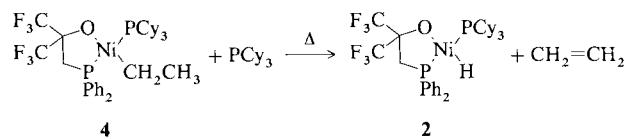


Um den Nickelhydrid-Mechanismus nachzuweisen, erschien es naheliegend, Nickelalkylkomplexe analog Schema 1 abzufangen und zu isolieren. Dazu wurde bei -20°C in situ eine Lösung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ /**1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ mit Ethen umgesetzt. Zugabe von PCy_3 zur Katalysatorlösung ermöglichte die Isolierung des gelborangefarbenen Komplexes **4**.

Ein Pseudotriplett im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** ($\delta = -10.32$) zeigt zwei C-P-Kopplungen mit Kopplungskonstanten von 22.63 und 21.12 Hz, die in Einklang mit dem Vorliegen zweier verschieden koordinierter Phosphoratome am alkylsubstituierten Nickel sind. Das Methyl-C-Atom bildet erwartungsgemäß ein Singulett bei $\delta = 15.29$. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale für die $\text{Ni}-\text{CH}_2$ -Gruppe bei $\delta = 0.2-0.7$. Die ^1H -NMR-Verschiebungen konnten anhand von Vergleichsdaten bestätigt werden^[6, 7]. Bei Erwärmen von **4** auf Raumtemperatur wird Ethen in einem β -Hydrideliminierungsschritt gemäß Schema 2 freigesetzt, und es entsteht **2**:



Schema 2. β -Eliminierung von Ethen aus **4**.

Die Verbindungen **2** und **4** können als Modelle für Zwischenprodukte des Katalysecyclus dienen, und sie können als wichtige Stütze des Hydridmechanismus betrachtet werden. Die in der Katalysolösung vorliegenden Nickelhydride werden sehr rasch von Ethen abgefangen. Dabei entsteht zunächst ein Ethylnickelkomplex, der sich mit weiterem Ethen zum entsprechenden Butylnickel-, Hexylnickelkomplex usw. umsetzt. β -Hydrideliminierung der Alkylnickelspezies ergibt die α -Olefine, die in einer geometrischen Verteilung vorliegen.

Arbeitsvorschriften

2: In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden 620 mg (2.25 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ unter Argon in 10 mL Toluol gelöst und auf -30°C gekühlt. 825 mg (2.25 mmol) **1** [8] werden ebenfalls in 10 mL Toluol gelöst und unter Röhren langsam in die Lösung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ getropft. Nach einer weiteren Stunde bei -10°C werden 650 mg (2.3 mmol) PCy_3 in Toluol zugefügt. Die abgezogene Toluollösung enthält nahezu quantitativ das freigesetzte 1,5-Cyclooctadien. Das gelbbraune Rohprodukt wird aus Toluol/Petrolether (1/10) bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute 1.3 g (62%). ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 7.7-6.99$ (m, 10 H, Ph_2P), 2.97 (d, 2 H, CH_2), 2.1–1.2 (m, 33 H, PCy_3), –24.85 (dd, 1 H, $\text{Ni}-\text{H}$).

3 wird wie **2** hergestellt, jedoch bei 20°C und mit doppeltem Anteil an PCy_3 . Ausbeute 81 %. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 7.0-7.6$ (m, 10 H, PPh_2), 2.88 (d, 2 H, CH_2), 1.2–2.1 (m, 66 H, PCy_3), –24.98 (t, 1 H, $\text{Ni}-\text{H}$).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die NMR-Spektren mit detaillierten Kopplungskonstanten sind in der Dissertation *U. Müller* zu finden [9].

Eingegangen am 21. Februar,
veränderte Fassung am 8. Mai 1989 [Z 3187]

CAS-Registry-Nummern:

1, 98331-76-1; **2**, 121288-88-8; **3**, 121288-89-9; **4**, 121288-90-2; $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 1295-35-8; PCy_3 , 2622-14-2; Ethen, 14-85-1.

[1] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* 2 (1983) 594.

[2] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1987, S. 578–584.

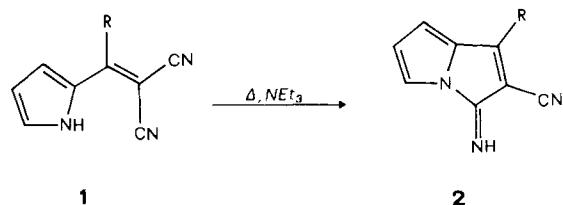
[3] W. Keim, A. Behr, M. Röper in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, S. 373.

