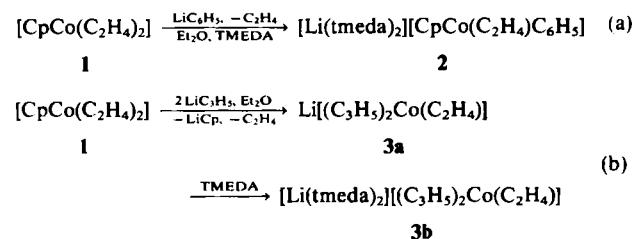


- [1] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; R. Schöllhorn in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1*, Academic Press, New York 1984, S. 249; M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982; F. A. Lévy: *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht 1979.
- [2] R. Schöllhorn, A. Payer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 67.
- [3] T. Kanomata, H. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* 36 (1974) 1322.
- [4] J. C. W. Folmer, F. Jelinek, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 153.
- [5] a) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 261; b) R. J. Bouchar, P. A. Russo, A. Wold, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 685; c) F. K. Lotgering, G. H. A. M. van der Steen, *Solid State Commun.* 9 (1971) 1741.
- [6] J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, *Rev. Chim. Minér.* 21 (1984) 435.
- [7] S. Sinha, D. W. Murphy, *Solid State Ionics* 20 (1986) 81.

Heterometall-Zweikernkomplexe durch Ethenverdrängung mit Grignard- oder Diorganomagnesium-Verbindungen**

Von Klaus Jonas*, Gerd Koepe und Carl Krüger

Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt **1**^[1], Quelle für die synthetisch vielseitig verwendbare CpCo-Einheit^[1-4], reagiert mit Phenyllithium unter Ethenverdrängung zum CpCo-Komplexsalz **2** [Gl. (a)]^[5, 6]. Gegenüber Allyllithium in Diethylether verhält sich **1** hingegen so, wie man es von einem Ethencobalt(I)halogenid erwarten würde: Der Cp-Ligand wird glatt gegen eine Allylgruppe ausgetauscht, und als Produkt erhält man die Lithium-Cobalt-Verbindung **3a**, die als Ethenkomplex mit zwei an Cobalt koordinierten π -Allylgruppen in den *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-Komplex **3b** überführt werden kann [Gl. (b)]^[2, 5, 6].

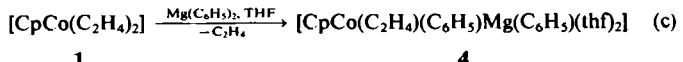


Wir haben nun gefunden, daß die partielle und vollständige Verdrängung der Ethenliganden in **1** auch mit Diorganomagnesium-Verbindungen gelingt [Gl. (c) und (d)] und daß selbst Grignard-Verbindungen dafür noch reaktiv genug sind [Gl. (e) und (f)]. Gemeinsam ist den Umsetzungen nach (c)-(f), daß sie im Unterschied zu der nach (b) unter Erhaltung der Bindungsbeziehung im CpCo-Fragment verlaufen^[7]. Aus **1** und $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Tetrahydrofuran (THF) entsteht **4** [Gl. (c)] und aus **1** und $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ der ethenfreie MgCo-Zweikernkomplex **5** [Gl. (d)], der durch zwei verschiedene Allyl-Liganden gekennzeichnet ist. Der eine ist π -koordiniert und der andere an Magnesium σ -koordiniert (mit dynamischem Verhalten)^[6]. Der Aufbau von Dreikernkomplexen durch Anbindung zweier CpCo-Einheiten an $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ gelingt nicht: Bei Umsetzung von **1** z. B. mit $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 2:1 wird nur ein Äquivalent Ethen freigesetzt.

[*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. G. Koepe, Prof. Dr. C. Krüger [*] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[†] Kristallstrukturanalyse.

[**] Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott danken wir für die NMR-Spektren.



