

Preliminary communication

Organoerdmetall-Komplexe von *d*-Block-Elementen

V *. Selektive Reduktion

von Bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel]

zum Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Anion

durch C₈K. Synthese und Struktur

von (η^5 -C₅H₅)(CO)Ni–Ga[CH₂C(CH₃)₃]₂(OC₄H₈)

Roland A. Fischer, Joachim Behm, Eberhardt Herdtweck und Christian Kronseder

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Juni 1992)

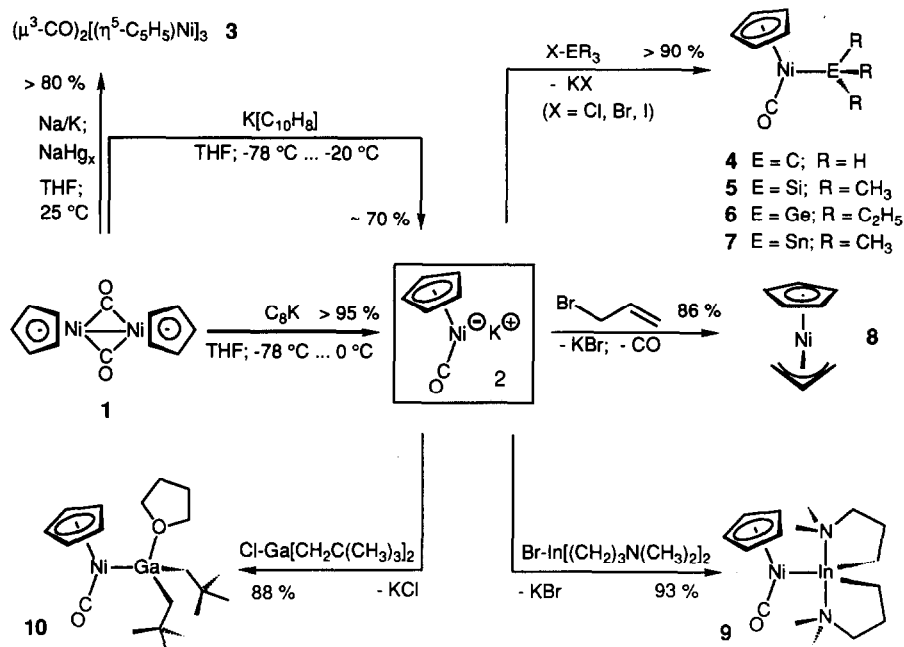
Abstract

We report a simple, fast and highly efficient method for *in situ* preparation of [η^5 -C₅H₅(CO)Ni][–] from its dimer [η^5 -C₅H₅(CO)Ni]₂ using C₈K as a selectively reducing agent. Subsequent treatment of tetrahydrofurane solutions of this anion with various electrophiles of type R_nEX (R = Alkyl, Aryl; n = 2, 3; E = Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn; X = Cl, Br) give the corresponding organonickel derivatives in excellent yields. The first examples of compounds with direct Ni–Ga and Ni–In bonds are reported. A single crystal X-ray diffraction study of (η^5 -C₅H₅(CO)Ni–Ga[CH₂C(CH₃)₃]₂(OC₄H₈) reveals a σ (Ni–Ga) bond distance of 240.6(4) pm (R_w = 3.9%).

Kaum ausgeschöpft ist bisher das Synthesepotential des Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickolats(–I) (2) [2a]. Bis heute fehlte nämlich eine schnelle und quantitative Präparationsmethode für dieses interessante, hochnucleophile [3] metallorganische Reagenz [2b]. Eine ganze Fülle zu 2 (Schema 1) verwandter, mononuclearer Carbonylmetallate ist sauber aus ihren entsprechenden Dimeren darstellbar. Als Reduktionsmittel für diesen Zweck werden in der Regel Alkalimetalle, Alkalimetallamalgame, Natriumnaphthalid oder Trialkylhydridoboranate in Lewis-basischen Lösungsmitteln (Ethern) eingesetzt [4]. Seit den ersten Arbeiten von E.D. Fischer *et al.* über das Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Dimer (1) [5] zeigte sich jedoch immer wieder, daß bei dessen Reduktion bevorzugt der thermodynamisch besonders stabile Cluster (μ^3 -CO)₂[(η^5 -C₅H₅)Ni]₃ (3) gebildet

Correspondence to: Dr. R.A. Fischer.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.