- [4] G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189, speziell S. 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
- [5] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313–348.
- [6] A. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Saruyama, Y. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4073.
- [7] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 33 (1971) 109.
- [8] R. T. Boere, C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willies, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3680.
- [9] U. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1988.

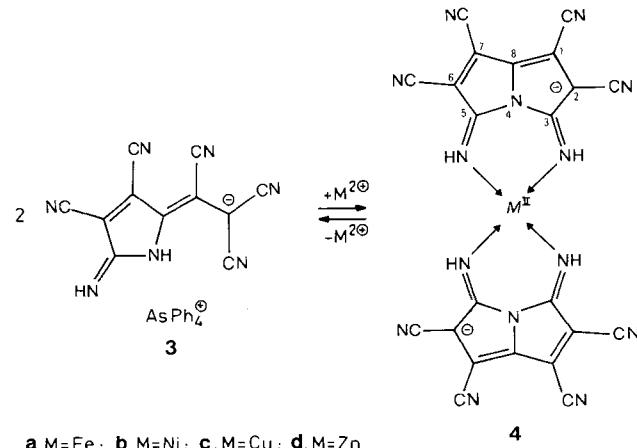
N-Analoge von Metallacetylacetonaten: Bis(1,2,6,7-tetracyan-3,5-diimino-3,5-dihydro-pyrrolizinido)metall(II) (Metall = Fe, Ni, Cu, Zn); Kristallstruktur der Kupferverbindung **

Von *Mario Bonamico, Vincenzo Fares*, Alberto Flamini*, Patrizia Imperatori und Nicola Poli*

Die Dicyanvinylpyrrole **1** cyclisieren in siedendem, wäßrigem Triethylamin leicht zu Pyrrolizinderivaten **2**^[1].



Bei unseren Studien zur Synthese von Metallkomplexen, die Polycyan-Anionen als Liganden enthalten, entdeckten wir nun eine analoge metallunterstützte Reaktion des Anions von **3**. Sie ergibt mit außergewöhnlicher Leichtigkeit die planar-symmetrischen β -Diimino-Metall-Chelat-Komplexe **4**.



a, $\text{M} = \text{Fe}$; **b**, $\text{M} = \text{Ni}$; **c**, $\text{M} = \text{Cu}$; **d**, $\text{M} = \text{Zn}$

Im Gegensatz zu **1** ist das Anion von **3**^[2] in siedenden wäßrigen Aminen stabil, reagiert jedoch bei Raumtemperatur in Gegenwart von Metall(II)-Ionen sofort zu den Titelverbindungen **4** (ca. 95%): Das Pyrrol-Wasserstoffatom greift

[*] Dr. V. Fares, Dr. A. Flamini, Prof. Dr. M. Bonamico, Dr. P. Imperatori, N. Poli
I.T.S.E.-C.N.R., Area della Ricerca di Roma
P.B. 10, I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)

[**] Dem Servizio NMR der Area della Ricerca di Roma sei für die ^{13}C -NMR-Spektren gedankt. Ebenso danken wir Dr. D. Attanasio für die ESR-Spektren und Herrn C. Veroli für die Zeichnungen.

das benachbarte Nitrit-Stickstoffatom an, und danach schließt sich die C-N-Bindung. Es ist nicht möglich, das metallfreie β -Diimino-Anion zu erhalten, da bei Entmetallierungsversuchen das Anion von **3** zurückgebildet wird.

Die Struktur **4** oder das äquivalente Mesomer mit der negativen Ladung an C-6 wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum der Zink(II)-Verbindung **4d** und die Kristallstrukturanalyse des Bis-THF-Adduktes der Kupfer(II)-Verbindung **4c** (Abb. 1) belegt.

