

## Über Carbonyl[(*E,E,E*)-1,5,9-cyclododecatrien]nickel und seine Reaktionen mit Nucleophilen

Klaus Richard Pörschke\* und Günther Wilke

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

Eingegangen am 14. März 1983

Das bislang nur in Lösung bekannte, thermisch instabile (CDT)NiCO\* (2) wurde isoliert und hinsichtlich seiner chemischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Bildung der Titelverbindung aus verschiedenen anderen (CDT)NiL-Komplexen läßt auf eine vergleichsweise hohe thermodynamische Stabilität schließen. Das CO in (CDT)NiCO (2) läßt sich durch andere Liganden nicht verdrängen, wohl aber das CDT. – Durch Umsetzung mit starken Nucleophilen wie Lithiumorganyle und -amiden kann die am (CDT)Ni gebundene CO-Gruppe zu Lithiumacyl- und -carbamoyl-Gruppen derivatisiert werden. In dabei gebildetem (PMDTA)Li(OCR)Ni(CDT) (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NMe<sub>2</sub>) (3–5) ist am Übergangsmetall neben dem Acyl- bzw. Carbamoyl-Rest lediglich ein Olefin als stabilisierender Ligand gebunden. Für R = CH<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub> werden bei der weiteren Umsetzung mit CO die carbonylhaltigen Lithiumacyl- und -carbamoyl-Komplexe (PMDTA)Li(OCR)Ni(CO)<sub>3</sub> (R = Me, NMe<sub>2</sub>) (6, 7a) erhalten. Komplexe dieser Art sind aus Ni(CO)<sub>4</sub> nur für R = NMe<sub>2</sub> herzustellen.

### On Carbonyl[(*E,E,E*)-1,5,9-cyclododecatriene]nickel and its Reactions with Nucleophiles

(CDT)NiCO\* (2), a thermally instable complex previously obtained only in solution, has been isolated and its chemical and spectroscopic properties investigated. The formation of this compound from various different (CDT)NiL complexes suggests that thermodynamically it is relatively stable. Although the CDT can be displaced by other ligands, the carbon monoxide in (CDT)NiCO (2) is not liberated. – On reaction with strong nucleophiles such as lithiumorganyls and -amides, the complexed CO in (CDT)NiCO can be converted to a lithiumacyl or -carbamoyl group. In the resulting (PMDTA)Li(OCR)Ni(CDT) (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NMe<sub>2</sub>) (3–5) the transition metal is, in addition to the acyl or carbamoyl residue, bound only to an olefin as stabilizing ligand. When R = Me or NMe<sub>2</sub>, these compounds react further with CO to form the carbonyl-containing lithiumacyl or -carbamoyl complexes (PMDTA)Li(OCR)Ni(CO)<sub>3</sub> (R = Me or NMe<sub>2</sub>) (6, 7a). Complexes of this type can be prepared from Ni(CO)<sub>4</sub> directly only if R = NMe<sub>2</sub>.

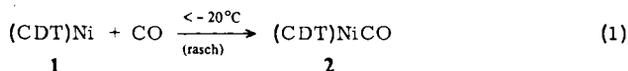
Im Rahmen der Charakterisierung von [(*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien]nickel(0), (CDT)Ni (1)<sup>1,2</sup>, wurde bei der Umsetzung von 1 mit CO ein (CDT)NiCO (2) erhalten<sup>2</sup>, das wegen seiner geringen thermischen Beständigkeit seinerzeit in reiner Form nicht isoliert wurde. Verschiedentlich ist 2 auch als Primärprodukt der Umsetzung von (CDT)NiL-Komplexen mit CO angefallen<sup>3</sup>, ohne daß bisher die Reaktionsprodukte auf eine Folgereaktion hin untersucht wurden. Deshalb erschien es von Interesse, die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von 2 zu bestimm-

\* Abkürzungen: CDT: (*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien; COD: (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien; PMDTA: Pentamethyldiethylentriamin; TMEDA: Tetramethylethylendiamin.

men. Dabei sollte **2** sowohl auf die Verdrängbarkeit des olefinischen Liganden bzw. der CO-Gruppe als auch besonders hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit des CO-Liganden mit elektro- und nucleophilen Reagenzien untersucht werden.

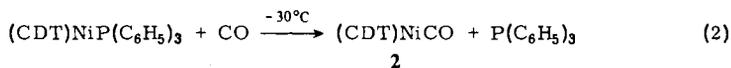
### (CDT)NiCO: Synthese und Verdrängungsreaktionen

Das koordinativ ungesättigte (CDT)Ni (**1**) nimmt zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  in rascher Reaktion ein Äquivalent CO auf. Bei Durchführung der Reaktion in Pentan und Abtrennung geringer Mengen ausgefallenen Nickels wird eine klare, hellgelbe Reaktionslösung erhalten, aus der sich beim langsamen Abkühlen große, gelbe Kristalle von **2** in ca. 70proz. Ausbeute abscheiden. Aus der Mutterlauge können neben geringen Mengen CDT ca. 5% des eingesetzten Nickels als Ni(CO)<sub>4</sub> abdestilliert werden. Verwendet man die Mutterlauge mehrfach für neue Ansätze, so läßt sich die Ausbeute von **2** bis auf ca. 90% steigern.



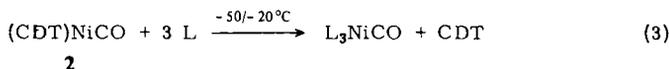
**2** ist eine thermolabile, unpolare Komplexverbindung, die sich in gesättigten Kohlenwasserstoffen, Ethern, Halogenkohlenwasserstoffen und Aromaten auch in der Kälte sehr gut löst. In einem polaren Lösungsmittel wie Methanol ist **2** erst bei Raumtemperatur mäßig löslich. Nach NMR-spektroskopischen Befunden (s. u.) liegt **2** wie andere (CDT)NiL-Komplexe mit starken Akzeptorliganden (L = CNR, PF<sub>3</sub>) in Lösung bezüglich der Nickel-Ligand-Bindung undissoziiert vor. Oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  zersetzen sich festes sowie gelöstes **2** allmählich unter Nickelausscheidung und Bildung von Ni(CO)<sub>4</sub>. Als Festsubstanz kann **2** jedoch für kurze Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden, während es unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  stabil ist.

Neben der direkten Umsetzung nach Gl. (1) wird **2** auch aus (CDT)NiL-Komplexen (L beispielsweise CH<sub>3</sub><sup>-3a</sup>), CH<sub>2</sub>=PMe<sub>3</sub><sup>3b</sup>), H-AIR<sub>3</sub><sup>-3c</sup>), PMe<sub>3</sub><sup>3b</sup>), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>2</sup>), CNCH<sub>3</sub><sup>4</sup>) durch Verdrängung von L mit CO gebildet [Gl. (2)]. Demnach ist **2** gegenüber den vorgenannten (CDT)NiL-Komplexen als thermodynamisch stabilere Komplexverbindung anzusehen, obgleich es sich etwa im Vergleich zum (CDT)NiP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bei einer um ca. 100°C tieferen Temperatur thermisch zersetzt<sup>2</sup>). Die relative thermodynamische Stabilität von (CDT)NiL-Komplexen steigt somit – wie bereits für Phosphane als Liganden nachgewiesen<sup>5</sup>) – auch im vorliegenden Fall mit der Akzeptorstärke von L, d. h. der stärkere Akzeptor verdrängt den schwächeren vom Ni(CDT).



