pm)^[12] und mit demjenigen anderer μ -Formimidoyl-Komplexe vergleichbar^[8]. Der Co...Co-Abstand von 319.1(3) pm ist wesentlich größer als der in dem Kation von **1** (251.7 pm)^[11], was gegen das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung spricht.

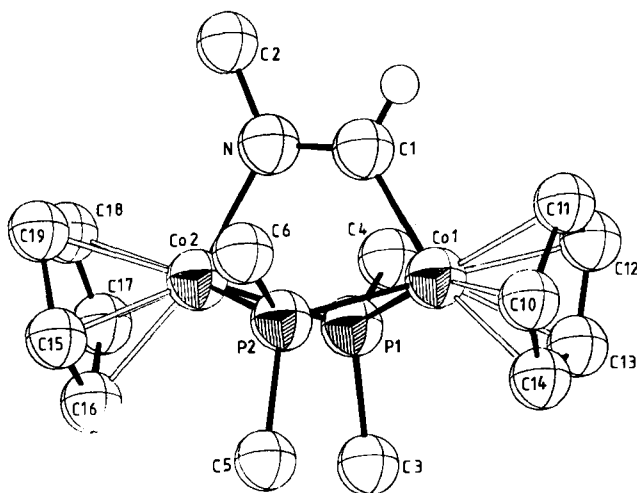


Abb. 1. Struktur des Kations von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co1...Co2 319.1(3), Co1–C1 191.0(14), Co1–P1 216.8(4), Co1–P2 217.2(5), Co2–N 195.8(12), Co2–P1 219.1(5), Co2–P2 217.3(5), C1–N 126(2), C2–N 144(2), Co1–C1–N 123.8(13), Co2–N–C1 116.2(11), Co2–N–C2 126.0(10), C1–N–C2 117.6(14), Co1–P1–Co2 94.1(2), Co1–P2–Co2 94.5(2).

Die Bildung einer Formimidoyl-Brücke bei der Umsetzung von **1b** mit Isocyaniden hängt wahrscheinlich von der Art des Restes ab. Vorläufige Ergebnisse sprechen dafür, daß sich CNPh gegenüber **1b** ähnlich wie CNMe verhält, CN*t*Bu jedoch einen anderen Reaktionsweg bevorzugt.

Eingegangen am 7. März,
in veränderter Fassung am 19. April 1985 [Z 1206]

- [1] a) H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 158; b) H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[2] a) C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.

- [3] **2a**, $\text{L} = \text{CO}$: Braune Kristalle, Zers.-P. (DTA) 142°C; Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 70 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.34 \text{ (s)}$ und 4.94 (s) , $\delta(\text{PCH}_3) = 2.19 \text{ (vt, } N = 12.4 \text{ Hz)}$ und $1.90 \text{ (vt, } N = 14.6 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{CoH}) = -13.45 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 64.0 \text{ Hz)}$; $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton, } -23^\circ\text{C}$): $\delta(\text{PCH}_3) = -22.87 \text{ (s)}$.
[4] Das *cis*/*trans*-Isomerengemisch von **3** und auch das reine *trans*-Isomer sind bereits auf anderem Weg, z.B. ausgehend von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-ONO})]\text{PF}_6$, hergestellt worden [5].
[5] R. Zolk, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.
[6] *trans*-**2b**, $\text{L} = \text{MeNC}$, entsteht beim Rühren (2 h) einer Suspension von 520 mg (1.0 mmol) **1b** und 70 μL (1.2 mmol) CNMe in 20 mL Methanol bei 60°C. Nach Abziehen des Solvens und Abtrennen von **4** (Extraktion mit Pentan) wird der Rückstand in 10 mL Aceton gelöst und an Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe V) mit Aceton chromatographiert. Umkristallisation aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) ergibt braune Kristalle; Ausbeute 285 mg (51%). Zers.-P. (DTA) 260°C; Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 86 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 2202 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.23 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$ und $4.91 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{NCH}_3) = 3.78 \text{ (s)}$, $\delta(\text{PCH}_3) = 2.14 \text{ (vt, } N = 11.5 \text{ Hz)}$ und $1.76 \text{ (vt, } N = 14.8 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{CoH}) = -13.12 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 64.0 \text{ Hz)}$; $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton, } -23^\circ\text{C}$): $\delta(\text{PCH}_3) = -29.34 \text{ (s)}$, $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$.
[7] Zur Herstellung von **5** wird eine Suspension von 205 mg (0.40 mmol) **1b** in 10 mL Methanol bei -78°C mit 25 μL (0.45 mmol) CNMe versetzt und unter Rühren während 4 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Rühren wird aufgearbeitet wie in [6] beschrieben; Ausbeute 165 mg (75%). Orangefarbene Kristalle, Zers.-P. (DTA) 285°C; Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3327$, $\nu(\text{CN}) = 1511 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.02 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.4 \text{ Hz)}$ und $4.88 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{NCH}_3) = 3.61 \text{ (dt, } J(\text{HH}) = 3.6, J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{PCH}_3) = 2.17 \text{ (vt, } N = 11.6 \text{ Hz)}$ und $1.81 \text{ (vt, } N = 12.2 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{NH})$ nicht genau lokalisierbar; $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton, } -63^\circ\text{C}$): $\delta(\text{PCH}_3) = -69.37 \text{ (s)}$, $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$.
[8] a) R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 67; b) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.
[9] Eine Suspension von 200 mg (0.36 mmol) **5** in 2 mL Methanol wird bei -78°C mit 2 mL Methylamin versetzt und langsam (4 h) auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) umkristallisiert; Ausbeute an **6** 192 mg (96%). Rote Kristalle, Zers.-P. (DTA) 330°C; Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1519 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta(\text{HCN}) = 10.94 \text{ (s, br)}$, $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.15 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$ und 5.12 (s, br) , $\delta(\text{NCH}_3) = 3.67 \text{ (d, } J(\text{HH}) = 1.2 \text{ Hz)}$, $\delta(\text{PCH}_3) = 2.19 \text{ (vt, } N = 12.7 \text{ Hz)}$ und $1.73 \text{ (vt, } N = 14.8 \text{ Hz)}$; $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton, } -63^\circ\text{C}$): $\delta(\text{PCH}_3) = 7.38 \text{ (s)}$, $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$.
[10] a) D. W. Prest, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2021; b) H. C. Aspinall, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 838.
[11] Kristalle durch Diffusion von Ether in Lösung von **6** in Aceton. $\text{P}2_12_1$, $Z = 4$; $a = 1368.3(2)$, $b = 1812.4(3)$, $c = 907.5(3) \text{ pm}$, $V = 2250.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.64$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.65 \text{ g/cm}^3$ (Schwebemethode); $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$); 2002 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet; $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.095$ für 1936 Strukturaktoren ($F_0 \geq 3.0\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[12] A. Streitwieser: *Introduction to Organic Chemistry*, McMillan, New York 1976, S. 13.

Hochaktive Ylid-Nickel-Katalysatoren für die Ethen-Polymerisation

Von K. Alexander Ostoja Starzewski* und Josef Witte
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Kennzeichnend für Ylide sind extrem niedrige erste Ionisierungsenergien und stark hochfeldverschobene ^{13}C -NMR-Signale der ylidischen C-Atome; die Ursache dafür ist ein energiereiches besetztes MO, meistens das HOMO, das stark am ylidischen C-Atom lokalisiert ist^[1].

* Dr. K. A. Ostoja Starzewski, Dr. J. Witte
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, D-5090 Leverkusen 1