

- Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58128 angefordert werden.
- [10] a) H.-J. Pietzsch, H. Spies, S. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 7–9; b) N. de Vries, J. Cook, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2662–2665.
 [11] M. Melnik, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *77*, 275–324.
 [12] H. Spies, M. Glaser, F. E. Hahn, T. Lügger, unveröffentlicht.
 [13] R. Richards, G. Rouschias, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5729–5731.
 [14] J.-M. Bassett, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1003–1011.

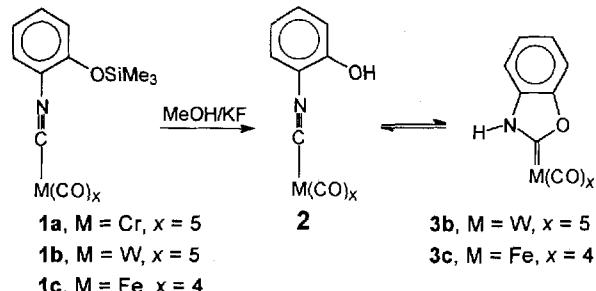
Gleichgewicht zwischen Isocyanid- und Carben-Komplexen in Koordinationsverbindungen des 2,6-Dihydroxyphenylisocyanids**

F. Ekkehardt Hahn*, Matthias Tamm und Thomas Lügger

Wir berichteten kürzlich über Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - und $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) des 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanids **1**^[1]. Diese reagieren nach der Hydrolyse der Si-O-Bindung durch intramolekularen Angriff der freigesetzten Hydroxygruppe am Isocyanidkohlenstoff zu Carben-Komplexen **3**^[2, 3] (Schema 1). Der intermediär gebildete Komplex **2** konnte nicht isoliert werden. Triebkraft für die intramolekulare Reaktion ist die Stabilität des cyclischen Carben-Liganden in **3**, der über einen aromatischen fünfgliedrigen Heterocyclus verfügt.

Die intramolekulare Carben-Bildung aus 2-Hydroxyphenylisocyanid wird allerdings behindert, wenn dieses an besonders elektronenreiche Übergangsmetallkomplexfragmente koordiniert ist. Dann ist der nucleophile Angriff des Sauerstoffatoms am Isocyanid-Kohlenstoffatom erschwert, da dieses durch (d-p) π -Rückbindung desaktiviert wird. In solchen Fällen erhält man Mischungen aus Isocyanid- **2** und Carben-Komplexen **3**^[4]. Die Stärke der (d-p) π -Rückbindung und damit die Lage des Gleichgewichts zwischen den Komplexen der Typen **2** und **3** lässt sich aus der nach Cotton berechneten Kraftkonstante für die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung voraussagen^[5].

Wir haben nun das Verhalten des an Chrom(0) koordinierten, zweifach Trimethylsiloxy-substituierten Liganden 2,6-Bis(trimethylsiloxy)phenylisocyanid **4** nach Spaltung der Si-O-Bindungen untersucht. Dabei erhält man eine Mischung, in der der



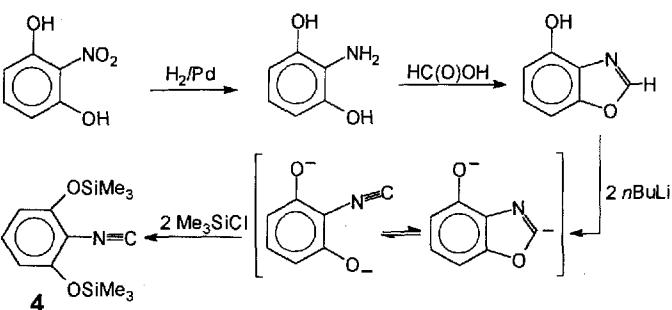
Schema 1. Reaktion von komplexiertem 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanid bei Spaltung der Si-O-Bindung.

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. M. Tamm, Dipl.-Chem. T. Lügger
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF Aktiengesellschaft für ein Promotionsstipendium (1991–1993) für M. T.

