



molabilen 2:1-LiR/Ni<sup>0</sup>-Verbindung **2a**<sup>6,7a,8)</sup> [Gl. (1a)]. Aus **2a** bildet sich mit TMEDA und Ethen der Ionen-Komplex **3b**<sup>9)</sup> unter Freisetzung von Ethyllithium [Gl. (1b)]. **3b** ist gleichfalls aus Ni(COD)<sub>2</sub> mit Ethyllithium und Ethen herstellbar [Gl. (1c)] wie auch als Nickel-haltiges Produkt eines Nickel(0)-induzierten Aufbaus von Ethyllithium aus Lithium, Wasserstoff und Ethen<sup>9,10)</sup> [Gl. (1d)].

In Fortsetzung unserer Arbeiten suchten wir zunächst nach Zwischenverbindungen für die Umwandlung von **2a** in **3b** [Gl. (1b)] als Folge einer zunehmenden n-Donor-Koordination des Lithiums. Des weiteren war von Interesse, Ethen-haltige Komplexe von Nickel(0) mit höheren Lithiumalkylen LiR (R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) herzustellen. Für solche Komplexe war Modell-Charakter zu erwarten für die zur Wirkungsweise des „Nickel-Effekts“ postulierten Vor- und Produkt-Komplexe von Nickel(0) mit Trialkylaluminium-Verbindungen<sup>7)</sup>.

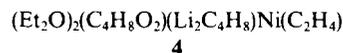
### Synthese von (LiR)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>- (n = 1,2) und (LiR)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komplexen mit R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Zur Herstellung thermolabiler (Alkyl)lithiumnickel(0)-Ethen-Komplexe wird zweckmäßigerweise von dem auch bei tiefer Temperatur sehr reaktionsfähigen Tris(ethen)-nickel(0)<sup>11)</sup> ausgegangen, das durch Umsetzung von Ni(CDT)<sup>12)</sup> mit Ethen zugänglich ist. Aus Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und zwei Moläquivalenten Ethyllithium entsteht in Ether/Pentan unterhalb -20°C gelbes, feinkristallines (Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (**2a**) mit 60–70% Ausbeute [Gl. (2a)]. **2a** verliert beim längeren Trocknen im Hochvakuum bei -78°C bis zu einem Molekül Ether. Offenbar bedarf es für eine feste Koordination am Lithium stärkerer n-Donoren als Ether. Versetzt man eine Ethen-freie Lösung bzw. Suspension von **2a** unterhalb -30°C mit TMEDA, so bildet sich unter Erhaltung der (LiEt)<sub>2</sub>Ni-Einheit der TMEDA-Komplex (TMEDA)<sub>2</sub>(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (**2b**) [gelbe Nadeln, 60%, Gl.(2b)]. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß Lösungen von **2a, b** in [D<sub>8</sub>]THF bis -10°C beständig sind.

Zu einem teilweisen Abbau der (LiEt)<sub>2</sub>Ni-Einheit kommt es schon bei -78°C, wenn starke n-Donoren wie THF (NMR-Nachweis), TMEDA oder PMDTA in Ethen-haltiger

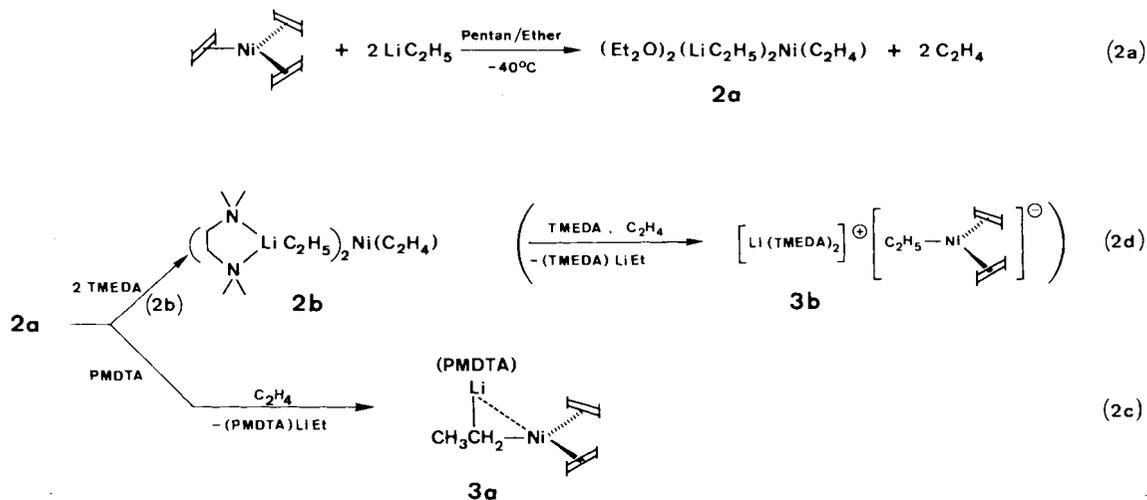
Lösung zugesetzt werden. Bei Einwirkung von PMDTA und Ethen auf **2a** entsteht (PMDTA)(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3a**) [Gl. (2c)], und aus **2b**, Ethen sowie TMEDA im Überschuß bildet sich der Ionen-Komplex **3b** [Gl. (2d)].

Aus Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und 1,4-Dilithiobutan in Ether/Dioxan erhält man bei -30°C den zu **2a, b** analogen Dilithium-nickelacyclopentan-Komplex **4**.



Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Lösungen von **2a, b** in [D<sub>8</sub>]THF (-50°C) zeigen außer den Signalen von freigesetztem Ether und TMEDA die Resonanzen der beiden gleichartig gebundenen Ethylgruppen [ $\delta_{\text{H}} = 1.27$  (t),  $\delta_{\text{C}} = 16.5$  (q,  $J(\text{CH}) = 121$  Hz, CH<sub>3</sub>);  $\delta_{\text{H}} = -0.75$  (q),  $\delta_{\text{C}} = 7.9$  (t, breit,  $J(\text{CH}) = 106$  Hz, NiCH<sub>2</sub>)] sowie extrem hochfeldverschobene Ethen-Resonanzen [ $\delta_{\text{H}} = -0.83$  (s),  $\delta_{\text{C}} = 2.3$  (t, breit,  $J(\text{CH}) = 129$  Hz)]. Mit Erniedrigung der Temperatur wird eine deutliche Verbreiterung der Methylen- und Ethen-C-Atom-Resonanzen beobachtet, die wir auf eine Kopplung der C-Atome mit Lithiumkernen aufgrund von Li-C-Bindungskontakten zurückführen. Für **4** wurden die <sup>1</sup>H-Resonanzen des Ethen-Liganden ( $\delta_{\text{H}} = -0.79$ ) gleichfalls bei höherem Feld als die der NiCH<sub>2</sub>-Gruppen [ $\delta_{\text{H}} = -0.22$  (m, breit)] gefunden. Die Ethyl- und Ethen-Resonanzen der Lösungen von **3a** bzw. **3b**<sup>5,13)</sup> in [D<sub>8</sub>]THF liegen bei tieferem Feld und sind scharf aufgelöst.

Die starke Hochfeldverschiebung der Ethen-Resonanzen von **2a, b** und **4** übertrifft sogar die von Li<sub>2</sub>Ni(Alken)-Komplexen<sup>14)</sup> wie (TMEDA)<sub>1,5</sub>Li<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [ $\delta_{\text{H}} = -0.40$ ,  $\delta_{\text{C}} = 2.8$  (t,  $J(\text{CH}) = 130$  Hz)]<sup>9)</sup> und (TMEDA)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [ $\delta_{\text{H}} = 0.02$ ,  $\delta_{\text{C}} = 16.9$  (t,  $J(\text{CH}) = 139$  Hz)]<sup>9)</sup>, von denen letzterer sich in seiner Zusammensetzung nur durch zwei Wasserstoffatome von **2b** unterscheidet. Kristallstrukturanalysen derartiger Verbindungen [z. B. (TMEDA)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Ni(CDT)<sup>9,15)</sup>, (TMEDA)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Ni(Norbornen)<sup>9,14)</sup>] zeigen das Vorliegen von gestreckten Li-Ni-Li-Einheiten mit kovalenten, aber vermutlich stark polarisierten Li-Ni-Bindungen sowie mit Bindungskontakten zwischen Lithium und dem am Nickel gebundenen Alken. In Analogie hierzu nehmen wir für **2b** einen Aufbau nach Abb. 1 an; **2a** und **4** dürften ähnlich



aufgebaut sein, wobei in **2a** zwischen den koordinativ mit n-Donoren nicht abgesättigten Lithiumatomen und dem Komplexrumpf verstärkte Bindungskontakte möglich wären.

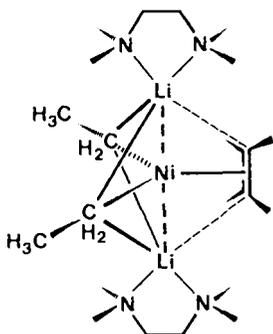
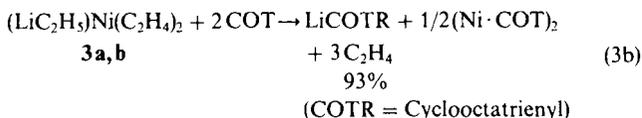
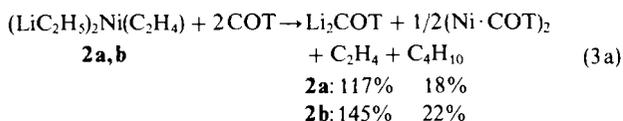


Abb. 1. Vorgeschlagene Struktur für (TMEDA)<sub>2</sub>(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (**2b**)

Vereinbar mit der für **2b** vorgeschlagenen Struktur beobachtet man bei der Umsetzung von **2a, b** mit COT neben der Freisetzung des Ethens als Folge einer reduktiven Eliminierung der Ethylgruppen die Bildung von Butan [formal nach Gl. (3a)]; daneben entstehen ein Überschuß an Ethen und ca. 10% Ethan]. Demgegenüber liefern **3a, b**, für die zu **1a, b** analoge Strukturen<sup>3,5</sup> wahrscheinlich sind, mit COT bei 20°C drei Äquivalente Ethen entsprechend einer vom Nickel induzierten β-Wasserstoff-Eliminierung der Ethylgruppe, formal nach Gl. (3b). Thermisch verläuft die β-Eliminierungsreaktion höherer Alkyl-Lithium-Verbindungen zu Lithiumhydrid und einem α-Olefin erst bei 100°C<sup>16</sup>.



Wie anhand der partiell deuterierten Verbindungen [D<sub>10</sub>]-**2a** und [D<sub>5</sub>]-**3a** NMR-spektroskopisch überprüft wurde, erfolgen Austauschprozesse zwischen Ethyl-Gruppen und Ethen-Liganden durch Wasserstoffübertragung entgegen früherer Annahme<sup>6</sup> für **2a, b** unterhalb der Stabilitätsgrenze von -10°C nicht, für **3a, b** erst bei 0°C (s.u.).

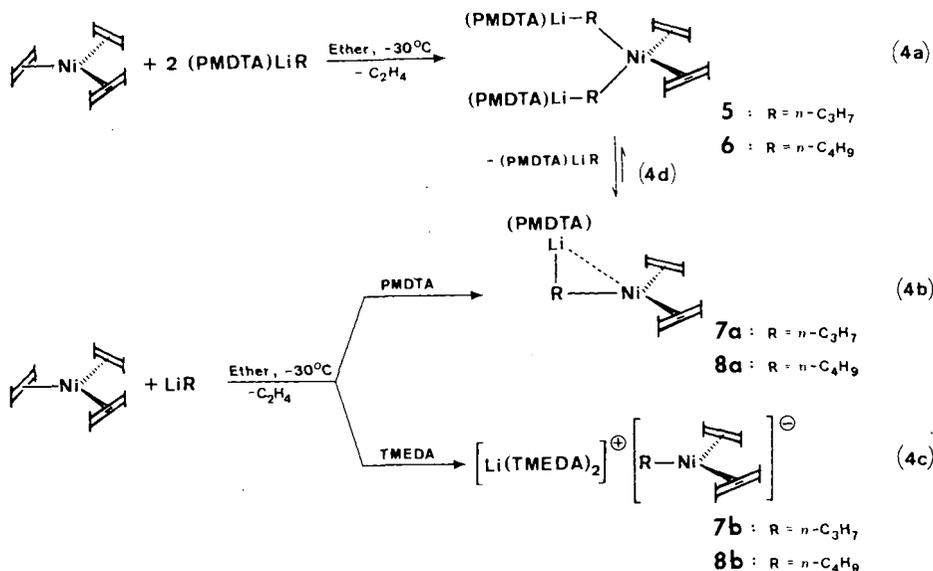


Für höhere Alkyl-Lithium-Verbindungen LiR (R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) lassen sich (LiR)<sub>2</sub>Ni-Komplexe auch mit PMDTA als Donorligand und in Gegenwart eines Überschusses Ethen erhalten. Als Produkt der Umsetzung von Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit der zweimolaren Menge Li-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder Li-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> in Ether/PMDTA unterhalb -20°C kristallisieren gelbe Verbindungen (PMDTA)<sub>2</sub>(LiR)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**5**), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**6**)]; in diesen sind neben den beiden LiR-Molekülen zwei Ethen-Liganden am Nickel(0) gebunden. Mit äquimolaren Mengen LiR entstehen unter sonst gleichen Bedingungen die zu **1a, 3a** analogen Verbindungen (PMDTA)(LiR)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**7a**), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**8a**); Gl. (4a, 4b)]. Im Unterschied zu **7a, 8a** zersetzen sich mit TMEDA nach Gl. (4c) anfallende gelbe Niederschläge der wahrscheinlichen Zusammensetzung [Li(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[R-Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**7b**), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**8b**)] bei Versuchen ihrer Isolierung schon unterhalb -60°C.

Einer der beiden (PMDTA)LiR-Liganden in **5** und **6** wird offenbar nur lose gebunden. So dissoziieren **5** und **6** in Lösung laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ([D<sub>8</sub>]THF, [D<sub>8</sub>]Toluol, -30°C) in **7a** bzw. **8a** und freies (PMDTA)(LiR) [Gl. (4d)]. Im Festzustand sind **5, 6, 7a** und **8a** bis 20°C stabil. Bei der Umsetzung von festem oder gelöstem **7a** und **8a** mit COT werden neben zwei Äquivalenten Ethen Propen (79%) bzw. 1-Buten (66%) freigesetzt; festes **5** und **6** bilden mit COT zudem Propan bzw. Butan.

Zum „Nickel-Effekt“

Im Jahre 1953 beobachteten Ziegler und Holzcamp, daß die „Aufbaureaktion“<sup>17,18</sup> von Triethylaluminium mit Ethen



(100 °C, 100 atm) zu langkettigen Trialkylaluminium-Verbindungen und  $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart von „Bruchteilen eines Promille kolloidalen Nickels“<sup>19a)</sup> in eine Dimerisation des Ethens zu 1-Buten umgelenkt wird<sup>19)</sup>. Diese „nickelkatalysierte Verdrängungsreaktion“<sup>19d)</sup> ist aufgrund der zunächst unbekanntenen Wirkungsweise des Nickels „Nickel-Effekt“<sup>19b)</sup> genannt worden. Eine Klärung des Mechanismus<sup>7)</sup> war nach der Synthese von Tris(ethen)nickel(0)<sup>11)</sup> möglich: Danach kommt es in homogener Phase zwischen einem Ethen-haltigen Nickel(0)-Komplex und dem Trialkylaluminium zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen, in denen die  $\alpha$ -C-Atome des Trialkylaluminiums die Nickel- und Aluminiumatome verbrücken. In einer derartigen Anordnung „sind die C-Atome der komplex gebundenen Doppelbindung des Olefins sowie ein  $\beta$ -H-Atom der Alkylgruppe und das Al-Atom einander so nahe, daß eine Umordnung der Bindungen im Sinne einer electrocyclischen Reaktion möglich sein sollte“ (Abb. 2)<sup>7a)</sup>.

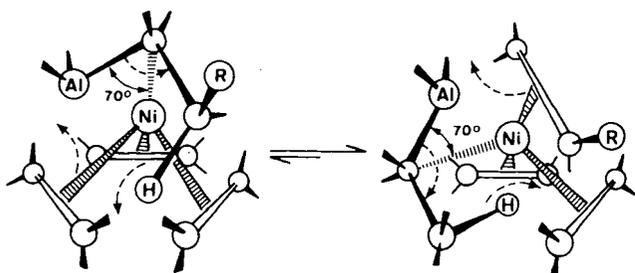
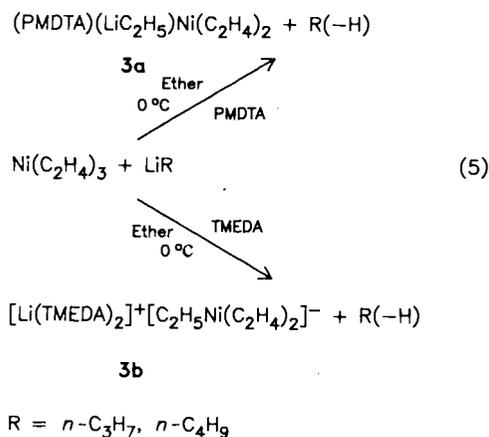


Abb. 2. Vorgeschlagene intermediäre Vor- und Produkt-Komplexe des Nickel(0)-katalysierten Alkyl/Alken-Austausches zwischen Trialkylaluminium-Verbindungen und Ethen („Nickel-Effekt“)

Führt man den Gleichungen (4a–c) entsprechende Umsetzungen von Tris(ethen)nickel(0) mit Propyl- oder Butyllithium bei 0 °C durch, so erhält man unter Freisetzung von Propen bzw. 1-Buten die Ethyllithium-Komplexe **3a** und **3b**. Offensichtlich findet auch hier im Sinne des „Nickel-Effekts“ ein Alkyl/Alken-Austausch infolge Wasserstoffübertragung statt [Gl. (5)]. Daneben lassen sich in den Reaktionslösungen Propan bzw. Butan nachweisen, deren Bildung mit der Protonenabstraktion der Alkylaluminium-Verbindung vom freigesetzten Alken erklärbar ist<sup>16)</sup>. Für die in Ether, THF oder aromatischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) gleich ablaufenden Reaktionen konnte das Lösungsmittel als Wasserstoffquelle mit Hilfe von  $[D_8]$ THF bzw.  $[D_6]$ Benzol ausgeschlossen werden.

Die Strukturmerkmale der für den Mechanismus des „Nickel-Effekts“ postulierten Vor- und Produkt-Komplexe (Abb. 2), nämlich die Koordination von Ethen und dem  $\alpha$ -C-Atom einer Alkylhauptgruppenmetall-Verbindung am Nickel(0) bei gleichzeitiger Wechselwirkung des Hauptgruppenmetalls mit dem Ethen-Liganden, wurden in einer Röntgenstrukturanalyse für  $(PMDTA)(LiCH_3)Ni(C_2H_4)_2$  (**1a**) nachgewiesen<sup>3)</sup>. Für die Komplexe der höheren Alkylaluminium-Verbindungen  $(PMDTA)(LiR)Ni(C_2H_4)_2$  [ $R = C_2H_5$  (**3a**),  $n-C_3H_7$  (**7a**),  $n-C_4H_9$  (**8a**)] ist ein ähnlicher Aufbau anzunehmen. **3a**, **7a** und **8a** boten deshalb erstmals die Mög-



lichkeit, den Ablauf des „Nickel-Effekts“ an definierten, isolierbaren Vorkomplexen zu studieren.

Zwischen  $Al(C_2H_5)_3$  und  $Ni(C_2D_4)_3$ , die bei  $-50^\circ\text{C}$  unverändert nebeneinander vorliegen, tritt beim Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  eine statistische H/D-Verteilung ein<sup>7)</sup>. In Analogie hierzu wurde für das als Feststoff sowie in Lösung unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  eindeutig charakterisierte  $(PMDTA)(LiC_2D_5)Ni(C_2H_4)_2$  ( $[D_5]$ -**3a**) beim Erwärmen seiner Lösungen in THF oder Toluol auf  $0^\circ\text{C}$  im Verlauf von 30 min ein H/D-Austausch zwischen Ethylgruppe und Ethen-Liganden NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Dieser Austausch kann unter Berücksichtigung einer in Tetrahydrofuran erfolgenden Ionendissoziation<sup>3)</sup> im Sinne einer Hydridübertragung in einem Bis(ethen)ethylnickolat(0)-Anion beschrieben werden (Abb. 3).

Eine intermediär eventuell auftretende  $[H-Ni(C_2H_4)_2]^-$ -Spezies konnte nicht nachgewiesen werden. So ließ sich **3b** nicht mit  $Ni(C_2H_4)_3$  unter  $\beta$ -Eliminierung von Ethen in den relativ beständigen, schwerlöslichen Hydrid-Komplex  $[Li(TMEDA)_2]^+[C_2H_4)_2Ni-H-Ni(C_2H_4)_2]^-$ <sup>20a)</sup> überführen. Andererseits wird **3b** aus diesem Zweikern-Komplex durch Abfangen eines Nickelatoms mit COD bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten; die dabei formal verbleibende Ni–H-Bindung wäre demnach aktiv für eine Insertion von Ethen<sup>20)</sup>. Auch für Lithiumhydrid, das sich unkatalysiert vermutlich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit nicht an Ethen anlagert<sup>18a)</sup>, kann eine solche Reaktion durch Nickel(0) unter milden Bedingungen ausgelöst werden. So verläuft die Reaktion nach Gl. (1d) über eine isolierbare Zwischenverbindung  $(LiH)_2Ni(COD)_{1,5}$ <sup>9,10)</sup>, aus der sich mit Ethen **3b** und gelöstes Ethyllithium durch eine bei  $-30^\circ\text{C}$  ablaufende „Hydrolithierung“ ergeben. Die genannten Lithiumhydrid-Verbindungen von Nickel(0) verhalten sich damit ähnlich dem System  $(C_2H_5)_2AlH/Ni(COD)_2$ <sup>21a)</sup> bzw.  $(C_2H_5)_2AlH/Ni(C_2H_4)_3$ <sup>21b)</sup>, für das eine Al–H-Addition an die olefinischen Doppelbindungen bei 0 bzw.  $-78^\circ\text{C}$  eintritt, während die unkatalysierte Addition an COD wie die an Cyclohexen<sup>18)</sup> erst bei  $70-80^\circ\text{C}$  abläuft<sup>18)</sup>.

$(PMDTA)(Li-n-C_3H_7)Ni(C_2H_4)_2$  (**7a**) und  $(PMDTA)(Li-n-C_4H_9)Ni(C_2H_4)_2$  (**8a**), die sich in Ether oder Toluol unterhalb

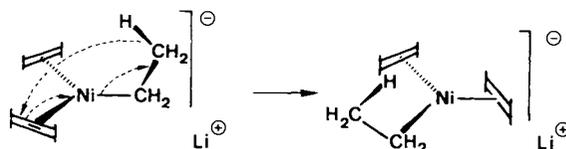


Abb. 3. Hydridübertragung im Bis(ethen)ethylnickolat(0)-Anion

–20°C unverändert lösen, unterliegen beim Erwärmen ihrer Lösungen auf 0°C einem vermutlich intramolekularen Alkyl/Alken-Austausch, wobei wenig beständige Ethyllithium-Komplexe von Nickel(0) mit Ethen und Propen bzw. 1-Buten als Liganden entstehen (<sup>1</sup>H-NMR-Nachweis; Abb. 4). Setzt man den Proben Ethen zu, so gehen **7a** und **8a** bei 0°C unter Freisetzung von Propen bzw. 1-Buten (neben geringen Mengen Propan bzw. Butan) glatt in den Ethyllithium-Komplex **3a** über. **5** und **6**, die in Lösung nach Gl. (4d) dissoziiert vorliegen, liefern bei 0°C mit Ethen ebenso **3a** und zusätzlich ein Äquivalent gelöstes Ethyllithium sowie entsprechende Mengen an C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>4</sub>-Alkenen und Alkanen, so daß der „Nickel-Effekt“ auch für Alkyl-Lithium-Verbindungen katalytisch abläuft. Die Reaktionen sind unabhängig vom Lösungsmittel, während die „nickelkatalysierte Verdrängungsreaktion“ von Trialkylaluminium-Verbindungen bei Solvatbildung mit Ether ausbleibt.

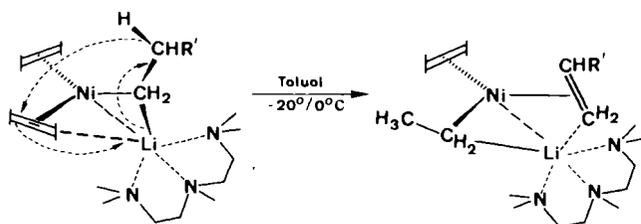


Abb. 4. Mechanismus des Alkyl/Alken-Austausches in den isolierbaren Komplexen (PMDTA)(Li-*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**7a**) und (PMDTA)(Li-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8a**)

Demzufolge läßt sich der vorgeschlagene Mechanismus des „Nickel-Effekts“<sup>7)</sup> im Sinne einer Komplexbildung der Trialkylaluminium-Verbindungen mit Nickel(0) durch Modell-Komplexe erhärten, die mit Alkyl-Lithium-Verbindungen isolierbar sind und die in Aufbau und Verhalten den zentralen Reaktionsschritt widerspiegeln.

Wir danken Frau A. Manhart für ihre experimentelle Mithilfe sowie den Herren Priv. Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen waren wie angegeben<sup>3)</sup>. Die Herstellung von Ni(CDT)<sup>12)</sup>, Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>11)</sup>, LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>23a)</sup> (sublimiert), Li-*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>22b)</sup> (in Pentan) und Li<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>22c)</sup> (in Ether) erfolgte nach Literaturvorschriften. Li-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> wurde als Lösung in Hexan handelsüblich eingesetzt. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 270 FT, WH 400. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL 100 A FT; Bruker WM 300. – Elementaranalysen von Ni und Li durch Röntgenfluoreszenz bzw. Atomabsorption.

(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (**2a**)<sup>8)</sup>: Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und Ethen in 60 ml Pentan hergestellte gelbe Lösung von Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wird bei –60°C mit einer Lösung von 750 mg (21.1 mmol) Ethyllithium in 10 ml Ether versetzt. Aus der klaren orangefarbenen Reaktionslösung scheiden sich nach kurzer Zeit feine hellgelbe Kristalle von **2a** ab. Der Niederschlag wird durch Filtrieren über eine Kühlmantelfritte isoliert, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum 1 h bei –78°C getrocknet. Der getrocknete Komplex enthält 1.2–1.7 Moleküle Ether. Ausb.

1.97 g (für 1.67 Et<sub>2</sub>O/Ni; 70%). – Im Festzustand und in Lösung (Ether, THF) zersetzt sich **2a** ab –20°C langsam unter Rotfärbung. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Text.

C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> (307.0); für 1.67 Et<sub>2</sub>O/Ni: Ber. Li 4.92 Ni 20.80  
Gef. Li 4.87 Ni 20.96  
für 1.20 Et<sub>2</sub>O/Ni: Ber. Li 5.60 Ni 23.70  
Gef. Li 5.53 Ni 23.66

Umsetzung von **2a** mit COT: Bei der Umsetzung von 649.2 mg (2.32 mmol Ni) Substanz mit COT wurden 2.72 mmol Ethen (1.17 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ni), 0.24 mmol Ethan (0.10 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/Ni) und 0.41 mmol Butan (0.18 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/Ni) freigesetzt.

(TMEDA)<sub>2</sub>(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (**2b**): Der wie oben beschrieben von der Mutterlauge durch Filtrieren abgetrennte und mit Pentan gewaschene Niederschlag von **2a** wird auf der Kühlmantelfritte bei –60°C mit einer Pentan/TMEDA-Mischung digeriert. Das Lösungsmittel wird abgedrückt, der Niederschlag zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. 1 h bei –50°C getrocknet. Ausb. 2.35 g (60%). Die Substanz ist bei 20°C kurze Zeit stabil und in kaltem Ether, THF oder Toluol sehr gut löslich. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Text. – Alle Analysenwerte wurden 4% zu niedrig gefunden, vermutlich infolge von Sauerstoffaufnahme beim Wägevorgang.

C<sub>18</sub>H<sub>46</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ni (391.2)  
Ber. C 55.27 H 11.85 Li 3.55 N 14.32 Ni 15.01  
Gef. C 53.20 H 10.93 Li 3.45 N 13.80 Ni 14.41

(PMDTA)(LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3a**): Zu einer aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und Ethen in 20 ml Ether hergestellten Lösung von Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> werden bei –20°C 360 mg (10.0 mmol) LiEt in 10 ml Ether sowie 5 ml PMDTA gegeben. Nach Filtrieren über eine Kühlmantelfritte kristallisieren aus der tiefgelben Reaktionslösung bei –78°C im Verlauf mehrerer Tage hellgelbe bündelartig verwachsene Stäbchen, die man nach Entfernen der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei –10°C im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 2.40 g (74%). **3a** ist in kaltem THF und Toluol gut löslich. – 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, –20°C): δ = 1.67 (s, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.30 (t, CH<sub>3</sub>), 0.65 (q, NiCH<sub>2</sub>); ([D<sub>8</sub>]Toluol, –20°C): δ = 2.32 (s, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.53 (t, CH<sub>3</sub>), 0.63 (q, NiCH<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>LiN<sub>3</sub>Ni (324.1) Ber. Li 2.14 Ni 18.11  
Gef. Li 2.3 Ni 17.8

Umsetzung von **3a** mit COT: Beim Versetzen von 715 mg (2.21 mmol) Substanz in 5 ml Toluol mit COT entstanden 6.17 mmol Ethen (2.8 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ni).

[Li(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (**3b**)<sup>5)</sup>: Ansatz wie oben für **3a**, jedoch in 50 ml Ether unter Zusatz von 5 ml TMEDA. Eventuell ausfallendes Produkt kann bei 20°C gelöst werden. Unterhalb 0°C kristallisieren große gelbe Kuben, die man nach Abtrennen der Mutterlauge zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvak. bei 0°C trocknet. Ausb. 3.55 g (93%). – <sup>1</sup>H-NMR-Daten ([D<sub>8</sub>]THF) wie in Lit.<sup>5)</sup> und für **3a** angegeben. – 25.2-MHz-<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, –80°C): δ = 45.2, 38.4 (t, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 21.1 (q, CH<sub>3</sub>), 3.1 (t, NiCH<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>45</sub>LiN<sub>4</sub>Ni (382.2) Ber. Li 1.81 Ni 15.32  
Gef. Li 1.9 Ni 15.4

Synthese von **3a** und **3b** mit Li-*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder Li-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: Reaktionsdurchführung wie für **3a** bzw. **3b** oben beschrieben, jedoch unter Einsatz von Li-*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder Li-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> anstelle von Ethyllithium. Durch Erwärmen auf 0°C erfolgt eine vollständige Umsetzung. Aufarbeitung und Ausbeuten wie angegeben; es lagen korrekte Elementaranalysen (Li, Ni) sowie übereinstimmende <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vor.

( $Et_2O$ )<sub>2</sub>( $C_4H_8O_2$ )( $Li_2C_4H_8$ )Ni( $C_2H_4$ ) (**4**): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und Ethen in 50 ml Ether hergestellte Lösung von Ni( $C_2H_4$ )<sub>3</sub> wird bei  $-30^\circ C$  mit einer etherischen Lösung von ca. 10 mmol  $Li_2C_4H_8$  versetzt, die zuvor aus  $C_4H_8Br_2$  und Lithium erhalten wurde. Mit 4 ml Dioxan wird blaßgelbes ( $C_4H_8O_2$ )LiBr ausgefällt; nach Zugabe von 30 ml Pentan werden der Niederschlag und überschüssiges Lithium durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte abgetrennt. Aus dem gelben Filtrat fallen bei  $-78^\circ C$  langsam feine gelbe Kristalle aus, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei  $-30^\circ C$  im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 1.1 g (28%). Die Substanz ist mehrere Tage bei  $20^\circ C$  beständig. — 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([ $D_8$ ]THF,  $-10^\circ C$ ):  $\delta = 1.44$  (m,  $CH_2CH_2Ni$ ),  $-0.22$  (m,  $CH_2Ni$ ),  $-0.79$  (s,  $C_2H_4$ ).

$C_{18}H_{40}Li_2NiO_4$  (393.1) Ber. Li 3.53 Ni 14.93  
Gef. Li 3.6 Ni 14.9

(PMDTA)<sub>2</sub>( $Li-n-C_3H_7$ )<sub>2</sub>Ni( $C_2H_4$ )<sub>2</sub> (**5**): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und Ethen in 40 ml Ether hergestellte Lösung von Ni( $C_2H_4$ )<sub>3</sub> wird bei  $-50^\circ C$  mit 20.0 mmol  $Li-n-C_3H_7$  versetzt. Die Reaktionsmischung wird durch Filtrieren über eine Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit. Zugabe von 5 ml PMDTA in 10 ml Ether führt zur Abscheidung eines gelben, feinkristallinen Niederschlags, den man nach 1 h bei  $-78^\circ C$  über eine D3-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether wäscht und bei  $-30^\circ C$  im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 4.75 g (85%). Festes **5** ist kurze Zeit bei  $20^\circ C$  stabil und zersetzt sich dann zu einem Öl. Die Substanz löst sich gut in kaltem THF oder Toluol, dissoziiert dabei jedoch in **7a** und Propyllithium. <sup>1</sup>H-NMR-Daten sowie thermische Umwandlung bei  $0^\circ C$  wie für **7a** angegeben.

$C_{28}H_{68}Li_2N_6Ni$  (561.5) Ber. Li 2.47 Ni 10.46  
Gef. Li 2.5 Ni 10.5

Umsetzung von **5** mit COT: Bei der Umsetzung von 1.20 g (2.14 mmol) **5** als Festsubstanz mit 5 ml COT ließen sich neben der erwarteten Menge Ethen (4.21 mmol bzw. 1.97  $C_2H_4/Ni$ ) 1.87 mmol Propen (0.87  $C_3H_6/Ni$ ) und 1.05 mmol Propan (0.49  $C_3H_8/Ni$ ) nachweisen.

(PMDTA)<sub>2</sub>( $Li-n-C_4H_9$ )<sub>2</sub>Ni( $C_2H_4$ )<sub>2</sub> (**6**): Reaktionsdurchführung wie für **5**, jedoch mit 20.0 mmol  $Li-n-C_4H_9$  anstelle von  $LiC_3H_7$ . Ausb. 4.6 g (78%). Die Festsubstanz zerläuft bei  $20^\circ C$  zu einem Öl. Durch Protolyse mit einem Alkohol wurde der PMDTA-Ligand quantitativ freigesetzt und gaschromatographisch bestimmt. Die Substanz löst sich gut in kaltem THF oder Toluol, dissoziiert dabei jedoch in **8a** und Butyllithium. <sup>1</sup>H-NMR-Daten sowie thermische Umwandlung bei  $0^\circ C$  wie für **8a**.

$C_{30}H_{72}Li_2N_6Ni$  (589.5) Ber. Li 2.35 Ni 9.96  
Gef. Li 2.4 Ni 9.5

Umsetzung von **6** mit COT: 1.605 g (2.72 mmol) **6** setzten mit COT 4.78 mmol Ethen (1.76  $C_2H_4/Ni$ ) sowie 1.36 mmol 1-Buten (0.50  $C_4H_8/Ni$ ) und 1.84 mmol Butan (0.68  $C_4H_{10}/Ni$ ) frei.

(PMDTA)( $Li-n-C_3H_7$ )Ni( $C_2H_4$ )<sub>2</sub> (**7a**): Reaktionsdurchführung wie für **3a** angegeben, jedoch mit 10.0 mmol  $Li-n-C_3H_7$  anstelle von  $LiC_2H_5$  und bei  $-40^\circ C$ . Aus dem gelbbraunen Filtrat scheiden sich unterhalb  $-50^\circ C$  langsam verwachsene blaßgelbe Kristalle ab, die wie beschrieben isoliert und bei  $-30^\circ C$  getrocknet werden. Ausb. 3.1 g (92%). Festes **7a** zersetzt sich bei  $20^\circ C$ ; in Lösung (THF, Toluol) wandelt es sich bei  $0^\circ C$  in Gegenwart von Ethen in den Ethyllithium-Komplex **3a** um. — 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([ $D_8$ ]THF,  $-100^\circ C$ ):  $\delta = 1.67$ , 1.53 ( $C_2H_4$ ), 1.28 (m,  $CH_2CH_2CH_3$ ), 0.88 (t,  $CH_3$ ), 0.70 (t,  $NiCH_2$ ). — 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([ $D_8$ ]Toluol,  $-20^\circ C$ ):

$\delta = 2.34$  ( $C_2H_4$ ), 1.38 (t,  $CH_3$ ), 0.62 (t,  $NiCH_2$ ),  $CH_2CH_2CH_3$ -Signal überlagert.

$C_{16}H_{38}LiN_3Ni$  (338.2) Ber. Li 2.05 Ni 17.36  
Gef. Li 2.3 Ni 17.4

Umsetzung von **7a** mit COT: 1.29 g (3.81 mmol) **7a** ergaben bei der Umsetzung mit 5 ml COT 7.81 mmol Ethen (2.05  $C_2H_4/Ni$ ) sowie 3.02 mmol Propen (0.79  $C_3H_6/Ni$ ).

