

$\bar{\nu}_{\text{C-Br}} = 566, 591, 616 \text{ cm}^{-1}$). Damit wird diese Verbindung ohne Stabilisierung durch Kristallwasser in wochenlang lagerfähiger Form zugänglich. Sie ist ein willkommenes Ausgangsmaterial für ressourcenschonende Gas/Festkörper-Reaktionen mit reaktiven Gasen wie NH_3 , CH_3NH_2 , HI und CH_3SH ^[7].

Chlorgas reagiert mit **5** (1 : 1 bis 2 : 1, < 0.2 bar, -50°C, 5 h) wenig regioselektiv, aber im Hinblick auf den Anteil steroidgerüsterhaltender Addition in 5,6-Stellung diastereospezifisch. So läßt sich nur das 5 α ,6 β -Dichlorid **6b**^[4] isolieren (nach präparativer Dünnschichtchromatographie: 34%, $[\alpha]_D^{20} = -32$, $\bar{\nu}_{\text{C-Cl}} = 656 \text{ cm}^{-1}$)^[8]. Bei höherer Temperatur (oberhalb -30°C) wird die Umsetzung wegen partiellen Schmelzens beträchtlich langsamer, da die Kristalle vor weiterem Gaskontakt geschützt werden. Hier scheint die Gas/Festkörper-Technik kaum Vorteile gegenüber konventionellen Chlorierungen zu bieten.

Die Konfigurationen der Produkte **2**, **4**, **6a** und **6b** sind durch Drehwerte (siehe ^[4] und dort zitierte Arbeiten) und charakteristische $\text{CCl}(\text{CBr})$ -Schwingungsfrequenzen^[4,9] belegt^[10].

Die nach der Gas/Festkörper-Technik besonders schonend und bequem gewonnenen Produkte **2**, **4** und **6** sind interessante Zwischenprodukte auch für Weiterverarbeitungen in Lösung.

Experimentelles

Handelsübliches **5** (Aldrich oder Fluka) ist kristallwasserhaltig (¹H-NMR-Nachweis) und wird durch Sublimation im Vakuum (5×10^{-4} Torr, Badtemperatur 140°C) gereinigt. Die Röntgenpulverdiagramme vor und nach der Sublimation sind nahezu identisch, jedoch zeigen FT-IR-Differenzspektren, daß im Fingerprint-Bereich schwache neue Banden bei $\bar{\nu} = 1262, 1100, 1027$ und 806 cm^{-1} für das sublimierte Cholesterin auftreten. Die Cholesterinester **1** (Fp = 44.5°C) und **3** (Fp = 116.5°C) (Aldrich) mußten nicht zusätzlich gereinigt werden. - $[\alpha]_D^{20}$ -Werte in CHCl_3 ; IR-Spektren in KBr.

Ein 500mL-Rundkolben mit 1.0-3.0 g gepulvertem **1**, **3** oder **5** wird evakuiert (5×10^{-4} Torr). Bei der im Text angegebenen Temperatur läßt man gegen ein Überdruckventil das betreffende Gas durch eine zuvor evakuierte Leitung zuströmen oder man verbindet das Reaktionsgefäß mit einem die berechnete Gasmenge enthaltenden Reservoir über eine Vakuumleitung und schirmt das Tageslicht ab. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird nicht umgesetztes Gas abgepumpt und nach Durchmischung der Kristalle eine Durchschnittprobe für die ¹H-NMR-Analyse entnommen. Die feinkristallinen Produkte können ohne Reinigung weiter umgesetzt werden. Sie lassen sich aus CH_3OH oder CCl_4 umkristallisieren.

