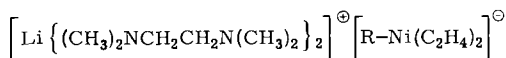
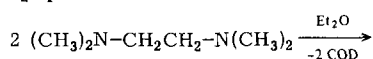
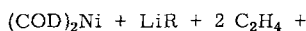


Carbanion-Komplexe von Nickel(0)

Von Klaus Jonas, Klaus Richard Pörschke, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

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 $(\text{CDT})\text{Ni}$ oder $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ^[4] mit Organolithiumverbindungen LiR ($\text{Ni}/\text{LiR} = 1:1$) und Ethylen in Gegenwart starker n -Donorliganden wie Tetrahydrofuran oder N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin zu Komplexen (1) führt, in denen am Nickelatom neben einem Carbanion-liganden R^- zwei Ethylenmoleküle unter Bildung eines $\text{R-Ni}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Anions gebunden sind.



(1a), R = CH_3

(1b), R = C_2H_5

(1c), R = C_6H_5

COD = 1,5-Cylo-octadien

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 Ethylverbindung (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 $[\text{D}_8]\text{-THF}$) sind die Signale der Aminprotonen im Vergleich zu freiem Amin unverschoben; daraus folgt, daß die zunächst am Lithium koordinierten Aminliganden durch $[\text{D}_8]\text{-THF}$ 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 Ethylverbindung (1b) zeigt ein Triplett für die Methylprotonen bei $\tau = 8.76$ und ein Quartett für die Methylenprotonen bei $\tau = 9.42$ mit $J = 7.5 \text{ Hz}$. 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 $[(1a)]^{[5]}$: $a = 10.022(2)$, $b = 16.121(3)$, $c = 14.501(1) \text{ \AA}$; $\beta = 96.82(1)^\circ$; Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 4$; 3395 Reflexe, davon 1694 nicht beobachtbar (2σ); $R = 0.069$.

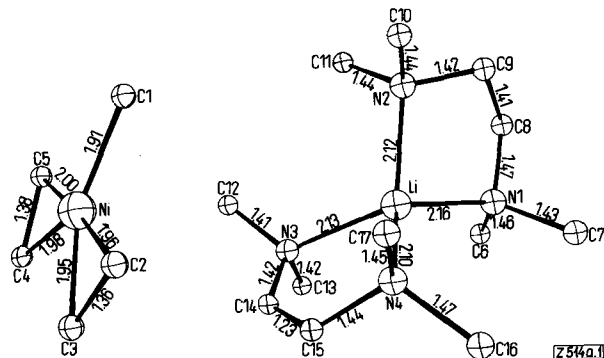


Abb. 1. Kristallstruktur des Carbanion-Komplexes (1a).

Die beiden Ethylenmoleküle sind in (1a) zusammen mit der Methylgruppe exakt trigonal-planar um das Nickelatom angeordnet (Abb. 1). Außergewöhnlich kurz^[6] ist die σ -Bindung $\text{Ni}-\text{C1}$ mit 1.91 \AA . Kurze $\text{C}=\text{C}$ -Abstände im Ethylen deuten eine lediglich schwache π -Bindung zum Nickel an. Die beiden Diaminliganden umgeben tetraedrisch das Lithium-Kation. Der Komplex ist im festen Zustand eindimensional-polymer; jedes Lithium-Kation ist äquidistant zwischen zwei $\text{Ni}-\text{CH}_3$ -Einheiten angeordnet ($\text{Li}-\text{C1}^* 5.351$ und 5.390 \AA ; $\text{Li}-\text{Ni}^* 5.777$ und 5.800 \AA).

Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch von 6.36 g (23.1 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ^[4] und 20 ml N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin in 80 ml Ether wird bei -20°C mit Ethylen gesättigt. Dazu gibt man 24 mmol LiCH_3 in Ether (aus $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ und Li in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$). Unter Rühren wird bei Raumtemperatur eine klare, hellgelbe Lösung erhalten. Beim erneuten Abkühlen auf -60°C kristallisieren 7.6 g (1a) aus (Ausbeute 89%). (1a) und (1c) sind bei Raumtemperatur unter Argon stabil.

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 514a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 60349-34-0 / (1b): 60384-04-5 / (1c): 60349-37-3 / $(\text{COD})_2\text{Ni}$: 1295-35-8.

- [1] P. J. Davidson, M. F. Lappert u. R. Pears, Chem. Rev. 76, 219 (1976).
- [2] R. R. Schrock u. G. G. Parshall, Chem. Rev. 76, 243 (1976).
- [3] K. Jonas, Angew. Chem. 88, 51 (1976); 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 47 (1976); 14, 752 (1975).
- [4] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [5] Zur Meß- und Rechenmethodik vgl. D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [6] P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Transition Met. Chem., im Druck.

