

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0)

VIII *. Komplexe von (Cyclododecatrien)nickel(0) mit $\text{LiH}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2$ und LiAlH_4

Klaus R. Pörschke * und Günther Wilke

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

(Eingegangen den 11. Mai 1988)

Abstract

$\text{Ni}(\text{cdt})$ reacts with $\text{LiH}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2$ and LiAlH_4 in ether or ether/tmeda below -50°C to yield the thermolabile addition compounds $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+[\text{tBu}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\{\text{Ni}(\text{cdt})\}_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{LiAlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})$, and $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+[(\text{AlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})]^-$. From ^1H NMR spectra it can be concluded that the complexes undergo exchange processes in solution.

Zusammenfassung

$\text{Ni}(\text{cdt})$ reagiert mit $\text{LiH}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2$ und LiAlH_4 in Ether und Ether/tmeda unterhalb -50°C zu den thermolabilen Additionsverbindungen $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+[\text{tBu}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\{\text{Ni}(\text{cdt})\}_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, $(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{LiAlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})$ und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+[(\text{AlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})]^-$. Die ^1H -NMR-Spektren lassen darauf schließen, dass die Komplexe in Lösung Austausch-Prozessen unterliegen.

$\text{Ni}(\text{cdt})$ ** [2] und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ [3] reagieren mit Alkalimetall-hydridotrialkylaluminaten und -gallaten in Ether/thf und Ether/Amin-Mischungen bei tiefen Temperaturen (< -50 bzw. -70°C) zu kristallinen, thermolabilen Additionsverbindungen $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al}/\text{GaHNi}(\text{cdt})]^-$ [4,5] und $[\text{M}_A(\text{n-Donor})_n]^+[\text{R}_3\text{Al}/\text{GaHNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ [5,6] ($\text{M}_A = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$; $\text{n-Donor} = \text{thf}, \text{tmeda}, \text{pmdta}$). Die Komplexe sind durch Elementaranalysen, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch ihr Reaktionsverhalten eindeutig charakterisiert. Chemische

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

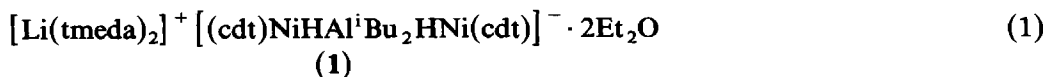
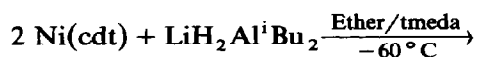
** cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien, cod = 1,5-Cyclooctadien, pmdta = *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin, tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

und spektroskopische Befunde belegen für die Aluminat-Komplexe das Vorliegen von Al- μ -H-Ni-Mehrzentrenbindungen, wobei die cdt-Derivate relativ starke Al-H- und schwache H-Ni-Bindungsteile und die Ethen-Derivate vergleichsweise "ausgewogene" Bindungsstärken bzw. Ladungsverteilungen aufweisen.

Schon länger bekannt ist, dass Ni(cod)₂ mit LiAlH₄ in thf bei -40 bis 0 °C unter Verdrängung beider cod-Liganden und Freisetzung von Wasserstoff einen rotbraunen, amorphen Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung "(LiAlH₃)₂Ni" bildet [7]. Eine entsprechende Freisetzung von Wasserstoff wurde kürzlich auch bei der Reaktion von (bipy)Ni(cod) mit LiAlH₄ zu einem "(bipy)Ni(LiAlH₂)(thf)_n" beobachtet [8]. Gleichzeitig ist eine Zusammenfassung von Übergangsmetall-Aluminiumhydrid-Komplexen erschienen [9], die als alleinige Nickel-Verbindung einen nicht isolierten, paramagnetischen Komplex der angenommenen Zusammensetzung "(Bu₃P)₂Ni(H₂AlEt₂)" ausweist. Die beiden Berichte veranlassen uns, Ergebnisse der Umsetzungen von Ni(cdt) mit LiH₂AlⁱBu₂ und LiAlH₄ mitzuteilen, die wir im Zusammenhang mit den oben genannten Untersuchungen erhalten haben.

