

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer
Nebengruppenmetallverbindungen
XII ^{*}. Synthese, NMR-spektroskopische Untersuchung und
Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$
1 —vergleichende DTA-Untersuchungen von **1** und unsubstituierten
Nickelacyclopentan-Komplexen der Zusammensetzung
 $[\text{LiL}_x]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (L = TMEDA, THF, d₈-THF)

Ralf Wyrwa ^a, Hans-Otto Fröhlich ^{a,*}, Helmar Görls ^{b,1}

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, 07743 Jena, Deutschland

^b Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12, 07743 Jena, Deutschland

Eingegangen den 22. Juni 1994; in revidierter Form den 8. August 1994

Abstract

The complex $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ **1** was synthesized with good yield by treatment of NiCp₂ with the dilithium compound $\text{LiCH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Li}$ **2**. It was characterized by elemental analysis, ¹H and ¹³C NMR and X-ray spectroscopy. The crystal data and the final *R* values are as follows: crystal system: orthorhombic, space group *Pnma* (No. 62) with cell parameters *a* = 17.849(3) Å, *b* = 13.138(2) Å, *c* = 14.516(1) Å, *Z* = 4 and *R* = 0.062, *R_w* = 0.060. The average distance Li–Ni (2.506(7) Å) is only little larger than the sum of the covalence radii of the two elements (2.38 Å). According to DTA studies, the following decomposition temperatures of the complexes **1**, $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ **3**, $[\text{LiL}_2]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (L = THF **4**, d₈-THF **5**) resulted: **1** (234°C), **3** (182°C), **4** (108°C), **5** (108°C). Surprisingly they vary considerably. After the DTA measurement, the gas phases above the solid decomposition residues were analyzed by gas chromatography and mass spectroscopy. The results of these investigations are reported.

Zusammenfassung

Der Komplex $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ **1** wurde durch Umsetzung von NiCp₂ mit $\text{LiCH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Li}$ **2** in guter Ausbeute erhalten. Er wurde durch Elementaranalyse, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Folgende Kristalldaten und *R*-Werte wurden ermittelt: Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (No. 62) mit den Gitterparametern *a* = 17.849(3) Å, *b* = 13.138(2) Å, *c* = 14.516(1) Å, *Z* = 4 sowie *R* = 0.062, *R_w* = 0.060. Der mittlere Li–Ni-Abstand (2.506(7) Å) ist nur wenig größer als die Summe der Kovalenzradien beider Elemente (2.38 Å). DTA-Messungen ergaben für die Komplexe **1**, $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ **3**, $[\text{LiL}_2]_2 \text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (L = THF **4**, d₈-THF **5**) folgende Zersetzungstemperaturen: **1** (234°C), **3** (182°C), **4** (108°C), **5** (108°C). Sie unterscheiden sich überraschend stark. Nach den DTA-Messungen wurden die Gasphasen über den festen Zersetzungsrückständen gaschromatographisch und massenspektrometrisch analysiert. Die Resultate dieser Untersuchungen werden mitgeteilt.

Keywords: Nickelacyclopentanes; X-ray structure; DTA-investigation

^{*} XI. Mitteilung, vgl. Lit. [1].

^{*} Corresponding author.

¹ Kristallstrukturanalyse.

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen homoleptischer metallacyclischer "at-Komplexe" des Nickels des Typs $[\text{LiL}_x]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (L = Ether, Amin) [1–3] interessierte uns der Einfluß von Alkylsubstituenten am Nickelacyclopentanringsystem auf bestimmte Eigenschaften dieser Verbindungen wie z.B. thermische Stabilität und Molekülstruktur.

Untersuchungen über die thermische Zersetzung eines neutralen Metallacyclopentankomplexes des Platins der Zusammensetzung $\text{L}'_2\text{Pt}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (L' = Tricyclopentylphosphin) ergaben, daß die β -Hydrideliminierung im Platinacyclopentanring nicht der bevorzugte Weg der Zerfallsreaktion sein kann, sondern daß sehr wahrscheinlich ein komplexer Zersetzungsmechanismus vorliegt, der eine oxidative Addition einer C–H-Gruppe eines Cyclopentanrestes an das Platin(II) und einen intermolekularen Hydridübertragungsprozeß einschließt [4]. Der Grund für diesen komplexen Reaktionsverlauf ist wohl darin zu sehen, daß die Struktur eines Platinacyclopentanringes die Ausbildung eines 0° (Pt–C–C–H)-Diederwinkels, der optimal für die β -Hydrideliminierung ist [5], auch nicht annähernd ermöglicht.

