

[10] D. M. G. Lloyd u. D. R. Marshall, Chem. and Ind. 1964, 1760.

[11] H. C. Smitherman u. L. N. Ferguson, Tetrahedron 24, 923 (1968).

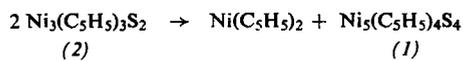
[12] A. Trestian, H. Niculesco-Majewska, I. Bally, A. Barabas u. A. T. Balaban, Tetrahedron 24, 2499 (1968).

[13] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, Chem. Ber. 101, 1594 (1968).

Ni₅(C₅H₅)₄S₄, ein fünfkerniger Nickelkomplex mit einem planar-quadratisch koordinierten Nickel(0)-Atom^[1*]

Von H. Vahrenkamp und L. F. Dahl^[1*]

In Fortsetzung unserer Versuche^[1] zur Darstellung des dem Co₃(CO)₉S^[2] elektronisch äquivalenten Ni₃(C₅H₅)₃S isolierten wir jetzt Ni₅(C₅H₅)₄S₄ (1) bei der Zersetzung von Ni₃(C₅H₅)₃S₂ (2) in ätherischer Lösung. Die Gleichung



gibt die wahrscheinliche Stöchiometrie der Reaktion wieder und macht auch verständlich, warum als Hauptprodukte der Umsetzung von Ni₂(C₅H₅)₂(CO)₂ (3) mit Schwefel Ni(C₅H₅)₂ und Nickelsulfide erhalten werden, denn analoge Abspaltung von Ni(C₅H₅)₂ aus (1) würde schließlich zu [Ni₃S₄]_x führen. Eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte (1), bestätigte den vorhergesagten drastischen Einfluß von Valenzelektronen auf die Struktur von (2) und stützte so weiterhin die vor kurzem für Übergangsmetall-Cluster vorgeschlagenen Bindungsvorstellungen^[1,3].

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Zelldimensionen sind: a = 7,870 ± 0,005, b = 12,704 ± 0,007, c = 11,661 ± 0,007 Å; β = 99°52' ± 1'; d_{ber.} = 1,97, d_{gef.} = 1,96 gcm⁻³ (Flotationsmethode). Auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (General Electric) wurden 838 beobachtete sowie 274 unbeobachtete und pseudo-unbeobachtete (I < 2σ(I)) Reflexe mit Mo-Kα-Strahlung gemessen. Die Strukturbestimmung folgte der Symbolischen Additions-Methode^[4], die Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen; bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren nur für die Nickelatome resultierten ein konventioneller R₁- und ein gewogener mittlerer R₂-Wert von je 6,7%.

Kristallines (1) besteht aus diskreten Molekülen (Abb. 1). Die Raumgruppensymmetrie verlangt, daß jedes der beiden Moleküle in der Elementarzelle mindestens C₁(1)-Symmetrie mit dem zentralen Nickelatom jeweils in einem Symmetriezentrum hat. Unter der Annahme zylindrischer Symmetrie für die C₅H₅-Liganden hat das ganze Molekül jedoch nahezu D_{2h}(2/m 2/m 2/m)-Symmetrie. Die fünf Nickel- und vier Schwefelatom bilden zwei verzerrte trigonale Ni₃S₂-Bipyramiden. Indem es die beiden Bipyramiden verknüpft, er-

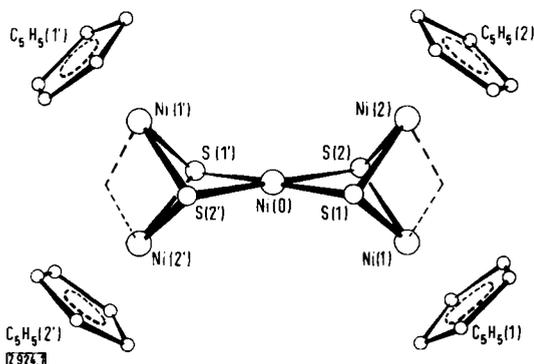


Abb. 1. Molekulare Konfiguration von [Ni₂(C₅H₅)₂S₂]_{1/2}Ni.

