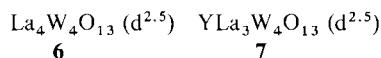
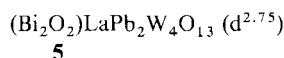
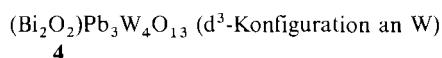
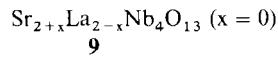
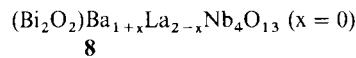


Schicht unter- und oberhalb des Perowskit-Blocks ergeben keinen Hinweis auf einen signifikanten Beitrag der Bi_2O_2 -Schichten zu den Bändern des t_{2g} -Blocks. Berechnungen für **2** und **3** ohne eingeschlossene B-Atome zeigen, daß die wesentlichen Merkmale der Bänder des t_{2g} -Blocks erhalten bleiben. Die xz - und yz -Bänder sind über die außerhalb der MO_2 -Schichten liegenden, verbrückenden Sauerstoffatome schwach gekoppelt, die xy -Bänder hingegen nicht. Dieses Verhalten entspricht genau demjenigen der x^2-y^2 -Bänder der Cu-O-Supraleiter^[9, 10].

Bis jetzt zielten alle Synthesen von $\text{AB}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ -Phasen auf d^0 -Systeme, doch sollten, aufgrund der hohen Toleranz gegenüber einem Austausch von A, B und M, d^n -Varianten ($n > 0$) zugänglich sein. Da die t_{2g} -Bänder durch eingebaute Bi-Atome stark gestört werden (dies ist möglicherweise aber auch ein Artefakt der Parametrisierung), sollten sich elektropositivere Elemente besser für B eignen. Potentielle Modellverbindungen mit $n = 4$ sind die Spezies **4–7**.



Vielleicht eignen sich jedoch auch Systeme mit annähernder d^1 -Konfiguration; sind nämlich die außerhalb der Schicht liegenden M-O-Bindungen kürzer als diejenigen innerhalb der Schicht – wie für d^n -Systeme ($n > 0$) zu erwarten^[13] – so werden die xz - und yz -Bänder angehoben, und das xy -Band kann selbst bei d^1 -Metallen nahezu halbgefüllt sein. d^1 -Systeme mit $n = 4$ sind beispielsweise **8** und **9**.



9 ist von besonderem Interesse, da erst kürzlich an Sr-La-Nb-O-Filmen Hochtemperatur-Supraleitung nachgewiesen wurde^[14]. Auch durch einen Austausch der Sauerstoffatome außerhalb der M-O-Schichten gegen stärkere π -Donoren wie Stickstoffatome könnten die xz - und yz -Bänder über das xy -Band angehoben werden. Für andere Werte von n gibt es zahlreiche denkbare Zusammensetzungen mit den oben genannten Elektronenkonfigurationen. Wir sind uns natürlich möglicher Strukturalternativen vom Fluorit- oder Pyrochlor-Typ bewußt, ebenso möglicher elektronischer Instabilitäten wie Ladungs- oder Spindichtewellen, die eine Supraleitung verhindern könnten. Wir haben weder einen allgemeingültigen Mechanismus für das Phänomen der Supraleitung vorgeschlagen noch T_c für eine der hier betrachteten Substanzen berechnet. Die Analogien der elektronischen Eigenschaften dieser Block-Schicht-Strukturen und der Cu-O-Supraleiter verdienen nach unserer Ansicht eine experimentelle Überprüfung.

Eingegangen am 25. Januar 1989 [Z 3140]

- [1] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1949) 463, 499; 2 (1950) 519; 5 (1952) 39.
- [2] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, J. F. Dorrian, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 1029.
- [3] L. E. Cross, R. C. Pohanka, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 939.
- [4] a) A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3727; b) J. Gopalakrishnan, V. Bhat, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*

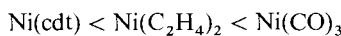
22 (1987) 413; M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, *ibid.* 23 (1988) 837.