Von Whitesides und Mitarbeitern [4,6] wurde weiterhin berichtet, daß in Lösung die thermische Zersetzung eines β -wasserstofffreien Platin(II)-Neutralkomplexes, der den 1-Platina-3,3,4,4-tetramethylcyclopentanring enthält, zwar langsamer als die der entsprechenden unsubstituierten Komplexe verlief, daß aber kein "dramatischer" Unterschied beobachtet werden konnte.

Es war daher von Interesse, unter vergleichbaren Bedingungen mittels DTA-Messungen die Zersetzungstemperaturen von unsubstituierten und substituierten Nickelacyclopentankomplexen zu bestimmen, um hieraus Rückschlüsse auf den Substituenteneinfluß ziehen zu können sowie entstehende Thermolyseprodukte zu identifizieren.

Während Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ mit $\text{ClMgCH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ nicht zu isolierbaren Komplexen führten [6], gelang es uns jetzt, methylsubstituierte "at-Komplexe" des oben beschriebenen Typs in reiner Form darzustellen.

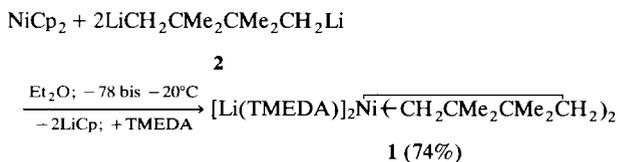
In dieser Arbeit soll über die Synthese sowie über Ergebnisse der DTA-, der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen und der röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen des Komplexes $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ (**1**) (TMEDA = Tetramethylethyldiamin) berichtet und einige dieser Resultate mit Untersuchungsergebnissen von unsubstituierten Nickelacyclopentankomplexen verglichen werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ **1**

Das zur Synthese von **1** benötigte 1,4-Dilithium-2,2,3,3-tetramethylbutan wurde in einer vielstufigen Synthese in Anlehnung an Literaturvorschriften [6,7] aus α,α' -Azobis(isobutyronitril) erhalten.

Die Darstellung erfolgte gemäß



Die gelbe, kristalline Verbindung ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Die DTA-Untersuchung ergab eine unerwartet hohe Zersetzungstemperatur von $T_z = 234^\circ\text{C}$. Damit liegt sie noch um 52°C höher als die der unsubstituierten Verbindung $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$ (**3**) mit $T_z = 182^\circ\text{C}$ [3].

In Abb. 1 werden die DTA-Kurven der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5** wiedergegeben. Die Zersetzung der jeweiligen Substanz wird durch einen scharfen exothermen Peak angezeigt. Der Zersetzung geht ein endothermer Prozeß voraus, der wahrscheinlich auf die Abspaltung von Liganden, eventuell verbunden mit einem anisotropen Schmelz- bzw. Phasenumwandlungsprozeß, zurückzuführen ist.

In den bei Raumtemperatur aus den DTA-Kugelhörchen entnommenen Proben des Thermolysegases, das sich während der differentialthermoanalytischen Messung gebildet hatte, konnten gaschromatographisch folgende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden (Prozentangaben in Klammern): Verbindung **1**: Methan (43), Ethan (24), Ethen (33). Höhere Kohlenwasserstoffe wurden in dieser Probe nicht nachgewiesen. Verbindung **3**: Ethan (4), Ethen (4), Butan (9), Buten-1 (10), E-Buten-2 (43), Z-Buten-2 (30). Dieses Ergebnis zeigt, daß unter dem Einfluß der bei der DTA-Messung von **1** erreichten höheren Temperatur sowie der katalytischen Wirkung der entstandenen festen Zersetzungsprodukte im höheren Ausmaß C–C- (wahrscheinlich auch C–N-) Bindungsspaltungen stattfinden.

