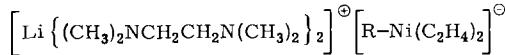
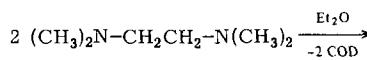


Carbanion-Komplexe von Nickel(0)

Von Klaus Jonas, Klaus Richard Pörschke, Carl Krüger und Y.-H. Tsay^[1]

Übergangsmetall(0)-Verbindungen, in denen einfache Carbanionen wie CH_3^- oder C_2H_5^- als Elektronendonoren am Metallatom koordiniert sind, waren unseres Wissens bisher nicht bekannt^[1, 2]. Wir berichten über neue Nickel(0)-Komplexe, in denen eine solche $\sigma\text{-M}^0\text{-C}$ -Bindungsbeziehung vorliegt.

Bei Untersuchungen über Alkalimetallverbindungen des Nickels^[3] fanden wir, daß die Umsetzung binärer Ni^0 -Olefin-Komplexe wie (CDT)Ni oder (COD)₂Ni^[4] mit Organolithiumverbindungen LiR ($\text{Ni}/\text{LiR} = 1:1$) und Ethylen in Gegenwart starker n-Donorliganden wie Tetrahydrofuran oder N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin zu Komplexen (1) führt, in denen am Nickelatom neben einem Carbanionliganden R^- zwei Ethylenmoleküle unter Bildung eines $\text{R}-\text{Ni}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Anions gebunden sind.



(1a), R = CH_3

(1b), R = C_2H_5

COD = 1,5-Cylo-octadien

(1c), R = C_6H_5

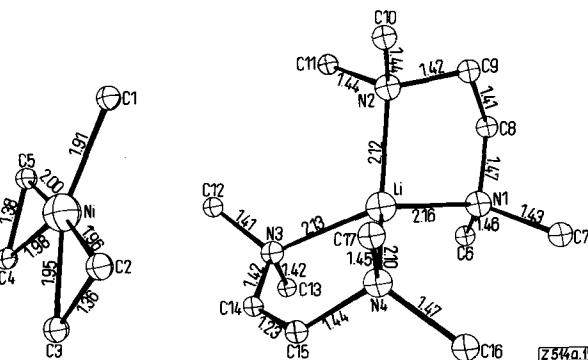
Die Komplexe (1) sind durch Elementaranalyse und ¹H-NMR-Daten sowie durch Umsetzung mit Ethanol oder Kohlenmonoxid charakterisiert. Mit Ethanol werden zwei Äquivalente Diamin pro Li freigesetzt, wobei die Ethylenverbindung (1b) außerdem die stöchiometrische Menge Ethylen und Ethan, die Methylverbindung (1a) neben Ethylen und Ethan (aus Ethylen) die berechnete Menge Methan ergibt. Andererseits läßt sich das in (1a), (1b) und (1c) gebundene Ethylen auch mit Kohlenmonoxid quantitativ (als C_2H_4) verdrängen.

In den ¹H-NMR-Spektren von (1) (in $[\text{D}_8]$ -THF) sind die Signale der Aminprotonen im Vergleich zu freiem Amin unverschoben; daraus folgt, daß die zunächst am Lithium koordinierten Aminliganden durch $[\text{D}_8]$ -THF vollständig verdrängt werden. Für die Protonen der am Nickel koordinierten Ethylenliganden findet man bei allen drei Komplexen Singulets, für (1a) bei $\tau = 8.26$, (1b) bei $\tau = 8.42$ und (1c) bei $\tau = 8.34$. Die Signale der Phenylprotonen in (1c) erscheinen bei $\tau = 2.4$ und 3.4 (Intensität 2:3). Die Methylprotonen in (1a) werden bei $\tau = 10.58$ als Singulett beobachtet, die Ethylenverbindung (1b) zeigt ein Triplet für die Methylprotonen bei $\tau = 8.76$ und ein Quartett für die Methylenprotonen bei $\tau = 9.42$ mit $J = 7.5$ Hz. Alle ¹H-NMR-Spektren sind im Bereich von -80°C bis $+20^\circ\text{C}$ fast temperaturunabhängig. Ein Austausch des komplexierten mit zugesetztem freien Ethylen wird nicht beobachtet.

