

C-N- und C-C-Bindungsknüpfung in der Reaktion von „nacktem“ $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ mit C_2H_4 : Mechanistische Erkenntnisse über die metallvermittelte Hydroaminierung eines nichtaktivierten Olefins**

Robert Kretschmer, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

In memoriam Emanuel Vogel

Die zentrale Rolle, die stickstoffhaltige Verbindungen in biologischen und in In-vitro-Systemen einnehmen, spiegelt sich darin wider, neue, verbesserte Methoden für die Synthese dieser wichtigen Substanzklasse zu finden.^[1] Die atomökonomische Hydroaminierung, d.h. die Addition einer N-H-Bindung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, geht von einfachen Edukten aus und impliziert die Bildung von wenigen oder gar keinen Nebenprodukten.^[2] Die Hydroaminierung in ihrer einfachsten Form, d.h. der Addition von NH_3 an C_2H_4 , findet trotz einer freien Reaktionsenthalpie von ca. -17 kJ mol^{-1} unter thermischen Bedingungen nicht statt, da sie durch die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und der relativ elektronenreichen Doppelbindung kinetisch erschwert wird.^[3] Eine ebenfalls denkbare [2+2]-Cycloaddition ist wegen der großen HOMO/LUMO-Aufspaltung der N-H- und C=C-Bindungen ungünstig; außerdem sind diese Orbitalwechselwirkungen symmetrieverboten, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist.^[2a,3,4] Daher werden für solche Reaktionen Katalysatoren eingesetzt, und in den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde in die Entwicklung geeigneter und effizienter Katalysatoren stark investiert.^[5] Zwei Ansätze bieten sich an, bei denen entweder die Doppelbindung des Olefins oder die N-H-Bindung aktiviert wird.^[2c] Beim ersten und älteren Verfahren erfolgt zunächst die Koordination des Alkens an ein elektrophiles Metallzentrum gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Amins an das so polarisierte Olefin. Der zweite Ansatz ist auf wenige Beispiele begrenzt. Hier koordiniert der Kohlenwasserstoff zunächst an das Metallzentrum eines Metallamids, anschließend erfolgt eine Insertion in die

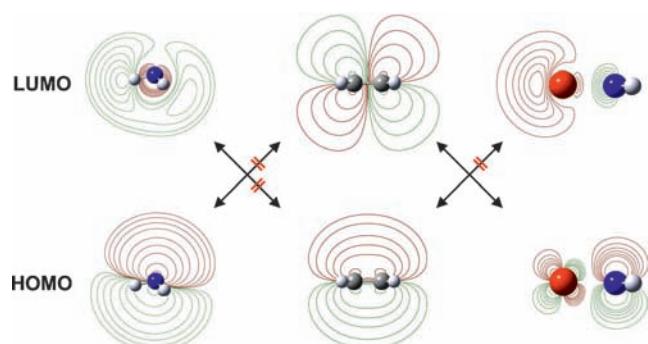


Abbildung 1. Konturdarstellungen von HOMO und LUMO für NH_3 , C_2H_4 sowie $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ (erzeugt mit Gaussian09 unter Verwendung von UB3LYP/def2-QZVP).

M-N-Bindung und letztlich entsteht ein Aminoalkylintermediat.^[6] Für beide Varianten der inter- und intramolekularen Hydroaminierung gilt, dass sie durch z.B. Alkalimetalle,^[7] späte Übergangsmetalle^[8] oder auch durch Lanthanoide und Actinoide^[9] katalysiert werden können. Trotz großer Fortschritte stellt die intermolekulare Hydroaminierung nichtaktivierter Olefine unter Verwendung einfacher Amine nach wie vor eine Herausforderung dar.^[10] Über eine metallfreie Variante der Hydroaminierung von Ethylen durch Ammoniak, bei der ein Elektronenstrahl auf mehrschichtige Filme von $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$ einwirkt, wurde kürzlich berichtet.^[11] Es steht außer Frage, dass für die Entwicklung effizienter Katalysatoren ein grundlegendes Verständnis der elementaren Schritte des Reaktionszyklus sowie der intrinsischen Eigenschaften des katalytisch aktiven Zentrums hilfreich ist. Wie bereits für mehrere Reaktionen, in denen C-N-Bindungen geknüpft werden, gezeigt wurde,^[12] können katalytisch aktive Intermediate, welche unter konventionellen Bedingungen nicht zugänglich sind, durch Experimente in der Gasphase charakterisiert werden.^[13]

