

N-Winkel beträgt 139.0(1) bzw. 147.0(1)°. Die C-C-Bindungslängen und die Winkel der C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Liganden entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den Erwartungswerten für C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen. Der gemittelte Mn-N-Abstand beträgt 2.354(2) Å und der gemittelte Mn-C(sp<sup>3</sup>)-Abstand 2.128(10) Å.

Synthese und Strukturaufklärung von **8** bestätigen einmal mehr, daß Ringschlußreaktionen von Metallatomen mit Ethen zu Metallacyclopentanen vor allem von den Übergangselementen zu erwarten sind, die im Periodensystem links der VIII. Nebengruppe stehen<sup>[4, 8]</sup>. Daß so gebildete Butandiyl-Liganden auch Brückenpositionen einnehmen können, wurde erstmals am Beispiel des Zweikernkomplexes CpV(μ-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>VCp demonstriert<sup>[9]</sup>. Als neuer Befund in der Metallacyclen-Chemie<sup>[10, 11]</sup> kommt nun hinzu, daß der Ringschluß mit Ethen zu einem Fünfring auch zweimal an einem Metallatom stattfinden kann. Das Ergebnis ist ein Metallaspirononan, in dem das Übergangsmetall als Spiroatom fungiert.

### Arbeitsvorschriften

**7:** Eine THF-Lösung von Naphthalinlithium aus 0.6 g (86.5 mmol) Lithium, 10.98 g (85.7 mmol) Naphthalin und 150 mL THF (bei -15 °C bereitete) wird bei -78 °C zuerst mit 10 mL (ca. 100 mmol) PMe<sub>3</sub> und dann mit 5.28 g (28.5 mmol) festem Cp<sub>2</sub>Mn versetzt. Nach Rühren bei -78 °C (1.5 h) läßt man auf Raumtemperatur kommen, engt die tiefrohe Lösung bis zur Trockne ein und entfernt das nicht komplexgebundene Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Den Rückstand nimmt man in 250 mL Et<sub>2</sub>O auf, filtriert vom LiCp ab und gibt zum Filtrat 20 mL TMEDA. Bei -30 °C fallen dunkelrote Kristalle von **7** aus, die zweimal mit wenig Ether bei -78 °C gewaschen und bei 20 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet werden (Ausbeute: 12.10 g, 65%). Korrekte Elementaranalyse.

**8:** Eine Lösung von 18.25 g (142.4 mmol) Naphthalin in 400 mL THF wird bei -15 °C 1.5 h mit 5.63 g (144.0 mmol) Kaliumkugeln<sup>[12]</sup> gerührt. Anschließend kühlt man auf -65 °C ab, sättigt mit Ethen und gibt 8.87 g (47.9 mmol) festes Cp<sub>2</sub>Mn zu. Man rührt unter Ethen-Atmosphäre 16 h weiter und läßt dann das Reaktionsgemisch im Verlauf von 8 h auf -35 °C kommen. Nach weiteren 16 h bei -78 °C wird vom KCp abfiltriert und das Filtrat mit 15 mL (186.2 mmol) Pyridin versetzt. Sodann läßt man auf 20 °C kommen, engt zur Trockne ein und entfernt bei 20 °C das Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Nach Aufnehmen des Rückstands in 400 mL Ether wird filtriert und das Filtrat im Vakuum soweit eingeeengt, bis **8** auszufallen beginnt. Durch Aufwärmen auf 30 °C bringt man **8** wieder vollständig in Lösung und stellt die Lösung bei -30 °C ab. **8** bildet braunorangefarbene Kristalle, die mit Pentan gewaschen und bei 20 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet werden (Ausbeute: 14.45 g, 68%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 31. August 1989 [Z 3531]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [2] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 3.
- [3] A. L. Oorderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 420.
- [4] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [5] G. Erker, U. Dorf, A. L. Rheingold, *Organometallics* 7 (1988) 138, zit. Lit.
- [6] C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Krentz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5480, zit. Lit.
- [7] Fehlordnung im Bereich des TMEDA-Teiles im Kation erlaubt keine detaillierten Angaben zur Molekülgeometrie von **7**.  $P_{21}/c$ ,  $a = 9.249(2)$ ,  $b = 27.715(8)$ ,  $c = 15.311(3)$  Å,  $\beta = 101.84(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.094$ ,  $R_w = 0.089$ . Unabhängige Reflexe: 8623 [13].
- [8] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5027.
- [9] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 925.
- [10] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185, zit. Lit. b) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 677, zit. Lit.
- [11] S. D. Chapell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* 1 (1982) 739.
- [12] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54065, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

