

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

IV *. Synthese von $\text{Li}_2\text{Ni}-(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2(\text{Et}_2\text{O})$ und seine Umsetzung mit Kohlenmonoxid zu $\text{Li}_2\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}(\text{thf})_6$

H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann

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

(Eingegangen den 4. November 1991)

Abstract

$\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ reacts with $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Et_2O to give $\text{Li}_2\text{Ni}-(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1). The Ni^{II} complex is remarkably resistant to β -elimination. DTA investigations showed that thermal decomposition takes place at 105°C . Interaction of 1 with carbon monoxide yields red-colored $\text{Li}_2\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}(\text{thf})_6$ (4). IR studies showed that the CO reaction is very rapid even at -78°C .

Zusammenfassung

$\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ setzt sich mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Et_2O unter Bildung von $\text{Li}_2\text{Ni}-(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1) um. Der Ni^{II} -Komplex ist bemerkenswert stabil gegenüber β -Eliminierung. DTA-Untersuchungen ergaben eine Zersetzungstemperatur von 105°C . Kohlenmonoxid reagiert mit 1 unter Bildung des roten $\text{Li}_2\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}(\text{thf})_6$ (4). IR-Untersuchungen zeigten, daß die CO-Reaktion sehr schnell selbst bei -78°C abläuft.

Einleitung

Organometallische metallacyclische, überwiegend durch π -acide Liganden stabilisierte Verbindungen der Nebengruppenmetalle, besonders solcher, die Alkandiyreste enthalten, haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften, ihres thermischen Verhaltens sowie ihrer Reaktivität zunehmendes Interesse gefunden [1–4]. Eine besondere Klasse solcher Alkandiyverbindungen

Correspondence to: Dr. H.-O. Fröhlich, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, O-6900 Jena, Deutschland.

* III. Mitteilung siehe Lit. 7.

stellen metallacyclische "at-Komplexe" dar. Die ersten und bis zu Beginn unserer Arbeiten einzigen Vertreter dieses Typs, die als Nebengruppenmetall Chrom enthalten, wurden von Kurras und Otto [5] beschrieben.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und Eigenschaften heterometallischer metallacyclischer Organometallkomplexe des Zirkoniums [6], des Titans [7] und des Eisens [8] vom Typ $\text{Li}_2\text{M}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(\text{solv.})_x$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, } n = 3$; $\text{M} = \text{Fe, } n = 2$; solv. = Ether, Amin, $x = 1-6$).

In dieser Mitteilung werden die Darstellung und Eigenschaften des ersten organometallischen, homoleptischen, metallacyclischen "at-Komplexes" des Nickel(II), $\text{Li}_2\text{Ni}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1), beschrieben [9] und erste Ergebnisse der Umsetzung dieser Verbindung mit CO mitgeteilt.

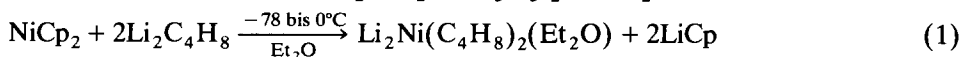
Ergebnisse

Umsetzung von Ni^{II} -Verbindungen mit 1,4-Dilithiumbutan in Diethylether

Bei Versuchen, aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) (2) und $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ (3), wie in [10] beschrieben, reines $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ darzustellen, fanden wir nach umfangreichen Untersuchungen, daß in Abhängigkeit vom Molverhältnis der eingesetzten Edukte 2 und 3 die aus Filtraten verschiedener Ansätze isolierbaren Festprodukte neben wechselnden Mengen Triphenylphosphin und Lithiumhalogenid stets einen Bestandteil der annähernden Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{solv.})_x$ enthielten.