- [5] Siehe z. B. a) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science (Washington, D.C.)* 239 (1988) 1015; C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *ibid.* 240 (1988) 631; M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippin, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Nature (London)* 332 (1988) 420; b) H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574; c) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature (London)* 332 (1988) 55; d) C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 941.
- [6] Für die Berechnungen an **1** (TiO_2 ; NbO_4), am „Sandwich“-Analogon ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NbO}_4$), an **2** (BiNb_2O_7 ; Nb_2O_7) und an **3** ($\text{Bi}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$; Nb_4O_{13}) wurden folgende Atomparameter verwendet: Das Ionisationspotential und der Orbital-Exponenten betragen – 32.3 eV bzw. 2.275 für O-2s, – 14.8 eV bzw. 2.275 für O-2p, – 21.2 eV bzw. 2.76 für Bi-6s, – 13.0 eV bzw. 2.29 für Bi-6p, – 10.10 eV bzw. 1.89 für Nb-5s, – 6.86 eV bzw. 1.85 für Nb-5p, – 8.97 eV bzw. 1.50 für Ti-4s und – 5.44 eV bzw. 1.50 für Ti-4p. Die 3d-Orbitale von Ti und die 4d-Orbitale von Nb werden durch zwei Slater-Funktionen beschrieben (in Klammern stehen die Mischungskoeffizienten): – 10.81 eV mit 4.55 (0.5206) und 1.40 (0.7839) für Ti-3d, – 12.49 eV mit 4.08 (0.6401) und 1.64 (0.5516) für Nb-4d.
- [7] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6093.
- [8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 13 (1963) 1397; J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [9] Siehe z. B. a) M.-H. Whangbo, M. Evain, M. A. Beno, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1829, 1831, 1832; b) J. K. Burdett, G. V. Kulkarni, K. Levin, *ibid.* 26 (1987) 3652; c) L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1028; L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, *Solid State Commun.* 63 (1987) 395.
- [10] F. Herman, R. V. Kasowski, W. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 204.
- [11] a) A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579; b) M. J. S. Dewar, *ibid.* 99 (1987) 1313 bzw. 26 (1987) 1273.
- [12] M.-H. Whangbo, E. Canadell, M. Evain, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2394.
- [13] R. A. Wheeler, M.-H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2222.
- [14] T. Ogushi, Y. Hakuraku, H. Honjo, G. N. Suresha, S. Higo, Y. Ozono, I. Kawano, T. Numota, *J. Low Temp. Phys.* 70 (1988) 485.

Amin-bis(ethen)nickel(0)-Komplexe; Struktur von 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-bis(ethen)nickel(0)**

Von Wilfried Kaschube, Klaus R. Pörschke*, Werner Bonrath, Carl Krüger und Günther Wilke

Nach Behrens und Hieber et al. bildet $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in flüssigem NH_3 oder in Pyridin oberhalb – 25 °C gelbe, leicht disproportionierende Substitutionskomplexe $[(\text{NH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3]$ und $[(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ (als Gemisch isoliert)^[13 a] bzw. $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ (IR-Nachweis)^[13 b]. In den erstgenannten Verbindungen wird nach dem HSAB-Konzept von Pearson^[14] die „weiche“ Lewis-Säure Nickel(0) von einer „harten“ Base koordiniert. Eigene Untersuchungen belegen für die σ -Donoren R^\ominus ^[15] und H^\ominus ^[16] eine Abstufung der Acceptorstärke von Nickel(0) in der Reihe



(cdt = *trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien*). Danach sollte die Amin-Nickel(0)-Bindung der Alken-stabilisierten

[*] Priv.-Doz. Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Kaschube, Dr. W. Bonrath [+], Prof. Dr. C. Krüger [+], Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1

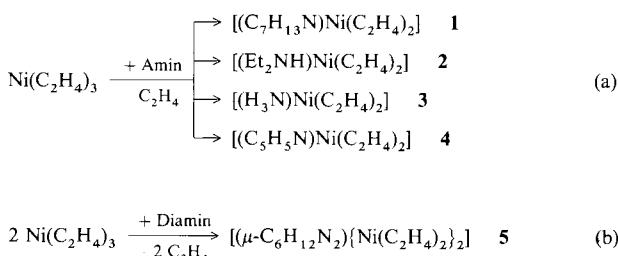
[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

[**] 5. Mitteilung über Amin-Nickel-Komplexe, zugleich 11. Mitteilung zur Lewis-Acidität von Nickel(0). – 4. Mitteilung bzw. 10. Mitteilung: [I] bzw. [2].