Eine Verdrängung des in **2** gebundenen CDT durch andere Olefine wie Butadien oder Ethylen ist anders als für **1**<sup>2,6)</sup> auch bei Raumtemperatur nicht zu beobachten. Zuge-setztes COD stabilisiert **2** nicht, wohl aber die Mutterlauge des nach Gl. (1) hergestellten **2**, so daß eine Zersetzung bei Raumtemperatur tagelang ausbleibt. In definierter Weise kann der CDT-Ligand von PMe<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CNCH<sub>3</sub>, CO und PF<sub>3</sub> unter Bildung von L<sub>3</sub>NiCO-Komplexen nach Gl. (3) verdrängt werden. Dabei scheint die Verdrän-

gung mit  $\text{PMe}_3$  und  $\text{PF}_3$  bereits unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  zügig abzulaufen, während mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CNCH}_3$  und  $\text{CO}$  höhere Temperaturen notwendig sind. Für  $\text{L} = \text{CNCH}_3$  wird daneben eine Disproportionierung des  $(\text{H}_3\text{CNC})_3\text{NiCO}$  zu  $\text{Ni}(\text{CNCH}_3)_4$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  beobachtet.



### Reaktionen von $(\text{CDT})\text{NiCO}$ mit elektro- und nucleophilen Reagenzien

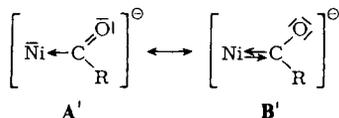
In Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen kann die  $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung grundsätzlich durch die Grenzstrukturen  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$  beschrieben werden.



Nickel(0)-Komplexe weisen aufgrund der  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration des Nickels ein relativ elektronenreiches Zentralatom auf und lassen eine starke Rückbindung vom Nickel zum Carbonyl-Liganden gemäß **B** erwarten. Grenzstruktur **B** sollte für **2** im Vergleich zum  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ein stärkeres Gewicht erhalten, da CDT anders als  $\text{CO}$  ein Ligand mit nur mäßig ausgeprägten Akzeptoreigenschaften ist, woraus am Nickel eine höhere Ladungsdichte resultiert. Die verstärkte Rückbindung zum  $\text{CO}$ -Liganden spiegelt sich in einer um ca.  $120 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschobenen  $\text{CO}$ -Valenzschwingungsbande von **2** ( $\nu_{\text{CO}} = 1935 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ( $\nu_{\text{CO}}(\text{F}_2) = 2053 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>7)</sup> wider. Damit einhergehen sollten eine erhöhte Basizität des Carbonylsauerstoffs sowie eine verminderte Reaktivität des Carbonylkohlenstoffs gegenüber nucleophilen Reagenzien. Diese Annahme veranlaßte uns zu prüfen, inwieweit sich die chemischen Eigenschaften des  $\text{CO}$ -Liganden in **2** von denen in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bzw. des freien  $\text{CO}$  ( $\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden.

Freies  $\text{CO}$  reagiert mit Lithiumorganyle in Lösung bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  zu Additionsprodukten von bislang unbekanntem Aufbau<sup>8,3a)</sup>. Offenbar addiert  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ebenfalls bei  $-78^\circ\text{C}$  Lithiumalkyle oder -amide zu Acyl- bzw. Carbamoyl-Komplexen, die jedoch bislang nicht in reiner Form isoliert wurden<sup>9-11)</sup> (s. u.).

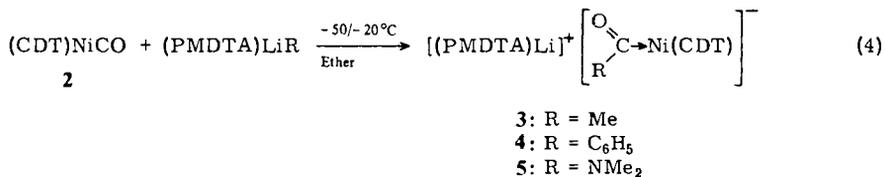
Vorversuche mit **2** ergaben, daß sich elektrophile Reagenzien ( $\text{H}^+ \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Me}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ ,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{BEt}_3$ ), d. h. Lewisäuren am Carbonylsauerstoff nicht koordinieren lassen. Dagegen lagern sich oberhalb von  $-50^\circ\text{C}$  starke Basen wie Lithiumorganyle und -amide am Carbonylkohlenstoff unter Bildung definierter Acetyl-, Benzoyl- bzw. Carbamoyl-Komplexe nucleophil an (s. u.). Die Nickel-Ligand-Bindung in diesen Komplexen läßt sich durch die Grenzstrukturen  $\text{A}' \leftrightarrow \text{B}'$  charakterisieren. Die weiteren Ausführungen zeigen, daß Grenzstruktur  $\text{A}'$  den Charakter der  $\text{Ni}-\text{C}$ -Bindung maßgeblich bestimmt, weshalb wir in Formelbildern nur diese Schreibweise anwenden.



### Lithiumacetyl-, -benzoyl- und -carbamoyl-Komplexe von $\text{Ni}(\text{CDT})$

$(\text{CDT})\text{NiCO}$  (**2**) setzt sich mit äquimolaren Mengen Methyllithium, Phenyllithium und Lithiumdimethylamid in Ether als Lösungsmittel unter Zusatz von PMDTA

gemäß Gl. (4) zum (PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CDT) (**3**), (PMDTA)Li(OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Ni(CDT) (**4**) und (PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CDT) (**5**) um. Dabei ist von zuvor *isoliertem* **2** auszugehen, da als Nebenprodukt anfallendes Ni(CO)<sub>4</sub> wie erwähnt mit abreagieren würde.



Die Herstellung des Acetyl-Komplexes **3** gelingt nur in einer zuvor mit Ethylen gesättigten Lösung. Bei  $-30^\circ\text{C}$  färbt sich die vom (CDT)NiCO her gelbe Lösung hell-rot, und gleichzeitig flockt ein ockerfarbener Niederschlag aus (möglicherweise Polyethylen), der sich abfiltrieren läßt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert **3** aus der klaren Lösung nach kurzer Zeit in Form gelb-orangefarbener Plättchen in ca. 80proz. Ausbeute. Der Einfluß des Ethylens ist nicht geklärt; möglicherweise wird durch dieses eine radikalische oder carbenoide Species abgefangen. Bei Raumtemperatur ist **3** nicht beständig und geht in ein rotes Folgeprodukt über. In der Kälte ist **3** in THF und Toluol gut, in Ether nur mäßig mit gelber Farbe löslich. Auffällig ist die außerordentlich hohe Empfindlichkeit von **3** gegenüber Spuren Sauerstoff, die eine Grünfärbung der Lösungen bewirken. Eine grüne Lösung wird auch bei Zugabe von (Sauerstoff-freiem) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu **3** bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten.

