

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

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. ¹H-NMR (60 MHz, D_2O /Nitromethan, TMS int.): $\delta = 4.50$ (s, 5 H; C_5H_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; $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$). ¹³C-NMR (75.43 MHz, D_2O /Aceton, TMS int.): $\delta = 95.21$ (C-2,5), 87.53 (C-3,4), 76.01 (C_5H_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 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 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 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. ¹H-NMR (60 MHz, D_2O /Nitromethan, TMS int.): $\delta = 6.23$ (s, 5 H; C_5H_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; $\text{C}(3,4)-\text{CH}_3$). ¹³C-NMR (75.43 MHz, D_2O /Nitromethan, TMS int.): $\delta = 114.67$ (C-2,5), 105.06 (C-3,4), 93.27 (C_5H_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^[2]. 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**^[3] 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 PhNa/PhLi -Verhältnis von ungefähr 2.2/1 unter Farbvertiefung auflösen. Aus der filtrierten 2.2/1-Lösung kristallisiert bei -30°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**. ⁷Li-NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, daß in Lösung mehrere PhLi/PhNa -Spezies vorliegen, zwischen denen teils schnelle, teils langsame Austauschprozesse stattfinden.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[8] 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 $[\text{MgPh}_4]^{2-}$ ^[9] bzw. $[\text{MgMe}_4]^{2-}$ ^[10], die wir schon früher in Li/Mg-Komplexen nachweisen konnten.

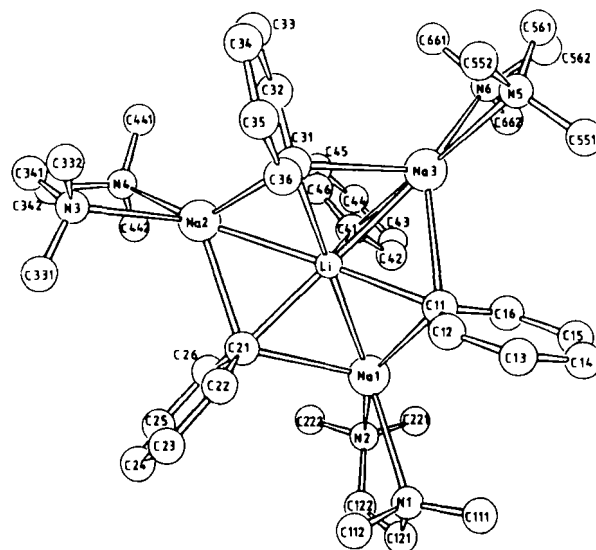


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit Atomnumerierung [8]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Li-C11 224(2), Li-C21 225(2), Li-C31 223(2), Li-C41 243(2), Li-Na1 260(2), Li-Na2 261(2), Li-Na3 253(2), Na1-C11 265.8(8), Na1-C21 264.5(8), Na2-C21 256.6(8), Na2-C31 262.7(8), Na3-C11 268.1(8), 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).

Bisher war lediglich die Struktur des Salzes $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{[6]}$ **4**, eines Organolithiat-Komplexes mit zweifach-linear koordiniertem Li-Ion bekannt. At-Komplexe werden zwar mit negativen Ladungen formuliert, enthalten aber dennoch positiv geladene Zentralatome, wie durch MO-Rechnungen für **4** gezeigt wurde; die negative Ladung ist in den organischen Liganden delokalisiert. Formelmäßig besteht auch ein enger Zusammenhang zwischen der Titelverbindung **3** und dem gemischten Alkalimetall-tetramethylguanidino-Komplex $[\text{LiNa}_3\{\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}_3\{\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_4]^{[7]}$, jedoch liegt hier eine andere Koordination vor: Die Alkalimetall- und Stickstoffatome der Guanidino-Liganden befinden sich in den Ecken eines Würfels (LiNa_3N_4 -Cuban). Das Li-Atom ist also kein spezielles Koordinationszentrum wie in **3**.

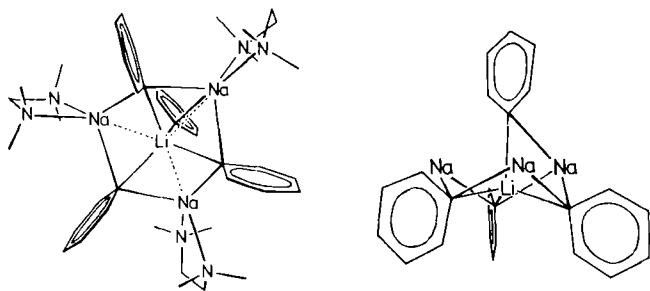


Abb. 2. Strichformeln von **3**, rechts ohne tmeda-Liganden.