Komplexe noch labiler als die der Carbonyl-Derivate sein. Von daher war überraschend, daß sich isolierbare, kristalline Komplexe vom Typ $[(\text{Amin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ erhalten ließen^[71], deren Synthese und Eigenschaften wir hier mitteilen.

Äquimolare Mengen Tris(ethen)nickel(0)^[18] und 1-Azabi-cyclo[2.2.2]octan liefern in Pentan unterhalb 0 °C eine klare gelbe Reaktionslösung, aus der sich beim Abkühlen bis auf – 78 °C kleine gelbe Quader der Titelverbindung **1** mit 70% Ausbeute abscheiden. Die Kristalle von **1** zersetzen sich langsam ab 0 °C. Durch Umsetzung von festem **1** mit Cyclooctatetraen wird Ethen quantitativ freigesetzt und kann so bestimmt werden; in THF-Lösung reagiert **1** mit Cyclooctadien (cod) bei – 30 °C glatt unter Verdrängung aller Liganden zu Ni(cod)₂.

Analog zu **1** wird mit dem sekundären Amin Et₂NH **2** (lange gelbe Nadeln, 56 %) erhalten; dagegen ist mit NEt₃, keine Reaktion zu erkennen. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Ni(C₂H₄)₃-Pentan-Lösung bei -78 °C fällt sofort der gelbe Niederschlag von **3** (Zers. -50 °C) aus. Mit Pyridin kristallisiert aus einer roten Reaktionslösung **4** (gelbe Würfel, 86 %), mit dem Diamin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wurde der Zweikern-Komplex **5** (feine gelbe Würfel, 21 %, Zers. bei 20 °C) isoliert. Möglicherweise bildet Tetramethyl-ethylendiamin (tmEDA) mit Ni(C₂H₄)₃ einen zu **5** analogen Zweikern-Komplex, der sich jedoch nicht rein fassen ließ^[19]. Die Umsetzungen nach den Gleichungen (a) und (b) sind offenbar Gleichgewichtsreaktionen.



Die Verbindungen **1–5** sind in kaltem Ether und THF sehr gut löslich. In den 200 MHz-¹H-NMR- ($[D_8]Toluol$) und 75.5 MHz-¹³C-NMR-Spektren ($[D_8]THF$) von **1** wurden für die Ethen-Liganden Signale bei $\delta(H) = 2.95$ bzw. $\delta(C) = 55.7$ gefunden, die bis -80°C (¹H) bzw. -100°C (¹³C) keine erkennbare Verbreiterung oder Aufspaltung zeigen; offenbar rotieren die Ethen-Liganden um die Bindungssachsen zum Nickelatom mit einer relativ niedrigen Energiebarriere. Die Abschirmung der Ethen-Protonen und -C-Atome ist geringer als in entsprechenden Phosphan-Komplexen, in denen sich zudem die Ethen-Rotation einfrieren lässt (vgl. $[(Me_3P)Ni(C_2H_4)_2]$ in $[D_8]THF$, -80°C : $\delta(H) = 2.44$, 2.31; $\delta(C) = 49.4$, 48.7; $\Delta G^+ = 43.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[5 b].