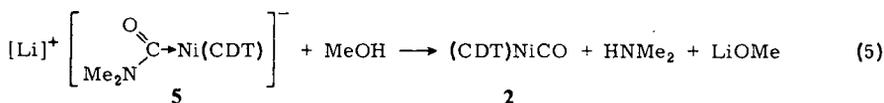
Bei der Herstellung des Benzoyl-Komplexes **4** wird bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  in Ether eine rote Lösung erhalten, aus der sich bei  $-70^\circ\text{C}$  feine, unter dem Mikroskop in der Durchsicht rot-braune, sonst nahezu schwarz aussehende Kristalle abscheiden. Die nicht optimierte Ausbeute von **4** ist mit ca. 10% jedoch relativ gering, so daß **4** nach der Ermittlung seiner Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Bei der thermischen Zersetzung der roten Lösungen von **4** in THF oder Toluol tritt bei  $0^\circ\text{C}$  eine intensive violette Farbe auf.

Der Carbamoyl-Komplex **5** wird in Gegenwart von Ethylen bei  $-35^\circ\text{C}$  aus einer blaß-orangefarbenen Reaktionslösung in Form feiner verwachsener, gelb-orangefarbener Kristalle mit ca. 70proz. Ausbeute erhalten. Ohne Ethylenzugabe fällt **5** aus einer dunklen Reaktionslösung nur in verminderter Ausbeute als gelb-grüner (verunreinigter) Niederschlag an. **5** zersetzt sich im festen Zustand im Verlauf weniger Stunden. In kaltem THF, Toluol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist es mit gelber Farbe gut löslich. Bei Raumtemperatur wird in den Lösungen laut NMR-Spektren langsam CDT freigesetzt.

Der Zusatz von PMDTA bei der Synthesereaktion [Gl. (4)] ist sowohl für die Beschleunigung des Reaktionsablaufes als auch zur Isolierung der gebildeten Komplexverbindungen wichtig. So ändert sich bei Versuchen zur Darstellung von **3** bzw. **5** in Ether oder THF ohne PMDTA-Zusatz auch in Gegenwart von TMEDA die Reaktionsfarbe nur langsam, und es scheiden sich keine definierten Produkte ab. Offenbar werden die eingesetzten Nucleophilen erst durch die Bildung eines Vorkomplexes mit PMDTA ausreichend „aktiviert“. Diese Vorkomplexe erlauben eine Durchführung der Reaktionen in Ether, aus dem die polaren Produkte gut kristallisieren.

Beim Lösen von **3**–**5** in THF wird laut NMR-Spektren PMDTA vom Lithium verdrängt, jedoch wird beim Umkristallisieren von **3** bzw. **5** aus THF dieses nicht eingebaut. Gleichfalls wird zugesetztes 1-Azabicyclo[2.2.2]octan nicht gebunden sowie PMDTA nicht gegen TMEDA ausgetauscht. Da Lithium-Ionen im allgemeinen eine vierfache Koordination anstreben, lassen diese Befunde darauf schließen, daß in **3** und **5** das durch PMDTA nur dreifach koordinierte Lithium mit dem übrigen Molekülteil eine relativ feste Bindungsbeziehung eingeht, die der konkurrierenden Komplexierung eines weiteren starken n-Donorliganden standhält. Hiermit im Einklang zeigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, daß Lösungen von **3** und **5** in THF den elektrischen Strom nur schwach leiten (Äquivalentleitfähigkeit (ca. 0.1 M, –30°C) von **3**:  $\Lambda = 0.36 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ ; von **5**:  $\Lambda = 0.024 \text{ cm}^2/\Omega\text{mol}$ ).

**5** wird von Methanol in (CDT)NiCO (**2**) und HNMe<sub>2</sub> gespalten [Gl. (5)]. Bei 0°C wird eine klare gelbe Lösung erhalten, aus der **2** in der Kälte in gelben Nadeln kristallisiert. Zudem sind beide Komponenten NMR-spektroskopisch nachzuweisen (HNMe<sub>2</sub>:  $\delta\text{N}(\text{CH}_3) = 2.26$  (d)).

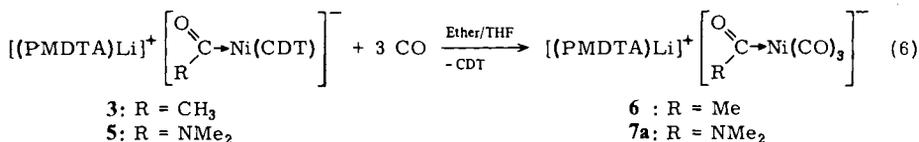


Im Gegensatz zu anderen (CDT)NiL-Komplexen läßt sich in **3** und **5** der Lithiumacetyl- bzw. -carbamoyl-Rest nicht mit CO unter Rückbildung des (CDT)NiCO verdrängen, sondern es werden die **3** und **5** entsprechenden Tricarbonyl-Komplexe erhalten. Da der Lithiumcarbamoyl-Komplex **5** unter milderer Bedingungen reagiert als der Lithiumacetyl-Komplex **3**, ist CDT in **5** anscheinend weniger fest als in **3** gebunden.

#### Lithiumacetyl- und Lithiumcarbamoyltricarbonylnickel

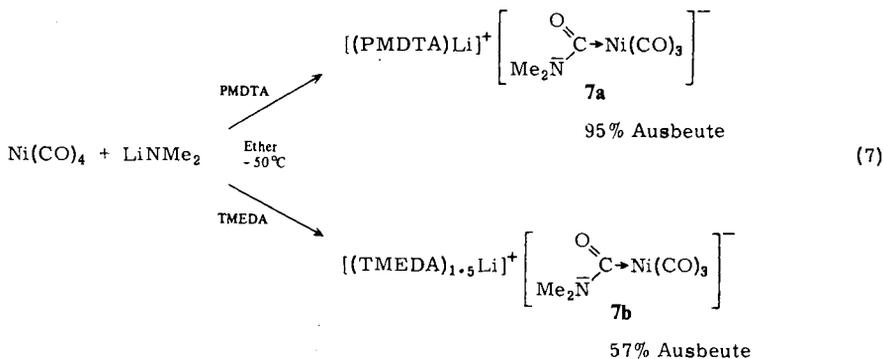
**3** reagiert in Ether oberhalb 10°C unter Aufnahme von drei Äquivalenten CO zu einer gelben bis gelb-roten Lösung, aus der sich in der Kälte kein Produkt abscheidet. Im Kondensat der im Vakuum eingeeengten Reaktionslösung läßt sich Ni(CO)<sub>4</sub> zu ca. 10% der eingesetzten Menge Nickel nachweisen. Beim Lösen des Rückstandes in Pentan wird eine gelbe Lösung mit wechselnden Mengen eines roten Niederschlags erhalten, den man durch Filtration abtrennt. Aus dem jetzt rein gelben Filtrat kristallisiert (PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (**6**) unterhalb –20°C in bis zu 70proz. Ausbeute in Form gelber, bei Raumtemperatur unter Zersetzung schmelzender Nadeln.

