

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), X¹⁾

Diorganylmagnesium-Komplexe von Nickel(0): (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂

Wilfried Kaschube²⁾, Klaus-Richard Pörschke*, Klaus Angermund³⁾, Carl Krüger³⁾ und Günther WilkeMax-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 17. Mai 1988

Tris(ethen)nickel(0) reagiert mit Dialkylmagnesium-Solvat-Komplexen (n-Donor)MgR₂ (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, C₂H₄CH=CH₂, C₆H₅; n-Donor = Et₂O, THF, Dioxan, TMEDA)⁴⁾ unterhalb -10°C zu gelben kristallinen, thermolabilen Verbindungen (n-Donor)MgR(μ-R)Ni(C₂H₄)₂ (1–5). Darüber hinaus entsteht aus zwei Äquivalenten Ni(C₂H₄)₃ mit (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ in Ether (Et₂O)Mg(μ-C₆H₅)₂{Ni(C₂H₄)₂}₂ (6), in dem eine zentrale Diphenylmagnesium-Einheit zwei Bis(ethen)nickel(0)-Gruppen verbrückt. — Die Röntgen-Strukturanalyse ergab für (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (1c) eine annähernd planare Bis(ethen)nickel-Einheit, an die ein Dimethylmagnesium-Solvat-Komplex über eine Mg–μ-CH₃–Ni-Mehrzentrenbindung mit Ni-Mg-Wechselwirkung koordiniert ist. Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren tauschen in Lösung bei 0°C die verbrückenden und endständigen Alkylgruppen von 1–3 nicht aus. Die phenylhaltigen Ein- und Zweikern-Komplexe (5a, b bzw. 6) stehen in Lösung offenbar miteinander im Gleichgewicht.

On the Lewis Acidity of Nickel(0), X¹⁾. — Diorganylmagnesium Complexes of Nickel(0): (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂

Tris(ethene)nickel(0) reacts with dialkylmagnesium solvate complexes (n-Donor)MgR₂ (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, C₂H₄CH=CH₂, C₆H₅; n-Donor = Et₂O, THF, dioxane, TMEDA)⁴⁾ below -10°C to afford yellow crystalline, thermolabile compounds (n-Donor)MgR(μ-R)Ni(C₂H₄)₂ (1–5). In addition, two equivalents of Ni(C₂H₄)₃ react with (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ in ether to yield (Et₂O)Mg(μ-C₆H₅)₂{Ni(C₂H₄)₂}₂ (6), in which a central diphenylmagnesium molecule is bound to two bis(ethene)nickel(0) groups. An X-ray structure analysis shows that (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (1c) contains an almost planar bis(ethene)nickel(0) unit coordinated by a dimethylmagnesium solvate complex by a Mg–μ-CH₃–Ni multiple center bond with a Ni-Mg interaction. According to their ¹H- and ¹³C-NMR spectra, the bridging and terminal organyl groups of 1–3 do not exchange in solution at 0°C. Apparently the monophenyl derivatives 5a, b and the dinuclear complex 6 are in equilibrium with each other.

Der erste Beitrag⁵⁾ dieser Publikationsfolge behandelt Methyllithium-Komplexe von Nickel(0) mit CDT, Ethen oder CO als π-Liganden; zuletzt haben wir Ethen-Nickel(0)-Komplexe höherer Alkylolithium-Verbindungen beschrieben¹⁾. Die isolierten Alkylolithium-Nickel(0)-Komplexe haben Modell-Charakter für die bei der Diskussion des „Nickel-Effekts“ postulierte Wechselwirkung von Nickel(0) mit den α-C-Atomen von Trialkylaluminium-Verbindungen⁶⁾. Magnesium liegt in seiner Elektronegativität (1.23) zwischen Lithium (0.97) und Aluminium (1.47)⁷⁾. Organomagnesium-Verbindungen zeigen daher eine hohe Polarität der Mg–C-Bindungen (34% Ionencharakter), die aber geringer ist als die von Li–C-Bindungen (43%)⁸⁾. Wir fanden es interessant zu prüfen, ob Organomagnesium-Verbindungen RMgBr und MgR₂ (R = Alkyl, Phenyl) wie Organolithium-Verbindungen mit Nickel(0) isolierbare Komplexe bilden.

Den Anstoß zu dieser Untersuchung gab der Befund⁹⁾, daß die Hydrierung von Alkenylmagnesium-Verbindungen am Nickel-Kontakt unter sonst üblichen Reaktionsbedingungen (20°C, 1 bar H₂-Druck) erschwert ist. Diese Beobachtung ließ eine Wechselwirkung von Nickel(0) mit der Alkenylmagnesium-Komponente vermuten.

Als Mechanismus der Nickel(0)-katalysierten Kupplung von Grignard-Verbindungen mit Organylhalogeniden¹⁰⁾ diskutierten Felkin¹¹⁾ und Corriu¹²⁾ eine Addition der Grignard-Verbindungen an Nickel(0) zu Zwischenstufen mit Ni–Mg-Bindungen. Nach an-

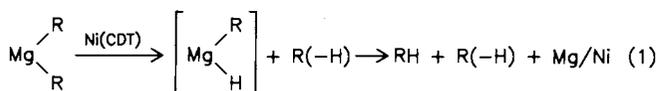
deren Untersuchungen erscheint ein solcher Reaktionsablauf als wenig wahrscheinlich¹³⁾.

Die Reaktion von (η⁵-C₅H₅)Co(C₂H₄)₂^{14a)} mit Phenyl- und Allylmagnesiumbromid führt nach Jonas und Mitarbb.^{14b)} unter Ethen-Verdrängung zu Komplexen mit Co–Mg-Bindungen (TMEDA)MgBr(μ-C₆H₅)CoCp(C₂H₄) (Co–Mg = 2.56 Å) und (THF)₂Mg(Br)–CoCp(π-C₃H₅) (Co–Mg = 2.48 Å). Analog wurden mit Diphenyl- und Diallylmagnesium (THF)₂MgC₆H₅(μ-C₆H₅)CoCp(C₂H₄) bzw. (THF)₂Mg(σ-C₃H₅)–CoCp(π-C₃H₅) erhalten; zudem ist in Kenntnis von 1c (TMEDA)MgBr(μ-CH₃)CoCp(C₂H₄) hergestellt worden. — (η⁵-C₅H₅)Rh(C₂H₄)(PMe₃) und (η⁵-C₅H₅)Rh(PMe₃)₂^{15a)} bilden mit Aluminiumtrialkylen in Lösung leicht dissoziierende Additionsverbindungen^{15b)}. Für das mit (Me₂AlCl)₂ entstehende Cp(PMe₃)₂Rh–AlMe₂(μ-Cl)AlMe₂Cl zeigte die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen einer unverbrückten Rh–Al-Bindung (Rh–Al 2.46 Å), die durch einen Ladungsübergang von Rhodium zu Aluminium erklärt wird^{15b)}.

Ergebnisse

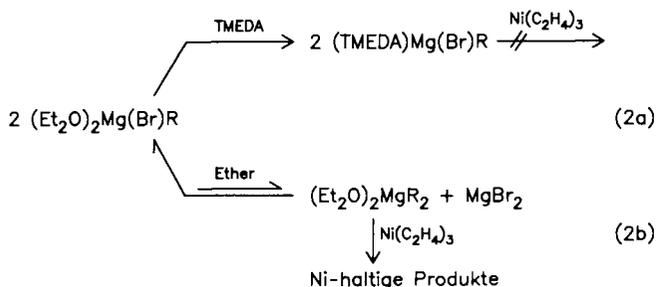
Ni(CDT)¹⁶⁾ geht mit den Grignard-Verbindungen (TMEDA)Mg(Br)R (R = CH₃, C₆H₅) oder den Diorganylmagnesium-Verbindungen (TMEDA)Mg(CH₃)₂ und (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ in Ether von -78 bis 20°C keine Reaktion ein. Offenbar ist die Akzeptorstärke⁹⁾ von Ni(CDT) zu gering, um Magnesiumorganyle zu binden. Höhere Dialkylmagnesium-Verbindungen (TMEDA)MgR₂ (R = C₂H₅, n-C₃H₇) setzen bei 20°C unter Abscheidung von elementarem Nickel langsam Mischungen von Ethen und Ethan bzw. Propen und Propan frei. Entsprechend spaltet die Dialkenylmagnesium-Verbindung Bis{2-(3-cyclohexen-1-yl)ethyl}magnesium (als Ether-

oder Amin-Addukt) Vinylcyclohexen (VCH) und Ethylcyclohexan ab. Diese von Nickel(0) herbeigeführten Zersetzungsreaktionen der höheren Alkyl- bzw. Alkenylmagnesium-Verbindungen sind im Sinne einer formalen β -H-Eliminierung einer Organylgruppe (Alken-Bildung) mit nachfolgender reduktiver Alkan-Eliminierung verständlich.