Hier beschreiben wir die Ionen-Molekül-Reaktionen des „nackten“ Nickelamidkations, $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$, welches in der Gasphase durch Reaktion von $\text{Ni}(\text{OH})^+$ mit Ammoniak^[14] oder durch stoßinduzierten Zerfall von $\text{Ni}(\text{Formamid})_3^{2+}$ zugänglich ist.^[15] Neben der besonderen Rolle ligierter Nickel-Ionen in Gasphasenreaktionen^[16] erfreuen sich nickelbasierte Verbindungen wachsender Bedeutung in vielen chemischen und enzymatischen Reaktionen.^[17]

Wie in Abbildung 2 gezeigt, entstehen in der thermischen Reaktion zwischen massenselektiertem $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ und Ethy-

[*] Dipl.-Chem. R. Kretschmer, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: Helmut.Schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. H. Schwarz
Department of Chemistry, Faculty of Science
King Abdulaziz University
P. O. Box 80203, Jeddah 21589 (Saudi Arabien)
E-Mail: HSchwarz@kau.edu.sa

[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und verwaltet von der TU Berlin) unterstützt. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Lena Kleineidam, sowie den Gutachtern für ihre kritischen Anmerkungen und Empfehlungen. R.K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

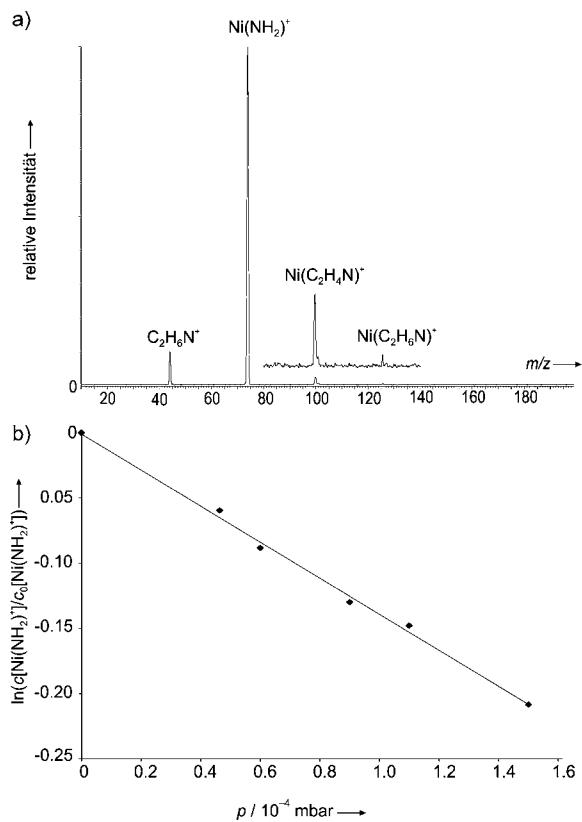
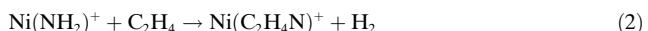
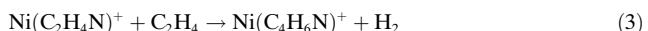


Abbildung 2. a) Ionen-Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ mit Ethylen bei einem Druck von 0.9×10^{-4} mbar. Die Intensitäten im Bereich von m/z 80 und 140 sind um den Faktor 10 vergrößert; b) Abhängigkeit von $\ln(c[\text{Ni}(\text{NH}_2)^+]/c_0[\text{Ni}(\text{NH}_2)^+])$ vom Ethylen-Partialdruck p .

len zwei Primärprodukte im Verhältnis von 3.1:1 [Gleichungen (1) und (2)].^[18] Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $(1.9 \pm 0.95) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ Molekül⁻¹; dies entspricht einer Effizienz von $(18 \pm 9)\%$ relativ zur gaskinetischen Stoßrate $(10.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ Molekül⁻¹).^[19] Die Thermalisierung der $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ -Ionen ist am linearen Verlauf der Intensitäten dieser Ionen als Funktion des Ethyldrucks erkennbar (Abbildung 2b).



Das der Elementarzusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ entsprechende Signal (m/z 44) ist charakteristisch für die Massenspektren von Aminen, und N-protoniertes Ethylenamin wurde als die stabilste Spezies aller in Frage kommenden Isomere identifiziert.^[20] Zusätzlich zu den Kanälen (1) und (2) konnte eine Sekundärreaktion beobachtet werden [Gleichung (3)]; wie für einen solchen Prozess zu erwarten, ge-



winnt diese Reaktion (3) mit zunehmenden Ethyldruck an Bedeutung. Ferner zeigt die Abnahme der Signalintensität von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})^+$ mit steigendem C_2H_4 -Druck, dass $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})^+$ das reaktive Intermediat für die Sekundärreaktion (3) darstellt. Aus einer C-C-Bindungsknüpfung resultierende Reaktionsprodukte zweiter Ordnung wurden bereits in der Reaktion von Ethylen mit $\text{Y}(\text{NH})^+$, unter Bildung der Sekundärprodukte $\text{Y}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})^+$ und 2H_2 , beobachtet.^[12b] Zudem ist bekannt, dass nickel-, palladium- oder platinhaltige Organometallkomplexe als Katalysatoren für Telomerisierungsreaktionen von Dienen in Anwesenheit geeigneter Nukleophile, z. B. NH_3 , fungieren können.^[21]