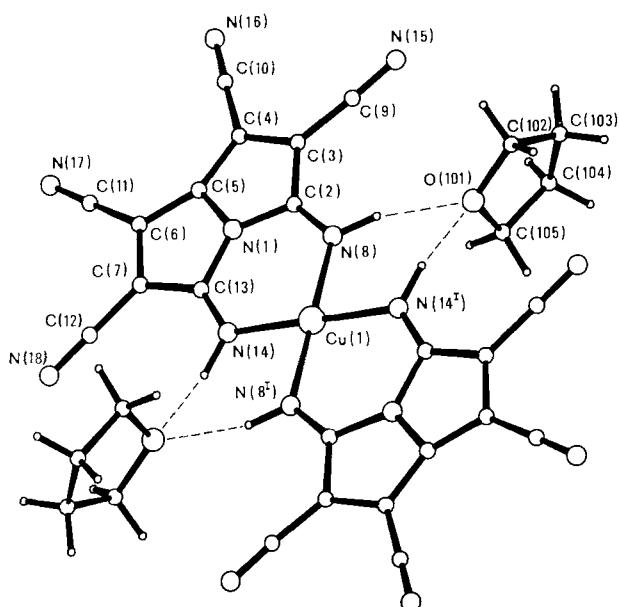


Abb. 1. Struktur von $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**4c** · 2 THF) im Kristall. Die Bezeichnungen der C- und N-Atome im Komplex stimmen mit den bereits beschriebenen des freien anionischen Liganden überein [2]. $Pcba$; $a = 13.233(2)$, $b = 10.754(2)$, $c = 21.411(4)$ Å. $R = 0.054$ (1075 Reflexe). Das Kupferatom vervollständigt seine oktaedrische, tetragonal verzerrte Koordination durch die beiden 2.8 Å entfernten Stickstoffatome N15 von zwei kristallographisch äquivalenten Komplexeinheiten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu-N8 1.984(5), Cu-N14 1.995(5), C2-N8 1.289(8), C13-N14 1.285(8), N1-C2 1.375(8), N1-C13 1.380(8), N1-C5 1.375(8), C2-C3 1.453(9), C7-C13 1.444(8), C3-C4 1.409(8), C6-C7 1.395(9), C4-C5 1.388(9), C5-C6 1.399(9); N8-Cu-N14 92.1(2), C2-N1-C13 133.7(5), C2-N8-Cu und C13-N14-Cu 126.2(4). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53844, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.

Die ESR- und Elektronenspektren von **4c** in Lösung (siehe Experimentelles) ähneln denen von Kupfer(II)-tetraazaporphyrinen^[3]. Trotz dieser Analogie zeigt **4c** keine für Festkörper typischen kollektiven Eigenschaften: **4c** ist ein

paramagnetischer Isolator, und die zusätzliche elektronische Bande niedriger Energie im Reflexionsspektrum beruht auf dem Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, der auf den Chromophor CuN_4N_2 beschränkt ist^[4].

Der Eisen(II)-Komplex **4a** kann leicht zur β -Diamino-Spezies **5** reduziert werden. Möglicherweise lässt sich **5** mit einer geeigneten Dicarbonylverbindung unter Schiff-Kondensation zu konjugierten, dianionischen Tetraaza-annulen umsetzen, welche sich für die Synthese neuartiger Materialien eignen könnten.

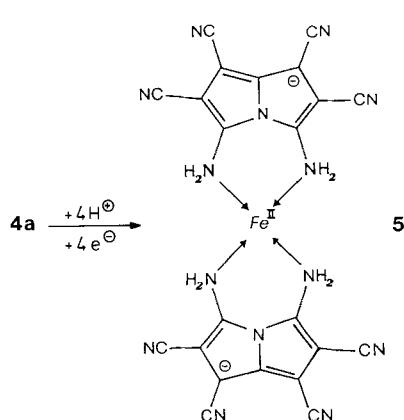
Experimentelles

4b, 4c ($M = \text{Ni}$ bzw. Cu): Zu einer Lösung von 0.50 g (0.81 mmol) **3** in 50 mL Aceton gibt man eine Lösung von 0.90 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Wasser oder eine Lösung von 0.70 g (Überschuss) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Aceton. Es kommt unmittelbar zu einem Farbumschlag von Violett nach Blau, und nach Einengen scheiden sich die Komplexe **4** · 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ als lufstabile schwarze (**4b**, $M = \text{Ni}$) oder violette (**4c**, $M = \text{Cu}$) Mikrokristalle ab (0.25 g; Ausbeute ca. 95%). Umkristallisation aus THF/Wasser (9/1) liefert, wie durch IR-Spektren und Elementaranalyse (C, H, N, O, M) gezeigt wurde, anstelle der Aceton-die THF-Addakte. **4**, charakteristische IR-Banden (Nujol): $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$ (m, N-H), 2220 (w, C≡N), 2210 (s, C≡N), 1640 (vs, C=N-H). Kristalle von **4b** · 2 S ($S = \text{THF}$, Aceton, EtOH) zeigen metallischen Glanz; ihre Farbe hängt vom Liganden S ab (purpur, schwarz bzw. gold). Die für dieses Verhalten maßgeblichen elektronischen Übergänge werden im Reflexionsspektrum nicht aufgelöst. Für Reflexions- und Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden Einkristalle gezüchtet. – Elektronische und magnetische Eigenschaften von **4c** · 2 THF: Elektronenspektrum in Lösung (THF, λ [nm], $(10^{-3} \epsilon)$): 646(54), 613(52), 387(24). Das Reflexionsspektrum zeigt eine zusätzliche Bande bei 950 nm; $\mu_{\text{eff}} = 1.85 \text{ BM}$ bei 290 K; ESR-Parameter (hfs in Gauss-Einheiten): $g_{\parallel} = 2.22$, $g_{\perp} = 2.03$, $A_{\parallel} = 187.5$, $A_{\perp} = 23$, $\langle A \rangle = 81.3$.