1

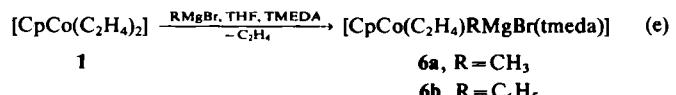
4



1

5

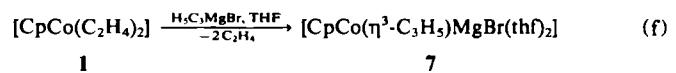
Methyl- oder Phenylmagnesiumbromid reagieren mit **1** bei Raumtemperatur in Diethylether nicht; erst der Zusatz von THF oder die Verwendung von THF als Lösungsmittel machen die Grignard-Verbindungen so reaktiv, daß Ethen freigesetzt wird und nach Zugabe von TMEDA die Ethen-Komplexe **6** entstehen [Gl. (e)]. Allylmagnesiumbromid und **1** ergeben in THF den ethenfreien Zweikernkomplex **7** [Gl. (f)].



1

6a, R = CH_3

6b, R = C_6H_5



1

7

Die Zusammensetzung der neuen CoMg-Komplexe ist durch Elementaranalysen gesichert, für **6b** und **7** sowie für **2**, **3b** und **5** liegen NMR-Daten vor^[6]. Charakteristisch für den Komplex **6b** ist die deutliche Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale des Ethenliganden im Vergleich zum Ethenignal von **1**^[1]. Um Genaueres über Struktur und Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurden Kristallstrukturanalysen von **6b** und **7** durchgeführt.

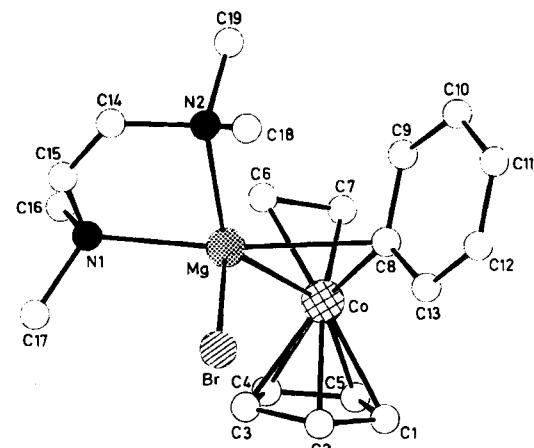


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall [8, 15].

Neuartig am Zweikernkomplex **6b** ist – abgesehen von seiner Darstellung durch Umsetzung einer halogenfreien Übergangsmetallverbindung mit einer Grignard-Verbindung unter Freisetzung von Ethen^[9] –, daß er eine TMEDA-modifizierte, komplett Grignard-Verbindung in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetallatoms enthält (Abb. 1). Das zentrale Cobaltatom in **6b** ist annähernd pseudo-tetraedrisch koordiniert: Ethen und der Cp-Ring beanspruchen je eine Koordinationsstelle, die beiden anderen sind von Magnesium und der carbanionischen Phenylgruppe besetzt. Die Phenylgruppe ist über eine σ -Bindung an das Cobaltatom gebunden; ihre Ringebene ist so ausgerichtet, daß zusätzlich zur Co–Mg-Bindung (2.565(3) Å)^[10] eine Ionenpaarwechselwirkung^[11] mit dem Magnesiumatom möglich ist (Mg–C8 2.572(9) Å). Das Vor-

liegen einer Co-Mg-Bindung ist in Einklang damit, daß cobalthaltige 18e-Halbsandwich-Komplexe wie $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ und $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2]$ über basische Metallzentren verfügen und mit Metallhalogeniden, z.B. HgCl_2 , ZnCl_2 , zu 1:1-Addukten wie $[\text{CpCo}(\text{CO})_2\text{HgCl}_2]$ und $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2\text{HgCl}_2]$ mit Metall-Metall-Bindungen reagieren^[12]. **6b** kann also als Zweikernkomplex aufgefaßt werden, der durch Verknüpfung des einfach negativ geladenen 18e-Anions $[\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}]^\ominus$ mit dem elektrophilen (tmeda) BrMg^\oplus -Ion entsteht (Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt mit Co \rightarrow Mg-Bindung).

