

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 unzersetzt 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  $^{13}\text{C}$ -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. Osfele, 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 resulterende Feststoff wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausbeute 0.59 g 3 (86%), orangegelbe Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ , 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,  $[\text{D}_3]\text{Aceton}$ , 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,  $Pna2_1$ ,  $a = 14.978(4)$ ,  $b = 7.354(1)$ ,  $c = 14.511(4)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{he}} = 1.4337$  g cm $^{-3}$ , Mo $K\alpha$ -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  $\text{BF}_3^{\text{--}}$ -Ion ist fehlgeordnet, ebenso gibt die Analyse der „anisotropen Temperaturparameter“ Hinweise auf eine Fehlordnung des Cp-Ringes wie auch des Pyrrolringes 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,  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ , 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,  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ , 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 $[(\text{Na(tmeda})_3][\text{LiPh}_4]$ , einem Organometallat-Komplex mit zwei verschiedenen Alkalimetallen\*\*

Von Uwe Schumann und Erwin Weiss\*

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

\* Prof. Dr. E. Weiss, Dr. U. Schumann  
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 ethereiche Lösungen von 1 Phenylnatrium in beliebigem Überschub zu stabilisieren vermögen, während Phenylnatrium 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 =  $N,N,N',N'$ -Tetramethylthylethylendiamin) zu isolieren.

Während in Hexan suspendiertes Phenyllithium durch Zugabe einer äquimolaren Menge tmeda als  $[(\text{PhLi}(\text{tmeda}))_2]$  2<sup>[3]</sup> gelöst werden kann, ist dies bei Phenylnatrium erst durch Zugabe von tmeda in großem Überschub möglich. Wir fanden nun, daß Hexan-Lösungen von 1 suspendiertes Phenylnatrium bei Raumtemperatur bis zu einem  $\text{PhNa}/\text{PhLi}$ -Verhältnis von ungefähr 2.2/1 unter Farbverteilung auflösen. Aus der filtrierten 2.2/1-Lösung kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  die Titelverbindung  $[(\text{Na(tmeda})_3][\text{LiPh}_4]$  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  $[\text{Na(tmeda)}]^{+}$ -Ionen gegenüberstehen. Es entspricht damit den Tetraphenyl- und Tetramethylmagnesat-Ionen  $[\text{MgPh}_4]^{2-}$ <sup>[4]</sup> bzw.  $[\text{MgMe}_4]^{2-}$ <sup>[5]</sup>, die wir schon früher in Li/Mg-Komplexen nachweisen konnten.

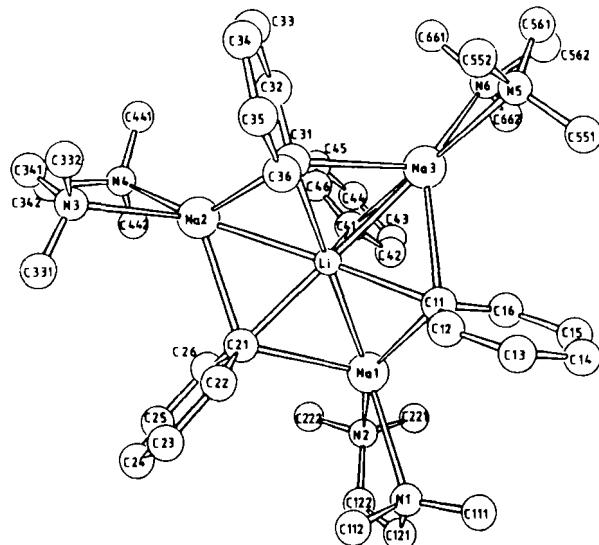


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall mit Atomnumerierung [8]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Li-C11 224(2), Li-C21 225(2), Li-C31 223(2), Li-C41 243(2), Li-Na1 260(2), Li-Na2 261(2), Li-Na3 253(2), Na1-C11 265.8(8), Na1-C21 264.5(8), Na2-C21 256.6(8), Na2-C31 262.7(8), Na3-C11 268.1(8),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