Zur Bestätigung der Reaktionskanäle (1)–(3) wurden Markierungsexperimente unter Verwendung von (*E*)- und (*Z*)-CHDCHD sowie C_2D_4 durchgeführt.^[22] Obwohl diese in der Regel instruktiven Studien keine direkte mechanistische Aussage bezüglich Reaktion (1) zulassen, geben sie doch Aufschluss über den Ursprung des in den Reaktionen (2) und (3) gebildeten molekularen Wasserstoffs. Es zeigt sich, dass der in Reaktion (2) gebildete Wasserstoff sowohl ein Wasserstoffatom des Ethylen als auch eines der Amidgruppe enthält. Im Gegensatz dazu entstammt das zweite Wasserstoffmolekül [siehe Gleichung (3)] ausschließlich dem Olefin. Aus den Ionen-Molekül-Reaktionen von $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ mit (*E*)- und (*Z*)-CHDCHD lässt sich ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt (KIE) $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.4$ für Reaktion (2) bestimmen; die Stereochemie des Olefins hat keinen Effekt auf den KIE.

Zur näheren mechanistischen Untersuchung der C-N-Kupplungsreaktionen [Gleichung (1) und (2)] sowie der C-C-Verknüpfung [Gleichung (3)] wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. In Abbildung 3 sind die Potentialhyperflächen (PESs) der Primärreaktionen für den Grund- sowie für den ersten angeregten Zustand schematisch dargestellt. Die Bildung von N-protoniertem Ethylenamin und neutralem Nickel [Gleichung (1)] ist im oberen Teil gezeigt. Andere denkbare Isomere von $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, z. B. das Ethenammonium-Ion oder das Aziridinium-Ion, sind als mögliche Produkt-Ionen nicht berücksichtigt worden, da sie energetisch 68.9 kJ mol^{-1} und 99.9 kJ mol^{-1} höher liegen. Im Anschluss an die elektrophile Addition unter Bildung von **1** werden im nächsten Schritt eine Kohlenstoff-Metall- sowie eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung über den cyclischen Übergangszustand **TS**_{1/2} gebildet, wobei das Intermediat **2** entsteht. In diesem Reaktionsschritt verlängert sich die C-C-Bindung des Ethylen; während Komplex **1** einen Ni^{II} -Komplex mit einer im Vergleich zum freien Ethen (1.324 \AA) nur geringfügig verlängerten C=C-Bindung (1.355 \AA) des Ethylenliganden darstellt,^[23] entspricht diese in **2** (1.512 \AA) einer C-C-Einfachbindung; in **TS**_{1/2} wird dieser Übergang durch eine Bindungslänge von 1.398 \AA bereits angedeutet. Der Bildung von **2** folgen zwei metallvermittelte Wasserstoffverschiebungen: zunächst entsteht über **TS**_{2/3} das Metallhydrid **3**, danach über **TS**_{3/4} der Komplex **4**, der schließlich zu neutralem Nickel und N-protoniertem Ethylenamin zerfällt. Eine ladungsinverse Dissoziation von **3** unter Bildung von Ethylenamin und NiH^+ wäre mit $205.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $130.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm, wenn NiH^+ im Singulett- bzw. Tripletztzzustand erzeugt würde; dies ist nicht der Fall, in Einklang mit der höheren Protonenaffinität $\text{PA}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})$ ($885 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) verglichen mit $\text{PA}(\text{Ni})$ ($737 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[24] Alternativ zur Entstehung von neutralem Nickel [Gleichung

