

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) C25–C29
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21738PC

Preliminary communication

Synthese und Reaktivität von $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ *

Wolfgang Schröder, Werner Bonrath und Klaus R. Pörschke *

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)
 (Eingegangen den 28. Januar 1991)

Abstract

Upon warming the reaction mixture of $\text{Ni}(\text{cdt})$, C_2F_4 , and $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ in THF from -78°C to room temperature the red-violet complex $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (1) is obtained. 1 reacts with ethene already at -78°C by coupling of the olefinic ligands with the nickel atom to form the blue nickelatetrafluoro-cyclopentane compound $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4)$ (2).

Kürzlich haben wir über die Synthese, Struktur und Reaktivität von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ ** (gelbe Nadeln) [1] als einem der wenigen Nickel(0)-Komplexe mit komplexgebundenem C_2F_4 berichtet. In diesem koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplex weist der Amin-Ligand nur Donor-Eigenschaften auf. Die Verbindung ist bemerkenswert reaktionsträge. So konnte keine Umsetzung mit Alkenen wie Ethen, Butadien usw., auch nicht mit weiterem C_2F_4 oder mit substituierten Alkinen (z.B. Diphenylacetylen) herbeigeführt werden. $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ reagiert allerdings mit *Ethin* bei 20°C langsam (7 d) bzw. schneller unter Druck (20 bar, 2 h) zu dem Nickela-tetrafluor-cyclopenten-Komplex $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_4)$. Mit bipy, das gleichfalls als starker Donor anzusehen ist, ist der tmeda-Ligand in THF-Lösung unter Bildung des dunkelroten Niederschlags von schwerlöslichem $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ verdrängbar. Eine entsprechende Verdrängungsreaktion mit dem 1,4-diarylsubstituierten 1,4-Diazabutadien $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ erfolgt dagegen nicht. Wie erwähnt [1] haben wir den Komplex $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ jedoch auf anderem Wege hergestellt und seine Reaktivität untersucht.

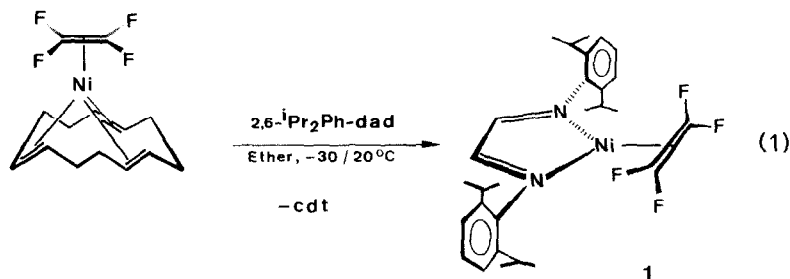
Synthese und Charakterisierung von $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (1)

$\text{Ni}(\text{cdt})$ [2] reagiert mit C_2F_4 in Ether bei $-78/-60^\circ\text{C}$ zur gelbbraunen Suspension von $(\text{cdt})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ [3,4]. Versetzt man diese Suspension mit der äquimolaren Menge $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ [5] und erwärmt, so färbt sich die Reaktionsmischung ab

* Herrn Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag (17. Mai) gewidmet.

** Abkürzungen: bipy = 2,2'-Bipyridyl; cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; cot = Cyclooctatetraen; $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ = $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CHCH}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2$; tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

– 30 °C violett, und bei 20 °C scheidet sich feinkristallines, rotviolett (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂F₄) (**1**) zu 35% ab. Durch Zugabe von Pentan läßt sich weiteres Produkt mit ca. 85% Gesamtausbeute ausfällen. Versetzt man Ni(cdt) bei – 30 °C zunächst mit 2,6-ⁱPr₂Ph-dad und anschließend mit C₂F₄, so wird Ni(2,6-ⁱPr₂Ph-dad)₂ [**6**] als Nebenprodukt gebildet.



