

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 169–175
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22972

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

V *. Synthese von $\text{Li}_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2(\text{Solv})_x$
 aus $\text{K}[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3](\text{THF})$ und $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$;
 Molekülstruktur von $(\text{Li}(\text{THF})_2)_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$

Hans-Otto Fröhlich, Ralf Wyrwa

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena,
 August-Bebel-Str. 2, O-6900 Jena (Deutschland)*

und Helmar Görls

*Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstr. 12,
 O-6900 Jena (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Mai 1992)

Abstract

A new synthetic route to $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Solv})_x$ (Solv = diethylether, Et_2O , $x = 1$ (1); tetramethylethyldiamin, TMED, $x = 2$ (2); tetrahydrofuran, THF, $x = 4$ (3)) is described. $(\text{Li}(\text{THF})_2)_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (3) has been characterized by X-ray studies. The ^1H and ^{13}C NMR spectral properties of the metallacycles are reported.

Zusammenfassung

Ein neuer Syntheseweg für $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Solv})_x$ (Solv = Diethylether, Et_2O , $x = 1$ (1); Tetramethylethyldiamin, TMED, $x = 2$ (2); Tetrahydrofuran, THF, $x = 4$ (3)) wird beschrieben. $(\text{Li}(\text{THF})_2)_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (3) wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Über die ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Metallacyklen wird berichtet.

Einleitung

Kürzlich publizierten wir die Synthese von $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1), das sich bei der Einwirkung von $\text{Li}(\text{CH}_2)_4\text{Li}$ (4) auf NiCp_2 (Cp = Cyclopentadienyl-Rest) bildet,

Correspondence to: Prof. H.-O. Fröhlich.

* IV. Mitteilung, vgl. Lit. [1].

eine nicht durch π -acide bzw. sterisch aufwendige Liganden stabilisierte, β -Wasserstoff enthaltende homoleptische Nickel(II)-Verbindung.

Im IR-Spektrum von **2** (Nujolverreibung) treten im Bereich von 300 bis 600 cm^{-1} folgende charakteristische Banden auf (in cm^{-1}): 322w, 363w, 407m, 430m, 481m, 510m und 600w. Bei Luftzutritt verschwinden die bei 407 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 481 cm^{-1} und 510 cm^{-1} liegenden Banden, und es treten in diesem Bereich zwei neue, sehr breite, wenig strukturierte Banden bei 420 cm^{-1} und 448 cm^{-1} auf, die wir Nickel-Sauerstoff-Schwingungen zuordnen.

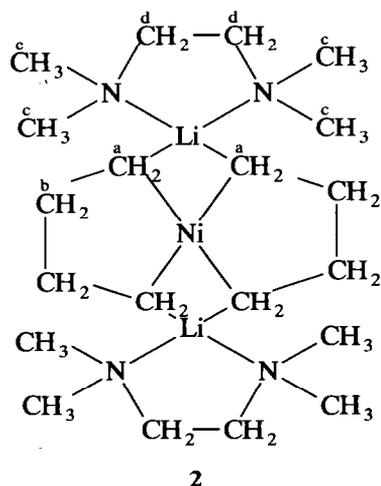
Die Banden bei 322 cm^{-1} und 363 cm^{-1} erweisen sich auch nach Luftzutritt als lagestabil, die ursprünglich bei 600 cm^{-1} liegende Bande ist nach Luftwirkung etwa 10 cm^{-1} in Richtung höherer Wellenzahlen verschoben.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die vier bei 407 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 481 cm^{-1} und 510 cm^{-1} liegenden Banden $\nu(\text{Ni}-\text{C})$ -Schwingungen des Nickelacyclopentankomplexes **2** zuzuordnen sind. Im Vergleich zu den in [1] beschriebenen IR-Spektren von **1** sind die entsprechenden Banden von **2** nach höheren Wellenzahlen verschoben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Wechselwirkung der Lithiumatome mit den am Nickel fixierten Carbanionen durch die Koordination von TMED etwas geschwächt wird, was mit einer Stärkung der Nickel-Kohlenstoff-Bindung verbunden sein könnte.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2**

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde **2** in C_6D_6 gelöst. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Das ^1H -NMR-Spektrum weist vier Signale auf, auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man vier Signale.