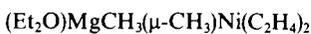
R = C₂H₅, n-C₃H₇, 2-(3-Cyclohexen-1-yl)C₂H₄

Tris(ethen)nickel(0)¹⁷⁾ setzt sich mit Grignard-Verbindungen (Et₂O)₂Mg(Br)R (R = CH₃, C₆H₅) in Ether unterhalb 0°C nur unvollständig um. Bei -78°C können geringe Mengen Nickel-haltiger Produkte kristallisiert werden. Zugabe von TMEDA zu derartigen Reaktionslösungen führt im wesentlichen zur Abscheidung von schwerlöslichem (TMEDA)Mg(Br)R, das mit Ni(C₂H₄)₃ keine Reaktion zeigt. Die Reaktionsverhältnisse sind so zu deuten, daß Grignard-Verbindungen nicht selbst, sondern nur aus dem Schlenk-Gleichgewicht¹⁸⁾ heraus mit Ni(C₂H₄)₃ reagieren. Offenbar liefert Ni(C₂H₄)₃, dessen Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe ein stärkerer Akzeptor als Ni(CDT) ist³⁾, isolierbare Komplexe erst mit den im Vergleich zu Grignard-Verbindungen basischeren Diorganylmagnesium-Verbindungen.

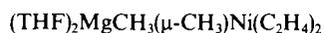


In THF wird das Schlenk-Gleichgewicht zur Seite der Magnesiumdiorganyle und -halogenide hin verschoben, da letztere einer starken Solvataion unterliegen. Durch Zugabe äquimolarer Mengen Dioxan zu Lösungen der Grignard-Verbindungen in Ether lassen sich die Magnesiumdihalogenide als schwerlösliche Bisdioxanate ausfällen, und in Lösung verbleiben die Diorganylmagnesium-Ether-Addukte¹⁹⁾. Hieraus können die etherfreien Diorganylmagnesium-Verbindungen isoliert oder Solvat-Komplexe mit anderen n-Donoren hergestellt werden. Folglich haben wir für die weiteren Untersuchungen die reinen Diorganylmagnesium-Solvat-Komplexe mit Et₂O, THF, TMEDA oder Dioxan eingesetzt.

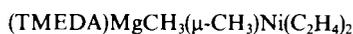
Tris(ethen)nickel(0) reagiert mit der äquimolaren Menge Dimethylmagnesium in Diethylether/Pentan bei -40°C unter Freisetzung eines Ethen-Liganden zu feinen blaßgelben Kristallen von 1a. In Gegenwart von THF entstehen gelbe Kuben von 1b, und ausgehend von (TMEDA)Mg(CH₃)₂



1a



1b

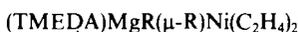


1c

W. Kaschube, K.-R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke

sind aus Ether gelbe Nadeln von 1c in 80proz. Ausbeute isolierbar. Für das in Ether schwerlösliche Dioxanat (C₄H₈O₂)Mg(CH₃)₂ war keine Reaktion mit Ni(C₂H₄)₃ zu erkennen.

Die entsprechende Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃ mit Diorganylmagnesium-Verbindungen (TMEDA)MgR₂ (R = C₂H₅, n-C₃H₇, C₂H₄CH=CH₂, C₆H₅) bzw. mit (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ führt in Ether bei -30 bis -78°C zu den analogen Produkten 2-(5a-c) [Gl. (3a-c)]. 5a, das stets zusammen mit 6 anfiel, ist NMR-spektroskopisch charakterisiert. Anders als für R = CH₃ ist für R = C₆H₅ das Dioxanat (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ in Ether gut löslich und zur Reaktionsdurchführung besser als das schwerlösliche (TMEDA)Mg(C₆H₅)₂ geeignet. Mit der zweimolaren Menge Ni(C₂H₄)₃ reagiert (C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂ in Ether bei -78°C zum Zweikern-Komplex 6, in dem eine zentrale Diphenylmagnesium-Einheit zwei Bis(ethen)nickel(0)-Gruppen verbrückt [Gl. (4)]. Zweikern-Komplexe des Diphenylmagnesiums konnten mit anderen n-Donoren als Ether nicht isoliert werden. Komplexe von Nickel(0) mit (TMEDA)MgR₂ (R = Allyl, 2-(3-Cyclohexen-1-yl)ethyl) haben wir bislang nicht rein erhalten.