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe (1) betragen 1 bis $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (0.25 M in THF bei -30°C), entsprechen also ungefähr dem Wert für das in THF gut leitende LiClO_4 ; die Verbindungen sind also offenbar weitgehend ionisch aufgebaut. Damit in Einklang ist auch das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse, wonach sich (1a) im kristallinen Zustand aus von einander getrennten

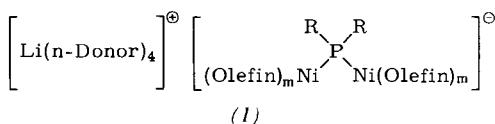
$\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Kationen und $\text{CH}_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Anionen zusammensetzt.

Kristalldaten [(1a)][⁵]: a = 10.022(2), b = 16.121(3), c = 14.501(1) Å; $\beta = 96.82(1)^\circ$; Raumgruppe P2₁/n, Z = 4; 3395 Reflexe, davon 1694 nicht beobachtbar (2σ); R = 0.069.

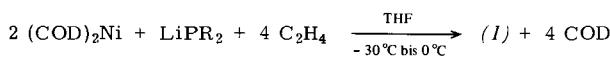


$C_5H_5^{[1]}$, so daß Ligandenaustauschreaktionen nur schwer zu verwirklichen sind.

Die Beobachtung, daß Organolithiumverbindungen zusammen mit Ethylen stabile Carbanion-Nickel(0)-Komplexe bilden^[2], hat uns veranlaßt, auch die Reaktivität von Lithium-diorganylphosphiden^[3] gegenüber Nickel(0)-Olefin-Komplexen zu untersuchen. Im Unterschied zum Carbanion sollte das Anion PR_2^- über die beiden Donororbitale des Phosphors an zwei Ni^0 -Olefin-Gruppierungen gebunden werden können, was ein ionisch aufgebautes Mehrmetallsystem (1) mit zwei benachbarten Nickelatomen und leicht verdrängbaren Olefin-liganden ergäbe.



Wir haben gefunden, daß die Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}^{(4)}$ mit $\text{LiPR}_2^{(3)}$ ($\text{Ni}/\text{LiPR}_2 = 2:1$) und Ethylen in hohen Ausbeuten zu Komplexen des Typs (1) führt.



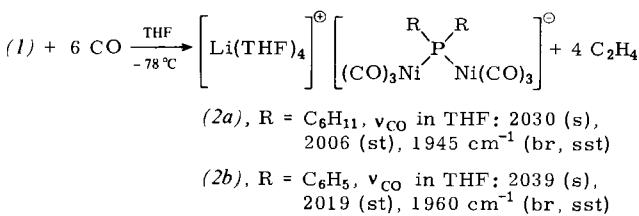
(1a), R = C₆H₁₁, n-Donor = THF,
Olefin = C₆H₆, m = 2

(1b), R = C₆H₅, n-Donor = THF,
Olefin = C₂H₄, m = 2

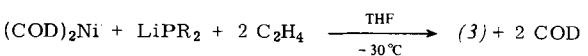
COD = 1,5-Cyclooctadien

Die neuartigen Verbindungen (1a) und (1b) sind durch vollständige Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. An beiden Komplexen beobachtet man in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ für alle 16 Ethylenprotonen selbst bei -80°C nur ein schmales, offenbar durch ^{31}P -Kopplung geringfügig aufgespaltenes Signal bei $\tau = 7.7$. Im Unterschied zu (1a) zeigt (1b) einen Austausch zwischen komplexiertem und zugesetztem freiem Ethylen.

Wie aus Verdrängungsversuchen hervorgeht, läßt sich das in (1) gebundene Ethylen unter Erhaltung der anionischen $R_2P Ni_2$ -Gruppierung leicht durch andere Olefine wie Butadien oder auch durch Kohlenmonoxid quantitativ ersetzen. So entstehen bei der Reaktion mit CO die bisher nicht bekannten Carbonylkomplexe (2), die durch Elementaranalyse sowie IR-Spektren charakterisiert sind.