Vergleiche mit Spektren ähnlicher von uns dargestellter metallacyclischer Verbindungen führten zu der in Tabelle 1 wiedergegebenen Zuordnung:



Die Umkristallisation von **2** in Tetrahydrofuran führte zur Bildung von $\text{Li}_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{THF})_4$ (**3**). Von dieser Verbindung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

Tabelle 1

 ^1H und ^{13}C -NMR-Daten von **2**

	^1H NMR σ (ppm)	^{13}C NMR δ (ppm)
a	0.63	20.58
b	2.10	36.21
c ^a	2.23	46.06
d ^a	1.94	56.64

^a Für TMED in C_6D_6 wurden folgende ^1H und ^{13}C NMR-Daten gefunden: ^1H (CH_3) 2.06; ^1H (CH_2CH_2) 2.29; ^{13}C (CH_3) 45.83; ^{13}C (CH_2CH_2) 58.24.

Röntgenstrukturuntersuchung von **3**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **3** zeigt Abb. 1. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das Molekül von **3** ist zentrosymmetrisch, wobei das Nickelatom auf dem Symmetriezentrum liegt. Das Nickelatom ist planar von den vier Carbanionen $\text{C}(1)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(1)^*$ und $\text{C}(4)^*$ umgeben. Der mittlere Ni–C–Abstand beträgt 1.995(3) Å. Die weiteren Kohlenstoffatome des Nickelacyclopentanringes $\text{C}(2)$ und $\text{C}(3)$ liegen 0.317(5) Å unter bzw. oberhalb der Koordinationsebene. Der Neigungswinkel der Achse Li–Ni–Li* gegenüber der Koordinationsebene beträgt 45.8(3)°. Die Abstände Li–C(1) und Li–C(4)* sind identisch (2.290(5) Å) und ähnlich dem im $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (Li–C 2.28 Å) [8]. Der Abstand des Lithiumatoms vom Nickel beträgt 2.389(4) Å und ist vergleichbar mit der Summe der Kovalenzradien Ni–Li (2.38 Å), was auf eine bindende Wechselwirkung beider Metallatome schließen läßt. Die Lithiumatome, deren Koordinationszahl jeweils durch zwei THF-Moleküle auf fünf erhöht wird, sind integraler Bestandteil des Moleküls und dürften mit dazu beitragen, daß diese Nickelkomplexe eine so hohe thermische Stabilität aufweisen.

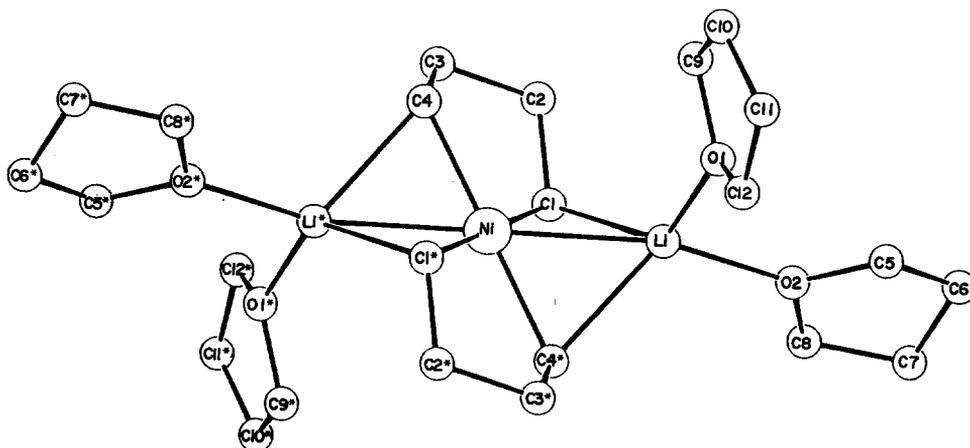
Abb. 1. ORTEP Zeichnung von **2**.