Schema 1.

wird (Schema 1). Das komplexe Redoxverhalten von **1** wird auch durch cyclovoltametrische Messungen belegt. Demzufolge wird **1** bei -1.3 V irreversibel zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Ni}]^-$ (**2**) reduziert (295 K; Spannungsvorschub: 100 mV/sec ; Potentialangabe *vs.* Ag/AgCl). Weitere, im Spektrum bei positiveren Potentialen auftretende, irreversible Wellen sind der Oxidation des in nachgeschalteten Folgereaktionen gebildeten Clusters **3** zuzuschreiben [6]. Die im allgemeinen um 30% liegenden niedrigen Ausbeuten an Abfangprodukten nach Umsetzung mit Elektrophilen und das Fehlen einer eindeutigen spektroskopischen Charakterisierung des freien Anions **2** in Lösung ließen anfänglich sogar Zweifel an dessen Existenz aufkommen [7]. Nur die Reduktion von **1** mit Natrium in HMPT als Solvens führt den IR-Spektren der Reaktionslösung zufolge quantitativ zur Bildung von **2**, jedoch gelang die Isolierung von Abfangprodukten in diesem Fall nicht [8]. Eine praktikable Methode zur *in situ* Präparation von **2** ist die Reduktion von **1** mit Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran (Schema 1) [4]. Allerdings streuen die Ausbeuten an Abfangprodukten mit Elektrophilen, die zu Alkyl-, Acyl- oder Stannylderivaten führen, zwischen 14 und 66%. Entscheidender Nachteil dabei ist zudem, daß sich die quantitative Entfernung des Beiprodukts Naphthalin sehr schwierig gestaltet, insbesondere dann, wenn die gebildeten Organonickelkomplexe empfindlich und leicht flüchtig sind. Drastische Ausbeuteverluste sind dann der Fall. All diese Probleme lassen sich nunmehr umgehen, wenn zur Reduktion von **1** die Alkalimetall-Graphit-Verbindung C_8K herangezogen wird. Während die Literatur zum Einsatz von Metall-Graphit-Reagenzien in der synthetischen Organischen Chemie vergleichsweise ausgedehnt ist [9], existieren über Anwendungen in der metallorganischen Komplexchemie dagegen nur wenige explizite Berichte [10].