Die Kristallstrukturanalyse (173 K) von **1**^[10] (Abb. 1) ergab eine trigonal-planare Koordination des Nickels, wobei jeweils ein Ethen-Ligand sowie das Amin-Stickstoffatom eine Koordinationsstelle besetzen. Durch die Atome Ni, N, C3, C4 und C5 verläuft eine raumgruppenbedingte Spiegelebene. Die beiden äquivalenten Ethen-Liganden sind coplanar am Nickel fixiert mit innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Ni-C-Abständen. Die Mittelpunkte der Ethen-Liganden in **1** schließen am Nickel einen Winkel von 126.2° ein; der entsprechende Winkel zum N-Atom beträgt 116.9°. Die anderen strukturell untersuchten Ligand-Ni(C₂H₄)₂-Komplexe^[2, 5 a, 11] haben niedrigere Symmetrien als **1**. Der Ni-N-

Abstand von **1** liegt mit 2.068 (3) Å zwischen den für (tmeda)Nickel(0)-Komplexe mit trigonal-planarer (1.97–2.02 Å; bei starken π -Aczeptoren)^[12] und tetraedrischer Koordinationsgeometrie des Nickels (2.14–2.17 Å)^[1, 13] gefundenen Werten. Für den 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-Liganden betragen die C-N-C-Winkel wie im freien Amin^[14] 107.4° (Mittelwert).

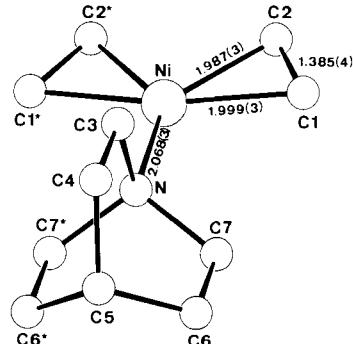
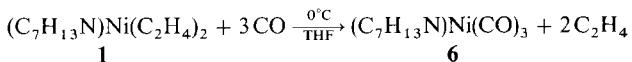
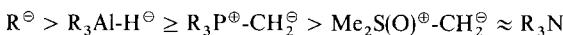


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [10]. Bindungslängen in Å.

1 reagiert in THF bei 0 °C mit CO zum Carbonyl-Komplex **6**, der sich bei – 78 °C in Form gelber, würfelförmiger Kristalle isolieren lässt (37%, aus Pentan umkristallisierbar); arbeitet man unterhalb 0 °C, werden vermehrt Nebenprodukte gebildet. **6** zeigt im IR-Spektrum C≡O-Valenzschwingungen $\nu = 2030$ (A_1) und 1970 cm^{-1} (E), wie sie für L-Ni(CO)₃-Komplexe charakteristisch sind^[15]. Ein durch Umsetzung von **4** mit CO entstehendes Pyridin-Derivat (vgl. ^[3b]) konnte auch von uns nicht isoliert werden.



Eine Addukt-Bildung von Ni(cd₄) mit Aminen wird nicht beobachtet. Mit den geschilderten Ergebnissen steht der eingangs aufgeführten Abstufung der Acceptorstärke von Nickel(0) jetzt (in Ergänzung von ^[6 b], Gl. (1) und ^[5 c], Gl. (2)) folgende Sequenz verringelter σ-Donorstärke der Liganden gegenüber:



Arbeitsvorschriften

1: Eine Reaktionslösung von 10.0 mmol $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3[8]$ und 1.11 g (10.0 mmol) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan in 20 mL Pentan wird bei -30°C durch Röhren im Ölzpumpenvakuum vom Ethen-Überschuss befreit; anschließend werden schwerlösliche Verunreinigungen durch Filtration abgetrennt. Aus dem gelben Filtrat scheiden sich unterhalb -50°C gelbe quaderförmige Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -60°C trocknet. Ausbeute 1.55 g (70%); korrekte Elementaranalysenwerte. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -80°C): $\delta = 2.95$ (8H, C_2H_4), 2.77 (6H, NCH_2), 1.28 (1H, CH), 1.00 (6H, CH_2); 75.5 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{JTHF}$, -80°C): $\delta = 55.7$ (4C, C_2H_4), 53.6 (3C, NCH_2), 27.35 (3C, CH), 21.2 (1C, CH).

2: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 731 mg (10.0 mmol) Et₂NH. Bei –78 °C lange Nadeln, Ausbeute 1.05 g (56%). 200 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –80 °C): δ = 4.74 (m, 1H, ³J(HH) = 11.4 und 3.4 Hz, NH), 2.82 (m, 2H, ²J(HH) = –10.9 Hz, ³J(HH)_{CH} = 7.1 Hz, NCHH), 2.65 (m, 2H, ³J(HH)_{CH} = 7.3 Hz, NCHH), 2.30 (8H, C₂H₄), 1.11 (t, 6H, CH₃); 75.5 MHz-¹³C-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –80 °C): δ = 51.45 (4C, C₂H₄), 49.8 (2C, NCH₂), 15.7 (2C, CH₃).