Synthese und Eigenschaften der Komplexe [Li(tmeda)₂]⁺[ⁱBu₂Al(μ -H)₂{Ni(cdt)}₂]⁻ · 2Et₂O (1), (Et₂O)₂(LiAlH₄)Ni(cdt) (2) und [Li(tmeda)₂]⁺[(AlH₂)Ni(cdt)]⁻ (3)

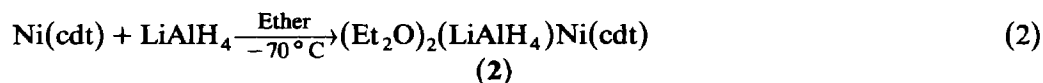
Von den untersuchten Alkalimetall-dihydridodialkylaluminaten M_AH₂AlR₂ (M_A = Li, Na, K; R = Me, Et, ⁱBu) liess sich nur LiH₂AlⁱBu₂ in Gegenwart von tmeda mit Ni(cdt) zu einer isolierbaren Additionsverbindung umsetzen. Leitet man eine etherische Lösung der bimolaren Menge Ni(cdt) (20 °C) in eine bei -70 °C vorgelegte Lösung von LiH₂AlⁱBu₂ in Ether/tmeda so ein, dass die Temperatur der Reaktionsmischung -40 °C nicht überschreitet, so bilden sich nach kurzer Zeit feine gelb-braune Kristalle des Zweikern-Komplexes [Li(tmeda)₂]⁺[ⁱBu₂Al(μ -H)₂{Ni(cdt)}₂]⁻ · 2Et₂O (1) in 72%-iger Ausbeute. Die einzuhaltenden Reaktionsbedingungen sind zuvor ausführlich diskutiert worden [4]. Auch bei Einsatz äquimolarer Mengen Ni(cdt) und LiH₂AlⁱBu₂ scheidet sich, neben nicht umgesetztem Aluminat-Anteil, nur 1 ab. Beim Trocknen im Vakuum verliert 1 ab -70 °C bis zu einem Molekül Ether. Kristallines 1 ist bis 0 °C stabil; gelöst in thf zersetzt sich 1 bei -30 °C unter cdt-Abspaltung, dabei wird auch Wasserstoff frei. In 1 werden offenbar die beiden Ni(cdt)-Einheiten durch ein zentrales H₂AlR₂-Anion über zwei Ni- μ -H-Al-Mehrzentrenbindungen verbrückt; infolge des Ladungsabzugs wird das Aluminiumatom möglicherweise von den Ether-Molekülen solvatisiert.



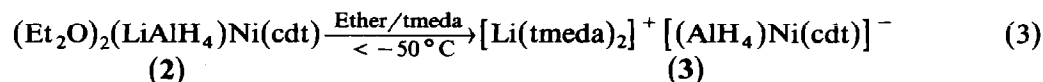
Die Bindung der Dihydridoaluminat-Gruppe an die Ni(cdt)-Zentren ist offenbar sehr labil. So wird der feste Komplex durch Toluol bereits bei -78 °C in die Ausgangskomponenten gespalten. Im 270 MHz ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von 1 in thf-*d*₆ bei -80 °C beobachtet man für die cdt-Doppelbindungs-H-Atome ein breites Signal bei $\delta(\text{H})$ 4.23 und für die quasi-äquatorialen und -axialen allylischen cdt-H-Atome zwei Signale bei $\delta(\text{H})$ 1.98 und 1.62. Demnach sind die für