Der Carbamoyl-Komplex **5** geht in Ether schon bei –10°C unter Aufnahme von gleichfalls drei Äquivalenten CO in Lösung. Beim Abkühlen der klaren, gelben Reaktionslösung werden die blaß-gelben, analysenreinen Kuben des (PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (**7a**) in ca. 60proz. Ausbeute erhalten.



Da **6** und **7a** oberhalb von 0°C nicht stabil sind und langsam in rote Folgeprodukte übergehen, sind die Synthesen nach Gl. (6) sehr zügig, z. B. unter Verwendung eines äußerst schnell laufenden Rührers durchzuführen. **6** konnte selbst bei tiefer Temperatur durch Umsetzung von Ni(CO)<sub>4</sub> mit Methyllithium nicht hergestellt werden. Die Angaben anderer Autoren<sup>9)</sup>, nach denen zu **6** analoge Komplexe aus Ni(CO)<sub>4</sub> zugänglich sein sollen, müssen aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Produkte als zweifelhaft erscheinen. **6** erwies sich als deutlich stabiler als für Lithiumacyltricarbornickel(0)-Komplexe zuvor angenommen wurde<sup>10)</sup>.

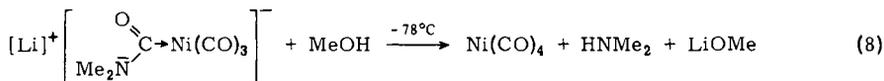
Im Unterschied zu Lithiumacyltricarbornickel(0) sind Lithiumcarbamoyltricarbornickel(0)-Komplexe aus Ni(CO)<sub>4</sub> zugänglich. Bei der Umsetzung von Ni(CO)<sub>4</sub> mit LiNMe<sub>2</sub> in THF bei -40°C wird nach dem Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum gelbes (THF)<sub>x</sub>Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> als ein nicht näher charakterisiertes Rohprodukt erhalten<sup>11)</sup>. Wird dieses in Ether/PMDTA aufgenommen, so läßt sich **7a** hieraus in ca. 70proz. Ausbeute, bezogen auf den Gesamtumsatz kristallisieren. In nahezu quantitativer Ausbeute ist **7a** bei der Durchführung der Reaktion in Ether/PMDTA als Lösungsmittel herzustellen [Gl. (7)]. In Ether/TMEDA wird nach Gl. (7) (TMEDA)<sub>1,5</sub>Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (**7b**) als gleichfalls blaß-gelbe Kristalle erhalten, die für einige Tage bei Raumtemperatur stabil sind.



**6** und **7a** sind in der Kälte in Ether, THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr gut und in Pentan und Toluol gut löslich; dagegen ist die Löslichkeit von **7b** in diesen Lösungsmitteln außer in THF deutlich geringer. **7b** läßt sich in einer Ether/PMDTA-Mischung durch Amin-austausch in den PMDTA-Komplex **7a** überführen, während dieser aus THF- oder TMEDA-haltiger Lösung ohne Ligandenaustausch unverändert kristallisiert. Analoge Versuche konnten mit **6** aufgrund seiner hohen Löslichkeit und Empfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

Der Gehalt von 1.5 TMEDA pro Lithium läßt für **7b** auf einen mindestens dimeren Molekülaufbau mit einem zwei Lithiumatome überbrückenden TMEDA-Liganden schließen. Da TMEDA in **7b** trotz des Chelateffektes das Lithium nicht vierfach zu koordinieren vermag, wird die vierte Koordinationsstelle des Lithiums offenbar durch den Carbamoyl-Rest fest besetzt. Hiermit im Einklang steht die geringe elektrische Leitfähigkeit ( $\Lambda = 0.017 \text{ cm}^2/\Omega \text{ mol}$ ) von Lösungen von **7a, b** in THF bei -30°C wie bei **3** und **5**.

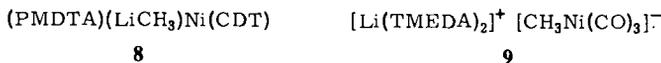
In Gegenwart von Alkoholen wird in **7a, b** analog zum Verhalten von **5** [Gl. (5)] die Carbamoylgruppe durch Protonierung des Stickstoffs gespalten. Dimethylamin, welches durch Protonenresonanz und gaschromatographisch nachgewiesen wurde, und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  können als im Vakuum flüchtige Produkte isoliert werden.



Demnach ist das n-Elektronenpaar des Stickstoffs trotz des NMR-spektroskopisch (s. u.) nachweisbaren, durch Mesomerie mit dem Sauerstoff hervorgerufenen partiellen Doppelbindungscharakters der C – NMe<sub>2</sub>-Bindung für eine Reaktion mit Elektrophilen immer noch verfügbar.

### NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Die 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (CDT)NiCO (**2**), (PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CDT) (**5**), (PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CDT) (**3**) sowie zum Vergleich (PMDTA)(LiCH<sub>3</sub>)Ni(CDT)<sup>3a</sup> (**8**) sind Abb. 1 zu entnehmen. Die 25.2- bzw. 75.5-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieser CDT-haltigen Komplexe sind in Abb. 2 schematisch dargestellt. In Abb. 3 sind die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der Carbonyl-Komplexe (PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (**7a**) und (PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (**6**) aufgeführt und denen des Ni(CO)<sub>4</sub> und [Li(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>Ni(CO)<sub>3</sub>]<sup>-3a</sup> (**9**) gegenübergestellt.



Die Signale der durch [D<sub>8</sub>]THF freigesetzten Amine sind zur besseren Übersicht nur im Ansatz wiedergegeben (Abb. 1) bzw. ausgelassen (Abb. 2, 3). Sonstige charakteristische NMR- und IR-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die Spektren aller Verbindungen sind bezüglich der Lage und Intensität der Signale mit den angegebenen Formeln vereinbar.

Die CDT-haltigen Komplexe ergeben die für einen tetraedrischen Komplexaufbau mit drei gleichartig komplexierten Doppelbindungen erwarteten Signale<sup>3a</sup>. Offenbar sind die Acyl- und Carbamoyl-Liganden in **3** bis **5** bezüglich einer Rotation um die Ni – C-Bindungsachse frei beweglich\*). Die Temperaturunabhängigkeit und die Feinaufspaltung der Protonensignale von **2** bis **5** zeigen, daß diese Verbindungen in Lösung nicht dissoziieren und sich hierin von **8** unterscheiden. Dieses unterschiedliche Verhalten der Komplexe in Lösung läßt sich mit dem Vorliegen (**2** – **5**) bzw. dem Fehlen (**8**) eines die Nickel-Ligand-Bindung stabilisierenden Rückbindungsanteils erklären<sup>3a</sup>.