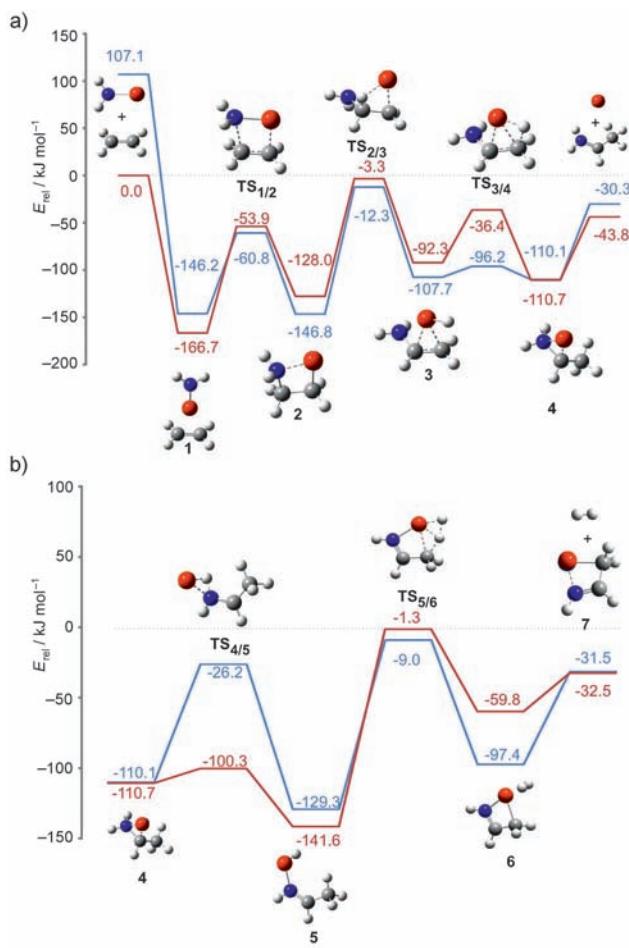


Abbildung 3. Potentialhyperflächen für das $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -System, berechnet auf UB3LYP/def2-QZVP-Niveau: a) Bildung von N-protoniertem Ethylenamin und atomarem Nickel [Gleichung (1)]; b) Dehydrierung und Bildung von $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHNH})^+/\text{H}_2$ [Gleichung (2)]. Der Singulettzustand ist in blau und der Tripletzustand in rot wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Ni ●.

chung (1)] kann Komplex **4** auch als Zwischenstufe zur Dehydrierung unter Bildung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})^+$ dienen [Gleichung (2)] und Abbildung 3b. Dazu wird zunächst, über $\text{TS}_{4/5}$, durch Insertion des Nickelatoms in die N-H-Bindung der Nickelhydridkomplex **5** durchlaufen; anschließend erfolgt die H_2 -Bildung durch eine σ -Bindungsmetathese. Der hierfür relevante Übergangszustand $\text{TS}_{5/6}$ ist durch eine coplanare Ni-C-H-H Anordnung (Diederwinkel: 0.0° (Singulett) und 7.7° (Triplet)) charakterisiert. Komplex **6** zerfällt schließlich unter Eliminierung von H_2 , wobei der kationische, viergliedrige Metallacyclus **7** erzeugt wird. Eine direktere Bildung von H_2 , ausgehend vom Hydridkomplex **3** zum Intermediat **6**, ist nach den Rechnungen durch eine kinetische Barriere von 52.2 kJ mol^{-1} , relativ zum Eintrittskanal, gehemmt. Während die Rechnungen mit den Markierungsexperimenten konform sind, können sie das Produktverhältnis der Reaktionen (1) und (2) nicht erklären, denn gemäß der Potentialhyperflächen in Abbildung 3 sollte die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ viel stärker ausgeprägt sein als das beobachtete Produktverhältnis von 3:1:1. Diese Diskrepanz weist auf eine quantitativ fehlerhafte Beschreibung der Übergangszustände $\text{TS}_{4/5}$ und $\text{TS}_{5/6}$ durch das verwendete Funktional hin (siehe auch die Hinweise in *Experimentelles und Methoden*). Ausgewählte Bindungslängen aller Intermediate und Übergangszustände sind in Tabelle 1 zusammengefasst; die Geometrien des N-protonierten Ethylenamins sowie die von Ethylen stimmen mit bereits publizierten berechneten und experimentellen Daten gut überein.^[20e, 25] Ob die verschiedenen Spinzustände (Singulett und Triplet) in den Reaktionen von $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ mit C_2H_4 von Bedeutung sind, wird weiter unten diskutiert werden.

In einer Sekundärreaktion kann der Metallacyclus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})^+$ (**7**) mit einem weiteren Ethylenmolekül unter Dehydrierung und C-C-Bindungsknüpfung reagieren. Wie in Abbildung 4 gezeigt, bildet **7** mit C_2H_4 zunächst den Begegnungskomplex **8**. Die strukturellen Änderungen im Hinblick auf die Ni-N- sowie die C-C-Bindung des Ethylen bei der Bildung von **8** entsprechen denen der für die Bildung von **1** beschriebenen, d.h. für den Singulettzustand wird eine

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen r in Å der in Abbildung 3 gezeigten Spezies.^[a]

