

Chem. Ber. 118, 313–322 (1985)

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), III<sup>1,2)</sup>**Alkalimetall-hydridotrialkylaluminat-Komplexe von Ni(CDT)***Klaus-Richard Pörschke\** und *Günther Wilke*

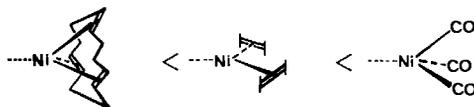
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
 Eingegangen am 8. September 1983

Ni(CDT)\* reagiert mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten in Ether/THF- oder Ether/Amin-Mischungen als Lösungsmittel unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  zu den thermisch labilen Verbindungen  $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al-H-Ni(CDT)}]^-$  (1–7) ( $\text{M}_A = \text{Li, Na; R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$ ). In diesen Komplexen liegt eine Al–H–Ni-Mehrzentrenbindung vor. Anhand NMR-spektroskopischer Daten lassen sich die Stärke der Hydridoaluminat-Nickel-Bindung und die Beladung des Nickels durch den Hydridoaluminat-Rest mit den Bindungsverhältnissen in anderen Ligand-Ni(CDT)-Komplexen mit Donor-Akzeptor- $\sigma$ -Bindungen vergleichen.

**On the Lewis Acidity of Nickel(0), III<sup>1,2)</sup>****Alkali Metal Hydridotrialkylaluminate Complexes of Ni(CDT)**

Ni(CDT)\* reacts with hydridotrialkylaluminates of the alkali metals in ether/THF or ether/amine mixtures at temperatures below  $-50^{\circ}\text{C}$  to form the temperature-sensitive compounds  $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al-H-Ni(CDT)}]^-$  (1–7) ( $\text{M}_A = \text{Li, Na; R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$ ). An Al–H–Ni three-centre bond is present in these complexes. On the basis of NMR data, the strength of the hydridoaluminate-nickel bond and the charge on nickel, caused by the hydridoaluminate residue, are compared with the corresponding characteristics of other ligand-Ni(CDT) complexes in which donor-acceptor  $\sigma$ -bonds are present.

In den voranstehenden Veröffentlichungen zur Lewis-Acidität von Nickel(0) haben wir die Komplexbildung von Methylolithium<sup>1)</sup> und Methylenphosphoranen<sup>2)</sup> mit  $\pi$ -Akzeptor/Nickel(0)-Komplexfragmenten behandelt. In Verbindungen des Typs  $(\text{n-Donor})_n\text{-}(\text{LiR})\text{Ni}^0(\pi\text{-Ligand})_n$  und  $(\text{R}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}^0(\pi\text{-Ligand})_n$  ( $\pi\text{-Ligand} = \text{CDT, C}_2\text{H}_4, \text{CO}$ ) ist ein carbanionisches bzw. ylidisches C-Atom als starker  $\sigma$ -Donor an ein Nickelatom gebunden, dessen Akzeptorstärke durch die  $\pi$ -Liganden bestimmt wird. Anhand der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen konnte die folgende Abstufung der relativen Akzeptorstärke verschiedener Nickel(0)-Komplexfragmente belegt werden:

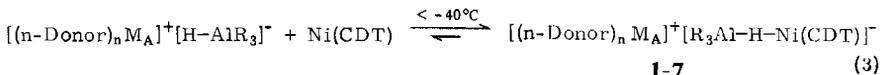
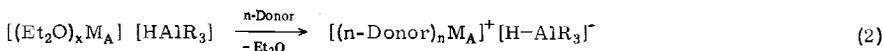
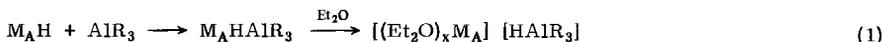


\*) Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien, COD = 1,5-Cyclooctadien,  $\text{M}_A^+$  = (solvatisiertes) Alkalimetall-Ion, PMDTA = *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin, TMEDA = *N,N,N',N''*-Tetramethylethylen-diamin.

Es soll nun die Komplexbildung des danach schwächsten Akzeptors Ni(CDT) mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten und -gallaten untersucht werden. Bereits seit längerem bekannt<sup>3)</sup> sind das Addukt von Ni(CDT) mit Diethylaluminiumhydrid, (CDT)Ni(HAlEt<sub>2</sub>), sowie dessen Etherat (CDT)Ni(HAlEt<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub>), die thermisch allerdings sehr labil sind. Über Verbindungen der anderen Nickel(0)-Komplexfragmente mit hydridischem Wasserstoff als  $\sigma$ -Donorliganden berichten wir in Fortsetzung dieser Publikationsreihe<sup>4a, b)</sup>.

## Ergebnisse

Ni(CDT)<sup>5)</sup> reagiert mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten  $M_A^+HAIR_3^-$  ( $M_A = Li, Na; R = Me, Et, iBu$ )<sup>6)</sup> in etherischer Lösung und Gegenwart stärkerer n-Donorliganden wie Tetrahydrofuran (THF), Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) bei  $-78$  bis  $-40^\circ C$  in 60–90proz. Ausbeute zu den Verbindungen **1–7**.