Eingegangen am 24. Mai 1988 [Z 2774]

- [1] G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2387; *ibid.* 120 (1987) 1897; Übersicht: G. Kaupp, D. Matthies, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16 (1988) 119.
- [2] P. C. Chenchaiya, H. L. Holland, B. Munoz, M. F. Richardson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1775.
- [3] Siehe beispielsweise L. M. Blinov: *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*, Wiley, New York 1983; H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [4] C. W. Shoppee, M. E. H. Howden, R. Lack, *J. Chem. Soc.* 1960, 4874.
- [5] Noch eindringlicher zeigt sich dies, wenn man auf **5**, gasförmiges HCl einwirken läßt (bei -20 bis +25°C gelbgrün, später braunorange) oder wenn man HI verwendet (bei -20 bis +25°C beige, später rotbraun, nach dem Abpumpen des Gases farblos, nach Zutritt von Luft zunächst dunkelgrün, dann anthrazitfarben). In beiden Fällen läuft keine chemische Reaktion ab (¹H-NMR-Spektren in CDCl_3).
- [6] Bei naßchemischer Synthese muß dieses Isomer vor der Mutarotation zum 5 β ,6 α -Isomer durch Kristallisation mit 1 Moläquivalent Kristallwasser geschützt werden: *Org. Synth. Collect. Vol. 4* (1965) 195 (vgl. D. H. R. Barton, E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1066). Der Drehwert ist in [4] mit $[\alpha]_D^{20} = -44$ angegeben. In Lösung nimmt der Drehwert infolge Mutarotation langsam ab.
- [7] Diese gasförmig angebotenen Reagentien reagieren in gewohnter Weise mit den Kristallen von **6a**.
- [8] Weitere 5,6-Dichloride von **5** sind auch vor der chromatographischen Reinigung nicht nachweisbar, obwohl das 5 α ,6 α -Isomer als stabil bekannt ist (keine Mutarotation) [S. P. J. Maas, J. G. De Heus, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 77 (1958) 531; [9]] und beim Dibromid die 5 β ,6 α -Form

stabiler ist als **6a**. Bei den Konkurrenzreaktionen zur 5,6-Addition wird laut ¹H-NMR-Spektrum das Steroidgerüst verändert. Die genauen Konstitutionen der Umlagerungsprodukte konnten aber noch nicht geklärt werden.

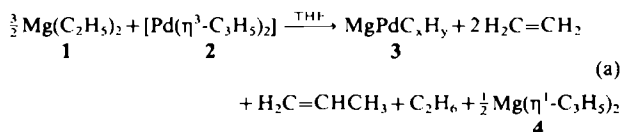
- [9] D. H. R. Barton, J. E. Page, C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.* 1956, 331.
- [10] Weitere die Konstitution und Einheitlichkeit sichernde Daten wurden aus Elementaranalysen, Massenspektren und ¹H-NMR-Spektren bei hohen Feldstärken (300 MHz) gewonnen.

Organobimetallkomplexe aus Mg und Pd als Zwischenstufen bei der Bildung von amorphem MgPdC_xH_y aus $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ **

Von Borislav Bogdanović*, Sara C. Huckett, Ursula Wilczok und Anna Ruffńska

Intermetallische Verbindungen werden gewöhnlich mit metallurgischen Methoden hergestellt^[1], obwohl die chemische Abscheidung aus der Gasphase ausgehend von Organometallverbindungen ("metalorganic chemical vapor deposition") zunehmend an Bedeutung gewinnt^[2]. Kürzlich beschrieben wir^[3] die Synthese amorpher intermetallischer Mg-Verbindungen sowie ihrer Hydride und Carbide unter milden Bedingungen ($T \leq 25^\circ\text{C}$) in organischen Lösungsmitteln aus katalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid^[4] oder Alkylmagnesiumverbindungen und Bis(allyl)-metallverbindungen. Wir berichten hier über die Bildung von amorphem MgPdC_xH_y **3** ($x = 0.4-0.8$, $y = 0.4-2.3$) aus $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1** und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ **2** sowie über die Identifizierung der als Zwischenstufen auftretenden Organobimetallkomplexe.

Die Reaktion von **1** und **2** (Molverhältnis 2:1, 25°C) verläuft nach Gleichung (a) (C und H in **3** wurden für die Stöchiometrie vernachlässigt).