Isocyanid- **6a** und der Carben-Komplex **6b** miteinander im Gleichgewicht stehen (vgl. Schema 3). Wir berichten hier über einen neuen Weg, dieses Gleichgewicht vollständig auf die Isocyanid- oder Carben-Seite zu verschieben, ohne die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums zu verändern.

Zur Synthese des Liganden **4** (Schema 2)^[6] wird zunächst die Nitrogruppe von käuflichem Nitroresorcin mit Pd/H_2 reduziert und das erhaltene primäre Amin nach Erlenmeyer et al.^[7] zu 4-Hydroxybenzoxazol umgesetzt. Dieses reagiert nach doppelter Deprotonierung mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ regiospezifisch mit Trimethylchlorsilan unter *O*-Silylierung, wie dies von Benzoxazol bekannt ist^[11].

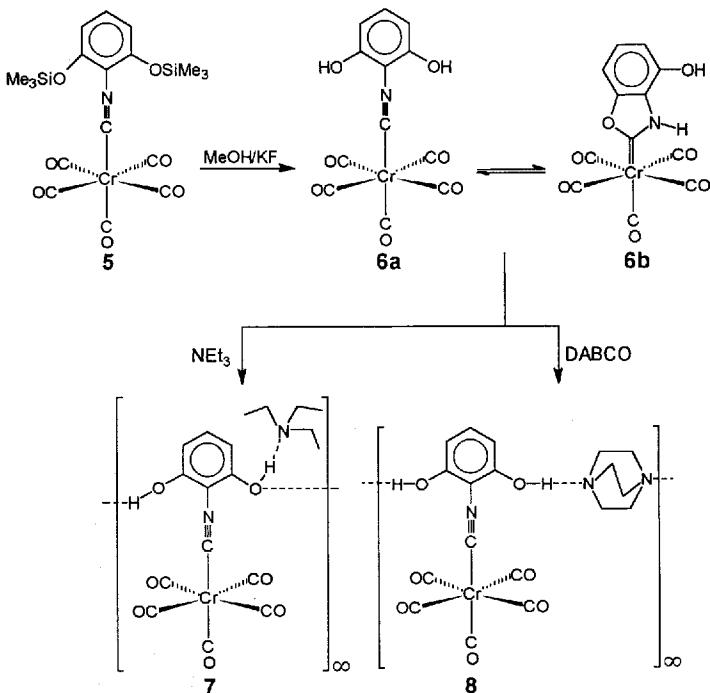


Schema 2. Synthese des Liganden **4**.

Die Reaktion von **4** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt zum Isocyanid-Komplex **5**^[8]. Dieser reagiert nach Spaltung der Si-O-Bindungen zu einer Mischung aus dem Isocyanid-Komplex **6a** und dem Carben-Komplex **6b**^[9] (Schema 3). Die Kraftkonstante für die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in **6a** (1724 N m^{-1} , berechnet aus der in der Mischung gemessenen IR-Absorption) deutet die starke Rückbindung zum Isocyanid-Kohlenstoffatom in **6a** bereits an und erklärt die unvollständige Carbenbildung. Zum Vergleich: Für **1c** errechnet^[21] sich aufgrund der geringeren (d-p) π -Rückbindung eine Kraftkonstante von 1791 N m^{-1} , und man beobachtet bei Spaltung der Si-O-Bindung vollständige Umwandlung in den Carben-Komplex **3c**^[22]. Die Mischung **6a/6b** lässt sich durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch quantitativ charakterisieren^[9]. In diesem findet man Resonanzen für das NH-Proton von **6b** bei $\delta = 13.68$ und für die OH-Protonen von **6a** und **6b** bei $\delta = 9.57$. Aus den Integralen ergeben sich die Anteile der Komponenten in der Mischung zu 59 % **6a** und 41 % **6b**.

Die Reaktion von Isocyanid-Komplexen mit Alkoholen unter Bildung von Carben-Komplexen wird normalerweise durch Basen katalysiert^[10]. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß durch gezielte Auswahl der Base auch eine Stabilisierung des koordinierten 2,6-Dihydroxyphenylisocyanids, sogar gegen den bevorzugten intramolekularen nucleophilen Angriff, möglich ist.