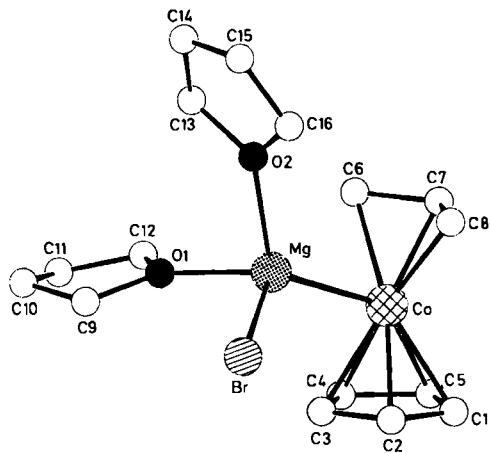
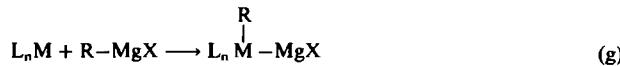


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall [13, 15].

Deutlich länger als der Mg-C_{Phenyl}-Abstand in **6b** sind in 7 (Abb. 2) die (unterschiedlichen) Abstände des Mg-Atoms zu den endständigen C-Atomen der Allylgruppe (Mg-C6 2.89(2) Å, Mg-C8 3.06(1) Å). In 7 besteht also zwischen der von der Grignard-Verbindung eingebrachten Allylgruppe und dem Mg-Atom keine Bindungsbeziehung mehr; die C_3H_5 -Gruppe ist lediglich an das Co-Atom η^3 -koordiniert. Als Folge ist der Abstand zwischen dem tetrakoordinierten Mg- und dem Co-Atom verkürzt (2.480(4) Å).



Für die zu stabilen Heterometall-Zweikernkomplexen mit RMgX-Einheiten führende Einschiebung von Ligandübergangsmetall-Fragmenten L_nM in die Mg-C-Bindung von Grignard-Verbindungen [Gl. (g)] gibt es keinen Präzedenzfall. Die von Green et al. beschriebenen Reaktionen von RMgX mit $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ oder $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ ^[14] führen zu den cyclischen Sechskernkomplexen $[(\text{Cp}_2\text{M})\text{HMgR}(\mu\text{-Br}_2)\text{Mg}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$), die zwar ebenfalls Magnesium-Übergangsmetall-Bindungen (Mg-Mo bzw. Mg-W) enthalten, in denen jedoch die Reste R an Magnesium und nicht wie in **6b** und 7 an das Übergangsmetall gebunden sind.

Eingegangen am 15. Mai,
ergänzte Fassung am 2. Juli 1986 [Z 1777]

- [1] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [2] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [3] R. Benn, K. Cibura, P. Hoffmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* 4 (1985) 2214.
- [4] Neuere Literatur: W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943; R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 266; B.

Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394; S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 98 (1986) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.

- [5] G. Koepf, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1980.
- [6] NMR-Daten: 2: ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = 82.9$ (Cp), 25.1 (Ethen), 55.7, 44.8 (tmeda 1), 58.3, 46.1 (tmeda 2), 141.4, 126.3, 119.6 (Phenyl). - 3b: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $+35^\circ\text{C}$): $\delta = 2.26$ (Ethen), 3.5 (br. s, *meso*-Allyl), 1.25 (d, $^3J = 6.5$ Hz; *syn*-Allyl), -0.45 (d, $^3J = 9.5$ Hz; *anti*-Allyl). - 5: ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -115°C): $\delta = 4.47$ (s, 5 H; Cp), 4.67 (dd, $^3J_{\text{syn}} = 4$ Hz, $^3J_{\text{anti}} = 7$ Hz, 1 H; *meso*), 0.81 (d, syn, 2 H); -1.27 (d, *anti*, 2 H); π -Allylgruppe. $\delta = 0.86$ (d, $^3J = 9$ Hz, 2 H; H_o), 6.22 (m, $^3J_{\text{cis}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 16$ Hz, 1 H; H_o), 3.6, 3.97 (H_o, 2 H); dynamische σ -Allylgruppe, Äquilibrierung von H_o und H_o mit $\Delta G^\ddagger_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}} = 8.2$ kcal/mol. - 6b: ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $+40^\circ\text{C}$): $\delta = 85.0$ (d; Cp), 33.0 (t; Ethen), 18.1 (t; tmeda), 58.7 (t; tmeda), 46.5 (q; tmeda), 144.9, 125.9, 121.6 (Phenyl). - 7: ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $+40^\circ\text{C}$): $\delta = 4.74$ (s, 5 H; Cp), 5.39 (m, 1 H; *meso*-Allyl), 1.40 (2 H; *syn*-Allyl), -0.72 (d, $^3J = 8$ Hz, 2 H; *anti*-Allyl), 3.61, 1.24 (br. s; THF).

