

Abb. 1. Struktur von (6) im Kristall. Das Molekül besitzt Spiegelsymmetrie. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Bindungsängen: P1-C1=175, P11-C1=175, P1-C=180, P11-C=178 pm; Bindungswinkel P1-C1-P11=116,7, P11-C1-P11=126,5, C1-P1-C=112,6, 112,6, 112,9, C1-P11-C=115,9, 113,3, 112,5°.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 233b]

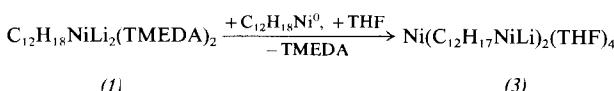
- [1] 10. Mitteilung der Reihe „Funktionelle Trimethylphosphinderivate“. – 9. Mitteilung: [2].
- [2] H. H. Karsch, U. Schubert, D. Neugebauer, Angew. Chem. 91, 518 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 6 (1979).
- [3] a) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); b) H. Schmidbaur, W. Trölich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).
- [4] Vergleichbare, aber nicht völlig symmetrische Struktureinheit mit Phenylsubstituenten siehe G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 88, 4198 (1966).
- [5] Eine C-Methylierung wird wie beim System Li[H₂CP(CH₃)₂]/CH₃I nicht gefunden; vgl. H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).
- [6] Orthorhombisch, $a=1086(1)$, $b=1333(2)$, $c=1264(1)$ pm; Raumgruppe Cmc2₁; Z=4. 792 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.92 \sigma(F_0)$); R₁=0.051. Syntex P2₁/XTL, Mo_{Kα}-Strahlung.
- [7] R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970).

Ein neuer Lithium-Nickel-Mehrkernkomplex: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$

Von Klaus Jonas, Carl Krüger und Janine C. Sekutowski^[*]

Die Umwandlung^[1] der binären Nickel(0)-Olefinkomplexe $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}^0$ (C_8H_{12} =1,5-Cyclooctadien) und $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ =all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) mit Lithium in die Dilithiumnickel-Olefinkomplexe $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{NiLi}_2(\text{THF})_4$ (THF=Tetrahydrofuran) bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NiLi}_2(\text{TMEDA})_2$ (1) (TMEDA=N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin) läuft insbesondere beim Cyclododecatrien-nickel(0) nicht ohne Nebenreaktionen ab (Ausbeute 80–90 bzw. ca. 50%).

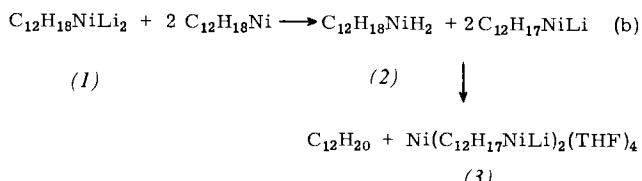
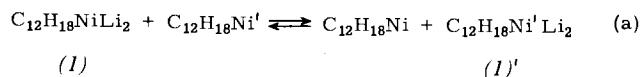
Wie wir jetzt gefunden haben, wird bei der Lithierung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ u. a. ein neuartiger Lithium-Nickel-Mehrkernkomplex gebildet, $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$ (3), der ebenfalls entsteht, wenn man auf (1) – in THF bei 0 °C gelöst – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ einwirken lässt. Aus der anfangs klaren Lösung fällt (3) als dunkelrote Kristalle langsam aus (30%).



[*] Dr. K. Jonas, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger [**], Dr. J. C. Sekutowski [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

[**] Röntgen-Strukturanalyse.

Wir nehmen an, daß die Bildung von (3) auf einer Ummetallierungsreaktion beruht, bei der das als Metallierungsreagens fungierende (1) nicht am Nickel gemäß Gl. (a), sondern an den C–H-Bindungen komplexgebundener C=C-Doppelbindungen zweier $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ -Moleküle angreift [Gl. (b)].



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ =Cyclododecatrien; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ =Cyclododecadien
Die am Lithium gebundenen n-Donoren sind in Gleichung (a) und (b) nur für isoliertes (3) angegeben.

Aus (1) wird instabiles (2), das normalerweise – wie die Protonolyse von (1) mit Alkohol oder aber auch die Umsetzung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}^0$ mit $\text{H}_2^{[2]}$ erkennen lässt – in Nickel und Cyclododecadien ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}$) bzw. in Nickel und Cyclododecan ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$) zerfällt. Unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen stabilisiert sich (2) jedoch, indem es mit zwei $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi}$ -Molekülen unter Abspaltung von $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ den Mehrkernkomplex (3) bildet.