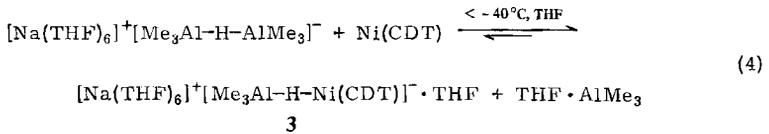


- |          |  |   |
|----------|--|---|
| <b>1</b> | [Na(TMEDA)(PMDTA)] <sup>+</sup>        | [Me <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>       |
| <b>2</b> | [Na(PMDTA) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | [Me <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>       |
| <b>3</b> | [Na(THF) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>   | [Me <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup> · THF |
| <b>4</b> | [Na(TMEDA)(PMDTA)] <sup>+</sup>        | [Et <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>       |
| <b>5</b> | [Na(PMDTA) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | [Et <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>       |
| <b>6</b> | [Na(THF) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>   | [Et <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>       |
| <b>7</b> | [Li(TMEDA) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | [(iBu) <sub>3</sub> Al-H-Ni(CDT)] <sup>-</sup>    |

Die Verbindungen **1–7** wurden durch Elementaranalysen und NMR-Spektren charakterisiert. Qualitative Versuche haben für Lithium als Gegenion ergeben, daß mit den angegebenen n-Donorliganden für alle R ebenfalls eine Komplexbildung nach Gl. (3) eintritt. Darüber hinaus konnten die Natrium-Komplexe [Na(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Me<sub>3</sub>Al-H-Ni(CDT)]<sup>-</sup> sowie [Na(n-Donor)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>[(iBu)<sub>3</sub>Al-H-Ni(CDT)]<sup>-</sup> (n-Donor = THF, PMDTA) infolge unvollständigen Umsatzes verunreinigt mit Ni(CDT) isoliert werden. Für TMEDA als n-Donorliganden und R = Et, iBu schieden sich hauptsächlich nicht umgesetztes Ni(CDT) und nur geringe Mengen Produkt ab.

Des weiteren gehen Alkalimetall- $\mu$ -hydridodialuminate  $M_A^+HAAl_2R_6^-$ <sup>6b, 7)</sup>, in denen der Hydridwasserstoff in einer Al-H-Al-Brückenbindung<sup>8)</sup> eingebunden ist, mit Ni(CDT) eine Komplexbildung ein, wie dies für  $M_A = Na, R = Me$  nachgewiesen wur-

de [Gl. (4)]. Dabei wird jedoch im Unterschied zur Reaktion nach Gl. (3) ebenfalls nur ein mit Ni(CDT) verunreinigtes Produkt abgeschieden.



Die Umsetzung von  $\text{NaHGaEt}_3$ <sup>9)</sup> mit Ni(CDT) analog zu Gl. (3) führte zu 4–6 entsprechenden Hydridogallat-Komplexen  $[\text{Na}(\text{n-Donor})_n]^+[\text{Et}_3\text{Ga-H-Ni}(\text{CDT})]^-$  (<sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_8]$ THF,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -3.43$  (s, Ga–H–Ni)). Da die Gallat-Komplexe in Vorversuchen ähnliche Eigenschaften wie die Aluminat-Komplexe zeigten, haben wir weitergehende Untersuchungen auf die Aluminat-Komplexe beschränkt. Zwischen Lithium- und Natrium-trialkylboraten und Ni(CDT) ist unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine Komplexbildung zu beobachten.

Für die Bildung eines Adduktes nach Gl. (3) ist entscheidend, daß die Alkalimetall-hydridoaluminat-, die in Ether als „peripher solvatisierte“ Kontaktionenpaare vorliegen [Gl. (1)], durch geeignete n-Donorliganden in solvatisierte Ionen aufgespalten werden [Gl. (2)]. Lithium-Ionen zeigen ein hohes Solvationsbestreben, wodurch sich für eine Reaktion nach Gl. (3) ausreichend basische Hydridoaluminat-Ionen ergeben. Für Natrium als Gegenion wurden mit TMEDA die kristallinen Sivat-Komplexe  $[(\text{TMEDA})_2\text{Na}]^+[\text{HAIR}_3]^-$ <sup>10)</sup> mit vierfach n-Donor-koordiniertem Natrium erhalten. Diese Komplexe, deren etherische Lösungen den elektrischen Strom nur schwach leiten ( $\Lambda < 0.1 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ ; 0.1 M,  $20^\circ\text{C}$ ) und die nur eine unvollständige Komplexbildung mit Ni(CDT) eingehen, liegen in Ether offenbar als vergleichsweise beständige Ionenpaare vor.

Bei Zusatz einer PMDTA/TMEDA-Mischung, von PMDTA oder THF zu den etherischen Aluminat-Lösungen werden die Vorkomplexe  $[\text{Na}(\text{PMDTA})(\text{TMEDA})]^+[\text{HAIR}_3]^-$ ,  $[\text{Na}(\text{PMDTA})_2]^+[\text{HAIR}_3]^-$  und  $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+[\text{HAIR}_3]^-$  mit penta- bzw. hexakoordiniertem Natrium erhalten. Diese Natrium-Verbindungen zeigen in etherischer Lösung eine mäßig gute Äquivalentleitfähigkeit ( $\Lambda = 0.1 - 1 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ ; 0.1 M,  $20^\circ\text{C}$ ) und bilden für alle R Komplexe mit Ni(CDT).