Die deutliche Erhöhung der Zersetzungstemperatur von **1** um 52°C gegenüber der von Komplex **3** könnte formal auf die Abwesenheit von β -Wasserstoff zurückgeführt werden. Gegen eine solche Interpretation spricht aber sowohl die Schwierigkeit der Ausbildung agostischer Strukturen in einem unsubstituierten Metallacyclopentanring als Vorstufe der Zersetzung als auch der bei den "at-Komplexen" nachweisbare Ein-

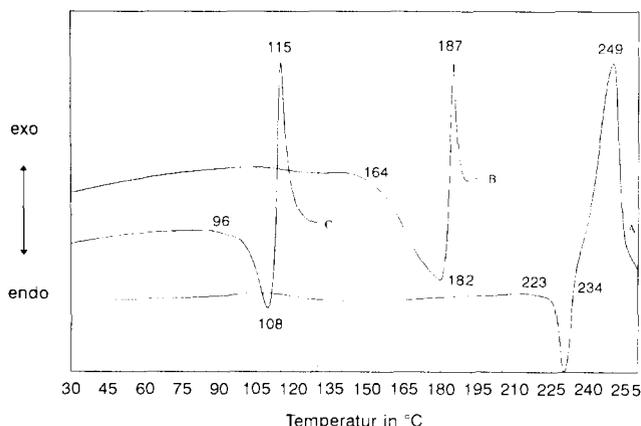


Abb. 1. DTA-Kurven der Verbindungen 1 (Kurve A), 3 (Kurve B), 4 und 5 (Kurve C).

fluß der am Lithium koordinierten Liganden L auf die Thermolysereaktion.

So zersetzen sich die Komplexe $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{-Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ 4 [3] und $[\text{Li}(\text{d}_8\text{-THF})_2]_2\text{-Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ 5 [8] bei $T_z = 108^\circ\text{C}$, d.h., die Temperatur des thermischen Zerfalls liegt 74°C tiefer als bei Verbindung 3. Das während des thermischen Zerfalls von 4 und 5 in den Probenröhrchen gebildete Kohlenwasserstoffgemisch wies folgende Zusammensetzung auf (Prozentangaben in Klammern): Ethen (4), Butan (12), Buten-1 (22), E-Buten-2 (22), Z-Buten-2 (40).

Zusätzlich erfolgte eine Charakterisierung der Butanfraktionen der Thermolysegase von 4 und 5 mittels der GC-MS-Methode.

Ein Vergleich der Massenspektren beider Butanfraktionen, die in Abb. 2 wiedergegeben sind, zeigt, daß die durch Thermolyse von 5 erhaltene Fraktion einen signifikanten $M + 1$ - sowie einen weniger intensiven $M + 2$ -Peak aufweist. Auch bei einigen Fragmentierungspeaks spiegelt sich dieses Ergebnis wider. Eine Auswertung der massenspektroskopischen Messungen ergab, daß der Monodeuterierungsgrad des beim thermischen Zerfall von 5 entstandenen Butans $\geq 40\%$ ist. Dieses Ergebnis beweist zugleich, daß im erheblichen

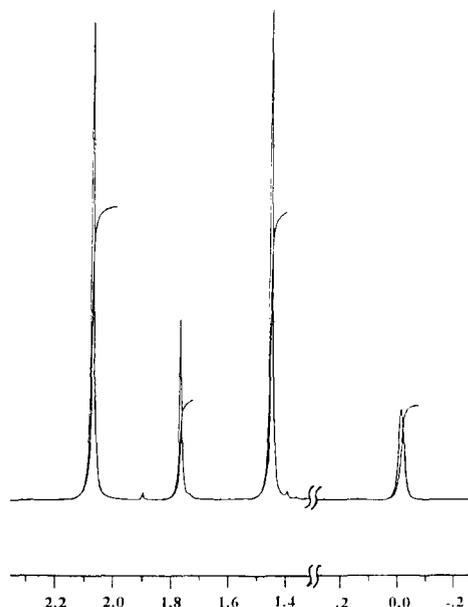


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1 in C_6D_6 .

Umfang vom am Lithium koordinierten Tetrahydrofuran während der thermischen Zersetzung Wasserstoff auf die Butandiyreste übertragen wird.

Es ist anzunehmen, daß auch andere koordinativ an Lithium fixierte Neutralliganden, wie z.B. TMEDA, unter Wasserstoffübertragung an der thermischen Zersetzung der "at-Komplexe" beteiligt sind und daß die Aktivierungsenergie dieser Übertragungsreaktion nicht unwesentlich von der C–H-Aktivität der entsprechenden Liganden sowie sterischen Faktoren abhängt.

Für die Differenz der Zersetzungstemperaturen von 1 und 3 ($\Delta T_z = 52^\circ\text{C}$) könnten, wie ein Vergleich der Molekülstrukturen zeigt (s. Kapitel 2.3, und [3]), vor allem sterische Gründe verantwortlich sein.

2.2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchung von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{-Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2$ 1

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden Lösungen von 1 in C_6D_6 verwendet. Das $^1\text{H-NMR}$ -

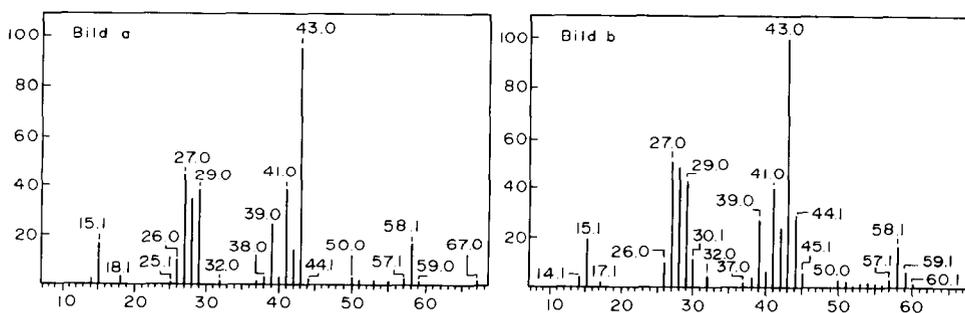
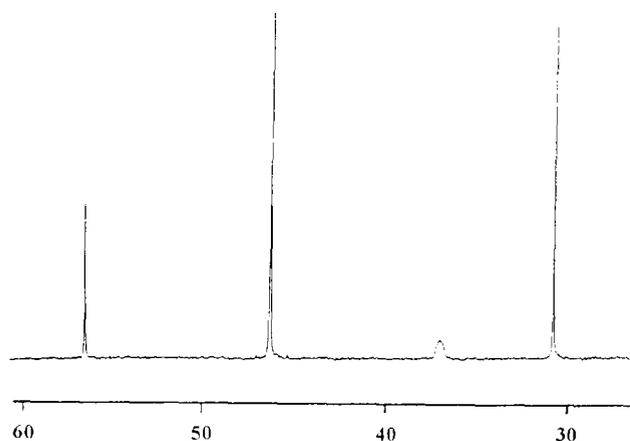


Abb. 2. Vergleich der Massenspektren der Butanfraktionen aus der Thermolyse von 4 (Bild a) und 5 (Bild b).

Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektren von **1** in C_6D_6 .

Spektrum von **1** ist in Abb. 3, das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** ist in Abb. 4 und die entsprechenden NMR-Daten von **1** sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Wie zu erwarten, weist das ^1H -NMR-Spektrum von **1** vier Signale auf. Ein Vergleich mit dem des Komplexes **3** [3] zeigt, daß das Singulett der Wasserstoffatome der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen von **1** deutlich hochfeldverschoben ist ($\Delta\delta = 0.65$ ppm). Ein Grund hierfür könnte der +I-Effekt der Methylsubstituenten sein.

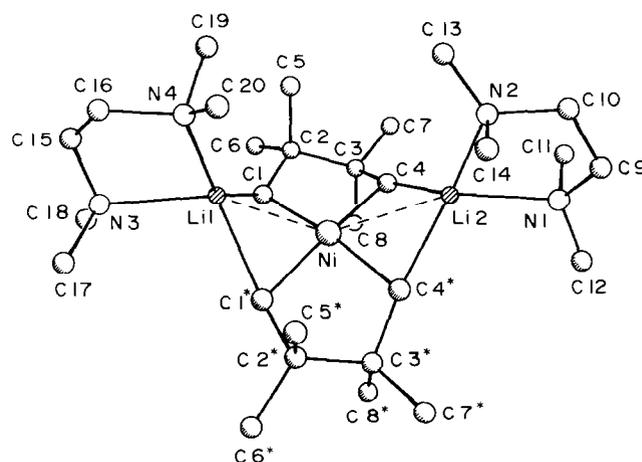
Das Signal der CH_3 -Gruppen findet man bei $\delta = 1.42$, d.h., es ist im Vergleich zu Methylsubstituenten aliphatischer Verbindungen merklich tieffeldverschoben.

Auffallend ist auch die im Vergleich zu Komplex **3** stärkere Abschirmung der Wasserstoffatome der N-CH_2 - und der N-CH_3 -Gruppen des am Lithium fixierten TMEDA. Beide Signale sind um 0.17 ppm nach höherem Feld verschoben. Gegenüber nicht koordiniertem, in Benzol gelöstem TMEDA mit $\delta(\text{NCH}_2) = 2.29$ und $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 2.06$ sind die H-Atome der Ethylenbrücke des Diamins signifikant ($\Delta\delta = 0.52$) nach höherem Feld verschoben, während die H-Atome der Methylgruppen die gleiche Lage aufweisen wie im nicht komplex gebundenen Chelatamin.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** besteht, wie erwartet, aus fünf Signalen. Die merkliche Hochfeldverschiebung der Wasserstoffatome der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen in methylsubstituiertem **1** gegenüber der nichtsubstituierten Verbindung **3** spiegelt sich in der Lage der

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

	^1H -NMR (δ in ppm)	^{13}C -NMR (δ in ppm)
Ni- CH_2	-0.02 (8H, s)	36.89 (br.)
Ni- CH_2 - $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-	46.28
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1.42 (24H, s)	30.65
N- CH_2	1.77 (8H, s)	56.62
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.06 (24H, s)	46.35

Abb. 5. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ **1** [10].

Signale der Ring- $\alpha\text{-C}$ -Atome von **1** gegenüber **3** nicht wider, im Gegenteil, man findet eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 16.31$.

Es fällt auf, daß das ^{13}C -NMR-Signal der $\alpha\text{-C}$ -Atome deutlich verbreitert ist. Diese Erscheinung tritt auch bei anderen "at-Komplexen" dieses Typs auf. Da beide Li-Isotope (^6Li und ^7Li) ein Quadrupolmoment besitzen, können der damit verbundene Relaxationsmechanismus ebenso wie die bei Raumtemperatur auftretenden Austauschprozesse eine solche Verbreiterung der ^{13}C -Linien bewirken [9].

2.3. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2})_2$ **1**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1** sind in Abb. 5 wiedergegeben. Die kristallographischen

Tabelle 2
Kristallographische Daten von **1**

Kristallmorphologie	gelbe Säulen
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Ni}$
Molekulargewicht	$M_r = 528.99$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (No. 62)
Gitterparameter	$a = 17.849(3)$ Å $b = 13.138(2)$ Å $c = 14.516(1)$ Å
Elementarzellvolumen	$V = 3450(1)$ Å ³
Dichte (ber.)	$D_c = 1.02$ g cm ⁻³
Formeleinheiten	$Z = 4$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 5.8$ cm ⁻¹ (Mo-K α)
θ_{max}	27°
symmetrieunabhängige Reflexe	6159 (aus 6542)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2989
Anzahl der verfeinerten Parameter	217
R	0.062
R_w	0.060
EOF	1.62
Restelektronendichte	0.75 e Å ⁻³

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 1

Ni–C1	1.995(3)	Ni–C4	1.998(3)
Ni–Li1	2.453(7)	Ni–Li2	2.559(7)
C1–Li1	2.240(6)	C4–Li2	2.123(6)
C1–C2	1.515(5)	C2–C3	1.530(5)
C3–C4	1.528(5)	Li1–N4	2.151(9)
Li1–N3	2.228(8)	Li2–N1	2.196(8)
Li2–N2	2.126(9)	C2–C5	1.556(6)
C2–C6	1.524(5)	C3–C7	1.519(5)
C3–C8	1.541(5)		
C1–Ni–C1*	94.7(2)	Ni–C1–Li1	70.5(2)
C1–Ni–C4	83.1(1)	C2–C1–Li1	138.8(3)
C1–Ni–C4*	169.9(1)	C1–C2–C3	107.0(3)
C1–Ni–Li1	59.4(1)	C1–C2–C5	107.9(3)
C1–Ni–Li2	131.6(1)	C1–C2–C6	113.4(3)
C4–Ni–C4*	97.4(2)	C3–C2–C5	108.4(3)
C4–Ni–Li1	126.2(1)	C5–C2–C6	105.2(3)
C4–Ni–Li2	53.9(1)	C3–C2–C6	114.6(3)
Li1–Ni–Li2	127.0(3)	C2–C3–C4	106.7(3)
C2–C3–C7	114.9(3)	C2–C3–C8	109.5(3)
C4–C3–C7	112.2(3)	C4–C3–C8	107.0(3)
C7–C3–C8	106.3(3)	Ni–C4–C3	110.8(2)
Ni–C4–Li2	76.7(2)	C3–C4–Li2	172.3(3)
Ni–Li1–N3	147.3(4)	Ni–Li–N4	130.1(4)
Ni–Li2–N1	148.9(4)	Ni–Li2–N2	127.0(4)
N3–Li1–N4	82.6(3)	N1–Li2–N2	84.2(3)

Daten sind in Tabelle 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 zusammengestellt.

Für die Lösung der Struktur kam sowohl die Raumgruppe $Pnma$ als auch die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $Pna2_1$ in Frage. Die Verfeinerung der Struktur zeigte, daß die Raumgruppe $Pnma$ die richtige war. Dadurch besitzt das Molekül C_s -Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Ni, Li1, Li2, N1, N2, N3, N4, C10 und C16 und erzeugt eine Fehlordnung der TMEDA-Liganden. Zusätzlich sind die Methylgruppen an den Stickstoffatomen N2 und N4 fehlgeordnet. Diese Fehlordnung der TMEDA-Liganden wurde aufgelöst. Für die Darstellung und Diskussion der Struktur wurde die Fehlordnung nicht weiter berücksichtigt.

Das Nickelatom ist von den vier Kohlenstoffatomen C1, C1*, C4 and C4* in planarquadratischer Anordnung umgeben. Das Nickelatom liegt 0.16(1) Å über der durch die Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene.

Die Ni–C-Abstände betragen 1.995(3) Å (Ni–C1) bzw. 1.998(3) Å (Ni–C4). Sie sind damit ebenso lang wie im $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ **4** [3]. Überraschend sind die Lithiumatome Li1 und Li2 nicht wie im Komplex **4** oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene fixiert, sondern sie befinden sich auf der gleichen Seite der Ebene.

Die Neigungswinkel der die beiden Lithiumatome und das Nickelatom verbindenden Achsen gegenüber der Koordinationsebene betragen für (Li1–Ni) 23.2(1)° und für (Li2–Ni) 38.9(1)°.

Die Li–Ni-Abstände sind signifikant verschieden

und im Vergleich zu **4**, das einen einheitlichen Li–Ni-Abstand von 2.389(4) Å aufweist, aufgeweitet. Sie betragen für (Ni–Li1) 2.453(7) Å und für (Ni–Li2) 2.559(7) Å. Der Winkel Li1–Ni–Li2 ergibt sich zu 127.0(3)°. Die Lithium–Kohlenstoff-Abstände differieren ebenfalls und betragen: (C1–Li1) = 2.240(6) Å und (C4–Li2) = 2.123(6) Å. Sie sind beide kürzer als in **4**, wo ein einheitlicher Li–C-Abstand von 2.290(5) Å gefunden wurde.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Resultate dieser Untersuchungen auf einen sehr komplexen stereoelektronischen Einfluß der in β -Stellung der Metallacyclopentanringe fixierten Methylgruppen, wie sie in **1** vorliegen, hinweisen und daß die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse über diese Verbindungsklasse nicht ausreichen, um solche Ursache-Wirkungs-Korrelationen ableiten zu können, die geeignet wären, signifikante Eigenschaftsunterschiede, z.B. zwischen unsubstituierten Komplexen vom Typ **3** und methylsubstituierten Komplexen vom Typ **1**, aber auch solchen, die in α -Stellung Methylsubstituenten und damit relativ frei beweglichen β -Wasserstoff aufweisen [8], befriedigend zu interpretieren.