Dieses Ergebnis war Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die Verbindung in reiner Form darzustellen. Umsetzungen von 3 mit NiCl_2 bzw. NiBr_2 in Ether im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemperatur waren aber wenig erfolgreich. Die Zugabe von festem $\text{NiBr}_2(\text{thf})_2$ zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 3 in Ether und anschließende langsame Erwärmung des Ansatzes ergaben nach schonender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in geringer Ausbeute stark lithiumbromidhaltiges Dilithium-bis-(butan-1,4-diylnickel(II). Die Extraktion der Verbindung mit Ether verringerte den Alkalimetallhalogenidgehalt und die Ausbeute, aber eine völlige Bromidfreiheit der Verbindung konnte so nicht erreicht werden.

Dies veranlaßte uns, nach geeigneteren Synthesewegen zu suchen. Wir fanden, daß der "at-Komplex" in weit höherer Ausbeute und Reinheit erhalten werden kann, wenn anstelle von $\text{NiBr}_2(\text{thf})_2$ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (NiCp_2) entsprechend Gl. 1



umgesetzt wird. Nach Filtration des Reaktionsgemisches scheidet sich aus dem Filtrat — zuweilen erst nach Abkühlung auf -78°C — in ca. 50%iger Ausbeute eine gelbe Substanz aus, die nach Trocknung im Ölpumpenvakuum die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})$ aufweist. Spuren von Lithiumhalogenid — eingeschleppt durch die Dilithiumbutanlösung — sind durch Umkristallisieren entfernbar. Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und entzündet sich an der Luft. Die magnetische Messung ergab eine Grammsuszeptibilität von $\chi_g = -0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (19.8°C). Dies läßt den Schluß zu, daß die vier Carbanionen der zwei Butandiyliganden quadratisch-planar um das Nickelzentrum angeordnet sind. Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab im Bereich von 300–750

cm^{-1} in Nujol folgende Banden (in cm^{-1}): 721w, 674w, 612w, 584w, 515sh, 488s, 452sh, 427s, 378s, 361sh. Nach der Zersetzung der in Nujol eingebetteten Verbindung an der Luft waren im Bereich von 300–750 cm^{-1} nur noch drei Banden (in cm^{-1}) zu erkennen: 721m, 609m, 449s.

Die sehr breite, wenig strukturierte, starke Bande bei 449 cm^{-1} kann einer Nickel-Sauerstoff-Schwingung zugeordnet werden. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die drei starken, zum Teil Schultern aufweisenden Banden bei 488, 427 und 378 cm^{-1} $\nu(\text{Ni}-\text{C})$ -Schwingungen des Nickelacyclopentansystems zuzuordnen sind. Die Gründe für die relativ große Aufspaltung der $\nu(\text{Ni}-\text{C})$ dürfte unter anderem auf die Wechselwirkung der Ni-C-Bindungen mit den Lithiumatomen zurückzuführen sein.

Zur Ermittlung der thermischen Stabilität mittels DTA-Untersuchungen wurde die Nickelverbindung in spezielle Glaskugelhöhrchen eingeschmolzen. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K min^{-1} . Der die thermische Zersetzung anzeigende erste stark exotherme Peak lag bei 105°C. Für eine β -Wasserstoff aufweisende, keine zusätzlichen stabilisierend wirkenden Liganden enthaltende Nickelorganoverbindung lag dieser Wert erstaunlich hoch.

Umsetzung von $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})$ mit CO

Reaktionen bei Normaldruck. In eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran wird trockenes Kohlenmonoxid bei -78°C und Atmosphärendruck eingeleitet. Es erfolgt sofort eine begierige Aufnahme des CO. Sättigung ist erreicht bei einer CO-Aufnahme von ca. 4 mol CO pro mol Nickel. Die ursprünglich gelbbraune Lösung nimmt während der Reaktion eine dunkelrote Farbe an. Engt man die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und gibt Diethylether hinzu, so fällt eine rote Verbindung aus. Die Ergebnisse analytischer, besonders aber IR-spektroskopischer Untersuchungen dieser mikrokristallinen Substanz zeigen eindeutig, daß eine Carbonylnickelatpezies vorliegt. Die Tetrahydrofuranlösung der roten Verbindung weist folgende Carbonylabsorptionsbanden auf: 1980s, 1920w sh, 1830vw sh, 1792m, 1712w cm^{-1} . Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Befunden von Chini *et al.* [11], so besteht unter Berücksichtigung der Analysenergebnisse kein Zweifel, daß es sich bei dieser Verbindung um $\text{Li}_2\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}(\text{thf})_6$ (**4**) handelt. Die als Schultern sichtbaren schwachen Banden bei 1920 und 1830 cm^{-1} könnten ein Hinweis darauf sein, daß **4** geringe Mengen an $\text{Li}_2\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}(\text{thf})_x$ (**5**) enthält [11].