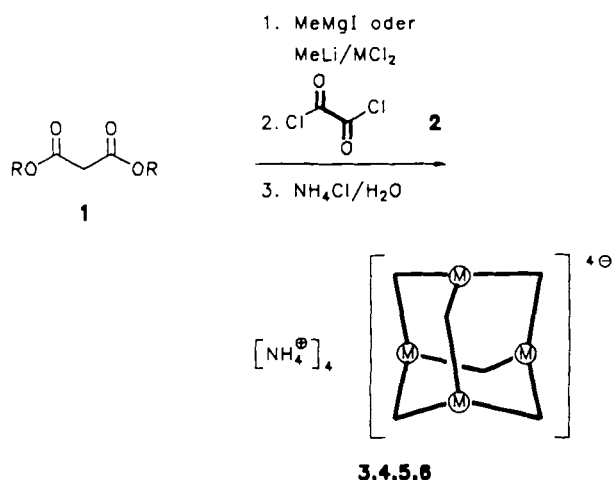
## Vierkernige Chelat(4-)-Ionen zweiwertiger Metalle (Mn, Co, Ni) mit idealisierter T-Symmetrie durch spontane Selbstorganisation

Von Rolf W. Saalfrank\*, Armin Stark, Matthias Bremer und Hans-Ulrich Hummel

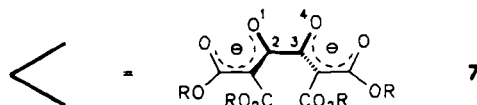
Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Strukturen von Enolaten und deren Reaktivität sind derzeit von großem Interesse<sup>[1]</sup>. Gleiches gilt für polynucleare Metallkomplexe<sup>[2]</sup>. Da ein vierkerniger Mangancluster das aktive Zentrum im Photosystem II (Apparat zur lichtgetriebenen Wasseroxidation in grünen Pflanzen und Algen) bildet, kommt vierkernigen Manganchelatkomplexen Modellcharakter bei der Aufklärung dieses fundamentalen biologischen Prozesses zu.

Durch Umsetzung von Malonsäurediethylester **1b**, Methylmagnesiumiodid und Oxalylchlorid **2** im Molverhältnis 1:1:0.25 bei -78 °C in Tetrahydrofuran und anschließendes Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung hatten wir bereits den vierkernigen Magnesiumchelatkomplex **3b** in 85% Ausbeute erhalten<sup>[3]</sup>. Wir waren nun davon überzeugt,



1,3-B	a	b	3	4	5	6
R	Me	Et	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>



daß außer Magnesium auch andere zweiwertige Metalle unter „spontaner Selbstorganisation“<sup>[4]</sup> derartige „adamantanoide“ Chelatkomplexe bilden sollten. Die Alkylmetallchloride von Mangan, Cobalt und Nickel sind allerdings weniger

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. A. Stark, Dr. M. Bremer [\*\*] Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen Priv.-Doz. Dr. H.-U. Hummel [\*\*\*] Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

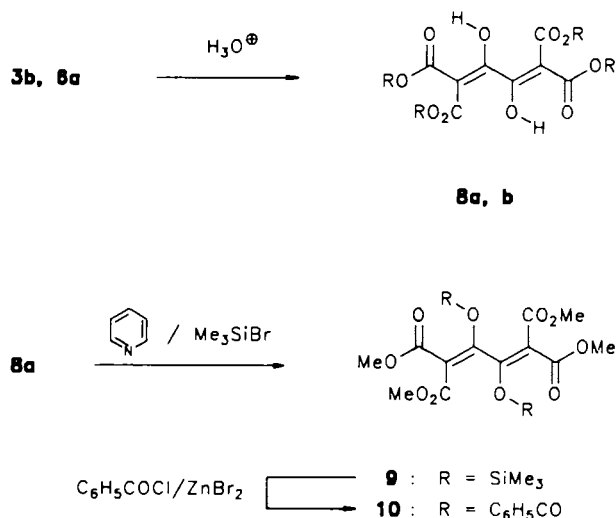
[\*\*] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [3].

[\*] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Co-Komplexes.

