

Chem. Ber. 118, 275–297 (1985)

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), I

Methylithium-Komplexe von Nickel(0)*Klaus-Richard Pörschke**, *Klaus Jonas*, *Günther Wilke*, *Reinhard Benn**, *Richard Mynott**, *Richard Goddard***)* und *Carl Krüger***)*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 9. Januar 1984

Es wird über die Synthese und Eigenschaften der Methylithium-Komplexe von Nickel(0) (n -Donor)_m(LiCH₃)Ni⁰(π -Ligand)_n^{****} (**1a–c**, **16a–c**, **20a–c**) mit Chelataminen oder THF als n -Donoren und CDT^{****}, Ethen oder CO als π -Liganden berichtet. Die Struktur von (PMDTA)-(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**) wurde röntgenographisch bestimmt. – In diesen π -Komplexen ist eine carbanionische Methylgruppe über eine σ -Bindung an ein Nickelatom gebunden, dessen Akzeptorstärke von den π -Liganden abhängt. Chemische und spektroskopische Eigenschaften der Komplexe lassen für CDT oder Ethen als π -Liganden auf vergleichsweise polare, für den CDT-Komplex in Lösung dazu thermolabile Ni–CH₃-Bindungen schließen, während für den Carbonyl-Komplex aufgrund von ¹³C-NMR-Daten eine überwiegend kovalente Ni–CH₃-Bindung anzunehmen ist. Die Befunde stehen mit folgender Reihe zunehmender Akzeptorstärke im Einklang: Ni(CDT) < Ni(C₂H₄)₂ < Ni(CO)₃.

On the Lewis Acidity of Nickel(0), I**Methylithium Complexes of Nickel(0)**

The synthesis and properties of the methylithium complexes of nickel(0) of the type (n -Donor)_m-(LiCH₃)Ni⁰(π -Ligand)_n^{****} (**1a–c**, **16a–c**, **20a–c**) [n -Donor = chelating amine or THF; π -Ligand = CDT^{****}, ethene, or CO] are described. The structure of (PMDTA)(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**) has been determined by X-ray crystallography. – In these ate complexes, a carbanionic methyl group is σ -bonded to a nickel atom, the acceptor strength of which depend on the

*) ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.

**) Röntgenstrukturanalyse.

***) Wir bezeichnen mit

π -Liganden solche Liganden, die als π -Akzeptoren mit einem Übergangsmetallatom $d\pi$ – $p\pi$ - oder $d\pi$ – $d\pi$ -Rückbindungen auszubilden vermögen (Alkene, CO, auch Phosphane);

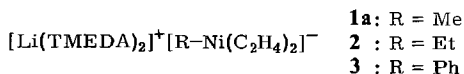
n -Donoren solche Liganden, die als „harte Basen“ (Ether, Amine) über ihre freien Elektronenpaare vornehmlich Hauptgruppenmetall-Ionen, d.h. „harte Säuren“ komplexieren;

σ -Donoren solche Liganden, die – ohne über Akzeptororbitale zu verfügen – entweder polare Bindungen enthalten und Mehrzentrenbindungen eingehen können (Metallalkyle und -hydride) oder ein freies Elektronenpaar bereitstellen (Carbanionen, Phosphorane, Hydrid-Ion), wobei σ -Bindungen zu einem niederwertigen Übergangsmetallatom ausgebildet werden.

****) Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = 1,5-Cyclooctadien; COT = Cyclooctatetraen; PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin; TMEDA = Tetramethylethylendiamin; M_A⁺ = Alkalimetall- bzw. quartäres Ammonium-Kation.

π -ligands. The chemical and spectroscopic properties indicate that the Ni-CH₃ bond in the carbonyl complex is largely covalent whereas in the CDT and ethene compounds it is more polar. The CDT complex is thermolabile in solution. The findings are in agreement with the following series of increasing acceptor strength: Ni(CDT) < Ni(C₂H₄)₂ < Ni(CO)₃.

Vor einiger Zeit haben wir in einer Kurzmitteilung¹⁾ sowie in Übersichtsaufsätzen^{2,3)} über nickelhaltige Komplexsalze der Zusammensetzung [Li(TMEDA)₂]⁺[R-Ni(C₂H₄)₂]⁻ (**1a**, **2**, **3**) berichtet, in denen am Nickel zwei Ethenmoleküle zusammen mit einer einfachen Organylgruppe R gebunden sind. Wir haben diese Komplexe „Carbanion-Komplexe von Nickel(0)“ genannt, da sie sich bei Umsetzungen von Organolithiumverbindungen mit Nickel(0)-Komplexen und Ethen in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bilden, d. h. letztlich durch Addition von Carbanionen an Ethen-stabilisierte Nickelatome entstehen.



1a–**3** können zusammen mit den z. T. schon länger bekannten CO- und Phosphanhaltigen Komplexen **4**–**10** der Tab. 1 Niccolat(0)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung M_A⁺[D-Ni⁰(π -Ligand)_n]⁻ zugerechnet werden, in denen ein anionischer Donorligand D⁻ an eine Nickel(0)/ π -Ligand-Akzeptorgruppe koordiniert ist.

Tab. 1. Beispiele für Niccolat(0)-Komplexe mit CO, P(C₆H₅)₃ oder Alkenen als π -Liganden. Komplexe, die als at-Komplexe dipolare bzw. carbenoide Liganden enthalten oder in denen der anionische Ligand zwei Nickelatome verbrückt oder mehrere anionische Liganden ein Nickelatom koordinieren, sind nicht berücksichtigt

[Na(THF) ₄] ⁺ [H-Ni(CO) ₃] ⁻ 4 ^{4,5)}	[Na(TMEDA) ₂] ⁺ [Me ₃ AlH-Ni(CDT)] ⁻ 11 ¹²⁾
[Li(THF) _x] ⁺ [C ₆ H ₅ -Ni(CO) ₃] ⁻ 5 ⁶⁾	[Li(THF) ₄] ⁺ [C ₆ H ₅ -Ni(CDT)] ⁻ 12 ¹³⁾
[NMe ₄] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₃ Si-Ni(CO) ₃] ⁻ 6 ⁷⁾	
[NEt ₄] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₃ Sn-Ni(CO) ₃] ⁻ 7 ⁸⁾	
[Li(PMDTA)(THF)] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₂ P ⁻ -Ni(CO) ₃] ⁻ 8 ⁹⁾	
[NBu ₄] ⁺ [X-Ni(CO) ₃] ⁻ 9 ¹⁰⁾ , X = Cl, Br, I	[Na(TMEDA) ₂] ⁺ [Me ₃ AlH-Ni(C ₂ H ₄) ₂] ⁻ 13 ⁴⁾
	[Li(TMEDA) ₂] ⁺ [C ₆ H ₅ -Ni(C ₂ H ₄) ₂] ⁻ 14 ¹⁾ (= 3)
[NMe ₄ /NBu ₄] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₃ E-Ni{P(C ₆ H ₅) ₃] ₃] ⁻ 10 ¹¹⁾ , E = Ge, Sn, Pb	[Li(THF) ₄] ⁺ [(C ₆ H ₅) ₂ P ⁻ -Ni(C ₂ H ₄) ₂] ⁻ 15 ¹⁴⁾

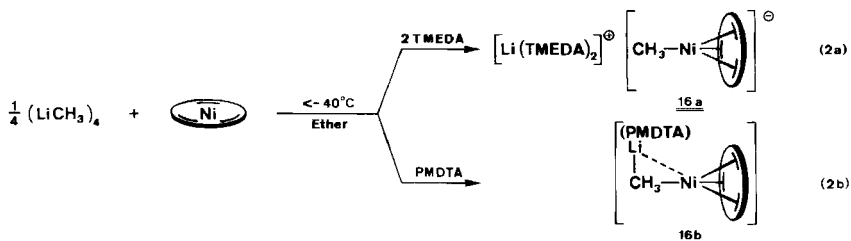
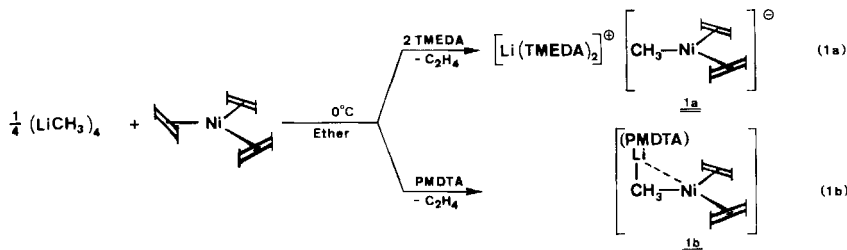
Im Unterschied zu den Carbonyl- und Phosphan-haltigen Komplexen **4** – **10** enthalten aber **1a** – **3** wie auch die ebenfalls von uns hergestellten Komplexe **11** – **15** (Tab. 1) Alkene als π -Liganden. Als weitere Besonderheit von **1a** und **2** sowie der Hydrid-Komplexe **4**, **11** und **13** ist hervorzuheben, daß die Donoratome der anionischen Liganden nicht sp - bzw. sp^2 -hybridisiert vorliegen oder über unbesetzte d -Orbitale verfügen. Die Donorliganden in diesen Verbindungen sind also allein über σ -Bindungen am Nickel(0) gebunden.

Ungeachtet sterischer Einflüsse sollten in derartigen Niccolat(0)-Komplexen Stabilität und Polarität der $D - Ni^0$ - σ -Bindungen entscheidend von der Donorstärke von D^- und der Akzeptorstärke der Nickel(0)/ π -Ligand-Gruppen bestimmt werden. Bei gegebener Donorstärke von D^- sollten starke π -Akzeptoren einen so hohen Ladungsfluß vom σ -Donor auf die Nickel(0)/ π -Ligand-Einheit bewirken, daß feste, überwiegend kovalente $D - Ni^0$ - σ -Bindungen resultieren. Weniger starke π -Akzeptoren sollten dementsprechend schwächere, mehr polare $D - Ni^0$ - σ -Bindungen ergeben.

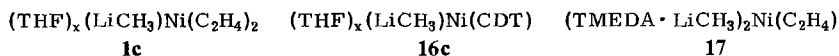
Um die Gültigkeit dieses Bindungskonzepts für die Koordination des Methylolithiums an Nickel(0) zu prüfen, haben wir Komplexe des Typs $(n\text{-Donor})_m(\text{LiCH}_3)\text{Ni}^0(\pi\text{-Ligand})_n$ außer mit Ethen auch mit *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) als schwächerem und CO als stärkerem π -Akzeptorliganden hergestellt und ihre chemischen und spektroskopischen Eigenschaften verglichen.

$(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{Alken})$ -Komplexe: Chemische Befunde

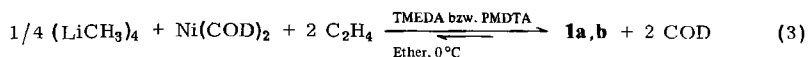
(Methylolithium)Nickel(0)(Alken)-Komplexe mit Ethen oder CDT als Alkenen entstehen aus Methylolithium und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ¹⁵ bzw. $\text{Ni}(\text{CDT})$ ¹⁶ in Ether, wenn man diesen Lösungen Tetrahydrofuran oder chelatisierende Amine wie TMEDA oder PMDTA zusetzt. So bildet $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit Methylolithium in Ether/TMEDA oder Ether/PMDTA die Komplexe $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+ [\text{CH}_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ (**1a**)¹ und $(\text{PMDTA})(\text{LiCH}_3)\text{Ni}$ -



(C₂H₄)₂ (**1b**), die sich unterhalb 0°C als gelbe Kristalle abscheiden [Gl. (1a, b)]. Dementsprechend erhält man ausgehend von Ni(CDT) unterhalb -40°C [Li(TMEDA)₂]⁺[CH₃Ni(CDT)]⁻ (**16a**) und (PMDTA)(LiCH₃)Ni(CDT) (**16b**) als mäßig bis schwerlösliche gelbe Niederschläge [Gl. (2a, b)]. Zusatz von THF zu den Reaktionslösungen führt zu (THF)_x(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1c**) bzw. (THF)_x(LiCH₃)Ni(CDT) (**16c**), die in Ether außerordentlich gut löslich sind. Die Feststoffe haben sehr niedrige Schmelzpunkte und sind deshalb nicht weiter eingesetzt worden.

