

## Zur Lewisacidität von Nickel(0)

### VII \*. Alkalimetall- $\mu_3$ -hydrido-tetrakis(ethen)diniccolat(0)- Komplexe: $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ und $(\text{pmdta})\text{Na}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ \*\*

Klaus Richard Pörschke\* und Günther Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)  
(Eingegangen den 16. September 1986)

#### Abstract

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  reacts with alkalimetal hydridoaluminates or -gallates  $\text{M}_\text{A}\text{HAl}/\text{GaR}_3$  and  $\text{M}_\text{A}\text{H}_2\text{AlR}_2$  (R = alkyl) in ether/pmdta at temperatures between  $-70$  and  $-20^\circ\text{C}$  to yield the ion pair complexes  $(\text{pmdta})\text{M}_\text{A}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  ( $\text{M}_\text{A} = \text{Li}$  (2a), Na (2b)). According to their structure and chemical properties, 2a,b can be regarded as model compounds for the nickel(0) induced addition of alkalimetal hydrides to alkenes.

#### Zusammenfassung

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  reagiert mit Alkalimetall-hydridoaluminaten oder -gallaten  $\text{M}_\text{A}\text{HAl}/\text{GaR}_3$  und  $\text{M}_\text{A}\text{H}_2\text{AlR}_2$  (R = Alkyl) in Ether/pmdta bei Temperaturen zwischen  $-70$  und  $-20^\circ\text{C}$  zu den Ionenpaar-Komplexen  $(\text{pmdta})\text{M}_\text{A}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  ( $\text{M}_\text{A} = \text{Li}$  (2a), Na (2b)). Die Verbindungen können aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften als Modell-Verbindungen für die Nickel(0)-induzierte Addition von Alkalimetallhydriden an Alkene angesehen werden.

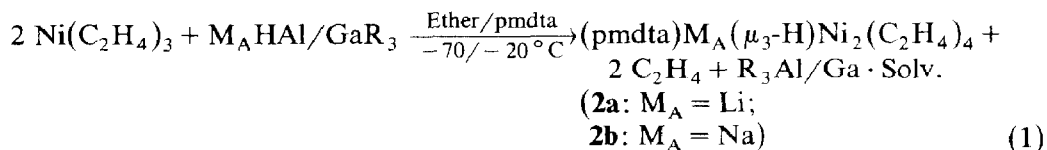
Wir berichteten kürzlich über die Kristallstrukturen und Elektronendensitätsdichten der Alkalimetall-hydrido-tetrakis(ethen)diniccolat(0)-Komplexe  $[\text{Na}(\text{tmeda})_2]^+[(\mu\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]^-$  (1b) [1,2] und  $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (2a) [2]. In diesen Verbindungen sind am Übergangsmetall ausschliesslich Ethen und Wasserstoff gebunden. Für die Synthese von 1b (gelbbraune Kristalle aus Ether)

\* Vorhergehende Mitteilung: siehe Lit. 15.

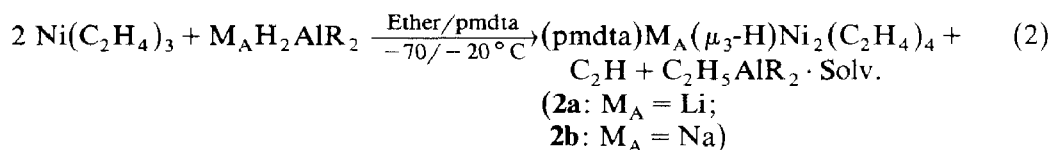
\*\* Abkürzungen: cdt = *t,t,t*-1,5,9-Cyclododecatrien; cod = 1,5-Cyclooctadien; pmdta = *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin; tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

sowie seines Lithium-Derivatives  $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+[(\mu\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]^-$  (**1a**; schwerlöslicher gelber Niederschlag) wurden Einzelheiten bereits mitgeteilt [1]. In diesem Beitrag soll auf die Herstellung von **2a** und der analogen Natrium-Verbindung  $(\text{pmdta})\text{Na}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**2b**) sowie auf die Eigenschaften dieser Komplexe eingegangen werden.