2: R = C₂H₅

3: R = n-C₃H₇

4: R = C₂H₄CH=CH₂

5a: n-Donor = Et₂O

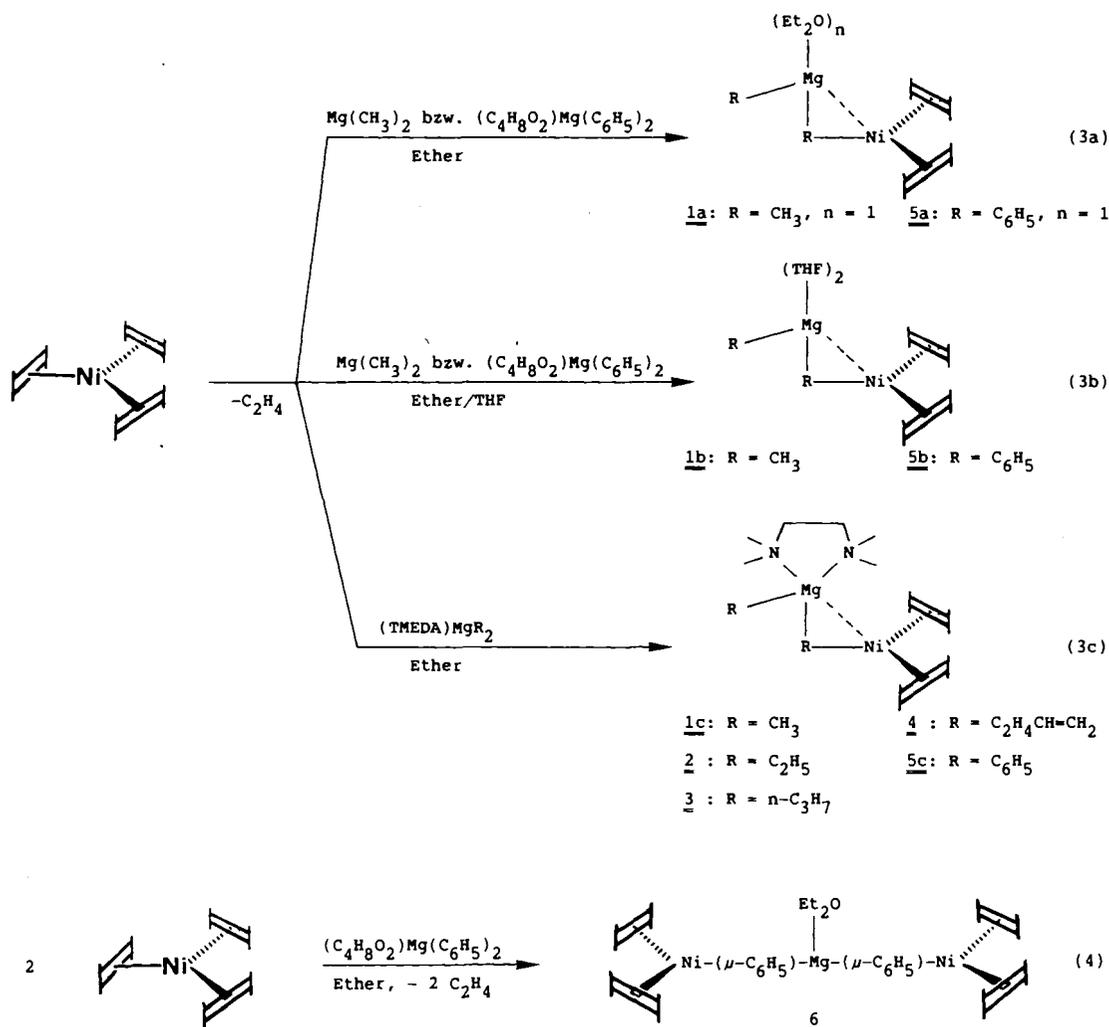
b: n-Donor = THF

c: (n-Donor)₂ = TMEDA

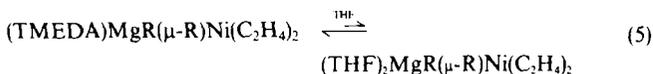


Die Zusammensetzung der thermolabilen und äußerst luftempfindlichen Komplexe wurde durch Elementaranalysen sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bestimmt. Für 1c wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der TMEDA-Komplex 1c (R = CH₃) ist für kurze Zeit bei 0°C beständig, während sich 2 (R = C₂H₅) ab -10°C und 3 (R = n-C₃H₇) schon bei -30°C rasch zersetzen. Bei Pyrolysen bis 80°C wurden neben Ethen gesättigte Kohlenwasserstoffe (1c: Methan, Ethan; 2: Ethan) sowie für 3 Ethan und größere Mengen Propen freigesetzt. Durch Reaktion der Festsubstanzen mit COT oder Triphenylphosphit ist das komplexgebundene Ethen nachgewiesen worden. Zur Bestimmung der Alkylreste als Kohlenwasserstoffe (bis zu 90% der berechneten Mengen) wurden 1c, 2 und 3 mit n-BuOH/H₂SO₄ protolysiert.

1-6 sind in Pentan nicht, in Ether wenig, in Toluol gut und in THF sehr gut löslich. Laut NMR-Spektren werden beim Lösen in [D₈]THF die Ether- und THF-Liganden gegen Solvat-Moleküle ausgetauscht. Die TMEDA-Liganden werden von [D₈]THF in einer Gleichgewichtsreaktion jedoch nur teilweise verdrängt, so daß hier in der Kälte TMEDA- und THF-Addukte nebeneinander vorliegen [Gl. (5)]. Für die Lösung von 1c in [D₈]THF konnte NMR-spektroskopisch bei 0°C kein Austausch der Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe mit der am Magnesium endständig gebundenen Methylgruppe beobachtet werden, so daß in Komplexen vom Typ (n-Donor)MgR(μ-R)Ni(C₂H₄)₂ offenbar relativ feste Mg-μ-R-Ni-Brücken-



bindungen vorliegen. Der oberhalb -30°C ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Austausch der Ethen-Liganden in **1c** mit freiem Ethen kann im Sinne eines Gleichgewichtscharakters von Gl. (3)–(4) erklärt werden. Durch Leitfähigkeitsbestimmung wurde eine Ionendissoziation von **1c** in THF ausgeschlossen.



Für **1c** ließ sich durch Umsetzung einer etherischen Lösung mit COD das eingesetzte Nickel(0) unter Freisetzung aller Komplexliganden in Form von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ zurückgewinnen. Eine Lösung von **1c** in THF nimmt bei -100°C drei Äquivalente CO unter Bildung eines Carbonyl-Komplexes auf, der sich bereits bei -78°C zersetzt und von uns nicht näher charakterisiert werden konnte (für Verbindungen $\text{Li}[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{CO})_3]$ siehe Lit.⁵⁾). Für **3** (R = n-C₃H₇) ließ sich im Bereich seiner thermischen Stabilität kein Alkyl/Alken-Austausch mit freiem Ethen nachweisen, wie er für höhere Alkylaluminium-⁶⁾ und -lithium-Verbindungen¹⁾ bekannt ist („Nickel-Effekt“). Ein solcher wird jedoch zwischen $(\text{TMEDA})\text{Mg}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ und Ethen in THF bei 0°C von $\text{Ni}(\text{CDT})$ unter Bildung von $(\text{TMEDA})\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Pro-

pen katalysiert. Hierauf kann möglicherweise auch das bei der thermischen Zersetzung von **3** auftretende Propen zurückgeführt werden.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1–6** wurden in $[\text{D}_8]$ Toluol und $[\text{D}_8]$ THF als Lösungsmittel zwischen -110 und 0°C aufgenommen (Tab. 1, 2). Spektren der unveränderten Verbindungen sind in $[\text{D}_8]$ Toluol zu erhalten. In $[\text{D}_8]$ THF werden für die Ether- und THF-haltigen Komplexe **1a, b**, **5a, b** und **6** die n-Donorliganden vollständig gegen Solvat-Moleküle ausgetauscht. Für die TMEDA-Derivate tritt in $[\text{D}_8]$ THF eine nur teilweise Verdrängung von TMEDA ein, so daß für **1c**, **2** und **3** neben den Signalen der TMEDA-Komplexe auch Signale der $[\text{D}_8]$ THF-Solvatkomplexe beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen die Signale des freien TMEDA ($\delta_{\text{C}} = 58.8, 46.4$), die in der Kälte scharf und bei -30°C breit sind, einen Ligandenaustausch zwischen gebundenem und freiem TMEDA erkennen. Für die Diphenylmagnesium-Ether-Komplexe **5a** und **6** war in $[\text{D}_8]$ THF ein Gleichgewicht zwischen Ein- und Zweikern-Komplexen festzustellen (s.u.). Da alle Verbindungen stark temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen,

haben wir vor allem die Lösungen des relativ einfachen (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1c**) in [D₈]Toluol und [D₈]THF eingehend untersucht (Tab. 1).

1c liefert in [D₈]Toluol unterhalb 0°C für die Mg-CH₃-Gruppen zwei temperaturunabhängige Signale, die einer am Magnesium endständig gebundenen [$\delta_{\text{H}} = -0.89$; $\delta_{\text{C}} = -11.35$, $J(\text{CH}) = 106$ Hz] und einer Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe [$\delta_{\text{H}} = 0.49$; $\delta_{\text{C}} = -10.3$, $J(\text{CH}) = 114$ Hz] zugeordnet werden können. Für die Ethen-H- und -C-Atome werden bei -80°C zwei Signale ($\delta_{\text{H}} = 2.75, 2.61$; $\delta_{\text{C}} = 47.7, 46.0$) erhalten entsprechend einer eingefrorenen Ethen-Liganden-Rotation um die Bindungsachse zum Nickel ($T_{\text{c}} = -65^\circ\text{C}$, ¹H-NMR). Unterhalb dieser Temperatur ist eine Verbreiterung bzw. weitere Aufspaltung der Resonanzen zu beobachten, so daß im Protonen-Spektrum bei -95°C drei unterschiedliche Ethen-Protonen-Signale [$\delta_{\text{H}} = 2.80$ (breit, 4H), 2.65 (2H), 2.63 (2H)] vorliegen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Ethen-Resonanzen des THF-Komplexes **1b** in [D₈]Toluol sind bei -60°C jeweils scharf und bei -80°C noch nicht aufgespalten.