Setzt man $(\text{COD})_2\text{Ni}$ und LiPR_2 im Molverhältnis 1:1 wiederum mit Ethylen um, so bilden sich die Lithiumphosphid-Nickel(0)-Komplexe (3), in denen das Phosphoratom nur an eine $\text{Ni}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Gruppe gebunden ist.



(3a) $(\text{THF})_3\text{Li}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\tau_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = 7.7$

$$(3b) \left[\text{Li}(\text{THF})_4 \right]^\oplus \left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \right]^\ominus, \quad \tau_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = 7.7$$

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe (1) und (3) (0.25 M in THF bei -30°C) betragen ca. $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für (1) bzw. $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für (3) in der Reihenfolge:

$$\sigma_{(1a)} \approx \sigma_{(1b)} \gg \sigma_{(3b)} > \sigma_{(3a)}$$

Erwartungsgemäß erweisen sich die Komplexe (1) als die stärkeren Elektrolyte, da hier beide Donororbitale des Phosphors durch $\text{Ni}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Gruppen beansprucht werden und somit für eine Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation kaum infrage kommen. Die gegenüber (3a) größere Leitfähigkeit von (3b) kann mit einer höheren Stabilisierung des Anions durch die beiden am Phosphor gebundenen Phenylgruppen erklärt werden.

Ob sich die Li—P-Bindung in (3a) zur Einführung anderer Metallzentren ausnutzen lässt, wird zur Zeit geprüft.

Arbeitsvorschrift:

2.75 g (10 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}^{[4]}$ und 1.02 g (5 mmol) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_11)_2^{[3]}$ in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei -30 bis 0°C unter Ethylen so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether kristallisieren bei -80°C (16 h) 3.25 g (*1a*) aus (Ausbeute 90%). (*1a*) und (*3a*) sind bei Raumtemperatur unter Argon kurzzeitig stabil.

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 514b]

CAS-Registry-Nummern:

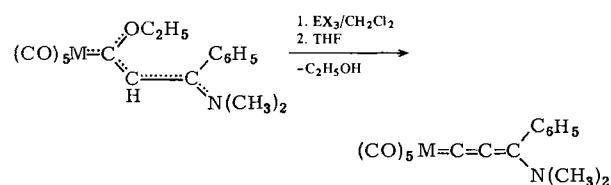
CAS-Registriernummern:
 (1a) : 60349-40-8 / (1b) : 60372-85-2 / (2a) : 60349-42-0 /
 (2b) : 60349-44-2 / (3a) : 60385-02-6 / (3b) : 60349-46-4 /
 (COD)₂Ni: 1295-35-8 / ³¹P: 7723-14-0.

- [1] S. D. Robinson, MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Ser. I, 6, 121 (1972).
 - [2] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 682 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
 - [3] K. Issleit u. A. Tschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).
 - [4] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden, ein neuer Ligand am Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Gerüst^[1]

Von *Ernst Otto Fischer, Hans Jürgen Kalder, Albin Frank, Frank Herwig Köhler und Gottfried Huttner* [*]

Durch schrittweise Umsetzung mit einer Lewis-Säure (BF_3), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und einer schwachen Base (Tetrahydrofuran) erhält man aus den Carben-Komplexen Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenyl-1-ethoxy-2-propenyliden)chrom (1) bzw. -wolfram (2)^[2] unter 1,2-Eliminierung von Ethanol Pentacarbonyl(3-dimethylamino-3-phenylallenyliden)chrom (3) bzw. -wolfram (4).



$$(2) \quad M = W, EX_3 = Al(C_2H_5)_3 \quad (4)$$

Die neuen Verbindungen (3) und (4) sind unseres Wissens die ersten Übergangsmetallkomplexe mit „cumulogen Carbenliganden“^[8]. Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sowie eine an (3) durchgeführte Röntgen-Strukturanaly-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. H. J. Kalder, Dipl.-Chem. A. Frank, Doz. Dr. F. H. Köhler und Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2