$2S + 1$	$r(\text{Ni}-\text{N})$		$r(\text{Ni}-\text{C1})$		$r(\text{C2}-\text{N})$		$r(\text{C1}-\text{C2})$		$r(\text{Ni}-\text{H})$	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
$\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$	1.721	1.825	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_4	—	—	—	—	—	—	1.324 ^[b]	—	—	—
1	1.825	1.792	2.174	2.205	2.174	2.205	1.355	1.354	—	—
$\text{TS}_{1/2}$	1.801	1.848	1.990	2.046	2.215	2.154	1.398	1.411	—	—
2	1.868	2.020	1.880	1.976	1.522	1.528	1.512	1.525	—	—
$\text{TS}_{2/3}$	2.654	3.400	1.898	1.964	1.443	1.346	1.487	1.492	1.783 ^[c]	1.672 ^[c]
3	2.129	2.116	2.011	2.474	1.386	1.420	1.391	1.345	1.437 ^[c]	1.491 ^[c]
$\text{TS}_{3/4}$	2.178	2.052	1.992	2.295	1.379	1.417	1.421	1.391	1.471 ^[c]	1.567 ^[c]
4	1.876	2.357	2.907	2.915	1.407	1.395	1.496	1.502	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	—	—	—	—	1.283	1.383	1.463	1.509	—	—
$\text{TS}_{4/5}$	1.829	1.952	3.366	3.357	1.322	1.283	1.468	1.48	1.648 ^[d]	1.552 ^[d]
5	1.828	1.958	3.315	3.342	1.282	1.282	1.473	1.474	1.418 ^[d]	1.503 ^[d]
$\text{TS}_{5/6}$	1.935	1.949	2.056	2.664	1.272	1.285	1.502	1.456	1.487 ^[d]	1.615 ^[d]
6	1.881	2.013	1.935	1.994	1.275	1.279	1.483	1.487	—	—
7	1.849	1.994	1.916	2.007	1.273	1.279	1.487	1.488	—	—

[a] Die Nummerierung der Atome basiert auf $\text{TS}_{1/2}$, C1 entspricht dem direkt an Nickel gebundenen Kohlenstoffatom, während C2 mit dem Stickstoffatom verbunden ist. [b] Exp.: 1.337 Å, Lit. [25a]. [c] Ni-H-Bindung des in $\text{TS}_{2/3}$ abgespaltenen Wasserstoffatoms. [d] Ni-H-Bindung des in $\text{TS}_{4/5}$ abgespaltenen Wasserstoffatoms.

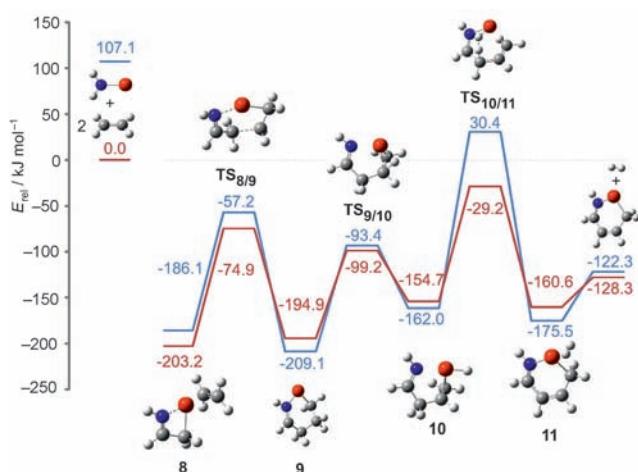


Abbildung 4. Potentialhyperflächen für die Sekundärreaktion des $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Systems entsprechend Gleichung (3), berechnet auf UB3LYP/def2-QZVP-Niveau. Der Singulettzustand ist in blau und der Triplettzustand in rot wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ○, N ●, Ni ●.

Aufweitung und für den Triplettzustand eine Verkürzung der Ni-N-Bindung beobachtet, während der C-C-Abstand in beiden Zuständen nahezu unverändert bleibt. Durch Einschub des Ethylen in die Ni-C-Bindung ($\text{TS}_{8/9}$) kommt es dann zu einer C-C-Bindungsknüpfung unter Bildung des ringerweiterten Metallacyclus **9**; hier entsprechen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände denen einer gewöhnlichen C-C-Einfachbindung. Aus dem so gebildeten Komplex entsteht in einer Sequenz zweier Wasserstoffverschiebungen (wobei diese selektiv den Positionen C2 und C3 entstammen) über $\text{TS}_{9/10}$ und $\text{TS}_{10/11}$ der H_2 -Komplex **11** der seinerseits leicht das schwach gebundene Wasserstoffmolekül verliert. Die Thermochemie eines ebenfalls denkbaren, von der C1-Position ausgehenden Wasserstofftransfers wurde sowohl für den Singulettzustand (43.5 kJ mol^{-1}) als auch für den Triplettzustand (12.2 kJ mol^{-1}) als endotherm berechnet.^[26] Ein Vergleich der Geometrien der Komplexe **9** und **11** zeigt, dass die C1-C2-, C2-C3- und C3-C4-Bindungen in **11** aufgrund der Resonanzstabilisierung der konjugierten Doppelbindungen verkürzt sind. Die abschließende Eliminierung von H_2 aus **11** führt zu keiner wesentlichen Reorganisation der verbleibenden $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})^+$ -Struktur; die strukturellen Daten beider Verbindungen sind nahezu gleich. Neben der Insertion von