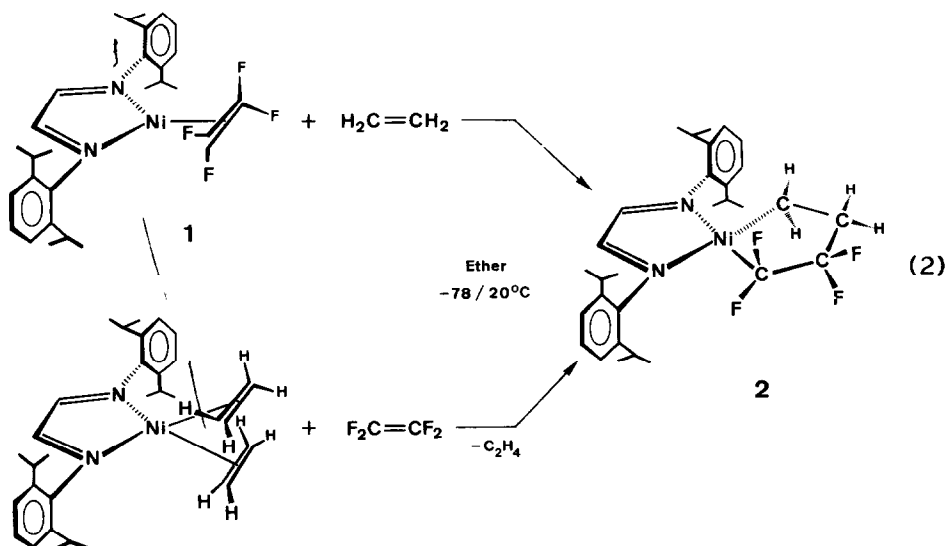
Der Komplex **1** zersetzt sich erst bei 255 °C und ist damit unerwartet beständig. In Ether und THF löst sich **1** mit rotvioletter und in Aceton, Toluol und Pentan mit blauvioletter Farbe. Die NMR-Spektren sind mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickelatoms durch die beiden 2,6-ⁱPr₂Ph-dad-Stickstoffatome und den C₂F₄-Liganden vereinbar. Für an Nickel(0) koordinierte 2,6-ⁱPr₂Ph-dad-Liganden kann man charakteristische Signallagen der Methin-Protonen CH=N feststellen. Während Komplexe mit nicht-aktivierten Alkenen (z.B. Ethen, 1,5-Hexadien) hierfür eine chemische Verschiebung von $\delta(\text{H})$ 8.1–7.9 zeigen [7], ist in Verbindungen mit stärkeren Akzeptoren dieses Signal zu tieferem Feld verschoben {(2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(η^2 , η^2 -cot): $\delta(\text{H})$ 8.19 [7]; (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(CO)₂: $\delta(\text{H})$ 8.21 [8]}. **1** setzt mit einer CH=N-Resonanz von $\delta(\text{H})$ 8.44 diese Reihe fort, entsprechend einer hohen Akzeptorstärke des C₂F₄-Liganden {die für Ni(2,6-ⁱPr₂Ph-dad)₂ mit $\delta(\text{H})$ 9.09 [6] beobachtete Entschirmung der CH=N-Protonen führen wir auf einen Anisotropieeffekt zurück}. Ähnlich sind die ¹³C-chemischen Verschiebungen der CH=N-Gruppen dieser Komplexe abgestuft {Ni(2,6-ⁱPr₂Ph-dad)₂: $\delta(\text{C})$ 139.7 [6]; (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(Alken)₂: $\delta(\text{C})$ ca. 144 [7]; (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(CO)₂: $\delta(\text{C})$ 155.6 [8]; **1**: $\delta(\text{C})$ 165.7}. Die Isopropyl-Substituenten des 2,6-ⁱPr₂Ph-dad-Liganden von **1** liefern in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zwei Signale diastereotoper Methylgruppen. Demnach unterliegen die Arylreste keiner raschen Rotation um ihre Bindungen zu den Stickstoffatomen. Die ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Signale des C₂F₄-Liganden von **1** [$\delta(\text{C})$ 108.4; $\delta(\text{F})$ –133.9; ¹J(CF) = 364 Hz] stimmen mit denen von (tmeda)Ni(C₂F₄) [**1**] überein. Im IR-Spektrum (KBr) von **1** lassen sich Banden bei 1070, 1045, 1025 cm^{–1} C–F-Streckschwingungen des C₂F₄-Liganden zuordnen (C₂F₄, Gasphase: 1340 (Ra), 1337, 1186 cm^{–1} [9]).

