

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 α -Selektivität der Lithiierung von **2** im Vergleich zu der von $[1\text{-D}_1]\text{-}2$ könnte durch den Isotopeneffekt verursacht oder aber durch Ummetallierung während des Abfangens von **3** mit Benzaldehyd (siehe Schema 3) nur vorgetäuscht 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 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ wird $[\alpha\text{-D}_{0.7}/1\text{-D}_{1.3}]\text{-}1$ und mit $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ sogar $[\alpha\text{-D}_{0.4}/1\text{-D}_{1.6}]\text{-}1$ 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.

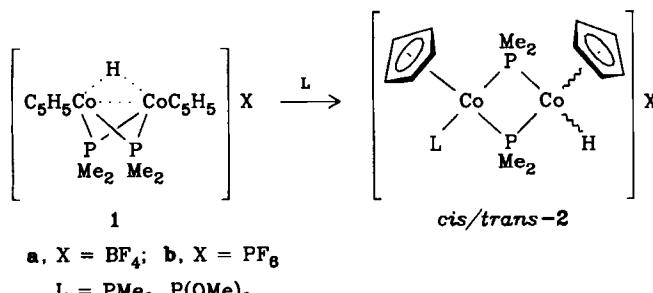
Schrittweise Bildung eines μ -Aminocarbin- und μ -Formimidoyl-Zweikernkomplexes durch Insertion von Methylisocyanid in eine MHM-Brücke**

Von Ralf Zolk und Helmut Werner*

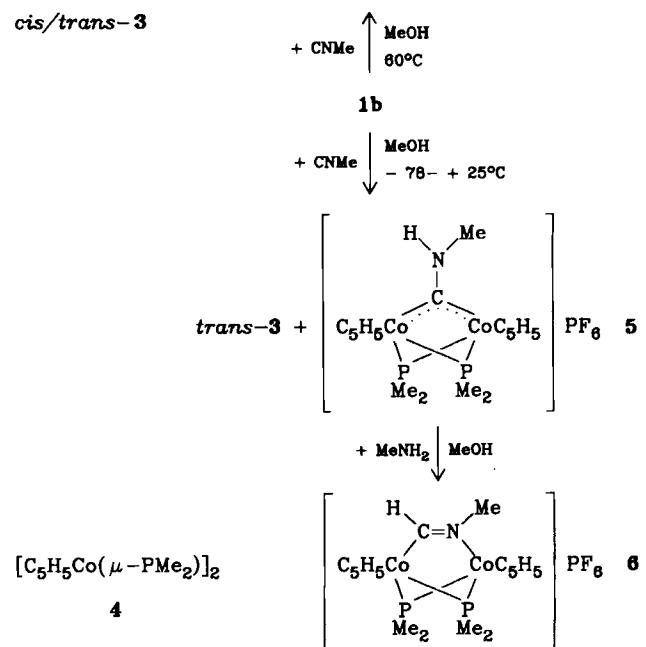
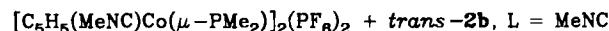
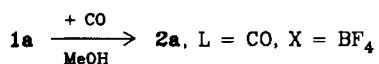
Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

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 $\text{L}=\text{CO}$ 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].



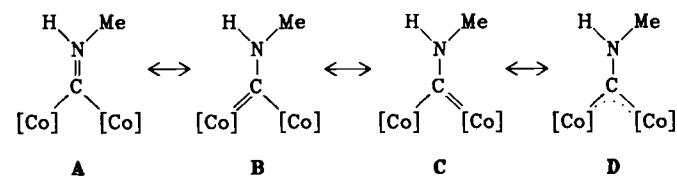
1a reagiert in Methanol bei 40°C mit CO zum zweikernigen Carbonyl(hydrido)-Komplex **2a**, $\text{L}=\text{CO}$, der nach Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe V, Aceton) und Umkristallisation aus Aceton/Ether in 67% Ausbeute isoliert wird^[3]. Die Umsetzung dieses Komplexes



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**^[4] das PF_6^- -Salz **3** mit *cis*- und *trans*-Dikationen^[4] sowie die Verbindungen *trans*-**2b**, $\text{L}=\text{MeNC}$, und **5** nachweisbar sind. Bei 60°C bildet sich in MeOH neben *cis/trans*-**3** (7%) als Hauptprodukt der Hydrido(methylisocyanid)-Komplex **2b**, $\text{L}=\text{MeNC}$, für den wir aufgrund von Vergleichsdaten^[5] eine *trans*-Anordnung der Cyclopentadienyliganden 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 Fe_3 - oder Os_3 -Clusters sind bekannt^[8]. Strukturbeweisend sind neben den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Aufspaltung des Signals der NCH_3 -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 $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}-\text{N}$ -Bindung liegt. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse müssen damit neben **A** auch die Grenzformeln **B-D** in Betracht gezogen werden ($[\text{Co}]=\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)$).



[*] 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.

In Gegenwart von Methylamin lagert der Aminocarbin-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 NH₃Me⁺-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 Aminocarbin-Komplexe als Zwischenstufe auftreten können. Eine thermische Umlagerung von **6** in **5** (oder *trans*-**2b**, L=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 \cdots 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.