Ethylen in die Ni-C-Bindung ist auch eine Insertion in die Ni-N-Bindung in Betracht gezogen worden. Obwohl ein cyclisches Reaktionsprodukt $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHNCHCH}_2)^+$ und H_2 thermochemisch zugänglich sein sollten, dürfte dies unterbleiben, da eine solche Reaktion mit einer Barriere von mehr als 100 kJ mol^{-1} (relativ zum Eintrittskanal) verbunden und deshalb unter thermalisierten Bedingungen nicht möglich sein sollte. Für die in Abbildung 4 angegebenen Verbindungen sind ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur Rolle der verschiedenen Spinzustände ist anzumerken, dass diese zwar bei vielen Gasphasenreaktionen kationischer Nickelkomplexe eine Rolle spielen (Zweizustandsreaktivität),^[16,27] gemäß den Rechnungen aber für die hier beschriebenen Systeme ohne Bedeutung sind. Wie Abbildung 3a zeigt, ist die Beteiligung des angeregten Singulettzustands deshalb nicht erforderlich, um das Hauptproduktpaar $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}_2^+/\beta\text{Ni}$ zu bilden, weil die Reaktion problemlos auf der Grundzustandsfläche des Triplets verläuft. Auch für den Fall der Dehydrierung (Abbildung 3b) ist ein solches Szenario nicht essenziell, da alle Intermediate, Übergangszustände und Produktpaare in beiden Zuständen unterhalb des Eintrittskanals liegen. Ferner ist für die Sekundärreaktion [Gleichung (3)] ein Spinwechsel nicht nur nicht nötig, sondern würde im Gegenteil die Bildung des energetisch ungünstigen Singulett-Übergangszustands $\text{TS}_{10/11}$ der H_2 -Bildung bedingen.

Zusammengefasst konnten wir in dieser experimentellen/theoretischen Arbeit zeigen, dass für das Reaktionspaar $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+/\text{C}_2\text{H}_4$ eine effiziente C-N-Bindungsknüpfung unter thermischen Bedingungen erfolgt.^[28] Ferner reagiert das Produkt-Ion ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$)⁺ in einer Sekundärreaktion mit einem zweiten Ethylenmolekül unter Bildung einer C-C-Bindung.

Experimentelles und Methoden

Die Experimente wurden mit einem VG BIO-Q-Massenspektrometer mit QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI) ausgestattet ist und im Detail bereits beschrieben wurde.^[29] Millimolare Lösungen von NiI_2 in Formamid wurden über eine Spritzenpumpe (ca. $4 \mu\text{L min}^{-1}$) in die ESI-Quelle eingeleitet. Durch die Analyse der Vorläufer-Ionen kann gezeigt werden, dass $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ in der Quelle durch stoßinduzierten Zerfall aus dikationischem $\text{Ni}(\text{Formamid})_3^{2+}$ gebildet wird, was bereits für andere Systeme beschrieben wurde.^[12j,30] Das Ausmaß der Fragmentierung der Vorläufer-Ionen wurde.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen r in Å der in Abbildung 4 gezeigten Spezies.^[a]

2S+1	$r(\text{Ni}-\text{N})$		$r(\text{Ni}-\text{C1})$		$r(\text{C1}-\text{C2})$		$r(\text{C2}-\text{C3})$		$r(\text{C3}-\text{C4})$		$r(\text{C4}-\text{N})$	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
8	1.911	1.906	2.085	2.122	1.365	1.360	—	—	1.460	1.387	1.289	1.323
TS_{8/9}	1.955	1.943	1.862	1.979	1.469	1.410	1.824	2.234	1.504	1.441	1.276	1.292
9	1.837	1.964	1.862	1.954	1.504	1.519	1.532	1.536	1.486	1.490	1.278	1.280
TS_{9/10}	2.005	1.972	1.940	2.104	1.427	1.412	1.526	1.519	1.506	1.498	1.276	1.274
10	1.980	2.020	2.029	2.403	1.389	1.346	1.520	1.507	1.489	1.493	1.275	1.276
TS_{10/11}	1.864	1.998	2.217	2.179	1.375	1.381	1.447	1.437	1.459	1.456	1.281	1.287
11	1.860	1.947	1.921	2.100	1.457	1.381	1.352	1.436	1.432	1.409	1.294	1.311
$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})^+$	1.815	1.926	1.859	2.043	1.465	1.396	1.346	1.424	1.435	1.416	1.292	1.309