(PMDTA)( $Li-n-C_4H_9$ )Ni( $C_2H_4$ )<sub>2</sub> (**8a**): Reaktionsdurchführung wie für **3a** angegeben, jedoch mit 10.0 mmol  $Li-n-C_4H_9$  anstelle von  $LiC_2H_5$  und bei  $-40^\circ C$ . Unterhalb  $-50^\circ C$  bilden sich große, blaßgelbe Kristalle, die man wie beschrieben isoliert und bei  $-30^\circ C$  trocknet. Ausb. 3.2 g (91%). Festes **8a** zersetzt sich langsam bei  $20^\circ C$ ; in Lösung (THF, Toluol) wandelt es sich bei  $0^\circ C$  in Gegenwart von Ethen in den Ethyllithium-Komplex **3a** um. — 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([ $D_8$ ]THF,  $-40^\circ C$ ):  $\delta = 1.62$  ( $C_2H_4$ ), 0.80 (t,  $CH_3$ ), 0.67 (t,  $NiCH_2$ ); ([ $D_8$ ]Toluol,  $-30^\circ C$ ):  $\delta = 2.44$  ( $C_2H_4$ ), 1.27 (t,  $CH_3$ ), 0.63 (t,  $NiCH_2$ ); andere Butyl-Signale überlagert.

$C_{17}H_{40}LiN_3Ni$  (352.2) Ber. Li 1.97 Ni 16.67  
Gef. Li 1.9 Ni 16.6

Umsetzung von **8a** mit COT: Aus 755.25 mg (2.14 mmol) **8a** wurden mit COT 4.63 mmol Ethen (2.16  $C_2H_4/Ni$ ) sowie 1.42 mmol 1-Buten (0.66  $C_4H_8/Ni$ ) freigesetzt.

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 115420-86-5 / **2b**: 115420-87-6 / **3a**: 115420-88-7 / **3b**: 60384-04-5 / **4**: 115420-90-1 / **5**: 115420-92-3 / **6**: 115420-94-5 / **7a**: 115420-96-7 / **8a**: 115436-85-6 / PMDTA: 3030-47-5 / COT: 629-20-9 / Ni(CDT): 12126-69-1 / Ni( $C_2H_4$ )<sub>3</sub>: 50696-82-7 / LiEt: 811-49-4 / LiPr: 2417-93-8 / LiBu: 109-72-8 /  $Li_2C_4H_8$ : 2123-72-0 /  $C_4H_8Br_2$ : 110-52-1 / Ethan: 74-84-0 / Ethen: 74-85-1 / Propan: 74-98-6 / Propen: 115-07-1 / Butan: 106-97-8 / 1-Buten: 106-98-9

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; COT = Cyclooctatetraen; PMDTA = Pentamethyldiethylen-triamin; TMEDA = Tetramethylethylen-diamin.

<sup>3)</sup> I. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.

<sup>4)</sup> Die Begriffe  $n$ -Donor,  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Ligand sind in Lit.<sup>3)</sup> erläutert.

<sup>5)</sup> K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88** (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 622.

<sup>6)</sup> R. Stabba, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1971.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 943.

— <sup>7b)</sup> K. Fischer, K. Jonas, A. Mollbach, G. Wilke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1011. — <sup>7c)</sup> Zusammenfassung: G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189, dort S. 200–203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185, there p. 196–198.

<sup>8)</sup> **2a** wurde zuvor als Monoether-Addukt formuliert<sup>6,7a)</sup>.

<sup>9)</sup> K. R. Pörschke, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1975.

<sup>10)</sup> K. Jonas, K. R. Pörschke, *Angew. Chem.* **91** (1979) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 488.

<sup>11)</sup> K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.

<sup>12)</sup> B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

<sup>13)</sup> P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 257, und zwar S. 270.

<sup>14)</sup> K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92** (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 520; K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97, und dort zitierte Literatur.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> K. Jonas, *Angew. Chem.* **87** (1975) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 752. — <sup>15b)</sup> D. J. Brauer, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 249.

- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **567** (1950) 179.  
— <sup>16b)</sup> R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4138.
- <sup>17)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **567** (1950) 195.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **33** (1952) 193. — <sup>18b)</sup> K. Ziegler, *Angew. Chem.* **64** (1952) 323. — <sup>18c)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **589** (1954) 91.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **35** (1954) 321, und zwar S. 322.  
— <sup>19b)</sup> K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541, und zwar S. 543. — <sup>19c)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.* **629** (1960) 121, und zwar S. 125. — <sup>19d)</sup> K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E. W. Duck, W.-R. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.* **629** (1960) 172, und zwar S. 179.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> V. Mitteilung: K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 991; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1527. — <sup>20b)</sup> VII. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 257.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> G. House, G. Wilke, unveröffentlicht, zitiert in Lit. <sup>7b)</sup>, S. 1016. — <sup>21b)</sup> K. Fischer, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1973.
- <sup>22)</sup> Siehe U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. XIII/1, Thieme Verlag, Stuttgart 1970. — <sup>22a)</sup> Lit. <sup>22)</sup>, S. 137 f. — <sup>22b)</sup> Lit. <sup>22)</sup>, S. 134 f. — <sup>22c)</sup> Lit. <sup>22)</sup>, S. 147.

[118/88]