Die z. T. unvollständige Bildung der Alkalimetall-hydridotrialkylaluminat-Nickel(0)(CDT)-Komplexe und das Abscheiden von nicht umgesetztem Ni(CDT) liegt offenbar im Gleichgewichtscharakter des Systems gemäß Gl. (3) (und Gl. (4)) sowie in der im Vergleich zu den Produkten geringeren Löslichkeit von Ni(CDT) bei tiefen Temperaturen begründet. Nach NMR-spektroskopischen Befunden (s. u.) ist Gl. (3) ein temperaturabhängiges Gleichgewicht, das sich unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  fast vollständig auf der Seite der Produktkomplexe befindet, während die Verbindungen oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  zu einem merklichen Teil dissoziiert vorliegen. Da 1–7 sich aus den etherischen Reaktionslösungen erst unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  abscheiden und Ni(CDT) schon bei höherer Temperatur kristallisiert, wird beim (relativ) langsamen Abkühlen eines Ansatzes bevorzugt Ni(CDT) durch Kristallisation dem Gleichgewicht entzogen. Aus dem gleichen Grund führen Versuche, die einmal ausgeschiedenen Komplexverbindungen umzukristallisieren, stets auch zur Abscheidung von Ni(CDT). Einmal ausgefallenes Ni(CDT) setzt sich mit den Aluminat-Komplexen jedoch kaum noch um. Bei der experimentellen Durchführung der Reaktionen nach Gl. (3) und (4) ist deshalb so zu verfahren, daß man eine konzentrierte etherische Lösung von Ni(CDT) in eine Aluminat-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  derart einleitet, daß die Mischungstemperatur  $-50^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Ni(CDT) wird dabei sogleich als Komplex abgefangen, wobei sich seine rote Farbe deut-

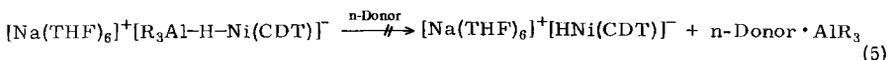
lich aufhellt. Aus den homogenen Lösungen fallen die gelben bis gelbbraunen Produkte **1–7** alsbald in reiner Form an.

Neben Ether ist THF als Lösungsmittel für Alkalimetall-hydridoaluminat-nickel(0)-(CDT)-Komplexe geeignet. Laut NMR-Spektren werden in Gegenwart von THF die am Alkalimetall gebundenen *n*-Donorliganden verdrängt, so daß **1–7** hier in Form solvatisierter  $M_A(\text{THF})_x^+$ -Kationen und  $R_3\text{Al}-\text{H}-\text{Ni}(\text{CDT})^-$ -Anionen vorliegen. Zudem lösen sich **1** und **4** bei Raumtemperatur auch in Pentan, wobei sie sich allerdings langsam zersetzen. Durch Toluol werden die Festsubstanzen bei  $-78^\circ\text{C}$  in die Ausgangskomponenten gespalten; dem liegt möglicherweise eine schwache Wechselwirkung von  $\text{Ni}(\text{CDT})$  mit dem Aromat zugrunde<sup>11</sup>.

Die isolierten Komplexe sind bei Raumtemperatur nicht oder nur kurzfristig stabil. Auch bei  $-78^\circ\text{C}$  tritt im Verlauf weniger Wochen zum Teil eine Zersetzung der Festsubstanzen ein, wobei sich die Produkte rot färben. In frisch hergestellten Präparaten konnten bei der Protolyse mit *n*-Butanol ca. 90% des hydridischen Wasserstoffs in Form molekularen Wasserstoffs aufgefangen und massenspektrometrisch bestimmt werden, während Produkte, die einige Wochen bei  $-78^\circ\text{C}$  aufbewahrt wurden, nur noch geringe Mengen Wasserstoff freigaben. Entsprechend verringerte sich der Anteil des in den Kondensaten der Protolysereaktionen nachweisbaren CDT. Oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  ( $R = \text{Me}, i\text{Bu}$ ) bzw.  $0^\circ\text{C}$  ( $R = \text{Et}$ ) reagieren die Verbindungen in THF unter Freisetzung von CDT zu roten Reaktionslösungen, ohne daß CDT hydriert wird oder sich Wasserstoff bildet. Aus diesen Lösungen konnten neue Komplexe bislang nicht isoliert werden; anscheinend vermögen die Hydridoaluminat-olefinfreies Nickel(0) in Lösung zu halten, das mit COD als  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ <sup>5</sup> aufgefangen werden kann.

Außer am Lösungsverhalten wird die geringe Stärke der H–Ni-Bindungen in den Hydridoaluminat-Ni(CDT)-Anionen an der sehr leichten Spaltung mit CO oder  $\text{PMe}_3$  durch Komplexierung des  $\text{Ni}(\text{CDT})$  deutlich. Bei Zusatz eines Äquivalents  $\text{PMe}_3$  zu etherischen Lösungen von **1–7** bei  $-78^\circ\text{C}$  nehmen diese sogleich die rein gelbe Farbe von  $\text{Me}_3\text{PNi}(\text{CDT})_2$  an. Mit CO erfolgt bei  $-78^\circ\text{C}$  rasche Bildung von  $(\text{CDT})\text{NiCO}$ <sup>5,12</sup>, welches NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Eine weitere Aufnahme von 1.5 CO/Ni tritt erst oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$  ein; bei dieser Temperatur ist eine Folgereaktion von  $(\text{CDT})\text{NiCO}$  mit CO zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  möglich<sup>5,12</sup>. In Betracht zu ziehen wäre ferner eine Reaktion der Hydridoaluminat mit CO, wie diese für  $\text{LiAlH}_4$  aufgefunden wurde<sup>13</sup>.