Setzt man **4** in Diethylether mit CO um, so liegt zu Beginn der Reaktion bei -78°C eine gelbe Suspension vor, die sich bei langsamer Erwärmung bis auf Raumtemperatur in eine orangefarbene Lösung umwandelt. Beim Einengen der Lösung scheiden sich rote Kristalle des Carbonylnickelates **4** ab, die als Solvens anstelle von Tetrahydrofuran Diethylether enthalten, im Kondensat ist Nickel-tetracarbonyl in einer Menge vorhanden, die etwa 10% des insgesamt in Form von **1** eingesetzten Nickels entspricht.

Die Identifizierung und Aufklärung der Struktur der bei diesen CO-Umsetzungen entstandenen organischen Produkte ist noch nicht abgeschlossen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir gesondert berichten.

Reaktion bei erhöhtem Druck. Zur Ermittlung des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Reaktion von **1** mit CO führten wir entsprechende Untersuchungen in einer bereits früher beschriebenen IR-Druckküvette durch [12]. Für

die Messungen verwendeten wir 0.05molare Lösungen von **1** in Tetrahydrofuran. Diese Lösungen wurden in die Spezialküvette übergeführt, wo sie unter isobaren und isothermen Bedingungen zirkulierten. Anschließend wurde CO mit unterschiedlichem Druck (1 bis 20 bar) und bei unterschiedlichen Temperaturen (zwischen Raumtemperatur und -40°C) aufgepreßt.

Zu Beginn der jeweiligen Messung und in weiteren kurzen Zeitintervallen wurden IR-Spektren der Reaktionslösung aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Umsetzungen im Rahmen der vorgegebenen Bedingungen ausnahmslos sehr schnell verliefen. Mit steigendem CO-Druck während einer entsprechenden Messung nahm die Intensität der Bande bei 2040 cm^{-1} zu, d.h. die Konzentration des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erhöhte sich, während im gleichen Maße die Intensität der Carbonylbanden des bei niedrigerem CO-Druck gebildeten Clusters **4** abnahm. Es konnte das Auftreten zweier neuer Banden bei 1920 und 1830 cm^{-1} beobachtet werden, die wir, wie bereits zuvor beschrieben, dem Carbonylnickelatcluster **5** zuordnen. Infolge der großen Intensität der Nickel-tetracarbonylbande wird sehr wahrscheinlich die Bande bei 1970 cm^{-1} , die für **5** ebenfalls charakteristisch ist, überdeckt.

Die weitgehende Umwandlung der Clusterverbindungen **4** und **5** in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Erhöhung des CO-druckes wirkt sich bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen und der Isolierung der entstandenen organischen Reaktionsprodukte insofern günstig aus, daß das Nickel in dieser Form problemloser entfernt werden kann.

Diskussion

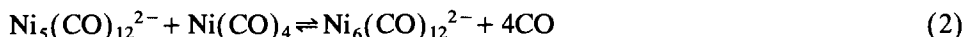
Die Umsetzung von **1** mit CO in Tetrahydrofuran unter Normalbedingungen (1 bar, Raumtemperatur) ergibt eine Reaktionslösung, die, wie IR-spektroskopisch ermittelt wurde, im Bereich von 1600 bis 2100 cm^{-1} folgende Absorptionsbanden aufweist (in cm^{-1}): 1610w , 1708w , 1792mw , 1811w , 1935m , 1965m , 1980s , 2040w . Die Absorption bei 1610 cm^{-1} ist sehr wahrscheinlich auf das Vorliegen von Lithiumenolat- bzw. -alkoholatspezies zurückzuführen, wie entsprechende Modelluntersuchungen ergaben. Über die genaue Natur dieses Reaktionsproduktes besteht zur Zeit aber noch keine ausreichende Klarheit, so daß darüber in einer späteren Mitteilung zu berichten sein wird.