[\*\*\*] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Mn-Komplexes.

leicht verfügbar als Methylmagnesiumiodid<sup>[6]</sup>. Wir haben daher unsere Synthesevorschrift für **3b** abgeändert und verwenden nunmehr das System Methylolithium/Magnesiumchlorid anstelle von Methylmagnesiumiodid. Die Vorteile dieses Vorgehens liegen nicht nur in der geringfügigen Ausbeuteverbesserung für **3b** um 5% auf 90% und in der einfacheren experimentellen Durchführung. Wesentlich wichtiger als der bequemere Zugang zu **3b** ist die Tatsache, daß nach dieser Variante bei Ersatz von Magnesiumchlorid durch die korrespondierenden Metallchloride auch die vierkernigen Chelatkomplexe von Mangan **4**, Cobalt **5** und Nickel **6** leicht und in guten Ausbeuten (80 bis 87%)<sup>[7]</sup> darstellbar sind. Der doppelt zweizählige Brückenligand **7** entsteht formal durch *Templat-Verknüpfung* von zwei Malonester-Monoanionen mit Oxalylchlorid **2** zu 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetraalkylester **8** und anschließende spontane doppelte Deprotonierung von **8**.

Unter geeigneten Bedingungen sind die 2,3-Dihydroxy-1,3-butadiene **8** in Substanz zugänglich. Vorsichtige Hydrolyse von **6a** (pH  $\approx$  5, 20 °C, 2 min Ultraschall) liefert **8a** (Keto-Enol-Gleichgewicht) (Ausbeute 46%, Fp = 77 °C). **8a** reagiert mit Bromtrimethylsilan/Pyridin zu 2,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-butadien-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylester **9** (Öl, Ausbeute 82%, Zers.  $\approx$  50 °C). Bei der Umsetzung von **9** mit Benzoylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Zinkbromid entsteht 2,3-Bis(benzoyloxy)-1,3-butadien-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylester **10** (Ausbeute 44%, Fp = 139 °C).



Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **4**, **5** und **6** (Paramagnetismus, Elektronenkonfiguration: Mn<sup>2+</sup> d<sup>5</sup>, Co<sup>2+</sup> d<sup>7</sup> und Ni<sup>2+</sup> d<sup>8</sup>) ermöglichen keinerlei eindeutige Aussage über die Struktur dieser Verbindungen. Wir haben deshalb exemplarisch<sup>[8]</sup> von **4a** und **5a** röntgenographische Strukturanalysen angefertigt<sup>[9]</sup>. Demnach liegen **4a** und **5a** im Kristall als Tetraammoniumsalze vor. Gegenionen sind das vierfach negativ geladene „adamantanoide“<sup>[10]</sup> komplexe Tetramanganat(4-) **4a**<sup>4-</sup> bzw. Tetracobaltat(4-) **5a**<sup>4-</sup>. Die Komplexe **4a** und **5a** sind die ersten ihrer Art<sup>[11]</sup>. Zur graphischen Präsentation wurde **5a** ausgewählt (Abb. 1 bis 3). Den Kern des komplexen Tetracobaltat(4-)-Ions **5a**<sup>4-</sup> bildet ein verzerrtes Tetraeder aus vier Cobalt(II)-Ionen [die Co-Co-Abstände betragen: Co1-Co1a 660.6, Co1-Co2a und Co2-Co1a 660.9, Co1-Co2 und Co1a-Co2a 669.6, Co2-Co2a 675.6 pm]; diese werden über die sechs Tetraederkanten