Die mit dem Übergang von **2** zu **3** bis **5** und weiter zu **8** einhergehende Hochfeldverschiebung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der H- bzw. C-Atome der Doppelbindungen (Abb. 1, 2) spiegelt eine schrittweise Aufladung des Nickels wider. Ein starker π-Akzeptorligand wie CO vermindert die Ladungsdichte am Nickel. Demgegenüber sind die durch Anlagerung eines Carbanions bzw. Amid-Ions an die CO-Molekel gebildeten Acyl- bzw. Carbamoyl-Gruppen anionische Liganden, die die Ladungsdichte am Nickel erhöhen und damit die Rückbindung zum olefinischen Liganden verstärken, selbst aber

\*) Nicht auszuschließen, aber wenig wahrscheinlich ist das Vorliegen einer starren Ni – C-Bindung mit einem dynamischen Verhalten des CDT.

energetisch hoch liegende Akzeptororbitale besitzen, die nur bedingt für eine Rückbindung in Frage kommen. Das heißt, die mesomere Carben-Form **B'** ist vermutlich nur in einem untergeordneten Maße beteiligt. Ein noch stärkerer Ladungsübergang zum Nickel und damit eine noch weitergehende Hochfeldverschiebung der genannten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale als bei den Lithiumacyl- bzw. -carbamoyl-Gruppen wird für reine Carbanionen als Liganden beobachtet, die eine sehr hohe Basizität, aber keine Akzeptororbitale haben.

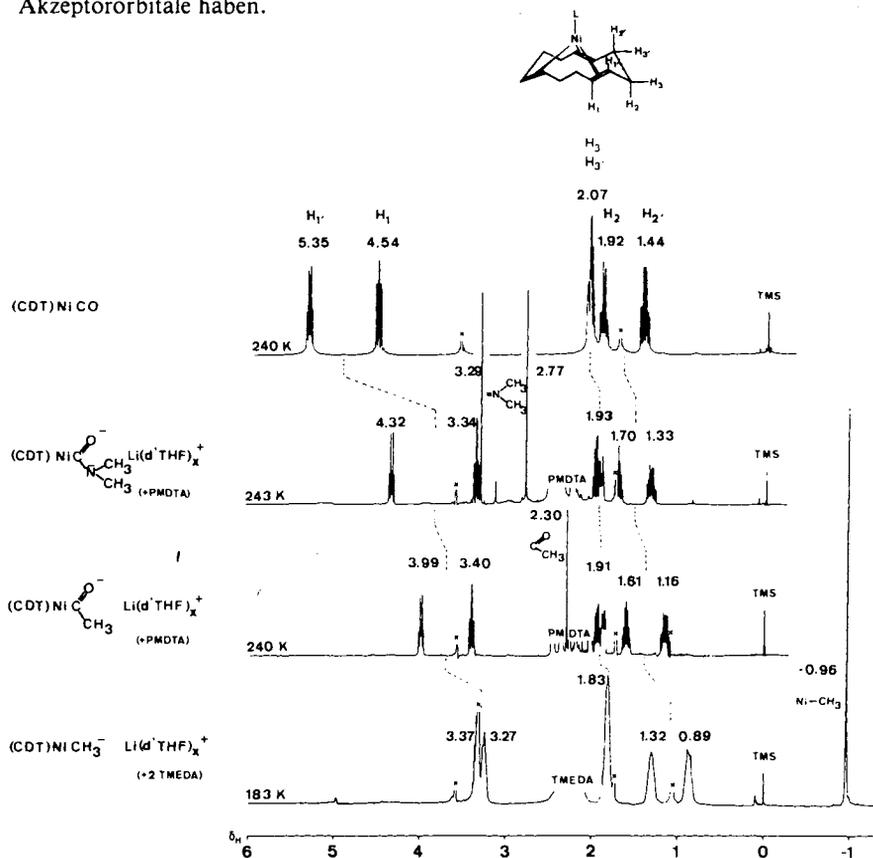


Abb. 1. 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2**, **3**, **5** und **8**. Lösungsmittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bzw.  $[\text{D}_9]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$  (1 : 1); Meßtemperaturen wie angegeben;  $\delta$ -Werte in ppm relativ zu TMS als internem Standard. Lösungsmittel- und Aminsignale (x) sind nur ansatzweise wiedergegeben

Im Gegensatz zur Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}_{\text{HC}=\text{C}}$ - und  $^{13}\text{C}_{\text{C}=\text{C}}$ -Signale des komplexgebundenen CDT mit zunehmender Aufladung des Nickels werden die  $^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ -Signale in den Spektren der Carbonyl-Komplexe (Abb. 3) beim Übergang vom  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu **7a** und **6** und weiter zu **9** zu tieferem Feld verschoben. Die Entschirmung endständiger Carbonyl-Gruppen mit zunehmender Beladung ist für neutrale<sup>12)</sup> und geladene<sup>3a,b)</sup> (Ligand)-tricarbonylnickel(0)-Komplexe  $\text{LNi}(\text{CO})_3$  zuvor nachgewiesen worden, ohne schlüssig erklärt zu sein<sup>13)</sup>. Die starken Donoreigenschaften der Liganden  $\text{Li}^+[\text{OCR}]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,

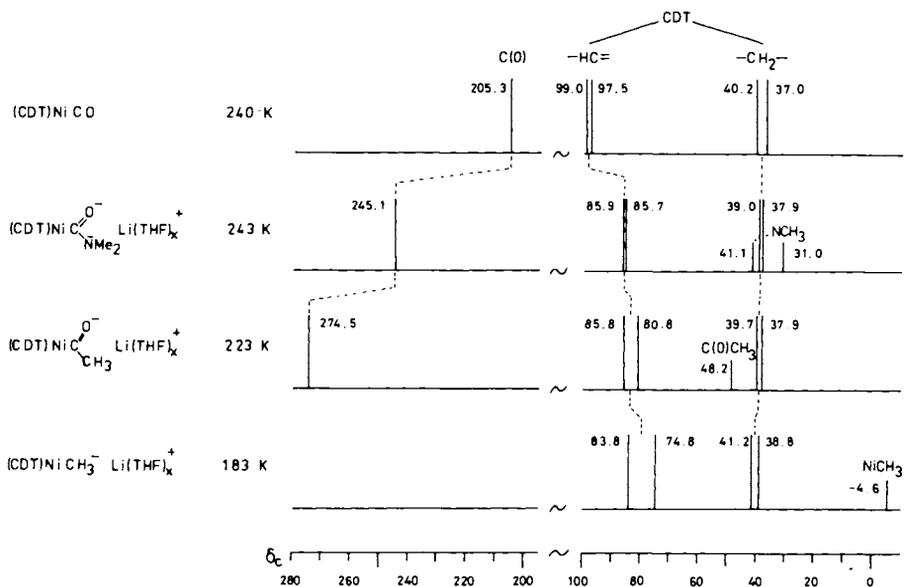


Abb. 2. Schematische Darstellung der protonenentkoppelten 25.2- und 75.5-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Lösungen von 2, 3, 5 und 8 in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Lösungsmittel- und Aminosignale wurden ausgelassen. Meßtemperaturen wie angegeben,  $\delta$ -Werte in ppm relativ zu TMS als internem Standard