Wird eine Dichlormethan-Lösung der Mischung von **6a/6b** mit zwei Äquivalenten Triethylamin versetzt, so beobachtet man nicht die erwartete Verschiebung des Gleichgewichts auf die Carben-Seite. Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Pulver, dessen IR-Spektrum ausschließlich Absorptions für einen Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplex zeigt (vgl. 7; $\nu(\text{NC}) = 2154 \text{ cm}^{-1}$)^[11]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Komplexes enthält Signale, die auf die Bildung eines 1:2-Adduktes **6a** · 2 NEt_3 hindeuten. Ähnlich (ausschließliche Bildung eines Isocyanid-Komplexes **6a** · DABCO; vgl. 8; $\nu(\text{NC}) = 2149 \text{ cm}^{-1}$)^[11] verläuft die Reaktion der Mischung **6a/6b** mit einem Äquivalent des zweibasigen Amins 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Der Isocyanid-Komplex **6a** wird offensichtlich durch Zugabe dieser Amin-Basen derart stabilisiert,

Schema 3. Reaktion einer Mischung von **6a/6b** mit schwachen Basen.

daß sich das Gleichgewicht **6a/6b** völlig auf die Seite der Penta-carbonyl(2,6-dihydroxyphenylisocyanid)chrom-Amin-Addukte verlagert.

Um den Mechanismus der ungewöhnlichen Stabilisierung von 2,6-Dihydroxyphenylisocyanid-Komplexen durch Amin-Basen zu verstehen, wurden Röntgenstrukturanalysen des Triethylamin- wie auch des DABCO-Adduktes von **6a** angefertigt^[1,2]. Diese zeigen, daß der Isocyanid-Komplex in beiden Fällen durch Bildung von N ··· H-Wasserstoffbrücken zu den Hydroxyprotonen stabilisiert wurde. Kristalle des Triethylamin-Adduktes enthalten, anders als in Lösung, nur ein Molekül Triethylamin pro Molekül **6a**, so daß dieser Komplex als **6a** · NEt₃ **7** formuliert werden kann (Abb. 1, links)^[13]. **7** kristallisiert, über Wasser-

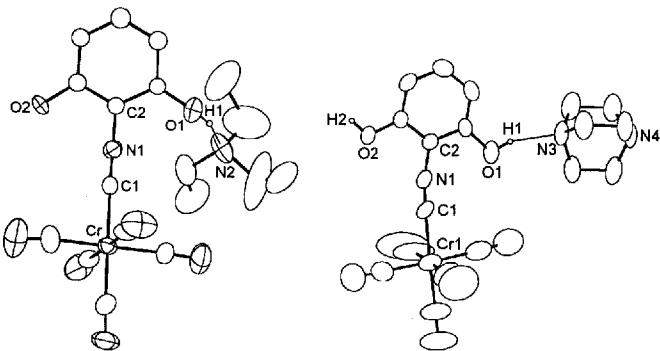


Abb. 1. Struktur des Komplexes **7** (links) und eines Komplexmoleküls **8** (rechts) im Kristall (ORTEP). Die asymmetrische Einheit von **8** enthält zwei fast gleiche Moleküle sowie ein Molekül Aceton (nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **7**: Cr-C1 1.977(12), C1-N1 1.164(13), N1-C2 1.396(14), O1-H1 1.28(13), H1 ··· N2 1.38(12), O1 ··· N2 2.634(14), O1 ··· O2* 2.525(11); Cr-C1-N1 177.7(10), C1-N1-C2 172.8(12), O1-H1 ··· N2 164(8). Die Position des an O2 gebundenen Wasserstoffatoms konnte nicht bestimmt werden. Symmetriecode (*): x, 1/2 - y, 1/2 + z; für **8**: 0.5(CH₃)₂CO (Molekül 1, weitere Daten siehe [13]): Cr1-C1 1.989(8), C1-N1 1.145(8), N1-C2 1.391(8), O1-H1 0.79(6), H1 ··· N3 1.93(6), O1 ··· N3 2.668(7), O2-H2 0.80(6), H2 ··· N4* 1.87(6), O2 ··· N4* 2.667(6); Cr1-C1-N1 176.3(6), C1-N1-C2 168.7(6), O1-H1 ··· N3 154(7), O2-H2 ··· N4* 170(6). Symmetriecode (*) x, 1/2 - y, 1/2 + z.