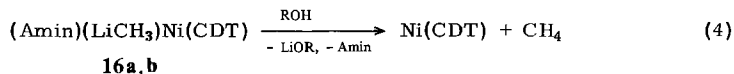


1a, b sind auch aus Ni(COD)₂¹⁶⁾, Ethen und Methylithium zugänglich [Gl. (3)]. Hier liegt jedoch ein Gleichgewicht vor, so daß sich Ni(COD)₂ auch mit einem Überschuß Methylithium nur unvollständig umsetzt und **1a, b** nur unrein anfallen.

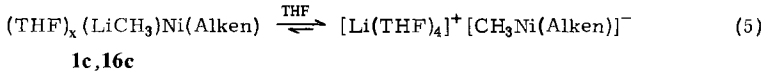


Bei der Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃ mit zwei Äquivalenten Methylithium und der stöchiometrischen Menge TMEDA wird bei -78°C ein (TMEDA · LiCH₃)₂Ni(C₂H₄) (**17**) als feinkristalliner gelber Niederschlag gebildet. Dieser wandelt sich durch Einwirkung weiterer n-Donoren wie z. B. beim Lösen in THF schon bei -78°C teilweise in **1c** um. **17** kann also als Vorstufe von **1a** aufgefaßt werden.

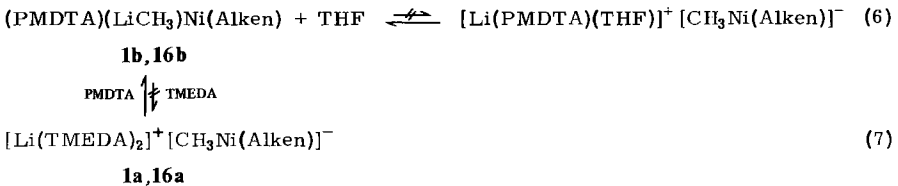
Der CDT-Komplex **16a** zersetzt sich bereits bei -20°C rasch, während **16b** für einige Zeit bei Raumtemperatur beständig ist. Im Vergleich hierzu sind die Ethen-Komplexe **1a, b** thermisch deutlich stabiler und zersetzen sich auch in Lösung erst oberhalb 40°C. Die Methylithium-Komplexe liefern mit Alkoholen bei -78°C die berechneten Mengen Methan. Aus **16a, b** und ROH entsteht außerdem Ni(CDT) [Gl. (4)]. Die Protolyse von **1a, b** in Gegenwart von COD führt zu Ni(COD)₂, ohne daß dabei elementares Nickel abgeschieden wird. Die Chelatamine werden gaschromatographisch zu 70–90% wiedergefunden. Die olefinischen Liganden lassen sich mit COT schonend verdrängen und gaschromatographisch (CDT) bzw. massenspektroskopisch (Ethen) gleichfalls zu 70–90% nachweisen.



Die Ethen-Komplexe **1a, b** sind in Diethylether und Toluol auch bei tiefer Temperatur merklich löslich (**1a**: ca. 0.2 M in Toluol, -60°C). Laut NMR-Spektren bleiben die Chelatamine am Lithium gebunden. Da toluolische Lösungen von **1a** den elektrischen Strom nicht und solche von **1b** (Λ = 4.5 · 10⁻³ cm²/Ω · mol) nur sehr schwach leiten, liegen in diesen Lösungsmitteln **1a** wahrscheinlich als ein durch TMEDA getrenntes Ionenpaar und **1b** als Kontaktionenpaar mit peripher am Lithium gebundenen PMDTA vor. Beim Lösen in THF gehen die Ethen- und CDT-Komplexe laut NMR-Spektren unter Freisetzung der Amine in die THF-Addukte **1c** und **16c** über. Deren hohe Äquivalentleitfähigkeit in THF (Λ = 2.0–2.3 cm²/Ω · mol; ca. 0.1 M, -60°C) entspricht etwa der von LiClO₄ in THF, was auf eine Dissoziation in Ionen gemäß Gl. (5) schließen läßt.

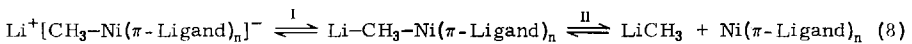


Aus THF können die TMEDA-Komplexe **1a** und **16a** nicht mehr als solche, sondern nur mit wechselndem Gehalt an TMEDA und THF isoliert werden. Dagegen kristallisieren die PMDTA-Komplexe **1b** und **16b** aus Ether/THF ohne die Einbindung von THF [Gl. (6)]. Das in **1a** und **16a** gebundene TMEDA läßt sich gegen PMDTA austauschen, wobei **1b** bzw. **16b** entstehen [Gl. (7)]. Dagegen gelingt der Austausch des in **1b** und **16b** gebundenen PMDTA auch mit überschüssigem TMEDA nicht. Zusätzlich ist der Amin-Austausch bzw. sein Ausbleiben für die Ethen-Komplexe auch in Lösung (D_{10} Ether, D_8 Toluol) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.



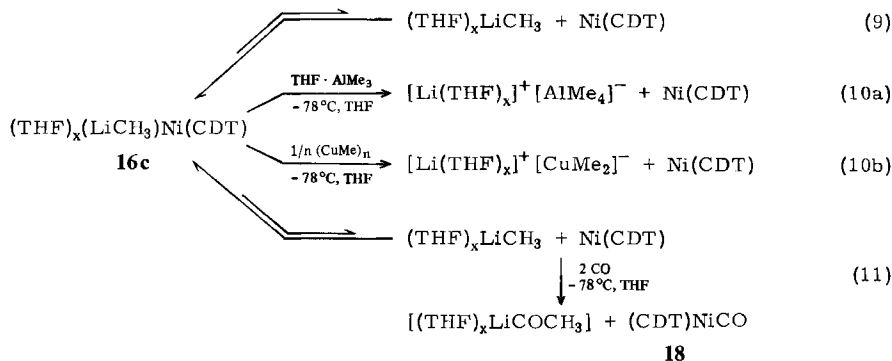
Die Austauschreaktionen nach Gl. (7) sowie der Befund, daß die PMDTA-Komplexe **1b** und **16b** unverändert aus Ether/THF kristallisieren [Gl. (6)], lassen erkennen, daß in den (Methylithium)Nickel(0)(Alken)-Komplexen, wenn diese in Lösungsmitteln relativ geringer *n*-Donorstärke und kleiner Dielektrizitätskonstante¹⁷⁾ (z. B. Ether) oder als Feststoffe vorliegen, das Lithium eine Koordination mit drei *n*-Donoratomen gegenüber einer mit vieren bevorzugt. Die vierte Koordinationsstelle des Lithiums wird offenbar von der Niccolat(0)-Gruppe besetzt. Diese Bindungsbeziehung kann durch den Chelatbildner TMEDA nur dann aufgehoben werden [Gl. (1a), (2a)], wenn kein anderer starker *n*-Donor (PMDTA, THF) zugegen ist, der TMEDA unter Ausbildung einer dreifachen *n*-Donor-Koordination des Lithiums verdrängt. Eine Ionendissoziation tritt nach Gl. (5) zudem in THF als Lösungsmittel größerer *n*-Donorstärke und höherer Dielektrizitätskonstante als Ether ein.

Die (Methylithium)Nickel(0)(Alken)-Komplexe **1a, b** und **16a, b** zeigen also hinsichtlich der Bindung des Lithiums an den Niccolat(0)-Rest ein ähnliches Verhalten. Gleichgewicht I in Gl. (8) beschreibt dies, wobei I für die Alken-haltigen Komplexe in Ether weitgehend auf der Seite der undissoziierten Verbindungen liegt.



Neben der Ionendissoziation I in Gl. (8) ist für die (Methylithium)Nickel(0)(Alken)-Komplexe ein Dissoziationsgleichgewicht II in die Ausgangskomponenten zu berücksichtigen. Für den 18-Elektronen-Komplex $\text{(THF)}_x\text{(LiCH}_3\text{)Ni(CDT)}$ (**16c**) wurde eine gemäß II verlaufende Dissoziation [Gl. (9)] unter Beteiligung von überschüssigem Ni(CDT) zwischen -80 und -40°C ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch gefunden. Aus dieser Dissoziation, die eine relativ schwache Anbindung des Methylithiums an Ni(CDT) erkennen läßt, kann das chemische Verhalten der CDT-Komplexe **16a – c** abgeleitet werden. So reagiert **16c** mit $\text{THF} \cdot \text{AlMe}_3$ bzw. $(\text{CuMe})_n$ in THF gemäß Gl.

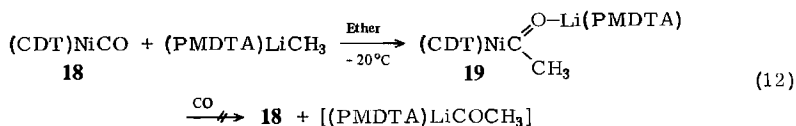
(10a, b) schon bei -78°C zügig zu $\text{Ni}(\text{CDT})$ und den entsprechenden Lithiumaluminat- und -cuprat-Komplexen.



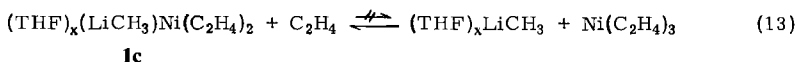
Mit Kohlenmonoxid reagieren die CDT-Komplexe bei -78°C gemäß Gl. (11) sehr rasch unter Aufnahme von zwei mol CO zu $\mathbf{18}^{16,18)}$ und einem von uns nicht näher untersuchten Produkt aus CO und Methyl lithium.

Die Reaktion von Methyl lithium mit $\text{CO}^{19)}$ konnte noch nicht zu einem einheitlichen Produkt geführt werden. Wir fanden, daß CH_3Li in Ether/TMEDA bei -78°C in zügiger Reaktion mit genau einem mol CO reagiert, wobei ein gelbbrauner schwerlöslicher Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung $(\text{LiCOCH}_3)_3(\text{TMEDA})$ ($\nu_{\text{CO}} = 1585 \text{ cm}^{-1}$) quantitativ anfällt. Methyl lithium und $(\text{CDT})\text{NiCO}$ ($\mathbf{18}$) reagieren unter diesen Bedingungen nicht miteinander.

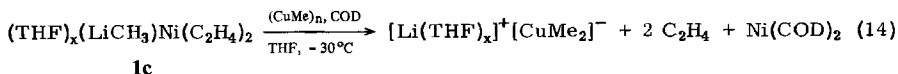
Erst bei -20°C liefert $\mathbf{18}$ mit Methyl lithium in Ether/PMDTA $\mathbf{19}^{18)}$ [Gl. (12)]. Da sich $\mathbf{19}$ mit CO nicht zu $\mathbf{18}$ umsetzen läßt¹⁸⁾, ist $\mathbf{19}$ als Zwischenstufe der Reaktion nach Gl. (11) auszuschließen, während sich die Bildung von $\mathbf{18}$ zwanglos aus einem vorgelagerten Dissoziationsgleichgewicht ergibt.