Im Röntgenpulverdiagramm des schwarzen, pyrophoren **3** werden keine Reflexe beobachtet (kristalline intermetallische Verbindungen MgPd ^[5] und $\text{Mg}_{0.9}\text{Pd}_{1.1}$ ^[5b,6] sind bekannt); dasselbe Ergebnis wurde auch nach Tempern von **3** (650°C, 72 h) erhalten. Die Tatsache, daß **3** nicht mit Wasserstoff reagiert (20-400°C, H_2 -Normaldruck) weist darauf hin, daß die Probe keine wesentlichen Anteile an feinverteiltem Mg oder Pd enthält^[7]. **3** ist daher wahrscheinlich ein neues, amorphes Mg-Pd-Carbid, das im Gegensatz zum analogen amorphen MgNiC_xH_y ^[3a] ($x = 1.2-1.8$, $y = 2.3-3.4$) beim Tempern nicht in kristalline intermetallische Verbindungen und Carbide umgewandelt wird. Die Eigenschaften von **3** werden an anderer Stelle beschrieben werden^[8]. Untersuchungen über die Struktur von **3** sind zur Zeit im Gange.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. S. C. Huckett, U. Wilczok, Dr. A. Ruffńska [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der NATO durch ein Stipendium an S.C.H. (1987) gefördert. Herrn Dr. R. Mynott, Frau B. Gabor und Frau S. Zöcklein danken wir für die Aufnahme und Deutung der ¹³C-NMR-Spektren, Herrn R. Ertl und Herrn G. Schroth für die der ¹H-NMR-Spektren.

[*] ¹H-NMR-Spektroskopie.

Um die Reaktionswege zu **3** aufzuklären, wurde Reaktion (a) bei -78°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gestartet. Nach 2 h fiel ein weißer Feststoff aus, der sich bei -55°C wieder auflöste. ^1H -NMR-Spektren der Lösung wurden bei mehreren Temperaturen aufgenommen (Abb. 1)^[9]. Das Spektrum bei -60°C zeigt, daß durch Übertragung einer Ethylgruppe von **1** auf **2** und eine $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Umlagerung eines Allyl-liganden von **2** der Komplex **5** entstanden ist [siehe

Gl. (b)]. Während die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von H16 und H18^[10] gering sind und sich die Signale von H15 und H17 überlagern, unterscheiden sich die ^{13}C -NMR-Signale für die Mg-Ethylgruppen in **5**^[11] und **1**^[12] deutlich. Beispiele für die Bildung von MgR^{\oplus} -Ionen aus MgR_2 sind bekannt^[13]. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Pd-Liganden in **5** sind ebenfalls in Einklang mit

