

- [6] a) Neuere Übersicht: T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* 86 (1974) 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 491; b) es ist eine Arbeit über Reaktionen von Kohlensuboxid mit Phosphoniumyliden, darunter **2a**, erschienen. Obwohl die Autoren Triphenylphosphanoxid unter den Produkten identifizieren konnten, fehlt ein Hinweis auf die zugehörige Carbonyl-olefinierungsreaktion. In geringen Mengen konnten 1,3-Cyclobutandion-Derivate sowie bei der Umsetzung von **2a** Diphenylmethan und Benzophenon isoliert und charakterisiert werden: H. F. van Woerden, H. Clairfontain, C. F. van Valkenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 158. Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [7] D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 286.
- [8] H. Staudinger, S. Bereza, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 4461.
- [9] H. Hopff, G. Hegar, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2016.
- [10] L. Birkofer, P. Sommer, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1701.
- [11] In einem 1-L-Einhalsskolben werden unter N_2 -Atmosphäre 23 g (56 mmol) Ylid **2d** in 800 mL wasserfreiem Benzol gelöst und unter Rühren 28 mmol C_3O_2 (Petroletherlösung $c = 0.2\text{--}0.6\text{ M}$) sowie drei Tropfen Triethylamin zugegeben. Nach 6 d wird die dunkelrotbraune Lösung auf drei mit Kieselgel gefüllte Säulen (Länge 35 cm, Innendurchmesser 2.5 cm) aufgeteilt und mit Benzol eluiert. Man erhält insgesamt 1.1 L tiefgelbes Eluat, das dünnsschichtchromatographisch einheitlich ist. Im Ölpumpenvakuum wird nun bei maximal 30°C Badtemperatur Benzol abgezogen und, über einen Tropftrichter, sukzessive durch Petrolether ($K_p = 110\text{--}120^\circ\text{C}$) ersetzt. Dabei beginnen sich gelbe Kristalle des Tetraendiesters abzuscheiden. Man engt auf ca. 50 mL ein und saugt den gebildeten Kristallbrei ab. Zitronengelbe Kristalle (Umkristallisation: pro 100 mg **4d** 1 mL eiskaltes CH_2Cl_2 und 10 mL Petrolether; -20°C), $F_p = 120^\circ\text{C}$ (Zers.). Ausbeute: 4.3 g (46%). - IR (KBr) $\nu = 2040\text{ cm}^{-1}$ (ms, Cumulenbande); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.87$ (s, 6H, $2OCH_3$), 7.30 (m, 6H, *m*-/*p*-Aren-H), 7.70 (m, 4H, *o*-Aren-H); korrekte Elementaranalyse.
- [12] Zu einer vorhydrierten Suspension von Raney-Nickel in 50 mL Essigester werden 300 mg **4d** gegeben und hydriert. Nach 30 min ist die H_2 -Aufnahme beendet (90 mL $H_2 \approx 4$ Äquivalente H_2). Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 250 mg **5** als farbloses Öl [$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.27$ (m, 2H, $-CH_2-$), 1.95 (quint., 4H, $-CH_2-CH$), 3.53 (t, 2H, $\alpha/\alpha'-CH-Ph$), 3.59 (s, 6H, $2OCH_3$), 7.33 (m, 10H, Aren-H)]. Da der Ester **5** nicht kristallisiert, wird er mit 10proz. NaOH in Methanol/Wasser bei Raumtemperatur verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man **6** als farbloses Öl, das beim Stehen partiell kristallisiert. Farblose Kristalle (Benzol/Petrolether), $F_p = 100\text{--}103^\circ\text{C}$ (nicht diastereomerenrein). - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.73\text{--}2.37$ (zwei m, 6H, $(CH_2)_3$), 3.30–3.67 (m, 2H, $\alpha/\alpha'-CH-Ph$), 7.22 (s, 10H, Aren-H), 9.77 (breites s, 2H, CO_2H); korrekte Elementaranalyse. F_p (Lit.) = $147\text{--}149^\circ\text{C}$ (diastereomerenrein, vermutlich *meso*): C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 713.
- [13] Michael-Additionen an Butatrien- und Pentatetraendicarbonsäure-diester: F. W. Nader, C.-D. Wacker, unveröffentlicht.
- [14] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* 97 (1985) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 851.
- [15] F. W. Nader, A. Brecht, S. Kreis, *Chem. Ber.*, im Druck.