Folgende Einzelheiten zur Struktur der Titelverbindung seien noch erwähnt: Die Na-Atome bilden ein nicht ganz gleichseitiges Dreieck, in dessen Mitte sich ungefähr das Li-Atom befindet (63 pm unterhalb der Na_3 -Ebene). Sie verbrücken drei der vier Phenylgruppen und haben ihre kürzesten Kontakte zu den jeweils an das Li-Atom gebundenen C-Atomen. Diese Na-C-Abstände sind normal, variieren jedoch zwischen 257 und 272 pm. Die Ursache ihrer Ungleichheit wie auch die der übrigen Abweichungen des LiNa_3Ph_4 -Gerüsts von der Idealsymmetrie (C_{3v}) ist in der vierten Phenylgruppe zu suchen, die Li und Na_3 verbrückt. Wir nehmen an, daß die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen im wesentlichen ionisch sind; ein geringer Anteil an kovalenter Bindung (Mehrzentrenbindungen) dürfte aber vorhanden sein. Die C-Atome der Phenylgruppen bilden deutlich deformierte Sechsringe, wie bisher bei allen Phenylalkalimetall-Verbindungen beobachtet wurde. An den Brücken-C-Atomen betragen die C-C-C-Winkel 111 bis 113° und sind damit deutlich kleiner als der Idealwert 120°.

Arbeitsvorschrift

3: 0,3 g (3,6 mmol) Phenyllithium werden unter Zugabe von 0,6 mL (4,0 mmol) trockenem tmeda in 30 mL Hexan gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren eine Suspension von 0,8 g (8,0 mmol) Phenylnatrium (dargestellt aus Phenyllithium und $t\text{BuONa}^{[10]}$) in 30 mL Hexan und 1 mL (6,7 mmol) tmeda. Dabei geht ein beträchtlicher Teil des Phenylnatriums unter Farbvertiefung von hellgelb-braun nach dunkelbraun in Lösung. Die filtrierte Lösung wird zur Einkristallzüchtung zwei Wochen bei -30°C aufbewahrt. Gelbe, pyrophore Quader. Ausb. 65 mg (3%). $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{LiNa}_3$ (733,0 g mol^{-1}). Elementaranalyse: ber. Li 0,95, Na 9,41, C 68,83, H 9,35, N 11,47%; gef. Li 0,92, Na 10,56, C 70,93, H 10,69, N 13,56%.

Eingegangen am 17. Dezember 1987 [Z 2543]

[1] U. Schünemann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Madhi, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 299.

[2] a) G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.* **88** (1955) 294; b) G. Wittig, F. Bickelhaupt, *ibid.* **91** (1958) 865; c) G. Wittig, E. Benz, *ibid.* **91** (1958) 873.

[3] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157.

[4] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3726.

[5] T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **114** (1981) 209.

[6] C. Faborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827.

[7] W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1740.

[8] $P2_1/a$ (monoklin), $a=1445.9(3)$, $b=1692.0(4)$, $c=1954.0(4)$ pm, $\beta=94.41(2)^\circ$, $\rho_{\text{ber}}=1.02$ g cm^{-3} , $Z=4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [9]), Verfeinerung bis $R=0.069$ (ungewichtet) mit 2246 symmetrieunabhängigen Reflexen $[|F|>5\sigma(F)]$, gemessener Bereich $2^\circ<\theta<23^\circ$ bei 293 K. Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, Na, C und N. Die H-Atome (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor) wurden auf berechneten Lagen mitgeführt. Zahl der verfeinerten Parameter 472. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52874, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

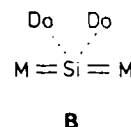
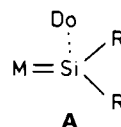
[9] G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.

[10] G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) C1.

Synthese und Struktur von $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}=\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ – einem Komplex des formal nullwertigen Siliciums**

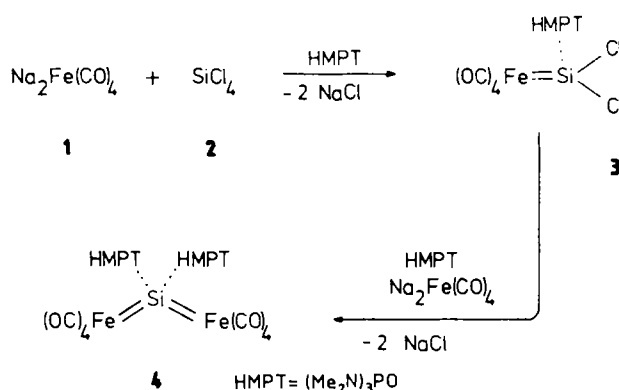
Von Christian Zybill*, Dallas L. Wilkinson und Gerhard Müller

Stabile Silandiyl(Silylen)-Übergangsmetall-Komplexe **A** mit formal zweiwertigem Silicium konnten vor kurzem als lockere Donoraddukte hergestellt werden^[1], jedoch entzogen sich μ -Si-Komplexe **B** mit formal nullwertigem Sili-



cium und allenartiger Struktur bisher einer Isolierung. Analoge Verbindungen der höheren Homologen Germanium und Blei sind dagegen bereits bekannt^[2]. Wir stellen nun den Dieisenkomplex **4** als erstes Beispiel für einen donorstabilisierten Silicium(0)-Komplex des Typs **B** vor.

Die Synthese der Verbindung **4** gelingt durch Reaktion von Dinatriumtetracarbonylferrat **1** mit Siliciumtetrachlorid **2**, zweckmäßigerweise in einem Donor-Lösungsmittel^[3]. Als Zwischenverbindung ist dabei der Silandiylkomplex **3** anzunehmen^[1].



[*] Dr. C. Zybill, Dr. D. L. Wilkinson [*], Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Ständige Adresse:
Monash University, Clayton, Vic. (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (D. L. W.) gefördert. Wir danken Prof. H. Schmidbaur für die Unterstützung dieser Arbeit.