Es gelang nicht, das in **1–7** gebundene CDT mit Ethen, Norbornen oder COD zu verdrängen und die Verbindungen in andere Hydridoaluminat-Nickel(0)(Alken)-Komplexe zu überführen. Bemerkenswert erscheint schließlich, daß die Verbindungen bei Einwirkung starker *n*-Donorliganden (u. a. 1-Azabicyclo[2.2.2]octan) keiner Ablösung von Trialkylaluminium unterliegen [Gl. (5)], so daß der H–Al-Bindungsanteil offenbar relativ stark ist.



### <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Es wurden 270- bzw. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR- und 25.2-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Lösungen von **1–7** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Signallagen der CDT-

Protonen und des Hydridwasserstoffs in den Tieftemperaturspektren sind Abb. 1 zu entnehmen. In Tab. 1 sind die Signallagen der Aluminium-Methyl- bzw.  $\alpha$ -Methylen-Protonen zusammen mit Vergleichsdaten aufgeführt. Die Signale der CDT-Kohlenstoffatome von **7** sowie einiger Vergleichssubstanzen bei tiefer Temperatur sind in Abb. 2 schematisch wiedergegeben.

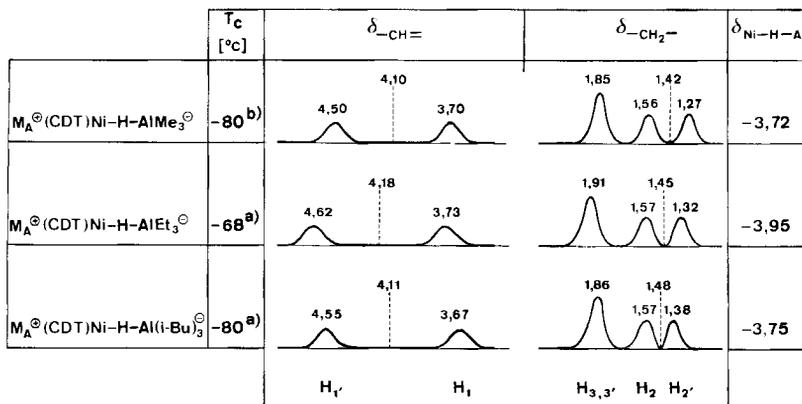


Abb. 1. Schematische Darstellung der Signale der CDT-Protonen in den 270- (a) und 400- (b) MHz- $^1H$ -NMR-Spektren von **1**–**7** bei  $-90^\circ C$ . Lösungsmittel  $[D_8]THF$  bzw.  $[D_8]THF/[D_{10}]Ether$  (1 : 1), TMS interner Standard; Zuordnung siehe Lit.<sup>1)</sup>

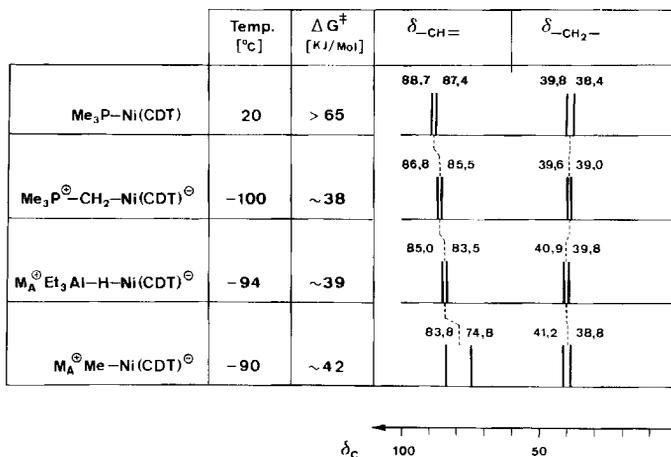


Abb. 2. Schematische Darstellung der Signale der CDT-C-Atome in den 25,2-MHz- $^{13}C$ -NMR-Spektren von **4**–**6** sowie einiger Vergleichssubstanzen. Meßtemperatur wie angegeben. Lösungsmittel  $[D_8]THF$ ; TMS interner Standard;  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Dissoziation

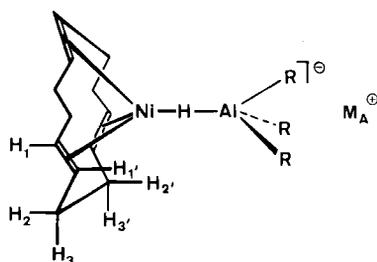
Bei  $-100^\circ C$  stehen die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren mit einer tetraedrischen Koordination des Nickelatoms in Einklang, bei der die drei Doppelbindungen von CDT die basalen und der Hydridwasserstoff der Aluminat-Gruppe die apicale Position einnehmen. Die Abschirmung der vinylicischen CDT-Protonen (Abb. 1) ist deutlich geringer als im Methylolithium<sup>1)</sup> und im Trimethylmethylenphosphoran-Komplex<sup>2)</sup> von  $Ni(CDT)$  und liegt im Bereich der für  $(CDT)Ni$ -

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der an Aluminium gebundenen Methyl- bzw. Methylen-Gruppen. Lösungsmittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bzw.  $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_{10}]\text{Ether}$  (1:1), TMS interner Standard

	R = Me (s)	Et (q)	<i>i</i> Bu (d)
$\text{R}_3\text{Al}-\text{H}-\text{M}_\text{A}^+$ <sup>a)</sup>	-1.17	-0.44	-0.22
$\text{R}_3\text{Al}-\text{H}-\text{Ni}(\text{CDT})-\text{M}_\text{A}^+$ <sup>b)</sup>	-1.03	-0.31	-0.12
$\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{THF}$ <sup>a)</sup>	-0.95	-0.22	-0.06

Meßtemperaturen <sup>a)</sup> 38 °C. <sup>b)</sup> -90 °C.