Synthese und Struktur von 1,3-Diphenyltriazenido-gold(I), einem tetrameren Molekül mit kurzen Gold-Gold-Abständen**

Von Johannes Beck und Joachim Strähle*

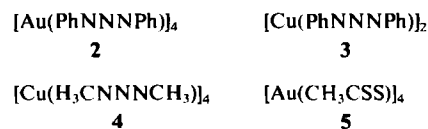
Mehrkernige Komplexe, deren Metallatome d^{10} -Konfiguration aufweisen, finden in jüngster Zeit wegen der Frage nach Metall-Metall-Bindungen zwischen den d^{10} -Zentren Interesse. Hückel-MO-Berechnungen^[1–3] zeigen, daß durch Einbeziehung leerer s- und p-Orbitale eine bindende Wechselwirkung resultiert. Cu^I bildet eine Reihe solcher mehrkerniger Komplexe mit Cu-Cu-Abständen bis 235 pm^[1,4]. Bei einwertigem Gold werden in Komplexen Au-Au-Abstände bis zu 269 pm beobachtet^[3,5,6]. In Clustern, in denen Au^I neben einem anderen Metall vorliegt, treten sogar noch kürzere Abstände auf^[7].

In den meisten Fällen werden kurze Metall-Metall-Abstände durch Brückenliganden begünstigt. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der Cluster **1**^[8], bei dem eine $Pt^0\text{--}Pt^0$ -Bindung von 276 pm ohne verbrückende Liganden gefunden wurde.

$[Pt(rBu)_2P(CH_2)_3P(rBu)_2]_2$ **1**

Brückenliganden können d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zusätzlich stabilisieren, indem sie antibindende Ladungsdichte von den Metallen über ihr π -System aufnehmen^[9]. Wie auch das trimere 1,5-Ditoly-1,4-pentaazadien-3-ido-kupfer(I) mit äußerst kurzen Cu-Cu-Abständen zeigt^[4], sind Polyazenido-liganden dazu offenbar besonders befähigt. Wir haben daher den Komplex 1,3-Diphenyltriazenido-gold(I) **2** hergestellt. Das 1,3-Diphenyltriazenido-ligand in Metallkomplexen entweder als zweizähliger Chelatligand an einem Metallatom oder als Brückenligand für zwei Metallatome. Der kurze Abstand zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen (223 pm) bewirkt dabei kurze Metall-Metall-Abstände.

Die Strukturen mehrerer Komplexe mit zweiwertigen Metallen sind bereits bekannt^[10]. Der Cu^I -Komplex **3** ist dimer mit einem Cu-Cu-Abstand von 245 pm^[11], der entsprechende Komplex von Dimethyltriazenid **4** ist tetramer. Die vier Cu-Atome bilden eine Raute mit einem mittleren Cu-Cu-Abstand von 266 pm^[12].



Au^I kann mit einfach negativ geladenen, zweizähligen Liganden beide Komplextypen bilden. Beispielsweise ist Dipropylthiocarbamato-gold(I) dimer mit einem Au-Au-Abstand von 276 pm^[13], während mit dem Dithioacetatoliganden das Tetramer **5** mit einem rautenförmigen Au_4 -Ring gebildet wird^[9]. Der mittlere Au-Au-Abstand in diesem Komplex ist jedoch mit 301 pm deutlich länger als im Metall (288.4 pm^[14]).

Tetrameres **2** erhielten wir aus AuI und $Na(PhN_3Ph)$ in flüssigem Ammoniak^[15]. Die gelbe, luftstabile Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran (THF)/Hexan in quaderförmigen Kristallen der Zusammensetzung **2**·thf, die sich oberhalb 180°C ohne zu schmelzen zersetzen. Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt, daß **2** auch in $CHCl_3$ tetramer vorliegt. Im IR-Spektrum wird die N–N-Valenzschwingung bei 1380 cm^{-1} gefunden.