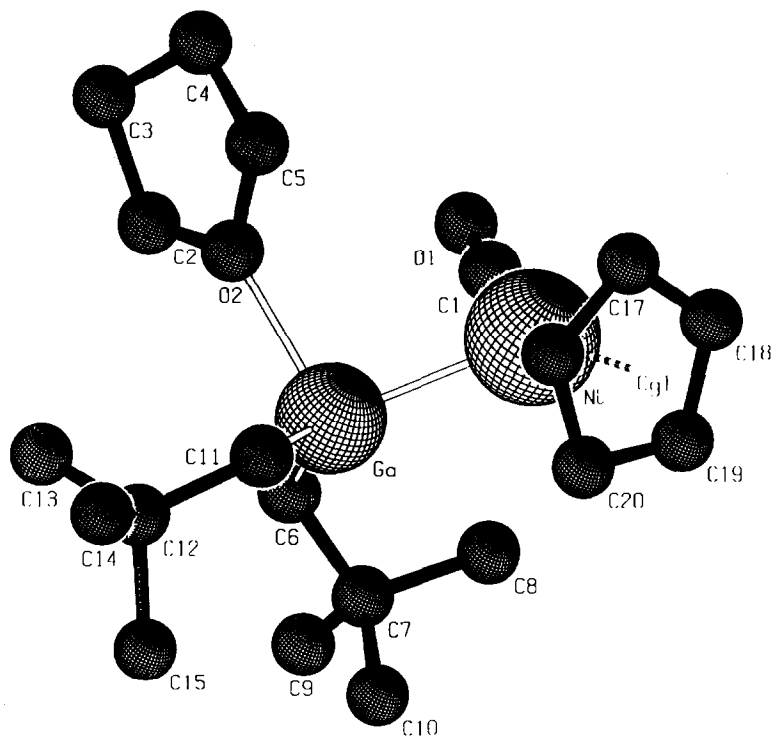


Fig. 1. Molekülstruktur von Verbindung **10** im Kristall (PLUTON-Darstellung [14]). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (grad): Ni–Ga 240.6(1), Ni–Cl 165.2(5), Ni–Cg1 172.9 (Lot auf die η^5 -C₅H₅-Ebene), Ga–C6 196.7(5); Ga–C11 197.1(5), Ga–O2 216.3(3), C6–Ga–C11 128.0(3), Ga–Ni–Cl 78.6(2), C6–Ga–O2 96.8(2), C11–Ga–O2 96.4(2) *.

Versetzt man nach Schema 1 eine C₈K-Suspension in THF bei –78°C mit einer stöchiometrischen Menge festem **1** und läßt binnen 10 min auf Raumtemperatur erwärmen, so ist nach IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle die ausschließliche Bildung von **2** festzustellen ($\nu(\text{CO}) = 1856 \text{ cm}^{-1}$). Die nachfolgenden Umsetzungen mit verschiedenen Elektrophilen verlaufen rasch, zumeist in Minutenfrist und sind quantitativ (IR-Spektroskopie). Die Reinausbeuten an den Produkten **4–10** belaufen sich durchweg auf 85–95%. Auch vergleichsweise harte Elektrophile wie Trimethylsilylchlorid oder Organoerdmetallhalogenide greifen selektiv das Nickelzentrum an.

Über Verbindungen, die Nickel–Erdmetall-Bindungen enthalten war bisher nichts bekannt. Die unter milden Bedingungen leicht sublimierbaren Komplexe **9** und **10** könnten sich zur Gasphasenabscheidung der intermetallischen Phasen NiGa und NiIn eignen, welche für mikroelektronische Zwecke interessant sind (vgl. Ref. 1 und dort. zit. Lit). Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Ni-Ga-Derivates **10** ist in Abb. 1 dargestellt. Der Ni–Ga-Abstand entspricht

* Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können bei den Autoren E.H. und J.B. unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

mit 240.6(1) pm der Summe der Kovalenzradien (240 pm [11]) und ist somit ein gutes Maß für eine $\sigma(\text{Ni-Ga})$ Bindungslänge. Die Koordinationsgeometrie am Galliumzentrum ist, den sterischen Anforderungen der Liganden entsprechend, stark verzerrt tetraedrisch und ganz analog den in der verwandten Verbindung $(\text{CO})_4\text{Co-Ga}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3]_2(\text{OC}_4\text{H}_8)$ [12] gefundenen Verhältnissen. Die starke Abwinkelung des CO-Liganden in Richtung auf das Galliumzentrum (der Winkel Cl-Ni-Ga beträgt 78.6°) dürfte ähnliche Ursachen wie der sog. "umbrella-effect" in Metallcarbonyl-Carben- und Silylen-Komplexen haben [13].

Gestützt auf die bequeme Zugänglichkeit von **2** sind wir nunmehr um die Weiterentwicklung der Chemie von Organonickel-Derivaten insbesondere der leichteren Hauptgruppenmetalle bemüht. Gegenwärtig werden entsprechende Ni-Be, Ni-Mg und Ni-Al-Komplexe analytisch und strukturell untersucht.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- und Hochvakuumtechniken). Für weitere Details zur allgemeinen Arbeitstechnik sei auf Ref. 12 verwiesen.

(1) *Kalium[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickolat(-I)]-Lösung in Tetrahydrofuran.* Zu einer Suspension von 270 mg C_8K [10b] (2.0 mmol) in 20.0 ml Tetrahydrofuran gibt man bei Trockeneistemperatur in einem Guß 304 mg (1.0 mmol) festes **1** und läßt binnen 10 min unter intensivem Rühren auf Raumtemperatur auftauen. Die so erhaltene, extrem oxidationsempfindliche, orange-braune Lösung von **2** ($c = 0.10$ mol/l; über einem Graphit-Bodenkörper) ist unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß bei -78°C einige Zeit unzersetzt haltbar. Am besten wird sie sofort gemäß nachstehender Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet. IR (THF) $\nu(\text{CO}) = 1856$ sst.