hält das ausgezeichnete zentrale Nickelatom eine planar-quadratische Koordination mit den vier Schwefelatomen. In Übereinstimmung mit der anschaulichen Formel [Ni₂(C₅H₅)₂S₂]_{1/2}Ni und der pseudo-D_{2h}-Geometrie sind die wichtigsten molekularen Dimensionen: 1. ein bindender Ni(1)–Ni(2)-Abstand von 2,495 (±0,003) Å und zwei gleich große nichtbindende Abstände Ni(0)–Ni(1) und Ni(0)–Ni(2) von je 2,979 (±0,002) Å; 2. sechs kristallographisch unabhängige Ni–S-Abstände, die alle auf ±0,01 Å dem Mittelwert 2,18 Å entsprechen; 3. äquivalente Abstände Ni–C und C–C von durchschnittlich 2,14 bzw. 1,43 Å; 4. zwei äquivalente Ni(1)–S–Ni(2)-Winkel von 69,9 und 70,0° sowie vier äquivalente Ni(0)–S–Ni(1 oder 2)-Winkel im Bereich 86,0–86,3°; 5. die Winkel in der Ni(0)S₄-Ebene S(1)–Ni(0)–S(2) = 82,1° und S(1)–Ni(0)–S(2') = 97,9° (alle Winkel ±0,1°).

Das [Ni₂(C₅H₅)₂S₂]_{1/2}-Fragment, eine Molekülhälfte von (1), und dessen chemische Vorstufe (2) sind in Bezug auf ihre Gesamtkonfiguration und ihre praktisch gleichen Ni–S- und Ni–C-Abstände sehr ähnlich. Der herausragende Unterschied ist, daß die regulär trigonal-bipyramidale Ni₃S₂-Baueinheit in (2) drei gleiche lange Ni–Ni-Abstände (2,801 ± 0,005 Å) hat im Gegensatz zum deutlich verzerrt trigonal-bipyridalen [Ni₂S₂]_{1/2}-Fragment mit einem viel kürzeren bindenden und zwei deutlich längeren nichtbindenden Ni–Ni-Abständen. Da das zentrale Ni(0)-Atom in (1) an keines der vier anderen chemisch äquivalenten Nickelatome gebunden ist, sind zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse statt eines Ni₅-Clustersystems zwei Ni₂(C₅H₅)₂S₂-Einheiten anzunehmen, die nur über das Ni(0)-Atom verknüpft sind; diese beiden identischen Einheiten (in denen jedes Schwefelatom als Zwei-Elektronen-Donor fungiert und zwei freie Elektronenpaare hat) gehören zum M₂(C₅H₅)₂X₂-Strukturtyp, der durch die elektronisch äquivalenten und strukturanalogen Komplexe (3)^[5] und Co₂(C₅H₅)₂[P(C₆H₅)₂]₂^[6] (4) repräsentiert wird. Die Struktur der Ni₂(C₅H₅)₂S₂-Einheit mit ihrem verbrückten nicht-planaren Ni₂S₂-System ist der von (4) sehr ähnlich^[6]. Die Tatsache, daß aus den spitzen Brückenwinkeln und dem Co–Co-Abstand von 2,56 Å in (4) auf eine lokalisierte Co–Co-σ-Bindung geschlossen werden muß^[6], ist in Übereinstimmung mit der Zuordnung einer Ni–Ni-Elektronenpaarbindung in der Ni₂(C₅H₅)₂S₂-Einheit, durch die jedes Nickelatom eine abgeschlossene Elektronenschale erreicht. Im Vergleich zu (3)^[5] (2,36 Å) und Ni₂(C₅H₅)₂(C₆H₅C₂C₆H₅)^[5] (2,33 Å) ist der Ni–Ni-Abstand mit 2,495 Å in der Ni₂(C₅H₅)₂S₂-Einheit erwartungsgemäß etwas länger, denn es konnte gezeigt werden^[7], daß die Metall-Metall-Bindungslängen in ligandverbrückten Komplexen hauptsächlich von der Größe und Elektronegativität der Brückenatome abhängen. Durch σ-Bindung über je ein freies Elektronenpaar der vier Schwefelatome erhält das zentrale Ni(0)-Atom ebenfalls eine abgeschlossene Elektronenschale ohne direkte Wechselwirkung mit den anderen vier Nickelatomen. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer planar-quadratischen Koordination für ein vierbindiges nullwertiges Nickelatom, welches normalerweise tetraedrische Komplexe bildet (vgl. Ni(CO)₄^[8] und 1,5-Cyclooctadien-durochinon-nickel^[9]).

Die Veränderungen der Ni–Ni-Abstände beim Übergang von (2) nach (1) lassen sich anschaulich mit dem bereits für (2)^[1] benutzten qualitativen MO-Schema begründen. Im zuletztgenannten Komplex wird die „effektive“ Ni–Ni-Bindung zwischen allen drei Nickelatomen von nur einem stark bindenden Elektron bewirkt, das sich in einem delokalisierten Nickel-Symmetrie-Orbital befindet; der beobachtete sehr große Ni–Ni-Bindungsabstand ist die experimentelle Stütze für diese schwache Ni–Ni-Bindung in (2). Formaler Ersatz eines C₅H₅-Ringes durch zwei Schwefelatome hebt nicht nur die Entartung der Metallorbitale im Ni₃S₂-System auf, sondern verringert vor allem die Zahl der antibindenden Elektronen um Eins. Daher ist die Gesamtdifferenz zwischen besetzten bindenden und antibindenden Niveaus (von denen angenommen wird, daß sie ihre Bindungswirkung gegenseitig aufheben) nun zwei bindende Elektronen. Die Lokalisierung dieses bindenden Elektronenpaares zwischen den

zwei äquivalenten Nickelatomen jedes $[\text{Ni}_2\text{S}_2]\text{Ni}_{1/2}$ -Fragmentes bewirkt die beobachtete Deformation der ideal trigonal-bipyramidalen Ni_3S_2 -Struktur von (2) zur lokalen C_{2v} -Symmetrie mit einem viel kürzeren einfachbindenden und zwei längeren nichtbindenden Ni-Ni-Abständen.

Arbeitsvorschrift:

Eine ätherische Lösung von (2)^[1] (dargestellt unter N_2 aus 760 mg (3) und 60 mg Schwefel) wird nach Filtration im geschlossenen Kolben stehengelassen. Nach ein bis drei Wochen haben sich an der Kolbenwand neben wenig braunem Pulver 24 mg (2,7% d. Th.) schwarzes, kristallines (1) abgesetzt: $\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$ (unter Zerplatzen bei raschem Aufheizen).

Eingegangen am 19. November 1968 [Z 924]

[*] Dr. H. Vahrenkamp und Prof. Dr. L. F. Dahl
Department of Chemistry
University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP 4919) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Reisestipendium für H. V.) unterstützt. Der Gebrauch der CDC 1604- und 3600-Computer wurde durch NSF und WARF über das University Research Committee ermöglicht.

[1] Organometallische Schwefel-Komplexe. — XIV. Vorangegangene Veröffentlichung: H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 90, 3272 (1968).

[2] C. H. Wei u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 6, 1229 (1967); S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor u. B. Markó, J. organometallic Chem. J, 373 (1964).

[3] C. H. Wei u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 90, 3960, 3969, 3977 (1968).

[4] R. B. K. Dewar u. A. L. Stone: FAME and MAGIC, Fortran Computer Programs for use in the Symbolic Addition Method. University of Chicago Press, Chicago 1966; vgl. E. B. Fleischer, R. B. K. Dewar u. A. L. Stone, Amer. crystallogr. Assoc. Winter Meeting, Atlanta, Georgia 1967, Abstr. of Papers, S. 20.

[5] O. S. Mills u. B. W. Shaw, J. organometallic Chem. 11, 595 (1968).

[6] J. M. Coleman u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 89, 542 (1967).

[7] L. F. Dahl, E. Rodolfo de Gil u. R. D. Feltham, J. Amer. chem. Soc., im Druck; L. F. Dahl, W. R. Costello u. R. B. King, ibid. 90, 5422 (1968).

[8] J. Ladell, B. Post u. I. Fankuchen, Acta crystallogr. 5, 795 (1952).

[9] M. D. Glick u. L. F. Dahl, J. organometallic Chem. 3, 200 (1965).

Solvolytische Ringerweiterung an einem Übergangsmetall- π -Komplex^[1]

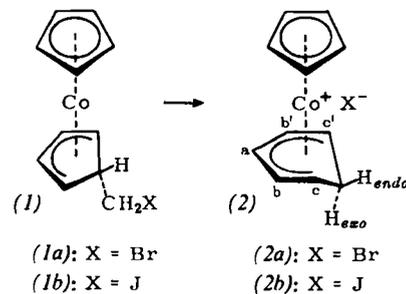
Von G. E. Herberich und J. Schwarzer^[*]

Alkylhalogenide und -ester, die in α -Stellung einen Ferrocenylrest oder einen ähnlichen komplexen Substituenten tragen, solvolysieren so leicht wie Triphenylmethylhalogenide und -ester^[2,3]. Das intermediäre Carboniumion wird durch den Nachbargruppeneffekt des komplexen Substituenten stabilisiert, wobei die nichtbindenden d-Elektronen des Zentralmetallatoms oder -ions eine Schlüsselrolle zu spielen scheinen^[3]. Ligandenumlagerungen sind bei solchen Solvolysereaktionen bisher nicht beobachtet worden.

Wir berichten nun über einen neuartigen Typ einer ungewöhnlich schnellen Solvolyse. Die in Hexanlösung beständigen 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivate (1)^[4] von Cyclopentadiencyclohexadienylcobalt lagern sich in polaren Medien irreversibel zu Cyclohexadienylcyclopentadienylcobalt-Salzen (2) um.

Dies ist das erste Beispiel einer solvolytischen Ringerweiterung am Liganden eines Übergangsmetall- π -Komplexes.

Die Solvolyse von (1a) läßt sich bequem spektrophotometrisch verfolgen: sie ist erster Ordnung bezogen auf (1a); in



Äthanol/n-Hexan (95:5) wurde bei 30°C $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ gefunden. (1b) lagert sich dagegen schon im festen Zustand bei 0°C während zwei Tagen fast quantitativ um zu (2b).

Die Salze des erstmals erhaltenen Cyclohexadienylcyclopentadienylcobalt-Kations (2) sind rote, luftbeständige, etwas lichtempfindliche Substanzen; die Zusammensetzung des Jodids und des Hexafluorophosphats wurde durch Elementaranalyse gesichert. Die Konstitution des Kations wird durch das $^1\text{H-NMR}$ - (vgl. Tabelle 1) und durch das IR-Spektrum belegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen Resonanzen mit den relativen Intensitäten 1:2:5:2:1:1; die Cyclo-

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2a) in D_2O (60 MHz; 20°C).

Signal	rel. Int.	τ [a]	Multiplizität	Kopplungs- konstanten (Hz)
H_a	$1/4:2/4:1/4$	2,83	3 [b]	$ J_{ab} = 5,5$
H_d	5	4,53	1	
H_b, H_b'	$1/2:2/2:1/2$	4,69	„3'' \triangle 2 x 2	$ J_{ab} \approx J_{bc} \approx 6$
H_c, H_c'	$1/2:2/2:1/2$	6,05	„3'' \triangle 2 x 2 [b]	$ J_{bc} \approx J_{endo,c} \approx 7$
H_{endo}	1 [c]	7,29	2 x 3	$ J_{endo,exo} = 16;$ $ J_{endo,c} = 7$
H_{exo}	1 [c]	8,86	2 [b]	$ J_{endo,exo} = 16$

[a] Gemessen relativ zu TMS als äußerem Standard.

[b] Weitere Aufspaltungen in der Größenordnung von 1 Hz werden beobachtet.

[c] Die relativen Intensitäten der Komponenten weichen deutlich ab vom Schema eines Spektrums 1. Ordnung.

hexadienyl-Protonen koppeln sehr ähnlich wie im Tricarbonylcyclohexadienyleisen-tetrafluoroborat^[5,6]. Da die Methylengruppe in Cyclohexadienyl-Liganden nach außen abgewinkelt ist (um 50° beim Tricarbonyl-1,2,3,4,5,6-*endo*-hexamethyl-cyclohexadienylrhenium^[7]), wird H_{exo} durch die π -Elektronen des Cyclohexadienyl-Liganden verstärkt abgeschirmt, während die Abschirmung von H_{endo} vermindert ist. Zugleich werden die Diederwinkel $\angle \text{H}_c\text{CCH}_{endo}$ und $\angle \text{H}_c\text{CCH}_{exo}$ so verändert, daß nach der Karplus-Gleichung $|J_{endo,c}| > 6 \text{ Hz}$ und $|J_{exo,c}| < 2 \text{ Hz}$ erwartet wird. Aufgrund beider Argumente muß also das Dublett bei $\tau = 8,86$ dem *exo*-Proton und das Multiplett bei $\tau = 7,29$ dem *endo*-Proton zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von (2b) zeigt im NaCl-Bereich neben den Absorptionen des Cyclopentadienylrings mehrere Banden (in cm^{-1} : 1446 m, 1405 st, 1324 s, 1296 st, 1138 m, 1047 st, 993 st, 947 m, 901 s, 870 m, 809 m), welche sämtlich auch in anderen Cyclohexadienyl-Komplexen beobachtet werden.

(2) läßt sich mit Natriumborant im Zweiphasensystem Äther/Wasser bei 20°C in Cyclohexadienylcyclopentadienylcobalt^[8] überführen (Ausbeute 90%).

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 925]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. E. Herberich und cand. chem. J. Schwarzer
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe, II. Mitteilung. — I. Mitteilung: G. E. Herberich u. E. Bauer, J. organometallic Chem., im Druck.

[2] E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 83, 3840 (1961).

[3] M. Cais, Organometallic Chem. Rev. 1, 435 (1966).