Die Strukturbestimmung^[16] (Abb. 1) zeigt, daß vier Goldatome sich an den Ecken eines Rhombus befinden und die vier Liganden als Brücken abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene des Au_4 -Rings angeordnet sind. Der mittlere Gold-Gold-Abstand ist mit 285 pm etwas kürzer als im Metall, eine bindende Wechselwirkung ist daher anzunehmen. Der Au_4 -Ring ist an der Achse $Au1\text{--}Au3$ um 7° gefaltet, so daß beispielsweise $Au2$ aus der Ebene der anderen drei Goldatome um 21 pm herausragt. Die Gold-Stickstoff-Abstände liegen mit 204 pm im Bereich einer Gold-Stickstoff-Einfachbindung. Die Goldatome sind linear koordiniert, die Winkel N–Au–N betragen im Mittel 176° . Die verbrückende N_3 -Einheit und die beiden zugehörigen Goldatome liegen stets in einer Ebene (größte Abweichung zeigt N23 von der Ebene $Au2/Au3/N21/N22/N23$ mit 9 pm). Gegenüberliegende Ebenen bilden jeweils einen Diederwinkel von etwa 22° . Die N–N-Abstände sind nahezu ausgeglichen. Sie liegen zwischen 127.7 und 130.6 pm und entsprechen etwas aufgeweiteten Doppelbindungen, wie sie auch in anderen Triazenidokomplexen^[10–12]

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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

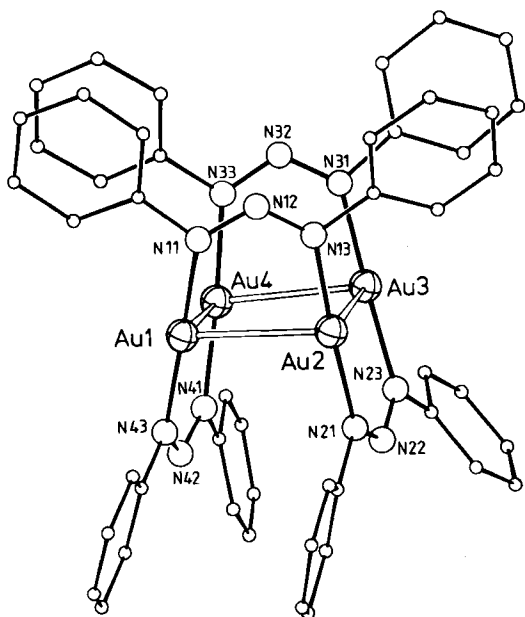


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall von 2 · thf. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Au1-Au2 284.8(1), Au2-Au3 285.6(1), Au3-Au4 285.5(1), Au4-Au1 284.2(1), Au2-Au4 331.9(1), Au-N 201.8(5) bis 206.6(5), N-N 127.7(7) bis 130.6(6); Au2-Au1-Au4 71.38(1), Au1-Au2-Au3 108.51(1), Au2-Au3-Au4 71.07(1), Au1-Au4-Au3 108.72(1), N-Au-N 175.2(2) bis 178.0(2), N-N-N 118.3(6) bis 118.9(5).

und im weitgehend ionischen 1,5-Ditolyl-1,4-pentaazadien-3-ido-thallium(I)^[17] vorliegen.

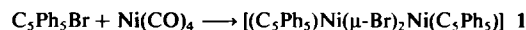
Eingegangen am 4. September,
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1985 [Z 1451]

Einfache Synthese von Pentaphenylnickelocen und anderen Pentaphenylcyclopentadienylnickel- sowie -cobalt-Komplexen**

Von Wolfgang Kläui* und Ludwig Ramacher

Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe sind in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden^[1]. Sie können aus Halogenoübergangsmetall-Komplexen [ML_mX_n] und Alkalimetall-, Grignard- oder Thallium-cyclopentadieniden erhalten werden. Pentaphenylcyclopentadienyl-übergangsmetall-Komplexe sind auf diesem Weg ebenfalls zugänglich, wie einige Beispiele belegen^[2-4]. Die Herstellung von Alkalimetall-pentaphenylcyclopentadieniden ist jedoch nicht unproblematisch. Man beobachtet häufig als Nebenreaktion bei der Umsetzung von Pentaphenylcyclopentadien mit Alkalimetallen die Bildung des bemerkenswert stabilen Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals, dessen Folgeprodukte oft nur schwer abzutrennen sind. Wir haben daher nach einem anderen Zugang zu perphenylierten Cyclopentadienylmetall-Komplexen gesucht.