Für den 16-Elektronen-Komplex $(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\mathbf{1c}$) konnte keine Dissoziation nach II [Gl. (8)] NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen zwischen -80 und 20°C unveränderte Signallagen für die Methylgruppe und die Ethen-Liganden. Des weiteren ist NMR-spektroskopisch zwischen gebundenem und freiem Ethen kein Austausch zu erkennen, der nach Gl. (13) zu erwarten wäre. Setzt man $\mathbf{1c}$ bei -78°C mit CO um, so wird nicht Methyl lithium, sondern Ethen vom Nickel(0) verdrängt, wobei ein Tricarbonyl(methyl lithium)nickel(0) entsteht (s. u.). Diese Befunde lassen erkennen, daß die $\text{CH}_3 - \text{Ni}^0 - \sigma$ -Bindungen in den Ethen-Komplexen deutlich stabiler sind als in den CDT-Komplexen.

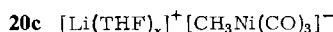
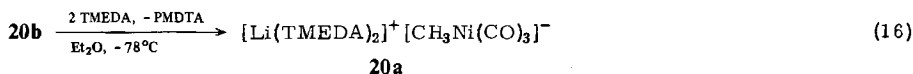
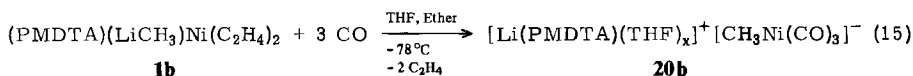


1c setzt sich mit $\text{THF} \cdot \text{AlMe}_3$ oder $(\text{CuMe})_n$ in THF bei -30°C langsam zu Lithiumaluminat bzw. -cuprat um, wobei Ethen freigesetzt wird und Nickel ausfällt. In Gegenwart von COD wird nach Gl. (14) die Abscheidung elementaren Nickels vermieden und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ gebildet, entsprechend einer Umkehrung von Gl. (3).

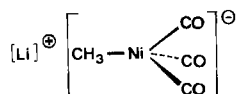


$(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe

Die (Methyl lithium)Nickel(0)(Ethen)-Komplexe **1a**, **b** reagieren in THF bei -78°C mit drei Äquivalenten CO, wobei sich die ursprünglich gelbbraune Farbe der Lösungen aufhellt. Während ausgehend von **1a** kein Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, entsteht bei Zusatz von Ether zu der Reaktionslösung von **1b** ein feiner gelber Niederschlag von **20b** ($x < 1$; Ausb. 70%) [Gl. (15)]. Aufgrund der hohen thermischen Empfindlichkeit der Reaktionslösung gelingt die Synthese nur in homogener Phase (zügige CO-Aufnahme) und wenn schnell aufgearbeitet wird. **20a** wird als blaßgelbes Pulver erhalten, wenn man **20b** von der Mutterlauge (THF) durch Filtrieren abtrennt und bei -78°C mit einer Ether/TMEDA-Mischung behandelt.



20a ist bis ca. -10°C kurzzeitig stabil und kann unterhalb -60°C aufbewahrt werden. Im Unterschied hierzu ist **20b** thermisch sehr labil und bei -78°C nur wenige Tage haltbar; oberhalb dieser Temperatur zerläuft es zu einem braunroten Öl. Die Carbonyl-Komplexe **20a**, **b** zeigen also für die thermische Stabilität der TMEDA- und PMDTA-Derivate sowie für den Aminaustausch [Gl. (16)] gerade das umgekehrte Verhalten wie die Alken-Komplexe **1a**, **b** und **16a**, **b** [Gl. (7)]. Offenbar ist für die Carbonyl-Komplexe ein ionischer Aufbau aus einem koordinativ abgeschirmten Lithium-Ion und dem Tricarbonylmethylniccolat(0)-Anion gegenüber einem assoziierten Aufbau günstiger.



Löst man **20a**, **b** in THF bei -78°C , so werden laut NMR-Spektren die Chelatamine freigesetzt, und es werden gelbe Lösungen des Solvat-Komplexes $[\text{Li}(\text{THF})_x]^+ [\text{CH}_3\text{Ni}(\text{CO})_3]^-$ (**20c**) erhalten. Diese Lösungen färben sich bei -78°C innerhalb eines Tages bzw. bei -60°C in wenigen Minuten rot. Die Umwandlungsprodukte in derartigen ro-

ten Lösungen konnten weder isoliert noch ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Erwärmt man Lösungen von **20a**, **b** in THF dagegen auf Raumtemperatur, so entstehen im Verlauf eines Tages die Carbonyl-Niccolat-Cluster $[\text{Li}(\text{TMEDA})(\text{THF})_2]^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{Li}(\text{PMDTA})(\text{THF})_2]^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ als rubinrote Kristalle mit ca. 35proz. Ausbeute. Diese ließen sich durch einen Kationen-Austausch mit methanolischer Tetramethyl- bzw. Tetraethylammoniumbromid-Lösung in die bereits von Chini et al.²⁰ beschriebenen Carbonyl-Niccolat-Cluster $[\text{NMe}_4]^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ und $[\text{NEt}_4]^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ überführen.

Durch Umsetzung²¹) von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Lithiumorganylen waren zu **20a** – c analoge Verbindungen $\text{M}_A^+[\text{R} - \text{Ni}(\text{CO})_3]^-$ oder definierte Lithioacyl-Nickel(0)-Komplexe nicht zu erhalten. Auf anderem Wege konnte von uns u. a. $(\text{PMDTA})\text{Li}(\text{OCCH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ ¹⁸) hergestellt werden, das kurzzeitig bis ca. 15 °C stabil ist. Zwischen **20a**, **b** und einem weiteren Äquivalent PMDTA/ LiCH_3 als sehr starker Base haben wir bei –78 °C keine Reaktion beobachtet.

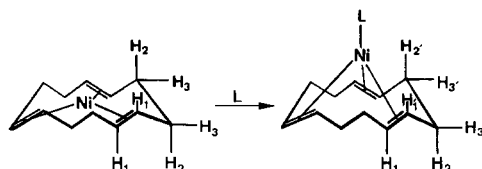
Aus **20a**, **b** wird bei –78 °C in THF bei Zusatz von Methanol oder Acetylaceton die erwartete Menge Methan, aber kein CO freigesetzt, und die gelbe Farbe der Reaktionslösung bleibt mit steigender Temperatur erhalten. Während sich aus der methanolischen Lösung kein Produkt isolieren ließ, fielen mit Acetylaceton gelbe Niederschläge an, die allerdings nicht einheitlich zusammengesetzt waren.

20b zeigt im IR-Spektrum im Vergleich zu Neutralkomplexen wie $(\text{PR}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ ²²) langwellig verschobene Banden bei 1997 und 1938 cm^{-1} (νCO). Im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –80 °C) liefern die Carbonyl-C-Atome von **20c** ein Signal bei $\delta = 209.5$. Dieses ist gegenüber den Resonanzen von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($\delta = 191.6$ ²³), $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen wie $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{CO})_3$ ($\delta = 196.6$ ²³) oder $(\text{THF})_4(\text{NaH})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**4**) ($\delta = 202.0$ ⁴) deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Methylgruppe sind Tab. 2 zu entnehmen und werden zusammen mit denen der Alken-Komplexe diskutiert.

$(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komplexe: Spektroskopische Befunde

Zum Vergleich sind die ^1H -NMR-Spektren von CDT, $\text{Ni}(\text{CDT})$ und $\text{L}_n\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komplexen ($n = 1, 2$) in Abb. 1 zusammengestellt. CDT (Abb. 1 a) zeigt im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum unterhalb –100 °C für die Doppelbindungs- sowie die quasi-äquatorialen und -axialen allylischen Protonen drei Signale gleicher Intensität. Bei –100 °C koaleszieren die beiden Signale der allylischen Protonen aufgrund einer gegenläufigen Drehung der Methylengruppen um die C–C-Einfachbindungen ($\Delta G^\ddagger \approx 36 \text{ kJ/mol}$ ²⁴). Dieser Wechsel quasi-äquatorialer und -axialer Positionen der allylischen Protonen ist im trigonal-planaren $\text{Ni}(\text{CDT})$ (Abb. 1 b) durch die Fixierung der Doppelbindungen blockiert, so daß sich für $\text{Ni}(\text{CDT})$ auch bei Raumtemperatur drei gleich intensive Multipletts ergeben. Die gleiche Anzahl Signale beobachtet man für den $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komplex $(\text{TMEDA} \cdot \text{Li})_2\text{Ni}(\text{CDT})$ ²⁵) (Abb. 1 c) mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Nickelatom.

Demgegenüber liegt in $\text{LNi}(\text{CDT})$ -Komplexen wie z. B. $\text{Me}_3\text{PNi}(\text{CDT})$ ^{26,27b}) (Abb. 1 d) eine tetraedrische Koordination des Nickels(0) vor. In diesen Komplexen sind die Doppelbindungsprotonen H_1 und H_1' , die quasi-axialen allylischen Protonen H_2 und H_2' , sowie die quasi-äquatorialen allylischen Protonen H_3 und H_3' , chemisch nicht mehr äquivalent. Dabei erfahren H_2 und H_2' , wie auch H_1 und H_1' , in der Regel eine deutlich verschiedene Abschirmung, während sich H_3 und H_3' , in ihrer chemischen Verschiebung meist nur wenig unterscheiden²⁸).



Unterliegen $\text{LNi}(\text{CDT})$ -Komplexe jedoch einem sich rasch einstellenden Dissoziationsgleichgewicht gemäß Gl. (17) (z. B. für $\text{L} = \text{PR}_3$), so werden für die Doppelbindungsprotonen wieder ein und für die allylischen Protonen zwei Multipletts erhalten. Deren chemische Verschiebungen nähern sich mit steigender Temperatur entsprechend einer zunehmenden Dissoziation den für reines $\text{Ni}(\text{CDT})$ gefundenen Werten.

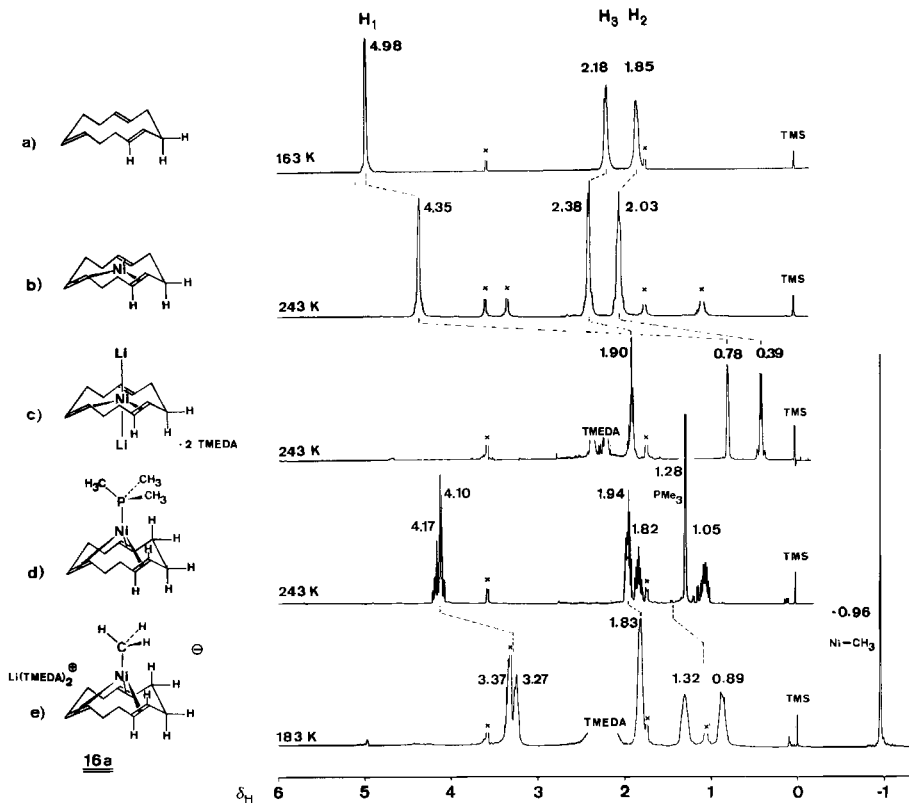
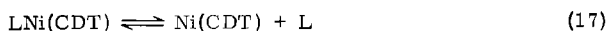


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von CDT, $\text{Ni}(\text{CDT})$ sowie verschiedenen $\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komplexen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (a, c, d) bzw. $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Ether}$ (1:1) (b, e) als Lösungsmittel. Meßtemperaturen wie angegeben, TMS interner Standard

Abb. 1e zeigt das bei -90°C erhaltene 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{TMEDA})_2]^+[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{CDT})]^-$ (**16a**) in $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Ether}$, in dem dieses als $(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CDT})$ (**16c**) vorliegt. Die für CDT gefundenen Signale entsprechen denen eines $\text{LNi}(\text{CDT})$ -Komplexes mit tetraedrischer Koordination des Nickels. Mit steigender Temperatur koaleszieren bei -68°C die Resonanzen der Doppelbindungsprotonen H_1 und H_1' , sowie bei -50°C die Signale der quasi-axialen allylischen Protonen H_2 und H_2' , aufgrund der Dissoziation von **16c** nach Gl. (9).