(2) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 2 mit Elektrophilen; Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis[(3-dimethylamino)propyl]indio)nickel (9) und Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(tetrahydrofurano)dineopentylgallio]nickel (10).* Eine nach vorstehender Arbeitsvorschrift bereitete Lösung von **2** in THF wird bei Trockeneistemperatur mit einer äquimolaren Menge des entsprechenden Elektrophils (z.B. Methyljodid, Allylbromid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylstannylnchlorid, Triethylgermylbromid, Dineopentylgalliumchlorid [15], Bis(3-dimethylaminopropyl)indiumbromid [16]) versetzt. Man rührt intensiv und läßt binnen 30 min auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 30 min Rühren entfernt man das Solvens im Vakuum. Im Falle der sehr flüchtigen Produkte **4-6** ist dabei Kühlung auf -30°C notwendig. Die Produkte **4-8** können dann im Hochvakuum direkt aus dem Reaktionsgefäß in einen Vorratskolben fraktioniert werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 85 und 95% der Theorie. Zur Gewinnung der Komplexe **9** und **10** extrahiert man den Rückstand mehrmals mit n-Pentan und kristallisiert dann aus konzentrierten Pentanlösungen bei -78°C um (Ausbeuten **9**: 93%; **10**: 88%). Eine weitere Reinigung ist durch Hochvakuumsublimation bzw. -destillation möglich. Die bereits bekannten Komplexe **4-8** [17] wurden anhand ihrer NMR-, IR- und MS-Daten durch Vergleich mit Literaturwerten identifiziert.

9: "NiIn", oranges mikrokristallines Pulver; Fp. 52°C ; Zers. $> 140^\circ\text{C}$; subl. 80°C , 10^{-3} Torr. $^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6 , -80°C) $\delta = 0.50$ (m, br, 4H, InCH_2),

0.87 (m, br, 4H, CH_2), 1.68 (s, 8H, NCH_2 und NCH_3 überlagert), 1.83 (s, 8H, NCH_2 und NCH_3 überlagert), 5.24 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , -80°C) $\delta = 13.2$ (t, InCH_2), 24.7 (t, CH_2), 46.5 (q, NCH_3), 46.9 (q, NCH_3), 62.6 (t, NCH_2), 88.2 (d, C_5H_5), 194.2 (s, NiCO). IR (n-Pentan, cm^{-1}) $\nu(\text{CO}) = 1948$ sst. EI-MS (70 eV, bezgl. ^{59}Ni , ^{115}In) $m/z = 439$ ($[M^+]$, 5.2%). Anal. Gef.: C, 43.92; H, 7.13; N, 6.15; $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{InN}_2\text{NiO}$ (440.98) ber.: C, 43.58; H, 7.09; N, 6.35%.

10: "NiGa", orange-rote Kristalle (n-Pentan), Fp. 37°C , Subl. $50\text{--}60^\circ\text{C}$ (10^{-3} Torr); Zers. $> 85^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C) $\delta = 1.17$ (s, 18H, CH_3), 1.18 (s, 4H, GaCH_2), 1.26 (t, 4H, CH_2), 3.50 (t, 4H, CH_2O), 5.14 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C) $\delta = 25.5$ (t, CH_2), 32.8 (s, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (q, CH_3), 45.3 (t, GaCH_2), 68.6 (t, CH_2O), 89.1 (d, C_5H_5), 182.0 (s, NiCO); IR (n-Pentan, cm^{-1}) $\nu(\text{CO}) = 1956$ sst. EI-MS (70 eV, bezgl. ^{58}Ni , ^{69}Ga) $m/z = 362$ ($[M - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$, 1.6%), 211 ($[\text{Ga}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2]^+$, 100%). Anal. Gef.: C, 54.65; H, 8.23; $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{GaNiO}_2$ (435.91) ber.: C, 55.11; H, 8.09%.

