

π -gebundener Distickstoff in einem kristallinen Nickel-Lithium-Komplex

Von Klaus Jonas^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

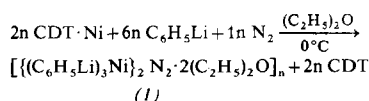
Vor einigen Jahren berichteten wir über den ersten Distickstoff-Nickel(0)-Komplex, $[(C_6H_5)_3P]_2NiN_2$ $Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ ^[1], in dem zwei Nickelatome „end-on“ an die beiden Stickstoffatome gebunden sind^[2]. Für alle bisher bekannten und röntgenographisch untersuchten Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe gilt dieses Bindungsprinzip ($M-N\equiv N$ oder $M-N\equiv N-M$). Damit in Einklang sind auch theoretische Überlegungen und Berechnungen^[3], wonach Komplexe mit π -gebundenem N_2 („edge-on“) weniger stabil sein sollten als solche mit „end-on“-gebundenem.

1970 machten *Armor* und *Taube* erstmals auf π -gebundenen Distickstoff in einem Ruthenium-Komplex^[4] aufmerksam: Sie postulierten, daß beim intramolekularen ^{14}N - ^{15}N -Austausch $[(H_3N)_5Ru \cdot ^{14}N^{15}N]^{2+} \rightleftharpoons [(H_3N)_5Ru \cdot ^{15}N^{14}N]^{2+}$ als Übergangszustand



auftritt. Ein direkter Nachweis π -gebundenen Distickstoffs, wenn auch bei sehr tiefer Temperatur (10°K), ist kürzlich *Ozin* und *Vander Voet*^[5] an einer Kobalt-Matrix IR-spektroskopisch gelungen. Im folgenden wird nun ein bei Raumtemperatur stabiler kristalliner Nickel-Lithium-Komplex beschrieben, in dem molekularer Stickstoff am Übergangsmetall eindeutig π -gebunden ist.

Untersuchungen über die Einwirkung von Nickel(0)-Komplexen auf Organometallverbindungen der Elemente der ersten bis dritten Hauptgruppe^[6] haben unter anderem ergeben, daß die Umsetzung von all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[7] mit Phenyllithium in Gegenwart von molekularem Stickstoff zu einem bei Raumtemperatur beständigen Komplex (1) führt:



Zur Bildung des Komplexes (1) wird nach volumetrischer Messung 1 $N_2/2 Ni$ verbraucht. Seine stöchiometrische Zusammensetzung geht aus dem Ni-Gehalt hervor und aus der Umsetzung von (1) mit Äthanol, wobei Ni quantitativ als Metall ausfällt. Nach gaschromatographischem Befund enthält das Filtrat die Formel (1) entsprechende Menge Diäthyläther, aus der Alkalitätsbestimmung resultiert $3 C_6H_5Li/Ni$.

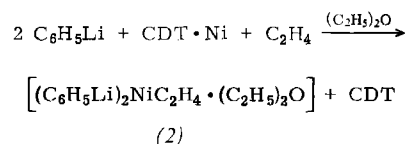
Mit 1,5-Cyclooctadien oder mit $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2/B(C_6H_5)_3$ läßt sich der Stickstoff von (1) teilweise wieder verdrängen (dabei bildet sich $LiB(C_6H_5)_4$ jedoch nur in 30-proz. Ausbeute). Besonders charakteristisch ist die

Reaktion von (1) mit Äthylen, da hierbei der Stickstoff quantitativ freigesetzt wird.

Im IR-Spektrum des Komplexes (1) finden sich neben den charakteristischen Banden der Phenylgruppen und des Äthers keine Banden, die Schwingungen des N_2 -Systems zugeordnet werden könnten. Möglicherweise ist die N—N-Schwingung—sofern überhaupt IR-aktiv—so langwellig ($< 1550 cm^{-1}$) verschoben und von anderen Banden überdeckt, daß sie vorläufig nicht identifiziert werden kann.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] ergibt, daß (1) dimer ist ($n=2$), daß im Komplex Ni—Ni-Bindungen vorliegen und die beiden N_2 -Moleküle senkrecht zu diesen π -gebunden sind. Die N—N-Bindung ist auf 1.35 Å, d. h. extrem geweitet. Möglicherweise geht dies auf einen kooperativen Effekt zurück, denn neben der $N_2-Ni_2-\pi$ -Bindung scheint eine Wechselwirkung von Lithiumatomen mit den „end-on“-Positionen des Stickstoffs vorhanden zu sein. Ein solcher kooperativer Effekt, d. h. die Wirkung mehrerer Metallatome (Fe und Mo) auf N_2 , wird auch bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung vermutet.

Erstaunlich ist der Befund, daß Äthylen den offenbar stark aktivierten (N—N: 1.35 Å!) Stickstoff glatt zu verdrängen vermag. Bei dieser Umsetzung wird vermutlich neben N_2 auch Phenyllithium abgespalten und ein neuartiger Bimetall-Olefin-Komplex (2) gebildet, den man unabhängig aus Phenyllithium, CDT·Ni und Äthylen herstellen kann.



Das 1H -NMR-Spektrum von (2) in $[D_8]$ -Tetrahydrofuran zeigt für die Äthylenprotonen ein Singulett bei $\tau=9.87$. Die im Vergleich zu Phosphan-Olefin- und reinen Olefin-Nickel(0)-Komplexen außerordentlich hohe Abschirmung der Protonen an der komplexierten Doppelbindung läßt auf eine erhöhte Elektronendichte am Äthylen in (2) schließen. Dies gilt wahrscheinlich auch für den Distickstoff-Komplex (1) und spiegelt sich in der starken Dehnung der N—N-Bindung wider.

Auch die Systeme $CH_3Li/CDT \cdot Ni$ und $C_6H_5Li/C_6H_5Na/CDT \cdot Ni$ binden molekularen Stickstoff im Verhältnis $Ni:N_2=2:1$. Ob der Stickstoff in den hier beschriebenen Systemen stöchiometrisch oder sogar katalytisch zur Reaktion zu bringen ist, wird zur Zeit geprüft.

Eingegangen am 25. Mai 1973 [Z 924a]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] P. W. Jolly u. K. Jonas, *Angew. Chem.* 80, 705 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 731 (1968).

[2] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.* 33, 109 (1971).

[3] L. E. Orgel: *An Introduction to Transition Metal Chemistry*. Methuen, London 1966; K. B. Yatsimirskii u. Yu. A. Kraglyak, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 186, 885 (1969).

[4] J. N. Armor u. H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2560 (1970).

[5] G. A. Ozin u. A. Vander Voet, *Can. J. Chem.* 51, 637 (1973).

[6] K. Jonas, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

[7] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

[8] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 85, 1051 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).

[*] Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1