1 zeigt wie (tmeda)Ni(C₂F₄) mit weiterem C₂F₄ bei 20 °C (28 d) keine Reaktion, wohl aber mit Ethen (s.u.). Bei der Umsetzung von **1** mit Ethin bei – 30 °C wird zwar eine blaue Reaktionslösung erhalten, aus der jedoch noch kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

Reaktion von (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂F₄) (**1**) mit Ethen zu (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂H₄C₂F₄) (**2**)

Eine rotviolette Lösung von (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂F₄) (**1**) in Ether färbt sich bei Zuführung von Ethen bei – 78 °C sofort blau. Nach Zugabe von Pentan fällt ein

blauer, feinkristalliner Niederschlag von $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4)$ (**2**) mit ca. 40% Ausbeute aus **2** ist ebenfalls durch Umsetzung von $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [7] mit C_2F_4 zu erhalten. In Reaktion 2 sind Ethen und Tetrafluorethen mit Nickel(0) zu einem Nickela-tetrafluor-cyclopentan-Bindungselement verknüpft worden.



$(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4)$ (**2**) schmilzt bei 75°C ohne Zersetzung. Der Komplex ist in Pentan wenig, besser in Ether und gut in THF löslich. Im Massenspektrum (130°C) läßt sich das Molekül-Ion M^+ 562 detektieren, das unter Abspaltung von $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ zerfällt. Eine präparative reduktive Eliminierung von 1,1,2,2-Tetrafluorcyclobutan aus **2**, z.B. durch dessen Umsetzung mit unverdünntem $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ bis 110°C , ließ sich nicht herbeiführen. **2** reagiert bei 20°C mit 1 bar CO nicht, mit 90 bar CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und freigesetztem $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ (die $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ -Gruppe wurde gaschromatographisch nicht gefunden).

Die 400 MHz ^1H - und 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektren ($\text{THF-}d_8$, 27 bzw. 38°C) von **2** belegen eine quadratisch-planare Komplexgeometrie des Nickels mit einem über die Stickstoffatome chelatisierend gebundenen $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ -Liganden und einer $\eta^1(1), \eta^1(4)\text{-C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ -Kette. Durch letztere sind die beiden "Hälften" des $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ -Liganden inäquivalent, so daß dieser zwei Signalsätze liefert. Zudem sind die Methylgruppen der Isopropyl-Substituenten diastereotop (vier Methyl-Signale); demnach findet (wie für **1**) keine schnelle Rotation der Phenylgruppen um die N-C-Bindungen statt. Die $\eta^1(1), \eta^1(4)\text{-C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ -Kette liefert für die CH_2 -Gruppen Signale bei $\delta(\text{H})$ 1.57 (NiCH_2) und 0.95 (CH_2CF_2) bzw. $\delta(\text{C})$ 31.9 (CH_2CF_2) und 13.6 (NiCH_2). Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2** zeigt zwei Signale bei $\delta(\text{F})$ -109.7 und -120.1 (ohne Kopplungsauflösung). Im IR-Spektrum (KBr) werden signifikante Schwingungen bei 1135, 1060, 1040, 995, 960, 895 cm^{-1} gefunden, wobei die intensiven Banden bei 1135 und 895 cm^{-1} für das Nickela-Fünfring-System charakteristisch zu sein scheinen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. 2,6-ⁱPr₂Ph-dad [5], Ni(cdt) [2] und (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂H₄)₂ [7] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Wir danken der Fa. Hoechst AG, Werk Gendorf, für Tetrafluorethen.