Phosphan-Komplexe beobachteten Werte. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Doppelbindungen (Abb. 2) sind dagegen sowohl im Vergleich zu  $(\text{CDT})\text{Ni}$ -Phosphan-Komplexen<sup>14)</sup> als auch zu  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CDT})^2$  zu höherem Feld verschoben. Der bei  $\delta = -3.7$  bis  $-3.9$  auftretende hydridische Wasserstoff zeigt die bei Bindung an ein Nickelatom zu erwartende hohe Abschirmung. Die Bindung der Hydridoaluminat-Gruppe an das Nickelatom führt zu einer Verringerung der Abschirmung der zum Aluminium  $\alpha$ -ständigen Methyl- und Methylen-Protonen (Tab. 1) in Annäherung an die für die solvatisierten Alkylaluminium-Verbindungen gefundenen Lagen.



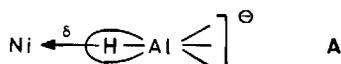
Die mit steigender Temperatur auftretenden, zunächst reversiblen Änderungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind mit dem Vorliegen eines temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewichts vereinbar<sup>1)</sup>, bei dem die Verbindungen unter Spaltung der Ni-H-Bindungen in die Ausgangskomponenten übergehen [Gl. (3)]. Im 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **3** koaleszieren bei  $T_c \approx -58^\circ\text{C}$  die Signale der axialen allylischen Protonen  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2'$ , und bei  $T_c \approx -50^\circ\text{C}$  die Signale der Protonen  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_1'$ , an den Doppelbindungen. Mit weiter steigender Temperatur verschieben sich die Koaleszenzsignale in Richtung der für unkomplexiertes  $\text{Ni}(\text{CDT})$  zu beobachtenden Signallagen. Das bei  $-80^\circ\text{C}$  bei  $\delta = -3.72$  auftretende Hydridsignal von **3** wandert mit steigender Temperatur unter starker Verbreiterung zu tieferem Feld und kann oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  nicht mehr lokalisiert werden. Oberhalb von  $-30^\circ\text{C}$  zersetzen sich die Probelösungen von **1-7** allmählich unter Freisetzung von CDT. Für  $\text{R} = \text{Et}$  (**4-6**) liegen thermisch relativ stabile Derivate vor, und die Restsignale erreichen bei  $10^\circ\text{C}$  annähernd die für  $\text{Ni}(\text{CDT})$  und  $\text{NaHAlEt}_3$  bekannten Signallagen, so daß diese Verbindungen bei  $10^\circ\text{C}$  offenbar nahezu vollständig dissoziiert vorliegen. Für **1-7** ist aus den Koaleszenztemperaturen und den Frequenzabständen die freie Aktivierungsenthalpie des Dissoziationsprozesses<sup>1)</sup> mit  $\Delta G^\ddagger \approx 36-39 \text{ kJ/mol}$  abgeschätzt worden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der für die Methylithium-<sup>1)</sup> und Trimethylmethylenphosphoran-Komplexe<sup>2)</sup> von  $\text{Ni}(\text{CDT})$  gefundenen Werte und ist gegenüber den für Phosphan- $\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komplexe<sup>14)</sup> bestimmten Werten deutlich geringer (Abb. 2). Hierin kommt zum Ausdruck, daß eine Rückbindung vom Nickel zum Donorliganden zur Stabilisierung der Ligand-Nickel-Bindung wesentlich beiträgt.

## Diskussion

Der in solvatisierten Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten und -gallaten vorliegende hydridische Wasserstoff kann ähnlich dem carbanionischen Kohlenstoff solvatisierter Alkylolithium-Verbindungen und des Trimethylmetylenphosphorans mit Ni(CDT) in Bindungsbeziehung treten. Beiden Donoratomen (H und C) ist eine hohe Basizität, die leichte Polarisierbarkeit eines Elektronenpaares und die Abwesenheit von Akzeptororbitalen gemeinsam, die eine Rückbindung vom Metallatom zum Donorliganden erlauben würden. Während Carbanionen eine Bindung zu Nickel(0) über ein „freies“ Elektronenpaar aufbauen, wird die Bindung zwischen dem Aluminat-Wasserstoff und Nickel(0) über eine Elektronenmangelbindung vermittelt.

Verbindungen mit Wasserstoff-überbrückten Übergangsmetall- und Aluminiumatomen sind bisher nur vereinzelt detailliert untersucht worden. Beispielsweise führt die Reduktion von  $(dmpe)_2TaCl_2$  mit  $NaH_2Al(OR)_2$  ( $R = C_2H_4OCH_3$ ;  $dmpe = Me_2PC_2H_4PMe_2$ ) zu dem laut Röntgenstrukturanalyse dimeren  $\{(dmpe)_2Ta(\mu-H)_2Al(OR)_2\}_2^{15}$ , dessen Grundkörper formal das Addukt eines Dialkoxaluminiumhydrids an ein  $Ta^I$ -hydrid darstellt. Von dem in nicht solvatisierenden Lösungsmitteln sich bildenden Anlagerungskomplex von  $Cp_3ZrH$  an  $AlEt_3$ ,  $Cp_3Zr-H-AlEt_3^{16}$ , ist ebenfalls die Kristallstruktur bekannt. In Lösung liegt der Komplex nach NMR-spektroskopischen Befunden zum Teil dissoziiert vor und wird durch den Zusatz eines starken  $n$ -Donorliganden wie THF irreversibel gespalten. Einleitend wurden bereits  $(CDT)Ni(HAlEt_2)$  und  $(CDT)Ni(HAlEt_2 \cdot OEt_2)^3$  erwähnt, die sich bei  $-60^\circ C$  zersetzen.

