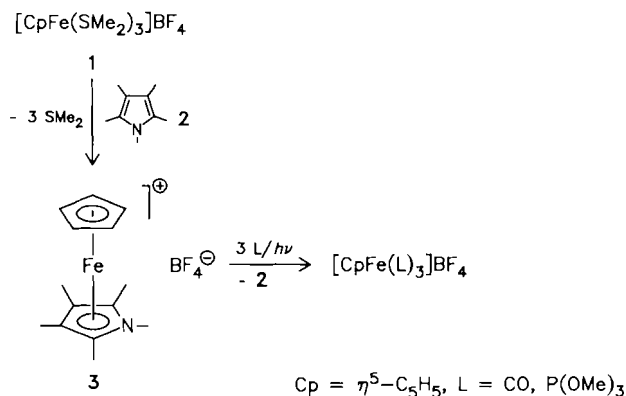


- [3] P. D. Boyle, B. J. Johnson, B. D. Alexander, J. A. Casalnuovo, P. R. Gannon, S. M. Johnson, E. A. Larka, A. M. Muetting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1346.
- [4] B. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 176.
- [5] **Arbeitsvorschrift:** Durch Hinzufügen eines Äquivalents  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  zu einer Lösung von zwei Äquivalenten **1** in Diethylether, erhält man farbloses, luftstabil, leicht lichtempfindliches **4**, von dem befriedigende Elementaranalysenwerte erhalten wurden. IR (Nujol):  $\nu(\text{Pt-H-Ag}) = 1680$  (br.) und  $1725$  (br.)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = -7.97$  ( $^1J(\text{Pt, H}) = 570$ ,  $^1J(^{107}\text{Ag, H}) = 115$ ,  $^1J(^{109}\text{Ag, H}) = 134$  Hz).  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.43 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = 11.4$  ( $^1J(\text{Pt, P}) = 2290$ ,  $^1J(^{107,109}\text{Ag, P}) = 4.2$  Hz).  $^{195}\text{Pt-NMR}$  (53.75 MHz,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ext.,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = -4851$  ( $J(\text{Pt, }^{107}\text{Ag}) = 475$ ,  $J(\text{Pt, }^{109}\text{Ag}) = 540$  Hz).
- [6] M. K. Wölfer, *Dissertation Nr. 8151*, ETH Zürich 1986.
- [7] **4:** Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.853(3)$ ,  $b = 14.214(2)$ ,  $c = 15.611(3)$  Å,  $\alpha = 94.64(2)$ ,  $\beta = 90.48(2)$ ,  $\gamma = 110.39(2)^\circ$ ,  $V = 2869.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit einem CAD4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ) bis zu  $2\theta \leq 45^\circ$  gesammelt. Es wurde mit  $\omega/2\theta$ -Abtastung und unterschiedlicher Abtastgeschwindigkeit gearbeitet, um eine konstante statistische Genauigkeit der gemessenen Intensitäten sicherzustellen. 7090 Reflexe (korrigiert für Absorption und Zerfall) wurden gesammelt. 5235 von diesen wurden zur Lösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und Verfeinerung der Struktur benutzt ( $F_0 \geq 2.5 \sigma(F_0)$ ). Hierzu wurden für die Pt-, P- und F-Atome des Kations sowie für die Atome des Anions anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. In diesem Stadium der Strukturbestimmung wies ein Fourier-Differenzen-Diagramm zwei Maxima auf, die den verbrückenden Hydrido-Liganden zugeordnet und zufriedenstellend verfeinert wurden. Als letzter Wert für  $R$  ergibt sich 0.049 (beob. Refl.). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) J. K. Burdett, M. R. Pourian, *Organometallics* 6 (1987) 1684; b) J. K. Burdett, J. R. Phillips, M. R. Pourian, M. Poliakoff, J. J. Turner, R. Upmaceis, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3054.

## Stabile Sandwich-Komplexe mit Pentamethylpyrrol-Liganden\*\*

Von Norbert Kuhn\*, Eva-Maria Horn, Edgar Zauder, Dieter Bläser und Roland Boese

Von Pyrrol sind nur wenige Übergangsmetall-Komplexe bekannt<sup>[1]</sup>, und aufgrund der wenig stabilen Pyrrol-Metall-Bindung konnte nur  $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{NMe})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  hinreichend charakterisiert werden<sup>[1c,d]</sup>. Der zur Stabilisierung von Cyclopentadienylmetall-Komplexen bewährte Austausch der Wasserstoffatome gegen Methylgruppen<sup>[2]</sup> zeigt auch im Falle der Pyrrol-Koordinierung die erhoffte Wirkung. Der durch Umsetzung des Sulfan-Komplexes **1**<sup>[3]</sup> mit Penta-



[\*] Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. E.-M. Horn, Dipl.-Chem. E. Zauder, Fachbereich 6 (Chemie) der Universität Gesamthochschule Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg I  
Dipl.-Ing. D. Bläser, Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule Universitätsstraße 5 7, D-4300 Essen I

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori, Duisburg, für Unterstützung.

methylpyrrol **2**<sup>[4]</sup> zugängliche Komplex **3**<sup>[5]</sup> ist im Gegensatz zum nicht näher charakterisierten analogen Komplex des *N*-Methylpyrrols<sup>[1a,b]</sup> in Lösung wie im festen Zustand bis 80 °C stabil.