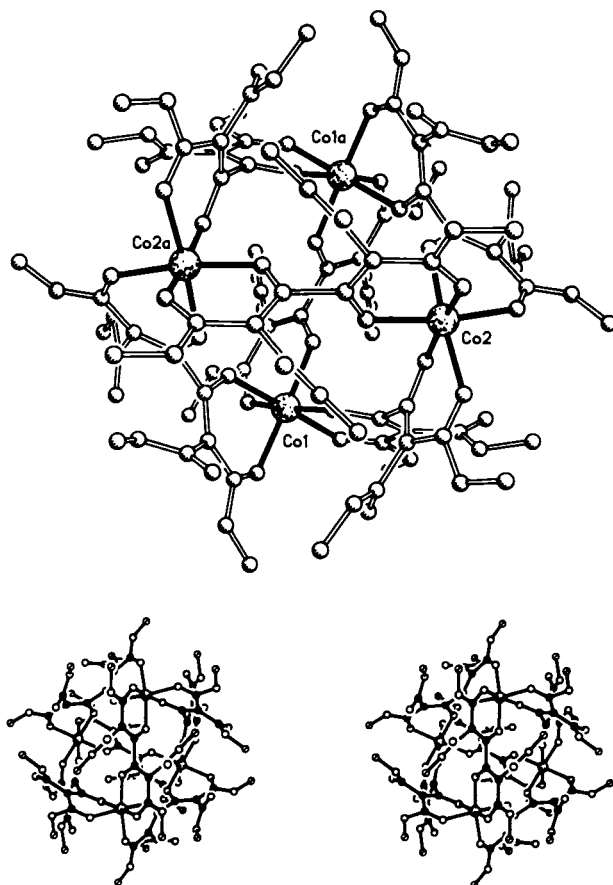


Abb. 1. Oben: Struktur des Tetracobaltat(4-)-Chelations **5a**<sup>4-</sup> im Kristall entlang der kristallographischen C<sub>2</sub>-Achse. Unten: Stereoansicht von **5a**<sup>4-</sup> entlang der kristallographischen C<sub>1</sub>-Achse. ○ = O, ⊗ = C, ⊕ = CH<sub>3</sub>.

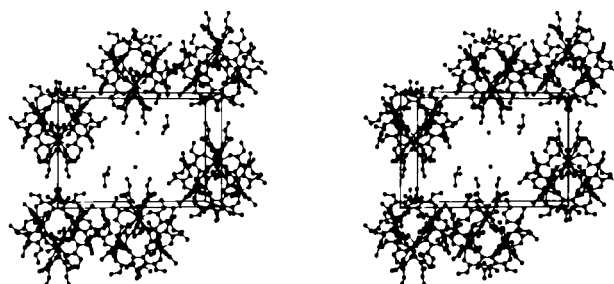


Abb. 2. Stereoansicht der Kristallpackung von **5a**. Der Übersichtlichkeit halber sind die im Zentrum vor und hinter der Zeichenebene liegenden Ionen **5a**<sup>4-</sup>, die Wasserstoffatome und das Kristallwasser nicht dargestellt. Die Ammonium-Ionen erscheinen als Punkt, die Chloroformmoleküle als dreizackiger Stern.

jeweils durch eine doppelt zweizählige Tetramethyl-2,3-dioxobutan-1,1,4,4-tetracarboxylato(2-)-Klammer **7a** verknüpft, so daß jedes der vier Cobalt(II)-Ionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist<sup>[12]</sup> [die Torsionswinkel O1-C2-C3-O4 betragen: 65.1, 73.9, 93.2 und 101.5°].

Das Tetracobaltat(4-)-Chelation **5a**<sup>4-</sup> hat im Kristall exakte C<sub>2</sub>-Symmetrie. Bei idealisierender Betrachtung (die Co-Co-Abstände unterscheiden sich um weniger als 2.3%) kann man diesem Anion jedoch annähernd T-Symmetrie (charakterisiert durch drei C<sub>2</sub>- und vier C<sub>3</sub>-Achsen)<sup>[13]</sup> zuordnen. Das Tetracobaltat(4-)-Ion **5a**<sup>4-</sup> wäre somit dissymmetrisch und daher chiral. Die Dissymmetrie dieses vierkernigen Anions resultiert aus der Atropisomerie<sup>[14]</sup> der Li-



Abb. 3. Kalottenmodell von **5a** (co-kristallisiertes Chloroform und Wasser sind ebenfalls dargestellt) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $C_2$ -Achse. Weiß: H-Atome, schwarz: C-Atome, violett, außerhalb des „adamantanoiden“ Chelatanions: N-Atome, rot: O-Atome, grün: Cl-Atome, blau, innerhalb des „adamantanoiden“ Chelatanions: Co-Atome.