[a] Die Nummerierung der Atome basiert auf $\text{TS}_{8/9}$, d. h. Ni ist direkt an C1 gebunden; die folgenden Kohlenstoffatome sind in aufsteigender Reihenfolge nummeriert und enden mit dem an Stickstoff gebundenen C4-Atom.

durch Stöße mit Stickstoff in der ESI-Quelle wurde über die Konusspannung kontrolliert; maximale Intensitäten der zu untersuchenden Komplexe wurden bei Konusspannungen zwischen 50 und 80 V erzielt. Die gemessenen Ionenintensitäten wurden mit den zu erwartenden Isotopenmustern überprüft.^[31] Für die Ionen-Molekül-Reaktionen wurde die Stoßenergie im Hexapol (E_{lab}) nominell auf 0 eV gesetzt, was die Untersuchung von quasi-thermischen Reaktionen ermöglicht und bereits in anderen Arbeiten ausführlich dargestellt worden ist.^[32] Für die Fehlgrenze der absoluten Geschwindigkeitskonstante nehmen wir einen Wert von $\pm 50\%$ an, was durch unterschiedliche Empfindlichkeiten der Messröhre bei unterschiedlichen Drücken bedingt ist. (*E*)- und (*Z*)-C₂H₂D₂ wie auch C₂D₄ wurden von CDN Isotopes Inc. bezogen, wobei die Reinheit 99.7 Atom-% D für C₂H₂D₂ und 99.0 Atom-% für C₂D₄ beträgt.

Unter der Maßgabe einer eher qualitativen als quantitativen Beschreibung der Reaktionen wurden die Rechnungen mithilfe des Programmes Gaussian09^[33] unter Verwendung der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP^[34] und von def2-QZVP-Basisätzen durchgeführt.^[35] Obwohl das B3LYP-Funktional sich als wertvoll für die kosteneffiziente Berechnung von vielen molekularen Systemen erwiesen hat, werden die mit B3LYP ermittelten Bindungsenergien häufig deutlich überschätzt oder es treten Probleme bei der korrekten Beschreibung der Zustände von atomaren Übergangsmetallionen auf.^[36] So resultiert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung von Nickel (13.5 kJ mol⁻¹) mit B3LYP ein geringerer Wert im Vergleich mit den experimentellen Daten (40.8 kJ mol⁻¹).^[37] und auch die berechneten Bindungsenergien BDE(Ni⁺-NH₂) = 270 kJ mol⁻¹ und BDE(Ni⁺-C₂H₄) = 200 kJ mol⁻¹ weichen um 37 bzw. 18 kJ mol⁻¹ von den experimentellen Werten ab.^[38] Dagegen stimmen die berechneten und experimentellen Protonenaffinitäten gut für Ni (736 kJ mol⁻¹ bzw. (737 ± 8) kJ mol⁻¹) und mäßig für C₂H₅N (910 kJ mol⁻¹ bzw. (885 ± 8) kJ mol⁻¹) überein.^[24] Die Leistungsfähigkeit anderer Funktionale, z.B. des von Truhlar und Zhao entwickelten MO6-Funktionalen,^[39] ist im Rahmen dieser Arbeit mit der von B3LYP vergleichbar. Alle Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben und wurden um die (unskalierten) Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Intrinsische Reaktionskoordinaten (IRC) wurden berechnet, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[40]

Eingegangen am 27. Juni 2011,
veränderte Fassung am 28. November 2011
Online veröffentlicht am 10. Februar 2012

Stichwörter: Bindungsaktivierung · C-C-Bindungsknüpfung · C-N-Kupplungen · Dichtefunktionalrechnungen · Nickel

