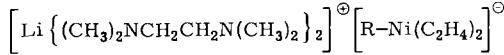
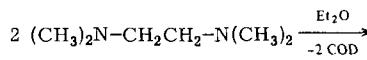


Carbanion-Komplexe von Nickel(0)

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.

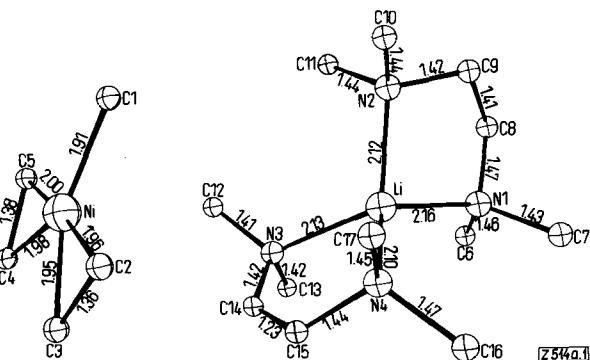


Abb. 1. Kristallstruktur des Carbanion-Komplexes (1a).

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 $\text{Ni}-\text{C}1$ mit 1.91 Å. Kurze C=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 ($\text{Li}-\text{C}1^* = 5.351$ und 5.390 Å; $\text{Li}-\text{Ni}^* = 5.777$ und 5.800 Å).

Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch von 6.36 g (23.1 mmol) (COD)₂Ni^[4] und 20 ml N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin 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 kristallisiert 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 η^5 -

[*] 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.