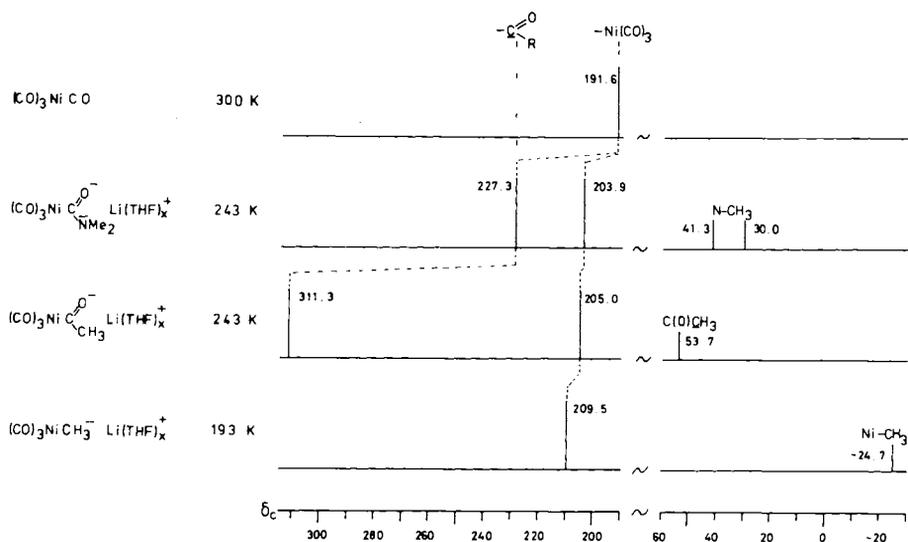


Abb. 3. Schematische Darstellung der protonenentkoppelten 25.2- und 75.5-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ni(CO)}_4$  sowie einer Lösung von 7a, 6 und 9<sup>3a)</sup> in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Lösungsmittel- und Aminosignale wurden ausgelassen. Meßtemperaturen wie angegeben,  $\delta$ -Werte in ppm relativ zu TMS als internem Standard

NMe<sub>2</sub>) in **6** und **7a** sind an der Tieffeldverschiebung der <sup>13</sup>C<sub>CO</sub>-Signale relativ zu anderen LNi(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit vergleichsweise starken Donorliganden (z. B. H<sup>-14</sup>) und CH<sub>2</sub>=PMe<sub>3</sub><sup>3b</sup>); δ(CO) = 202) abzulesen. IR-Spektroskopisch werden für Lösungen von **6** und **7a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die für LNi(CO)<sub>3</sub>-Komplexe mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie erwarteten Valenzschwingungsbanden gefunden, wobei die A<sub>1</sub>-Bande des Acetyl-Komplexes **6** (ν<sub>CO</sub> = 2025 cm<sup>-1</sup>) entsprechend einer stärkeren Rückbindung zu den CO-Liganden bei niedrigerer Wellenzahl auftritt als die des Carbamoyl-Komplexes **7a** (ν<sub>CO</sub> = 2042 cm<sup>-1</sup>).

Hinsichtlich einer Abstufung der Donorstärke der Lithiumacyl- und -carbamoyl-Liganden des Nickel(0) relativ zueinander stehen die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Daten der CDT- und Carbonyl-haltigen Komplexe mit einer gemäß Li<sup>+</sup> [OC(NMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> < Li<sup>+</sup> [OC(CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> ansteigenden Donorstärke im Einklang.

Die <sup>13</sup>C-Resonanzen der Donor-Kohlenstoffatome der *acyclischen und carbamoylischen Liganden* Li<sup>+</sup> [OCR]<sup>-</sup> verschieben sich innerhalb der Gruppen der CDT- und Carbonyl-haltigen Komplexe (Abb. 2 und 3) mit zunehmendem (+)-induktiven Einfluß von R ebenfalls zu tieferem Feld. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal reagiert dabei auf die Änderung von R außerordentlich empfindlich, und die chemische Verschiebung erreicht einen Wert, der ansonsten in seiner Größenordnung Carbenium-Ionen R<sub>3</sub>C<sup>+</sup> vorbehalten bleibt. Demgegenüber ist für die chemische Verschiebung des Donor-Kohlenstoffatoms eines gegebenen acylischen oder carbamoylischen Liganden bei Variation der an Nickel gebundenen π-Akzeptorliganden (CDT vs. CO) keine einheitliche Änderung zu erkennen.

In den IR-Spektren wird die CO-Valenzschwingung der Acetylgruppe von **6** bei ν<sub>CO</sub> = 1543 cm<sup>-1</sup> (s) gefunden; **3**, **5** und **7a** liefern keine Bande vergleichbarer Intensität, die mit Sicherheit der CO-Valenzschwingung einer Acyl- bzw. Carbamoyl-Gruppe zuzuordnen wäre. In den Carbamoyl-Komplexen wäre diese Schwingungsbande aufgrund des mesomeren Substituenteneffekts des Stickstoffs unterhalb ν<sub>CO</sub> = 1500 cm<sup>-1</sup> zu erwarten und wird dort möglicherweise durch die vom Amin hervorgerufenen Banden überlagert. Auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung, ähnlich wie er auch in Carbonsäureamiden angetroffen<sup>15</sup>) wird, lassen auch die NMR-Spektren schließen. In diesen werden für die N-Methylgruppen getrennte Signale erhalten, wonach die Rotation der Aminogruppe um die C–N-Bindung erschwert ist.

Chemische und spektroskopische Befunde zusammenfassend sind die Lithiumacyl- und -carbamoyl-Liganden in Nickel(0)-Komplexen aufgrund ihrer hohen Donorstärke und nur mäßigen Akzeptorwirkung *eher als carbanionische denn als carbenoide* Liganden zu bezeichnen.

Entgegen unserer ursprünglichen Erwartung ließ sich der Sauerstoff in **3** und **5** nicht unter Bildung von Heterocarbon-Olefin-Komplexen des Nickels alkylieren. Derzeit sind wir bestrebt, die leichte Verdrängbarkeit des CDT in **5** zur Synthese weiterer Lithium-carbamoyl-Nickel(0)-Olefin-Komplexe zu nutzen<sup>18</sup>).