stoffbrücken polymerisiert, gemäß Schema 3. Kristalle des Produkts der Umsetzung von **6a/6b** mit DABCO bestehen aus Wasserstoff-verbrückten Polymeren **6a** · DABCO **8** (Schema 3, Abb. 1, rechts)^[13].

Der Einsatz schwacher Basen (die pK_s-Werte von Phenol und der benutzten tertiären Amine liegen in derselben Größenordnung) führt offensichtlich nicht zur Deprotonierung der Hydroxygruppen und Steigerung ihrer Nucleophilie, sondern zur Bildung von Wasserstoffbrücken und dadurch zur Stabilisierung der Isocyanid-Komplexe. Dadurch gelingt die vollständige Verschiebung des Gleichgewichts **6a/6b** auf die Seite der durch O-H ··· N-Wasserstoffbrücken stabilisierten Isocyanid-Komplexe.

Versuche zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Carben-Seite müssen daher mit stärkeren Basen, die zur vollständigen Deprotonierung der Hydroxygruppen fähig sind, durchgeführt werden. Setzt man eine Mischung von **6a/6b** mit zwei Äquivalenten KOtBu um und alkyliert das so gebildete Dianion danach mit zwei Äquivalenten Methyliodid, so läßt sich der *N,O*-dimethylierte Carben-Komplex **10** in guter Ausbeute gewinnen (Abb. 2). Der intermedial gebildete *N*-methylierte Komplex **9** kann durch Zugabe nur eines Äquivalents KOtBu und MeI erhalten werden. Das phenolische Sauerstoffatom von **6a** ist nach Deprotonierung hinreichend nucleophil, um die intramolekulare Cycloaddition vollständig ablaufen zu lassen. Durch die anschließende Alkylierung des Anions wird die Rückreaktion zum Isocyanid-Komplex verhindert, und man erreicht vollständige Verschiebung des Gleichgewichts **6a/6b** auf die Seite des ein- oder zweifach methylierten Carben-Komplexes^[2, 3].

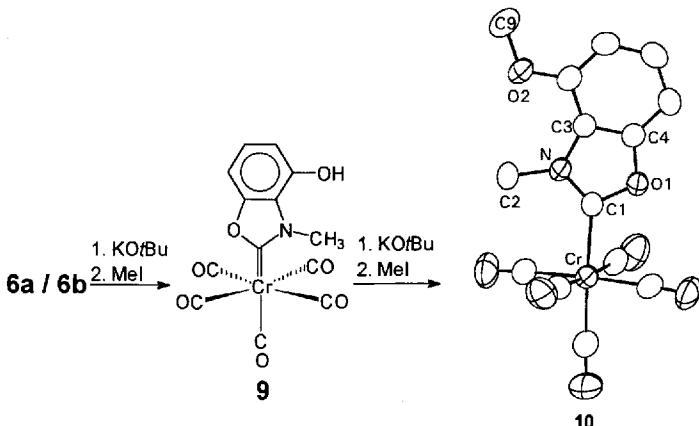


Abb. 2. Synthese der Komplexe **9** und **10** sowie die Struktur von **10** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr-C1 2.070(3), C1-O1 1.369(4), C1-N 1.343(4), O1-C4 1.379(4), N-C2 1.464(4), N-C3 1.399(4); Cr-C1-O1 118.6(2), Cr-C1-N 135.3(2), O1-C1-N 106.1(3), C1-N-C2 124.9(3), C1-N-C3 111.0(3), C2-N-C3 124.1(3) [13].

