

Chem. Ber. 118, 323 – 331 (1985)

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), IV<sup>1)</sup>**Zur Reaktion von Tris(ethen)nickel(0) mit Alkalimetallhydridotrialkylaluminaten, -gallaten und -boraten bei –78 °C\***

Wolfgang Kleimann, 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

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  reagiert mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten bzw. -gallaten in Ether/THF oder Ether/Amin-Mischungen als Lösungsmittel unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  zu den thermisch labilen Verbindungen  $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al/Ga-H-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$  (1–7, 9, 10) ( $\text{M}_A = \text{Li, Na; R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$ ). Bei der Umsetzung dieser 16e-Komplexe mit drei Äquivalenten CO werden die Al–H- bzw. Ga–H-Bindungen so weit geschwächt, daß sich das Trialkylmetall vom Hydridwasserstoff ablöst und  $[\text{Na}(\text{THF})_4]^+[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$  (13) bildet. Dieses geht bei  $-50^\circ\text{C}$  mit TMEDA in den Zweikern-Komplex  $[\text{Na}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{HNi}_2(\text{CO})_6]^-$  (14) über. Die thermische Zersetzung des Einkern-Komplexes 13 in Lösung führt zu  $[\text{Na}(\text{THF})_4]_2^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (15). – Anhand <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischer Daten lassen sich das Hydridoaluminat-Anion bzw. der Hydridwasserstoff in Nickel(0)-Komplexen bezüglich der  $\sigma$ -Donorstärke mit anderen  $\sigma$ -Donorliganden vergleichen. Die Ablösung von Trialkylaluminium bzw. -gallium ist darauf zurückzuführen, daß die Akzeptorstärke der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Gruppe größer ist als die des  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Restes.

**On the Lewis Acidity of Nickel(0), IV<sup>1)</sup>****On the Reaction of Tris(ethene)nickel(0) with Alkali Metal Hydridotrialkylaluminates, -gallates, and -borates at  $-78^\circ\text{C}$** 

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  reacts with alkali metal hydridoaluminates and -gallates in ether/THF or ether/amine mixtures as solvents at temperatures below  $-70^\circ\text{C}$  to produce the temperature-sensitive compounds  $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al/Ga-H-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$  (1–7) ( $\text{M}_A = \text{Li, Na; R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$ ). When ethene in these 16-electron complexes is replaced by CO to form an 18-electron complex, the Al–H and Ga–H bonds become so weak that trialkylaluminium and trialkylgallium are liberated. The reaction product is  $[\text{Na}(\text{THF})_4]^+[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$  (13), which reacts with TMEDA at  $-50^\circ\text{C}$  to form the binuclear complex  $[\text{Na}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{HNi}_2(\text{CO})_6]^-$  (14). The mononuclear complex 13 decomposes in solution on warming to produce  $[\text{Na}(\text{THF})_4]_2^+[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (15). – The  $\sigma$ -donor strength of the hydridoaluminat anion and the hydride ion in nickel(0) complexes can be compared with that of other  $\sigma$ -donors by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Trialkylaluminium or -gallium are liberated since the acceptor strength of  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  is greater than that of  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ .

Im voranstehenden Beitrag<sup>1)</sup> zur Lewis-Acidität von Nickel(0) haben wir über die Komplexbildung von  $\text{Ni}(\text{CDT})^{2)}$  mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten  $\text{M}_A^+$ -

\* Teil der Dissertation von W. Kleimann, Univ. Bochum 1983.

HAIR<sub>3</sub><sup>-</sup> (M<sub>A</sub> = Li, Na; R = Me, Et, *i*Bu) berichtet. In Gegenwart starker *n*-Donorliganden wie Tetrahydrofuran (THF), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) bilden sich in einer Gleichgewichtsreaktion unterhalb -50°C die thermolabilen Verbindungen [M<sub>A</sub>(*n*-Donor)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>[R<sub>3</sub>Al-H-Ni(CDT)]<sup>-</sup>. Deren chemische und spektroskopische Eigenschaften lassen auf das Vorliegen von Al-H-Ni-Mehrzentrenbindungen mit vergleichsweise starken Al-H- und schwachen H-Ni-Bindungsanteilen schließen. Nach Vorversuchen können für Alkalimetall-hydridotrialkylgallate ähnliche Komplexeigenschaften wie für Hydridoaluminat angenommen werden, während Hydridoborate keine Verbindung mit Ni(CDT) eingehen.

Die Bildung der Al-H-Ni-Mehrzentrenbindung ist nach dem Donor-Akzeptor-Bindungsmodell<sup>3)</sup> so zu erklären, daß der von den Hydridoaluminat-Anionen bereitgestellte hydridische Wasserstoff als  $\sigma$ -Donorligand gegenüber Nickel(0) auftritt. Für die Stärke des Ni-H-Bindungsanteils wären demnach die Donorstärke des Hydridwasserstoffs und die Akzeptorstärke von Nickel(0) maßgebend. Die Hydridoaluminat-Anionen können bezüglich ihrer Donorstärke, die sie gegenüber Nickel(0) zeigen, relativ zu anderen  $\sigma$ -Donorliganden<sup>4,5)</sup> gemäß Gl. (1) eingeordnet<sup>1,5)</sup> werden:



Die Akzeptorstärke von Nickel(0) ist von der Koordination durch die  $\pi$ -Liganden abhängig. Die Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- und Ni(CO)<sub>3</sub>-Gruppen sind stärkere Akzeptoren als Ni(CDT)<sup>4,5)</sup>, und ihre Komplexbildung mit Hydridoaluminaten sollte zu Verbindungen mit stärkeren Ni-H- und schwächeren H-Al-Bindungsanteilen führen.

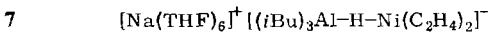
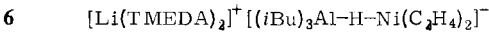
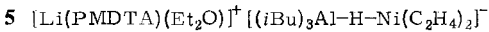
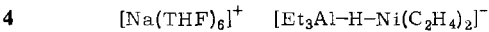
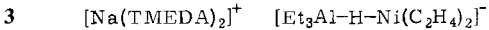
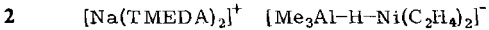
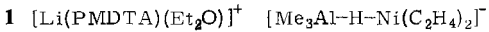
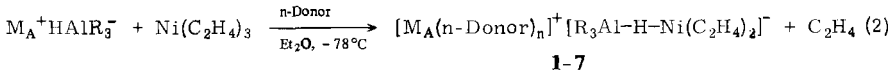
Wir berichten nun über Komplexe, die wir durch die Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0)<sup>6)</sup> mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten bzw. -gallaten bei tiefen Temperaturen erhalten haben, und über das aus ihnen zugängliche Natrium-tricarbonylhydridonickolat(0).

### Alkalimetall-hydridotrialkylaluminat- und -gallat-bis(ethen)nickel(0)-Komplexe

Tris(ethen)nickel(0)<sup>6)</sup> reagiert mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten M<sub>A</sub><sup>+</sup>HAIR<sub>3</sub><sup>-</sup> (M<sub>A</sub> = Li, Na; R = Me, Et, *i*Bu)<sup>7)</sup> in etherischer Lösung in Gegenwart stärkerer *n*-Donorliganden wie THF, TMEDA oder PMDTA unterhalb -70°C in 60–75proz. Ausbeute zu den Verbindungen 1–7.

Bereits ohne Zusatz eines stärkeren *n*-Donorliganden führt die Umsetzung der Aluminat mit der äquimolaren Menge einer gelben, etherischen Lösung von Tris(ethen)nickel(0) bei -78°C zu rotbraunen Reaktionslösungen. Daraus kristallisiert Tris(ethen)nickel(0) nicht mehr aus. Vermutlich bilden sich in Ether bei tiefer Temperatur sehr gut lösliche Zwischenverbindungen, die thermisch offenbar wenig stabil sind. Aus diesen Lösungen kristallisieren 1–7 bei Zugabe von TMEDA sofort, im Falle von PMDTA oder THF im Verlauf von etwa zwei Stunden.

Die Produkte sind äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und zersetzen sich als Festsubstanzen schon wenig oberhalb von -70°C unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung (Nickelausscheidung). Bei -78°C sind sie in THF gut löslich, wobei die *n*-Donorliganden gemäß den NMR-Spektren freigesetzt werden; sie sind weniger löslich in Ether und unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In kaltem Toluol zersetzen sie sich rasch unter Bildung dunkler Öle.

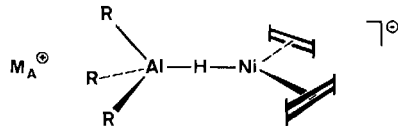


PMDTA = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>

TMEDA = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>

Bei der Hydrolyse der Komplexe mit *n*-Butanol werden Ethen, Ethan und Wasserstoff freigesetzt sowie die für die Alkylaluminium-Gruppen erwarteten Alkane. Ein Teil des gebundenen Ethens wird in Gegenwart des gleichzeitig anfallenden metallischen Nickels vom Wasserstoff katalytisch hydriert. Die Gesamtmenge an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen wie auch die Mengen des freigesetzten und des vom Ethen bei der Hydrierung zum Ethan verbrauchten Wasserstoffs entsprechen den berechneten Werten. Ohne Veränderung wird das in 1-7 gebundene Ethen bei der Umsetzung der Komplexe mit Cyclooctatetraen (COT) als einziges gasförmiges Reaktionsprodukt quantitativ erhalten.

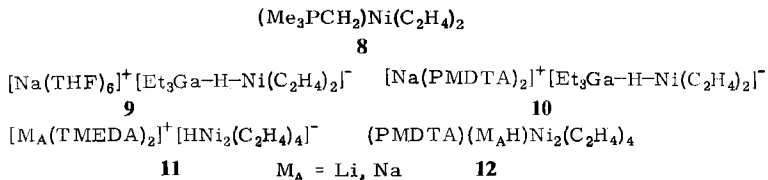
Für den Molekülaufbau von 1-7 ist anzunehmen, daß das Alkalimetall-Ion von den *n*-Donorliganden koordiniert und die Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe von dem Hydridotrialkylaluminat-Anion über den Hydridwasserstoff als  $\sigma$ -Donorliganden im Sinne eines  $\pi$ -Komplexes koordiniert werden. Dabei dürfte eine ähnliche Mehrzentrenbindung Al-H-Ni vorliegen, wie sie zuvor schon in den analogen CDT-Komplexen angetroffen wurde.



Im Unterschied zu den CDT-Komplexen läßt das Reaktionsverhalten der Ethen-Komplexe gegenüber PMe<sub>3</sub> und CO jedoch auf eine beträchtliche Stabilität der Ni-H-Bindung schließen. Gegenüber PMe<sub>3</sub> sind die Komplexe gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei -78°C beständig. PMe<sub>3</sub> vermag demnach zumindest bei tiefer Temperatur weder Ethen noch den Hydridwasserstoff vom Nickelatom zu verdrängen. Bei der Umsetzung mit CO bei -78°C wird unter Erhaltung der Ni-H-Bindung Ethen freigesetzt und ein Tricarbonylhydridonickolat(0)-Komplex gebildet (s. u.). Formal könnten die Ethen-Komplexe demnach auch als durch Trialkylaluminium stabilisierte Bis(ethen)hydrido-

niccolat(0)-Komplexe aufgefaßt werden. Andererseits unterbleibt bei den Ethen-Komplexen wie bei den CDT-Komplexen die Freisetzung der Trialkylaluminium-Komponente durch Solvat-Bildung, so daß die Al-H-Ni-Bindung auch hinsichtlich des Al-H- und H-Ni-Bindungsanteils relativ stark ist. Aufgrund dieser Befunde sind für die Al-H- und H-Ni-Bindungsanteile der Al-H-Ni-Mehrzentrenbindungen der Ethen-Komplexe vergleichsweise „ausgewogene“ Bindungsstärken bzw. Ladungsverteilungen anzunehmen.

Die 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösungen von 1–7 in [D<sub>8</sub>]THF zeigen bei –80°C neben den Signalen der freigesetzten n-Donoren und der Trialkylaluminium-Gruppen für das am Nickel gebundene Ethen ein Singulett bei δ = 2.16 (8H) und für den Hydridwasserstoff ein Signal bei δ = –4.80 (1H; Me) bis –4.95 (Et, *i*Bu). Das Ethen liefert nur ein Signal, d.h. es rotiert bei –80°C um die Bindungsachse zum Nickel. Diese Rotation läßt sich laut 100.6-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer Lösung des Isobutyl-Derivates 7 in [D<sub>8</sub>]THF selbst bei –118°C nicht einfrieren, denn die Ethen-C-Atome liefern nur ein scharfes Signal bei δ = 45.5. Bei eingefrorener Rotation und trigonal-planarer Koordination des Nickelatoms wären zwei Signale zu erwarten, wie beispielsweise bei (Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8**) (δ = 47.1, 45.1; Δ*G*<sup>‡</sup> ≈ 31 kJ/mol)<sup>5)</sup> gefunden. Die annähernd gleiche Abschirmung der Ethen-C-Atome von 7 und 8 läßt im Einklang mit der Einordnung ihrer σ-Donorstärke nach Gl. (1) auf eine nahezu gleich große Aufladung der Bis(ethen)-nickel(0)-Gruppe durch <sup>–</sup>H–AlR<sub>3</sub>- und <sup>–</sup>CH<sub>2</sub>–PMe<sub>3</sub><sup>+</sup>-Liganden schließen. Das Ausbleiben der Signalaufspaltung für 7 ist sowohl mit einer sehr kleinen Energiebarriere der Ethen-Rotation als auch mit einer annähernden Isochronie der Signale vereinbar.



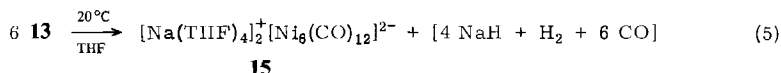
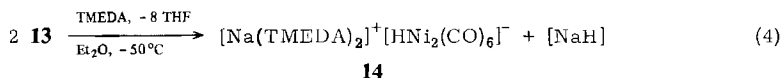
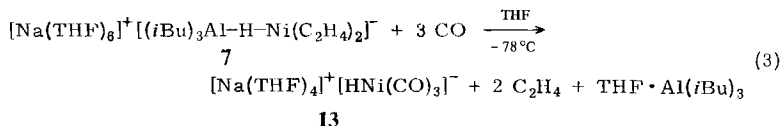
In einer zu Gl. (2) analogen Reaktion konnten bei der Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0) mit Natrium-triethylhydridogallat, NaHGaeT<sub>3</sub><sup>8)</sup>, die Gallat-Komplexe 9 und 10 in ca. 55proz. Ausbeute isoliert werden. Beide zeigen ein den Hydridoaluminat-Komplexen 1–7 entsprechendes chemisches und spektroskopisches Verhalten [80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, –80°C): δ = 2.12 (s, 8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), –4.55 (s, 1H, Ga–H–Ni)].

Die Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0) mit Natrium-triethylhydridoborat, NaHBEt<sub>3</sub>, unter den in Gl. (2) angegebenen Reaktionsbedingungen ließ sich zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt führen. Die hierbei angefallenen gelbgrünen Niederschläge ergaben wechselnde Werte für den Nickel-, Natrium- und Borgehalt. Immerhin traten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ([D<sub>8</sub>]THF, –80°C) Signale bei δ = 1.9 (s, 8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und –2.9 (s, breit, 1H, B–H–Ni) auf, die auf das Vorliegen von [Na(n-Donor)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>[Et<sub>3</sub>B–H–Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> im Gemisch mit anderen Komponenten hindeuten.

Die Lösungen von 1–7 sowie 9 und 10 in Ether oder THF zersetzen sich oberhalb von –70°C rasch, wobei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neue Signale bei δ = 2.0 (s, 16H) und –8.3 bis –8.9 (s, 1H) erscheinen. Diese können auf das Vorliegen zweikerniger Hydridodiniccolat(0)-Komplexe M<sub>A</sub><sup>+</sup>[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni–H–Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> wie 11 und 12 zurückgeführt werden, die wir gesondert beschreiben<sup>9)</sup>.

**Natrium-tricarbonylhydroniccolat(0) (13)**

Die gelben Lösungen der 16e-Komplexe **1–7**, **9** und **10** in THF nehmen bei  $-78^\circ\text{C}$  3 CO/Ni auf, wobei sie sich rotbraun färben. Ein definiertes Reaktionsprodukt konnte nur ausgehend von den Na/THF-Komplexen **4**, **7** und **9** isoliert werden, bei denen **13** in ca. 45proz. Ausbeute anfällt.



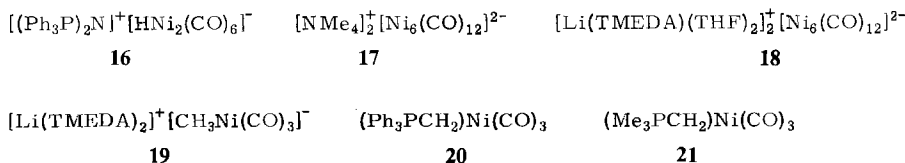
Ausgehend von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  war uns und anderen<sup>10,11)</sup> die Herstellung von **13** bzw. eines analogen Derivates nicht möglich. **13** ist in Substanz wie auch in Lösung (THF) bis ca.  $-20^\circ\text{C}$  stabil. In THF ist **13** gut, in Ether mäßig und in Pentan unlöslich. Aus der hohen Äquivalentleitfähigkeit ( $\Lambda = 6.93 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ ; 0.1 M,  $-35^\circ\text{C}$ ) ist zu schließen, daß der Komplex in THF nahezu vollständig in solvatisierte  $\text{Na}^+$ - und  $[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$ -Ionen dissoziiert ist. Beim oxidativen Abbau mit Cer(IV)-ammoniumnitrat in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung werden quantitativ drei mol CO und ein mol  $\text{H}_2$  freigesetzt. Mit  $\text{PMe}_3$  ist in der Kälte keine Reaktion nachzuweisen; nach Zusatz von Alkoholen liegen die gelben Lösungen von **13** scheinbar unverändert vor (s. u.).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **13** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  sind zwischen  $-30$  und  $-80^\circ\text{C}$  temperaturunabhängig und zeigen jeweils ein Signal für den Hydridwasserstoff ( $\delta = -8.3$ ) und die Carbonyl-C-Atome ( $\delta = 202.1$ ). Im IR-Spektrum (THF,  $-40^\circ\text{C}$ ) sind die CO-Valenzschwingungsbanden bei 2009 ( $\text{ms}$ ,  $\text{A}_1$ ) und  $1954 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{s}$ , E) mit dem Vorliegen eines  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexes mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie im Einklang. Die Ni-H-Valenzschwingungsbanden werden vermutlich von Lösungsmittelbanden überdeckt und nicht beobachtet.

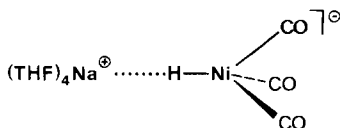
**13** geht durch die Einwirkung von TMEDA und durch Thermolyse in Verbindungen mit bereits bekannten, mehrkernigen Carbonyl-Niccolat-Anionen über.

Mit TMEDA entsteht aus **13** bei  $-50^\circ\text{C}$  in Ether mit nahezu quantitativer Ausbeute **14**. Der Verbleib des nach Gl. (4) zu erwartenden NaH konnte nicht geklärt werden; so wurde bei der Protolyse der Mutterlauge kein Gas frei. Der Zweikern-Komplex wurde zuvor als Bis(triphenylphosphan)iminium-Salz **16** durch Carbonylierung von Carbonyl-Niccolat-Clustern in wäßriger Lösung hergestellt und in seiner Struktur bestimmt<sup>11)</sup>. **13** und **14** liefern für den Hydridwasserstoff bzw. die Carbonyl-C-Atome in den NMR-Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmende Signallagen. Möglicherweise entsteht ein zu **14** bzw. **16** analoger Zweikern-Komplex auch beim Lösen von **13** in Alkoholen. Hierfür spricht, daß eine Lösung von **13** in Methanol bei unverändertem NMR-Spektrum bei Raumtemp. gelb bleibt, anders als seine Lösung in THF.

Eine in der Kälte gelbe Lösung von **13** in THF färbt sich bei Raumtemp. langsam dunkelrot. Beim erneuten Abkühlen ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) kristallisieren hieraus große rubinrote Stäbchen von **15** in ca. 68proz. Ausbeute. Die in der Stoffbilanz nach Gl. (5) formal entstehenden Nebenkomponenten wurden nicht gefunden. **15** ist analog zu **17** zusammengesetzt, das von *Chini* und Mitarbb.<sup>10</sup> durch Reduktion von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit Alkalimetallen in THF hergestellt und durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>12</sup> charakterisiert wurde. Das Lithium-Derivat **18** wurde von uns als Thermolyseprodukt von **19**<sup>4</sup> in THF erhalten. Für die Identität der in **15**, **17** und **18** vorhandenen komplexen Anionen sprechen die übereinstimmenden Carbonyl-IR-Banden<sup>10</sup>.



Bemerkenswerterweise ist in festem **13** das Natrium nur von vier THF-Molekülen koordiniert, während Natrium-Ionen üblicherweise auch im Kristall die Koordinationszahl 6 erreichen. Ein Austausch des THF durch andere Liganden bzw. die Synthese der Lithium-Verbindung ist bislang nicht gelungen. Das Verhalten von **13** gegenüber TMEDA [Gl. (4)] zeigt, daß die Koordination des Natriums mit THF die Stabilität von **13** maßgeblich beeinflusst. Diese Befunde deuten auf einen Bindungskontakt zwischen Natrium und der Tricarbonylhydridonickolat-Gruppe im festen Zustand hin. Wie bei den zuvor behandelten Ethen-Komplexen ist auch bei **13** aus dem Ausbleiben einer Reaktion mit  $\text{PMe}_3$  bzw. einer Weiterreaktion mit CO zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  eine beträchtliche Stabilität der Ni-H-Bindung zu folgern.



Die Freisetzung der Trialkylaluminium-Komponente bei der Synthese von **13** [Gl. (3)] macht die größere Akzeptorstärke der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Gruppe im Vergleich zum  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Fragment und zu  $\text{Ni}(\text{CDT})$  deutlich. Der Hydridwasserstoff der sich bei Substitution des Ethens durch CO bildenden  $-\text{H}-\text{Ni}(\text{CO})_3^-$ -Gruppe ist gegenüber dem Trialkylaluminium offenbar nur noch so wenig basisch und daher die Al-H-Bindung so weit gelockert, daß sich das Trialkylaluminium unter Komplex-Bildung mit THF vom Hydridwasserstoff ablöst.

Zum Vergleich der Donorstärke des Hydridwasserstoffs mit der anderer Donorliganden in Bezug auf die  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Gruppe können die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Carbonyl-C-Atome verschiedener  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexe (Abb. 1) herangezogen werden. Danach geht eine zunehmende Beladung des Nickels mit einer Entschirmung der Carbonyl-C-Atome einher. Diesen Effekt beobachtete zuvor schon *Bodner*<sup>13</sup> für Phosphane und Phosphite als Liganden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Carbonyl-Resonanz von **13** liegt zwischen den für den Methylcarbanion-Komplex **19**<sup>4</sup> und den Methyltriphenylphosphoran-Komplex **20**<sup>5</sup> gefundenen Signalen und stimmt mit der des Trimethylmethylenphosphoran-

Komplexes **21**<sup>5)</sup> überein. Damit kann für das Hydrid-Ion eine ähnliche Donorstärke gegenüber der Ni(CO)<sub>3</sub>-Gruppe angenommen werden wie für Me<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>.

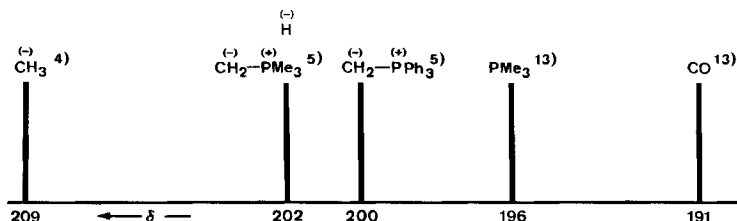


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der CO-Liganden verschiedener LNi(CO)<sub>3</sub>-Komplexe

**13** ist das einfachste Glied in der Reihe der Alkalimetall-carbonylhydridonickolat-Komplexe und zugleich auch der einfachste Vertreter der Ligand-tricarbonylnickel(0)-Komplexe. Formal betrachtet ist **13** das 1 : 1-Additionsprodukt aus einem Alkalimetallhydrid und einem ( $\pi$ -Ligand)-Nickel(0)-Komplextteil. **13** fügt sich damit in eine Reihe von M<sub>A</sub>H/Ni<sup>0</sup>-Additionsverbindungen verschiedener Stöchiometrien ein, deren andere Glieder auch Olefine als  $\pi$ -Liganden gebunden haben:

	M <sub>A</sub> : Ni
(LiH) <sub>3</sub> Ni(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>14)</sup>	3 : 1
(LiH) <sub>2</sub> Ni(COD) <sub>1,5</sub> <sup>15)</sup>	2 : 1
(NaH)Ni(CO) <sub>3</sub> <b>13</b>	1 : 1
(M <sub>A</sub> H)Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> <b>14</b>	1 : 2
(M <sub>A</sub> H)Ni <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <b>11, 12</b>	1 : 2

Wir danken Fräulein *U. Freling* für ihre Mitwirkung bei der Durchführung der Versuche sowie Herrn Dr. *R. Benn* und Herrn Dr. *R. Mynott* für die NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektroskopie wie vorstehend<sup>1,4,5)</sup> angegeben. Ni(CDT)<sup>2)</sup>, Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>6)</sup>, Alkalimetall-hydridotrialkylaluminat M<sub>A</sub>HAIR<sub>3</sub><sup>7)</sup> und NaHGaeT<sub>3</sub><sup>8)</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Für die Synthese der Nickel-Komplexe **1** – **7**, **9**, **10** und **13** ist die Einhaltung einer Temperaturobergrenze von –70 °C unbedingt erforderlich. Die Verbindungen mit R = *i*Bu sind präparativ am leichtesten zugänglich.

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)natrium-hydridotrimethylaluminat*: 7.2 g (0.10 mol) AlMe<sub>3</sub> werden in das Etherat übergeführt und mit 2.5 g (0.104 mol) NaH in 500 ml Ether 1 d gerührt. Man filtriert vom nicht umgesetzten NaH ab und versetzt das Filtrat mit 30 ml TMEDA, wobei das Rohprodukt als voluminöser weißer Niederschlag anfällt. Dieser wird portionsweise (5 g pro 200 ml Ether) aus siedendem Ether umkristallisiert. Lange farblose Nadeln. Ausb. 22.9 g (70%). – Ein NMR-spektroskopisch einheitliches Produkt ist erst nach mehrmaligem Umkristallisieren zu erhalten. Die Substanz kristallisiert aus Ether/THF unverändert als TMEDA-Addukt. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = –1.15 (s, AlCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>42</sub>AlN<sub>4</sub>Na (328.5) Ber. Al 8.21 Na 7.00 Gef. Al 7.9 Na 6.8

*(Diethylether)(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin)lithium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triisobutylaluminium)niccolat (5)*: Eine aus 2.15 g (9.27 mmol) 95proz. (CDT)Ni hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Ether wurde auf einer D4-Kühlmantelfritte bei –78 °C mit einer Lösung von 1.97 g (9.55 mmol) LiAlH(*i*-Bu)<sub>3</sub> in 10 ml Ether versetzt. Nach Filtrieren wur-

den zu der klaren, gelben Lösung 5 ml kaltes PMDTA gegeben. Die Verbindung kristallisierte innerhalb von 12 h in Form gelber Kristalle aus. Nach Entfernen der Mutterlauge mit einem Kapillarheber wurden die Kristalle zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  im Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (85%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{69}\text{AlLiN}_3\text{NiO}$  (568.5) Ber. C 61.27 H 12.23 Al 4.75 Li 1.22 N 7.39 Ni 10.33  
Gef. C 60.96 H 12.49 Al 4.70 Li 1.30 N 7.42 Ni 10.28

*Ethen-Bestimmung*: 1.98 g (3.48 mmol) Substanz entwickeln bei der Reaktion mit Cyclooctatetraen (COT) 160 ml Ethen (96%).

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triisobutylaluminium)niccolat (6)*: Herstellung analog zu **5** aus 1.87 g (8.06 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen und 1.69 g (8.20 mmol)  $\text{LiAlH}(\text{iBu})_3$  sowie 5 ml TMEDA. Ausb. 3.26 g (73%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{AlLiN}_4\text{Ni}$  (553.5) Ber. Al 4.87 Li 1.25 Ni 10.61 Gef. Al 5.0 Li 1.5 Ni 10.8

*Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triisobutylaluminium)niccolat (7)* wurde analog zu **5** aus 1.98 g (8.53 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen, 2.10 g (9.46 mmol)  $\text{NaAlH}(\text{iBu})_3$  und 6 ml THF hergestellt. Ausb. 4.90 g (74%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{AlNaNiO}_6$  (769.8) Ber. Al 3.51 Na 2.99 Ni 7.63 Gef. Al 3.5 Na 3.0 Ni 7.5

*(Diethylether)(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin)lithium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(trimethylaluminium)niccolat (1)*: Herstellung analog zu **5** aus 1.13 g (4.87 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen und 417 mg (5.21 mmol)  $\text{LiAlHMe}_3$  unter Zusatz von 5 ml PMDTA. Ausb. 1.51 g (70%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{AlLiN}_3\text{NiO}$  (442.3) Ber. Al 6.10 Li 1.57 Ni 13.27 Gef. Al 5.9 Li 1.3 Ni 13.0

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(trimethylaluminium)niccolat (2)*: Eine aus 1.72 g (7.41 mmol) 95proz. (CDT)Ni hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Ether wurde über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von 2.73 g (8.32 mmol)  $[\text{Na}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{AlHMe}_3]^-$  in 10 ml Ether gegeben. Aus der gelbbraunen Lösung fielen sofort feine gelbgrüne Kristalle aus. Nach Abhebern der Mutterlauge mit einem Kapillarheber wurden die Kristalle zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvak. bei  $-78^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 2.24 g (68%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{50}\text{AlN}_4\text{NaNi}$  (443.3) Ber. Al 6.09 Na 5.19 Ni 13.24 Gef. Al 5.9 Na 5.3 Ni 13.0

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triethylaluminium)niccolat (3)* wurde analog zu **5** aus 1.87 g (8.06 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen, 1.18 g (8.55 mmol)  $\text{NaAlHET}_3$  und 5 ml TMEDA hergestellt. Ausb. 2.51 g (64%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{AlN}_4\text{NaNi}$  (485.4) Ber. Al 5.56 Na 4.74 Ni 12.10 Gef. Al 5.5 Na 4.8 Ni 11.8

*Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triethylaluminium)niccolat (4)* wurde analog zu **5** aus 1.38 g (5.95 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen, 917 mg (6.64 mmol)  $\text{NaAlHET}_3$  und 6 ml THF hergestellt. Ausb. 2.54 g (62%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{AlNaNiO}_6$  (685.6) Ber. Al 3.94 Na 3.35 Ni 8.56 Gef. Al 3.8 Na 3.3 Ni 8.7

*Hexakis(tetrahydrofuran)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triethylgallium)niccolat (9)* wurde analog zu **5** aus 1.78 g (7.67 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen, 1.56 g (8.62 mmol)  $\text{NaGaHET}_3$  und 8 ml THF hergestellt. Ausb. 3.04 g (54%).

