

- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- [14] Vgl. dazu: M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* 86 (1974) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 741; R. W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2150; G. Becher, A. Mannschreck, *ibid.* 116 (1983) 264.
- [15] A. de Meijere, O. Schallner, *Angew. Chem.* 85 (1973) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 399; S. Nishigaki, K. Aida, K. Senga, F. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* 1969, 247; R. C. Fort, W. L. Semon, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3685.
- [16] K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1710; M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1229; H. J. Bestmann, W. Schaper, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3511; H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 106 (1973) 761, 2796; M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 433; D. J. Cram, K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5963.
- [17] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.

Über einen (1,4-Diazabutadien)bis(ethen)nickel(0)-Komplex und verwandte Verbindungen**

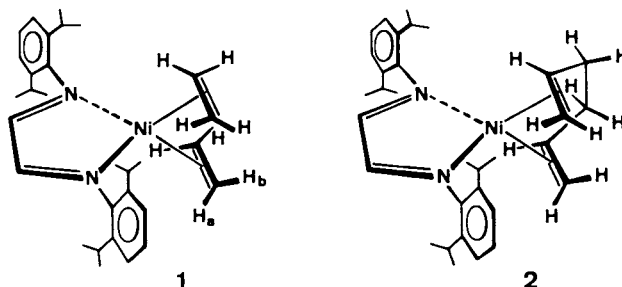
Von Werner Bonrath, Klaus R. Pörschke* und Stephan Michaelis

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Tetrakoordinierte 18e-Ni⁰-Komplexe mit Ethen als Ligand konnten bisher nur in Form von [(Me₂PC₂H₄PMe₂)(R₃P)Ni(C₂H₄)] (R = Me, cyclo-C₆H₁₁, Ph; Zers. -20 °C)^[1] und [(Me₂NC₂H₄NMe₂)Ni(C₂H₄)(H₂C=O)] (Zers. -10 °C)^[2] isoliert werden. Für ihre Bildung ist offenbar die Koordination der zweizähligen Chelatliganden an Nickel(0) zu einem Fünfring wesentlich („Fünfringeffect“). Die Komplexe sind trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit unter anderem durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden. Ein Komplex „[(Ph₃P)₂Ni(C₂H₄)₂]“ war dagegen bislang Gegenstand von Spekulationen^[3]. Wir berichten jetzt über die Synthese und Reaktivität des ersten 18e-Ni⁰-Komplexes mit zwei Ethenliganden und über verwandte Verbindungen.

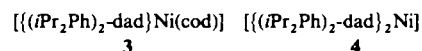
Aus einer Lösung von Tris(ethen)nickel(0)^[4] und der äquimolaren Menge 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien (iPr₂Ph)₂-dad^[5] in Pentan kristallisieren bei -78 °C tiefviolette feine Quader von 1 (81 %) aus^[6]. Unter Argon ist 1 nur bis -5 °C, in Ethenatmosphäre aber bis 20 °C stabil. Der Komplex ist in Pentan und weiteren Lösungsmitteln auch in der Kälte sehr gut löslich und setzt sich schon ab -100 °C um, ist also äußerst reaktiv. Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) liefert 1 bei -80 °C für die Ethenprotonen zwei Signale (δ_H = 2.62, 2.22; AA'BB') und im ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz) für die Ethen-C-Atome ein Signal (δ_C = 64.9; bis -105 °C scharf). Unter der Annahme, daß das Ni⁰-Atom durch die dad-N-Atome und die Ethenliganden tetraedrisch koordiniert wird, sind die Tieftemperatur-NMR-Spektren mit einer zur N-N-Achse idealisiert parallelen Ausrichtung der C=C-Bindungen vereinbar, wodurch die Ethen-C-Atome magnetisch äquivalent und die geminalen Ethenprotonen verschieden sind. Mit steigender Temperatur koaleszieren die Signale der Ethenprotonen aufgrund der Rotation der Liganden um die Bindungsachsen zum Ni⁰-

Atom (ΔG_{200K}[‡] ≈ 40 kJ mol⁻¹). Die 2,6-Diisopropylphenyl-substituenten sind entweder mit der Phenylringebene senkrecht zur dad-Ni-Fünfringebene ausgerichtet oder sind auch bei tiefer Temperatur um ihre Bindung zum N-Atom frei drehbar.