tetraedrisch koordinierte (cdt)Ni-Ligand-Komplexe typischen cdt-Resonanzen bei dieser Temperatur infolge eines Austausch-Prozesses noch nicht ausgefroren [4,10]. Die hydridischen Wasserstoffatome sind mit $\delta(\text{H}) - 2.6$ (breit) vergleichsweise wenig abgeschirmt; die Al-CH₂-Protonen liefern ein Dublett bei $\delta(\text{H}) 0.23$. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Signale in Richtung der für die freien Komponenten erwarteten Signallagen (für Ni(cdt) siehe [10]; für LiH₂AlⁱBu₂: $\delta(\text{H}) - 0.29$ (CH₂), Al-H-Resonanz nicht erkennbar). Die Befunde lassen sich so deuten, dass mit zunehmender Temperatur eine verstärkte Dissoziation der Additionsverbindung **1** in die Komponenten erfolgt. Während die temperaturabhängigen Veränderungen bis -40°C reversibel sind, ist oberhalb dieser Temperatur den Spektren eine langsame Freisetzung von cdt zu entnehmen, ohne dass Nickel abgeschieden wird.

Eine Komplexbildung des Ni(cdt) mit LiAlH₄ erfolgt bereits in Ether. Die rote Lösung von Ni(cdt) (20°C) wird bei Zugabe zu einer -70°C kalten etherischen Lithiumalanat-Lösung momentan entfärbt und es entsteht eine reingelbe Reaktionslösung, aus der sich langsam gelbe Kristalle von (Et₂O)₂(LiAlH₄)Ni(cdt) (**2**) in 76%-iger Ausbeute abscheiden. Dabei ist eine geringfügige Wasserstoffentwicklung nicht vollständig zu vermeiden. Kristallines **2** wandelt sich schon bei -78°C im Verlauf weniger Tage in ein rotes Folgeprodukt um; ebenso färbt sich die gelbe Reaktionslösung bei -78°C innerhalb weniger Tage rot. Diese Umwandlung erfolgt oberhalb -40°C in wenigen Minuten, wobei laut ¹H-NMR-Spektren und gaschromatographischer Bestimmung der cdt-Ligand (in Ether) ohne Hydrierung freigesetzt wird (die Natur des roten Umwandlungsproduktes ist nicht geklärt worden).

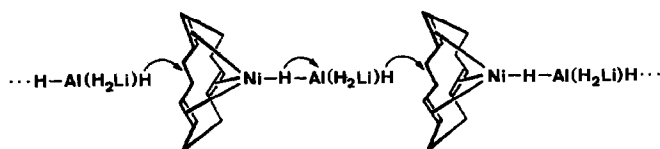


Zugabe von thf zu einer gelben etherischen Lösung von **2** bewirkt eine Farbtintensivierung, ohne dass ein Produkt isolierbar ist. Versetzt man dagegen die etherische Lösung von **2** mit tmeda, so fällt sofort der gelbe Niederschlag von [Li(tmeda)₂]⁺[(AlH₄)Ni(cdt)]⁻ (**3**) in bis zu 80%-iger Ausbeute aus. Der isolierte Ionen-Komplex **3** ist bis etwa -20°C beständig und damit deutlich stabiler als das Etherat **2**. Aus **2** und **3** liessen sich bei der Protolyse mit Butanol bei -78°C Wasserstoff zu ca. 85%, cdt zu 75% sowie Ether zu 100% und tmeda zu 80% der berechneten Mengen freisetzen. In Lösung (thf) wandelt sich **3** bei -40°C gleichfalls in ein rotes Zersetzungsprodukt um.



Die 270 MHz ¹H-NMR-Spektren von **2** (in Ether-*d*₁₀) und **3** (in thf-*d*₈) lassen in Lösung bei tiefer Temperatur das Ablaufen mehrerer dynamischer Prozesse als wahrscheinlich erscheinen. Für **2** beobachtet man zwischen -110 und -90°C drei temperaturunabhängige cdt-Signale bei $\delta(\text{H}) 4.14, 2.05$ und 1.73 ; eine Resonanz des hydridischen Wasserstoffs wurde nicht beobachtet. Obwohl die cdt-Resonanzen mit einer stationär trigonal-bipyramidalen Komplexierung des Nickelatoms durch den cdt-Liganden und zwei Hydridwasserstoffatome vereinbar wären [10], ist aufgrund