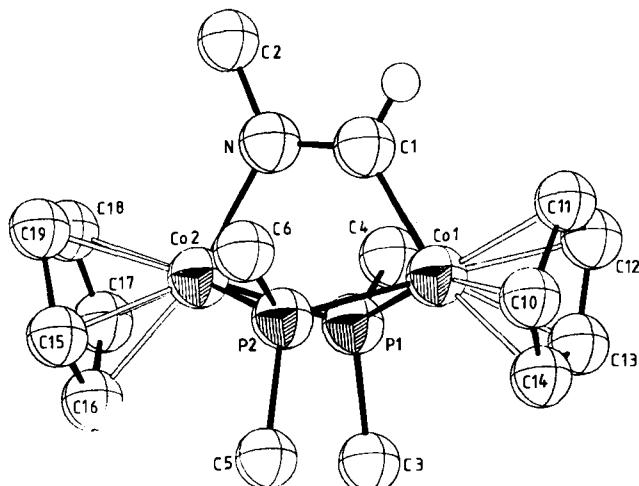


Abb. 1. Struktur des Kations von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Co1 \cdots Co2 319.1(3), Co1-C1 191.0(14), Co1-P1 216.8(4), Co1-P2 217.2(5), Co2-N 195.8(12), Co2-P1 219.1(5), Co2-P2 217.3(5), C1-N 126(2), C2-N 144(2), Co1-C1-N 123.8(13), Co2-N-C1 116.2(11), 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**, L=CO: Braune Kristalle, Zers.-P. (DTA) 142°C; Äquivalenteleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda=70 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CO})=2010 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (CD₃NO₂): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=5.34$ (s) und 4.94 (s), $\delta(\text{PCH}_3)=2.19$ (vt, $N=12.4$ Hz) und 1.90 (vt, $N=14.6$ Hz), $\delta(\text{CoH})=-13.45$ (t, $J(\text{PH})=64.0$ Hz); ³¹P-NMR ([D₆]Aceton, -23°C): $\delta(\text{PCH}_3)=-22.87$ (s).

[4] Das *cis*/*trans*-Isomerengemisch von **3** und auch das reine *trans*-Isomer sind bereits auf anderem Weg, z.B. ausgehend von [(C₅H₅Co)₂(PM₂)₂(μ -ONO)]PF₆, hergestellt worden [5].

[5] R. Zolk, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.

[6] *trans*-**2b**, L=MeNC, entsteht beim Rühren (2 h) einer Suspension von 520 mg (1.0 mmol) **1b** und 70 μ L (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 Al₂O₃ (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; Äquivalenteleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda=86 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CN})=2202 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=5.23$ (t, $J(\text{PH})=0.3$ Hz) und 4.91 (t, $J(\text{PH})=0.3$ Hz), $\delta(\text{NCH}_3)=3.78$ (s), $\delta(\text{PCH}_3)=2.14$ (vt, $N=11.5$ Hz) und 1.76 (vt, $N=14.8$ Hz), $\delta(\text{CoH})=-13.12$ (t, $J(\text{PH})=64.0$ Hz); ³¹P-NMR ([D₆]Aceton, -23°C): $\delta(\text{PCH}_3)=-29.34$ (s), $\delta(\text{PF})=-145.02$ (sept, $J(\text{PF})=708.6$ 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 μ L (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; Äquivalenteleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda=94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{NH})=3327$, $\nu(\text{CN})=1511 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=5.02$ (t, $J(\text{PH})=0.4$ Hz) und 4.88 (t, $J(\text{PH})=0.3$ Hz), $\delta(\text{NCH}_3)=3.61$ (dt, $J(\text{HH})=3.6$, $J(\text{PH})=2.5$ Hz), $\delta(\text{PCH}_3)=2.17$ (vt, $N=11.6$ Hz) und 1.81 (vt, $N=12.2$ Hz), $\delta(\text{NH})$ nicht genau lokalisierbar; ³¹P-NMR ([D₆]Aceton, -63°C): $\delta(\text{PCH}_3)=-69.37$ (s), $\delta(\text{PF})=-145.02$ (sept, $J(\text{PF})=708.6$ 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; Äquivalenteleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda=77 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; IR (KBr): $\nu(\text{CN})=1519 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta(\text{HCN})=10.94$ (s, br), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=5.15$ (t, $J(\text{PH})=0.3$ Hz) und 5.12 (s, br), $\delta(\text{NCH}_3)=3.67$ (d, $J(\text{HH})=1.2$ Hz), $\delta(\text{PCH}_3)=2.19$ (vt, $N=12.7$ Hz) und 1.73 (vt, $N=14.8$ Hz); ³¹P-NMR ([D₆]Aceton, -63°C): $\delta(\text{PCH}_3)=7.38$ (s), $\delta(\text{PF})=-145.02$ (sept, $J(\text{PF})=708.6$ 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. P2₁2₁, $Z=4$; $a=1368.3(2)$, $b=1812.4(3)$, $c=907.5(3)$ pm, $V=2250.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{er}}=1.64$, $\rho_{\text{exp}}=1.65 \text{ g/cm}^3$ (Schwebemethode); $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ (MoK_{α} , $\lambda=71.069$ 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 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.0 \sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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 ¹³C-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^[11].

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