Oberhalb -50°C verschieben sich die drei resultierenden CDT-Signale in Richtung der für reines $\text{Ni}(\text{CDT})$ (Abb. 1b) erwarteten Signallagen, ohne diese jedoch vor der vollständigen Zersetzung der Probenlösung bei 0°C zu erreichen. Einhergehend mit der CDT-Signallagenänderung wird das Singulett der Methylprotonen, das sich unterhalb -60°C bei $\delta = 0.96$ befindet, zu höherem Feld verschoben und nähert sich der Signallage des freien Methylolithiums (Tab. 2).

Aus der Koaleszenztemperatur und den Frequenzabständen der Doppelbindungsprotonen errechnet sich für die freie Aktivierungsenthalpie des Dissoziationsprozesses [Gl. (9)] der für einen $\text{LNi}(\text{CDT})$ -Komplex vergleichsweise geringe Wert von $\Delta G^\ddagger \approx 42$ kJ/mol (vgl. Abb. 2).

Die ΔG^\ddagger -Werte wurden berechnet nach $\Delta G^\ddagger = 19.14 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta\nu} \right)^{29}$ (T_c = Koaleszenztemperatur in Kelvin; $\Delta\nu$ = Linienabstand der ausgefrorenen Species in Hz). Da das Mittelwertsignal bei T_c dem arithmetischen Mittel der ausgefrorenen Signallagen entspricht, war eine zusätzliche Gewichtung der Geschwindigkeitskonstanten infolge des Dissoziationsprozesses [Gl. (9)] nicht erforderlich. Unter dieser Voraussetzung und unter Vernachlässigung eventueller unterschiedlicher Entropiebeiträge können anhand der ΔG^\ddagger -Werte die L-Ni-Bindungsstärken verschiedener $\text{LNi}(\text{CDT})$ -Komplexe verglichen werden.

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Methylgruppe von Methylolithium und $(\text{LiCH}_3)\text{Ni}^0$ -Komplexen. Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$, Meßtemperatur -80°C , TMS interner Standard

	^1H -NMR δ [ppm]	^{13}C -NMR δ [ppm]	$J(\text{CH})$ [Hz]
$(\text{THF})_4(\text{LiCH}_3)_4^{30}$	-2.1	-15.1	98
$(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CDT})$ (16c)	-0.96	-4.6	113
$(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1c)	-0.58	-12.2	113
$(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ (20c)	-0.83	-24.7	122

Die ^{13}C -NMR-Daten $[\text{D}_8]\text{THF}$ der CDT-C-Atome von $(\text{THF})_x(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CDT})$ (**16c**) (25.2 MHz; -90°C) sind zusammen mit den Daten einiger Vergleichssubstanzen in Abb. 2 wiedergegeben. Für **16c** (Abb. 2e) werden unterhalb -60°C für die Doppelbindungs- und Methylen-C-Atome des CDT zwei Signalpaare erhalten, wie sie bei einer tetraedrischen Koordination des Nickels(0) zu erwarten sind (vgl. $\text{Me}_3\text{PNi}(\text{CDT})^{26}$, Abb. 2d). Mit steigender Temperatur tritt bei -40 bzw. -20°C eine paarweise Koaleszenz der Signale ein, die sich aus der Dissoziation von **16c** nach Gl. (9) ergibt. Die aus den ^{13}C -NMR-Spektren abzuleitende freie Aktivierungsenthalpie der Dissoziation beträgt in Übereinstimmung mit dem aus den ^1H -NMR-Spektren hervorgehenden Wert $\Delta G^\ddagger \approx 42$ kJ/mol. Mit steigender Temperatur wandern die beiden Koaleszenzsignale

zu tieferem Feld, bis sie bei 20°C mit $\delta_C = 103.7$ und 41.0 nahezu die für freies Ni(CDT) bekannten Signallagen (Abb. 2b) erreicht haben und **16c** weitgehend dissoziiert vorliegt. NMR-Daten der CH_3 -Gruppe sind Tab. 2 zu entnehmen.

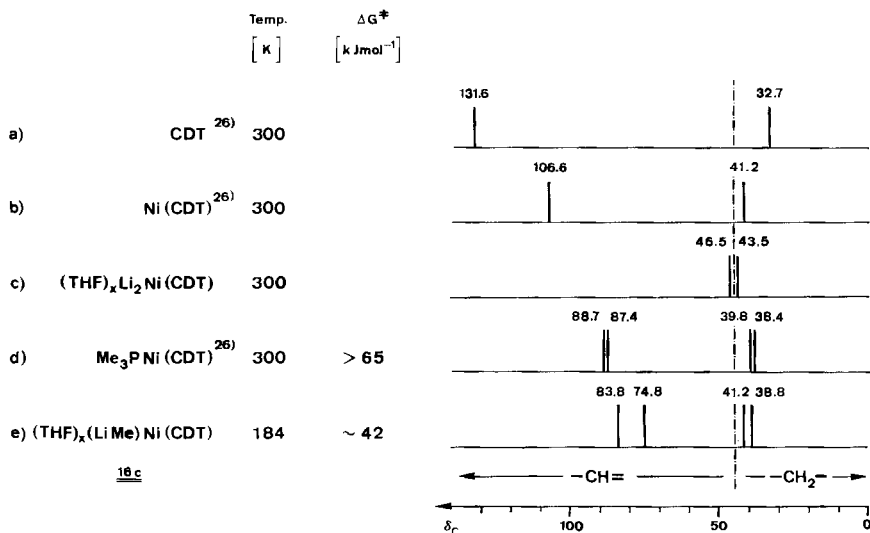


Abb. 2. ¹³C-NMR-Signale von CDT in den 25.2-MHz-Spektren von CDT selbst sowie einiger CDT-haltiger Nickel-Komplexe. Lösungsmittel [D₈]THF, Meßtemperaturen wie angegeben, TMS interner Standard. ΔG^\ddagger -Werte beziehen sich auf den Dissoziationsprozeß

Im IR-Spektrum (KBr) von (PMDTA)(LiCH₃)Ni(CDT) (**16b**) wird mit $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1489 \text{ cm}^{-1}$ eine im Vergleich zu Ni(CDT) ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1516 \text{ cm}^{-1}$) bzw. neutralen LNi(CDT)-Komplexen (z. B. Me₃PNi(CDT), $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1515 \text{ cm}^{-1}$) langwellig verschobene C=C-Valenzschwingungsbande gefunden. Da darüber hinaus im Bereich freier und komplexierter Doppelbindungen (1670–1500 cm^{-1}) keine weiteren Absorptionen auftreten, ist auch für festes **16b** eine gleichartige Komplexierung der drei Doppelbindungen anzunehmen.

(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂-Komplexe: Spektroskopische Befunde

Das beim Lösen von **1a**, **b** in [D₈]THF oder [D₈]THF/[D₁₀]Ether (1:1) vorliegende (THF)_x(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1c**) zeigt im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum bei –110°C für die Ethen-Protonen zwei gleich intensive Multiplets bei $\delta = 1.88$ und 1.60. Bei gleicher Temperatur findet man im 25.2-MHz-¹³C-NMR-Spektrum die Signale der Ethen-Kohlenstoffatome bei $\delta = 43.9$ und 38.3 (Abb. 3). Die NMR-Spektren sind mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickels vereinbar, wobei die vier Ethen-C-Atome in der Koordinationsebene liegen.

Mit steigender Temperatur koaleszieren die Signalpaare von **1c** bei $T_c \approx -90^\circ\text{C}$ zu jeweils einem Signal bei $\delta = 1.74$ (¹H-NMR) und 41.1 (¹³C-NMR) aufgrund einer schnellen Rotation des Ethens um die Koordinationsachse zum Nickel. Aus den Frequenzabständen und der Koaleszenztemperatur läßt sich für die freie Aktivierungsenthalpie der Ethen-Rotation die vergleichsweise (Abb. 3) geringe Energiebarriere von

$\Delta G^\ddagger \approx 35$ kJ/mol abschätzen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der CH_3 -Gruppe (Tab. 2) sind temperaturunabhängig und werden zusammen mit den Daten der CDT- und Carbonyl-Komplexe **16a–c** bzw. **20a–c** diskutiert.

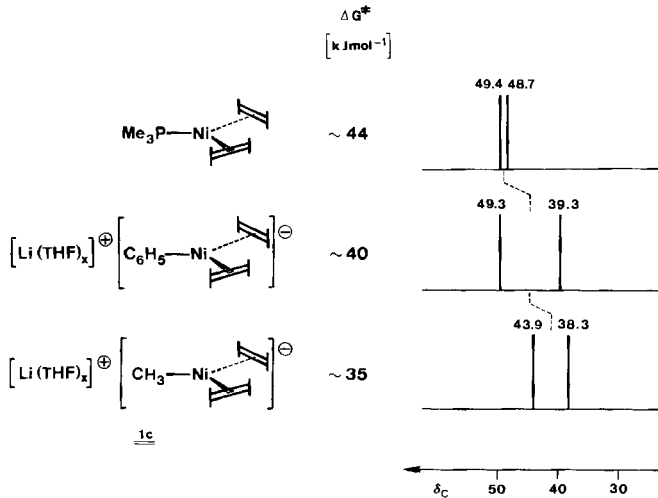


Abb. 3. 25.2-MHz- ^{13}C -NMR-Ethen-Resonanzen einiger trigonal-planarer $\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Komplexe bei „eingefrorener“ Ethen-Rotation. Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$, Meßtemperatur -100°C , TMS interner Standard

(PMDTA)(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**): Röntgenstrukturanalyse

Wie bereits berichtet^{1–3)}, ist $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+ [\text{CH}_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ (**1a**) im Kristall ionisch aufgebaut. Dabei bilden die durch TMEDA tetraedrisch abgeschirmten Lithium-Ionen und die trigonal-planaren Methyl-Nickel(0)diethen-Einheiten eine kettenförmige, äquidistante Anordnung aus, die keine besondere Vorzugsorientierung der Ionenpaare zueinander erkennen läßt.

Im Unterschied hierzu bildet das mit **1a** zu vergleichende $(\text{PMDTA})(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1b**) ein mit zwei unabhängigen Einheiten pro asymmetrischer Einheit besetztes Molekülgitter. Die beiden in Abb. 4 als Überlagerung zusammen wiedergegebenen unabhängigen Kontaktionenpaare 1 und 2 zeigen übereinstimmende geometrische Daten ihrer Schweratomgerüste und unterscheiden sich geringfügig in ihren von Lithium ausgehenden Bindungskontakten Li–C1 (2.27 bzw. 2.31 Å), Li–Ni (2.72 bzw. 2.69 Å) und Li–C2 (2.63 bzw. 2.56 Å), entsprechend einer durch Gitterpackungskräfte leicht deformierbaren Wechselwirkung zwischen Lithium und dem Methyl-Nickel(0)diethen-Gerüst.