Aus einer Lösung von Ni(cdt)^[7] (cdt = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) in 1,5-Hexadien entsteht bei 20 °C der gelbe Zwischenkomplex Ni(η-C₆H₁₀)₂^[8a]. Setzt man eine äquimolare Menge in Pentan gelöstes (iPr₂Ph)₂-dad zu, erhält man eine tiefrote Reaktionslösung, aus der sich bei -78 °C dunkle Kristalle von 2 (91 %) abscheiden. Nach dieser Methode sind zahlreiche weitere, zum Teil thermolabile L_nNi(η-C₆H₁₀)-Komplexe (n = 1, 2; L₂ = Phosphane, Phosphite, 2,2'-Bipyridyl, 1,4-Diazabutadiene) zugänglich^[8]. Der Komplex 2 ist wie 1 gut löslich; er ist bei Raumtemperatur stabil (Fp = 142 °C) und reagiert ab etwa -30 °C. Für 2 ist eine ähnliche Komplexgeometrie wie für 1 anzunehmen, wobei durch die C₂H₄-Verbrückung der beiden Vinylgruppen die C₂-Achse aufgehoben ist. Somit zeigt 2 in den Tieftemperatur-¹H-NMR- (400 MHz, -30 °C) und ¹³C-NMR-Spektren (75.5 MHz, -30 °C) jeweils einen Signalsatz für den Hexadienliganden und zwei Signalsätze für die inäquivalenten Hälften des (iPr₂Ph)₂-dad-Liganden. Im Massenspektrum von 2 ist das Molekül-Ion mit m/z 516 (für ⁵⁸Ni) nachweisbar; dieses fragmentiert unter Abspaltung von Hexadien.

Die Komplexe 1 und 2 sind erheblich reaktiver als das aus Ni(cod)₂^[7] (cod = 1,5-Cyclooctadien) und (iPr₂Ph)₂-dad herstellbare 3 (36 %)^[5], in dem der Makrocycleneffekt^[9] des cod-Liganden zur Komplexstabilisierung beiträgt. Die abgestufte Reaktivität spiegelt sich auch in der zunehmenden thermodynamischen Stabilität der Verbindungen wider. So lassen sich 1 mit 1,5-Hexadien in 2 sowie 1 und 2 mit cod in 3 (60 %) überführen, während die Rückreaktionen ausbleiben (beispielsweise erfährt 3 gelöst in 1,5-Hexadien keine Änderung). 1 und 2 reagieren mit einem Äquivalent (iPr₂Ph)₂-dad zum rotbraunen Komplex 4 (Röntgenstrukturanalyse), der aus 3 nicht zugänglich ist^[5] und den wir gesondert beschreiben^[10].

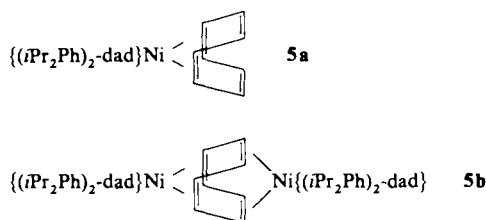


1 und 2 in Pentan ergeben bei Zugabe von Cyclooctatetraen (cot) bei -78 bis -30 °C rote Reaktionslösungen, und bei -78 °C kristallisieren langsam Quader von 5a aus (94 %). Auf anderem Wege hergestelltes 5a ließ sich nicht rein isolieren^[11]. Kristallines 5a ist bei 20 °C einige Tage lang ohne merkliche Zersetzung haltbar. Die Substanz ist in THF sehr gut, in Ether und Pentan weniger gut löslich; in Lösung bildet sich bei 20 °C langsam 5b unter Freisetzung eines cot-Liganden.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Bonrath, Dipl.-Chem. S. Michaelis
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 1013 53, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[**] Wir danken Barbara Gabor, Gerhard Schroth und Richard Mynott für die NMR-Untersuchungen.