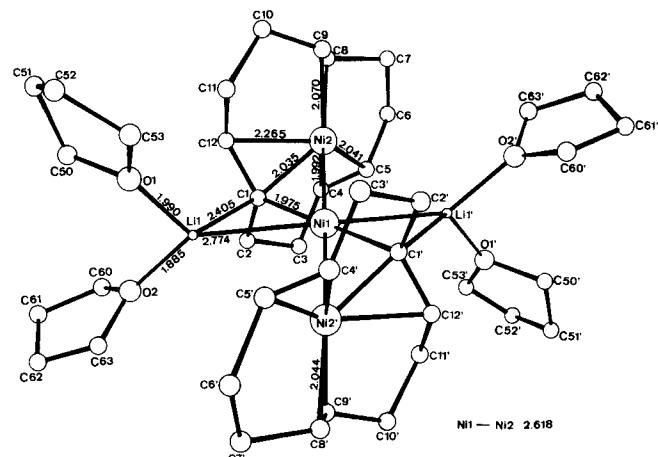


Abb. 1. Struktur des Komplexes $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NiLi})_2(\text{THF})_4$ (3). Bindungsängen in Å.

Der Komplex (3)^[3] (Abb. 1) zeichnet sich durch eine lineare Ni_3 -Gruppierung mit Metall-Metall-Wechselwirkungen aus. Das in seiner Bindungsgeometrie nahezu planare zentrale Nickelatom Ni1, auf einem kristallographischen Inversionszentrum, besetzt eine vierte Koordinationsstelle an Ni2 und hebt dabei dieses Atom um 0,5 Å aus der trigonalen Ligandenebene des Zwölfrings heraus^[4]. Am fünffach koordinierten Kohlenstoffatom (C1) des so an Ni2 über drei π -Bindungen fixierten Zwölfrings tritt eine Heterometall-Mehrzentrenbindung^[5] auf, wobei sich ein für Elektronenmangelbindungen charakteristischer spitzer Winkel (Ni1–C1–Li: 78°) bildet. Damit verbunden ist eine starke Verzerrung der π -Beziehung Ni2C1C12 (Abb. 2).

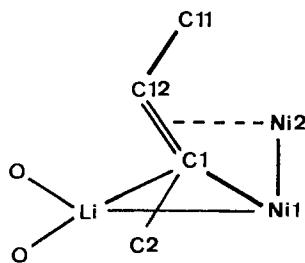


Abb. 2. Bindungssituation der Heterometall-Mehrzentrenbindung.

Die Molekül-Symmetrie $\bar{1}$ (C_1) wird durch Fehlordnungsverhalten im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffatome des komplexierten Zwölfrings gestört. Mit lediglich zwei senkrecht zueinander stehenden THF-Liganden erscheint Lithium koordinativ ungesättigt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] von (3) in $[\text{D}_6]$ -Benzol zeigt für die beiden Zwölfringe insgesamt elf Signale, von denen sechs den Methylen-C-Atomen ($\delta = 54.5, 44.0, 42.5, 41.8, 40.7$ und 38.8 , alle t) und fünf den C-Atomen der komplexgebundenen Doppelbindungen ($\delta = 109.0, 85.6, 84.1, 78.7$ und 75.7 , alle d) zuzuordnen sind. Das Signal des sechsten olefinischen C-Atoms (C1) wird nicht beobachtet.

Eingegangen am 1. März 1979 [Z 234a]

- [1] K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 752 (1975); K. R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum 1975.
- [2] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 105 (1963).
- [3] Zelldaten: $a = 9.268(1)$, $b = 10.723(2)$, $c = 12.738(2)$ Å; $\alpha = 68.34(1)$, $\beta = 66.78(1)$, $\gamma = 61.63(1)^\circ$; Raumgruppe $\text{P}1$; $Z = 1$; 4048 Reflexe, davon 2574 nicht beobachtet; Zersetzung während der Datensammlung; $R = 0.103$. Atomparameter sowie weitere Daten werden auf Wunsch von den Autoren (C. K.) zur Verfügung gestellt.
- [4] D. J. Brauer, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 44, 397 (1972); C. Krüger, unveröffentlicht.
- [5] K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 52 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 48 (1976); H. Bönemann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, ibid. 88, 50 (1976) bzw. 15, 46 (1976).
- [6] Dr. R. Mynott danken wir für Aufnahme und Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums (25.2 MHz, Verschiebungen bezogen auf TMS, Multipizitäten durch „off-resonance“- oder „gated“-Entkopplung ermittelt).

