

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.

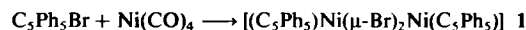
Eingegangen am 4. September,
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1985 [Z 1451]

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.



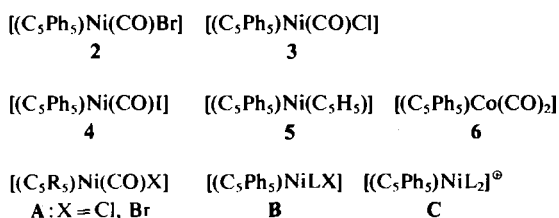
Auf gleichem Wege ist die entsprechende Chlorverbindung zugänglich. 1 ist thermisch außerordentlich stabil (keine Zersetzung unterhalb von 200°C) und lediglich in Lösung etwas luftempfindlich. Es ist die zweite halogenverbrückte Cyclopentadienylnickel-Verbindung dieses Typs. Die von Kölle et al. erstmals 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(PhN₃Ph) [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.

erwartet in Lösung und im festen Zustand paramagnetisch. Das Magnetische Moment (Dichlormethan, Evans-Methode) beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2.9$ B.M. Das Magnetische Moment des Festkörpers wurde bei 25°C zu $\mu_{\text{eff}} = 3.2$ B.M. bestimmt.



Pentaphenylnickelocen **5** läßt sich bei +0.085 V und +0.98 V (SCE) in Dichlormethan reversibel zum Mono- bzw. Dikation oxidieren (Abb. 1). Die Oxidationspotentiale sind wenig gegenüber denen des unsubstituierten Nickelocens (−0.02 V, + ≈ 0.9 V unter gleichen Bedingungen) verschoben. Die deutlich größere Stabilität des Pentaphenylnickelocinium-Dikations im Vergleich zu der von $[Ni(C_5H_5)_2]^{2+}$ ist wahrscheinlich durch den sterisch sehr anspruchsvollen Pentaphenylcyclopentadienylring bedingt. Im Gegensatz dazu sind es elektronische Effekte, die die Stabilität des entsprechenden permethylierten Dikations bewirken^[11].

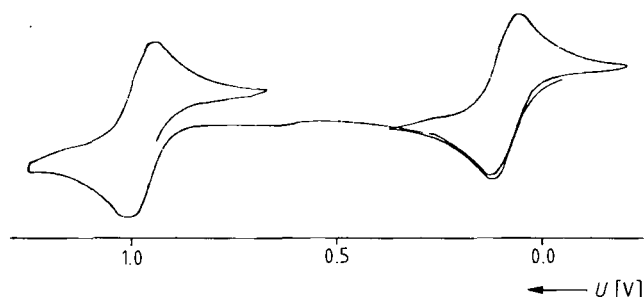


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **5** in $CH_2Cl_2/[Bu_4N]PF_6$; Pt-Elektrode, 100 mVs^{−1}.

Die Reaktion von C_5Ph_5Br mit Octacarbonyldicobalt in THF führt zu einem Produktgemisch, aus dem wir keine Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexe isolieren konnten. Jedoch konnten wir durch Umsetzung von C_5Ph_5Br mit $K[Co(CO)_4]$ in guter Ausbeute Dicarboxylpentaphenylcyclopentadienylcobalt **6** darstellen^[12]. Auch diese Verbindung zeichnet sich im Vergleich zu den entsprechenden C_5H_5 - und C_5Me_5 -Verbindungen durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus. Sie ist z. B. bei 180°C im Hochvakuum sublimierbar, jedoch auch im festen Zustand ziemlich oxidationsempfindlich. Vorläufige Untersuchungen haben gezeigt, daß **6** sich als Edukt für die photochemische Darstellung von Cyclooctadien(pentaphenylcyclopentadienyl)cobalt und wahrscheinlich einer Reihe analoger Bis(olefin)-Komplexe eignet.

Fünf Phenylgruppen scheinen Cyclopentadienyl-Komplexe noch viel stärker zu stabilisieren als fünf Methylgruppen. Wir haben jetzt gefunden, daß die oxidative Addition von Halogenpentaphenylcyclopentadienen auch ein einfaches Syntheseprinzip für C_5Ph_5 -Komplexe von 4d- und 5d-Metallen ist.

Eingegangen am 6. September 1985 [Z 1454]

[1] Siehe zum Beispiel P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 121; P. M. Maitlis, *ibid.* **11** (1978) 301; R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **20** (1976) 155.