Analog zur Synthese der tmeda-haltigen Ionen-Komplexe **1a,b** erhält man  $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**2a**) und  $(\text{pmdta})\text{Na}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**2b**) durch Reaktion von Tris(ethen)nickel(0) [3], das aus  $(\text{cdt})\text{Ni}^0$  und Ethen zugänglich ist [4], mit Alkalimetall-trialkylhydridoaluminaten bzw. -gallaten  $\text{M}_\text{A}\text{HAl}/\text{GaR}_3$  in Ether/pmdta bei einer Temperatur zwischen  $-70$  und  $-20^\circ\text{C}$ . Dabei wird die Aluminium- bzw. Gallium-Komponente als  $\text{R}_3\text{Al}/\text{Ga}$ -Solvat-Komplex freigesetzt. Die Kontakt-Ionenpaare kristallisieren aus etherischer Lösung nach Zusatz von Pentan als gelbe Kuben (**2a**) bzw. Plättchen (**2b**) (Gl. 1). Bei Reaktionsdurchführung in Gegenwart von wenig thf anstelle des Amins kristallisieren  $(\text{thf})_3\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**3a**; gelber, feinkristalliner Niederschlag) bzw.  $(\text{thf})_3\text{Na}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**3b**; goldgelbe Kuben). Unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  bilden sich Alkalimetall-trialkylaluminium-/gallium-hydrido-bis(ethen)niccolat(0)-Komplexe  $\text{M}_\text{A}^+[\text{R}_3\text{Al}/\text{GaH}(\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)]^-$  [5] als isolierbare Vorstufen, die sich bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Lösung der Al-H- bzw. Ga-H-Bindungen in die Mehrkern-Komplexe umwandeln.



Durch Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  mit Alkalimetall-dialkyldihydridoaluminaten  $\text{M}_\text{A}\text{H}_2\text{AlR}_2$  ( $\text{M}_\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ) als Alkalimetallhydrid-Überträger sind **2a,b** bzw. **3a,b** gleichfalls herstellbar. Dabei wird ein Hydrid-Ion für die Komplexbildung genutzt, während die verbleibende Al-H-Bindung sich bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  an ein Ethen-Molekül unter Bildung einer Al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe anlagert.



Die genannten Verbindungen sind nur unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  beständig. Beim Lösen in thf werden die Amin-Liganden freigesetzt und es liegen Solvat-Komplexe  $(\text{thf})_x\text{M}_\text{A}(\mu\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  vor. Die 400 MHz <sup>1</sup>H- und 100.6 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Tiefemperatur-Spektren (bis  $-130^\circ\text{C}$ ) der in thf-d<sub>8</sub> gebildeten Solvat-Komplexe ( $\delta(\text{H})$  2.06, 1.72 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>);  $-8.2$  (Ni-H-Ni);  $\delta(\text{C})$  42.6, 41.0 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); freie Aktivierungsenergie der Ethen-Rotation um die Bindungsachse zum Nickel:  $\Delta G^\ddagger \approx 32.5$  kJ/mol) stehen mit einer trigonal-planaren Koordination der Nickelatome durch zwei Ethen-Liganden und den Brücken-Wasserstoff in Einklang und sind bereits diskutiert worden [1]. In Toluol-d<sub>8</sub> bleibt der pmdta-Ligand von **2a,b** am Alkalimetall gebunden. Die Spektren sind schlechter aufgelöst als in thf-d<sub>8</sub> und wurden deshalb nur bis  $-50^\circ\text{C}$  gemessen. Das Hydrid-Signal von **2a,b** erscheint jetzt bei  $\delta(\text{H}) -9.3$ ; für Lösungen von **3a,b** in Ether-d<sub>10</sub> wurde die Resonanz bei noch höherem Feld gefunden ( $\delta(\text{H}) -9.7$ ).