Die Absorptionsbanden bei 1708 , 1792 , 1811 und 1980 cm^{-1} sind, wie bereits dargelegt, charakteristisch für den Carbonylnickelatcluster **4**. Diese und andere Carbonylnickelate sind, wie bereits erwähnt, von Chini *et al.* [11] dargestellt und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse genau charakterisiert worden. Die Synthese erfolgte durch Reduktion von Nickel-tetracarbonyl mit Alkalimetallen, zum Teil in Gegenwart von CO. Von Pörschke *et al.* [13] wurde der gleiche Carbonylnickelatcluster erhalten durch Erwärmen von Lösungen des Komplexes $\text{Li}(\text{tmed})_2^+[\text{NiCH}_3(\text{CO})_3]^-$ in Tetrahydrofuran auf Raumtemperatur, durch Umsetzung von Natrium-tricarbonylhydridonickelat(0), $\text{Na}(\text{thf})_4^+[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$, mit Tetramethylethylendiamin bzw. durch Thermolyse des Hydridokomplexes [14].

Bei den von uns durchgeführten Untersuchungen bildet sich der Carbonylnickelatcluster **4** beim Einwirken von CO unter Normaldruck auf die homoleptische metallorganische Nickel(II)-Verbindung **1** in einer Ausbeute von 62.8%. Während sich das IR-Spektrum einer Lösung von **4** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur über Stunden nicht verändert, verringert sich bei Erhöhung des CO-Druckes die Intensität der charakteristischen CO-Absorptionsbanden von **4**

zunehmend, während sich gleichzeitig die Intensität der $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bande bei 2040 cm^{-1} in starkem Maße erhöht, so daß es oft schwierig ist, die stärkste Bande des neu entstehenden Clusters **5** bei 1970 cm^{-1} zu finden, da sie überdeckt wird. Die schwächeren Banden von **5** bei 1920 und 1830 cm^{-1} treten oft nur als Schultern auf.

Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit dem von Chini *et al.* [11] vorgeschlagenen Redoxkondensationsgleichgewicht:



wobei aber offensichtlich mit steigendem CO-Druck auch der Carbonylnickelatcluster **5** mit CO zu Nickeltetraacarbonyl reagiert. Als entsprechendes Reduktionsprodukt könnte $\text{Li}_2(\text{CO})_2$ entstehen. Ein experimenteller Hinweis hierauf wurde jedoch nicht erhalten.

Experimenteller Teil

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie der Toxizität des entstehenden Nickeltetraacarbonyls wurden alle Operationen unter streng anaeroben Arbeitsbedingungen (Argon oder Stickstoff) durchgeführt. Das eingesetzte Kohlenmonoxid wurde ebenso sorgfältig gereinigt und getrocknet wie die verwendeten Lösungsmittel. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der CO-Normaldruckreaktion wurden mit einem Spektrometer M 80 der Fa. Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Für die IR-Messungen unter erhöhten CO-Drücken fand eine IR-Druckzelle mit isobarer und isothermer Zirkulation einer gasgesättigten Lösung Verwendung. Eine Messung erfordert ein Lösungsvolumen von 30–50 ml.

Die Absorptionsdaten wurden mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers der Fa. Mattson ermittelt und in einem Mikrocomputer zur Verarbeitung und Auswertung gesammelt. Die Meßwertermittlung mit entsprechender Schichtdickenkorrektur bei unterschiedlichen CO-Drücken und die Angleichung an eine Standardabsorption erfolgte nach bereits publizierten Prozeduren [12,15,16]. Das Lösungsmittelspektrum bzw. das Spektrum der Ausgangsverbindung wurde jeweils subtrahiert, um die Spektren der neu entstehenden Spezies zu erhalten.