- [2] J. Powell, N. I. Dowling, *Organometallics* **2** (1983) 1742.
 [3] R. Zhang, M. Tsutsui, *Youji Huaxue* **1982**, 435; *Chem. Abstr.* **98** (1983) 198374q.
 [4] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.
 [5] S. McVey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4312.
 [6] Wir haben C_5Ph_5Br und C_5Ph_5Cl aus Tetracyclon im 50-g-Maßstab hergestellt (siehe zum Beispiel A. K. Youssef, M. A. Ogliaruso, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2601; W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **101** (1968) 69; K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **445** (1925) 266).
 [7] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 77.
 [8] Arbeitsvorschrift: **1**: 5.0 g (9.5 mmol) C_5Ph_5Br werden in 30 mL wasserfreiem THF mit 1.25 mL (9.6 mmol) $Ni(CO)_4$ versetzt und 24 h gerührt. Der entstandene rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 5.2 g (90%). Das Produkt enthält wenig **2** und ist in dieser Form für weitere Umsetzungen geeignet. – **2**: Durch 1 h Begasen einer Suspension von **1** in THF mit CO bei 25°C erhält man eine dunkelrote, klare Lösung. Das Lösungsmittel wird mit CO abgeblasen, und das rotbraune Produkt wird kurz im Hochvakuum getrocknet. IR (KBr): 2047 cm^{−1} ($\nu(CO)$). – **1**, Cl statt Br: Aus 1.0 g (2.1 mmol) C_5Ph_5Cl und 0.27 mL (2.1 mmol) $Ni(CO)_4$ in 10 mL THF, 50°C, analog zur Herstellung von **1**. Ausbeute 0.99 g (88%), korrekte C,H-Analyse. – **3**: Durch Begasen von **1**, Cl statt Br, mit CO wie für **2** beschrieben. IR (KBr): 2052 cm^{−1} ($\nu(CO)$). – **4**: 200 mg (0.33 mmol) **2** werden in Aceton suspendiert und mit NaI im Überschuß versetzt. Nach 5 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, ungelöstes NaI und NaBr werden abfiltriert, und die Lösung wird eingengt. Ausbeute 180 mg (83%). IR (KBr): 2039 cm^{−1} ($\nu(CO)$). Der massenspektroskopisch kontrollierte Bromid/Iodid-Austausch ist vollständig.
 [9] Komplexe des Typs **B** bilden sich aus **1** mit stöchiometrischen Mengen L, z. B. tertiären Phosphiten, bei Raumtemperatur in Dichlormethan. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether, Ausbeuten ca. 70%. Kationische Komplexe **C** entstehen aus **1** mit L im Überschuß in Gegenwart von TIBF₄ in Dichlormethan. Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule mit Aceton. Ausbeuten ca. 80%.
 [10] Arbeitsvorschrift: **5**: 300 mg (0.26 mmol) **1** werden in 10 mL frisch destilliertem THF suspendiert und mit 140 mg (0.52 mmol) Thalliumcyclopentadienid versetzt. Nach 2 h wird die grüne Lösung filtriert und eingengt. Reinigung durch zweimalige Chromatographie unter Stickstoff an Kieselgel mit THF. Nach Abdestillieren des Laufmittels erhält man 260 mg (88%) **5** als olivgrünes, mikrokristallines Pulver. Korrekte C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV, 160°C) m/z 568 (M^+ , ⁵⁶Ni).
 [11] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **92** (1980) 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 640.
 [12] Arbeitsvorschrift: **6**: Man löst 0.69 g (3.3 mmol) $K[Co(CO)_4]$ in 50 mL THF. Nach Zugabe von 1.72 g (3.3 mmol) C_5Ph_5Br rührt man 3 d bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der rotbraune Rückstand bei +10°C über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Laufmittel: zuerst Hexan, dann Ether-Dichlormethan 1:1. Der Dicarboxyl-Komplex **6** wird als purpurne Lösung eluiert, durch deren Einengen man 1.50 g (81%) **6** als rotbraunes, mikrokristallines Pulver erhält. Das Produkt ist luftempfindlich und kann durch Sublimation bei 180°C im Vakuum gereinigt werden. Korrekte C,H-Analyse. IR (CH_2Cl_2): 2010, 1952 cm^{−1} ($\nu(CO)$). MS (EI, 70 eV, 25°C) m/z 560 (M^+).

Ein stabiles Diozonid eines konjugierten Diens durch Ozonolyse von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien auf Polyethylen

Von Karl Griesbaum* und Willi Volpp

Stabile Diozonide von konjugierten Dienen waren bisher nicht bekannt. Die Diozonide von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Isopren konnten zwar in Pentan erhalten werden, aber sie zersetzen sich beim Versuch, sie zu isolieren, explosionsartig^[1]. Da Ozonide durch Methylsubstituenten stabilisiert werden, wurde auch die Ozonolyse der Titelverbindung **1** in Pentan versucht, jedoch kein Ozonid erhalten^[2]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung,

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum, Dipl.-Chem. W. Volpp
 Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie der Universität
 Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe