

diglich die *N*-gebundenen CF_3 -Gruppen befinden sich geringfügig außerhalb der Ebenen.

Wenige und nur durch mehrstufige Synthesen zugängliche Pyrrolo[3,4-*d*]imidazole sind bekannt^[10]. Um so mehr verblüfft die nahezu quantitative Bildung von **7** aus den einfachen Bausteinen **1** und **4** unter Knüpfung mehrerer C-C-Bindungen und Wanderung des Sauerstoffatoms. Über den genauen Reaktionsablauf lässt sich bisher nur spekulieren (Schema 2). **1** neigt zur Bildung eines α -Polymers [$\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{F}_3$]^[11]. Reaktion dieses Oligomers von **1** mit $n=4$ mit **4** könnte zur Bildung von **8** führen, das dann zum stabilen **7** isomerisieren könnte; sämtliche Reaktionen ließen dabei unter Bildung thermodynamisch begünstigter fünfgliedriger Ringe ab.

Arbeitsvorschriften

3: Zu 24 g (210 mmol) **2** in einem 250-mL-Kolben mit PTFE-Hahn werden 9.3 g (98 mmol) **1** in Portionen zu 14 mmol in Abständen von 3 h kondensiert; anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum in einen 50-mL-Kolben kondensiert. Rektifikation über eine 30-cm-Drehbandkolonne ergibt 5.1 g **3** (46%); farblose Flüssigkeit, $K_p=116-118^\circ\text{C}$, $F_p=-16^\circ\text{C}$. Die noch vorhandene geringfügige Verunreinigung an **2** lässt sich durch präparative Gaschromatographie (4 m SE-30, 15% an Chromosorb PAW, $\varnothing=10\text{ mm}$, Temperaturregung: 12 min, 115°C , $40^\circ/\text{min}$, 1 min 135°C , $40^\circ/\text{min}$, 6 min 155°C). Man erhält auf diese Weise 3.1 g analysenreines **3**.

7: In einen 250-mL-Kolben mit PTFE-Hahn werden 1.5 g (9 mmol) **4** und 0.66 g (7 mmol) **1** kondensiert. Der Kolben wird bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 1-2 d beginnen sich an der Wand gelbe Kristalle abzuscheiden. Man kondensiert in Abständen von 2-3 d dreimal jeweils 7 mmol **1** zu. Nach weiteren 3 d Reaktionszeit kondensiert man die bei Raumtemperatur leichtflüchtigen Anteile (0.4 g), deren Gas-IR-Spektrum ausschließlich die Banden von unumgesetztem **1** und **4** zeigt, in einem 100-mL-Kolben mit Hahn. Der kristalline Rückstand wird in 100 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Vakuum (10^{-3} mbar) an einen auf -20°C gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 3.6 g **7** (95%); gelbe Kristalle, $F_p=102^\circ\text{C}$.

eingegangen am 6. April,
veränderte Fassung am 18. Mai 1987 [Z 2182/2183]

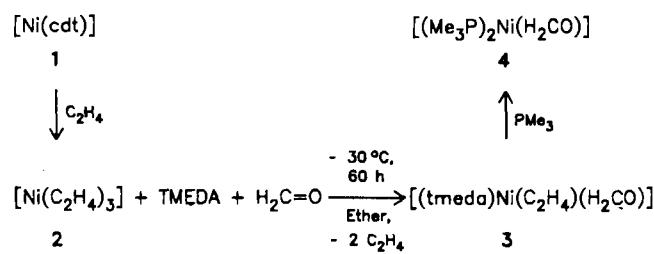
[1] D. Lenz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523.
 [2] D. Lenz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303; D. Lenz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C38; D. Lenz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560; I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lenz, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 721; D. Lenz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 525; D. Lenz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415.
 [3] D. Lenz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665.
 [4] A. Gautier, *Ann. Chem. Pharm.* **151** (1869) 239; *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Band IV* (1922), S. 58.
 [5] G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 707; G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 347.
 [6] J. Dorie, J. P. Gouemard, B. Mechlin, N. Naulet, G. J. Martin, *Org. Magn. Res.* **13** (1980) 126, zit. Lit.; D. E. Dorman, F. A. Bovey, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1719.
 [7] M. Liler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 720.
 [8] W. J. Middleton, D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 948; H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **30** (1985) 123; V. W. Pogatski, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **119** (1986) 771; H. W. Roesky, J. Lucas, K.-R. Weber, H. Djarra, E. Egert, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *ibid.* **118** (1985) 2396; K. Burger, E. Huber, *Chem. Ztg.* **110** (1986) 211.
 [9] Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** wurden durch Vakuumsublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle bei $30-40^\circ\text{C}$ erhalten. Tetragonal, a_1/a , $a=2321.4(5)$, $c=1308.7(4)$ pm, $Z=16$, $\rho_{\text{ber.}}=2.06\text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{act.}}=1.92\text{ g cm}^{-3}$, $R=0.073$ [$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}=154.18$ pm, 1949 Reflexe, davon 1052 mit $I>2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur ($\mu=23.3\text{ cm}^{-1}$), anisotrope Temperaturfaktoren, 307 verfeinerte Parameter]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52496, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [10] D. E. Casteel, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2050, zit. Lit.
 [11] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, J. Stevenson, B. G. Willoughby, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2119.