Für die Lösung von **1b** in [D₈]THF beobachtet man bei -80°C für die endständig am Magnesium gebundene ($\delta_{\text{H}} = -1.70$; $\delta_{\text{C}} = -14.2$) und die verbrückende Methylgruppe ($\delta_{\text{H}} = -0.16$; $\delta_{\text{C}} = -11.6$) sowie für die Ethen-H-

Tab. 1. 200-MHz-¹H- und 75.5-MHz-¹³C-NMR-Daten der Lösungen von (Et₂O)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1a**), (THF)₂MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1b**) und (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**1c**) in [D₈]Toluol und [D₈]THF

	C ₂ H ₄	Mg-μ-CH ₃ -Ni	Mg-CH ₃	
<u>in [D₈]Toluol</u>				
1b δ _H	2.68	0.42	-0.92	(-80°C)
1c δ _H	2.75, 2.61	0.49	-0.89	(-80°C)
	2.80 (breit),			(-95°C)
	2.65, 2.63			
δ _C	47.7, 46.0	-10.3	-11.35	(-80°C)
$\underline{J}(\text{CH})$, Hz	154	114	106	
<u>in [D₈]THF</u>				
1a δ _H	- wie für 1b -			
1b δ _H	2.14	-0.16	-1.70	(-80°C)
δ _C	47.4	-11.6	-14.2	(-80°C)
1c δ _H	2.13	-0.12	-1.60	(-80°C)
δ _C	49.3 (breit),	-10.5	-12.0	(-110°C)
	43.8, 42.9			
$\underline{J}(\text{CH})$, Hz	...	114	105	
TMEDA-Signale von 1c (-80°C):				
[D ₈]Toluol	δ _H = 1.70, 1.36 (NCH ₃); 1.25, 0.98 (breit, NCH ₂). δ _C = 55.0 (NCH ₂); 46.5, 46.2 (NCH ₃)			
[D ₈]THF	δ _H = 2.50 (NCH ₂), 2.27 (NCH ₃) δ _C = 56.3 (NCH ₂), 47.3 (NCH ₃)			

und C-Atome ($\delta_{\text{H}} = 2.14$; $\delta_{\text{C}} = 47.4$) jeweils eine Resonanz. In [D₈]THF gelöstes **1c** liefert bei -30°C die entsprechenden Signale des TMEDA-Komplexes; daneben sind Signale vom THF-Solvatkomplex **1b** erkennbar. Bei -110°C wurden im ¹³C-NMR-Spektrum für das in **1c** gebundene Ethen drei Resonanzen [49.3 (breit, 2 C), 43.8, 42.9] erhalten.

Für die Ethen-Rotation um die Bindungsachse zum Nickel läßt sich aus der Koaleszenztemperatur und dem Frequenzabstand eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 37$ kJ/mol abschätzen, die der des Lithiummethylniccolat(0)-Komplexes Li[CH₃Ni(C₂H₄)₂]⁵⁾ entspricht. Im Vergleich zu diesem sind die Ethen-H- und -C-Atome von **1c** um $\Delta\delta_{\text{H}} \approx 0.5$ bzw. $\Delta\delta_{\text{C}} \approx 5$ ppm schwächer abgeschirmt. Die für **1c** gefundene Kopplungskonstante der Magnesium und Nickel verbrückenden Methylgruppe $J(\text{CH}) = 114$ Hz ist etwas größer als für die Lithium-analoge Verbindung [$J(\text{CH}) = 112$ Hz]. Die in den Tieftemperatur-Spektren von **1c** zu beobachtende weitere Aufspaltung der Ethen-H- und -C-Atom-Signale erklären wir mit dem „Ausfrieren“ einer der Kristallstruktur ähnlichen Konformation, bei der durch die Koordination des Magnesium-

Tab. 2. 200-MHz-¹H- und 75.5-MHz-¹³C-NMR-Daten von (TMEDA)MgC₂H₅(μ-C₂H₅)Ni(C₂H₄)₂ (**2**), (TMEDA)Mg(*n*-C₃H₇)(μ-*n*-C₃H₇)Ni(C₂H₄)₂ (**3**), (TMEDA)Mg(η¹-C₂H₄CH=CH₂)(η¹-μ-C₂H₄CH=CH₂)Ni(C₂H₄)₂ (**4**), (THF)₂MgC₆H₅(μ-C₆H₅)Ni(C₂H₄)₂ (**5b**), (TMEDA)MgC₆H₅(μ-C₆H₅)Ni(C₂H₄)₂ (**5c**) und (Et₂O)Mg(μ-C₆H₅)₂{Ni(C₂H₄)₂}₂ (**6**) als Lösungen in [D₈]Toluol und [D₈]THF

	C ₂ H ₄	Mg-μ-C _α -Ni	Mg-C _α	
<u>in [D₈]Toluol</u>				
2 δ _H	2.70, 2.44	0.82	-0.18	(-80°C)
δ _C	46.1	-0.29	1.83	(-80°C)
$\underline{J}(\text{CH})$, Hz	...	113	105	
3 δ _H	2.85 (breit)	0.81	-0.19	(-80°C)
δ _C	46.4	11.9	15.75	(-30°C)
$\underline{J}(\text{CH})$, Hz	153	113	104	
<u>in [D₈]THF</u>				
2 δ _H	2.33, 1.94	0.74	-0.68	(-80°C)
3 δ _H	2.30, 1.94	0.69	-0.60	(-80°C)
4 δ _H	2.18	*	-0.77	(-30°C)
δ _C	45.1, 42.8	*	*	(-80°C)
5a δ _H	1.84	---	---	(-80°C)
δ _C	- wie für 5b -			
5b δ _H	1.87	---	---	(-30°C)
δ _C	49.3, 39.9	191.6	177.3	(-80°C)
5c δ _H	1.87	---	---	(-80°C)
6 δ _H	1.85	---	---	(-80°C)
δ _C	49.3, 39.7	191.8	---	(-80°C)
Phenyl-Signale von 5a-c und 6 ([D ₈]THF, -80°C):				
Mg-μ-C ₆ H ₅ -Ni	δ _H = 7.59 (d), 6.60 (t), 6.40 (t) δ _C = 191.8, 142.0, 124.0, 117.5			
Mg-C ₆ H ₅	δ _H = 7.42 (d), 6.91 (t), 6.82 (t) δ _C = 177.3, 141.3, 126.4, 123.3			

*) Nicht sicher zugeordnet.

atoms relativ zur Bis(ethen)nickel-Gruppe die beiden Ethen-Liganden nicht mehr äquivalent sind.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Lösungen von (TMEDA)MgR(μ-R)Ni(C₂H₄)₂ [R = C₂H₅ (2), n-C₃H₇ (3), C₂H₄CH=CH₂ (4)] in [D₈]Toluol bzw. [D₈]THF (Tab. 2) sind mit denen von 1a–c im Einklang, allerdings sind für 2–4 in den ¹H-NMR-Spektren die Resonanzen der endständigen und verbrückenden Substituenten R teilweise überlagert. Für die Phenyl-Derivate (n-Donor)MgC₆H₅(μ-C₆H₅)Ni(C₂H₄)₂ (5a–c) und den Zweikernkomplex (Et₂O)Mg(μ-C₆H₅)₂{Ni(C₂H₄)₂}₂ (6) waren in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ([D₈]THF) endständige und verbrückende Phenylgruppen in ihren Signallagen unterscheidbar; die einander entsprechenden Phenyl- und jeweiligen Ethen-Resonanzen stimmten jedoch nahezu überein. Den Spektren von 6 waren neben den Signalen verbrückender Phenylgruppen solche endständig gebundener Phenylgruppen sowie die Signale von Tris(ethen)nickel(0) zu entnehmen; wir nehmen an, daß der Zweikern-Komplex 6 sich unter dem Einfluß von THF teilweise in das einkernige 5b umwandelt, wobei sich die formal abgespaltene Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe in Tris(ethen)nickel(0) und metallisches Nickel stabilisiert.

Kristallstruktur von (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (1c)

Die Kristallstruktur von 1c wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1, Tab. 3–6)²⁰.

In 1c wird eine annähernd planare Bis(ethen)nickel-Einheit, deren Ebenen Ni,C1,C2 und Ni,C3,C4 einen Winkel von 7.6° einschließen, von einem Dimethylmagnesium-TMEDA-Komplex koordiniert. Dabei werden die Nickel- und Magnesiumatome von einer Methylgruppe unsymmetrisch verbrückt [Ni–C5 2.031(3) Å, Mg–C5 2.295(3) Å, Ni–C5–Mg 74.1(1)°]. Die Mg–CH₃-Bindung der Brücken-Methylgruppe ist um 0.14 Å gegenüber der der endständigen Methylgruppe [Mg–C6 2.150(3) Å] aufgeweitet; der Winkel C5,Mg,C6 beträgt 112.5(1)°. Vergleichsdaten liegen sowohl für polymeres Mg(CH₃)₂^{21a)} (Mg–C 2.24 Å, Mg,C,Mg 75°, C,Mg,C 105°) als auch für (TMEDA)Mg(CH₃)₂^{21b)} (Mg–C 2.17 Å, C,Mg,C 130°) vor.

Der Nickel-Magnesium-Abstand von 2.615(1) Å läßt in 1c eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung vermuten. Bei Berücksichtigung einer Ni–Mg-Bindung ergibt sich für das Nickelatom eine verzerrt tetraedrische und für das Magnesiumatom eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Im verzerrten Nickel-Tetraeder beträgt der Winkel zwischen den Ebenen C1/C2,Ni,C3/C4 und Ni,Mg,C5 61.9°. Zusammenfassend ist das zentrale Bindungselement von 1c als Ni–μ-CH₃–Mg-Dreizentrenbindung mit Ni–Mg-Bindungskontakt beschreibbar.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1c

C₁₂H₃₀MgN₂Ni, Molmasse 285.4 g mol⁻¹, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.70 × 0.36 × 0.86 mm, a = 14.308(5), b = 8.372(3), c = 14.891(6) Å, β = 114.65(3)°, V = 1621.3 Å³, monoklin, Raumgruppe P2₁/a (Nr. 14), Z = 4, T = 100 K, ρ_c = 1.17 g cm⁻³, μ = 12.21 cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur, gemessene Reflexe 9174 (±h ±k ±l, 1° < Θ < 36°), unabhängige Reflexe 4901 (R_{ave} = 0.031), davon beobachtet 4128, verfeinerte Parameter 265 (H-Atome isotrop), R = 0.043, R_w = 0.055 [w = 1/σ²(F_o)], max. Restelektronendichte 0.84 e Å⁻³

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände von 1c in Å

Ni – Mg	2.615(1)	Ni – C1	2.002(3)
Ni – C2	1.977(2)	Ni – C3	2.005(3)
Ni – C4	2.004(3)	Ni – C5	2.031(3)
Mg – N1	2.252(2)	Mg – N2	2.264(2)
Mg – C5	2.294(3)	Mg – C6	2.150(3)
C1 – C2	1.418(4)	C3 – C4	1.396(4)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 1c (C1/C2 und C3/C4 = Mittelpunkte der C=C-Bindungen)

Mg – Ni – C1	71.5(1)	Mg – Ni – C2	107.7(1)
Mg – Ni – C3	139.6(1)	Mg – Ni – C4	114.6(1)
Mg – Ni – C5	57.6(1)	C1 – Ni – C2	41.7(1)
C1 – Ni – C3	128.7(1)	C1 – Ni – C4	169.0(1)
C1 – Ni – C5	99.9(1)	C2 – Ni – C3	87.3(1)
C2 – Ni – C4	128.1(1)	C2 – Ni – C5	138.2(1)
C3 – Ni – C4	40.8(1)	C3 – Ni – C5	130.5(1)
C4 – Ni – C5	91.1(1)	Ni – Mg – N1	97.8(1)
Ni – Mg – N2	120.4(1)	Ni – Mg – C5	48.3(1)
Ni – Mg – C6	132.4(1)	N1 – Mg – N2	81.6(1)
N1 – Mg – C5	138.7(1)	N1 – Mg – C6	108.2(1)
N2 – Mg – C5	95.7(1)	N2 – Mg – C6	102.7(1)
C5 – Mg – C6	112.5(1)	Ni – C5 – Mg	74.1(1)

Winkel der Ausgleichsebenen Ni,C1,C2 und Ni,C3,C4: 7.6°

Winkel der Ebenen C1/C2,Ni,C3/C4 und Ni,Mg,C5: 61.9°

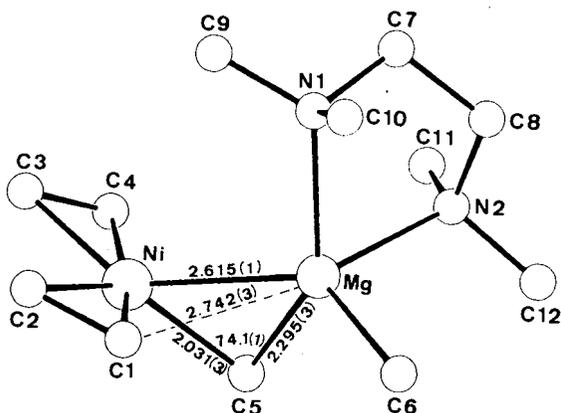


Abb. 1. Molekülstruktur von (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂ (1c) mit wesentlichen geometrischen Daten

Die Rechnungen wurden auf VAX-11/780- und VAX-11/730-Rechnern durchgeführt. Zusätzlich zu eigenen Programmen wurde die folgende Software benutzt: TRACER von S. L. Lawton und R. A. Jacobson zur Zellreduktion, SHELX-76 von G. M. Sheldrick für Fourier-Berechnungen und Least-Squares-Verfeinerungen, FMLS, eine stark modifizierte Version von ORFLS (W. R. Busing und H. A. Levy), für Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerungen, DIFABS von N. Walker und D. Stuart zur empirischen Absorptionskorrektur, XANADU von P. Roberts und G. M. Sheldrick zur Berechnung von Ausgleichsebenen, DAESD von R. E. Davis zur

Berechnung von Abständen und Winkeln sowie ORTEP von C. K. Johnson für die graphische Wiedergabe der Molekülstruktur.

Tab. 6. Atomkoordinaten und gemittelte Temperaturfaktoren für $1c$ ($U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i U_{ii} a_i^* a_i^* a_i$)

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
NI	0.4204 (1)	0.1136 (1)	0.2056 (1)	0.020
MG	0.5727 (1)	-0.0903 (1)	0.2690 (1)	0.019
N1	0.4874 (1)	-0.3020 (2)	0.1788 (1)	0.022
N2	0.5931 (1)	-0.2586 (2)	0.3948 (1)	0.022
C1	0.4970 (2)	0.1306 (3)	0.1200 (2)	0.029
C2	0.3910 (2)	0.1655 (3)	0.0668 (2)	0.030
C3	0.2683 (2)	0.1196 (3)	0.1657 (2)	0.037
C4	0.3203 (2)	0.0895 (4)	0.2668 (2)	0.038
C5	0.5394 (2)	0.1321 (3)	0.3409 (2)	0.029
C6	0.7236 (2)	-0.0858 (3)	0.2707 (2)	0.034
C7	0.4887 (2)	-0.4275 (3)	0.2510 (2)	0.026
C8	0.5854 (2)	-0.4163 (3)	0.3461 (2)	0.027
C9	0.3802 (2)	-0.2782 (3)	0.1066 (2)	0.033
C10	0.5479 (2)	-0.3601 (3)	0.1253 (2)	0.040
C11	0.5174 (2)	-0.2492 (3)	0.4380 (2)	0.034
C12	0.6972 (2)	-0.2424 (3)	0.4755 (2)	0.034
H1A	0.523 (2)	0.021 (4)	0.100 (2)	0.026
H1B	0.549 (2)	0.226 (4)	0.147 (2)	0.042
H2A	0.349 (3)	0.084 (4)	0.018 (3)	0.044
H2B	0.366 (2)	0.269 (4)	0.050 (2)	0.036
H3A	0.231 (2)	0.018 (4)	0.112 (2)	0.042
H3B	0.243 (2)	0.237 (4)	0.142 (2)	0.044
H4A	0.324 (3)	-0.014 (4)	0.297 (2)	0.045
H4B	0.330 (3)	0.184 (4)	0.311 (3)	0.049
H5A	0.543 (2)	0.066 (4)	0.391 (3)	0.043
H5B	0.602 (3)	0.151 (5)	0.347 (3)	0.069
H5C	0.512 (3)	0.242 (4)	0.355 (2)	0.049
H6A	0.771 (3)	-0.010 (4)	0.324 (3)	0.053
H6B	0.756 (3)	-0.204 (4)	0.284 (3)	0.047
H6C	0.723 (3)	-0.039 (4)	0.215 (3)	0.057
H7A	0.482 (2)	-0.527 (4)	0.224 (2)	0.034
H7B	0.420 (3)	-0.424 (4)	0.261 (3)	0.049
H8A	0.584 (2)	-0.501 (4)	0.388 (2)	0.037
H8B	0.649 (3)	-0.438 (4)	0.331 (2)	0.048
H9A	0.378 (2)	-0.218 (4)	0.056 (2)	0.036
H9B	0.339 (2)	-0.243 (4)	0.139 (2)	0.035
H9C	0.348 (3)	-0.379 (4)	0.071 (3)	0.051
H10A	0.539 (3)	-0.273 (4)	0.073 (3)	0.051
H10B	0.517 (2)	-0.465 (4)	0.088 (2)	0.038
H10C	0.615 (3)	-0.385 (5)	0.171 (3)	0.067
H11A	0.530 (2)	-0.144 (4)	0.474 (2)	0.036
H11B	0.523 (3)	-0.327 (4)	0.488 (3)	0.052
H11C	0.447 (2)	-0.256 (4)	0.385 (2)	0.033
H12A	0.743 (2)	-0.244 (4)	0.444 (2)	0.030
H12B	0.708 (2)	-0.305 (4)	0.524 (2)	0.034
H12C	0.702 (3)	-0.136 (4)	0.504 (3)	0.059

