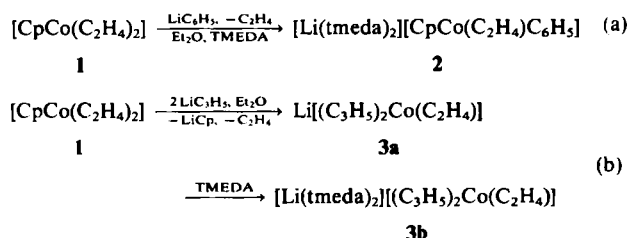


- [1] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; R. Schöllhorn in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds, Vol. 1*, Academic Press, New York 1984, S. 249; M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, 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. Jellinek, *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].

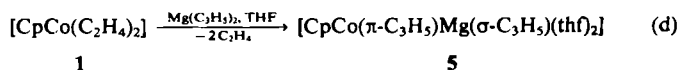
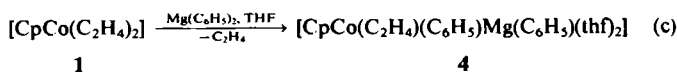


Wir haben nun gefunden, daß die partielle und vollständige Verdrängung der Ethenliganden in **1** auch mit Diorganomagnesium-Verbindungen gelingt [Gl. (c) und (d)] und daß selbst Grignard-Verbindungen dafür noch reaktiv genug sind [Gl. (e) und (f)]. Gemeinsam ist den Umsetzungen nach (c)–(f), daß sie 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.

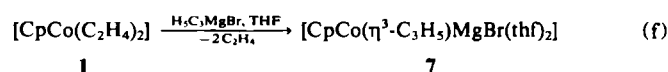
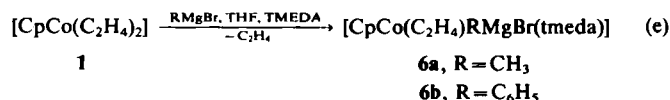
[*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. G. Koepe, Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Kristallstrukturanalyse.

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



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)].



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 ¹³C-NMR-Signale des Ethenliganden im Vergleich zum Ethensignal von **1**^[1]. Um Genaueres über Struktur und Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurden Kristallstrukturanalysen von **6b** und **7** durchgeführt.

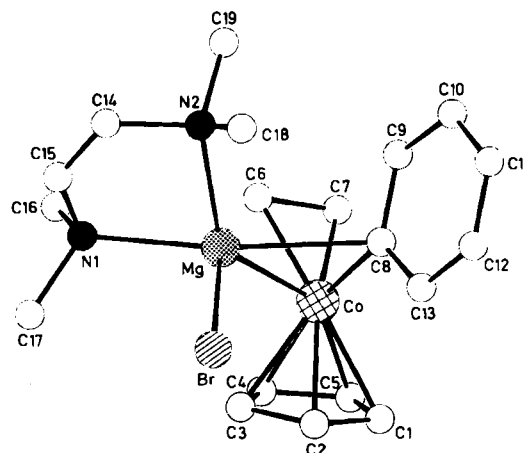


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall [8, 15].

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, komplette Grignard-Verbindung in der Koordinationssphäre 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 [CpCo(CO)₂] und [CpCo(PMe₃)₂] über basische Metallzentren verfügen und mit Metallhalogeniden, z.B. HgCl₂, ZnCl₂, zu 1:1-Addukten wie [CpCo(CO)₂HgCl₂] und [CpCo(PMe₃)₂HgCl₂] mit Metall-Metall-Bindungen reagieren^[12]. **6b** kann also als Zweikernkomplex aufgefaßt werden, der durch Verknüpfung des einfach negativ geladenen 18e-Anions [Cp(C₂H₄)(C₆H₅)Co][−] mit dem elektrophilen (tmeda)BrMg⁺-Ion entsteht (Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt mit Co→Mg-Bindung).