Wesentliche Bindungsabstände und -winkel beider Moleküle 1 und 2 und die daraus errechneten Mittelwerte sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt sowie für Molekül 1 auch in Abb. 5 angegeben. Wie für **1a** gefunden, ergibt sich für den anionischen Teil des jeweiligen Moleküls eine für Nickel in der Oxidationsstufe 0 charakteristische trigonal-planare Anordnung der Liganden. Die Abweichungen der Ligandpositionen von der Koordinationsebene des Metalls sind zu vernachlässigen. Analog zu **1a** wird für

das Kation eine angenähert tetraedrische Koordination des Li-Atoms beobachtet. Hierbei besetzen die Stickstoffatome des Amin-Liganden drei Koordinationsstellen am Lithium, während dessen vierte Koordinationsstelle zum Mittelpunkt der Ni-CH₃-Bindung weist. Der Interplanarwinkel der Ebene Li,Ni,C zur trigonalen Ebene des Nickels beträgt 50°.

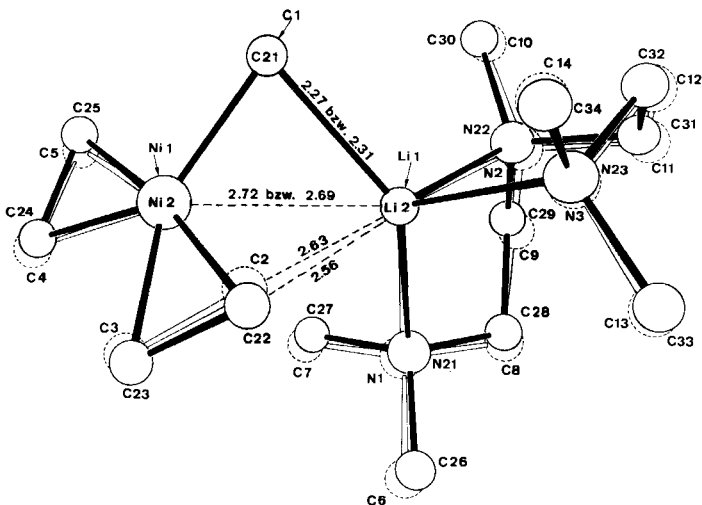


Abb. 4. Molekülstruktur von (PMDTA)(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**) als Überlagerung der Moleküle 1 und 2

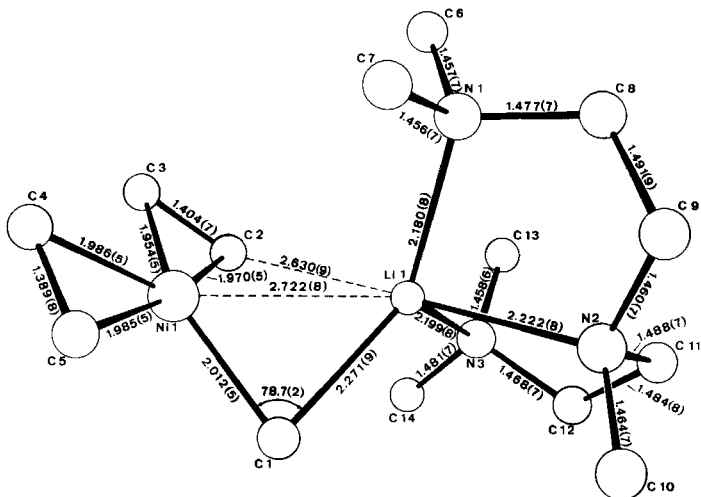
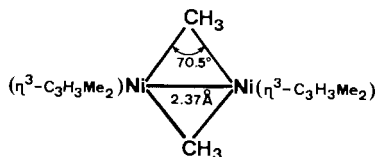
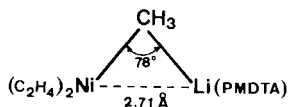


Abb. 5. Molekülstruktur von (PMDTA)(LiCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**), Molekül 1, mit wesentlichen geometrischen Daten

Tab. 3. Bindungsabstände in Å

Molekül 1		Molekül 2		gemittelt
Ni1-Li1	2,722(8)	Ni2-Li2	2,689(7)	2,71(2)
Ni1-C1	2,012(5)	Ni2-C21	2,006(5)	2,009(5)
Ni1-C2	1,970(5)	Ni2-C22	1,970(5)	1,970(5)
Ni1-C3	1,954(5)	Ni2-C23	1,965(5)	1,959(8)
Ni1-C4	1,986(5)	Ni2-C24	1,978(5)	1,982(6)
Ni1-C5	1,985(5)	Ni2-C25	1,977(6)	1,981(6)
Li1-N1	2,180(8)	Li2-N21	2,193(8)	2,187(9)
Li1-N2	2,222(8)	Li2-N22	2,197(8)	2,21(2)
Li1-N3	2,199(8)	Li2-N23	2,200(9)	2,200(7)
Li1-C1	2,271(9)	Li2-C21	2,306(9)	2,29(2)
Li1-C2	2,630(9)	Li2-C22	2,556(9)	2,59(5)
N1-C6	1,457(7)	N21-C26	1,474(6)	1,47(1)
N1-C7	1,456(7)	N21-C27	1,471(6)	1,46(1)
N1-C8	1,477(7)	N21-C28	1,472(6)	1,475(6)
N2-C9	1,460(7)	N22-C29	1,476(7)	1,47(1)
N2-C10	1,464(7)	N22-C30	1,474(7)	1,469(7)
N2-C11	1,488(7)	N22-C31	1,487(7)	1,488(7)
N3-C12	1,468(7)	N23-C32	1,484(7)	1,48(1)
N3-C13	1,458(6)	N23-C33	1,461(7)	1,459(6)
N3-C14	1,481(7)	N23-C34	1,470(7)	1,476(7)
C2-C3	1,404(7)	C22-C23	1,396(7)	1,400(7)
C4-C5	1,389(8)	C24-C25	1,369(8)	1,38(1)
C8-C9	1,491(9)	C28-C29	1,518(8)	1,50(2)
C11-C12	1,484(8)	C31-C32	1,486(8)	1,485(8)

Die für **1b** gefundenen Bindungslängen Li–C1 sind vergleichbar mit denen im Methylithium^{31a,b}) und Cyclohexyllithium^{31c}) (2.18–2.53 Å). Die Li–Ni-Abstände sind lang gegenüber denen in Li₂Ni(Alken)-Komplexen (2.38–2.56 Å)^{2,3}) und denen der Brückenbindungen in Li(C₆H₅)₂Ni-Gruppen (2.55–2.67 Å)^{2,3}). Der Li–C2-Bindungskontakt zwischen Lithium und dem am Nickel komplexierten Ethen liegt in der Größenordnung der für Li₂Ni(Alken)-Komplexe beobachteten Abstände (2.39–2.71 Å)^{2,3}). Die Wechselwirkungen des Lithiums mit dem Methyl-Nickel(0)diethen-Rest sind aus dem Bestreben nach einer weitgehenden Komplettierung seiner Achterschale abzuleiten.



Die Bindung des Lithiums an die Methylgruppe führt zu einer deutlichen Verlängerung der Ni–C1-Bindung um 0.12 Å gegenüber dem entsprechenden Abstand im isolierten Ionenpaar **1a**. Hierin drückt sich eine mit dem Ladungsabzug verbundene Schwächung der Ni–C1-Bindung aus, die sich allerdings nicht auf die Bindungen im

Tab. 4. Bindungswinkel in (°)

Molekül 1		Molekül 2		gemittelt
C1-Ni1-Li1	54.9(2)	C21-Ni2-Li2	56.6(2)	56(1)
C1-Ni1-C2	100.3(2)	C21-Ni2-C22	100.0(2)	100.2(2)
C1-Ni1-C3	141.9(2)	C21-Ni2-C23	140.9(2)	141.4(7)
C1-Ni1-C4	129.8(2)	C21-Ni2-C24	129.0(2)	129.4(6)
C1-Ni1-C5	88.9(2)	C21-Ni2-C25	88.5(2)	88.7(3)
C2-Ni1-Li1	65.9(2)	C22-Ni2-Li2	64.4(2)	65(1)
C2-Ni1-C3	41.9(2)	C22-Ni2-C23	41.5(2)	41.7(3)
C2-Ni1-C4	129.9(2)	C22-Ni2-C24	131.0(2)	130.5(8)
C2-Ni1-C5	170.5(2)	C22-Ni2-C25	171.3(2)	170.9(6)
C3-Ni1-Li1	100.1(2)	C23-Ni2-Li2	98.9(2)	99.5(8)
C3-Ni1-C4	88.0(2)	C23-Ni2-C24	89.6(2)	89(1)
C3-Ni1-C5	128.8(2)	C23-Ni2-C25	129.8(2)	129.3(7)
C4-Ni1-Li1	142.5(2)	C24-Ni2-Li2	141.3(2)	141.9(8)
C4-Ni1-C5	41.0(2)	C24-Ni2-C25	40.5(2)	40.8(4)
C5-Ni1-Li1	122.3(2)	C25-Ni2-Li2	122.9(2)	122.6(4)
C1-Li1-Ni1	46.4(2)	C21-Li2-Ni2	46.6(2)	46.5(2)
C1-Li1-N1	131.2(4)	C21-Li2-N21	136.3(4)	134(4)
C1-Li1-N2	105.2(3)	C21-Li2-N22	104.6(3)	104.9(4)
C1-Li1-N3	113.2(4)	C21-Li2-N23	107.5(3)	110(4)
N1-Li1-Ni1	98.0(3)	N21-Li2-Ni2	100.2(3)	99(2)
N1-Li1-N2	82.8(3)	N21-Li2-N22	82.2(3)	82.5(4)
N1-Li1-N3	115.6(4)	N21-Li2-N23	116.2(4)	115.9(4)
N2-Li1-Ni1	140.9(3)	N22-Li2-Ni2	138.2(4)	140(2)
N2-Li1-N3	84.4(3)	N22-Li2-N23	85.2(3)	84.8(6)
N3-Li1-Ni1	128.0(3)	N23-Li2-Ni2	127.9(3)	127.95(7)
C6-N1-Li1	117.4(4)	C26-N21-Li2	119.9(4)	119(2)
C6-N1-C7	109.1(5)	C26-N21-C27	108.9(4)	109.0(4)
C6-N1-C8	109.0(4)	C26-N21-C28	108.6(4)	108.8(4)
C7-N1-Li1	105.2(4)	C27-N21-Li2	102.4(4)	104(2)
C7-N1-C8	111.3(4)	C27-N21-C28	110.9(4)	111.1(4)
C8-N1-Li1	104.8(4)	C28-N21-Li2	106.0(3)	105.4(8)
C9-N2-Li1	106.4(4)	C29-N22-Li2	107.6(4)	107.0(8)
C9-N2-C10	110.5(5)	C29-N22-C30	109.6(4)	110.1(6)
C9-N2-C11	111.5(4)	C29-N22-C31	111.4(4)	111.45(7)
C10-N2-Li1	115.8(4)	C30-N22-Li2	115.3(4)	115.6(4)
C10-N2-C11	109.9(4)	C30-N22-C31	110.0(4)	109.95(7)
C11-N2-Li1	102.6(4)	C31-N22-Li2	102.8(4)	102.7(4)
C12-N3-Li1	101.4(4)	C32-N23-Li2	100.7(4)	101.1(5)
C12-N3-C13	112.1(4)	C32-N23-C33	110.3(4)	111(1)
C12-N3-C14	108.3(4)	C32-N23-C34	109.6(4)	109.0(9)
C13-N3-Li1	114.2(3)	C33-N23-Li2	112.8(4)	114(1)
C13-N3-C14	107.3(4)	C33-N23-C34	107.9(4)	107.6(4)
C14-N3-Li1	113.5(4)	C34-N23-Li2	115.4(4)	115(1)
Ni1-C1-Li1	78.7(2)	Ni2-C21-Li2	76.8(2)	78(1)
Ni1-C2-C3	68.5(3)	Ni2-C22-C23	69.1(3)	68.8(4)
Ni1-C3-C2	69.6(3)	Ni2-C23-C22	69.4(3)	69.5(3)
Ni1-C4-C5	69.5(3)	Ni2-C24-C25	69.7(3)	69.6(3)
Ni1-C5-C4	69.5(3)	Ni2-C25-C24	69.8(3)	69.7(3)
N1-C8-C9	114.2(4)	N21-C28-C29	112.5(4)	113(1)
N2-C9-C8	112.8(5)	N22-C29-C28	111.3(4)	112(1)
N2-C11-C12	112.9(4)	N22-C31-C32	112.3(4)	112.6(4)
N3-C12-C11	112.9(5)	N23-C32-C31	112.9(4)	112.9(4)

olefinischen Teil des Moleküls auswirkt. Der für die Li-CH₃-Ni-Mehrzentrenbindung gefundene Winkel Li,C,Ni ist mit 78° weniger spitz (A) als die entsprechenden Winkel in Lithium-organischen Verbindungen (66 – 68°)³¹ oder in Bis(μ-methyl-1,3-dimethyl-h³-allylnickel)³² (B).