ganden **7a**. Die über vier  $\text{Co}^{2+}$ -Zentren fixierten sechs Chelatklammern **7a** sind gleichsinnig verdreht und haben annähernd  $C_2$ -Symmetrie. Die chiralen Untergruppen der Punktsymmetriegruppen des regulären Tetraeders  $T_d$  sind  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $D_2$  und  $T$ . Während es zahllose Beispiele für Moleküle mit  $C_2$ -Symmetrie gibt, kennt man nur wenige organische Moleküle, die den höheren Punktsymmetriegruppen ( $C_3$  [15],  $D_2$  [16],  $T$  [17]) angehören. Nur relativ komplizierte Moleküle können  $T$ -Symmetrie haben. Eine der Ursachen für die Seltenheit der höher symmetrischen chiralen Verbindungen liegt wohl darin, daß die dafür notwendigen geometrischen Bedingungen, die gleichzeitig erfüllt sein müssen, eine nichtgeplante Bildung unwahrscheinlich erscheinen lassen. Daher ist es um so erstaunlicher, welch hoher Ordnungsgrad durch „spontane Selbstorganisation“ zu erzielen ist.

### Experimentelles

**4a, 5a, 6a:** Zu einer Lösung von 4.0 g (30 mmol) **1a** in 50 mL wasserfreiem THF (unter  $N_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) gibt man 30 mmol einer 1.6 M Methylolithium-Lösung (in Diethylether), rührt das Reaktionsgemisch 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und gibt anschließend 30 mmol  $\text{MCl}_2$  (wasserfrei) zu (**4a**:  $\text{MnCl}_2$ , **5a**:  $\text{CoCl}_2$ , **6a**:  $\text{NiCl}_2$ ). Nach 1 h Rühren tropft man 0.9 g (7.5 mmol) Oxalylchlorid **2** in 20 mL THF innerhalb 30 min zu, erwärmt während 18 h auf  $20^\circ\text{C}$  und arbeitet mit wäßriger Ammoniumchloridlösung auf.

**4a:** Ausbeute: 2.2 g (80%), farblose Prismen aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan, Zers.  $\approx 185^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1685$  (C=O),  $1625\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

**5a:** Ausbeute: 2.4 g (87%), violette Prismen aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan, Zers.  $\approx 193^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1690$  (C=O),  $1625\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

**6a:** Ausbeute: 2.4 g (87%), grüne Prismen aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan, Zers.  $\approx 160^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1685$  (C=O),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

**8a:** 1.1 g (0.5 mmol) **6a** werden in 100 mL Wasser suspendiert, mit einer Lösung von 15 g Aluminiumsulfat in 50 mL Wasser versetzt und 2 min ultrabeschallt. Man extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 100 mL Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit Chloroform/Diethylether kristallisiert. Ausbeute: 0.4 g (46%), farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1725$  (C=O),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=C). – Signalreiche  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Keto-Enol-Gleichgewicht). – MS (70 eV):  $m/z$  318 ( $M^+$ ).

**9:** 1.0 g (3 mmol) **8a** werden in 40 mL wasserfreiem THF gelöst (unter  $N_2$ ) und mit 0.5 g (6 mmol) Pyridin und 1.9 g (13 mmol) Bromtrimethylsilan versetzt. Man rührt 1 h bei  $20^\circ\text{C}$ , filtriert, entfernt das Lösungsmittel und befreit den Silylenolether bei  $20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum von allen flüchtigen Verunreinigungen. Ausbeute: 1.2 g (82%). Zers.  $\approx 50^\circ\text{C}$ . – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1730$  (C=O),  $1635\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.16$  (s, 18H; 2 Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 3.58 und 3.67 (je s, 12H; 4  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  (2 Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 51.83 (4  $\text{CH}_3$ ), zwei zufällig zusammenfallende Signale, 112.37 (2 =C), 157.46, 163.95 und 164.28 (2 =C–O und 4 O–C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  434 ( $M^+ - 28$ ).

**10:** 1.0 g (2 mmol) **9** werden in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst (unter  $N_2$ ) und mit 0.6 g (4 mmol) Benzoylchlorid und 0.1 g  $\text{ZnBr}_2$  (wasserfrei) versetzt. Nach 18 h wird mit 20 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wäßrig aufgearbeitet, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungs-

mittel entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert man mit Diethylether. Ausbeute: 0.5 g (44%), farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 139^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1750$  und  $1720$  (C=O),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.56$  und  $3.71$  (je s, 12H; 4  $\text{CH}_3$ ), 7.49, 7.64 und 8.08 (je m, 10H; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.77$  und  $52.90$  (4  $\text{CH}_3$ ), 120.81 (2 =C), 127.71 (2  $\text{C}_{ipso}$ ), 128.70, 130.49 (4  $\text{C}_{ortho}$  bzw. 4  $\text{C}_{meta}$ ), 134.33 (2  $\text{C}_{para}$ ), 149.77 (2 =C–O), 162.03, 162.15 und 162.84 (6 O–C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  526 ( $M^+$ ). Korrekte Elementaranalysen zu **4a**, **5a**, **6a**, **8a** und **10**.