Die Struktur des Kations von **3** im Kristall (Abb. 1) zeigt seinen Metallocen-Charakter<sup>[6]</sup>; der Winkel zwischen den „mittleren“ Ebenen der Ringliganden beträgt 3.4°. Der Pyrrolring ist um die Achse C1-N3 gefaltet (Faltungswinkel 12.3°), der Cyclopentadienylring um die Achse C13-C15 (Faltungswinkel 14.5°). Hierbei ist C2 zum Eisenatom hin und das diesem diagonal gegenüberliegende C14 vom Eisenatom weg orientiert. Das Lot vom Koordinationszentrum auf die mittlere Ebene des Pyrrolrings bildet mit der Verbindungslinie zwischen dem Eisenatom und dem geometrischen Mittelpunkt des Pyrrolrings einen Winkel von nur 1.1°, d. h. es wird keine signifikante Ligand-Verschiebung beobachtet. Die an das Stickstoffatom gebundene Methylgruppe ist um 0.31 Å aus der Ringebene in die dem Koordinationszentrum entgegengesetzte Richtung herausgehoben. Der Abstand zwischen den Zentren der Ringliganden und dem Zentralmetall liegt mit 1.65 (Fe-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) und 1.62 (Fe-C<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>NMe) Å im Erwartungsbereich.

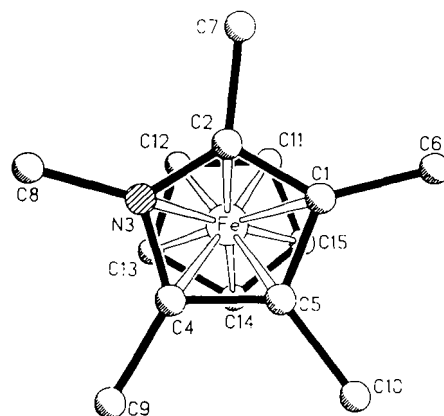
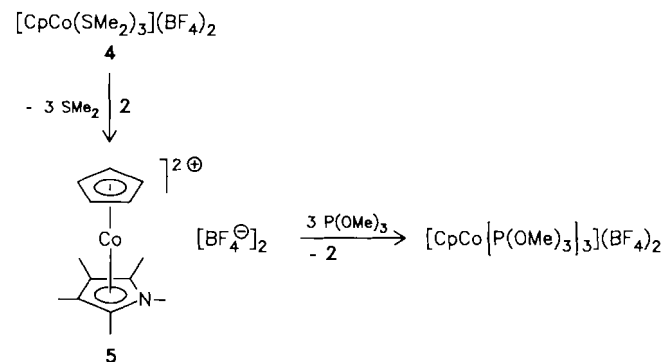


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.40(1), C1-C5 1.41(3), C2-N3 1.34(2), N3-C4 1.36(3), C4-C5 1.42(3), Fe-C1 2.09(1), Fe-C2 1.88(2), Fe-N3 2.04(2), Fe-C4 2.03(1), Fe-C5 1.96(2), Fe-C11 2.07(1), Fe-C12 2.01(1), Fe-C13 1.94(3), Fe-C14 2.09(1), Fe-C15 2.04(4), Fe-Cp-Zentrum 1.65, Fe-C<sub>4</sub>N-Zentrum 1.62,  $d(\text{C-C}(\text{Cp}))$  1.40; Cp-Zentrum-Fe-C<sub>4</sub>N-Zentrum 179; der Mittelwert der Torsionswinkel C(n)-C<sub>4</sub>N-Zentrum-Cp-Zentrum-C(n+10) beträgt 39°.

Das Kation von **3** ähnelt nicht nur Ferrocenen, sondern es ist auch mit Aren(cyclopentadienyl)eisen-Kationen verwandt<sup>[7]</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden von **3** ( $\delta = 76.01$ ) liegt im üblichen Bereich (z. B.  $\delta = 77.35$  für  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$ <sup>[8]</sup>). Ebenso entspricht die durch photochemische Anregung mögliche Substitution des Pyrrol-Liganden in **3** gegen andere Neutralliganden (z. B. CO,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) dem Reaktionsverhalten der Aren-Komplexe<sup>[9]</sup>.