Synthese und Struktur des Formaldehydkomplexes $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{CO})]^{**}$

Von Wolfgang Schröder, Klaus R. Pörschke*,
 Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Als denkbare Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese^[2] finden Formaldehyd-Übergangsmetallkomplexe^[3] zunehmendes Interesse^[4], doch konnte ein entsprechender Nickelkomplex (MO-Berechnungen^[5a]) bislang nicht hergestellt werden^[3b, 5b]. Wir berichten jetzt über einen Formaldehydkomplex von Nickel(0), der zusätzlich Ethen π -gebunden enthält^[6].

Das aus (*trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel(0) $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ **1**^[7a] und Ethen herstellbare $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ **2**^[7b] reagiert mit TMEDA^[1] und Paraformaldehyd bei -30°C langsam (60 h) zu einer nach Filtration orangefarbenen Lösung, aus der sich bei -78°C orangefarbene Kristalle des Formaldehydkomplexes **3** in bis zu 35% Ausbeute abscheiden^[8]. Am $[(\text{tmeda})\text{Ni}^0]$ -Rumpf werden zwei π -Liganden gebunden, wenn diese vergleichsweise schwache Aczeptoren sind^[11].



Festes **3** ist sauerstoffempfindlich und nur unterhalb -15°C beständig. Der Komplex löst sich bei -78°C gut in THF und Toluol, weniger dagegen in Ether und Methanol. Unter Freisetzung aller Liganden reagiert **3** mit CO bei -78°C zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, mit 1,5-Cyclooctadien (cod) bei -20°C zu $\text{Ni}(\text{cod})_2$. Bis zur Zersetzungstemperatur in Lösung (-20°C) ließ sich keine Reaktion mit Wasserstoff, Ethin, Butadien oder Butyllithium nachweisen; mit LiAlH_4 tritt Zersetzung unter Nickelabscheidung ein. Die Verdrängung des tmida-Liganden mit der stöchiometrischen Menge Trimethylphosphan bei -20°C führt zu $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{CO})]$ **4** (gelbe Kristalle, 25%)^[9]; demgegenüber bildet sich aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ mit Paraformaldehyd (20°C) unter Freisetzung von Wasserstoff der Carbonylkomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ ^[3b, 6]. Eine Verknüpfung von Ethen- und Formaldehydligand unter Bildung eines Oxa-metallacyclopentans^[3d] konnten wir nicht feststellen.

Spektroskopisch ist **3** durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert^[10]. Die C=O-Valenzschwingung von **3** ist mit $\tilde{\nu}=1605\text{ cm}^{-1}$ gegenüber der von freiem Formaldehyd ($\tilde{\nu}=1746\text{ cm}^{-1}$)^[11a] relativ wenig zu kleinen Wellenzahlen verschoben, so daß eine „Metallaokiran“-Struktur^[3c] auszuschließen ist. Im 400MHz- ^1H -NMR-Spektrum (-110°C) liefern die Protonen des H_2CO -Liganden Dubletts bei $\delta=4.58$ und 4.23 ($^2J(\text{HH})=21\text{ Hz}$); im 75.5MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum (-120°C) erhält man für das C1-Atom ein Signal bei $\delta=82.3$ (t , $J(\text{CH})=163\text{ Hz}$)^[12]. Im Ethenliganden sind bei tiefer Temperatur alle

[*] Dr. K. R. Pörschke, Dipl.-Chem. W. Schröder, Dr. Y.-H. Tsay [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[†] Einkristall-Strukturanalyse.

[**] tmida-Nickel-Komplexe, 2. Mitteilung. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin. 1. Mitteilung: [1].