Das Anion PR_2^- als einfache Brücke zwischen zwei Nickel(0)-Koordinationszentren

Von Klaus Jonas und Ludwig Schieferstein^[*]

Die bisher bekannten Übergangsmetallkomplexe mit Phosphido-Brücken enthalten als weitere Liganden fast ausschließlich relativ fest gebundene Gruppen wie CO , PR_3 oder $\eta^5\text{-}$

[*] Dr. K. Jonas und Dipl.-Chem. L. Schieferstein
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

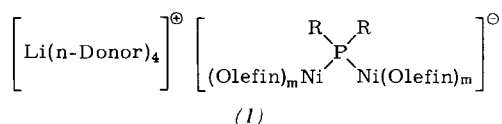
[*] Dr. K. Jonas, Dr. K. R. Pörschke, Dr. C. Krüger [**] und Dr. Y.-H. Tsay [**]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

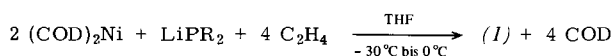
[**] Röntgen-Strukturanalyse.

C₅H₅^[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 Lithiumdiorganylphosphiden^[3] gegenüber Nickel(0)-Olefin-Komplexen zu untersuchen. Im Unterschied zum Carbanion sollte das Anion PR₂⁻ über die beiden Donororbitale des Phosphors an zwei Ni⁰-Olefin-Gruppierungen gebunden werden können, was ein ionisch aufgebautes Mehrmetallsystem (1) mit zwei benachbarten Nickelatomen und leicht verdrängbaren Olefinliganden ergäbe.



Wir haben gefunden, daß die Umsetzung von (COD)₂Ni^[4] mit LiPR₂^[3] (Ni/LiPR₂ = 2:1) und Ethylen in hohen Ausbeuten zu Komplexen des Typs (1) führt.



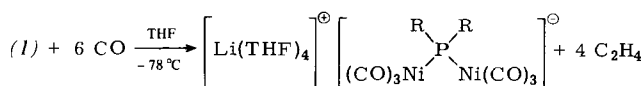
(1a), R = C₆H₁₁, n-Donor = THF,
Olefin = C₂H₄, m = 2

(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 ¹H-NMR-Spektren charakterisiert. An beiden Komplexen beobachtet man in [D₈]-THF für alle 16 Ethylenprotonen selbst bei -80°C nur ein schmales, offenbar durch ³¹P-Kopplung geringfügig aufgespaltenes Signal bei τ = 7.7. Im Unterschied zu (1a) zeigt (1b) einen Austausch zwischen komplexiertem und zugesetztem freiem Ethylen.

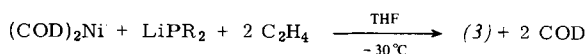
Wie aus Verdrängungsversuchen hervorgeht, läßt sich das in (1) gebundene Ethylen unter Erhaltung der anionischen R₂PNi₂-Gruppierung leicht durch andere Olefine wie Butadien oder auch durch Kohlenmonoxid quantitativ ersetzen. So entstehen bei der Reaktion mit CO die bisher nicht bekannten Carbonylkomplexe (2), die durch Elementaranalyse sowie IR-Spektren charakterisiert sind.



(2a), R = C₆H₁₁, ν_{CO} in THF: 2030 (s),
2006 (st), 1945 cm⁻¹ (br, sst)

(2b), R = C₆H₅, ν_{CO} in THF: 2039 (s),
2019 (st), 1960 cm⁻¹ (br, sst)

Setzt man (COD)₂Ni und LiPR₂ im Molverhältnis 1:1 wiederum mit Ethylen um, so bilden sich die Lithiumphosphid-Nickel(0)-Komplexe (3), in denen das Phosphoratom nur an eine Ni⁰(C₂H₄)₂-Gruppe gebunden ist.



(3a) (THF)₃Li-P(C₆H₁₁)₂Ni(C₂H₄)₂, τ_{CH₂=CH₂} = 7.7

(3b) [Li(THF)₄][⊕] [(C₆H₅)₂PNi(C₂H₄)₂][⊖], τ_{CH₂=CH₂} = 7.7

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe (1) und (3) (0.25 M in THF bei -30°C) betragen ca. 10⁻³ Ω⁻¹ cm⁻¹ für (1) bzw. 10⁻⁴ Ω⁻¹ 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 Ni⁰(C₂H₄)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) (COD)₂Ni^[4] und 1.02 g (5 mmol) LiP(C₆H₁₁)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:

(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).

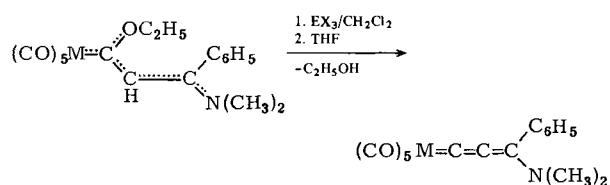
[3] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

[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 (BF₃, Al(C₂H₅)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).



(1) M = Cr, EX₃ = BF₃ (3)

(2) M = W, EX₃ = Al(C₂H₅)₃ (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-Strukturanalyse

[*] 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