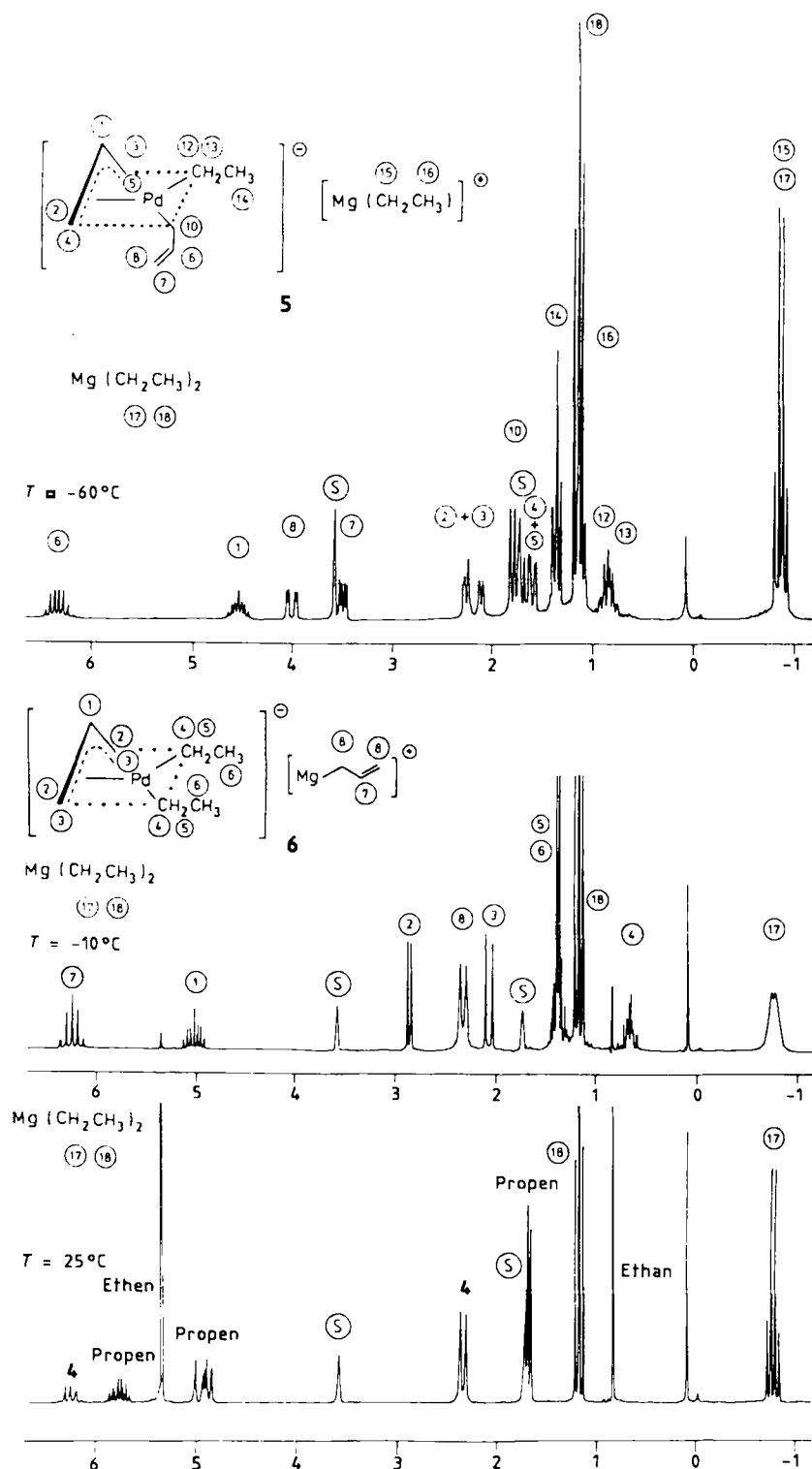
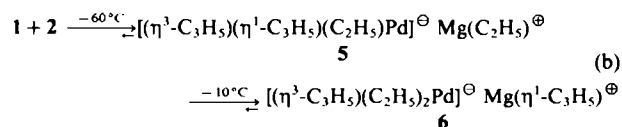


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischung von **1** und **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (S) bei mehreren Temperaturen.

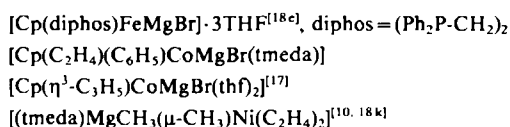
der vorgeschlagenen Struktur. Ähnliche Lage der Resonanzen wurden für die analogen Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiCH}_3]\text{Li}(\text{thf})_4^{[14]}$ und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCH}_3]\text{Li}(\text{thf})_4^{[15]}$ gefunden.

Bei -10°C werden als Ergebnis der Übertragung einer zweiten Ethylgruppe auf Pd und einer Allylgruppe auf Mg [Gl. (b)] die zum Komplex **6** gehörenden Signale beobachtet.