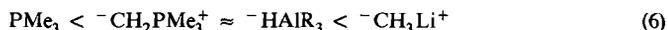
Die Bildung der Ni-H-Al-Mehrzentrenbindungen ist auf der Grundlage des Donor-Akzeptor-Bindungsmodells zu erklären, nach dem hydridischer Wasserstoff gegenüber einem Koordinationszentrum als  $\sigma$ -Donorligand auftritt<sup>17</sup>. In den Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten liegt aufgrund des  $\sigma$ -Charakters der Aluminiumkomponente ein „anionisch gelockerter“ Hydridwasserstoff vor; ein derartig an ein Hauptgruppenmetall gebundener Hydridwasserstoff ist ausreichend basisch, um eine  $\sigma$ -Donor-Bindung zu der relativ schwachen Lewis-Säure Ni(CDT) auszubilden. Formal ist in den Hydridoaluminat-Ni(CDT)-Anionen ein Hydrid-Ion zwischen Ni(CDT) und  $AlR_3$  als zwei für sich neutrale und stabile Lewis-Säuren gebunden, wobei beide Lewis-Säuren um eine Koordination des Hydrid-Ions zur Auffüllung ihrer Edelgasschalen konkurrieren. Obwohl die H-Al-Bindung durch die Wechselwirkung des Hydridwasserstoffs mit Nickel(0) geschwächt werden dürfte, zeigen sowohl die leicht eintretende Dissoziation der Ni-H-Bindung in Lösung bzw. Komplexierung des Nickels (CO,  $PMe_3$ ) als auch die Beständigkeit der H-Al-Bindung gegenüber einer Ablösung von Trialkylaluminium durch Solvation, daß in einer solchen Ni-H-Al-Mehrzentrenbindung der Wasserstoff am Nickel deutlich schwächer gebunden ist als am Aluminium. Die hier vorliegende Ni-H-Al-Mehrzentrenbindung ist daher eher im Sinne eines Bindungselements A zu beschreiben als im Sinne eines Hydrido(CDT)niccolat(0)-Anions, das durch ein Trialkylaluminium stabilisiert wird.



Der sich aus der Donor-Akzeptor-Bindung ergebende Ladungsfluß vom Aluminium zum Nickel ist an der Lage der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Signale von CDT und Trialkylalumi-

nium in den Tieftemperaturspektren zu erkennen. Die Protonen der am Aluminium gebundenen Methyl- bzw. Methylen-Gruppen sind bei Komplexierung der Hydridotrialkylaluminat-Anionen aus Nickel(0) zu tieferem Feld in Richtung der Signallagen von solvatisiertem Trialkylaluminium hin verschoben (Tab. 1). Die CDT-Doppelbindungsprotonen und -C-Atome sind gegenüber unkomplexiertem Ni(CDT)<sup>1</sup> stärker abgeschirmt, wobei die Doppelbindungsprotonen in ihren Mittelwerten die für (CDT)Ni(PMe<sub>3</sub>)<sup>1</sup> gefundenen Signallagen erreichen, während die Doppelbindungs-C-Atome sogar bei höherem Feld als (Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)Ni(CDT)<sup>2</sup> Resonanz zeigen (Abb. 2). Zudem konnte für Hydridoaluminat-Komplexe und den Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>-Komplex von Ni(CDT) ein ähnlich großer Wert für die freie Aktivierungsenthalpie des Dissoziationsprozesses bestimmt werden, woraus sich vergleichbare Ligand-Ni(CDT)-σ-Bindungsstärken ableiten lassen<sup>1</sup>.

Auf der Grundlage der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten können die Hydridotrialkylaluminat-Anionen hinsichtlich ihrer gegenüber Ni(CDT) zum Ausdruck kommenden Donorstärke relativ zu anderen Donorliganden<sup>1,2</sup> wie folgt eingeordnet werden:



Wir danken Fräulein E.-M. Roggentin für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche sowie Herrn Dr. R. Benn und Herrn Dr. R. Mynott für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Vorgetrocknete Lösungsmittel und Amine wurden über NaAlEt<sub>4</sub> aufbewahrt und vor Gebrauch umkondensiert. Ni(CDT)<sup>5</sup> und Alkalimetall-hydridoaluminat<sup>6</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Ni(CDT) enthielt ca. 5% kokristallisiertes CDT. Um NaHAlMe<sub>3</sub> in möglichst reiner Form einsetzen zu können, ist es zweckmäßig, dieses als [Na(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[HAlMe<sub>3</sub>]<sup>-</sup> aus Ether umzukristallisieren<sup>4a</sup>). – 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR: Bruker 400 WH; 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR: Bruker 270 WH; 25.2-MHz-<sup>13</sup>C-NMR: Varian XL 100 FT.