Das IR-Spektrum von **5a** enthält Streckschwingungsbanden für freie und für komplexierte C=C-Bindungen ($\bar{\nu} = 1620$ bzw. 1512 cm^{-1}). NMR-spektroskopisch ist ein dynamisches Verhalten von **5a** festzustellen. So werden im $200\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -30°C gleichintensive Signale bei $\delta_{\text{H}} = 5.38$ und 3.79 für die Protonen der freien bzw. koordinierten Doppelbindungen erhalten; bei 27°C beobachtet man ein Koaleszenzsignal bei $\delta_{\text{H}} = 4.59$ infolge raschen Austauschs. Für **5a** ist eine cod-analoge Koordination des cot an Nickel wie in $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(1:2,5:6\text{-}\eta\text{-cot})]$ (Röntgenstrukturanalyse)^[12] anzunehmen. Durch Umsetzung von **1–3** mit cot bei 20°C in Pentan wird eine violette Lösung erhalten, aus der bei -30°C Nadeln des Zweikernkomplexes **5b** (58%) kristallisieren (cot: $\delta_{\text{H}} = 3.81$). In den Massenspektren fragmentiert das Molekül-Ion von **5a** (M^\oplus 538) durch cot-Abspaltung und das von **5b** (M^\oplus 972) durch Abspaltung von $\{(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}$ (Übergang in **5a**[⊕]).



Mit Ethin reagieren **1** bei -100°C (!) sofort und **2** bei -30°C innerhalb weniger Minuten zu einer blauen Lösung (**3**: bei 20°C innerhalb mehrerer Stunden), aus der sich langsam dunkle Kristalle des zweikernigen Komplexes **6** in bis zu 70% Ausbeute abscheiden. Für **6** haben aufwendige spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen einer Butadiendiylgruppe ergeben, die durch Verknüpfung zweier Ethinmoleküle entstanden ist^[13]. Die $\{(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}$ -Komplexe **1–3** verhalten sich damit anders als die analogen Bipyridylkomplexe (beispielsweise $[\text{bpyNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{[14]}$ bei -78°C), die sich bei Zugabe von Ethin zersetzen.



Bei der thermischen Zersetzung von **1** konnte keine Verknüpfung der Ethenliganden mit Nickel(0) zu einem Nickela-cyclopentankomplex nachgewiesen werden^[15], welche für das System $\text{PPh}_3/\text{Ni}^0/\text{C}_2\text{H}_4$ mitgeteilt wurde^[3b], statt dessen bildet sich **4**. Mit Ethin entsteht unter Druck (60 bar) bei 40°C in Gegenwart von **1** Polyethylen^[8,16].

Arbeitsvorschriften

1: Eine aus 1.17 g (5.0 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$ (95 proz; Rest cokrystallisiertes cdt) und Ethen hergestellte gelbe Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 30 mL Pentan wird bei -30°C mit einer Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ in 20 mL Pentan versetzt. Sofort entsteht eine violette Reaktionslösung, aus der beim Abkühlen bis auf -78°C feine violette Quader kristallisieren. Diese werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.99 g (81%); korrekte Elementaranalysenwerte.

MS: Substanz verdampft nicht unzerlegt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -100°C): $\delta = 8.08$ (2H; CH=N), 7.28 (6H; Ph), 2.96 (4H; CHMe_2), 1.30 , 1.06 (jeweils 12H; CH_3 , dad), 2.62 , 2.22 (jeweils 4H; C_2H_4). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 152.2$ (s, 2C), 140.3 (s, 4C), 126.0 (d, 2C), 123.7 (d, 4C; jeweils Ph), 144.8 (dd, 2C, $^1J(\text{CH}) = 174\text{ Hz}$; CH=N), 28.2 (d, 4C; CHMe_2), 26.4 , 23.5 (jeweils q, 4C; CH_3 , dad), 64.9 (t, 4C; C_2H_4).