- [7] *Arbeitsvorschrift* für 4 und 5: 1 wird in THF bei -78°C mit $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (1 : $\text{MgR}_2 = 1 : 1$) versetzt; die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wieder abgekühlt. 4 kristallisiert bei -30°C , 5 bei -78°C aus. - 6 und 7: Die Umsetzung von 1 in THF mit einer äquimolaren Menge RMgBr in Et_2O ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5) bzw. mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ in THF bei -78°C führt nach Erwärmen auf $+20^\circ\text{C}$ jeweils zu einer Reaktionslösung, aus der bei -30°C nach Zusatz von TMEDA 6 bzw. nach Einengen und Zugabe von Et_2O 7 auskristallisiert. - Alle Cobalt-Magnesium-Komplexe werden bei 0°C mit Et_2O gewaschen und im Öl pumpenvakuum bei 0°C getrocknet.
- [8] *Kristallstrukturanalyse* von 6b: Kristallgröße: 0.36, 0.36, 0.36 mm; Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.022(2)$, $b = 12.142(2)$, $c = 17.562(3)$ Å, $\beta = 101.26(1)^\circ$; $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 27.368$ cm $^{-1}$, ($\lambda = 0.71069$ Å), 5072 Reflexe gemessen ($\pm h, +k, +l$), 1915 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 225 verfeinerte Parameter, $R = 0.0582$, $R_w = 0.0519$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), max. Restelektronendichte 0.48 eÅ $^{-3}$, empirische Absorptionskorrektur, max: 1.242, min: 0.655; siehe auch [15].

- [9] Im Unterschied dazu gehört die Umsetzung halogenhaltiger Übergangsmetallverbindungen mit Grignard-Verbindungen zu den klassischen Methoden, mit denen sich der Austausch von Halogenatomen an Übergangsmetallatomen gegen organische Reste erreichen läßt. Weil dabei MgX_2 -Salze entstehen, führen diese metathetischen Reaktionen zu magnesiumfreien Organoübergangsmetallverbindungen und nicht zu solchen, die wie 6b alle Teile einer Grignard-Verbindung enthalten.
- [10] Der Mg-Fe-Abstand in $[\text{CpFe}(\text{diphos})\text{MgBr}(\text{thf})_2]$ · THF (diphos = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) beträgt 2.593(7) Å: H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 44.
- [11] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [12] H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 927, zit. Lit.
- [13] *Kristallstrukturanalyse* von 7: Kristallgröße: 0.40, 0.11, 0.54 mm; Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.552(1)$, $b = 11.003(2)$, $c = 11.805(2)$ Å, $\alpha = 80.20(1)$, $\beta = 82.26(1)$, $\gamma = 76.46(1)^\circ$, $V = 935.18$ Å 3 ; $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 30.65$ cm $^{-1}$ ($\lambda = 0.71069$ Å), 4201 Reflexe gemessen ($\pm h, +k, +l$), 1919 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 190 verfeinerte Parameter, $R = 0.0797$, $R_w = 0.106$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), max. Restelektronendichte 1.15 eÅ $^{-3}$, analytische Absorptionskorrektur, max: 0.775, min: 0.536; siehe auch [15].
- [14] M. L. H. Green, N.-T. Luong-thi, G. A. Moser, J. Packer, F. Pettit, D. M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1988.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51933, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erste Zweikernkomplexe mit vierfacher Alkylverbrückung

Von Klaus Jonas*, Wolfgang Rüsseler, Carl Krüger und Eleonore Raabe

Die Metallatomverknüpfung über Alkyl- oder Arylbrücken im Sinne von Mehrzentrenbindungen ist ein grundle-

[*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. W. Rüsseler, Prof. Dr. C. Krüger [†], Dr. E. Raabe [‡]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[†] Kristallstrukturanalyse