- [1] a) *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Band 4 (Hrsg.: D. H. R. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn), Elsevier, Oxford, **1999**; b) A. Ricci, *Modern Amination Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) A. Ricci, *Amino Group Chemistry: From Synthesis to the Life Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349–359; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703; c) R. Taube in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Band 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 507–520; d) J. J. Brunet, D. Neibecker in *Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmacher), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 91–141; e) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892; f) J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88–98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86–95.
- [3] E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296–303.
- [4] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Science* **1970**, *167*, 825–831.
- [5] a) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1–27; b) D. M. Roundhill, *Catal. Today* **1997**, *37*, 155–165; c) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105–4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983–3985; d) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812–2814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708–2710; e) M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448–3479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368–3398; f) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507–516; g) K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367–391; h) J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *4711*–4722; i) J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, *455*, 314–322; j) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192–1207.
- [6] J. F. Hartwig in *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Book, Sausalito, **2010**, S. 700–717.
- [7] a) G. P. Pez, J. E. Galle, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1917–1926; b) M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6359–6368; c) M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3571–3573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3389–3391.
- [8] a) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738–6744; b) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857–10858; c) D. M. Gardner, R. T. Clark, US4.454.321, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 130217r]; d) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1306–1319; e) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228.
- [9] a) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003–2005; b) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241–10254; c) Y. W. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770–3772; d) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686.
- [10] A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9168–9171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984–8987.
- [11] T. Hamann, E. Böhler, P. Swiderek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4715–4718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4643–4645.
- [12] a) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6606–6612; b) D. F. A. Ranatunga, Y. D. Hill, B. S. Freiser, *Organometallics* **1996**, *15*, 1242–1250; c) M. Brönstrup, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2348–2369; d) M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 858–861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 829–832; e) M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625; f) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3676–3677; g) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, *22*, 3809–3819; h) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1132–1139; i) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 124–127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 121–124; j) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5499–5503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5387–5391; k) für einen Überblick siehe: R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 40–49.
- [13] a) H. Schwarz, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 268–278; b) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; c) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115.
- [14] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Für Details über die Bildung von Ni(NH₂)⁺, siehe *Experimentelles und Methoden*.

- [16] Für einen Überblick siehe: M. Schlangen, H. Schwarz, *J. Catal.* **2011**, *284*, 126–137, zit. Lit.
- [17] a) *Metal Ions in Life Science—Nickel and its Surprising Impact in Nature*, Band 2 (Hrsg.: A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel), Wiley, Chichester, **2007**; b) eine komplette Ausgabe von Tetrahedron widmet sich der modernen nickelbasierten Katalyse: T. F. Jamison, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7503–7610.
- [18] Das Produktverhältnis wurde durch Extrapolation auf einen Ethyldruck von $p = 0$ berechnet.
- [19] a) Die absolute Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kann mit der vorhandenen Multipolkonfiguration nicht direkt gemessen werden. Daher wurde diese unter Verwendung des Referenzsystems Pt^+/CH_4 ermittelt: D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936–1940, zit. Lit.; b) die Stoßrate (G. Gioumousis, D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 294–299) wurde mit der Methode nach Langevin berechnet: M. P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, *8*, 245–288.
- [20] a) B. H. Solka, M. E. Russell, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1268–1273; b) K. Levsen, F. W. McLaugherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 139–144; c) F. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 76–82; d) R. D. Bowen, D. H. Williams, G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7509–7515; e) V. Barone, F. Lelj, P. Grande, N. Russo, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1985**, *124*, 319–324; f) J. Henriksen, S. Hammerum, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*–*180*, 301–308.
- [21] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
- [22] Aufgrund der geringen Auflösung ist eine Trennung der isobaren Ionen $\text{Ni}(\text{ND}_2)^+$ und $\text{Ni}(\text{OD})^+$ nicht möglich; folglich wurden keine Markierungsexperimente mit $\text{Ni}(\text{ND}_2)^+$ durchgeführt.
- [23] B. Åkermark, M. Almemark, J. Almlöf, J. E. Bäckvall, B. Roos, Å. Stögard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4617–4624.
- [24] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413–656.
- [25] a) F. Sette, J. Stohr, A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4906–4914; b) X. Q. Lu, W. Y. Guo, T. F. Yang, L. M. Zhao, S. C. Du, L. Wang, H. H. Shan, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5312–5321.
- [26] Die Nummerierung des Kohlenstoffgerüsts ist in Fußnote [a] der Tabellen 1 und 2 beschrieben.
- [27] a) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145; b) Q. Zhang, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9755–9761; c) M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5711–5715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5614–5617.
- [28] Es ist zu bemerken, dass in der thermischen Reaktion von $\text{Fe}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)^+$ mit C_2H_4 keine C-N-Bindungsknüpfung erfolgt; vielmehr insertiert das Olefin in die Fe-C-Bindung: S. Karrass, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1449–1452.
- [29] C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 619–627.
- [30] T. J. Shi, K. W. M. Siu, A. C. Hopkins, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255*, 251–264.
- [31] <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>.
- [32] a) D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5241–5244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087–5090; b) C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2454–2464; c) D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6235–6245; d) P. Gruene, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4546–4552.
- [33] Gaussian09 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [34] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [35] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [36] a) Y. Zhao, N. Gonzalez-Garcia, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012–2018; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [37] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [38] a) D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3084–3090; b) M. R. Sievers, L. M. Jarvis, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1891–1899.
- [39] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [40] a) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161–4163; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527; d) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491–498.