Protonen sowie die beiden C-Atome inäquivalent; es wurden jedoch nur zwei der vier erwarteten ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 2.07$ und 1.81 beobachtet; die ^{13}C -Resonanzen treten bei $\delta = 46.2$ und 35.8 auf. Der tmeda-Ligand liefert in den Tieftemperatur-NMR-Spektren jeweils vier ^1H -NCH₃- und -NCH₂-Resonanzen sowie unterschiedliche Resonanzen für alle sechs C-Atome^[10]. Oberhalb -110°C koaleszieren die ^1H -Resonanzen des H₂CO-Liganden, die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale des C₂H₄-Liganden sowie die der tmeda-NCH₃- und -NCH₂-Gruppen, so daß bei -80°C für die betreffenden ^1H - (200 MHz) und ^{13}C -Kerne jeweils ein Signal erhalten wird; das Signal der NCH₃-C-Atome ist dabei noch breit. Demnach rotieren bei Temperaturerhöhung die H₂CO- und C₂H₄-Liganden um die Achsen zwischen dem Ni-Zentrum und den Mittelpunkten der C=O- bzw. C=C-Bindungen; bei der NCH₂CH₂N-Brücke tritt ein rascher Konformationswechsel ein. Die Tieftemperatur-NMR-Spektren von 3 sind mit der Struktur vereinbar, die für den Kristall nachgewiesen wurde (Abb. 1).

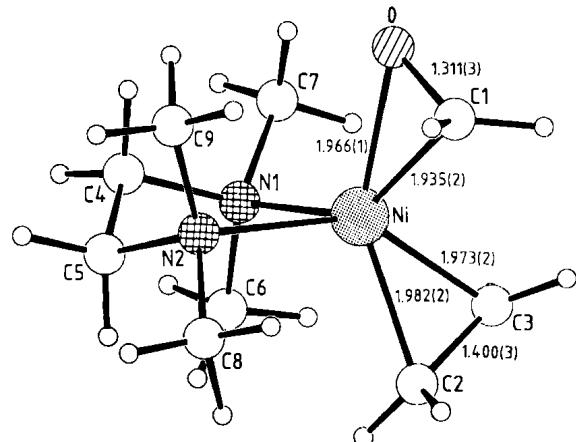


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [13]. Bindungslängen in Å. Bindungslänge Ni-Ni 2.144(1), N2-Ni 2.167(2) Å.

Die Kristallstrukturanalyse von 3^[13] ergab eine pseudotetraedrische Koordination des Nickelatoms, wobei die Komplexgeometrie durch die Mittelpunkte (D1, D2) der Formaldehyd-C=O- und Ethen-C=C-Bindungen (D1-Ni-D2 121.2°) sowie die beiden tmeda-N-Atome definiert ist. Die Interplanarwinkel betragen für die Ebenen Ni,N1,N2/Ni,C1,O 84.2°, für Ni,N1,N2/Ni,C2,C3 77.9° und für Ni,C1,O/Ni,C2,C3 82.8°. Die Ni-N-Abstände (2.144(1), 2.167(2) Å), die Ni-C-Abstände zum Ethenliganden (1.973(2), 1.982(2) Å) und dessen C-C-Bindungslänge (1.400(3) Å) sind nicht ungewöhnlich^[14]. Die C=O-Bindung von 3 ist mit 1.311(3) Å gegenüber der im unkomplexierten Formaldehyd (1.209(3) Å)^[15] aufgeweitet; ihre Länge entspricht der in anderen Formaldehyd-Übergangsmetallkomplexen mit kurzer C=O-Bindung^[3b,f]. Im Unterschied zu den H₂CO-Komplexen der stärker oxophilen Metalle^[3a-c,e-g] liegen im d¹⁰-Ni-Komplex 3 erstmals eine kurze Metall-Kohlenstoff-Bindung (1.935(2) Å) und eine deutlich längere Metall-Sauerstoff-Bindung (1.966(1) Å) vor. Als Ursache der schwachen Ni-O-Bindung sind auch intermolekulare Wasserstoffbrücken durch Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit einigen Methyl-H-Atomen benachbarter tmeda-Liganden (O···H 2.65–2.8 Å) in Betracht zu ziehen.

Eingegangen am 15. April 1987 [Z 2206]