(*N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)natrium-(*all-trans-1,5,9-cyclododecatrien*)-μ-hydrido-(trimethylaluminium)niccolat (**1**): Die beim Versetzen von 1.64 g (5.0 mmol) [Na(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[HAlMe<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit 40 ml Ether und 5 ml PMDTA sich ergebende Lösung des [Na(PMDTA)(TMEDA)]<sup>+</sup>[HAlMe<sub>3</sub>]<sup>-</sup> wird auf –78 °C gekühlt. Unter Rühren gibt man eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 10 ml Ether zu, wobei sofort der gelbe, feinkristalline Niederschlag von **1** anfällt. Man läßt noch einige h bei –78 °C stehen, versetzt mit dem gleichen Volumen kalten Pentan und hält über Nacht bei –78 °C. Danach wird der Niederschlag über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether/Pentan (1:1) gewaschen und bei –40 °C im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2.18 g (72%). – **1** ist zitronengelb, feinkristallin, bei Raumtemp. kurzfristig handhabbar und in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Isooctan und Pentan bei 20 °C mäßig löslich. In Lösung zersetzt sich **1** allmählich. Es ist auch aus **2** zugänglich, indem man eine etherische Suspension von **2** mit 10 ml TMEDA bei –70 °C wenige min digeriert und dann wie oben angegeben aufarbeitet.

C<sub>30</sub>H<sub>67</sub>AlN<sub>5</sub>NaNi (606.6) Ber. Al 4.45 Na 3.79 Ni 9.68 Gef. Al 4.3 Na 3.8 Ni 9.2

Bis(*N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin)natrium-(*all-trans-1,5,9-cyclododecatrien*)-μ-hydrido-(trimethylaluminium)niccolat (**2**): 500 mg (ca. 5.0 mmol) möglichst reines NaHAlMe<sub>3</sub>

(ca. 96proz.) werden in 40 ml Ether und 10 ml PMDTA gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt. In diese Lösung, die durch Argon-Gegendruck aus dem unten angeschlossenen Kolben am Durchlaufen gehindert wird, läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 10 ml Ether einlaufen, wobei die Innentemp.  $-50^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen soll. Die sich ergebende hellrote Lösung wird schnell abfiltriert, die Fritte mit wenig kaltem Ether nachgespült und die Lösung zur Kristallisation bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach kurzer Zeit bildet sich der feine, gelborangefarbene Niederschlag von 2. Man verwahrt einige h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , versetzt mit dem gleichen Volumen Pentan und läßt über Nacht stehen. Der Niederschlag wird über eine D4-Kühlmantelfritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Ether/Pentan (1:1) gewaschen und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  1 h im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.85 g (56%). – 2 ist feinkristallin, in der Durchsicht rein gelb (Mikroskop) und in festem Zustand bei Raumtemp. kurze Zeit stabil. In Ether ist 2 auch in der Kälte sehr gut löslich.

$\text{C}_{33}\text{H}_{76}\text{AlN}_6\text{NaNi}$  (663.7) Ber. Al 4.07 Na 3.46 Ni 8.85 Gef. Al 4.1 Na 3.5 Ni 8.4

*Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-(all-trans-1,5,9-cyclododecatrien)- $\mu$ -hydrido-(trimethylaluminium)niccolat-Tetrahydrofuran* (3): Zur Lösung von 1.64 g (5.0 mmol) möglichst reinem  $[\text{Na}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{AlMe}_3]^-$  in ca. 20 ml THF gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , bevor  $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+[\text{AlMe}_3]^-$  auskristallisiert, portionsweise unter Rühren eine auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 10 ml Ether, wobei zunächst eine gelbe, bei weiterer Zugabe rotstichige Lösung entsteht. Die Innentemp. darf  $-50^{\circ}\text{C}$  nicht überschreiten. Die so erhaltene, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung wird rasch durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Bestandteilen befreit und das hellrote Filtrat zur Kristallisation bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Die sich abscheidenden großen, gelben Kristalle werden nach 1 d durch Abhebern mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.7 g (66%). – 3 verwittert i. Vak. oberhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  unter Abgabe von einem Äquivalent THF zu gelbroten, schieferartig amorphen Plättchen. Letztere werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  klebrig und zerlaufen bei noch höherer Temp. zu einem schwarzen Öl. 3 kann nur sicher gehandhabt werden, wenn alle Apparateile gekühlt sind. Es kann durch Lösen in THF bei  $-50^{\circ}\text{C}$  und Versetzen mit dem doppelten Volumen Ether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert werden.

$\text{C}_{43}\text{H}_{84}\text{AlNaNiO}_7$  (821.8) Ber. Al 3.28 Na 2.80 Ni 7.14 Gef. Al 3.2 Na 2.8 Ni 6.7

*Bestimmung des CDT- und THF-Gehaltes in 3*: 1.566 g (1.91 mmol) 3 wurden mit 10 ml *n*-Butanol in der Kälte protolysiert und alle flüchtigen Komponenten abdestilliert. Im Kondensat wurden 13.1 mmol THF (98%) und 1.68 mmol CDT (88%) gaschromatographisch nachgewiesen.

*(N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamin)(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)natrium-(all-trans-1,5,9-cyclododecatrien)- $\mu$ -hydrido-(triethylaluminium)niccolat* (4): Zu einer auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.38 g (10.0 mmol)  $\text{NaAlEt}_3$  in 40 ml Ether wird unter Rühren eine Lösung von 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether gegeben. Die noch klare Lösung wird mit einer Mischung von je 5 ml PMDTA und TMEDA versetzt, wobei sofort gelbe Kristalle ausfallen. Es wird einige h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt und der Niederschlag über eine D3-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. bei  $-20^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 3.96 g (61%).