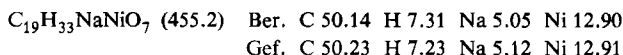
$\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{GaNaNiO}_6$  (728.4) Ber. Ga 9.57 Na 3.16 Ni 8.06 Gef. Ga 10.0 Na 3.1 Ni 10.1

*Bis(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin)natrium-bis(ethen)- $\mu$ -hydrido-(triethylgallium)niccolat (10)* wurde analog zu **5** aus 2.18 g (9.40 mmol) 95proz. (CDT)Ni, Ethen und 1.95 g (10.78 mmol)  $\text{NaGaHET}_3$  unter Zusatz von 5 ml PMDTA hergestellt. Ausb. 2.91 g (48%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{70}\text{GaN}_6\text{NaNi}$  (642.3) Ber. Ga 10.85 Na 3.58 Ni 9.14 Gef. Ga 11.2 Na 3.9 Ni 9.0

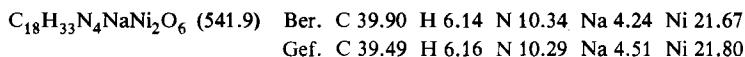


*Tetrakis(tetrahydrofuran)natrium-tricarbonylhydridonickolat* (**13**): Eine Suspension von 3.55 g (4.61 mmol) **7** in 20 ml THF nahm bei  $-78^{\circ}\text{C}$  im Verlauf von 20 min 335 ml (14 mmol) CO auf. Die resultierende rote Lösung wurde mit kaltem Ether auf das doppelte Volumen aufgefüllt; nach 12 h war **13** als gelber feinkristalliner Niederschlag ausgefallen. Die überstehende Mutterlauge wurde mit einem Kapillarheber abgehebert, der Niederschlag zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvak. bei  $-50^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 987 mg (47%).

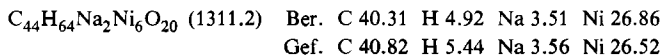


*Oxidative Protolyse*: 863 mg (1.90 mmol) **13** setzten mit alkoholischer, schwefelsaurer Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung 129 ml CO (94%) und 41 ml Wasserstoff (90%) frei.

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)natrium- $\mu$ -hydrido-bis(tricarbonylnickolat)* (**14**): Eine Suspension von 455 mg (1.0 mmol) **13** in 15 ml Ether wurde bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 5 ml TMEDA versetzt und 10 min gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 265 mg (98%).



*Bis[tetrakis(tetrahydrofuran)natrium]-dodecacarbonylhexanickolat* (**15**): Eine gelbe Lösung von 847 mg (1.86 mmol) **13** in 25 ml THF wurde 12 h bei Raumtemp. belassen; die Lösung färbte sich dabei dunkelrot. Beim Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  fielen große, rubinrote Stäbchen aus. Nach Abhebern der Mutterlauge wurden die Kristalle zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 263 mg (65%).



- 1) III. Mitteil.: K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber. **118**, 313 (1985), vorstehend.
- 2) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- 3) L. M. Venanzi, Coord. Chem. Rev. **43**, 251 (1982).
- 4) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, Chem. Ber. **118**, 275 (1985).
- 5) K. R. Pörschke, G. Wilke und R. Mynott, Chem. Ber. **118**, 298 (1985).
- 6) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 620 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 565 (1973).
- 7) <sup>7a)</sup> H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/4, S. 112ff., Thieme, Stuttgart 1970. – <sup>7b)</sup> K. Ziegler, H. Lehmkuhl und E. Lindner, Chem. Ber. **92**, 2320 (1959). – <sup>7c)</sup> L. I. Zakharkin und V. V. Gavrilenko, Zh. Obshch. Khim. **32**, 689 (1962); J. Gen. Chem. USSR **32**, 688 (1962). – <sup>7d)</sup> P. Kobetz, W. E. Becker, R. C. Pinkerton und J. B. Honeycutt jr., Inorg. Chem. **2**, 859 (1963).
- 8) V. V. Gavrilenko, V. S. Kolesov, L. A. Chekulaeva, V. A. Antonovich und L. I. Zakharkin, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim. **1977**, 1227; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **1977**, 1127 [Chem. Abstr. **87**, 185586w (1977)].
- 9) 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).
- 10) G. Longoni, P. Chini und A. Cavalieri, Inorg. Chem. **15**, 3025 (1976).
- 11) G. Longoni, M. Manassero und M. Sansoni, J. Organomet. Chem. **174**, C 41, (1979).
- 12) J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni und S. Martinengo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2616 (1974).
- 13) G. M. Bodner, Inorg. Chem. **14**, 1932 (1975).
- 14) R. Stabba, Dissertation, Bochum 1971, zitiert in K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 1002 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 943 (1973).
- 15) K. Jonas und K. R. Pörschke, Angew. Chem. **91**, 521 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 488 (1979).