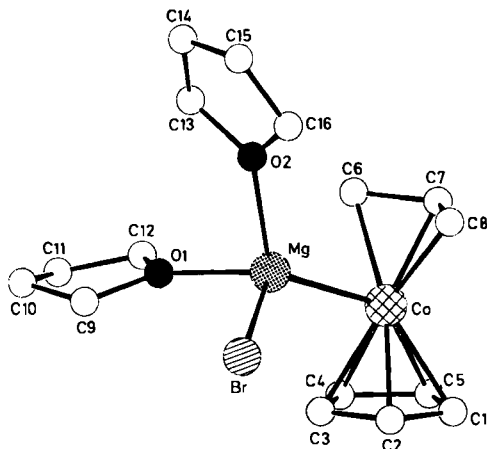
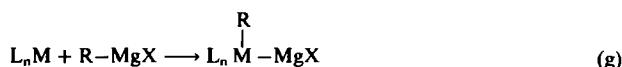


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall [13, 15].

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 C₃H₅-Gruppe ist lediglich an das Co-Atom η³-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 RM-MgX-Einheiten führende Einschlebung 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 [Cp₂MoH₂] oder [Cp₂WH₂]^[14] führen zu den cyclischen Sechskernkomplexen [(Cp₂MHMgR(μ-Br₂)Mg(Et₂O)₂)] (M = 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. Koepe, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1980.
- [6] NMR-Daten: **2**: ¹³C-NMR (25.2 MHz, [D₈]Toluol, −30°C): δ = 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, [D₈]THF, +35°C): δ = 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, [D₈]THF, −115°C): δ = 4.47 (s, 5 H; Cp), 4.67 (dd, ³J_{syn} = 4 Hz, ³J_{anti} = 7 Hz, 1 H; *meso*), 0.81 (d, *syn*, 2 H); −1.27 (d, *anti*, 2 H); π-Allylgruppe. δ = 0.86 (d, ³J = 9 Hz, 2 H; H_a), 6.22 (m, ³J_{cis} = 10 Hz, ³J_{trans} = 16 Hz, 1 H; H_b), 3.6, 3.97 (H_c, 2 H); dynamische σ-Allylgruppe, Äquilibrierung von H_a und H_b mit ΔG[‡]_{85°C} = 8.2 kcal/mol. – **6b**: ¹³C-NMR (25.2 MHz, [D₈]THF, +40°C): δ = 85.0 (d; Cp), 33.0 (t; Ethen), 18.1 (t; Ethen), 58.7 (t; tmeda), 46.5 (q; tmeda), 144.9, 125.9, 121.6 (Phenyl). – **7**: ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]Toluol, +40°C): δ = 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 Mg(C₆H₅)₂ bzw. Mg(C₃H₅)₂ (1 : MgR₂ = 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 Et₂O (R = CH₃, C₆H₅) bzw. mit C₃H₅MgBr in THF bei −78°C führt nach Erwärmen auf +20°C jeweils zu einer Reaktionslösung, aus der bei −30°C nach Zusatz von TMEDA **6** bzw. nach Einengen und Zugabe von Et₂O **7** auskristallisiert. – Alle Cobalt-Magnesium-Komplexe werden bei 0°C mit Et₂O gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 0°C getrocknet.
- [8] *Kristallstrukturanalyse* von **6b**: Kristallgröße: 0.36, 0.36, 0.36 mm; Raumgruppe P2₁/n, a = 10.022(2), b = 12.142(2), c = 17.562(3) Å, β = 101.26(1)°; Z = 4, μ(MoKα) = 27.368 cm^{−1}, (λ = 0.71069 Å), 5072 Reflexe gemessen (±h, +k, +l), 1915 beobachtet (I > 2σ(I)), 225 verfeinerte Parameter, R = 0.0582, R_w = 0.0519 (w = 1/σ²(F_o)), 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 MgX₂-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 [CpFe(diphos)MgBr(thf)]·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 P1̄, a = 7.552(1), b = 11.003(2), c = 11.805(2) Å, α = 80.20(1), β = 82.26(1), γ = 76.46(1)°, V = 935.18 Å³; Z = 2, μ(MoKα) = 30.65 cm^{−1} (λ = 0.71069 Å), 4201 Reflexe gemessen (±h, +k, +l), 1919 beobachtet (I > 2σ(I)), 190 verfeinerte Parameter, R = 0.0797, R_w = 0.106 (w = 1/σ²(F_o)), 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