(3) *Kristallstrukturbestimmung von 10.* Verbindung **10** kristallisiert aus n-Pentan in orangen unregelmäßigen Prismen, deren Abmessungen nicht bestimmt wurden. Die Auslöschungen (hkl : $h + k = 2n + 1$; $h0l$: $l = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Int. Tab. Nr. 15). Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 23 Reflexlagen ($39.6^\circ < 2\theta < 43.9^\circ$; $+h, \pm k, \pm l$) verfeinert zu $a = 3066(3)$, $b = 854.5(7)$, $c = 1707.7(20)$ pm, $\beta = 105.65(5)^\circ$; $V = 4308 \cdot 10^6$ pm 3 ; $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{GaNiO}_2$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber}} = 1.344$ g cm $^{-3}$. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei 220 K auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; $\lambda = 71.073$ pm; Graphitmonochromator) im Meßbereich $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ im ω -Scan bei variabler Scan-Breite und maximaler Meßzeit $t_{\text{max}} = 60$ s. Von 8259 gemessenen Intensitäten wurde ein Teildatensatz von 5036 abhängigen Reflexen bearbeitet. Davon wurden 442 ausgelöschte und 391 mit $I < 0$ als unbeobachtet aufgesondert. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ($\mu = 21.3$ cm $^{-1}$, DIFABS) und Mittelung ergaben sich 2396 unabhängige Reflexe von denen 2119 (NO) verwendet wurden. 217 (NV) Parameter wurden "full-matrix-least-squares" verfeinert:

$$R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.063$$

$$R_w = \left[\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma_w F_o^2 \right]^{1/2} = 0.039$$

$$\text{GOF} = \left[\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV}) \right]^{1/2} = 2.294$$

Die Strukturlösung (siehe dazu Ref. 12,18 und dort. zit. Lit.) erfolgte mit Pattersonmethoden und Differenz-Fourier-Technik. Alle Schweratomlagen sind mit anisotropen Temperaturfaktoren "full-matrix least-squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome und unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (shift/err < 0.001) betrug die maximale/minimale Restelextronendichte $+0.66/-0.74$ e $_0/\text{\AA}^3$. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-IV auf einem Rechner des Typs MicroVax-3100.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gewährung eines Habilitationsstipendiums für R.A.F.) gefördert.

Literatur

- 1 R.A. Fischer und J. Behm, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) 275.
- 2 (a) P.W. Jolly, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, Bd. 6, S. 205; (b) K.M. Mackay und B.K. Nicholson, *ibid.*, Bd. 6, S. 1095.
- 3 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 4 R. Gompper und E. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 229, und dort. zit. Lit.
- 5 E.O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 6 R.E. Dessy, R.B. King und M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5112.
- 7 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.
- 8 J.E. Ellis, R.A. Faltynek und S.G. Hentges, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 389.
- 9 R. Csuk, B.I. Glänzer und A. Fürstner, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 85.
- 10 CAS-Online Recherche, Juni 1992; Beispiele: (a) P. Jutzi, J. Schmittinger, J. Dahlhaus, D. Gestmann und H.-C. Lene, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 117; (b) M.A. Schwindt, P. Lejon und L.S. Hegedus, *Organometallics*, 9 (1990) 2814.
- 11 L.E. Sutton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Specialist Publication No. 18, The Chemical Society, London, 1965.
- 12 R.A. Fischer und J. Behm, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 37.
- 13 A. Márquez und J.F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2903.
- 14 A.L. Spek, *PLUTON-89*, Laboratorium voor Kristal- en Struktuurchemie, University of Utrecht, The Netherlands, 1989.
- 15 O.T. Beachley und J.C. Pazik, *Organometallics*, 7 (1988) 63.
- 16 H. Schumann, F.H. Görlitz, T.D. Seuß und W. Wassermann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 3.
- 17 J. Buckingham und J. MacIntyre (Hrsg.), *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1984.
- 18 J. Behm, Dissertation, Technische Universität München, 1992.