4d ($M = \text{Zn}$): Dieser Komplex, der in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich, jedoch sehr empfindlich gegen Wasser ist, wird ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Probe wird in einer Trockenbox präpariert: 0.060 g (0.23 mmol) $\text{NaC}_{11}\text{N}_3\text{H}_2$ (= **3**, Na statt AsPh_4) werden in 1.5 mL wasserfreiem $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ gelöst und mit wasserfreiem ZnCl_2 im Überschuss versetzt. Die entstehende blaue Lösung wird in ein NMR-Röhrchen (Ø 5 mm) filtriert; 0.1 mL einer Lösung von Cr(acac)_3 in C_6D_6 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) werden als Relaxationsreagens zugesetzt. Das Spektrum kann unter Berücksichtigung folgender Punkte vollständig zugeordnet werden: 1) Molekülsymmetrie: C-8 wird das am wenigsten intensive Signal ergeben; 2) elektronischer Entschirmungseffekt: C-3, zwischen zwei Stickstoffatomen gelegen, wird das zu niedrigstem Feld verschobene Signal ergeben; 3) Effekt des Relaxationsreagens: Dieser Effekt wird sich verstärkt auf die äußeren Gruppen (C≡N-Gruppen) auswirken, was die Intensität ihrer Signale erhöhen sollte: $\delta = 156.9$ (C-3), 125.5 (C-8), 112.4 und 110.2 (C≡N), 109.8 (C-1), 94.7 (C-2). Bei Zusatz von 0.105 g (0.25 mmol) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in 3 mL Wasser zur oben angeführten alkoholischen Lösung fällt **3** (0.14 g) quantitativ aus.

4a ($M = \text{Fe}$), **5**: Das in THF unlösliche **4a** wird quantitativ durch Reaktion von **3** mit wasserfreiem FeCl_2 im Überschuss in THF erhalten. Wird käufliches $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, so bildet sich **5** (möglicherweise auf Kosten von Fe^{2+}) unter Protonierung und Reduktion des β -Diimino-Liganden zu einem β -Diamino-Liganden. **5** wird abfiltriert, und nach Kristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (1/1) unter N_2 erhält man goldfarbene, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Zusammensetzung **5** · 4 THF. Eine vorläufige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß dieser Komplex oktaedrisch koordiniert und der *trans*- FeN_4O_2 -Chromophor tetragonal verzerrt ist. Elektronenspektrum in Lösung (CH_3CN , λ [nm], $(10^{-3} \epsilon)$): 1040(4.3), 880(5.4), 730(4.9), 617(29), 588(25). Die Bis- β -diamino-Struktur von **5** wird durch die IR-Daten gestützt: Die starke Bande von **4a** bei 1640 cm^{-1} , welche von einer C=N-H-Streckschwingung herrührt, ist in **5** nicht mehr vorhanden, und die Bande im N-H-Streckschwingungsbereich hat zwei Maxima (3180, 3270 cm^{-1}), was die Anwesenheit von NH₂-Gruppen anzeigt (siehe auch [5]).

Eingegangen am 6. März,
ergänzte Fassung am 8. Mai 1989 [Z 3216]



- [1] K. Hartke, S. Radau, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 2110.
- [2] G. Dassy, V. Fares, A. Flaminii, A. M. Giuliani, *Angew. Chem.* 97 (1985) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 426.
- [3] C. J. Schramm, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 383.
- [4] A. B. P. Lever: *Inorganic Electron Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 557.
- [5] L. J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London 1975, S. 277.