Zusammenfassend lassen sich die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel von 1b in der Weise verstehen, daß in 1b ein (PMDTA)LiCH₃-Ligand über eine Li-CH₃-Ni-Dreizentrenbindung an einen Ni(C₂H₄)₂-Rest koordiniert ist, wobei zusätzlich Ionenpaar-Wechselwirkungen des Lithiums zu einem Ethen-Liganden am Nickel bestehen.

Die Bestimmung der Beugungsintensitäten von 1b erfolgte an einem bei -50°C in einer Lindemann-Kapillare unter Argon fixierten, gelben Kristall auf einem automatisierten Diffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4) bei einer Meßtemperatur³³ von -173 ± 0.2°C. Die Abtastgeschwindigkeit variierte zwischen 1.8 und 10° min⁻¹, abhängig vom Verhältnis Intensität: Standardabweichung in einer vorangegangenen Abtastung des jeweiligen Reflexes mit einer Geschwindigkeit von 10° min⁻¹. Die Intensität dreier in Abständen von jeweils 100 Reflexen gemessenen Monitorreflexe verwendeten wir zur Skalierung des Datensatzes bei der Datenreduktion. Gleichzeitig wurden sie zur Feststellung von Justierabweichungen des Kristalls im Stickstoffstrom der Kühlung herangezogen. Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 5 zusammengefaßt³⁴.

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1b

C ₁₄ H ₃₄ LiN ₃ Ni	Z = 8
monoklin	Raumgruppe: P2 ₁ /c
a = 15.453 (5) Å	R = 0.0422
b = 13.093 (3) Å	R _w = 0.0521
c = 17.891 (3) Å	Gesamtzahl Reflexe: 3571
β = 90.60 (2)°	beobachtete Reflexe: 2781
V = 3691.66 Å ³	verfeinerte Parameter: 343
d _c = 1.14 gcm ⁻³	

Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der Schweratom-Methode, eine anschließende isotrope Verfeinerung der gefundenen Parameter der schweren Atome konvergierte bei R = 0.093. Die anisotrope Verfeinerung (Full-Matrix-Least-Squares, 2 Blocks), wobei Wasserstoffatome auf berechneten Positionen nicht in die Verfeinerung aufgenommen waren, schloß mit R = 0.071 ab. In einer abschließenden Verfeinerung (Block-Diagonale-Annäherung) wurden die Wasserstoff-Parameter mit aufgenommen. Die abschließenden Übereinstimmungswerte lagen bei R = 0.042 und R_w = 0.052 bei 2781 beobachteten Reflexen (I > 2.0σ(I)) und 343 Parametern. Bei allen Verfeinerungen wurden Σw(F_o - F_c) mit w = 1/σ²(F_o)³⁵ zum Minimum gebracht. In der Packung der Moleküle werden keine außergewöhnlichen intermolekularen Abstände beobachtet.

Diskussion

Nach dem HSAB-Bindungskonzept³⁶ können koordinativ ungesättigte Nickel(0)-Komplexe als weiche Säuren und Carbanionen von Alkylolithium-Verbindungen als weiche Basen eingestuft werden. Die Donorstärke der carbanionischen Liganden hängt von der Solvation des Gegenions ab, während sich die Akzeptorstärke des Nickels aus der Koordination mit den π-Liganden ergibt.

Alkylolithium-Verbindungen sind im festen Zustand wie auch in unpolaren, nicht solvatisierenden Lösungsmitteln gelöst tetra- oder hexamer³⁷⁾. Sie reagieren mit n-Donoren unter Abbau dieser Assoziate, wobei die Li–C-Bindungen stark polarisiert werden. Methylolithium nimmt dabei insoweit eine Sonderstellung ein, als die im kristallinen Methylolithium^{31a)} wie auch in etherischer Lösung^{38,39)} vorliegende tetramere Grundeinheit gegenüber THF^{30,39)} oder TMEDA⁴⁰⁾ relativ stabil ist.

Methylolithium bildet mit TMEDA (LiCH_3)₄ · 2 TMEDA⁴⁰⁾, für das eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Ein tetrameres Assoziat wurde ⁷Li-NMR-spektroskopisch in Ether³⁸⁾ und THF³⁰⁾ unterhalb – 50 °C sowie bei Raumtemperatur durch Dampfdruckmessungen³⁹⁾ nachgewiesen. Intra- und intermolekulare Austauschprozesse sind bei tiefer Temperatur langsam und erst bei höherer Temperatur zu beobachten. Dabei scheint eine Spaltung des Tetrameren in zwei neutrale dimere Einheiten energetisch günstiger zu sein als eine Dissoziation in Ionen^{38,41)}.

Wir fanden in Vorversuchen, daß sich aus Methylolithium und PMDTA in Ether ein 1 : 1-Addukt (PMDTA)(LiCH₃) bildet. Dieses ist in Ether auch bei tiefer Temperatur außerordentlich gut löslich, läßt sich aber mit Pentan als farblose feinkristalline Substanz ausfällen.

Die Umsetzungen von Methylolithium mit Ni(C₂H₄)₃ und Ni(CDT) nach Gl. (1) und (2) sowie die Herstellung von **17** zeigen, daß Methylolithium 1 : 1-Addukte mit Nickel(0)-Alken-Komplexen erst bildet, wenn am Lithium mindestens drei n-Donoratome koordiniert werden. Während sich dabei Verbindungen mit einer Lithium und Nickel verbrückenden Methylgruppe ergeben, werden bei einer vierfachen n-Donor-Koordination Komplexe ionischen Aufbaus erhalten.

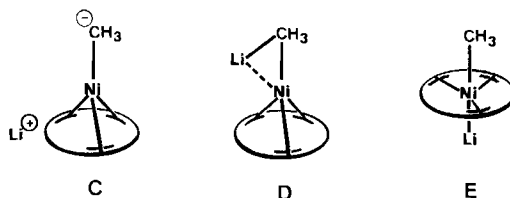
Außer für Carbanionen konnten Komplexe des Nickels(0) mit allein σ -gebundenen Liganden bisher auch mit Diazoalkanen^{16,42)}, CR₂N₂, Methylentriorganylphosphanen²⁷⁾, R₃P = CH₂, und hydridischem Wasserstoff^{2,4,12)} isoliert werden. Diesem Bindungstyp kann auch die beim „Nickel-Effekt“⁴³⁾ angenommene Wechselwirkung von Nickel(0) mit den α -Methylgruppen von Alkylaluminium-Verbindungen zugerechnet werden. Als gemeinsame Eigenschaft dieser Liganden steht dem Donoratom zur Komplexbildung mit Nickel(0) ein Elektronenpaar zur Verfügung, das aufgrund des anionischen Charakters und der geringen Elektronegativität des Donoratoms eine hohe Basizität und hohe Polarisierbarkeit (Nucleophilie) aufweist. Im Unterschied hierzu wird für Alkalimetallamide M_ANR₂ (R = Alkyl, Aryl) keine Koordination an Nickel(0)(Alken)-Komplexe mehr beobachtet⁹⁾.

Das als d¹⁰-Element bereits in seinen Neutralkomplexen relativ elektronenreiche Nickel(0) erfährt durch die Koordination eines Carbanions zusätzlich eine starke Aufladung. Nach dem Dewar-Chat-Duncansonschen Bindungsmodell⁴⁴⁾ fließt ein Teil der Ladung des Zentralatoms in antibindende Orbitale der π -Liganden. Die im Vergleich zu isosteren Neutralkomplexen verstärkte Rückbindung zu den π -Liganden ist bei den Methyl(alken)nicolat(0)-Komplexen **1** und **16** in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren an einer Hochfeldverschiebung der Signale der Doppelbindungsprotonen bzw. der Signale der C-Atome um ca. 1 ppm (¹H) bzw. 9 ppm (¹³C) zu erkennen (Abb. 1 – 3, siehe hierzu auch Lit.²⁾, Abb. 8). Für den Tricarbonylmethylnicotat(0)-Komplex **20** sind die CO-Valenzschwingungen relativ zu denen neutraler (PR₃)Ni(CO)₃-Komplexe^{22,23)} um ca. 70 cm⁻¹ langwellig verschoben. Das ¹³C-NMR-Signal der CO-Liganden erscheint um ca. 13 ppm bei niedrigerem Feld.

Nickel(0) bildet nur mit vergleichsweise starken Donoren σ -Bindungen aus. Es ist als relativ schwache Lewis-Säure einzustufen, wobei seine Lewis-Acidität wie folgt von den π -Liganden abhängt:

In $Ni(CDT)$ können aufgrund der propellerartigen Anordnung^{45a)} der drei Doppelbindungen des CDT deren antibindende π^* -Orbitale mit Nickel-d-Bahnen nicht optimal überlappen^{45b)}. Aus der Ebene seiner trigonal-planaren Koordination mit den CDT-Doppelbindungen wird das Nickelatom bei Besetzung seiner vierten Koordinationsstelle herausgehoben, ohne daß sich durch die Änderung der Koordination die Rückbindung zu den π -Liganden wesentlich verbessert. Die $Ni(CDT)$ -Gruppe in den tetraedrischen 18-Elektronen- $LNi(CDT)$ -Komplexen zeigt daher nur eine vergleichsweise geringe Akzeptorstärke, so daß selbst für sehr starke σ -Donoren ($L = D^-$) die resultierenden $D-Ni-\sigma$ -Bindungen schwach sind.

Die schwache Bindung des Methylolithiums an $Ni(CDT)$ zeigt sich anhand der leichten, durch das Dissoziationsgleichgewicht (9) beschriebenen Spaltung der $CH_3-Ni-\sigma$ -Bindung von $(THF)_x-(LiCH_3)Ni(CDT)$ (**16c**). Bei tiefer Temperatur konnte die undissoziierte Anlagerungsverbindung **16c** aber in Lösung 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Tieftemperatur-Spektren stehen mit einem tetraedrischen Molekülaufbau **C** oder **D** (gerüstflexibel) im Einklang, sind aber auch mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination **E** des Nickels vereinbar. Für die Festsubstanzen sind in Analogie zu den Molekülstrukturen der Ethen-Komplexe **1a**, **b** als wahrscheinliche Strukturen für $[Li(TMEDA)_2]^+[CH_3Ni(CDT)]^-$ (**16a**) ein ionischer Aufbau nach **C** und für $(PMDTA)(LiCH_3)Ni(CDT)$ (**16b**) ein Assoziat nach **D** anzunehmen.