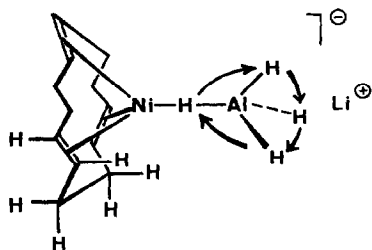
der fehlenden Hydrid-Resonanz eher anzunehmen, dass **2** im angegebenen Temperaturbereich einem intermolekularen Alanat-Austausch unterliegt:



Oberhalb -90°C verschieben sich die cdt-Signale in Richtung der für Ni(cdt) erwarteten Signallagen, bis diese bei -50°C nahezu erreicht sind. Offensichtlich dissoziiert **2** in Ether oberhalb -90°C so leicht, dass bei -50°C weitgehend die freien Komponenten vorliegen.

Setzt man der etherischen Lösung von **2** eine geringe Menge thf- d_8 zu, so wird infolge einer stärkeren Solvataion des Lithium-Ions das Alanat-Anion fester an Ni(cdt) gebunden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man jetzt zwischen -110 und -90°C für den cdt-Liganden das für tetraedrische (cdt)Ni-Ligand-Komplexe erwartete Signalverteilungsmuster [10], nämlich zwei Signale der Doppelbindungsprotonen bei $\delta(\text{H})$ 4.62 und 3.88, ein Signal der quasi-äquatorialen allylischen Protonen bei $\delta(\text{H})$ 1.92 sowie ein breites, noch nicht aufgelöstes Signal der quasi-axialen allylischen Protonen bei $\delta(\text{H})$ 1.62. Oberhalb -90°C kommt es durch einen Austausch-Prozess zur Koaleszenz der Doppelbindungsprotonen, und es liegen nunmehr drei gleichintensive cdt-Resonanzen vor ($\delta(\text{H})$ 4.25, 1.91, 1.57). Mit weiterer Temperaturerhöhung erfolgt nur eine geringe Verschiebung der Signale in Richtung der Lagen des Ni(cdt), so dass der Dissoziationsgrad jetzt offenbar gering ist. Die auf den Zusatz von thf zurückzuführende stärkere Bindung des Alanats an die Ni(cdt)-Einheit ist auch an einer um ca. 0.15 ppm höheren Abschirmung der allylischen Protonen erkennbar. Entsprechende Spektren werden für die Lösung von **3** in thf- d_8 erhalten.

Für die Lösungen von **2**, **3** in 3/1-Ether- d_{10} /thf- d_8 wurde bei eingefrorener tetraedrischer Ligandenanordnung des Nickelatoms bis -120°C kein Signal für den Hydridwasserstoff gefunden. Ein solches Signal wäre für eine feste Ni-H-Al-Bindung in Analogie zu den Spektren von **1** ($\delta(\text{Ni-H-Al}) -2.6$) und der Komplexe $\text{M}_A^+[\text{R}_3\text{Al-H-Ni(cdt)}]^-$ ($\delta(\text{Ni-H-Al}) -3.7$ bis -3.95) [4] zu erwarten gewesen. Das Ausbleiben dieses Signals ist möglicherweise so zu interpretieren, dass in Lösung das an Ni(cdt) gebundene Alanat-Anion sogar bei -120°C einem Austausch des Brücken-Wasserstoffatoms mit den übrigen Hydridwasserstoffatomen unterliegt und dass sich von daher aufgrund des Quadrupolmoments des Aluminiums (^{27}Al , $I = 5/2$) bei nur geringer Symmetrie der Kernumgebung ein sehr breites und nicht mehr zu lokalisierendes Resonanzsignal ergibt.



Arbeitsvorschriften

Arbeitsbedingungen wie in [4] angegeben. Ni(cdt) (95%-ig, Rest cokristallisiertes cdt) [2] und $\text{LiH}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2$ [11] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, handelsübliches LiAlH_4 aus Ether/Benzol umkristallisiert. Elementaranalysen durch Röntgenfluoreszenz (Ni, Al) und Atomabsorption (Li). 270 MHz $^1\text{H-NMR}$: Bruker 270 WH.