Diskussion der Bindungsverhältnisse

Die für $1c$ ermittelte Kristallstruktur ähnelt der von (PMDTA)Li(μ -CH₃)Ni(C₂H₄)₂⁵¹. So wurden für beide Moleküle etwa gleiche Ni-CH₃-Bindungslängen (Ni-CH₃Li 2.01 Å) sowie Mg- μ -CH₃- und Li-CH₃-Bindungsabstände (Li-C 2.27 Å) gefunden. Der Ni-Mg-Bindungsabstand ist 0.11 Å kürzer als der Metall-Metall-Abstand im Lithium-Derivat (Ni-Li 2.72 Å), entsprechend ist der Winkel Ni,C5,Mg 4° kleiner als der Winkel Ni,C,Li (78°). Gegenüber dem eingangs erwähnten Magnesium-Cobalt-Komplex mit einer Co- μ -C₆H₅-Mg-Mehrzentrenbindung ist der für $1c$ gefundene Ni-Mg-Bindungsabstand 0.05 Å länger als die Co-Mg-Bindung, der Abstand Mg-C5 ist jedoch fast 0.3 Å kürzer als die Mg-C-Bindung des Cobalt-Komplexes (2.56 Å). Ein Vergleich der Kovalenzradien von Ni und Co sowie Li und Mg läßt bei gleichen Bindungsstärken für eine Ni-Mg-Bindung die gleiche Länge wie für eine Co-Mg-Bindung und eine größere als für eine Ni-Li-Bindung erwarten. Der Vergleich von $1c$ mit dem Lithium-Nickel- und

dem Magnesium-Cobalt-Komplex legt den Schluß nahe, daß die Wechselwirkung der beiden jeweiligen Metallatome im Lithium-Derivat maßgeblich über das verbrückende Kohlenstoffatom und im Cobalt-Komplex über eine Co-Mg-Bindung erfolgt, während $1c$ diesbezüglich eine Mittelstellung einnimmt.



Die Bildung einer Ni- μ -R-Mg-Dreizentrenbindung mit Ni-Mg-Bindungskontakt ist so zu erklären, daß die Diorganylmagnesium-Komponente über das α -Kohlenstoffatom Ladung auf das Nickelatom überträgt und diese durch den Bindungskontakt des Komplexrumpfs mit dem elektropositiven Hauptgruppenmetallkern stabilisiert wird. Aufgrund der zunehmenden Hauptgruppenmetall-Nickel(0)-Bindungsstärken vom Lithium- zum Magnesium-Derivat und angesichts der einleitend zitierten Additionsverbindungen von Rhodium(I)-Komplexen mit Aluminiumalkylen ist ein Metall-Metall-Bindungskontakt auch für die Wechselwirkung von Nickel(0) mit Aluminiumtrialkylen („Nickel-Effekt“) zu erwarten.

Eine Komplexierung der weniger basischen Grignard-Verbindungen an Nickel(0) war nicht möglich. Zudem konnte eine Komplexierung der Magnesiumdiorganyle an (Alken)nickel(0)-Komplexe nur für die Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe nachgewiesen werden, die ein stärkerer Akzeptor als Ni(CDT) ist⁵¹. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Auffassung, daß sich Komplexe von Nickel(0) mit schwachen σ -Donoren nur bei starken π -Akzeptorliganden (Ethen, CO) ergeben, während bei schwachen π -Akzeptorliganden (CDT) die Komplexbildung von Nickel(0) mit σ -Donoren solcher sehr hoher Donorstärke bedarf²²⁾. Die von Felkin¹¹⁾ und Corriu¹²⁾ angenommene Addition von Grignard-Verbindungen an Nickel(0) erscheint auch angesichts unserer Ergebnisse als fraglich.

Mit der Koordination einer Organylgruppe von Magnesiumdiorganylen an Nickel(0) geht eine Aufweitung der Mg-C-Bindung einher. Hiermit verbunden ist ein Ladungsabzug vom Magnesium, und die Basizität der zweiten Organylgruppe wird vermindert. Die Ausbildung einer zweiten Ni- μ -R-Mg-Brückenbindung ist für Magnesiumdialkyle nicht möglich, wohl aber für Diphenylmagnesium, wie dies durch den in Lösung leicht dissoziierenden Zweikern-Komplex (Et₂O)Mg(μ -C₆H₅)₂{Ni(C₂H₄)₂}₂ (6) belegt ist. Obgleich Co(I)- μ -R-Mg-Komplexe sich auch mit Grignard-Reagenzien bilden und von daher eine starke Wechselwirkung der (η^5 -C₅H₅)-Co(I)-Gruppe mit der Organomagnesium-Komponente vermuten lassen, konnten für Cobalt mit Diphenylmagnesium keine Komplexe mit zwei verbrückenden Phenylgruppen nachgewiesen werden^{14b)}.

Wir danken Frau U. Morley für experimentelle Hilfe sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen waren wie angegeben⁵¹. Ni(CDT)¹⁶⁾ und Ni(C₂H₄)₃¹⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — 200-MHz-¹H-NMR: Bruker AM 200, 400-MHz-¹H-NMR: Bruker WH 400, 75.5-MHz-¹³C-NMR: Bruker WM 300; Lösungsmittel [D₈]THF (oder [D₈]Toluol), TMS als interner Stan-

dard. – Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen bei Raumtemp. durchgeführt.

Diorganylmagnesium-Verbindungen: Zu Grignard-Verbindungen RMgBr (für R = C₂H₄CH=CH₂ siehe Lit.^{23a}) wurden äquimolare Mengen Dioxan in siedendem Ether getropft, wobei (C₄H₈O₂)₂MgBr₂ ausfiel. Aus den halogenfreien Filtraten ließen sich durch Einengen der Lösungen die Magnesiumdiorganyle als farblose Feststoffe isolieren²⁴. Nach Zugabe von weiterem Dioxan oder TMEDA kristallisieren aus den etherischen Lösungen die Dioxan- bzw. TMEDA-Diorganylmagnesium-Komplexe.

(TMEDA)Mg(CH₃)₂^{21,25}: Bei -78 °C in farblosen Kristallen isolierbar. – ¹H-NMR: δ = -1.76 (s, CH₃). – ¹³C-NMR: δ = -16.3 [J(CH) = 106 Hz, CH₃].

C₈H₂₂MgN₂ (170.6)
Ber. C 56.33 H 13.00 Mg 14.25 N 16.42
Gef. C 56.18 H 13.08 Mg 14.29 N 16.34

(TMEDA)Mg(C₂H₅)₂²⁶: Farblose Kristalle bei -78 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.20 (t, CH₃), -0.76 (q, MgCH₂). – ¹³C-NMR: δ = 14.3 (CH₃), -1.87 [J(CH) = 106 Hz, MgCH₂].

C₁₀H₂₆MgN₂ (198.6)
Ber. C 60.47 H 13.19 Mg 12.24 N 14.10
Gef. C 60.38 H 13.09 Mg 12.39 N 14.19

(TMEDA)Mg(n-C₃H₇)₂²⁶: Farblose Kristalle bei -78 °C; Schmp. 32 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.57 (m, -CH₂-), 0.89 (m, CH₃), -0.61 (t, MgCH₂). – ¹³C-NMR: δ = 24.3 (-CH₂-), 23.75 (CH₃), 12.7 [J(CH) = 105.2 Hz, MgCH₂].

