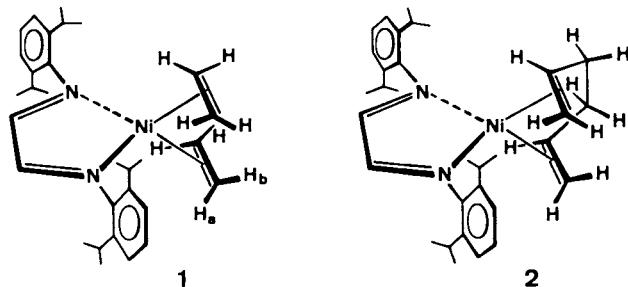


- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1202.
- [14] Vgl. dazu: M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* 86 (1974) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 741; R. W. Saalfrank, 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. Irmgartinger, *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. Irmgartinger, 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.

Atom ($\Delta G_{200K}^{\ddagger} \approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten 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.



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

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

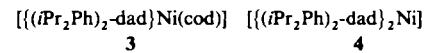
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Tetrakoordinierte 18e-Ni⁰-Komplexe mit Ethen als Ligand konnten bisher nur in Form von $[(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)_2(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{R} = \text{Me}$, *cyclo-C₆H₁₁*, Ph; Zers. -20°C)^[1] und $[(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{C}=\text{O})]$ (Zers. -10°C)^[2] isoliert werden. Für ihre Bildung ist offenbar die Koordination der zweizähnigen Chelatliganden an Nickel(0) zu einem Fünfring wesentlich („Fünfringeffekt“). Die Komplexe sind trotz ihrer leichten Zersetzungskinetik unter anderem durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden. Ein Komplex „ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ “ 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 ($i\text{Pr}_2\text{Ph}_2\text{-dad}$)^[5] in Pentan kristallisiert 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 ($\delta_{\text{H}} = 2.62, 2.22$; AA'BB') und im ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz) für die Ethen-C-Atome ein Signal ($\delta_{\text{C}} = 64.9$; 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 Bindungssachsen zum Ni⁰-

Atom ($\Delta G_{200K}^{\ddagger} \approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten 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.

Die Komplexe **1** und **2** sind erheblich reaktiver als das aus Ni(cod)₂^[7] (cod = 1,5-Cyclooctadien) und ($i\text{Pr}_2\text{Ph}_2\text{-dad}$) herstellbare **3** (36 %)^[8], 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 ($i\text{Pr}_2\text{Ph}_2\text{-dad}$) zum rotbraunen Komplex **4** (Röntgenstrukturanalyse), der aus **3** nicht zugänglich ist^[5] und den wir gesondert beschreiben^[10].

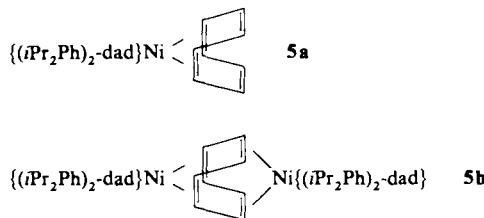


1 und **2** in Pentan ergeben bei Zugabe von Cyclooctatetraen (cot) bei -78 bis -30°C rote Reaktionslösungen, und bei -78°C kristallisieren langsam Quader von **5a** aus (94 %). Auf anderem Wege hergestelltes **5a** ließ sich nicht rein isolieren^[11]. Kristallines **5a** ist bei 20°C einige Tage lang 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.

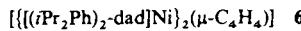
[*] Priv.-Doz. Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Bonrath, Dipl.-Chem. S. Michaelis
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

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

Das IR-Spektrum von **5a** enthält Stretschwingsungenbänder 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 $\{(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}$ (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 Butadienylgruppe ergeben, die durch Verknüpfung zweier Ethinmoleküle entstanden ist^[13]. Die $\{(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}$ -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 Nickelacyclopentankomplex 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 Ethen 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) Ni(cdt) (95 proz; Rest cokristallisiertes 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) $(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ 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 Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.99 g (81%); korrekte Elementaranalysenwerte.