Tabelle 2

Kristallographische Daten

Kristallmorphologie	Gelbe Säulen
Summenformel	$C_{24}H_{48}O_4Li_2Ni$
Molekulargewicht	$M_r = 473.21$ g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P1(Nr. 2)$
Gitterkonstanten	$a = 9.112(3)$ Å $b = 9.166(3)$ Å $c = 9.589(3)$ Å $\alpha = 71.83(3)^\circ$ $\beta = 89.75(2)^\circ$ $\gamma = 62.69(3)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 666.9(5)$ Å ³
Dichte (ber.)	$D_c = 1.18$ g/cm ³
Formeleinheiten	$Z = 1$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 6.92$ cm ⁻¹ (Mo- K_α)
θ_{max}	25°
Symmetrieunabhängige Reflexe	3033 (aus 3214)
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2540
R	0.060
R_w	0.058
Restelektronendichte	0.65 e Å ⁻³

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (¹H: 200 MHz; ¹³C: 50 MHz; als innerer Standard diente C₆H₆) aufgenommen. Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurde der Gaschromatograph 183 der Firma GIEDE verwendet. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in spezielle, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz diente Al₂O₃. Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 5.0 K/min.

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem hellgelben säulenförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur. Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{max} = 25^\circ$ wurden in ω - 2θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Pattersonsynthese (SHELXS-86 [9]) lieferte die Lage des Schweratoms und den größten Teil der Nichtwasserstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert (SHELX-76) [10] mit den darin angegebenen Quellen für die Atomformfaktoren). Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den Carbanionen C(1) und C(4), in geometrisch idealisierten Lagen ($d(C-H) = 0.96$ Å)

Tabelle 3

<i>Ausgewählte Bindungsabstände (Å)</i>			
Ni–C(1)	1.988(3)	Ni–C(4)	2.001(3)
Ni–Li	2.389(4)	O(1)–C(9)	1.418(5)
O(1)–C(12)	1.431(5)	O(1)–Li	1.962(5)
O(2)–C(5)	1.423(4)	O(2)–C(8)	1.431(4)
O(2)–Li	1.997(5)	C(1)–C(2)	1.517(4)
C(1)–Li	2.290(5)	C(2)–C(3)	1.517(5)
C(3)–C(4)	1.526(5)	C(4)–Li*	2.290(5)
C(5)–C(6)	1.473(5)	C(6)–C(7)	1.492(5)
C(7)–C(8)	1.480(5)	C(9)–C(10)	1.447(6)
C(10)–C(11)	1.437(6)	C(11)–C(12)	1.424(6)
<i>Ausgewählte Bindungswinkel (°)</i>			
Li*–Ni–Li	180.0(1)	Li*–Ni–C(4)	62.1(1)
Li*–Ni–C(1)	117.7(1)	C(4)*–Ni–Li	62.1(1)
C(4)*–Ni–C(4)	180.0(1)	C(4)*–Ni–C(1)	96.1(1)
C(1)*–Ni–Li	117.7(1)	C(1)*–Ni–C(4)	96.1(1)
C(1)*–Ni–C(1)	180.0(1)	Li–Ni–C(4)	117.9(1)
Li–Ni–C(1)	62.3(1)	C(4)–Ni–C(1)	83.9(1)
Li–O(1)–C(9)	121.2(3)	Li–O(1)–C(12)	124.4(3)
C(12)–O(1)–C(9)	108.7(3)	Li–O(2)–C(8)	125.2(2)
Li–O(2)–C(5)	125.7(2)	C(8)–O(2)–C(5)	109.1(3)
Li–C(1)–C(2)	117.0(2)	Li–C(1)–Ni	67.5(1)
C(2)–C(1)–Ni	111.6(2)	C(3)–C(2)–C(1)	107.8(3)
C(4)–C(3)–C(2)	106.8(3)	Li*–C(4)–Ni	67.3(1)
Li*–C(4)–C(3)	119.9(2)	C(6)–C(5)–O(2)	107.4(3)
Ni–C(4)–C(3)	112.0(2)	C(8)–C(7)–C(6)	104.9(3)
C(7)–C(6)–C(5)	103.9(3)	C(10)–C(9)–O(1)	106.5(3)
C(7)–C(8)–O(2)	107.2(3)	C(12)–C(11)–C(10)	106.8(4)
C(11)–C(10)–C(9)	108.1(4)	C(4)*–Li–C(1)	80.7(2)
C(11)–C(12)–O(1)	107.1(3)	C(4)*–Li–O(1)	122.5(2)
C(4)*–Li–O(2)	116.9(2)	C(1)–Li–O(2)	111.8(2)
C(4)*–Li–Ni	50.6(1)	C(1)–Li–Ni	50.2(1)
C(1)–Li–O(1)	129.7(2)	O(2)–Li–Ni	155.7(2)
O(2)–Li–O(1)	96.8(2)	O(1)–Li–Ni	107.5(2)

berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $U_{\text{iso}} = 0.07 \text{ \AA}^2$ einbezogen. Die H-Atome der Carbanionen C(1) und C(4) wurden in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und anschließend im Least-Squares-Verfahren mit verfeinert. Der abschließende *R*-Wert konvergierte bei 0.060 ($R_w = 0.058$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56526, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Umsetzung von $K[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3](\text{THF})$ mit $\text{Li}(\text{CH}_2)_4\text{Li}$ zu $\text{Li}_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1)

Zu 20.3 mmol 1.4-Dilithiobutan in 60 ml Et_2O werden bei -78°C im Verlaufe von 1–2 Stunden 7.0 g (10.13 mmol) $K[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3](\text{THF})$ zugegeben. Das dunkle

Reaktionsgemisch wird im Verlaufe von *ca.* 3 Stunden auf 0°C erwärmt. Nun wird filtriert und das braungelbe Filtrat auf -78°C gekühlt. Nach *ca.* 6 Stunden werden die gelben Kristalle auf einer Fritte gesammelt und mit wenig Et₂O gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum.

Ausbeute: 1.78 g (= 68% d. Th.). Anal. gef.: Li 5.5; Ni 22.73; "C₄H₈" 41.0; Et₂O 29.8. C₁₂H₂₆Li₂NiO (258.9 g/mol) ber.: Li 5.36; Ni 22.67; "C₄H₈" 43.29; Et₂O 28.60%.

Darstellung von (Li(TMED))₂Ni(CH₂CH₂CH₂CH₂)₂ (2)

Zu 3.0 g (= 11.6 mmol) **1** in 50 ml auf -30°C gekühltem Ether werden unter Rühren 3.5 ml TMED in 20 ml Ether langsam zugegeben. Nach Erwärmen auf 0°C wird noch eine Stunde weitergerührt, danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf -78°C und sammelt das gelbe Kristallinat auf einer Fritte. Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Vakuum.

Ausbeute: 4.35 g (= 90% d. Th.). Anal. gef.: Li 3.3; Ni 14.0; "C₄H₈" 25.0; TMED 54. C₂₀H₄₈Li₂N₄Ni (417.09 g/mol). ber.: Li 3.33; Ni 14.08; "C₄H₈" 26.87; TMED 55.72%.

Darstellung von (Li(THF))₂Ni(CH₂CH₂CH₂CH₂)₂ (3)

2 g (4.8 mmol) **2** werden bei Raumtemperatur in 5 ml trockenem THF gelöst. Die gelbbraune Lösung wird auf -78°C gekühlt und zwei Tage bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die hellgelben Kristalle werden unter weiterer Kühlung auf einer Fritte gesammelt, mit 3 ml auf -78°C gekühltem THF gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (= 35% d. Th.). Anal. gef.: Ni 12.30; "C₄H₈" 22.5; THF 59.5. C₂₄H₄₈Li₂NiO₄ (473.21 g/mol) ber.: Ni 12.40; "C₄H₈" 23.71; THF 60.95%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke und Herrn Prof. Dr. C. Krüger vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim für die großzügige Förderung. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. B. Undeutsch für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. W. Ludwig für die DTA-Messungen.

Literatur

- 1 H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2 R. Wyrwa, Diplomarbeit, Universität Jena, 1990.
- 3 H.-O. Fröhlich, Habilitationsschrift, Universität Jena, 1969.
- 4 A. Göbel, Diplomarbeit, Universität Jena, 1983.
- 5 H.-O. Fröhlich und G.I. Sergejew, Universität Jena, 1977, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 G.I. Sergejew, Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk, 1 (1982) 70.
- 7 H. Hope, M.M. Olmstead, B.D. Muttay und P.P. Power, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 712.
- 8 E. Weiss und E.A.C. Lucken, J. Organomet. Chem., 2 (1964) 19.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1980.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-76, a Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.