Mit der Synthese der Komplexe **7**, **8** und **10** präsentieren wir ein Verfahren für die selektive Verschiebung des Gleichgewichts **6a/6b** zwischen Isocyanid- und Carben-Komplex durch geeignete Basen. Die Komplexe **7** und **8** sind die ersten Beispiele, bei denen sich die normalerweise bevorzugte intramolekulare Carbenbildung von koordinierten 2-Hydroxyphenylisocyaniden verhindern ließ^[2, 3]. Es gelang hier erstmals, die Isocyanid-Komplexe ohne Veränderung der elektronischen Eigenschaften oder der sterischen Situation am Metallatom zu stabilisieren. Umgekehrt lassen sich die Carben-Komplexe **9** und **10** isolieren, wenn eine Mischung von **6a/6b** unter Alkylierung des N-C_{Carben}-Atoms mit starken Basen umgesetzt wird.

Eingegangen am 28. Januar 1994 [Z 6652]

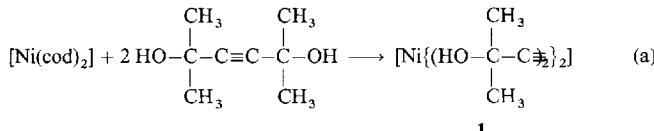
- [1] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 159–162.
[2] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 842–844.
[3] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11–C14.
[4] F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger, unveröffentlicht.
[5] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
[6] 4: Korrekte Elementaranalyse. Zur Synthese werden 10 g (74 mmol) 4-Hydroxybenzoxazol [7] bei -78°C in 200 mL wasserfreiem THF gelöst. Dazu gibt man langsam mit einer Spritze 60 mL *n*BuLi (150 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan). Während der Zugabe der ersten Hälfte des *n*BuLi beginnt das monolithierte Salz auszufallen. Dieser Niederschlag löst sich aber bei weiterer *n*BuLi-Zugabe wieder auf. Danach wird noch 3 h bei -78°C gerührt. Anschließend gibt man 20 mL Me_3SiCl (158 mmol) zur Reaktionsmischung und röhrt die klare braune Lösung ca. 12 h bei Raumtemperatur. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man versetzt mit 100 mL *n*-Hexan und filtriert vom unlöslichen LiCl. Die braune *n*-Hexan-Lösung wird eingengegnet; 4 erhält man durch Destillation bei $85^{\circ}\text{C}/0.06$ mbar als farbloses Öl. Ausbeute 18.73 g (91%). IR(KBr-Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2125$ (NC); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.09$ (t, 1 H; Ar-H), 6.52 (d, 2 H; Ar-H), 0.32 (s, 18 H, CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (67.93 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.3$ (NC), 152.4 (Ar-C-O), 129.1 (*p*-Ar-C), 113.1 (*o*-Ar-C), 0.1 (Si-C), das Signal Ar-C-NC wurde nicht beobachtet.
[7] E. Sorkin, W. Roth, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1736–1741.
[8] 5: Korrekte Elementaranalyse. Ausgewählte analytische Daten: Grünes Öl, Ausbeute 8.1 g (96%); IR(KBr-Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2149$ (s, NC), 2060 (s, CO), 1992 (sh, CO), 1945 (vs, br, CO); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.06$ (t, 1 H; Ar-H), 6.50 (d, 2 H; Ar-H), 0.32 (s, 18 H; CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (62.90 MHz, CDCl_3): $\delta = 217.1$ (*trans*-CO), 214.8 (*cis*-CO), 174.0 (NC), 152.7 (Ar-C-O), 129.1 (*p*-Ar-C), 113.0 (*o*-Ar-C), 0.1 (Si-C), das Signal Ar-C-NC wurde nicht beobachtet; MS (70 eV): m/z 471 (M^+ , 8.0%), 331 ($M^+ - 5$ CO, 100%).
[9] Mischung **6a/6b**: Zur Synthese werden 8.1 g (17 mmol) **5** in 50 mL wasserfreiem Methanol gelöst. Dazu gibt man eine Spatelspitze KF und röhrt 2 d bei Raumtemperatur. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt; man erhält ein farbloses Pulver. Nach chromatographischer Reinigung (Al_2O_3 , 4% H_2O , Methanol:Diethylether 1:1) verbleiben 5.3 g (95%) einer Mischung **6a/6b**. Ausgewählte analytische Daten: IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3526$ (m, NH **6b**), 3379 (m, OH **6a, 6b**), 2128 (s, NC **6a**), die Banden für die CO-Absorptionen konnten nicht aufgelöst oder zugeordnet werden; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 13.68$ (s, br, 1 H; NH **6a**), 9.57 (s, 3 H; OH **6a, 6b**), 7.25 (d, 2 H; Ar-H **6b**), 7.10 (t, 1 H; Ar-H **6a**), 6.89 (t, 1 H; Ar-H **6b**), 6.56 (d, 2 H; Ar-H **6a**); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (62.90 MHz, $[\text{D}_6]\text{COD}$): $\delta = 230.0$ (Carben-C), 222.7 (*trans*-CO **6b**), 218.8 (*trans*-CO **6a**), 218.2 (*cis*-CO **6b**), 216.0 (*cis*-CO **6a**), 175.6 (NC **6a**), 155.9, 130.7, 107.4, 106.9 (Ar-C **6a**), 156.0, 126.1, 114.4, 121.1, 111.6, 102.3 (Ar-C **6b**); MS (70 eV): m/z 327 (M^+ **6a, 6b**, 17.0%), 187 ($M^+ - 5$ CO, 100%).
[10] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, 1983; b) B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Brateman), Plenum Press, New York, 1985.
[11] Korrekte Elementaranalyse für **7–10**: **7**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 1:2-Triethylamin-Addukt): $\delta = 7.02$ (m, 3 H; Ar-H), 2.88 (quart, 12 H; NCH_3), 1.15 (t, 18 H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), O-H-Resonanz wurde nicht beobachtet; IR (KBr, des kristallinen Feststoffs **7**): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3418$ (n, O-H \cdots N), 2154 (m, NC), 2062 (s, CO), 1988 (sh, CO), 1914 (vs br, CO). – **8**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.08$ (m, 3 H; Ar-H), 2.89 (s, 12 H; NCH_3); IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3421$ (m, O-H \cdots N), 2149 (m, NC), 2061 (s, CO), 1990 (sh, CO), 1922 (vs br, CO). – **10**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (t, 1 H; Ar-H), 6.80 (d, 2 H; Ar-H), 4.26 (s, 3 H; NCH_3), 3.97 (s, 3 H; OCH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (62.90 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 231.1$ (Carben-C), 222.3 (*trans*-CO), 217.7 (*cis*-CO), 155.3, 147.2, 126.7, 122.6, 107.6, 104.2 (Ar-C), 57.0 (OCH_3), 37.4 (NCH_3); MS (70 eV): m/z 355 (M^+ , 13.0%).
[12] GröÙe und Streukraft der Kristalle von **7** waren sehr gering. Dadurch stand nur ein beschränkter Datensatz mit Struktur faktoren $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ für die Rechnungen zur Verfügung. Um die Zahl der Verfeinerungsparameter gering zu halten, wurden die sechs Atome des aromatischen Ringes mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Kristalle von **8** enthalten in der asymmetrischen Einheit zwei fast gleiche Moleküle **8** und ein Aceton-Molekül, dessen Methylgruppen fehlgeordnet sind. Strukturparameter: **7** [$8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$] **{10}**: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrN}_1\text{O}_7$ [$\text{C}_{19.5}\text{H}_{20}\text{CrN}_1\text{O}_7$] $\{\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrNO}_7\}$, monoklin [orthorhomatisch] [monoklin]. Raumgruppe $P2_1/c$ [$Pbca$] [$P2_1/n$], $a = 12.713(8)$ [$18.200(5)$] [$6.885(3)$], $b = 15.328(8)$ [$21.691(6)$] [$13.969(4)$], $c = 11.950(6)$ [$23.700(4)$] [$15.772(3)$] Å, $\beta = 117.92(4)$ [90.0] [$97.832(2)$] $^{\circ}$, $V = 2058(4)$ [$9356(7)$] [$1502.8(14)$] Å 3 , $Z = 4$ [16] [4], $\rho_{\text{exp.}} = 1.37$ [1.32] [1.58], $\rho_{\text{ber.}} = 1.383$ [1.330] [1.570] g cm $^{-3}$, Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{Mo_K}) = 5.8$ [5.2] [7.8] cm $^{-1}$. 2688 [5821] [2641] symmetrieunabhängige Daten gemessen bei $-100(5)$ [$20(5)$] [$20(5)$] °C im 2θ -Bereich $2–45$ [$2–50$]°. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern (Ringatome in **7** isotrop). C-H-Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [$d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$ Å] mit $B_{\text{eq}(H)} = 1.3 B_{\text{eq}(\text{C})}$, keine Wasserstoffpositionen berechnet für Aceton in $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$; H1 in **7** sowie alle O-H in $8 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ gefunden und mit konstantem $B_{\text{eq}} = 4.0$ Å 2 verfeinert. $R = 4.90$ [6.95] [3.76], $R_w = 6.14$ [9.06] [4.85] für 901 [3551] [1764] Struktur faktoren $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ [Absorptionskorrektur für **7** und **8** $\cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$] und 226 [559] [208] Variable.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58127 angefordert werden.