Wir danken Fräulein *Ursula Freling* und Frau *Angelika Manhart* für die Durchführung der Versuche sowie den Herren Dr. *R. Benn*, Dr. *R. Mynott* und Dr. *K. Seevogel* für die spektroskopischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Die Arbeitsbedingungen sind in Lit.<sup>3a)</sup> angegeben. (CDT)Ni<sup>2)</sup> und LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>16)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. LiN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde durch Umsetzung<sup>9,11)</sup> von HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Butyllithium in Pentan erhalten und isoliert. LiCH<sub>3</sub> wurde als 5proz. Lösung von der Fa. Ventron GmbH bezogen. Elementaranalysen\*) wurden vom Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, erstellt.

(CDT)NiCO (2): Eine Lösung von 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. (CDT)Ni (Rest CDT) in 30 ml Pentan wird unter Rühren auf -50°C abgekühlt, wobei die Ausgangsverbindung sehr feinkristallin ausfällt. Bei Zugabe von CO beobachtet man an der Gasbürette die zügige Aufnahme von ca. 245 ml (10.0 mmol) CO und eine Entfärbung der zunächst tiefroten Lösung; die weitere CO-Aufnahme erfolgt nur sehr langsam. Man löst eventuell ausgefallenes Produkt bei -30°C und filtriert den Ansatz über eine D4-Kühlmantelfritte zur Abtrennung schwerlöslicher Verunreinigungen. Aus dem rein gelben Filtrat scheidet sich beim langsamen Abkühlen bis auf -78°C 2 in Form großer, gelber Kristalle ab (Animpfen<sup>3a)</sup> zweckmäßig). Diese werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -40°C an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. an 2 1.74 g (70%). 2 ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand ist es kurzfristig bei Raumtemp. zu handhaben; für längere Zeit kann es bei -78°C aufbewahrt werden. Auf die Toxizität<sup>7,17)</sup> des bei der thermischen Zersetzung von 2 u. a. anfallenden Ni(CO)<sub>4</sub> sei besonders hingewiesen. - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: s. Abb. 1 und 2.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NiO (249.0) Ber. C 62.71 H 7.29 Ni 23.58 Gef. C 62.41 H 7.63 Ni 23.58

(PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CDT) (3): 1.245 g (5.0 mmol) kristallines (CDT)NiCO (2) werden unterhalb -30°C in 20 ml Ether gelöst und mit einer Lösung von 5.0 mmol Methyllithium in 20 ml Ether sowie 5 ml PMDTA versetzt. Der Ansatz wird mit Ethylen gesättigt und ca. 1 h bei -20°C belassen. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Reaktionslösung langsam rot, und es fällt in geringer Menge ein amorpher, gelb-brauner Niederschlag an, der durch Filtration über eine D3-Kühlmantelfritte abgetrennt werden kann. Nach kurzer Zeit kristallisiert 3 in Form gelb-orangefarbener Plättchen. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird der Ansatz weitere 3 h bei -50°C aufbewahrt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge durch Abhebern mit einem Kapillarheber befreit, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei -30°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. an 3 1.71 g (77%). 3 ist oberhalb von -10°C nicht stabil und zersetzt sich rasch unter Rotfärbung. In der Kälte ist 3 in THF gut, in Toluol mäßig mit gelber Farbe löslich. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reagiert 3 bei -78°C unter Bildung einer intensiv grünen Lösung. Eine Grünfärbung der Lösungen von 3 tritt zudem in Gegenwart von Spuren Sauerstoff ein. - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: s. Abb. 1 und 2.

C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>LiN<sub>3</sub>NiO (444.3) Ber. C 62.18 H 9.98 Li 1.56 N 9.46 Ni 13.21  
Gef. C 61.20 H 10.07 Li 1.63 N 9.47 Ni 13.20

(PMDTA)Li(OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Ni(CDT) (4): 1.245 g (5.0 mmol) kristallines (CDT)NiCO (2) werden bei -50°C mit einer Lösung von 420 mg (5.0 mmol) Phenyllithium in 40 ml Ether und 5 ml PMDTA versetzt. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur ca. 1/2 h unter leichtem Rühren gehalten, wobei eine klare rote Lösung resultiert. Hieraus scheiden sich über Nacht bei -78°C langsam rot-braune Kuben ab, die nach Vervollständigung der Kristallisation von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -50°C i. Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. an 4 ca. 250 mg (10%). 4 ist in der Kälte in Ether und Toluol mäßig, in THF gut mit gelb-

\*) Die C,H-Analysen wurden ohne Nachverbrennung (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ausgeführt. Die C-Werte fielen daher bei 3, 4 und 7b zu tief aus. Alle anderen Werte lagen im Rahmen der Fehlergrenze.

brauner Farbe löslich. Gemäß den NMR-Spektren wird oberhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam CDT freigesetzt; bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  färben sich die Lösungen intensiv violett. Die Festsubstanz kann für kurze Zeit bei Raumtemp. gehandhabt werden und ist für längere Zeit in der Kälte zu lagern. – Charakteristische  $80\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(-\text{CH}=\text{C}) = 4.19, 3.44$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{LiN}_3\text{NiO}$  (506.4) Ber. C 66.42 H 9.16 Li 1.37 N 8.30 Ni 11.59

Gef. C 64.98 H 8.99 Li 1.28 N 7.76 Ni 11.05

(PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CDT) (5): 1.245 g (5.0 mmol) (CDT)NiCO (2) werden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 255 mg (5.0 mmol) LiNMe<sub>2</sub> in 20 ml Ether und 5 ml PMDTA versetzt. Der Ansatz wird durch Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Bestandteilen befreit und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Ethylen gesättigt. Bei  $-50$  bis  $-35^{\circ}\text{C}$  beginnt nach kurzer Zeit die Kristallisation feiner gelber Nadeln. Nach ca. 3 h wird der Ansatz auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht belassen. Das Produkt wird von der Mutterlauge durch Abhebern mit einem Kapillarheber befreit, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei  $0^{\circ}\text{C}$  i. Ölpumenvak. getrocknet. Ausb. an 5 1.8 g (76%). 5 ist bei Raumtemp. einige Stunden stabil und wird dann dunkel. In THF, CH<sub>3</sub>CN, Toluol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löst es sich in der Kälte sehr gut mit gelber Farbe; in Ether dagegen nur schwer. Eine Zersetzung unter Freisetzung des CDT wird erst bei Raumtemp. beobachtet. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: s. Abb. 1 und 2.