$[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+ [\text{tBu}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\{\text{Ni}(\text{cdt})\}_2]^- \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (1)

Eine Lösung von 750 mg (5.0 mmol) $\text{LiH}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2$ in 130 ml Ether wird bei -60°C auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt. Hierzu lässt man unter schwachem Rühren eine Lösung von 2.32 g (10.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) in 30 ml Ether einlaufen, wobei eine hellrote Lösung resultiert. Diese versetzt man mit 5 ml tmeda und filtriert sogleich von eventuellen schwerlöslichen Verunreinigungen ab. Die Temperatur der Reaktionslösung darf -40°C nicht übersteigen. Aus dem rosaroten Filtrat fallen bei -60 bis -70°C nach einiger Zeit feine gelb-braune Nadeln aus; zur Vervollständigung der Kristallisation hält man den Ansatz über Nacht bei -78°C . Nach Abhebern der Mutterlauge mit einem Kapillarheber wäscht man die Substanz zweimal mit kaltem Pentan und trocknet sie im Hochvakuum bei -70°C . Ausbeute 3.37 g (72%; mit ca. 1.5 Et_2O). Durch weiteres Trocknen im Ölpumpenvakuum bei -20°C verliert der Komplex bis zu 1 Et_2O .

Gef.: Al, 3.0; Li, 0.72; Ni, 12.6. $\text{C}_{52}\text{H}_{108}\text{AlLi}_4\text{Ni}_2\text{O}_2$ (972.8) ber.: Al, 2.77; Li, 0.71; Ni, 12.07%. $\text{C}_{50}\text{H}_{103}\text{AlLi}_4\text{Ni}_2\text{O}_{1.5}$ (935.7) ber.: Al, 2.88; Li, 0.74; Ni, 12.55%.

$(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{LiAlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})$ (2)

Eine Lösung von 380 mg (10.0 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Ether wird bei -70°C auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt und durch Argon-Gegendruck am Durchlauf gehindert. Unter schwachem Rühren lässt man eine Lösung von 2.32 g (10.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) einlaufen, wobei sich sofort eine gelbe Reaktionslösung bildet, die unterhalb -40°C zu halten ist. Nach Filtration zur Abtrennung feiner schwerlöslicher Verunreinigungen scheiden sich bei -78°C im Verlauf eines Tages gelbe Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -70°C trocknet. Ausbeute 3.09 g (76%).

Gef.: Al, 6.6; Li, 1.68; Ni, 14.5. $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{AlLiNiO}_2$ (407.2) ber.: Al, 6.63; Li, 1.70; Ni, 14.42%.

$[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+ [(\text{AlH}_4)\text{Ni}(\text{cdt})]^-$ (3)

Eine Lösung von 380 mg (10.0 mmol) in 30 ml Ether, die durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit wurde, wird mit 5 ml tmeda versetzt. Zu der Suspension des ausgefallenen Alanat-Komplexes wird bei -78°C langsam eine Lösung von 2.55 g (11.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) in 30 ml Ether gegeben. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird wenige Minuten bei -30°C gerührt, über eine D3-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -20°C getrocknet. Ausbeute 3.78 g (77%).

Gef.: Al, 5.7; Li, 1.45; Ni, 11.7. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlLi}_4\text{Ni}$ (491.35) ber.: Al, 5.49; Li, 1.41; Ni, 11.95%.

Literatur

- 1 K.R. Pörschke und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 257.
- 2 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs. Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 3 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 565.
- 4 K.R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 313.
- 5 Zusammenfassung: G. Wilke, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 189; dort S. 200–203; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 185, dort S. 196–198.
- 6 W. Kleimann, K.R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 323.
- 7 H.O. House und G. Wilke, unveröffentlicht (1961); zitiert in P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. I, Academic Press, New York 1974, S. 261.
- 8 J.J. Eisch, L.E. Hallenbeck und K.I. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7763.
- 9 A.R. Barron und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 5 (1986) 1897.
- 10 K.R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 275.
- 11 L.I. Zakharkin und V.V. Gavrilenko, *Zh. Obsh. Khim.*, 32 (1962) 689; *J. Gen. Chem. USSR*, 32 (1962) 688.