Im Vergleich zu den zweifach alkylsubstituierten Doppelbindungen in CDT ist Ethen der stärkere π -Akzeptor. Zudem erlaubt die ungehinderte Einstellbarkeit des Ethens am Nickel eine optimale Überlappung seines Akzeptororbitals mit besetzten Nickel-d-Bahnen. Demzufolge erscheint das Nickelatom in $Ni(C_2H_4)_3$ elektronärmer als in $Ni(CDT)$. Die *Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe*, in der nur zwei Doppelbindungen zum Ladungsabzug beitragen, zeigt in ihren 16-Elektronen- $LNi(C_2H_4)_2$ -Komplexen gegenüber σ -Donorliganden ($L = D^-$) ebenfalls eine höhere Lewis-Acidität als $Ni(CDT)$. Dementsprechend sind die $D-Ni-\sigma$ -Bindungen in diesen Komplexen, die in Lösung praktisch nicht dissoziieren, stabiler als die der CDT-haltigen Komplexe.

Für $LNi(C_2H_4)_2$ -Komplexe ist eine trigonal-planare Koordination des Nickelatoms charakteristisch^{1,14,27b,46-48)}, wobei in der energetisch günstigen Konformation die Ethen-C-Atome in der Koordinationsebene liegen. Eine solche Koordinationsgeometrie ist auch für die $(LiCH_3)Ni(C_2H_4)_2$ -Komplexe im Festzustand (**1a**, **b**) und in Lösung unterhalb $-90^\circ C$ (**1c**) gegeben. Dabei läßt die Hochfeldverschiebung der Ethen-Signale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1c** gegenüber anderen $LNi(C_2H_4)_2$ -Komplexen (Abb. 3) einen erheblichen Ladungsübergang von Methylolithium zur $Ni(C_2H_4)_2$ -Gruppe erkennen. Jedoch wird die vom Methylcarbanion eingebrachte Ladung von der $Ni(C_2H_4)_2$ -Gruppe nur unvollständig übernommen, so daß die an Nickel gebun-

dene Methylgruppe auch noch am Lithium koordiniert sein kann. Darauf weist der Amino-austausch nach Gl. (7) hin. Aus den Strukturdaten des Kontaktionenpaares **1b** geht das Vorliegen einer Ni-CH₃-Li-Brückenbindung mit einer im Vergleich zum salzartig aufgebauten Komplex **1a**¹⁾ aufgeweiteten und damit geschwächten Ni-CH₃-Bindung hervor. Die röntgenographisch ermittelte Struktur von **1b** und in dieser die Mehrzentrenbindung Ni-CH₃-Li hat Modellcharakter für die bei der Diskussion des „Nickel-Effektes“⁴³⁾ postulierte Wechselwirkung von Nickel(0) mit den α -C-Atomen von Trialkylaluminium-Verbindungen.

Die für die *Rotation* der Ethen-Liganden in **1c** NMR-spektroskopisch ermittelte freie Aktivierungsenthalpie (Abb. 3) ist im Vergleich zu anderen LNi(C₂H₄)₂-Komplexen (L = PPh₃⁴⁸⁾, P(*c*-C₆H₁₁)₃⁴⁸⁾, PMe₃^{27b)}, C₆H₅⁻¹⁾ niedrig. Mit in der Reihe PMe₃ < C₆H₅⁻ < CH₃⁻ ansteigender Donorstärke nimmt nach Abb. 3 die Energiebarriere für die Rotation ab. Danach führt in LNi(C₂H₄)₂-Komplexen eine hohe Beladung der Ni(C₂H₄)₂-Gruppe und damit eine verstärkte Rückbindung zum Ethen nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der Aktivierungsenthalpie der Ethen-Rotation (siehe hierzu aber Lit. ⁴⁹⁾).

Ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala schneller *Austausch* von gebundenem und freiem Ethen konnte für **1c** ausgeschlossen werden. Dieser Befund steht im Einklang mit dem für LNi(C₂H₄)₂-Komplexe gefundenen Ansteigen der Aktivierungsenthalpie des Ethen-Austausches mit zunehmender Donorstärke von L^{27b)}. Aus dem Ausbleiben eines NMR-spektroskopisch erkennbaren Ethen-Austausches ist zu folgern, daß **1c** und Ethen in Lösung keine zu den 18-Elektronen-Komplexen (LiCH₃)Ni(CDT) und (LiCH₃)Ni(CO)₃ isoelektronische Verbindung mit drei Ethen-Liganden bilden. Offenbar kann in elektronenreichen (*Alken*)nickel(0)-Komplexen bei trigonal-planarer Koordination des Nickels eine stärkere Rückbindung zu den π -Liganden ausgebildet werden als bei tetraedrischer Koordination (siehe hierzu Lit. ⁵⁰⁾).

In der *Tricarbonylnickel(0)-Gruppe* sind mit dem CO drei starke π -Liganden am Nickel gebunden. Die Ni(CO)₃-Gruppe ist im Vergleich zu den Ni⁰(Alken)-Gruppen der stärkere Akzeptor. Aufgrund der hohen Akzeptorstärke der Carbonyl-Nickel-Einheit werden für die 18-Elektronen-LNi(CO)₃-Komplexe mit σ -Donoren (L = D⁻) stabilere und weniger polare D-Ni- σ -Bindungen als in entsprechenden Alken-Komplexen gefunden.

Nach Gl. (16) bevorzugt (LiCH₃)Ni(CO)₃ den in **20a** gegebenen ionischen Aufbau aus einem durch zwei TMEDA koordinativ abgeschirmten Lithium-Kation und einem Tricarbonylmethylniccolat(0)-Anion gegenüber einer assoziierten Form wie in **20b**. Die Methylgruppe vermag also kaum noch als Donor gegenüber Lithium aufzutreten. - (THF)_x(LiCH₃)Ni(CO)₃ (**20c**) ließ sich im Hinblick auf eine Dissoziation der Ni-CH₃- σ -Bindung [Gl. (8), II] nicht untersuchen, da es sich sehr leicht in eine Carbonyl-Niccolat-Clusterverbindung umwandelt. Im Zusammenhang mit der thermischen Stabilität von **20a-c** ist ferner von Interesse, daß der Tricarbonylsilylniccolat(0)-Komplex **6**⁷⁾ (Tab. 1), für den eine Rückbindung zwischen Nickel und Silicium diskutiert wird, bis ca. 200 °C stabil ist.

Darüber hinaus ist die relative Akzeptorstärke des Nickels(0) in Abhängigkeit von den π -Liganden an den ¹³C-NMR-Daten der *Methylgruppe* zu erkennen. Beim Übergang von CDT über Ethen zu CO wird eine zunehmende Abschirmung der Methyl-C-Atome beobachtet. Zudem zeigt der Carbonyl-Komplex eine höhere Kopplungskonstante ¹J(CH) für die Methylgruppe als die Alken-Komplexe (Tab. 2).

Die Resonanzen der Methyl-C-Atome von Übergangsmetall-Methyl-Verbindungen können über einen großen Frequenzbereich variieren. Dabei sind einfache Korrelationen zwischen den Signallagen und anderen Parametern bislang noch nicht aufgezeigt worden⁵¹⁾. Wenn auch die

erhöhte Abschirmung der Methyl-C-Atome mit zunehmender Akzeptorstärke des Nickels(0) einer Interpretation der Signallagen als Funktion der Ladungsdichte entgegen läuft, so geht aus den für **1c**, **16c** und **20c** gefundenen Signallagen doch immerhin eine Mittelstellung des Ethen-Komplexes **1c** zwischen den CDT- und Carbonyl-haltigen Verbindungen hervor.

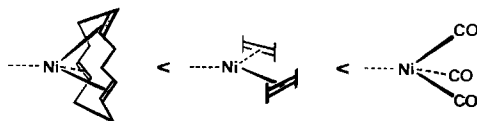
Die Kopplungskonstante $J(\text{CH})$ ist vom s-Charakter der an den C-H-Bindungen beteiligten Kohlenstofforbitale abhängig⁵²⁾ und spiegelt auch die Ladung am Kohlenstoff wider⁵³⁾. In Methyl-Verbindungen $\text{H}_3\text{C}-\text{M}$ mit einem wenig elektronegativen Koordinationszentrum M ist in dem gegen M gerichteten Kohlenstoff-Orbital ein höherer s-Charakter-Anteil als in einem sp^3 -Orbital vorhanden, während die auf die Wasserstoffatome gerichteten Orbitale geringeren s-Charakter tragen. Hier werden für die C-H-Bindungen relativ kleine Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden. Mit zunehmender Akzeptorstärke von M nimmt der s-Charakter der $\text{H}_3\text{C}-\text{M}$ -Bindungen ab und damit der der C-H-Bindungen zu, so daß größere Kopplungen $J(\text{CH})$ beobachtet werden. Vergleichbare Koordinationszentren M können somit anhand der Kopplungskonstante $J(\text{CH})$ bezüglich ihrer Akzeptorstärken zueinander in Relation gesetzt werden.

Die für die Methylgruppe der $(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{Alken})$ -Komplexe **1c** und **16c** übereinstimmend erhaltene Kopplungskonstante $J(\text{CH}) = 112 \text{ Hz}$ ist gegenüber der des $(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexes **20c** ($J(\text{CH}) = 122 \text{ Hz}$) deutlich kleiner. Hieraus ist für den Carbonyl-Komplex ein geringerer s-Charakter des gegen Ni^0 gerichteten Kohlenstofforbitals der Methylgruppe und damit für die Ni-CH₃-σ-Bindung ein höherer kovalenter Bindungsanteil als in den Alken-haltigen Nickel(0)-Komplexen abzuleiten. Ein Vergleich mit den Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ anderer Element-Methyl-Verbindungen (Tab. 6) zeigt, daß der für die Alken-Komplexe erhaltene Wert denen von Bor- und Aluminium-Methyl-Verbindungen entspricht, während $J(\text{CH})$ des Carbonyl-Komplexes sich von der eines gesättigten Kohlenwasserstoffs nur wenig unterscheidet.

Tab. 6. Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ der Methylgruppe von $(\text{LiCH}_3)\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})$ -Komplexen im Vergleich zu denen anderer Element-Methyl-Verbindungen

	$J(\text{CH})$ [Hz]	Lit.
$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_x]^+ [\text{Me}_3\text{Al}-\text{CH}_3]^-$	106.5 ± 1	54a)
$(\text{Et}_2\text{O})_x \text{BrMg}-\text{CH}_3$	107.7	54b)
$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_x]^+ [\text{Me}_3\text{B}-\text{CH}_3]^-$	110.0 ± 0.5	54c)
$[\text{Li}(\text{THF})_x]^+ [(\text{Alken})\text{Ni}-\text{CH}_3]^-$ (1c , 16c)	112	
$\text{Me}_2\text{B}-\text{CH}_3$	114.0 ± 0.5	54c)
$\text{Me}_3\text{Al}_2-\text{CH}_3$	115.5	54d)
	(Brücke 112.2)	
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_3$	118.2	54e)
$\text{MeZn}-\text{CH}_3$	121.6	54e)
$[\text{Li}(\text{THF})_x]^+ [(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{CH}_3]^-$ (20c)	122	
$\text{H}-\text{CH}_3$	125	54f)
$\text{MeHg}-\text{CH}_3$	129.6	54e)

Die voranstehende Diskussion belegt für die Nickel(0)(π -Ligand)-Komplexfragmente mit CDT, Ethen und CO als π -Liganden und in Verbindung mit Methylithium als Donorligand die folgende Reihenfolge steigender Akzeptorstärke:



Unser Dank gilt Fräulein *U. Freling* und Frau *A. Manhart* für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Experimenteller Teil

Zum absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Ni(CDT)¹⁶ (95proz., 5% kokristallisiertes CDT enthaltend), Ni(COD)₂¹⁶, Ni(C₂H₄)₃¹⁵ und salzfreies Methyllithium⁵⁵) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. TMEDA und PMDTA wurden von der BASF, Ludwigshafen, bezogen. Lösungsmittel und Amine wurden über NaAlEt₄ getrocknet und vor Gebrauch destilliert. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 270 FT und WH 400. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 A FT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-bis(ethen)methylniccolat (1a): Herstellung und Charakterisierung siehe Lit.¹⁾.