$\text{C}_{33}\text{H}_{73}\text{AlN}_5\text{NaNi}$  (648.7) Ber. Al 4.16 Na 3.54 Ni 9.05 Gef. Al 4.1 Na 3.5 Ni 9.2

*Bis(N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamin)natrium-(all-trans-1,5,9-cyclododecatrien)- $\mu$ -hydrido-(triethylaluminium)niccolat* (5): Eine Lösung von 1.38 g (10.0 mmol)  $\text{NaAlEt}_3$  in 40 ml Ether und 10 ml PMDTA, die bei  $-50^{\circ}\text{C}$  auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt wurde, wird mit 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether versetzt. Aus der gelbroten filtrierten Lösung fallen feine, gelbe Kristalle aus. Es wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt und dann über ei-

ne D3-Kühlmantelfritte abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit kaltem Pentan wird die Substanz bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 6.35 g (90%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{AlN}_6\text{NaNi}$  (705.8) Ber. Al 3.82 Na 3.26 Ni 8.32 Gef. Al 3.8 Na 3.0 Ni 8.1

*Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-(all-trans-1,5,9-cyclododecatrien)- $\mu$ -hydrido-(triethylaluminium)nicolat* (6): 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und 1.38 g (10.0 mmol)  $\text{NaHAIEt}_3$  in insgesamt 40 ml Ether werden auf einer D4-Kühlmantelfritte bei  $-60^{\circ}\text{C}$  vermischt. Zugabe von 5 ml THF führt zur Gelbfärbung der zunächst roten Lösung. Nach Abtrennen schwerlöslicher Bestandteile kristallisieren aus dem Filtrat bei  $-60^{\circ}\text{C}$  große gelbbraune, stäbchenförmige Kristalle, die nach Abhebern der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  im Hochvak. 1 h getrocknet werden. Dabei läßt sich eine Rotfärbung der die Glaswand berührenden Kristalle nicht vermeiden. Ausb. 5.26 g (66%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{AlNaNiO}_6$  (791.8) Ber. Al 3.41 Na 2.90 Ni 7.41 Gef. Al 3.5 Na 2.9 Ni 7.4

*Bis(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)lithium-(all-trans-1,5,9-cyclododecatrien)- $\mu$ -hydrido-(triisobutylaluminium)nicolat* (7): Zu einer Lösung von 2.06 g (10.0 mmol)  $\text{LiHA}(\text{iBu})_3$  in 40 ml Ether und 10 ml TMEDA, die bei  $-60^{\circ}\text{C}$  auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt wurde, wird eine Lösung von 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether gegeben. Die hellrote Reaktionslösung wird sofort abfiltriert und die Fritte mit wenig Ether nachgespült. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fallen nach kurzer Zeit gelbe Kristalle aus, die man nach Vervollständigung der Kristallisation mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 5.74 g (87%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{AlLiN}_4\text{Ni}$  (659.7) Ber. Al 4.09 Li 1.05 Ni 8.90 Gef. Al 4.1 Li 1.05 Ni 8.6

- 1) I. Mitteil.: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, Chem. Ber. **118**, 275 (1985).
- 2) II. Mitteil.: K. R. Pörschke, G. Wilke und R. Mynott, Chem. Ber. **118**, 298 (1985), vorstehend.
- 3) K. Fischer, Dissertation, Univ. Bochum 1973; K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 1002 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 943 (1973).
- 4) 4a) IV. Mitteil.: W. Kleimann, K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber. **118**, 323 (1985), nachstehend. — 4b) V. Mitteil.: K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus und C. Krüger, Angew. Chem. **95**, 1032 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 991 (1983).
- 5) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- 6) 6a) H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/4, S. 112ff., Thieme, Stuttgart 1970. — 6b) K. Ziegler, H. Lehmkuhl und E. Lindner, Chem. Ber. **92**, 2320 (1959). — 6c) L. I. Zakharkin und V. V. Gavrilenko, Zh. Obshch. Khim. **32**, 689 (1962); J. Gen. USSR **32**, 688 (1962). — 6d) P. Kobetz, W. E. Becker, R. C. Pinkerton und J. B. Honeycutt jr., Inorg. Chem. **2**, 859 (1963).
- 7) K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl und K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. **629**, 33 (1960).
- 8) J. L. Atwood, D. C. Hrnčir, R. D. Rogers und J. A. K. Howard, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6787 (1981).
- 9) V. V. Gavrilenko, V. S. Kolesov, L. A. Chekulavaeva, V. A. Antonovich und L. I. Zakharkin, Izv. SSSR, Ser. Khim. **1977**, 1227; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **1977**, 1127 [Chem. Abstr. **87**, 184586w (1977)].
- 10) Die Röntgenstrukturanalyse für R = Me scheiterte an einer Verzwilligung der Kristalle.
- 11) Für Aromatenkomplexe des Nickels siehe P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Bd. 1, S. 489ff., Academic Press, New York 1974.
- 12) K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber. **117**, 56 (1984).
- 13) J. F. Martin, A. J. Neale und H. S. Turner, J. Chem. Soc. **1956**, 4428.
- 14) 14a) E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott und G. Wilke, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1712 (1976). — 14b) P. W. Jolly und R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. **19**, 257 (1981).
- 15) T. J. McNeese, S. S. Wreford und B. M. Foxman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 499.
- 16) J. Kopf, H.-J. Vollmer und W. Kaminsky, Cryst. Struct. Commun. **9**, 985 (1980).
- 17) L. M. Venanzi, Coord. Chem. Rev. **43**, 251 (1982).

[304/83]