Eingegangen am 22. September 1989 [Z 3562]

- [1] D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [2] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt für einen Vorabdruck dieser Arbeit; W. F. Beck, J. Sears, G. W. Brudvig, R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Tetrahedron* 45 (1989) 4903.
- [3] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 100 (1988) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 851.
- [4] Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes spezieller Struktur unter den richtigen Randbedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel) aus labilen, einkernigen Metallkomplexen, mehrzähligen Liganden und Brückenliganden [2, 5].
- [5] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095; L. A. Ibers, R. H. Holm, *Science* 209 (1980) 223.
- [6] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 535.
- [7] Mit Natriumhydrid/Metallchlorid erhielten wir bisher um ca. 15% niedrigere Ausbeuten. Mit allen diesen Eintopfverfahren kann der mehrstufige Prozeß, wie er z. B. für die Synthese des korrespondierenden Zinkchelatskomplexes angewendet wurde [3], nicht konkurrieren. Hierbei wird aus dem Magnesiumchelatskomplex **3b** durch Hydrolyse zunächst der Tetraethylester **8b** freigesetzt. Die Reaktion von **8b** mit Natriumhydrid/Zinkbromid liefert über das freie, doppelt zweizählige Chelatanion **7b** nach dem Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung den „adamantanoiden“ Zinkchelatskomplex jedoch nur in ca. 66% Ausbeute (bezogen auf **3b**).
- [8] Neben **4a**, **b**, **5a**, **b** und **6a**, **b** wurden auch die korrespondierenden Komplexe mit  $R = \text{tert-Butyl}$  oder  $\text{Benzyl}$  dargestellt. Man erhält in allen Fällen prächtige kristalline Verbindungen, von denen aber nur die methylsubstituierten Derivate ( $\alpha$ -Reihe) für Röntgendiffraktometermessungen geeignet sind.
- [9] **4a**:  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{O}_{60}\text{Mn}_4(\text{NH}_4)_4$ , farblose Prismen aus Chloroform/Hexan. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Äquivalenten Chloroform und Wasser. Einkristall mit  $0.3 \times 0.5 \times 0.5\text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 2607.6(5)$ ,  $b = 1747.3(3)$ ,  $c = 2303.4(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 101.43(7)^\circ$ ,  $V = 10287 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ; Philips-PW1100-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.55943\text{ \AA}$ , SHELXS-86- und SHELX-76-Programmsysteme, 16300 Reflexe gemessen ( $4 < 2\theta < 40^\circ$ ,  $\omega$ -Scan mit Scanweite  $[1.2 + 0.2 \tan \theta]^\circ$ ). Gemittelter Datensatz: 4082 Reflexe, 2288 „beobachtete“ Reflexe mit  $F > 6\sigma(F)$ .  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.080$ ; 328 Parameter blockdiagonal verfeinert. – **5a**:  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{O}_{60}\text{Co}_4(\text{NH}_4)_4$ , violette Parallelepipede aus Chloroform/Hexan. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Äquivalenten Chloroform und Wasser. Einkristall mit  $0.5 \times 0.4 \times 0.4\text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 2568.8(6)$ ,  $b = 1729.9(4)$ ,  $c = 2276.0(6)\text{ pm}$ ,  $\beta = 101.33(2)^\circ$ ,  $V = 9916 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ; Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ , SHELXTL-PLUS-Programmsystem, 11371 Reflexe gemessen ( $4 < 2\theta < 54^\circ$ ,  $\omega$ -Scan mit  $3\text{--}15^\circ\text{ min}^{-1}$  in  $\omega$ ). Gemittelter Datensatz: 9748 Reflexe, 7382 „beobachtete“ Reflexe mit  $F > 6\sigma(F)$ .  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.063$ ; 708 verfeinerte Parameter. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Schematische Darstellung.
- [11] Aus der Zusammensetzung und aus der Charakteristik der IR-Spektren wird geschlossen, daß die Verbindungen **4b**, **5b**, **6a**, **b** und die korrespondierenden Komplexe mit  $R = \text{tert-Butyl}$  oder  $\text{Benzyl}$  die gleiche Struktur wie **4a** und **5a** haben.
- [12] Zur Topologie der vierkernigen Chelatanionen **4a**<sup>4+</sup> und **5a**<sup>4+</sup> (Brückenköpfe:  $\text{M}^{2+}$ -Ionen) vergleiche man auch die Verhältnisse bei sphärischen Tricyclen (Brückenköpfe: N-Atome): J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 857; E. Graf, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5022; E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* 1981, Nr. 1, S. 24; E. Weber: *Phase Transfer Catalysts, Properties and Applications* (Merck-Schuchardt 1987), S. 33; F. P. Schmidchen, *Angew. Chem.* 89 (1977) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 720; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 8.

- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- [14] Vgl. dazu: M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* 86 (1974) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 741; R. W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2150; G. Becher, A. Mannschreck, *ibid.* 116 (1983) 264.
- [15] A. de Meijere, O. Schallner, *Angew. Chem.* 85 (1973) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 399; S. Nishigaki, K. Aida, K. Senga, F. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* 1969, 247; R. C. Fort, W. L. Semon, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3685.
- [16] K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1710; M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1229; H. J. Bestmann, W. Schaper, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3511; H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 106 (1973) 761, 2796; M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 433; D. J. Cram, K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5963.
- [17] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.

## Über einen (1,4-Diazabutadien)bis(ethen)nickel(0)-Komplex und verwandte Verbindungen\*\*

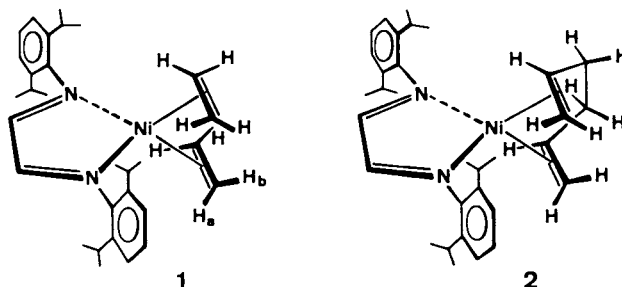
Von Werner Bonrath, Klaus R. Pörschke\* und Stephan Michaelis

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Tetrakoordinierte 18e-Ni<sup>0</sup>-Komplexe mit Ethen als Ligand konnten bisher nur in Form von [(Me<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>P)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (R = Me, cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Ph; Zers. –20 °C)<sup>[1]</sup> und [(Me<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>C=O)] (Zers. –10 °C)<sup>[2]</sup> isoliert werden. Für ihre Bildung ist offenbar die Koordination der zweizähligen Chelatliganden an Nickel(0) zu einem Fünfring wesentlich („Fünfringeffect“). Die Komplexe sind trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit unter anderem durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden. Ein Komplex „[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]“ war dagegen bislang Gegenstand von Spekulationen<sup>[3]</sup>. Wir berichten jetzt über die Synthese und Reaktivität des ersten 18e-Ni<sup>0</sup>-Komplexes mit zwei Ethenliganden und über verwandte Verbindungen.

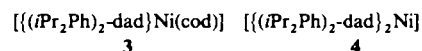
Aus einer Lösung von Tris(ethen)nickel(0)<sup>[4]</sup> und der äquimolaren Menge 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-dad<sup>[5]</sup> in Pentan kristallisieren bei –78 °C tiefviolette feine Quader von 1 (81 %) aus<sup>[6]</sup>. Unter Argon ist 1 nur bis –5 °C, in Ethenatmosphäre aber bis 20 °C stabil. Der Komplex ist in Pentan und weiteren Lösungsmitteln auch in der Kälte sehr gut löslich und setzt sich schon ab –100 °C um, ist also äußerst reaktiv. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) liefert 1 bei –80 °C für die Ethenprotonen zwei Signale (δ<sub>H</sub> = 2.62, 2.22; AA'BB') und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75.5 MHz) für die Ethen-C-Atome ein Signal (δ<sub>C</sub> = 64.9; bis –105 °C scharf). Unter der Annahme, daß das Ni<sup>0</sup>-Atom durch die dad-N-Atome und die Ethenliganden tetraedrisch koordiniert wird, sind die Tieftemperatur-NMR-Spektren mit einer zur N-N-Achse idealisiert parallelen Ausrichtung der C=C-Bindungen vereinbar, wodurch die Ethen-C-Atome magnetisch äquivalent und die geminalen Ethenprotonen verschieden sind. Mit steigender Temperatur koaleszieren die Signale der Ethenprotonen aufgrund der Rotation der Liganden um die Bindungsachsen zum Ni<sup>0</sup>-