Der zu **3** isoelektronische Cobalt-Komplex **5** wird analog aus dem Sulfan-Komplex **4**<sup>[10]</sup> erhalten<sup>[11]</sup>. **5** ist in Nitromethan mehrere Wochen unersetzt haltbar, reagiert jedoch mit Trimethylphosphit rasch unter Abspaltung des Pyrrol-Liganden zum Dikation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^{2+}$ ; die Verwandtschaft mit den entsprechenden Aren-Komplexen wird auch hier beim Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten sichtbar ( $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 93.27$  (**5**) und  $96.8$  ( $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^{2+}$ <sup>[12]</sup>).

Eingegangen am 23. November,  
veränderte Fassung am 29. Dezember 1987 [Z 2508]

- [1] a) K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 471; b) F. Seel, V. Sperber, *ibid.* **14** (1968) 405; c) K. Jfele, E. Dotzauer, *ibid.* **30** (1971) 211; d) G. Huttner, O. S. Mills, *Chem. Ber.* **105** (1972) 301.
- [2] R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **20** (1976) 155; P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 121.
- [3] N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter, E. Zauder, *Chem. Ber.* **121** (1988) 111.
- [4] H. Hart, A. Teuerstein, *Synthesis* 1979, 693.
- [5] *Arbeitsvorschrift*: 0.79 g (2 mmol) **1** und 0.27 g (2 mmol) **2** werden in 20 mL Dichlormethan 5 min gerührt. Der nach Filtrieren in Ether resultierende Feststoff wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausbeute 0.59 g **3** (86%), orange-gelbe Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /Nitromethan, TMS int.):  $\delta = 4.50$  (s, 5 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.41 (s, 3 H;  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.53 (s, 6 H;  $\text{C}(2,5)-\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 6 H;  $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.43 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /Aceton, TMS int.):  $\delta = 95.21$  ( $\text{C}(2,5)$ ), 87.53 ( $\text{C}(3,4)$ ), 76.01 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 35.73 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 10.55 ( $\text{C}(2,5)-\text{CH}_3$ ), 9.91 ( $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$ ).
- [6] **3**: Orthorhombisch,  $\text{Pna}2_1$ ,  $a = 14.978(4)$ ,  $b = 7.354(1)$ ,  $c = 14.511(4)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.4337$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Scanbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , 1801 unabhängige Reflexe, 1415 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ),  $R = 0.0516$ ,  $R_w = 0.0510$ . Das  $\text{BF}_4^-$ -Ion ist fehlgeordnet, ebenso gibt die Analyse der „anisotropen Temperaturparameter“ Hinweise auf eine Fehlordnung des Cp-Ringes wie auch des Pyrrolrings um die  $\text{C}_5$ -Achse des Kations ähnlich wie dies beim Ferrocen beobachtet wurde [13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7541 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52859, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Schumann, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 239, 345; R. G. Sutherland, M. Iqbal, A. Piorko, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 307.
- [8] B. R. Steele, R. G. Sutherland, Choi Chuk Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 529.
- [9] Vgl. beispielsweise T. P. Gill, R. K. Mann, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1986.
- [10] N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter, V. M. de Bellis, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 391.
- [11] *Arbeitsvorschrift*: 2.25 g (4.65 mmol) **4** und 1.28 g (9.3 mmol) **2** werden in 10 mL 1,2-Dichlorethan 16 h zum Sieden erhitzt. Der abgetrennte Feststoff wird durch Umkristallisation aus Nitromethan/Ether gereinigt. Ausbeute 1.73 g **5** (86%), gelbe Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /Nitromethan, TMS int.):  $\delta = 6.23$  (s, 5 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.87 (s, 3 H;  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.82 (s, 6 H;  $\text{C}(2,5)-\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 6 H;  $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.43 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /Nitromethan, TMS int.):  $\delta = 114.67$  ( $\text{C}(2,5)$ ), 105.06 ( $\text{C}(3,4)$ ), 93.27 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 38.21 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 10.91 ( $\text{C}(2,5)-\text{CH}_3$ ), 10.04 ( $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$ ).
- [12] G. Fairhurst, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1531.
- [13] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B35* (1979) 1068, 2020.

## Synthese und Struktur von $[\{\text{Na}(\text{tmeda})\}_3][\text{LiPh}_4]$ , einem Organometallat-Komplex mit zwei verschiedenen Alkalimetallen\*\*

Von Uwe Schümann und Erwin Weiss\*

G. Wittig et al. berichteten schon 1958 über Natriumdiphenyllithiat („Diphenyllithium-natrium“), das sie als

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. U. Schümann  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 35. Mitteilung: [1].