C₁₂H₃₀MgN₂ (226.7)
Ber. C 63.58 H 13.34 Mg 10.72 N 12.36
Gef. C 63.40 H 12.96 Mg 10.68 N 12.80

(C₄H₈O₂)Mg(C₆H₅)₂²⁷: Blaßgelbe Kristalle, die sich aus Ether schon bei 20 °C, fast vollständig bei -30 °C, abscheiden. Schmp. 129 °C. – ¹H-NMR: δ = 7.67 (m, 4H, Ph), 6.92 (m, 6H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 169.7, 141.1, 126.1, 124.3 (Ph).

C₁₆H₁₈MgO₂ (266.6) Ber. C 72.08 H 6.80 Mg 9.12
Gef. C 72.09 H 6.76 Mg 9.14

(TMEDA)Mg(C₆H₅)₂ (siehe auch Lit.^{25,28}): Aus Ether bei -78 °C farblose Kristalle. – ¹H-NMR: δ = 7.78 (d, 4H, Ph), 6.96 (t, 4H, Ph), 6.85 (t, 2H, Ph).

C₁₈H₂₆MgN₂ (294.7)
Ber. C 73.35 H 8.89 N 9.50 Mg 8.25
Gef. C 73.49 H 8.76 N 9.41 Mg 8.38

(TMEDA)Mg(C₃H₅)₂²⁹: Farblose Kristalle bei -30 °C. – ¹H-NMR: δ = 6.27 (quint., CH), 2.43, 2.36 (CH₂).

C₁₂H₂₆MgN₂ (222.7) Ber. Mg 10.92 N 12.58
Gef. Mg 11.07 N 12.79

(TMEDA)Mg(C₂H₄CH=CH₂)₂: Bei -78 °C isolierbare feinkristalline Substanz; Schmp. ca. 0 °C, bei 20 °C gelbliches Öl. – ¹H-NMR^{23b}: δ = 5.90 (m, -CH=), 4.73 (dd, =CHH'), 4.53 (dd, =CHH'), 2.25 (m, -CH₂-), -0.61 (m, MgCH₂). – IR (KBr): ν_{C=C} = 1630 cm⁻¹.

C₁₄H₃₀MgN₂ (250.7)
Ber. C 67.07 H 12.06 Mg 9.70 N 11.17
Gef. C 66.69 H 12.15 Mg 9.62 N 10.89

Mg(C₂H₄C₆H₉)₂: Kristallisiert aus Ether/Pentan unterhalb 20 °C etherfrei aus (Ausb. bis 40%). – ¹H-NMR: δ = 5.64 (m, -CH=CH'-), 2.12, 1.97, 1.82, 1.49, 1.21, 1.08 (überlagernde Multipletts), -0.69 (m, MgCH₂). – ¹³C-NMR: δ = 128.5, 127.3

(-CH=CH'-), 42.0 (CH), 38.6, 33.1, 29.9, 26.8 (-CH₂-), 4.37 [J(CH) = 105 Hz, MgCH₂]. – IR (KBr): ν_{C=C} = 1650 cm⁻¹.

C₁₆H₂₆Mg (242.7) Ber. C 79.18 H 10.80 Mg 10.02
Gef. C 78.78 H 11.06 Mg 10.14

[(Diethylether)methylmagnesium]bis(ethen)-μ-methyl-nickel(0) (1a): Eine aus 1.165 g (5.0 mmol) 95proz. Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 30 ml Pentan wird auf einer D4-Kühlmantelfritte unterhalb -50 °C mit einer Lösung von 299 mg (5.50 mmol) Mg(CH₃)₂ in 10 ml Ether versetzt. Aus dem klaren gelben Filtrat scheiden sich bei -78 °C im Verlauf mehrerer Tage feine blaßgelbe Kristalle ab. Die Substanz wird mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -40 °C im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 460 mg (38%). – Die Festsubstanz zersetzt sich bei -30 °C.

C₁₀H₂₆MgNiO (243.3)
Ber. C 49.36 H 9.94 Mg 9.99 Ni 24.13
Gef. C 49.30 H 9.86 Mg 9.87 Ni 24.16

Bis(ethen)-μ-methyl-[methyl(tetrahydrofuran)magnesium]-nickel(0) (1b): Reaktionsansatz und -durchführung wie für 1a, jedoch mit Zugabe von 2 ml THF zur etherischen Lösung von Mg(CH₃)₂. Im Verlauf mehrerer Tage kristallisieren blaßgelbe Kuben, die wie 1a isoliert werden. Ausb. 1.10 g (70%).

C₁₄H₃₀MgNiO₂ (313.4)
Ber. C 53.65 H 9.65 Mg 7.76 Ni 18.73
Gef. C 53.44 H 9.54 Mg 7.94 Ni 18.78

Bis(ethen)-μ-methyl-[methyl(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)magnesium]nickel(0) (1c): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol) 95 proz. Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Ether wird auf einer D4-Kühlmantelfritte unterhalb 0 °C mit einer Lösung von 1.70 g (10.0 mmol) (TMEDA)Mg(CH₃)₂ in 15 ml Ether versetzt. Durch Filtrieren in eine auf -20 °C gekühlte Vorlage werden feine schwerlösliche Verunreinigungen abgetrennt. Aus dem gelben Filtrat kristallisieren unterhalb -20 °C langsam gelbe Nadeln, die man nach Vervollständigung der Kristallisation bei -78 °C mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -30 °C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausb. 2.11 g (74%). Die Substanz zersetzt sich bei 0 °C in wenigen Minuten; sie löst sich in kaltem Ether wenig, in Toluol mäßig und in THF sehr gut.

C₁₂H₃₀MgN₂Ni (285.4)
Ber. C 50.50 H 10.60 Mg 8.52 N 9.82 Ni 20.57
Gef. C 50.56 H 10.45 Mg 8.52 N 9.88 Ni 20.67

Thermische Zersetzung von 1c: 452 mg (1.58 mmol) Substanz setzten bei 80 °C 2.13 mmol Ethen (1.35 C₂H₄/Ni) sowie 0.19 mmol Ethan (0.12 C₂H₆/Ni) und 0.92 mmol Methan (0.58 CH₄/Ni) frei.

Umsetzung von 1c mit COT: Aus 376 mg (1.32 mmol) 1c wurden mit 10 ml COT neben geringen Mengen Methan und Ethan 2.15 mmol Ethen (1.63 C₂H₄/Ni) freigesetzt.

Protolyse von 1c: Bei der protolytischen Zersetzung von 308 mg (1.08 mmol) 1c mit BuOH/verd. H₂SO₄ entstanden 1.73 mmol einer Mischung Ethen/Ethan (1.60 C₂H_n/Ni) sowie 1.93 mmol Methan (1.79 CH₄/Ni).

Bis(ethen)-μ-ethyl-[ethyl(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)-magnesium]nickel(0) (2): Reaktionsdurchführung wie für 1c, jedoch mit 1.98 g (10.0 mmol) (TMEDA)Mg(C₂H₅)₂ als Organomagnesium-Komponente und Filtrieren der Reaktionlösung bei -30 °C. Bei -78 °C scheiden sich gelbe kubische Kristalle ab, die man wie 1c

isoliert. Ausb. 2.60 g (83%). Die Substanz zersetzt sich ab -10°C ; Löslichkeiten wie für **1c**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (313.5)

Ber. C 53.64 H 10.93 Mg 7.76 N 8.94 Ni 18.73

Gef. C 53.66 H 11.08 Mg 7.86 N 8.75 Ni 18.58

Thermische Zersetzung von 2: Aus 528 mg (1.68 mmol) **2** wurden bei 80°C 3.80 mmol Ethen (2.26 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) und 1.67 mmol Ethan (1.00 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) freigesetzt.

Umsetzung von 2 mit COT: 348 mg (1.11 mmol) Substanz lieferten bei der Umsetzung mit COT 3.41 mmol Ethen (3.07 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) sowie 0.49 mol Ethan (0.44 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$). Die Umsetzung von **2** mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

Protolyse von 2: Die Protolyse von 622 mg (1.98 mmol) Substanz mit *n*-BuOH ergab neben 1.01 mmol Ethen (0.51 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) 4.56 mmol Ethan (2.30 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$).