Synthese von $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})$

68.96 mmol 1,4-Dilithiumbutan in 120 ml Diethylether werden auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren im Verlauf einer Stunde 6.66 g (35.36 mmol) Nickelocen. Die entstandene dunkelgrüne Suspension wird langsam erwärmt. Bei -60°C ist eine Farbänderung über Gelborange nach Braun zu beobachten. Nach Erreichen von 0°C kühlt man wieder auf -10°C und rührt eine weitere Stunde. Anschließend filtrierte man die Reaktionslösung über eine mit Kieselgur belegte G4-Fritte. Das Filtrat wird sofort auf -78°C abgekühlt. Die nach einiger Zeit ausgefallenen gelben Kristalle filtrierte man bei -10°C ab, wäscht mit kaltem Diethylether und trocknet bei -10°C im Ölpumpenvakuum. Ausbeute: 5.2 g (56.8% d.Th.). Anal. Gef.: Li, 5.58; Ni, 22.53; " C_4H_8 ", 45.00; Et_2O , 28.88. ber.: Li, 5.36; Ni, 22.67; " C_4H_8 ", 43.29; Et_2O , 28.60%. DTA: Zersetzungspunkt 105°C ; $\chi_g = -0.60 \times 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$.

Reaktion von $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})$ mit CO unter Normaldruck

3.03 g (11.67 mmol) des Komplexes **1** werden in 100 ml thf gelöst. Bei -78°C leitet man unter Schütteln bis zur Sättigung CO ein. Anschließend erwärmt man unter weiterer Gaseinleitung auf Raumtemperatur. Nach Subtraktion des unter gleichen Bedingungen in 100 ml reinem Tetrahydrofuran gelösten CO-Volumens vom zuvor ermittelten Wert und entsprechender Umrechnung ergibt sich, daß 4 mol CO mit einem mol **1** reagierten.

Die Reaktionslösung engt man auf die Hälfte ihres Volumens ein. Im abdestillierten Tetrahydrofuran sind etwa 200 mg $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachweisbar. Nach Zugabe von 50 ml Diethylether zum eingeeengten Filtrat kristallisieren 1.39 g des dunkelroten $\text{Li}_2(\text{thf})_6\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}$. Ausbeute: 62.8% d.Th. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{Li}_2\text{Ni}_6$ (1134.9) Anal. Gef.: Ni, 30.89; thf, 38.20. ber.: Ni, 31.03; thf, 38.13%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn M. Rentzsch und Herrn Prof. H.-H. Brintzinger recht herzlich für ihre Hilfe bei IR-Untersuchungen unter erhöhtem CO-Druck.

Literatur

- 1 S.D. Chappel und D.J. Cole-Hamilton, *Polyhedron*, 1 (1982) 739.
- 2 R. Bertani, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli und S. Pucci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2983.
- 3 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 864.
- 4 J.X. McDermott und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 947; *ibid.*, 98 (1976) 6529.
- 5 E. Kurras und J. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 472.
- 6 H.-O. Fröhlich und A. Göbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 115.
- 7 H. Schreer und H.-O. Fröhlich, *Z. Chem.*, 29 (1989) 414.
- 8 H.-O. Fröhlich und W. Klein, *Z. Chem.*, 29 (1989) 294.
- 9 B. Hofmann, Diss. 1985, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- 10 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M.-J. Liu und P.L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3863; *ibid.*, 100 (1978) 2418.
- 11 G. Longoni, P. Chini und A. Cavalieri, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3025.
- 12 E.U. van Raaij, C.D. Schmulbach und H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 275.
- 13 K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 118 (1976) 275.
- 14 W. Kleinmann, K.-R. Pörschke und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 323.
- 15 E.U. van Raaij und H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 315.
- 16 G.A. Luinstra, J.H. Teuben und H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 183.