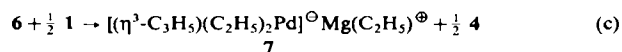


tet. Die ^1H -NMR-Signale der η^1 -Allylgruppe in **6** sind mit denen von **4**^[16] aber auch von $[\text{CpCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{thf})_2]^{[17]}$ vergleichbar. Die Verbreiterung der Signale der terminalen Allyl-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum^[11] macht jedoch eine endgültige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale des Mg-Allylliganden in **6** unmöglich. Bei 25°C zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1) nur noch Signale von **4**^[16], Ethen, Propen, Ethan und im Überschuß vorhandenem **1**.

5 und **6** werden in Abbildung 1 und Gleichung (b) ionisch dargestellt, obwohl anhand der NMR-Spektren das Vorliegen von verbrückenden Alkylgruppen oder kovalenten Mg-Pd-Bindungen nicht ausgeschlossen werden kann. Bei den bekannten Mg-Übergangsmetall-Komplexen^[10, 17, 18] wurden kovalente Mg-Übergangsmetall-Bindungen für folgende Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen:



Die Stöchiometrie der Reaktion (a) erfordert, daß vor der Zersetzung von **6** eine Allyl- und eine Ethylgruppe zwischen **6** und im Überschuß vorhandenem **1** – unter Bildung einer dritten Zwischenstufe, vermutlich **7** [Gl. (c)] – ausgetauscht wird. Die Verbreiterung der Mg-Ethyl-Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei -10°C kann als Stütze für diese Annahme angesehen werden.



Die Zersetzung von **7** nach dem Mechanismus der β -Wasserstoff- und der reduktiven^[19] Eliminierung [Gl. (d)] würde dann zu **3**, Ethen, Propen und Ethan im Molverhältnis 1:2:1:1 führen, wie es auch experimentell beobachtet wird. Beispiele für die reduktive Eliminierung von Kohlenwasserstoffen aus zweikernigen Organometallkomplexen unter Bildung anderer Organometallkomplexe sind bekannt^[20].



Weitere Angaben über die Zwischenstufen **5** und **6** und ihre Zersetzungsweise wurden durch Reaktion von **1** und **2** im Molverhältnis 1:1 (-78°C , THF) und Isolierung des sich dabei bildenden Feststoffs erhalten. Der extrem luft-

und temperaturempfindliche Feststoff erwies sich aufgrund der Mg- und Pd-Analysen als ein 1:1-Komplex von **1** und **2** mit 6 mol THF/mol Komplex, d.h. als **5** oder **6**. Da die einmal isolierte Verbindung bei -60°C nicht mehr löslich ist, wurde eine Suspension in $[\text{D}_8]\text{THF}$ auf -25°C erwärmt und ^1H -NMR-Spektren bei -30 , -10 und 25°C aufgenommen. Bei -30°C zeigte das Spektrum nur breite Signale, bei -10°C jedoch wurden Signale von **6** beobachtet, was darauf hindeutet, daß sich der ursprünglich gebildete Komplex **5** bei der Temperaturerhöhung in **6** umgewandelt hat. Anders als in den Spektren, die in Gegenwart von **1** im Überschuß erhalten wurden, wurden hier in den Spektren bei -30 und -10°C auch die Signale von **2** beobachtet. Bei 25°C sind dann im Spektrum nur noch die Signale von Ethen, Propen und Ethan vorhanden.

Bei der Zersetzung von **6** wird die Bildung von Ethen und Propen [Gl. (e)], jedoch nicht die von Ethan erwartet, das aber laut ^1H -NMR-Spektrum auftritt.



Die Durchführung der Reaktion von **1** mit **2** im Molverhältnis 1:1 in größerem Maßstab und unter verschiedenen Bedingungen (Tabelle 1) bestätigten jedoch dieses Ergebnis. Die Bildung von Ethan kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Zersetzung von **6** partiell nach Gleichung (f) verläuft.

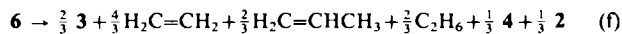


Tabelle 1. Ausbeute an gasförmigen Produkten [a] und an **3** bei der Reaktion von **1** mit **2**.