3: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 250 mL (ca. 10 mmol) gasförmigem NH_3 bei -78°C . Sofort fällt ein hellgelber Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -78°C im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 990 mg (75%); Zers. -50°C , eine Elementaranalyse konnte nicht durchgeführt werden. 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, -80°C): $\delta = 2.74$ (3H, NH_3), 2.25 (8H, C_2H_4).

4: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 791 mg (10.0 mmol) Pyridin. Aus dem hellroten Filtrat scheiden sich bei -78°C feine gelbe Kristalle ab. Ausbeute 1.66 g (86%). 200 MHz- $^{1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 8.79$ (2H, NCH), 7.80 (1H, CH), 7.41 (2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 2.51 (8H, C_2H_2); 75.5 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 152.7$ (2C, NCH), 136.2 (1C, CH), 125.5 (2C, CH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 55.4 (4C, C_2H_2).

5: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 560 mg (5.0 mmol) 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan in 20 mL Ether. Bei -50°C feine gelbe Kristalle, Ausbeute 360 mg (21%). 400 MHz- $^{1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 3.17$ (12H, NCH₂), 2.41 (16H, C_2H_4); 75.5 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -105°C): $\delta = 55.8$ (8C, C_2H_4), 52.6 (6C, NCH₂).

6: Eine Lösung von 2.21 g (10.0 mmol) **1** in 60 mL Ether nimmt bei 0°C unter Röhren 330 mL (13.5 mmol) CO auf. Der ausfallende dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat wird im Ölumpenvakuum bei -30°C zu einem gelben Rohprodukt (756 mg, 37%) eingeengt. Umkristallisation aus Pentan liefert gelbe Würfel. Ausbeute 395 mg (20%); korrekte Elementaranalyse. IR (THF-Lösung): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2030 (\text{A}_1)$, 1970 (E, C≡O).

Eingegangen am 13. Januar 1989 [Z 3119]

- [1] W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Seevogel, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 367 (1989) 233.
- [2] W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1921.
- [3] a) H. Behrens, H. Zizlspurger, *J. Prakt. Chem.*, 4. Reihe, 14 (1961) 249; b) W. Hieber, J. Ellermann, E. Zahn, *Z. Naturforsch. B* 18 (1963) 589.
- [4] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581, 643.
- [5] a) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 118 (1985) 275; b) K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *ibid.* 118 (1985) 298; c) K. R. Pörschke, *ibid.* 120 (1987) 425.
- [6] a) K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* 118 (1985) 313; b) W. Kleimann, K. R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* 118 (1985) 323.
- [7] W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [8] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [9] W. Schröder, K. R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 385.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe *Pnma*, $a = 13.310(1)$, $b = 11.565(1)$, $c = 7.303(1)$ Å, $V = 1124.1$ Å³, $Z = 4$, $T = -100^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 16.92 \text{ cm}^{-1}$, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, 5031 gemessene Reflexe, 1700 unabhängige Reflexe, davon 1310 beobachtet ($I \geq 2 \sigma(I)$), 67 verfeinerte Parameter, $R = 0.042$, $R_w = 0.049$. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53485, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 34 (1972) 387; b) K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621; c) C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 109; d) K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 991; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1527; e) K. R. Pörschke, G. Wilke, C. Krüger, *ibid.* 95 (1983) 564 bzw. 22 (1983) 547 bzw. 1983, 726.
- [12] a) [(tmEDA) $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$]: K. Jonas, C. Krüger, unveröffentlicht; K. Blum, *Dissertation*, Universität Bochum 1978; b) [(tmEDA) $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$]: W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, unveröffentlicht, sowie [7].
- [13] W. Schröder, K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 919.
- [14] R. Fourme, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 40 (1979) 557.
- [15] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2953.