Bisher war lediglich die Struktur des Salzes  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}|\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ <sup>[6]</sup> 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  $[\text{LiNa}_3|\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_3[\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_4$ <sup>[7]</sup>, jedoch liegt hier eine andere Koordination vor: Die Alkalimetall- und Stickstoffatome der Guanidino-Liganden befinden sich in den Ecken eines Würfels ( $\text{LiNa}_3\text{N}_4$ -Cuban). Das Li-Atom ist also kein spezielles Koordinationszentrum wie in 3.

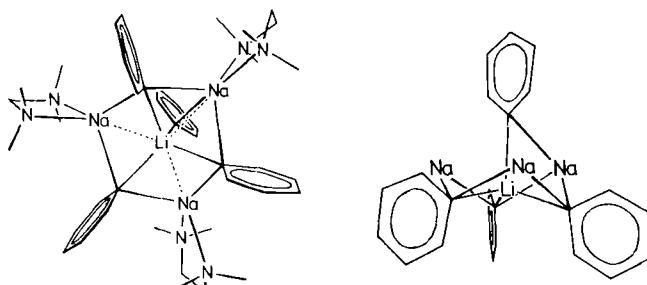


Abb. 2. Strichformeln von 3, rechts ohne tmeda-Liganden.

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  $\text{Na}_3$ -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  $\text{LiNa}_3\text{Ph}_4$ -Gerüstes von der Idealsymmetrie ( $C_{3v}$ ) ist in der vierten Phenylgruppe zu suchen, die Li und  $\text{Na}_3$  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  $113^\circ$  und sind damit deutlich kleiner als der Idealwert  $120^\circ$ .

## *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  $t$ BuONa<sup>(10)</sup>) 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  $-30^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Gelbe, pyrophore Quader. Ausb. 65 mg (3%).  $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{LiNa}_3$  (733.0 g mol<sup>-1</sup>). 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]

- 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 ( $\text{LiNa}_3\text{N}_4$ -Cuban). Das Li-Atom ist also kein spezielles Koordinationszentrum wie in **3**.

[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. Eaborn, 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 symmetrieeinabhängigen 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 Kristallstrukturersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52874, der Autoren und des Zeitschriftentitals angefordert werden.  
 [9] G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.  
 [10] G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) C 1.

## Synthese und Struktur von [(OC)<sub>4</sub>Fe=Si=Fe(CO)<sub>4</sub>·2(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO] – einem Komplex des formal nullwertigen Siliciums\*\*

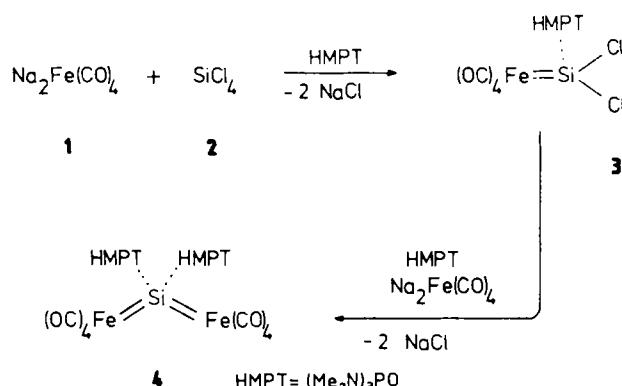
Von *Christian Zybill\**, *Dallas L. Wilkinson* und  
*Gerhard Müller*

Stabile Silandiyi(Silylen)-Übergangsmetall-Komplexe **A** mit formal zweiwertigem Silicium konnten vor kurzem als lockere Donoraddukte hergestellt werden<sup>[1]</sup>, jedoch entzogen sich  $\mu$ -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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>. Als Zwischenverbindung ist dabei der Silandiydkomplex **3** anzunehmen<sup>[11]</sup>.



[\*] 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.