Versuch	Ausbeuten [%]			
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	C_2H_6	3
1 [b]	1.8	1.6	0.40	84.2
2 [c]	1.9	1.4	0.55	89.9
3 [d]	1.8	1.6	0.40	86.0

[a] mol Gas/mol Mg. [b] Das isolierte **5**·6 THF wurde durch Erwärmen in THF von -78 auf 25°C zersetzt. [c] **1** und **2** (Molverh. 1:1) wurden bei -78°C umgesetzt und der gebildete weiße Feststoff in situ durch Erwärmen auf 25°C zersetzt. [d] Reaktion von **1** mit **2** (Molverh. 1:1) bei 25°C .

Die Ausbeuten an Gasen und an **3** (Tabelle 1) stimmen mit den berechneten überein, wenn man annimmt, daß die Zersetzung simultan nach den Gleichungen (e) und (f), und zwar im Verhältnis ca. 60:40 stattfindet. Die Zersetzung von **6** nach (f) verläuft wahrscheinlich über die Bildung von **7** durch Reaktion von **6** mit geringen Mengen **1**, die wegen der Reversibilität von Reaktion (b) im Gemisch vorhanden sind; **7** zersetzt sich dann gemäß Gleichung (d). Die Anwesenheit der Signale von **1** und **2** im ^1H -NMR-Spektrum von isoliertem **5** stützt diesen Vorschlag. Die teilweise Zersetzung von **6** nach (f) in Abwesenheit von überschüssigem **1** zeigt, daß die reduktive Eliminierung von Ethan aus **6** günstiger ist als die Eliminierung von Propen. Dieses Verhalten hat eine Parallele in der abnehmenden Tendenz zur reduktiven Eliminierung bei den Komplexen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{R}]$ in folgender Reihenfolge für R: $\text{Ph} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ^[21].

Bei den vorgestellten Ergebnissen handelt es sich unseres Wissens um die erste Beobachtung von definierten Or-

ganobimetallkomplexen, aus denen durch reduktive Eliminierung intermetallische Verbindungen oder Carbide entstehen.

Experimentelles

Die Versuche wurden unter Argon in entgasten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Bei allen ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurde $[\text{D}_8]\text{THF}$ als Referenz verwendet.

3: Zu einer Lösung von 5.51 g (66.8 mmol) **1** in 30 mL THF wurde unter Rühren eine Lösung von 5.68 g (30.2 mmol) **2** in 40 mL THF innerhalb von 45 min getropft; die dabei entstehenden Gase wurden in einer Gasbürette aufgefangen und massenspektroskopisch analysiert. Nach 18 h Rühren bei 25°C wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.1 mbar) in zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen (–78 und –196°C) kondensiert. Die Inhalte der –78°C- und der –196°C-Kühlfallen wurden getrennt analysiert (GC- oder MS-Analyse). Der Rückstand wurde in THF aufgenommen, die Suspension 12 h gerührt, der schwarze Feststoff filtriert, mit THF und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.91 g (93.1%). Elementaranalyse: Pd 76.29%, Mg 17.58%, C 4.93%, H 1.11% ($\text{PdMg}_{1.01}\text{C}_{0.57}\text{H}_{1.54}$).

5: 0.71 g (8.61 mmol) **1** und 1.65 g (8.60 mmol) **2** wurden in jeweils 20 mL THF gelöst, die Lösungen auf –78°C gekühlt und vereinigt. Nach 24 h Rühren bei –78°C wurde der weiße Niederschlag bei –78°C abfiltriert, mit kaltem THF und kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei –78°C getrocknet. Tieftemperatur-Elementaranalyse für **5**·6 THF: Pd 14.69%, Mg 3.54%, C 48.11%, H 8.38% (Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr). Für die Zersetzungsexperimente (Tabelle 1) wurde **5** analog hergestellt.