*Bis(ethen)- μ -propyl-[propyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)magnesium]nickel(0) (3):* Reaktionsdurchführung wie für **1c**, aber mit 2.26 g (10.0 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ als Organomagnesium-Komponente in insgesamt 30 ml Ether bei -78°C . Bei -78°C scheiden sich aus dem klaren gelben Filtrat im Verlauf von 3 d gelbgrüne Kristalle ab, die man wie **1c** isoliert und bei -50°C im Hochvak. trocknet. Ausb. 2.90 g (85%). **3** zersetzt sich als Festsubstanz und in Lösung bereits ab -30°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (341.5)

Ber. C 56.27 H 11.22 Mg 7.12 N 8.20 Ni 17.19

Gef. C 56.21 H 11.40 Mg 7.02 N 8.25 Ni 17.04

Thermische Zersetzung von 3: 584 mg (1.71 mmol) Substanz ergaben bei 80°C 2.85 mmol Propen (1.67 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Ni}$), Spuren Propan sowie jeweils 0.50 mmol Ethen und Ethan (0.29 C_2H_4 bzw. $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$).

Umsetzung von 3 mit COT: Aus 600 mg (1.76 mmol) Substanz wurden mit COT 3.51 mmol Ethen (1.99 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) sowie 0.69 mmol Propen (0.40 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Ni}$) und 0.39 mmol Propan (0.20 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ni}$) freigesetzt.

Protolyse von 3: Die Protolyse von 735 mg (2.15 mmol) **3** mit *n*-BuOH lieferte 3.54 mmol Propan (1.65 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ni}$) sowie 1.16 mmol Ethan (0.54 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) und 1.93 mmol Ethen (0.90 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$).

*(μ -3-Butenyl)-[3-butenyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)magnesium]bis(ethen)nickel(0) (4):* Reaktionsdurchführung wie für **1a**, aber mit 1.25 g (5.00 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ als Organomagnesium-Komponente. Feine gelbe Kristalle, die man nach Waschen mit Pentan bei -60°C im Hochvak. trocknet. Ausb. 1.10 g (60%). Die Substanz zersetzt sich ab -50°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (365.5)

Ber. C 59.15 H 10.48 Mg 6.65 N 7.66 Ni 16.06

Gef. C 58.96 H 10.60 Mg 6.67 N 7.90 Ni 15.98

Bis(ethen)- μ -phenyl-[phenylbis(tetrahydrofuran)magnesium]nickel(0) (5b): Reaktionsdurchführung wie für **1c**, jedoch mit einer Lösung von 2.66 g (10.0 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 15 ml Ether und 2 ml THF bei -50°C . Aus dem klaren gelben Filtrat kristallisieren beim langsamen Abkühlen auf -78°C über Nacht gelbe verwachsene Nadeln, die wie beschrieben isoliert und bei -50°C im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 3.11 g (71%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{MgNiO}_2$ (437.6)

Ber. C 65.88 H 7.83 Mg 5.56 Ni 13.42

Gef. C 65.93 H 7.86 Mg 5.68 Ni 13.30

*Bis(ethen)- μ -phenyl-[phenyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)magnesium]nickel(0) (5c):* Reaktionsdurchführung wie für

1c, aber mit 2.94 g (10.0 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in insgesamt 250 ml Ether unterhalb -30°C . Aus dem zunächst klaren gelben Filtrat fällt bei -78°C ein gelber Niederschlag aus, den man über eine Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -30°C im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 2.17 g (53%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{MgN}_2\text{Ni}$ (409.6)

Ber. C 64.52 H 8.37 Mg 5.94 N 6.84 Ni 14.34

Gef. C 64.90 H 7.89 Mg 6.04 N 6.72 Ni 14.28

[Diethylether)magnesium]bis(ethen)-di- μ -phenyl-nickel(0) (6): Reaktionsdurchführung wie für **1c**, aber mit 1.36 g (5.1 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 40 ml Ether bei -78°C . Aus der klaren, zitronengelben Lösung scheiden sich kleine gelbe Kristalle ab, die man wie **1c** isoliert und bei -60°C im Hochvak. trocknet. Ausb. 1.54 g (64%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{MgNi}_2\text{O}$ (482.3)

Ber. C 59.77 H 7.52 Mg 5.04 Ni 24.35

Gef. C 59.62 H 7.60 Mg 5.10 Ni 24.46

Nickel(0)-katalysierte Umsetzung von $\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ mit Ethen zu $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Propen: Einer Lösung von 1.17 g (5.1 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ und 30 mg (0.13 mmol Ni) $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 10 ml THF wurde bei -78°C Ethen im Überschuß zugeführt; anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 min auf 0°C erwärmt. In der Gasphase wurden 1.62 mmol Propen nachgewiesen; der Verbrauch an Ethen betrug 2.8 mmol. Die Protolyse der Lösung mit Butanol/verd. H_2SO_4 lieferte 7.1 mmol Propan sowie 2.1 mmol Ethan. Die Werte lassen auf einen ca. 25proz. Umsatz zu $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Propen schließen.

¹⁾ IX. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, *Chem. Ber.* **122** (1988) 1913, voranstehend.

²⁾ Teil der Dissertation von W. Kaschube, Univ. Bochum, 1987.

³⁾ Kristallstrukturanalyse.

⁴⁾ Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = 1,5-Cyclooctadien; COT = Cyclooctatetraen; PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin; TMEDA = Tetramethylethylen-diamin.

⁵⁾ I. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.

⁶⁾ ^{6a)} K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 943.

— ^{6b)} K. Fischer, K. Jonas, A. Mollbach, G. Wilke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1011. — ^{6c)} Zusammenfassung: G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189, dort S. 200–203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185, dort S. 196–198.

⁷⁾ Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., S. 152, Verlag de Gruyter, Berlin 1985.

⁸⁾ ^{8a)} K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. 13/2a, S. 516, Thieme Verlag, Stuttgart 1973. — ^{8b)} E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, S. 18, J. Wiley, New York 1957.

⁹⁾ G. Wilke, J. King, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. II, S. 281 ff, Academic Press, New York 1975; P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 8, S. 738 ff, Pergamon Press, Oxford 1982.

¹¹⁾ ^{11a)} H. Felkin, P. J. Knowles, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) C 14. — ^{11b)} H. Felkin, G. Swierczewski, *Tetrahedron* **31** (1975) 2735. — ^{11c)} C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi, G. Swierczewski, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) 371. — ^{11d)} H. Felkin, E. Jampel-Costa, G. Swierczewski, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) 265.

¹²⁾ ^{12a)} E. Colomer, R. J. P. Corriu, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 197. — ^{12b)} F. H. Carre, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) 49.

¹³⁾ M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 669, und dort zitierte Literatur.

¹⁴⁾ ^{14a)} K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 716. — ^{14b)} K.

- Jonas, G. Koepe, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 923.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. Cramer, L. P. Seiwel, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 245; H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* **112** (1979) 834; H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 177. — ^{15b)} J. M. Mayer, J. C. Calabrese, *Organometallics* **3** (1984) 1292.
- ¹⁶⁾ B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- ¹⁷⁾ K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.
- ¹⁸⁾ W. Schlenk, W. Schlenk, *Chem. Ber.* **62** (1929) 920.
- ¹⁹⁾ Siehe W. E. Lindsell in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 1, S. 181 f., Pergamon Press, Oxford 1982.
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52660, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ²¹⁾ ^{21a)} E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 314. — ^{21b)} Th. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 1.
- ²²⁾ II. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **118** (1985) 298, und zwar S. 308.
- ²³⁾ ^{23a)} H. Lehmkuhl, K. Mehler, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1841. — ^{23b)} J. St. Denis, J. P. Oliver, T. W. Dolzine, J. B. Smart, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 315.
- ²⁴⁾ ^{24a)} K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282** (1955) 345. — ^{24b)} Lit.¹⁹⁾, S. 198.
- ²⁵⁾ G. E. Coates, J. A. Heslop, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 26.
- ²⁶⁾ L. I. Zakharkin, *Zh. Obshchei Khim.* **34** (1964) 3125.
- ²⁷⁾ ^{27a)} A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 2238. — ^{27b)} W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1218.
- ²⁸⁾ D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3381.
- ²⁹⁾ ^{29a)} J. J. Eisch in *Organometallic Syntheses*, Bd. 2, S. 106 f., Academic Press, New York 1981. — ^{29b)} H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1976.

[129/88]