{1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien}(tetrafluorethen)nickel(0) (1)

Eine rote Suspension von 466 mg (2.0 mmol) Ni(cdt) in 20 ml Ether wird bei $-78/-60^{\circ}\text{C}$ unter Rühren mit 50 ml (2 mmol) C₂F₄ zu einer gelbbraunen Suspension von (cdt)Ni(C₂F₄) umgesetzt. Nach Zugabe von 753 mg (2.0 mmol) 2,6-ⁱPr₂Ph-dad als Lösung in wenig Ether wird auf 20°C erwärmt, wobei sich (bei -30°C) die Reaktionslösung violett färbt. Es fällt ein dunkel-rotvioletter Niederschlag aus, den man nach Zusatz von reichlich Pentan abfiltriert und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 910 mg (85%).

1 ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, wobei die Lösungen in Pentan, Aceton blauviolett und in Et₂O, THF rotviolett gefärbt sind. UV-Vis, THF: ca. 360 Schulter, 526, 766 nm; Toluol: ca. 360 Schulter, 526 mit Schulter bis 630, 766 nm. Zers. 255°C . Anal. Gef.: C, 62.68; H, 6.85; F, 14.39; N, 5.11; Ni, 10.85. C₂₈H₃₆F₄N₂Ni (535.3) ber.: C, 62.82; H, 6.78; F, 14.20; N, 5.23; Ni, 10.97%. MS: Die Substanz verdampft nicht unzersetzt. Ausgewählte IR-Banden (KBr): 1070, 1045, 1025 cm⁻¹ (C₂F₄-Ligand). 200 MHz ¹H-NMR (THF-*d*₈, 27°C): δ(H) 8.44 (2H, CH=N); 7.27 ("s", 6H, Phenyl); 3.54 (sept., 4H, CHMe₂); 1.42, 1.22 (jeweils d, 12H, CH₃). 50.0 MHz ¹³C-NMR (THF-*d*₈, 27°C): δ(C) 165.7 (2C, CH=N); 147.7 (s, 2C, =NC_{ipso}); 139.7 (s, 4C, C_{ortho}); 127.9 (d, 2C, C_{para}); 124.0 (d, 4C, C_{meta}); 29.7 (d, 4C, CHMe₂); 24.1, 23.0 (jeweils 4C, CH₃, dad); 108.4 ('t', 2C, ¹J(CF) = 364 Hz, C₂F₄). 188.3 MHz ¹⁹F-NMR (THF-*d*₈, 27°C): δ(F) -133.9.

{1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien}nickel-2,2,3,3-tetrafluorocyclopentan (2)

(a) Aus (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂F₄) (1). Eine Lösung von 535 mg (1.0 mmol) (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂F₄) (1) in 30 ml Ether wird bei -78°C mit Ethen gesättigt, wobei die Farbe des Reaktionsansatzes sofort von violett nach blau umschlägt. Nach Erwärmen auf 20°C und Versetzen mit 50 ml Pentan bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag, den man abfiltriert, mit Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 225 mg (40%).

(b) Aus (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂H₄)₂. Einer aus 233 mg (1.0 mmol) Ni(cdt), Ethen und 376 mg (1.0 mmol) 2,6-ⁱPr₂Ph-dad hergestellten Lösung von (2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni(C₂H₄)₂ in 35 ml Ether werden bei -30°C 30 ml (1.2 mmol) C₂F₄ zugeführt. Es bildet sich sofort eine blauviolette Lösung, aus der sich ein dunkelblauer Niederschlag abscheidet. Nach Erwärmen des Reaktionsansatzes auf 20°C und Zugabe von 50 ml Pentan wird der Niederschlag wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 230 mg (40%).

