

Preliminary communication

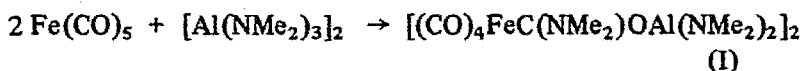
Ein Nickelcarbenkomplex durch Addition von Tris(dimethylamino)alan an Nickeltetracarbonyl

WOLFGANG PETZ

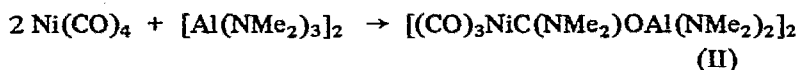
Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Mai 1973)

Wie kürzlich berichtet¹, reagiert Eisenpentacarbonyl mit dimerem Tris(dimethylamino)alan ohne Abspaltung von CO zu einem Carbenkomplex. In exothermer Reaktion addiert die CO-Doppelbindung ein Mol Alan unter gleichzeitiger Spaltung einer Al–N-Bindung:



Dieser Reaktionsverlauf lässt sich auch auf das Nickel-tetracarbonyl übertragen:



In ca. 70%iger Ausbeute fällt (II) als gelber Niederschlag aus Pentan an.

Die Elementaranalyse bestätigt die Addition einer $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$ -Einheit an ein Nickel-tetracarbonylmolekül. Im Gegensatz zu (I) ist (II) in unpolaren organischen Solventien wesentlich besser löslich. Die kryoskopische Molekularbestimmung in Benzol (gef. 628, ber. 659) weist das Produkt als dimer aus und bestätigt indirekt den dimeren Charakter von (I). In Übereinstimmung mit (I) bietet sich die Strukturvorschlag der Fig. 1 an.

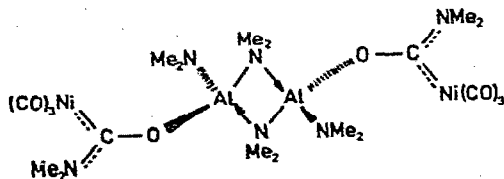


Fig. 1. Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_3\text{NiC}(\text{NMe}_2)\text{OAl}(\text{NMe}_2)_2]_2$.

Vermutlich greift zuerst eine endständige Aminogruppe des Alans ein Carbonylkohlenstoffatom nukleophil an. Möglicherweise übt das Aluminium in sterisch günstiger Position gleichzeitig einen elektrophilen Angriff auf den Sauerstoff aus. In einem Synchronmechanismus wird dann eine Al-N Bindung zugunsten einer C-N und einer Al-O Bindung gelöst. Diese 1,2-Addition mag auch durch die hohe Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff begünstigt sein. Wie zahlreiche Literaturbeispiele^{2,3} belegen, ist die Metallcarbonylgruppe mit starken Basen am Kohlenstoff nukleophil angreifbar. Wiederum lassen sich auch in einigen Fällen Addukte mit Lewis-Säuren⁴ isolieren, die durch elektrophilen Angriff am Sauerstoff entstanden sind. Verbrückte CO Gruppen erweisen sich dabei als basischer^{5,6}.

Das Ergebnis der Molgewichtsbestimmung wird durch das ¹H-NMR Spektrum voll gestützt. An Stelle der zwei Signale des freien Alans, die den verbrückten und endständigen Dimethylaminogruppen entsprechen, zeigt das Spektrum von (II) vier verschiedene Sorten von Protonen (siehe Tabelle 1).

TABELLE 1

¹H-NMR DATEN VON (I) UND (II) IM VERGLEICH ZU [Al(NMe₂)₃]₂ (III)
τ-Werte geg. int. TMS; rel. Intens. in Klammern.

	<i>C(NMe₂)OAl</i>		<i>AlNMe₂</i>		<i>Lösungsmittel</i>
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>terminal</i>	<i>verbrückt</i>	
(I)	6.88(1)	6.37(1)	7.22(2)	7.33(2)	CH ₂ Cl ₂
(II)	7.56(1)	7.02(1)	7.31(2)	7.49(2)	C ₆ D ₆
(III)	—	—	7.26(4)	7.63(2)	C ₆ D ₆

Es liegt nahe, das höher abgeschirmte Al-NMe₂-Signal im Komplex ebenfalls den verbrückten Dimethylamino-Protonen zuzuordnen. Auffallend ist jedoch, dass sich der Unterschied in der elektronischen Abschirmung zwischen diesen und den endständigen Gruppen beträchtlich verringert. Die Dimethylaminocarbengruppe ist entsprechend der Rotationsbarriere um die C-N Achse aufgespalten. Die Zuordnung in *cis*- und *trans*-Methylgruppen stützt sich auf Literaturbeispiele^{7,8}.

Das IR Spektrum im ν(CO) Bereich bestärkt die Annahme einer lokalen C_{3v}-Symmetrie für das Ni(CO)₃-Fragment. Man findet erwartungsgemäss zwei IR-aktive Banden, die mit 2035 und 1960 cm⁻¹ gut mit anderen Komplexen der LNi(CO)₃-Reihe übereinstimmen. Eine mittelstarke Bande bei 1505 cm⁻¹ wird einer C-O-Al Schwingung zugeordnet. Eine genauere Interpretation der IR-Spektren soll in grösserem Zusammenhang erfolgen.

Präparative Vorschrift

Alle Versuche und Spektrenaufnahmen wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 457, die NMR-Spektren an einem Varian T60 Gerät registriert.

Eine Lösung von 3.74g (11.8 mmol) [Al(NMe₂)₃]₂ in ca. 40 ml Pentan wird auf 0°C abgekühlt und unter Rühren mit 3.40g (20.0 mmol) Ni(CO)₄ versetzt. Die klare gelbe Lösung lässt man mehrere Stunden im Dunkeln weiterrühren. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich langsam ein gelber Niederschlag ab. Die Suspension wird auf -20°C abgekühlt, über eine G3-Fritte abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält in ca. 70%iger Ausbeute hellgelbe Kristalle, die sich an Luft sofort entzünden. (Gef.: C, 36.33; H, 5.48; Al, 7.80; N, 12.43; Ni, 18.10. C₂₀H₃₆Al₂N₆Ni₂O₈ ber.: C, 36.40; H, 5.50; Al, 8.18; N, 12.72; Ni, 17.80%.)

LITERATUR

- 1 W. Petz und G. Schmid, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 997.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 W.F. Edgell und B.J. Bulkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4839.
- 4 N.J. Nelson, N.E. Kime und D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5173.
- 5 D.F. Shriver und A. Alich, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 15.
- 6 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 149.
- 7 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 8 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 588.