$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{NiO}$  (473.3) Ber. C 60.90 H 10.01 Li 1.47 N 11.84 Ni 12.40

Gef. C 61.02 H 9.78 Li 1.42 N 11.92 Ni 12.34

(PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (6): 1.33 g (3.0 mmol) (PMDTA)Li(OCCH<sub>3</sub>)Ni(CDT) (3) werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in 30 ml Ether suspendiert und dann bei  $10$ – $20^{\circ}\text{C}$  an der Gasbürette mit CO umgesetzt. Bei Verwendung eines schnell laufenden Rührers werden im Verlauf von 1 h ca. 240 ml (9.8 mmol) CO aufgenommen und eine klare gelbe bis gelb-rote Lösung gebildet. Der Ether wird i. Vak. bei  $-40^{\circ}\text{C}$  Badtemp. abkondensiert und der Rückstand in 50 ml Pentan bei Raumtemp. aufgenommen. Nachdem schwerlösliche, rote Bestandteile abfiltriert worden sind, wird das rein gelbe Filtrat bei  $-40^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation aufbewahrt (Animpfen<sup>3a</sup>) zweckmäßig). Aus einer milchig-trüben Lösung kristallisieren im Verlauf eines Tages gelbe bis gelb-orangefarbene Nadeln, die man nach Vervollständigung der Kristallisation bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  i. Ölpumenvak. trocknet. Ausb. an 6 385 mg (35%). Die gelben, bei Raumtemp. schmelzenden Nadeln von 6 lagern sich dabei langsam in ein rotes, nicht näher untersuchtes Folgeprodukt um. 6 ist in kaltem Ether, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol außerordentlich gut löslich und nur aus einem unpolaren Lösungsmittel wie Pentan zu kristallisieren. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ ):  $\nu_{\text{CO}}(\text{Ni}(\text{CO})_3)$  2025 (A<sub>1</sub>), 1935 (E);  $\nu_{\text{CO}}(\text{C}(\text{O})\text{R})$  1543  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = 2.26$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$ : s. Abb. 3.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{LiN}_3\text{NiO}_4$  (366.0) Ber. C 45.94 H 7.16 Li 1.90 N 11.48 Ni 16.04

Gef. C 47.19 H 7.62 Li 1.87 N 11.08 Ni 15.32

Das Produkt enthielt offenbar noch 3–4 Gew.-% Pentan.

(PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CO)<sub>3</sub> (7a): Zu einer Suspension von 1.42 g (3.0 mmol) (PMDTA)Li(OCNMe<sub>2</sub>)Ni(CDT) (5) in 10 ml Ether wird beginnend bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus einer Bürette CO zugeführt. Unter starkem Rühren läßt man die Temperatur bis auf  $0^{\circ}\text{C}$  ansteigen, wobei der Ansatz zügig 214 mg (8.75 mmol) CO aufnimmt und sich zum Ende der Reaktion eine klare gelbe Lösung bildet. Aus dieser kristallisieren unterhalb von  $-40^{\circ}\text{C}$  (Animpfen zweckmäßig) quaderförmige, blaß-gelbe Kristalle, die man nach Vervollständigung der Kristallisation mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei  $0^{\circ}\text{C}$  i. Ölpumenvak. trocknet. Ausb. an 7a 770 mg (65%). Kristallines 7a zersetzt sich bei Raumtemp. im Verlauf mehrerer Tage unter Rotverfärbung. In polaren wie unpolaren organischen Lösungsmitteln ist 7a gut

löslich. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\nu_{\text{CO}}(\text{Ni}(\text{CO})_3)$  2042 ( $A_1$ ), 1937  $\text{cm}^{-1}$  (E); IR (THF,  $-10^\circ\text{C}$ ): 2025 ( $A_1$ ), 1935  $\text{cm}^{-1}$  (E). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{NMe}_2) = 3.08, 2.67$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$ : s. Abb. 3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{LiN}_4\text{NiO}_4$  (395.1) Ber. C 45.60 H 7.40 Li 1.76 N 14.18 Ni 14.84  
Gef. C 45.81 H 6.95 Li 1.81 N 14.16 Ni 14.97

Einfacher und mit nahezu quantitativer Ausbeute ist **7a** aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{LiNMe}_2$  in Ether/PMDTA entsprechend der nachfolgenden Vorschrift für **7b** herzustellen.

(TMEDA) $_{1.5}\text{Li}(\text{OCNMe}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$  (**7b**): Eine Lösung von 1.71 g (10.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in 30 ml Ether wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 510 mg (10.0 mmol)  $\text{LiNMe}_2$  in 30 ml Ether und 5 ml TMEDA versetzt. Die zunächst farblose Suspension wird unter Rühren bis auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei im Verlauf von 1 h eine klare gelbe Lösung entsteht. Beim langsamen Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisieren blaß-gelbe, quaderförmige Kristalle, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei  $-20^\circ\text{C}$  i. Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. an **7b** 2.26 g (57%). **7b** ist für die Dauer mehrerer Tage bei Raumtemp. stabil. Die Substanz ist in Pentan nicht, in Toluol schlecht und in Ether und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mäßig gut löslich. – NMR: Wie für **7a** angegeben.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{LiN}_4\text{NiO}_4$  (396.1) Ber. C 45.49 H 7.63 Li 1.75 N 14.15 Ni 14.82  
Gef. C 43.00 H 6.60 Li 1.72 N 14.18 Ni 14.83

- <sup>1)</sup> G. Wilke, *Angew. Chem.* **72**, 581 (1960).
- <sup>2)</sup> B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung. – <sup>3b)</sup> K. R. Pörschke, G. Wilke und R. Mynott, *Chem. Ber.*, im Druck. – <sup>3c)</sup> K. R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- <sup>4)</sup> G. Wilke und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>5)</sup> K. Jonas, Dissertation, S. 31 ff., Univ. Bochum 1968; zitiert in Lit.<sup>7)</sup>, S. 256.
- <sup>6)</sup> K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 620 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 565 (1973).
- <sup>7)</sup> Vgl. P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. 1, Academic Press, London, New York 1974.
- <sup>8)</sup> P. Jutzi und F.-W. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **24**, 1 (1970).
- <sup>9)</sup> S. Fukuoaka, M. Ryang und S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **33**, 2973 (1968); **36**, 2721 (1971).
- <sup>10)</sup> E. O. Fischer und V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **23**, 215 (1970).
- <sup>11)</sup> E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **105**, 588 (1972).
- <sup>12)</sup> G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **14**, 1932 (1975).
- <sup>13)</sup> B. E. Mann und B. F. Taylor,  $^{13}\text{C}$  NMR Data for Organometallic Compounds, S. 12, Academic Press, London, New York 1981.
- <sup>14)</sup> W. Kleimann, K. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- <sup>15)</sup> H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970), und dort zitierte Literatur.
- <sup>16)</sup> M. Schlosser und V. Ladenberger, *J. Organomet. Chem.* **8**, 193 (1967).
- <sup>17)</sup> H.-J. Ludewigs und A. M. Thiess, *Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz* **20**, 329 (1970).
- <sup>18)</sup> K. Pörschke, G. Wilke und C. Krüger, *Angew. Chem.* **95**, 564 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 547 (1983).

[93/83]