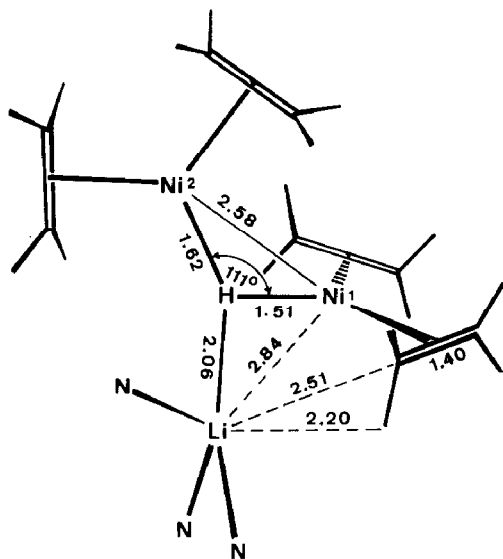


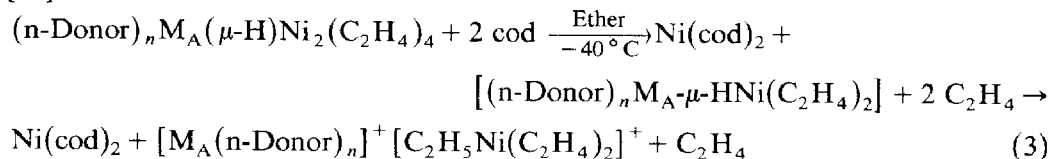
Fig. 1. Kristallstruktur von  $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  (**2a**) [2].

Im Kristall (Fig. 1) verbrückt der Hydridwasserstoff in **2a** die beiden trigonalplanaren Bis(ethen)nickel(0)-Fragmente ( $\text{Ni}(1)\text{-H}$  1.51,  $\text{Ni}(2)\text{-H}$  1.62 Å) und das Lithium-Ion ( $\text{Li-H}$  2.06 Å; Lithiumhydrid: 2.04 Å [6]). Dieses wird vom pmdta-Liganden nur partiell abgesättigt und ist zusammen mit dem Hydrid-H-Atom annähernd tetraedrisch koordiniert. Darüber hinaus besteht eine Wechselwirkung des Lithium-Ions mit einem der beiden Nickelatome ( $\text{Ni}(1)\text{-Li}$  2.84 Å) sowie ein Bindungskontakt zu einem Ethen-Liganden ( $\text{Li-C}(1)$  2.51 Å), der aus der trigonalen Ebene des Nickels um  $11^\circ$  ausgelenkt ist. Der Bindungskontakt des Lithium-Ions zum Ethen-Liganden ist in **2a** stärker als in  $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [7] ( $\text{Li-C}$  2.63,  $\text{Li-Ni}$  2.72 Å), in dem formal ein  $(\text{pmdta})\text{LiCH}_3$ -Ligand an die Bis(ethen)nickel(0)-Gruppe über eine Mehrzentrenbindung ( $\text{Li-CH}_3$  2.27,  $\text{Ni-CH}_3$  2.01 Å,  $\text{Li,CH}_3,\text{Ni}$   $78^\circ$ ) koordiniert ist. Hierzu analoge Bindungsverhältnisse wurden auch in  $(\text{tmeda})\text{MgCH}_3(\mu\text{-CH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  angetroffen [8].