MS: Substanz verdampft nicht unzersetzt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, -100^\circ\text{C}$): $\delta = 8.08$ (2H; $\text{CH} = \text{N}$), 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, $[\text{D}_6]\text{THF}, -80^\circ\text{C}$): $\delta = 152.2$ (s, 2C), 140.3 (s, 4C), 126.0 (d, 2C), 123.7 (d, 4C; jeweils Ph), 144.8 (dd, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 174 \text{ Hz}$; $\text{CH} = \text{N}$), 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) Ni(cdt) in 5 mL 1,5-Hexadien (vermutlich liegt nicht isolierbares $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})_2$ vor) wird mit einer Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) $(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ 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;

$\text{Fp} = 142^\circ\text{C}$. 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): $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 9212 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, -30^\circ\text{C}$): $\delta = 8.04, 8.03$ (jeweils s, 1H; $\text{CH} = \text{N}$ und $\text{CH}' = \text{N}$), 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; $\text{C} = \text{CH} -$), 2.44, 2.34 (jeweils 2H; $\text{H}_2\text{C} =$), 2.16, 2.12 (jeweils 2H, teilweise überlagert; CHH' , Alken); bei 27°C sind die Signale verbreitert. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, -30^\circ\text{C}$): $\delta = 154.25$ (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, $^1\text{J}(\text{CH}) = 171 \text{ Hz}$; $\text{CH} = \text{N}$), 28.3, 28.25 (jeweils d, 2C; CHMe_2), 26.5-23.0 (4 Signale, q, 2C; CH_3 , dad), 89.8 (d, 2C; $\text{C} = \text{CH} -$), 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 $(\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ [**5**] oder **1** bzw. **2** und cod in Pentan; aus brauner Reaktionslösung (20°C) bei -78°C dunkelbraune Kristalle; $\text{Fp} = 131^\circ\text{C}$.

MS: Substanz verdampft nicht unzersetzt. UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 8223 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [**5**]. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, 27^\circ\text{C}$): $\delta = 7.97$ (s, 2H; $\text{CH} = \text{N}$), 7.22 (m, 6H; Ph), 3.21 (sept, 4H; CHMe_2), 1.33, 1.04 (jeweils d, 12H; CH_3 , dad), 3.70 (4H; $-\text{CH} =$), 2.39, 1.49 (jeweils m, 4H; $-\text{CH}_2 -$, cod); siehe auch [**5**]. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, 38^\circ\text{C}$): $\delta = 154.8$ (s, 2C), 140.2 (s, 4C), 125.7 (d, 2C), 123.4 (d, 4C; jeweils Ph), 142.3 (dd, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 170 \text{ Hz}$; $\text{CH} = \text{N}$), 28.4 (d, 4C; CHMe_2), 26.5, 23.1 (jeweils q, 4C; CH_3 , dad), 89.3 (d, 4C; $-\text{CH} =$), 30.9 (t, 4C; $-\text{CH}_2 -$, cod).

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

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

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

IR (KBr, Nujol): bandenfrei von $1700-1480 \text{ cm}^{-1}$. 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, $[\text{D}_6]\text{THF}, 27^\circ\text{C}$): $\delta = 7.94$ (s, 4H; $\text{CH} = \text{N}$), 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; $-\text{CH} =$, cot). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, 38^\circ\text{C}$): $\delta = 154.1$ (s, 4C), 140.3 (s, 8C), 125.8 (d, 4C), 123.5 (d, 8C; jeweils Ph), 141.8 (dd, 4C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 170 \text{ Hz}$; $\text{CH} = \text{N}$), 28.2 (d, 8C; CHMe_2), 25.7, 23.5 (jeweils q, 8C; CH_3 , dad), 98.2 (d, 8C; $-\text{CH} =$, 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*-[Ru(bpy)₂Cl₂], 19542-80-4; [Ru(bpy)₂(PQQ)²][⊕], 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. Angermann, 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)nikel-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.