$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_5\text{LiC}_6\text{H}_5]$  **1** formulierten<sup>[2]</sup>. Sie fanden, daß etherische Lösungen von **1** Phenyllithium in beliebigem Überschuß zu stabilisieren vermögen, während Phenyllithium allein von Ether rasch zersetzt wird. **1** erwies sich aber auch als ein aggressiveres Metallierungsmittel als Phenyllithium. Es konnte bisher nicht näher charakterisiert werden. Bei unseren systematischen Untersuchungen an alkalimetallorganischen Verbindungen gelang es nun erstmals, einen at-Komplex mit zwei verschiedenen Alkalimetallen kristallin als tmeda-Addukt (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) zu isolieren.

Während in Hexan suspendiertes Phenyllithium durch Zugabe einer äquimolaren Menge tmeda als  $[\{\text{PhLi}(\text{tmeda})\}_2]^{2+}$  **2**<sup>[3]</sup> gelöst werden kann, ist dies bei Phenyllithium erst durch Zugabe von tmeda in großem Überschuß möglich. Wir fanden nun, daß Hexan-Lösungen von **1** suspendiertes Phenyllithium bei Raumtemperatur bis zu einem  $\text{PhNa}/\text{PhLi}$ -Verhältnis von ungefähr 2.2/1 unter Farbvertiefung auflösen. Aus der filtrierten 2.2/1-Lösung kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  die Titelverbindung  $[\{\text{Na}(\text{tmeda})\}_3][\text{LiPh}_4]$  **3** (gelbe, pyrophore Kristalle). Versuche, auch  $\text{PhLi}-\text{PhNa}$ -1/1-Komplexe zu kristallisieren, ergaben immer nur die Li-Verbindung **2**.  $^7\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, daß in Lösung mehrere  $\text{PhLi}/\text{PhNa}$ -Spezies vorliegen, zwischen denen teils schnelle, teils langsame Austauschprozesse stattfinden.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)<sup>[8]</sup> ist überraschend. Das Li-Atom, das sich im Zentrum dieses at-Komplexes befindet, ist pseudo-tetraedrisch von vier Phenylgruppen koordiniert und liegt ungefähr in der Mitte eines nicht ganz gleichseitigen Dreiecks, das aus den tmeda-koordinierten Na-Atomen gebildet wird. Von den beiden Alkalimetall-Ionen ist somit das kleinere Li-Ion der stärkere Komplexbildner. Da es ferner die Koordinationszahl 4 bevorzugt, resultiert ein Lithiat-Ion  $[\text{LiPh}_4]^{3-}$ , dem drei  $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ -Ionen gegenüberstehen. Es entspricht damit den Tetraphenyl- und Tetramethylmagnesi-Ionen  $[\text{MgPh}_4]^{2-}$ <sup>[9]</sup> bzw.  $[\text{MgMe}_4]^{2-}$ <sup>[10]</sup>, die wir schon früher in Li/Mg-Komplexen nachweisen konnten.

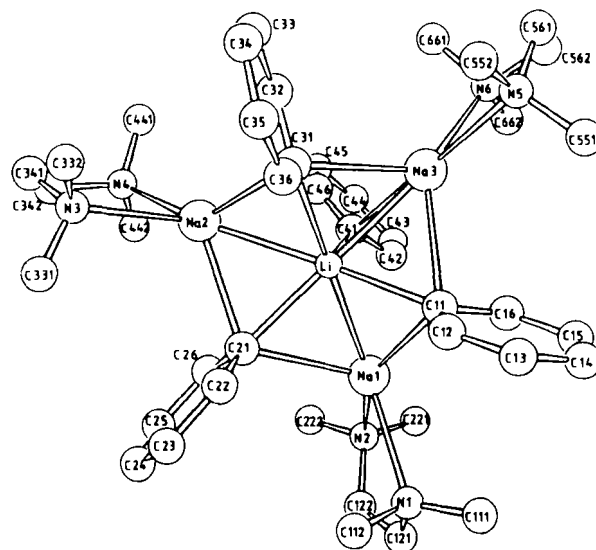


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit Atomnumerierung [8]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Li-C11 224(2), Li-C21 225(2), Li-C31 223(2), Li-C41 243(2), Li-Na1 260(2), Li-Na2 261(2), Li-Na3 253(2), Na1-C11 265.8(8), Na1-C21 264.5(8), Na2-C21 256.6(8), Na2-C31 262.7(8), Na3-C11 268.1(8), Na3-C31 271.6(8), Na3-C41 275.6(9), Na1-C41 311(1), Na2-C41 338(1); C11-Li-C21 114.8(7), C11-Li-C31 111.6(6), C11-Li-C41 102.8(6), C21-Li-C31 114.2(6), C21-Li-C41 105.2(6), C31-Li-C41 107.1(6), C11-Na1-C21 91.0(3), C21-Na2-C31 92.7(3), C11-Na3-C31 86.4(2), C12-C11-C16 111.7(7), C22-C21-C26 112.8(8), C32-C31-C36 111.4(7), C42-C41-C46 111.4(10).