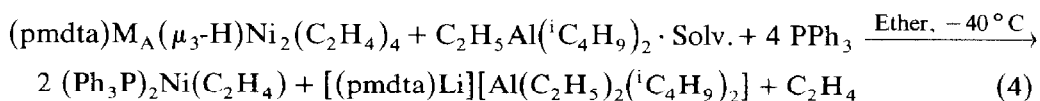
**2a** kann als eine nahezu ideale Modell-Verbindung für die Nickel(0)-induzierte Addition von Lithiumhydrid an Ethen unter Bildung von Ethyllithium angesehen werden. Nach Ziegler geht Lithiumhydrid mit Alkenen keine Hydrolithierungsreaktion zu Alkylolithium-Verbindungen ein [9a], während  $\text{Li-C}$ -Bindungen sich durchaus an Alkene zu addieren vermögen [9b]. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Schwerlöslichkeit von  $\text{LiH}$ . So bildet  $\text{LiAlH}_4$ , das als lösliche Komplexverbindung von  $\text{LiH}$  mit  $\text{AlH}_3$  aufgefasst werden kann, mit Ethen in Ether bei  $120^\circ\text{C}$  unter Druck glatt  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  [9a]. Dabei ist zu beachten, dass Dialkylaluminiumhydride wie auch  $\text{AlH}_3$  mit Alkenen im allgemeinen ab  $70^\circ\text{C}$  unter  $\text{Al-H}$ -Addition an die olefinische Doppelbindung reagieren [10,11]. Im System  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}/\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  tritt eine Nickel(0)-katalysierte  $\text{Al-H}$ -Addition an Ethen schon bei  $-78^\circ\text{C}$  ein [12]. Auf eine Katalyse durch Nickel(0) ist ebenso die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlR}_2$  nach Gl. 2 zurückzuführen. Durch die Umsetzung von  $(\text{LiH})_2\text{Ni}(\text{cod})_{1.5}$  mit Ethen in thf unterhalb  $-40^\circ\text{C}$  zu  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$  und einem Äquivalent gelöstem Ethyllithium haben wir gezeigt, dass an Nickel(0) gebundenes "LiH" auch

in Abwesenheit von Aluminium unter sehr milden Bedingungen an Ethen addierbar ist [13].

Das in den Komplexen **1a,b**, **2a,b**, **3a,b** enthaltene Alkalimetallhydrid reagiert ohne weiteres nicht mit dem gebundenen Ethen. Durch Umsetzung der Komplexe mit cod in Ether bei  $-40^\circ\text{C}$  wird jedoch ein Nickelatom in Form von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  abgefangen, wobei Komplexe  $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$  entstehen. Hierbei wird offenbar eine Zwischenstufe  $[(\text{n-Donor})_n\text{M}_A-\mu\text{-HNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  durchlaufen, deren  $\text{M}_A\text{-H}$ - oder  $\text{H-Ni}$ -Bindungsteil sich an Ethen anlagert [1]. Zur Reaktion von Metall-H-Bindungen mit Alkenen liegen auch MO-Berechnungen vor [14].



Setzt man der Reaktionslösung nach Gl. 2 (hier:  $\text{LiH}_2\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ , Ether,  $-40^\circ\text{C}$ ) pro Nickelatom zwei Äquivalente  $\text{PPh}_3$  zu, so fällt bei  $-78^\circ\text{C}$  der feinkristalline gelbe Niederschlag von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  aus (74%). Bei der Protolyse der Mutterlauge werden quantitativ Isobutan und die äquimolare Menge Ethan, aber kein Wasserstoff freigesetzt, so dass als gelöstes Produkt  $[(\text{pmdta})\text{Li}][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2]$  vorgelegen hat (Gl. 4). In gleicher Weise bildet sich bei der Umsetzung der Reaktionslösung von **2a** mit cod der gelbe Niederschlag von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (66%) sowie gelöstes  $[(\text{pmdta})\text{Li}][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2]$ .



Ausgehend von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ , Alkalimetall-dialkyldihydridoaluminaten  $\text{M}_A\text{H}_2\text{AlR}_2$  und  $\text{PPh}_3$  bzw. cod erfolgt demnach durch eine Verknüpfung der Reaktionen nach Gl. 2 und 4 die Umwandlung von  $\text{M}_A\text{H}_2\text{AlR}_2$  in  $\text{M}_A[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}_2]$  durch aufeinanderfolgende Nickel(0)-katalysierte bzw. -induzierte Hydroaluminierungs- und -lithierungsreaktionen von Ethen.