2 löst sich in Pentan wenig, in Ether besser und gut in THF. Smp. 75°C . Anal. Gef.: C, 63.15; H, 7.37; F, 13.65; N, 4.86; Ni, 10.31. C₃₀H₄₀F₄N₂Ni (563.4) ber.: C, 63.96; H, 7.16; F, 13.49; N, 4.97; Ni, 10.42%. UV-Vis, THF: 355, 628 nm (Hauptbande). MS (70 eV, 130°C): *m/z* (%) = 562 (*M*⁺, 1), 434 [(2,6-ⁱPr₂Ph-dad)Ni]⁺, 100). Ausgewählte IR-Banden (KBr): 1135, 1060, 1040, 995, 960, 895 cm⁻¹ [Ni(C₂H₄C₂F₄)]. 400 MHz ¹H-NMR (THF-*d*₈, 27°C): δ(H) 8.66, 8.63

(jeweils s, 1H, CH=N); 7.30, 7.21 (jeweils s, 3H, Phenyl); 3.38, 3.29 (jeweils sept., 2H, CHMe₂); 1.39, 1.39, 1.12, 1.09 (jeweils d, 6H, CH₃, dad); 1.57 (t, 2H, ³J(HH) = 7.8 Hz, ⁴J(FH) = 1.2 Hz, NiCH₂); 0.95 (m, 2H, ³J(FH) = 14.2 Hz, ⁴J(FH) = 1.6 Hz, CH₂CF₂). 75.5 MHz ¹³C-NMR (THF-*d*₈, 38°C): δ(C) 163.8, 162.2 (jeweils 1C, CH=N); 149.0, 146.4 (jeweils s, 1C, C_{ipso}); 140.9, 140.7 (jeweils s, 2C, C_{ortho}); 128.2, 127.6 (jeweils d, 1C, C_{para}); 124.1, 123.7 (jeweils d, 2C, C_{meta}); 29.6, 29.5 (jeweils d, 2C, CHMe₂); 25.1, 24.9, 23.0, 22.7 (jeweils q, 2C, CH₃, dad); 134.6 (tt, ¹J(CF) = 316 Hz, ²J(CF) = 30 Hz, 1C); 130.1 (tt, ¹J(CF) = 258 Hz, ²J(CF) = 23 Hz, 1C, NiCF₂ und CF₂CH₂); 31.9 (dt, ²J(CF) = 21.2 Hz, ¹J(CH) = 129 Hz, 1C, CH₂CF₂); 13.6 (tt, ³J(CF) = 7.5 Hz, ¹J(CH) = 132 Hz, 1C, NiCH₂). 188.3 MHz ¹⁹F-NMR (THF-*d*₈, 27°C): δ(F) -109.7, -120.1.

Literatur

- 1 W. Kaschube, W. Schröder, K.R. Pörschke, K. Angermund und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 389 (1990) 399.
- 2 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 3 A. Greco, M. Green, S.K. Shakshooki und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 1374; P.K. Maples, M. Green und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 388.
- 4 K.R. Pörschke und W. Schröder, unveröffentlicht; W. Schröder, Dissertation, Universität Bochum, 1989.
- 5 H. tom Dieck, M. Svoboda und T. Greiser, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 823; M. Svoboda, Dissertation, Universität Frankfurt, 1978.
- 6 W. Bonrath, K.R. Pörschke, R. Mynott und C. Krüger, Z. Naturforsch. B, 45 (1990) 1647.
- 7 W. Bonrath, K.R. Pörschke und S. Michaelis, Angew. Chem., 102 (1990) 295; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 298.
- 8 K.R. Pörschke, W. Bonrath und R. Mynott, Inorg. Chem., 29 (1990) 5008.
- 9 D.E. Mann, L. Fano, J.H. Meal und T. Schimanouchi, J. Chem. Phys., 27 (1957) 51; und zitierte Literatur.