3. Experimenteller Teil

Diese Arbeiten wurden unter reinem Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz, als innerer Standard diente C_6H_6). Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurde der Gaschromatograph CP 9000 (Fa. Chrompack) verwendet. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in kleine, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich während der Messung der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz wurde Al_2O_3 verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K min^{-1} .

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem gelben, säulenförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei -90°C mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich von $12.6 \leq \theta \leq 18.2^\circ$. Röntgenintensitäten bis zu $2\theta_{\text{max.}} = 27^\circ$ wurden in ω - 2θ -Abstastung gemessen. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur wurde durchgeführt [11]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Pattersonsynthese (SHELX-86 [12]) lieferte die Lage des Schweratoms und den größten Teil der Nichtwasserstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome er-

mittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert [11]. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0.96 \text{ \AA}$) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $B_{\text{iso}} = 4.0 \text{ \AA}^2$ einbezogen. Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0.062 ($R_w = 0.060$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.1. Darstellung von $[\text{Li}(\text{d}_8\text{-THF})_2]_2\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2}$ 5

2.0 g (4.8 mmol) **3** [3] werden bei Raumtemperatur in 5 ml trockenem $\text{d}_8\text{-THF}$ gelöst. Die gelbbraune Lösung wird auf -78°C gekühlt und zwei Tage bei dieser Temperatur gelagert. Die hellgelben Kristalle werden unter weiterer Kühlung auf einer Fritte gesammelt, mit 2 ml $\text{d}_8\text{-THF}$ gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1.2 g (= 49.5% d.Th.). Anal. Gef.: Li, 2.6; Ni, 11.5; GC: " C_4H_8 " 20.0; $\text{d}_8\text{-THF}$ 61.0. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{D}_{32}\text{Li}_2\text{NiO}_4$ ($504.83 \text{ g mol}^{-1}$) ber.: Li, 2.75; Ni, 11.63; " C_4H_8 " 22.20; $\text{d}_8\text{-THF}$ 63.42%.

3.2. Darstellung von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2}$ 1

Zu 5.6 mmol 1,4-Dilithio-2,2,3,3-tetramethylbutan [7,8], gelöst in 150 ml Diethylether, wurden bei -78°C 0.53 g (2.8 mmol) Nickelocen gegeben. Unter Rühren wurde auf -20°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert, und dem Filtrat werden ca. 2.5 ml TMEDA zugesetzt. Mittels Kälte destillation wird auf 50 ml eingengt und zur Kristallisation auf -78°C

abgekühlt. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei etwa 20°C getrocknet.

Ausbeute: 1.1 g (= 74% d.Th.). Anal. Gef.: Li, 2.6; Ni, 11.08; GC: " C_8H_{16} " 42.1; TMEDA 43.5. $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Ni}$ ($528.99 \text{ g mol}^{-1}$) ber.: Li, 2.62; Ni, 11.10; " C_8H_{16} " 42.38; TMEDA 43.94%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Buna AG für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. Ludwig für die DTA- und Herrn Dr. M. Friedrich für die NMR-Messungen.

Literatur

- [1] R. Wyrwa, H.-O. Fröhlich und R. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 133.
- [3] H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 169.
- [4] T.M. Miller and G.M. Whitesides, *Organometallics*, 5 (1986) 1473.
- [5] D.L. Thorn und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2079.
- [6] G.M. Whitesides, M. Hackett, R.L. Brainard, J.-P.P.M. Lavallée, A.F. Sowinski, A.N. Izumi, St.S. Moore, D.W. Brown und E.M. Staudt, *Organometallics*, 4 (1985) 1819.
- [7] P. Diversi, D. Fasce und R. Santini, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 285.
- [8] R. Wyrwa, *Dissertation*, Jena, 1993.
- [9] H.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984, p. 538.
- [10] G.M. Sheldrick: SHELXTL/PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison WI, 1992.
- [11] MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
- [12] G.M. Sheldrick; SHELXS-86, *Ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.