Synthese, Struktur und Reaktivität eines 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anions**

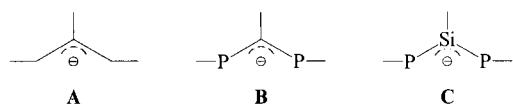
Von Edgar Niecke*, Elke Klein und Martin Nieger

Der formale Ersatz der beiden terminalen Positionen im Allyl-Anion **A**^[1] durch Phosphorzentren der Koordinationszahl 2 führt zum 1,3-Diphosphoallyl-System **B**^[2], das als

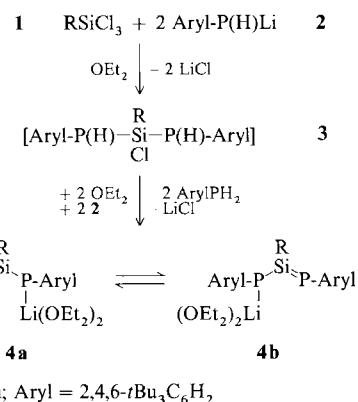
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. E. Klein, M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

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

Komplexligand in zunehmendem Maße an Bedeutung gewinnt^[3]. Wir berichten hier über die Synthese des zu **B** homologen 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anions **C**, bei dem es sich um das erste Beispiel eines stabilen delokalisierten 3p(π)-Bindungssystems handelt.



Der Zugang zu **C** gelang überraschend einfach in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von *tert*-Butyltrichlorsilan **1** mit vier Äquivalenten des Lithiophosphans **2** in Diethylether^[4]. Das Lithiumsalz des Allyl-Anions erhält man als Diether-Addukt **4** in Form tiefroter, extrem hydrolyseempfindlicher, thermisch stabiler Kristalle ($\text{Fp} = 150$ – 152°C). Diese sind unter Inertgas bei Raumtemperatur einige Wochen beständig. Die Konstitution von **4** ist durch Elementaranalyse, NMR-Spektren^[5] sowie Röntgenstrukturanalyse^[6] gesichert.



Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **4** (25°C , C_6D_6) treten im Hochfeldbereich ($\delta = -45.1$) vier äquidistante Linien auf, die eine Wechselwirkung mit dem Lithiumkern anzeigen ($J_{\text{PLi}} = 46.5 \text{ Hz}$)^[5]. Dieser Befund kann mit einem raschen Austauschprozeß $\mathbf{4a} \rightleftharpoons \mathbf{4b}$ gedeutet werden.

Die Röntgenstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) erhärtet die Interpretation der spektroskopischen Befunde. Danach liegt **4** im festen Zustand als η^2 -Lithio-1,3-diphospho-2-silaallyl-Sy-

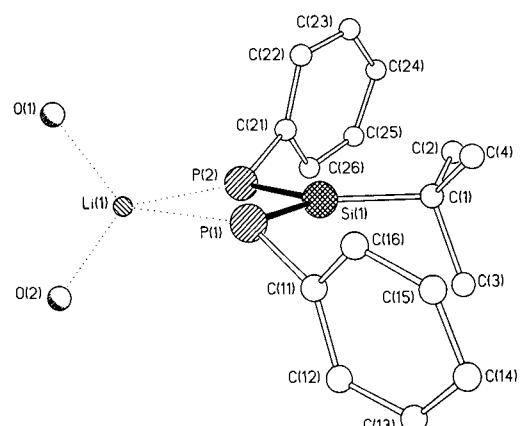


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne peripherie Gruppen). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Si(1)-P(1) 211.4(3), Si(1)-P(2) 211.3(3), Si(1)-C(1) 191.5(7), Li1-P(1) 263.9(14), Li1-P(2) 267.0(13), Li1-O(1) 193.9(13), Li1-O(2) 193.8(12); P(1)-Si(1)-P(2) 104.9(1), Si(1)-P(1)-Li(1) 88.8(3), P(1)-Li(1)-P(2) 78.3(3), Si(1)-P(1)-Li(1) 88.0(3), O(1)-Li(1)-O(2) 110.1(6). – Die Atome P(1)-Si(1)-P(2)-Li(1) liegen in einer Ebene ($\sigma = 0.2 \text{ pm}$).