### Arbeitsvorschriften

Zum absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die Herstellung von  $\text{Ni}(\text{cdt})$  [4] und  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  [3] erfolgte nach Literaturvorschriften. Literatur für die Herstellung der Alkalimetall-hydridoaluminat- und -gallate ist in [5] angegeben. Lösungsmittel und pmdta (BASF) wurden über  $\text{NaAlEt}_4$  getrocknet und vor Gebrauch frisch umkondensiert. Elementaranalysen durch Röntgenfluoreszenz (Ni) und Atomabsorption (Li, Na). Impfkristalle lassen sich durch langsames Eindampfen von 1 ml Reaktionslösung im Vakuum erhalten.

#### $(\text{pmdta})\text{Li}(\mu_3\text{-H})\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (**2a**)

Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95 proz.  $\text{Ni}(\text{cdt})$  und Ethen bei  $0^\circ\text{C}$  hergestellte Lösung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  in 15 ml Ether gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  zu 750 mg (5.0 mmol)

festem  $\text{LiH}_2\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  \*. Die Reaktionslösung wird mit 1 ml pmdta versetzt und durch Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit. Das gelbbraune Filtrat versetzt man mit 30 ml Pentan. Nach dem Animpfen scheiden sich beim Abkühlen bis auf  $-78^\circ\text{C}$  an der Glaswand gelbe Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  trocknet. Ausbeute 1.44 g (70%).

80 MHz  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{H})$  2.76 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.78 ( $\text{NCH}_3$ ), 1.50 ( $\text{NCH}_2$ ),  $-9.32$  (breit,  $\mu\text{-H}$ ). 25.2 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C})$  56.5, 52.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.6, 45.25, 45.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 45.2 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

Gef.: Li, 1.74; Ni, 28.3.  $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{LiN}_3\text{Ni}_2$  (410.9) ber.: Li, 1.69; Ni, 28.58%.

#### *(pmdta)Na( $\mu_3\text{-H}$ )Ni<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (2b)*

Reaktionsansatz und -durchführung wie oben, jedoch unter Zusatz von 690 mg (5.0 mmol)  $\text{NaHAL}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  oder 830 mg (5.0 mmol)  $\text{NaH}_2\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Es kristallisieren grosse gelbe Plättchen. Ausbeute 1.30 g (61%).

Der Natrium-Komplex ist etwas stabiler als das Lithium-Derivat. 80 MHz  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{H})$  2.63 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.76, 1.71, 1.61 (12H, 3H, 8H, pmdta),  $-9.25$  ( $\mu\text{-H}$ ). Bei  $-50^\circ\text{C}$  sind die Amin-Signale breit.

Gef.: Na, 5.3; Ni, 27.3.  $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{NaNi}_2$  (426.9) ber.: Na, 5.38; Ni, 27.50%.

## Literatur

- 1 K.R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K.H. Claus und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1032; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 991; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1527.
- 2 R. Goddard, C. Krüger, K.R. Pörschke und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 85.
- 3 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 565.
- 4 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 5 W. Kleimann, K.R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 323.
- 6 Siehe Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Lithium, Bd. 20 (Erg.), 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1960, S. 249 f.
- 7 K.R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 275.
- 8 W. Kaschube, K.R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund und C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 (a) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 323; *Brennstoff-Chem.*, 33 (1952) 193; (b) K. Ziegler und H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 195.
- 10 K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 589 (1954) 91.
- 11 Für 1,5-Hexadien siehe K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 721, dort S. 729; R. Rienäcker und G.F. Göthel, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 862; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 872.
- 12 K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- 13 K. Jonas und K.R. Pörschke, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 521; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 488.
- 14 D.L. Thorn und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2079.
- 15 K.R. Pörschke, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 425.

\* Entsprechend kann z.B. 400 mg (5.0 mmol)  $\text{LiHAL}(\text{CH}_3)_3$  eingesetzt werden, nicht jedoch  $\text{LiAlH}_4$ .