Eingegangen am 24. Mai,
veränderte Fassung am 8. August 1988 [Z. 2773]

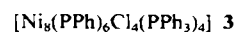
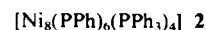
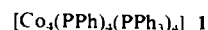
- [1] a) H. Buchner: *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Berlin 1982; b) E. Amberger, U. Siefken, *J. Less-Common Met.* 75 (1980) 273.
- [2] P. D. Dapkus, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 12 (1982) 243.
- [3] a) B. Bogdanović, K.-H. Claus, S. Gürtzgen, B. Spliethoff, U. Wilczok, *J. Less-Common Met.* 131 (1987) 163; b) B. Bogdanović, U. Wilczok (Studiengesellschaft Kohle mbH), Offenlegungsschrift DE 3613532.
- [4] B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [5] a) Kubisches MgPd (CsCl -Typ): S. N. Sharma, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* 104 (1984) L5; b) P. I. Kripjakevič, E. I. Gladyshevskij, *Kristallografiya* 5 (1960) 577.
- [6] Tetragonales $\text{Mg}_{50}\text{Pd}_{50}$ (AuCu-Typ): L. Westin, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2574; *Chem. Commun. Univ. Stockholm Nr. 5* (1972) 1.
- [7] Pd und Mg in feinverteilter aktiver Form reagieren mit H_2 unter diesen Bedingungen: U. Wilczok, unveröffentlicht.
- [8] B. Bogdanović, S. C. Huckett, B. Spliethoff, U. Wilczok, *Z. Phys. Chem.* (Munich), im Druck.
- [9] Eine auf –78°C gekühlte Lösung von 0.066 g (0.80 mmol) **1** in 1.9 mol $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde bei –78°C zu 0.067 g (0.36 mmol) **2** gegeben. Nach 2 h Rühren wurde auf –55°C erwärmt und ein Teil der Lösung in ein NMR-Röhrchen umgefüllt, das anschließend unter Ar abgeschmolzen wurde. ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $T = -60^\circ\text{C}$: $\delta = 6.34$ (ddt, $^1J_{\text{H},\text{H}} = 9.6$, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 16.6$, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 9.2$ Hz; H6), 4.53 (m, $^1J_{1,2,3} = 7.6$, 7.2, $^1J_{1,4,5} = 12.6$, 13.0 Hz; H1), 3.99 (dd, $^2J_{7,8} = 3.6$ Hz; H8), 3.49 (dd; H7), 2.15, 2.11 (je d; H2, H3), 1.80 (d; H10), 1.65, 1.59 (je d; H4, H5), 1.36 (t; H14), 1.14 (t; H18), 1.11 (t; H16), 0.88 (m; H12), 0.79 (m; H13), –0.86 (q; H15, H17); $T = -30^\circ\text{C}$: Verbreiterung der Signale im Bereich von $\delta = 6.2$, 1.8, 0.9, –0.9; $T = -10^\circ\text{C}$: $\delta = 6.24$ (quint, $^3J_{7,8} = 11.3$ Hz; H7), 5.03 (tt, $^1J_{1,2} = 7.5$, $^1J_{1,3} = 13.3$ Hz; H1), 2.87 (d; H2), 2.32 (d; H8), 2.05 (d; H3), 1.4 (m; H5, H6), 1.16 (t; H18), 0.66 (m; H4), –0.76 (br.; H17); 25°C: $\delta = 6.26$ (quint; $\text{Mg}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ **4**), 5.76 (m; CH_3CHCH_2), 5.35 (s; CH_2CH_2), 4.98 (m; Z-H von CH_3CHCH_2), 4.88 (m; E-H von CH_3CHCH_2), 2.34 (d; $\text{Mg}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ **4**), 1.67 (m; CH_3CHCH_2), 1.18 (t; H18), 0.84 (s; C_6H_6), –0.78 (q; H17).
- [10] W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [11] ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): **5** ($T = -80^\circ\text{C}$): $\delta = 153.2$ (d, $J_{\text{CH}} = 142 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 113.5 (d, $J_{\text{CH}} = 146 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 91.4 (t, $J_{\text{CH}} = 151 \pm 1$ Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 49.7, 46.3 (je t, $J_{\text{CH}} = 154$, 153 ± 2 Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 24.2 (t; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 23.2 (q, $J_{\text{CH}} = 122 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 15.5 (q, $J_{\text{CH}} = 120 \pm 1$ Hz; $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 8.8 (t, $J_{\text{CH}} = 123 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 2.4 (t, $J_{\text{CH}} = 102 \pm 1$ Hz; $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), –6 ($T = -10^\circ\text{C}$): $\delta = 149.7$ (d, $J_{\text{CH}} = 138 \pm 2$ Hz; $\text{Mg}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 119.9 (d, $J_{\text{CH}} = 150 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 56.7 (t, $J_{\text{CH}} = 155 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), 18.7 (q, $J_{\text{CH}} = 125 \pm 1$ Hz; $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 2.4 (t, $J_{\text{CH}} = 122 \pm 2$ Hz; $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$). Die Resonanzsignale der beiden terminalen C-Atome der $\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ -Gruppe sind wegen eines Austauschprozesses, der auch im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar ist, zu breit, um beobachtet werden zu können.