2: Eine gelbe Lösung von 1.17 g (5.0 mmol) $\text{Ni}(\text{cdt})$ in 5 mL 1,5-Hexadien (vermutlich liegt nicht isolierbares $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$, vor) wird mit einer Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ in 30 mL Pentan versetzt, wobei die Farbe nach Tieftrot umschlägt. Beim Abkühlen von -30 auf -78°C kristallisieren rote Kristalle aus, die man wie oben beschrieben isoliert und bei 20°C trocknet. Ausbeute 2.35 g (91%); korrekte Elementaranalysenwerte;

Fp = 142°C . Die Substanz neigt zum Einschluß geringer Mengen Lösungsmittel.

MS (70 eV , 110°C): m/z 516 (M^\oplus , 8%), 434 ($M^\oplus\text{-C}_6\text{H}_{10}$, 100). UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 495\text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 9212\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 8.04$, 8.03 (jeweils s, 1H; CH=N und CH'=N), 7.25 , 7.20 (jeweils 3H; Ph und Ph'), 3.15 (4H; CHMe_2 und $\text{CH}'\text{Me}_2$), 1.35 , 1.32 , 1.10 , 1.00 (jeweils d, 6H; CH_3 , dad), 4.06 (2H; C=CH-), 2.44 , 2.34 (jeweils 2H; $\text{H}_2\text{C=}$), 2.16 , 1.21 (jeweils 2H, teilweise überlagert; CHH', Alken); bei 27°C sind die Signale verbreitert. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 154.25$ (s, 1C), 153.5 (s, 1C), 140.1 (s, 2C), 139.9 (s, 2C), 125.9 (d, 1C), 125.7 (d, 1C), 123.55 (d, 2C), 123.5 (d, 2C; jeweils Ph), 143.3 , 142.1 (jeweils dd, 1C, $^1J(\text{CH}) = 171\text{ Hz}$; CH=N), 28.3 , 28.25 (jeweils d, 2C; CHMe_2), 26.5 – 23.0 (4 Signale, q, 2C; CH_3 , dad), 89.8 (d, 2C; C=CH-), 67.3 (t, 2C; $\text{H}_2\text{C=}$), 32.3 (t, 2C; CH_2 , jeweils Alken).

3: Synthese aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und $(i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ [5] oder **1** bzw. **2** und cod in Pentan; aus brauner Reaktionslösung (20°C) bei -78°C dunkelbraune Kristalle; Fp = 131°C .

MS: Substanz verdampft nicht unzerlegt. UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 476\text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 8223\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) [5]. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 7.97$ (s, 2H; CH=N), 7.22 (m, 6H; Ph), 3.21 (sept, 4H; CHMe_2), 1.33 , 1.04 (jeweils d, 12H; CH_3 , dad), 3.70 (4H; -CH=), 2.39 , 1.49 (jeweils m, 4H; - CH_2 -, cod); siehe auch [5]. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, 38°C): $\delta = 154.8$ (s, 2C), 140.2 (s, 4C), 125.7 (d, 2C), 123.4 (d, 4C; jeweils Ph), 142.3 (dd, 2C, $^1J(\text{CH}) = 170\text{ Hz}$; CH=N), 28.4 (d, 4C; CHMe_2), 26.5 , 23.1 (jeweils q, 4C; CH_3 , dad), 89.3 (d, 4C; -CH=), 30.9 (t, 4C; - CH_2 -, cod).

5a: Aus **2** und cot in Pentan bei -30°C unverändert rote Lösung, bei -78°C rote Quader (94%), korrekte Elementaranalysenwerte; Fp = 261°C .