[1] W. Schröder, K. R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 385.
 [2] H. Pichler, H. Schulz, *Chem.-Ing.-Tech.* 42 (1970) 1162.
 [3] Beispiele: a) $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{CO})_3]$: K. Kropf, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; b) $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{H}_2\text{CO})]$: S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* 104 (1982) 2019; *Organometallics* 5 (1986) 2425; c) $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H}_2\text{CO})]$: G. E. Herberich, J. Okuda, *Angew. Chem.* 97 (1985) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 402; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2985; d) $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{WH}_2(\text{H}_2\text{CO})]$: M. L. H. Green, G. Parkin, K. J. Moynihan, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1540; e) $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{W}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{H}_2\text{CO})]$: M. L. H. Green, G. Parkin, *ibid.* 1986, 90; f) $[\text{Cp}(\text{NO})\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{CO})\text{PF}_6]$: W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056; f) $[(\text{MeO})_2\text{P}_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{CO})]$: H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 353; H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 1380; g) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Os}(\text{H}_2\text{CO})]$: K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 503; G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 335; h) $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{CO})]$: R. A. Head, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1637.
 [4] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
 [5] a) S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 104; b) C. Bianchini, A. Meli, *Organometallics* 4 (1985) 1537.
 [6] W. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1986.
 [7] a) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1; b) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
 [8] Arbeitsvorschrift (unter Ausschluß von Sauerstoff): 3: Eine aus 1.165 g (5.0 mmol) 95proz. [7a] und Ethen hergestellte Lösung von 2 [7b] in 20 mL Ether wird mit 2 mL TMEDA und 1 g Paraformaldehyd versetzt und 60 h bei -30°C gerührt. Nach Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte scheiden sich bei -78°C langsam orangefarbene Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 360 mg (31%). Es liegen korrekte Elementaranalysenwerte vor.
 [9] 4: Ausbeute nicht optimiert; korrekte Elementaranalyse. – IR (KBr, -30°C): $\tilde{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$ (H₂C=O); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 400 MHz, relativ TMS, -80°C): $\delta = 3.64$ (t, H₂CO), 1.14 (d, $J(\text{PH}) = 7.2$ Hz, PMe₃), 1.12 (d, $J(\text{PH}) = 6.4$ Hz, PMe₃); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 75.5 MHz, -80°C): $\delta = 70.9$ ($J(\text{CH}) = 165$ Hz), $^{2}\text{J}(\text{PC}) = 17.8$ Hz, H₂CO, 18.4 ($^1\text{J}(\text{PC}) = 24.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.0$ Hz, PMe₃), 16.4 ($J(\text{PC}) = 19.3$ Hz, PMe₃); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 32.4 MHz, relativ 85proz. wäßrige H₃PO₄, -30°C): $\delta = -6.6$ (d), -18.3 (d, $J(\text{PP}) = 57$ Hz).
 [10] 3: IR (KBr, -40°C): $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$ (H₂C=O); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 400 MHz, relativ TMS, -110°C): $\delta = 4.58$ (d), 4.23 (d, $^2\text{J}(\text{HH}) = 21$ Hz, H₂C=O), 3.04, 2.85, 2.25, 2.17 (NCH₂, tmeda), 2.64, 2.54, 2.28, 2.07 (NCH₃, tmeda), 2.07, 1.81 (H₂C=CH₂); (-80°C): $\delta = 4.45$ (H₂CO), 2.55 (NCH₂), 2.38 (NCH₃), 1.92 (C₂H₄); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 75.5 MHz, relativ TMS, -120°C): $\delta = 82.3$ (t, $J(\text{CH}) = 163$ Hz, H₂C=O), 46.2, 35.8 (breit, H₂C=CH₂), 59.3, 58.8 (NCH₂, tmeda), 51.8, 49.6, 44.9, 44.3 (NCH₃, tmeda); (-80°C): $\delta = 82.7$ (H₂CO), 59.15 (NCH₂), 52 bis 44 (NCH₃), 41.2 (C₂H₄). Wir danken Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren.
 [11] a) H. H. Blau, Jr., H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 124; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zech: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1979, S. 158; c) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *¹³*C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984, S. 173; d) P. C. Lauterbur, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 217; e) C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 2148.
 [12] Monomerer Formaldehyd: $\delta(\text{H}) = 9.6$ [3c], $^2\text{J}(\text{HH}) = 42.2$ Hz [11b], $\delta(\text{C}) = 197.0$ [11c], $J(\text{CH}) = 172$ Hz [11d].
 [13] Kristallstrukturanalyse von 3: 0.55 mm \times 0.52 mm \times 0.19 mm Kristallgröße, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.964(1)$, $b = 11.571(1)$, $c = 11.918(1)$ Å, $\beta = 107.00(1)^\circ$, $V = 1182.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.31$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.18$ cm⁻¹; Meßtemperatur -72°C ; 9899 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), gemittelt zu 4752 unabhängigen Reflexen, davon 2721 als beobachtet eingestuft ($I > 2\sigma(I)$); empirische Absorptionskorrektur, Schweratommethode; H-Atome gefunden und isotrop verfeinert; 206 Parameter, $R = 0.029$; $R_{\text{w}} = 0.026$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52215, der Autoren und des Zeitschriftenitates angefordert werden.
 [14] a) K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 991; b) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 275.