Bis(tetramethylbutindiol)nickel(0), der erste reine Monoalkinkomplex des Nickels und seine Folgechemie **

Dirk Walther*, Andreas Schmidt, Thomas Klettke, Wolfgang Imhof und Helmar Görls

„Reine“, d. h. fremdligandfreie Alkinkomplexe von Nickel(0) können als attraktives Ziel der metallorganischen Synthese gelten, sind doch zahlreiche katalytische Umwandlungsreaktionen von Alkinen an Nickel(0)-Zentren bekannt. Die einfachste stabile Verbindung sollte vom Typ $[\text{Ni}^0(\text{alkin})_2]$ sein. Solche Komplexe könnten bisher aber nicht isoliert werden^[11], obwohl stabile Platin(0)-Komplexe dieses Typs existieren^[12].

Wir berichten hier über die Synthese von Bis(tetramethylbutindiol)nickel(0) **1**, dem ersten stabilen Alkinnickelkomplex, der nur Monoalkine enthält und der sich überraschend leicht bildet, wenn $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod: Cycloocta-1,5-dien) mit dem Alkin in siedendem THF (6 h Reaktionszeit) umgesetzt wird [Gl. (a)].



kann in Form zitronengelber Kristalle aus THF/Hexan gewonnen werden.

Laut Kristallstrukturanalyse^[13] (Abb. 1) ist das Nickel(0)-Zentrum in **1** verzerrt tetraedrisch von den vier C-Atomen der Alkingruppen umgeben. Ni-C- und C≡C-Bindungslängen sowie die C≡C-C-Bindungswinkel liegen im Erwartungsbereich. Die H-Atome der CH_3 -Gruppen zeigen keine agostischen Wechselwirkungen mit dem Zentralatom, d. h. **1** ist ein echter Alkinnickel(0)-Komplex.

Die Moleküle sind im Festkörper durch vier intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten koordinierten Butindiolen verknüpft. Das führt zu einem polymeren Strang, der C_4 -Tetraeder, die koordiniertes Nickel(0) umhüllen, und O_4 -Tetraeder enthält, wobei diese jeweils durch CMe_2 -Gruppen getrennt sind (Abb. 1 unten).

Gelöstes **1** liefert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$) erwartungsgemäß nur zwei Signale (für CH_3 und OH) und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum außer den Signalen für die $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen

[*] Prof. Dr. D. Walther, Dipl.-Chem. A. Schmidt, T. Klettke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena
Telefax: Int. 3641/6-35538
Dr. W. Imhof, Dr. H. Görls
Max-Planck-Gruppe CO_2 -Chemie, Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Heidelberg), der Max-Planck-Gesellschaft (Arbeitsgruppe CO_2 -Chemie) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.