MS (70 eV , 90°C): m/z 538 (M^\oplus , 20%), 434 ($M^\oplus\text{-C}_6\text{H}_8$, 100). UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 498\text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 5280\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 8.19$ (s, 2H; CH=N), 7.23 (m, 6H; Ph), 3.32 (sept, 4H; CHMe_2), 1.30 , 1.08 (jeweils d, 12H; CH_3 , dad), 5.38 (4H; -CH= ν_{cot}), 3.79 (4H; -CH= $\nu_{\text{kompl.}}$, cot). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 153.3$ (s, 2C), 140.1 (s, 4C), 125.9 (d, 2C), 123.6 (d, 4C; jeweils Ph), 143.3 (dd, 2C; $^1J(\text{CH}) = 173\text{ Hz}$; CH=N), 28.3 (d, 4C; CHMe_2), 26.3 , 23.3 (jeweils q, 4C; CH_3 , dad), 134.1 (d, 4C; -CH= ν_{cot}), 94.4 (d, 4C; -CH= $\nu_{\text{kompl.}}$, cot).

5b: Aus **2** und cot in Pentan bei 20°C violette Lösung, bei -30°C dunkelviolette Nadeln; korrekte Elementaranalysenwerte; Fp = 266°C .

IR (KBr, Nujol): bandenfrei von 1700 – 1480 cm^{-1} . MS (70 eV , 200°C): m/z 972 (M^\oplus , 45%), 538 (**5a**[⊕], 10). UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 525\text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 17872\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 7.94$ (s, 4H; CH=N), 7.10 (m, 12H; Ph), 3.17 (sept, 8H; CHMe_2), 1.15 , 0.97 (jeweils d, 24H; CH_3 , dad), 3.81 (s, 8H; -CH=, cot). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz , $[\text{D}_8]\text{THF}$, 38°C): $\delta = 154.1$ (s, 4C), 140.3 (s, 8C), 125.8 (d, 4C), 123.5 (d, 8C; jeweils Ph), 141.8 (dd, 4C, $^1J(\text{CH}) = 170\text{ Hz}$; CH=N), 28.2 (d, 8C; CHMe_2), 25.7 , 23.5 (jeweils q, 8C; CH_3 , dad), 98.2 (d, 8C; -CH=, cot).

Eingegangen am 19. September 1989 [Z 3554]

CAS-Registry-Nummern:

1, 124689-09-4; **1**[⊕], 124689-13-0; **1**^{2⊕}, 124689-12-9; **2**, 124689-10-7; **3**, 124689-11-8; H_2PQQ , 124716-23-0; *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, 19542-80-4; $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PQQ})]^{2\oplus}$, 124689-14-1.

- [1] K. R. Pörschke, R. Mynott, C. Krüger, M. J. Romao, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 1076.
- [2] W. Schröder, K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **99** (1987) 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 919.
- [3] a) R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 864; *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1300; b) *ibid.* **100** (1978) 7416; *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **3** (1979) 151.
- [4] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.
- [5] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 823; M. Svoboda, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1978.
- [6] W. Bonrath, *Dissertation*, Universität Bochum 1988.
- [7] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- [8] a) K. R. Pörschke, unveröffentlicht; b) S. Michaelis, unveröffentlicht.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Wiley, New York 1988, S. 47f.
- [10] W. Bonrath, K. R. Pörschke, R. Mynott, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [11] R. Diercks, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984, S. 73.
- [12] K. R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [13] W. Bonrath, S. Michaelis, K. R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [14] W. Mayer, K. R. Pörschke, unveröffentlicht; C. Krüger, Einkristall-Strukturanalyse, unveröffentlicht; siehe W. Schröder, K. R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 385.
- [15] Zum Ausbleiben einer Ethen-Verknüpfung an (2,2'-Bipyridyl)(alken)nickel-Komplexen: P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 1289.
- [16] Im Kondensat der Reaktionslösungen konnten wir gaschromatographisch kein Cyclobutan und nur Spuren von 1- und 2-Buten nachweisen.