Atom (ΔG<sub>200K</sub><sup>‡</sup> ≈ 40 kJ mol<sup>–1</sup>). Die 2,6-Diisopropylphenyl-substituenten sind entweder mit der Phenylringebene senkrecht zur dad-Ni-Fünfringebene ausgerichtet oder sind auch bei tiefer Temperatur um ihre Bindung zum N-Atom frei drehbar.



Aus einer Lösung von Ni(cdt)<sup>[7]</sup> (cdt = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) in 1,5-Hexadien entsteht bei 20 °C der gelbe Zwischenkomplex Ni(η-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub><sup>[8a]</sup>. Setzt man eine äquimolare Menge in Pentan gelöstes (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-dad zu, erhält man eine tiefrote Reaktionslösung, aus der sich bei –78 °C dunkle Kristalle von 2 (91 %) abscheiden. Nach dieser Methode sind zahlreiche weitere, zum Teil thermolabile L<sub>n</sub>Ni(η-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)-Komplexe (n = 1, 2; L<sub>2</sub> = Phosphane, Phosphite, 2,2'-Bipyridyl, 1,4-Diazabutadiene) zugänglich<sup>[8]</sup>. Der Komplex 2 ist wie 1 gut löslich; er ist bei Raumtemperatur stabil (Fp = 142 °C) und reagiert ab etwa –30 °C. Für 2 ist eine ähnliche Komplexgeometrie wie für 1 anzunehmen, wobei durch die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Verbrückung der beiden Vinylgruppen die C<sub>2</sub>-Achse aufgehoben ist. Somit zeigt 2 in den Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR- (400 MHz, –30 °C) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (75.5 MHz, –30 °C) jeweils einen Signalsatz für den Hexadienliganden und zwei Signalsätze für die inäquivalenten Hälften des (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-dad-Liganden. Im Massenspektrum von 2 ist das Molekül-Ion mit m/z 516 (für <sup>58</sup>Ni) nachweisbar; dieses fragmentiert unter Abspaltung von Hexadien.

Die Komplexe 1 und 2 sind erheblich reaktiver als das aus Ni(cod)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> (cod = 1,5-Cyclooctadien) und (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-dad herstellbare 3 (36 %)<sup>[5]</sup>, in dem der Makrocycleneffekt<sup>[9]</sup> des cod-Liganden zur Komplexstabilisierung beiträgt. Die abgestufte Reaktivität spiegelt sich auch in der zunehmenden thermodynamischen Stabilität der Verbindungen wider. So lassen sich 1 mit 1,5-Hexadien in 2 sowie 1 und 2 mit cod in 3 (60 %) überführen, während die Rückreaktionen ausbleiben (beispielsweise erfährt 3 gelöst in 1,5-Hexadien keine Änderung). 1 und 2 reagieren mit einem Äquivalent (iPr<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-dad zum rotbraunen Komplex 4 (Röntgenstrukturanalyse), der aus 3 nicht zugänglich ist<sup>[5]</sup> und den wir gesondert beschreiben<sup>[10]</sup>.



1 und 2 in Pentan ergeben bei Zugabe von Cyclooctatetraen (cot) bei –78 bis –30 °C rote Reaktionslösungen, und bei –78 °C kristallisieren langsam Quader von 5a aus (94 %). Auf anderem Wege hergestelltes 5a ließ sich nicht rein isolieren<sup>[11]</sup>. Kristallines 5a ist bei 20 °C einige Tage lang ohne merkliche Zersetzung haltbar. Die Substanz ist in THF sehr gut, in Ether und Pentan weniger gut löslich; in Lösung bildet sich bei 20 °C langsam 5b unter Freisetzung eines cot-Liganden.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Bonrath, Dipl.-Chem. S. Michaelis  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 1013 53, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[\*\*] Wir danken Barbara Gabor, Gerhard Schroth und Richard Mynott für die NMR-Untersuchungen.