- [12] $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$: ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $T = -80^\circ\text{C}$): $\delta = 15.2$ ($J_{\text{CH}} = 120 \pm 1$ Hz; CH_3), –1.3 ($J_{\text{CH}} = 106 \pm 1$ Hz; CH_2).
- [13] a) A. D. Pajerski, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2660; b) E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *ibid.* 107 (1985) 432; c) P. Sobota, M. Nowak, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 1.
- [14] S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, S. Salz, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 675.
- [15] ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $T = -50^\circ\text{C}$): $\delta = 153.5$ ($\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$), 112.0 ($\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$), 91.5 ($\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$), 51.6, 44.0 ($\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$), 22.6 ($\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$), –12.0 ($\text{Pd}(\text{CH}_3)$) (S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, unveröffentlicht).
- [16] H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1976.
- [17] K. Jonas, G. Koeppe, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 923.
- [18] a) R. J. Cross, F. Glockling, *J. Organomet. Chem.* 3 (1969) 253; b) G. B. McVicker, R. S. Matyas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 972; c) H. Felkin, P. J. Knowles, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) C14; d) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4469; e) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 44; f) S. Kato, M. Wakamatsu, M. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 405; g) G. B. McVicker, *Inorg. Chem.* 14 (1974) 2087; h) M. L. H. Green, T. Luongthi, G. A. Moser, I. Packer, F. Pettit, D. M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1988; i) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) 151; j) H. Schenkluhn, *Dissertation*, Universität Bochum 1971; k) G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
- [19] a) P. W. Jolly in G. W. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, S. 81; b) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 943.
- [20] a) M. J. Chetcuti, M. H. Chisholm, K. Følting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2138; b) K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *ibid.* 104 (1982) 7325.
- [21] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2915.

$[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-As})_6(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}_3]$, ein kubisch innenzentrierter Ni_9 -Cluster**

Von Dieter Fenske*, Kurt Merzweiler und Johannes Ohmer
Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphankomplexe elektronenreicher Übergangsmetall-halogenide reagieren mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}$) unter Bildung von Me_3SiCl und Gemischen metallreicher Cluster. Beispielsweise erhält man bei der Umsetzung von $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ in sehr hohen Ausbeuten die Cluster **1–3**.



In diesen Verbindungen liegen Co_4 -Tetraeder bzw. verzerrt kubische Ni_8 -Polyeder vor, deren Flächen von PPh-Liganden überdacht sind^[1].

Dagegen entsteht bei der analogen Reaktion von $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ der Komplex $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-As})_3(\mu_3\eta^3\text{-As}_3)(\text{PPh}_3)_4]$ **4**. Er bildet sich infolge einer Redoxreaktion, bei der alle As–C-Bindungen von $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ gespalten werden^[2].

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. K. Merzweiler, Dr. J. Ohmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.