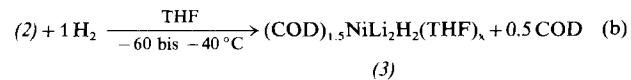
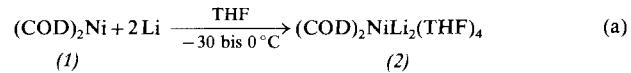
Nickel(0)-induzierte Synthese von Ethyllithium aus Lithium, Wasserstoff und Ethylen

Von Klaus Jonas und Klaus Richard Pörschke^(*)

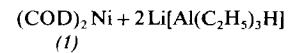
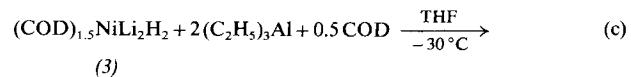
Zur Synthese der Alkalimetallhydride aus den Elementen sind normalerweise hohe Temperaturen erforderlich^[1], doch gelingt z. B. die Darstellung von Natriumhydrid bei Raumtemperatur und Normaldruck in Tetrahydrofuran (THF), wenn Naphthalin sowie Titan-2-propanolat zugesetzt werden^[2]. Wir berichten hier u. a. über den „Lithiumhydrid“-Komplex $(\text{COD})_{1.5}\text{NiLi}_2\text{H}_2(\text{THF})_x$.

Binäre Nickel(0)-Olefin-Komplexe liefern mit metallischem Lithium definierte Dilithiumnickel-Olefin-Komplexe^[3-5], z. B. nach Gl. (a), die reaktives Lithium enthalten^[4,5]. In diesem Sinne reagiert das bei Raumtemperatur in THF oder Dimethoxyethan relativ gut lösliche (≈ 0.25 mol/l) $(\text{COD})_2\text{NiLi}_2(\text{THF})_4$ (2) ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) schon bei -60°C mit molekularem Wasserstoff (1 atm). Pro Li_2Ni -Einheit wird 1 H_2 aufgenommen, und unter Abspaltung von 0.5 COD/Li₂Ni bildet (2) ein schwerlösliches, hellgelbes Pulver (3) [Gl. (b)]^[4].

[*] Dr. K. Jonas, Dr. K. R. Pörschke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

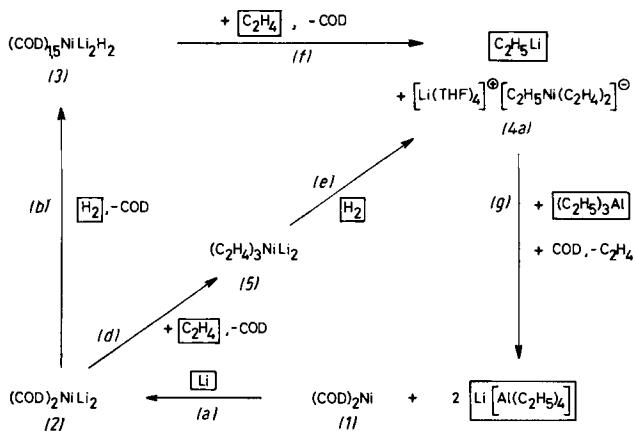


(3) enthält den unveränderten Liganden 1,5-Cyclooctadien, wie Umsetzungen mit Cyclooctatetraen oder CO zeigen, wobei (3) in Lösung geht und Cyclooctadien in hohen Ausbeuten freigesetzt wird. Wasserstoff wird dabei nicht wieder abgespalten. Mit metallorganischen Lewis-Säuren wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ geht (3) in Anwesenheit von COD ebenfalls in Lösung. Dabei werden die in (3) gebundenen Li- und H-Atome aus dem Komplexverband gelöst und als Lithiumhydrid auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ übertragen [Gl. (c)]. In hohen Ausbeuten entstehen $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ (75%), isoliert als $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^\oplus[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^\ominus$; TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethyl-ethylendiamin) sowie (1) (90%).



Faßt man die Gleichungen (a), (b) und (c) zusammen, so gelangt man ausgehend von Lithium, H_2 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ in einer stöchiometrischen, bei -30°C und Normaldruck ablaufenden Reaktion zu $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$. Eine Nickel(0)-katalysierte $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ -Synthese, bei der (1), Lithium und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ zusammen bei -30°C vorgelegt werden, gelingt nicht, da (2) in Anwesenheit von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ keinen Wasserstoff bindet. Das nach Gl. (c) zurückgebildete $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (1) läßt sich jedoch erneut lithiiieren usw., d. h. grundsätzlich erscheint es möglich, im Eintopfverfahren die $\text{Li}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ -Synthese in Stufen (pseudo-katalytisch) ablaufen zu lassen.

Reines, aus Lithium und H_2 dargestelltes Lithiumhydrid lagert sich nicht an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen an. Demgegenüber erweist sich das in (3) gebundene „Lithiumhydrid“ z. B. gegenüber Norbornen, Propylen oder Ethylen als sehr viel reaktionsfreudiger.



Mit Ethylen geht (3) in THF bereits ab -60°C in Lösung [Gl. (f)]. Kühlt man die nun klare Reaktionslösung auf -78°C ab, so kristallisiert (4a) oder bei Zusatz von TMEDA $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^\oplus[\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^\ominus$ (4b)^[6] aus, während $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in Lösung bleibt. Mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ und COD bilden