Ausgehend von der Umsetzung von Pentacarbonylisen mit Brompentaphenylcyclopentadien zu Bromodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)isen^[5] haben wir gefunden, daß die oxidative Addition von Brompentaphenylcyclopentadien ein elegantes Verfahren zur Herstellung von Pentaphenylcyclopentadienyl-nickel- und -cobalt-Komplexen ist. C₅Ph₅Br ist einfacher zu erhalten als C₅Ph₅H und ist bequem in analysenreiner Form in großen Mengen zugänglich^[6]. Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von C₅Ph₅Br und Tetracarbonylnickel in Tetrahydrofuran (THF) entsteht in fast quantitativer Ausbeute Di-μ-bromobis(pentaphenylcyclopentadienylnickel) 1.



Auf gleichem Wege ist die entsprechende Chlorverbindung zugänglich. 1 ist thermisch außerordentlich stabil (keine Zersetzung unterhalb von 200°C) und lediglich in Lösung etwas luftempfindlich. Es ist die zweite halogenverbrückte Cyclopentadienylnickel-Verbindung dieses Typs. Die von Kölle et al. erstmals synthetisierte entsprechende Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung ist nur unterhalb -10°C haltbar^[7]. Der analoge unsubstituierte Cyclopentadienyl-Komplex ist nicht bekannt. Je nach Temperatur beobachtet man neben der dimeren Verbindung 1 den wahrscheinlich als Primärprodukt entstehenden Carbonylkomplex 2 in wechselnden Mengen. 2 kann durch Umsetzung von 1 mit CO bei Raumtemperatur und Normaldruck in THF gewonnen werden^[8]. Das Syntheseverfahren für 2 ist ausgehend von C₅Ph₅Cl^[6] auch für 3 anwendbar^[8]. Es ist bemerkenswert, daß mit 2 und 3 die ersten stabilen Verbindungen des Typs A zugänglich geworden sind. Den Iodo-Komplex 4 konnten wir erstmals durch Halogenid-Austausch aus 2 in Aceton herstellen^[8]. Die Carbonyl-Komplexe 2, 3 und 4 sind wie 1 tiefrote, kristalline Verbindungen, bei Raumtemperatur wochenlang an Luft haltbar, in Lösung aber luftempfindlich. Es sind interessante Edukte für Halbsandwich-Komplexe des Typs B und C^[9]. 1 reagiert mit Thalliumcyclopentadienid in THF zum bisher unbekannten Pentaphenylnickelocen 5^[10]. Die luftempfindliche, olivgrüne Verbindung ist wie

- [1] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2178.
- [2] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [3] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [4] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409.
- [5] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1304.
- [6] P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102; *ibid.* 14 (1981) 159; *ibid.* 16 (1983) 114.
- [7] P. Braunstein, J. Rose, *Gold Bull.* 18 (1985) 17.
- [8] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2063.
- [9] O. Piovesana, P. F. Zanazzi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 561; B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 366.
- [10] M. Corbett, B. F. Hoskins, M. J. McLeod, B. P. O'Day, *Aust. J. Chem.* 28 (1975) 2377.
- [11] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 480.
- [12] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis, E. R. Corey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 445.
- [13] R. Hesse, P. Jennische, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3855.
- [14] L. Pauling: *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [15] Arbeitsvorschrift: 1 g AuI und 0.68 g Na(PhN₂Ph) [18] werden in jeweils 50 mL flüssigem Ammoniak gelöst. Nach Vereinigung der beiden Lösungen läßt man den Ammoniak langsam verdunsten. Der rote Rückstand wird zweimal mit 20 mL Toluol extrahiert. Abziehen des Toluols ergibt 0.3 g (25%) 2, das aus THF/n-Hexan umkristallisiert werden kann.
- [16] 2 · thf: P1, a = 1350.1(5), b = 1600.9(3), c = 1241.6(2) pm, α = 91.69(1), β = 108.93(2), γ = 80.71(2)°, Z = 2, R = 0.026 für 4836 unabhängige Reflexe mit I > 3σ(I) und 622 verfeinerte Parameter (Enraf-Nonius CAD4, MoKα). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51609, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] J. Beck, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986.
- [18] W. Beckh, J. Tafel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27 (1894) 2315.

* Prof. Dr. W. Kläui, Dipl.-Chem. K. Ramacher
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Lueken für die Suszeptibilitätsmessungen sowie Frau S. Paul und Priv.-Doz. Dr. U. Kölle für die Cyclovoltammogramme.