Bis(ethen)[methyl(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin)lithium]nickel (1b): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) mit Ethen hergestellte Lösung von Ni(C₂H₄)₃ in 30 ml Ether wird unterhalb von 0°C mit einer Lösung von 11 mmol Methyllithium in 20 ml Ether und 5 ml PMDTA versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wird über eine D4-Fritte von Spuren schwerlöslicher Verunreinigungen befreit und zur Kristallisation langsam abgekühlt. Die sich abscheidenden hellgelben Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. bei –30°C getrocknet. Ausb. 2.45 g (79%). – **1b** ist einige Zeit bei Raumtemp. stabil, sollte jedoch gekühlt aufbewahrt werden. Die Substanz ist in Ether und Toluol gut und in THF sehr gut löslich.

C₁₄H₃₄LiN₃Ni (310.1) Ber. C 54.23 H 11.05 Li 2.24 N 13.55 Ni 18.93
Gef. C 54.08 H 10.92 Li 2.25 N 13.65 Ni 18.40

(trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien)[methyl(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin)lithium]nickel (16b): Eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und 5.0 mmol Methyllithium in 40 ml Ether wird unter starkem Rühren auf –60°C abgekühlt. Das sich dabei in feinverteilter Form ausscheidende rote Ni(CDT) geht bei Zusatz von 5 ml kaltem PMDTA sofort in Lösung, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach 1 h Aufbewahren bei –78°C wird das Produkt über eine D3-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei –50°C im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.0 g (96%). – Getrocknetes **16b** ist bei Raumtemp. kurze Zeit stabil. In kaltem Ether ist **16b** schwer und in THF mäßig löslich. Aus Ether/THF kristallisiert es als feine, strahlenförmig verwachsene gelbe Nadeln. Aufgrund der erhöhten Löslichkeit ist die Ausbeute in diesem Lösungsmittel erheblich geringer.

C₂₂H₄₄LiN₃Ni (416.3) Ber. Li 1.67 Ni 14.10 Gef. Li 1.75 Ni 14.20

Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-(trans,trans,trans-1,5,9-cyclododecatrien)methylniccolat (16a) wird analog **16b** unter Zusatz von TMEDA anstelle von PMDTA hergestellt. Wegen der guten Löslichkeit von **16a** in kaltem Ether wird der abfiltrierte Niederschlag mit Pentan gewaschen. Ausb. 2.15 g (90%). – **16a** zersetzt sich im Festzustand bei etwa –20°C und ist auch bei –60°C nur einige Wochen haltbar. In kaltem Ether ist **16a** gut, in THF sehr gut löslich.

C₂₅H₅₃LiN₄Ni (475.4) Ber. Li 1.46 Ni 12.35 Gef. Li 1.54 Ni 11.90

(N,N,N',N''-Pentamethyldiethylentriamin)lithium-tricarbonylmethylniccolat (20b): Die Lösung von 1.55 g (5.0 mmol) **1b** in 5 ml THF und 5 ml Ether wird bei –78°C an der Gasbürette mit CO umgesetzt. In wenigen min werden 365 ml (15.0 mmol) CO aufgenommen, wobei sich die zunächst gelbbraune Lösung aufhellt und wenig gelber Niederschlag anfällt. Nach Zugabe von 40 ml Ether wird der jetzt vermehrt abgeschiedene Niederschlag bei –78°C über eine D3-Kühl-

mantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Hochvak. unterhalb -50°C getrocknet. In **20b** enthaltenes THF ist dabei nur schwer zu entfernen. Ausb. 1.3 g (77%). – **20b** ist bei -78°C einige Tage haltbar, bei -50°C zersetzt es sich zu einem rotbraunen Öl. Die gelbe Lösung von **20b** in THF ist auch bei -78°C nur wenig beständig.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{LiN}_3\text{NiO}_3$ (338.0) Ber. C 46.19 H 7.75 Li 2.05 N 12.43 Ni 17.37

Gef. C 46.55 H 6.84 Li 1.92 N 12.46 Ni 17.56

Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-tricarbonylmethylniccolat (20a): Der aus 1.55 g (5.0 mmol) erhaltene Niederschlag von **20b** wird, nachdem er auf der Kühlmantelfritte bei -78°C von der Mutterlauge befreit wurde, zweimal mit einer -78°C kalten Ether/TMEDA-Mischung digeriert, zweimal mit reinem Ether gewaschen und bei -40°C im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.2 g (60%). – Die hellgelbe, pulvrige Substanz ist in etherischer Suspension bzw. im Festzustand bis ca. -10°C beständig. In THF gelöst, zersetzen sich **20a** wie auch **20b** oberhalb von -78°C unter Rotbraunfärbung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{LiN}_4\text{NiO}_3$ (397.1) Ber. C 48.39 H 8.88 Li 1.75 N 14.11 Ni 14.78

Gef. C 48.22 H 9.20 Li 1.79 N 14.11 Ni 14.62

- 1) K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88**, 682 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 622 (1976).
- 2) K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 520 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 3) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 97 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 4) 4a) W. Kleimann, Dissertation, Univ. Bochum 1983. – 4b) IV. Mittel.: W. Kleimann, K. R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.* **118**, 323 (1985).
- 5) Eine frühere Mitteilung ^{5a)} über das Vorliegen des $\text{HNi}(\text{CO})_3^-$ -Ions in wäßriger Lösung wurde berichtigt ^{5b)}. – 5a) G. Longoni, P. Chini und A. Cavalieri, *Inorg. Chem.* **15**, 3025 (1976). – 5b) G. Longoni, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **174**, C 41 (1979).
- 6) K. R. Pörschke, K. Jonas und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 7) Th. Kruck, E. Job und U. Klose, *Angew. Chem.* **80**, 360 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 374 (1968).
- 8) Th. Kruck und B. Herber, *Angew. Chem.* **81**, 704 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 679 (1969).
- 9) K. Jonas, K. R. Pörschke und L. Schieferstein, unveröffentlicht.
- 10) L. Cassar und M. Foà, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 291 (1970).
- 11) E. Uhlig, B. Hipler und P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 18 (1978).
- 12) III. Mittel.: K. R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.* **118**, 313 (1985).
- 13) K. Jonas, unveröffentlicht, zitiert in Lit.²⁾, S. 515.
- 14) K. Jonas und L. Schieferstein, *Angew. Chem.* **88**, 682 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 622 (1976).
- 15) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 620 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 565 (1973).
- 16) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).
- 17) 17a) V. Gutmann, *Angew. Chem.* **82**, 858 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 843 (1970). – 17b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **18**, 225 (1976). – 17c) V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, London 1978.
- 18) K. R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.* **117**, 56 (1984).
- 19) P. Jutzi und F.-W. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **24**, 1 (1970).
- 20) 20a) G. Longoni, B. T. Heaton und P. Chini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1537. – 20b) S. Ceriotti, G. Longoni und P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **174**, C 27 (1979).
- 21) 21a) S. Kwang-Myeong, Y. Sawa, M. Ryang und S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 330 (1965); M. Ryang, S. Kwang-Myeong, Y. Sawa und S. Tsutsumi, *J. Organomet. Chem.* **5**, 305 (1966); S. Fukuoka, M. Ryang und S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **36**, 2721 (1971). – 21b) E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **105**, 588 (1972).
- 22) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2953 (1970).
- 23) G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **14**, 1932 (1975).
- 24) F. A. L. Anet und T. N. Rawdah, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5003 (1978).
- 25) 25a) K. Jonas, *Angew. Chem.* **87**, 809 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 752 (1975). – 25b) K. R. Pörschke, Dissertation, Univ. Bochum 1975. – 25c) D. J. Brauer, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* **178**, 249 (1979).

- 26) ^{26a} E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott und G. Wilke, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1712 (1976). – ^{26b} P. W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 257 (1981).
- 27) ^{27a} F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10**, 293 (1972). – ^{27b} II. Mitteil.: K. R. Pörschke, G. Wilke und R. Mynott, *Chem. Ber.* **118**, 298 (1985), nachstehend.
- 28) R. Benn, K. R. Pörschke und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 29) H. Günther, *NMR Spectroscopy*, S. 243, Wiley & Sons, New York 1980.
- 30) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1057 (1969).
- 31) ^{31a} E. Weiss und E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2**, 197 (1964); E. Weiss und G. Hencken, ebenda **21**, 265 (1970). – ^{31b} H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **16**, 681 (1963). – ^{31c} R. Zerger, W. Rhine und G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974).
- 32) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Berke und R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 1110 (1978).
- 33) K. H. Claus, R. Gerhard und C. Krüger, *Z. Kristallogr.* **149**, 111 (1979).
- 34) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 250, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 35) Verwendete Atomformfaktoren: ^{35a} D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965). – ^{35b} R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965) (für Wasserstoffatome).
- 36) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963); *J. Chem. Educ.* **45**, 581 u. 643 (1968).
- 37) ^{37a} U. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 1, Thieme Verlag, Stuttgart 1970. – ^{37b} Eine Zusammenstellung weiterer Veröffentlichungen zur Struktur von Alkylolithium-Verbindungen befindet sich in H. Schmidbaur, A. Schier und U. Schubert, *Chem. Ber.* **116**, 1938 (1983).
- 38) L. M. Seitz und T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2174 (1966).
- 39) P. West und R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4395 (1967).
- 40) H. Köster, D. Thoenes und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **160**, 1 (1978).
- 41) K. C. Williams und T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4134 (1966).
- 42) K. R. Pörschke und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 43) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 1002 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 943 (1973).
- 44) ^{44a} M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C 71; M. J. S. Dewar und G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 783 (1979). – ^{44b} J. Chatt und L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc. (London)* **1953**, 2939.
- 45) ^{45a} D. J. Brauer und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **44**, 397 (1972). – ^{45b} K. Jonas, P. Heimbach und G. Wilke, *Angew. Chem.* **80**, 1033 (1968); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **7**, 949 (1968).
- 46) C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **34**, 387 (1972).
- 47) K. R. Pörschke, G. Wilke und C. Krüger, *Angew. Chem.* **95**, 564 (1983); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **22**, 547 (1983).
- 48) B. Büssemeier, Dissertation, Univ. Bochum 1973.
- 49) N. C. Harrison, M. Murray, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1978**, 1337.
- 50) K. R. Pörschke und R. Mynott, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- 51) B. E. Mann und B. F. Taylor, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, S. 12, Academic Press, London, New York 1981.
- 52) ^{52a} N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 768, 1471 (1959). – ^{52b} H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961). – ^{52c} A. W. Douglas, *J. Chem. Phys.* **45**, 3465 (1966).
- 53) D. M. Grant und W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3994 (1965).
- 54) ^{54a} O. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1975**, 511. – ^{54b} G. Fraenkel, D. G. Adams und J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 767. – ^{54c} V. V. Negrebitskii, V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, P. V. Petrovskii, Yu. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 1882 (1974); *J. Gen. Chem. USSR* **44**, 1849 (1974). – ^{54d} O. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **63**, 2988 (1975). – ^{54e} F. J. Weigert, M. Winokur und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1566 (1968). – ^{54f} J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 326, Academic Press, New York 1972.
- 55) F. Bickelhaupt, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1955, zitiert in Lit. ^{37a}, S. 127.