

tmeda-Nickel-Komplexe

III *. (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin)- (dimethyl)nickel(II) **

Wilfried Kaschube ***, Klaus R. Pörschke * und Günther Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. April 1988)

Abstract

(tmeda)Ni(acac)₂ reacts with the main group metal compounds (tmeda)Mg(CH₃)₂, (tmeda){Al(CH₃)₃}₂, and (C₂H₅O)Al(CH₃)₂ at 0 °C to give (tmeda)Ni(CH₃)₂ (**1**), which can be isolated as fine yellow crystals in 50–80% yield. Complex **1**, which is the simplest dialkyl nickel(II) compound with a “hard” donor ligand, is surprisingly stable and decomposes only at 79 °C. **1** is converted by bipy to (bipy)Ni(CH₃)₂ and by Me₂PC₂H₄PMe₂ to (Me₂PC₂H₄PMe₂)Ni(CH₃)₂. Upon reaction of **1** with strong π-acceptor molecules (acrylic acid methylester, methyl vinyl ketone, acrylonitrile, tetracyanoethene, tetrafluoroethene, maleic anhydride) reductive elimination of the methyl groups takes place to give the complexes (tmeda)Ni(π-ligand)_n (n = 1, 2) and ethane.

Zusammenfassung

(tmeda)Ni(acac)₂ reagiert mit den Hauptgruppenmetall-Verbindungen (tmeda)Mg(CH₃)₂, (tmeda){Al(CH₃)₃}₂ und (C₂H₅O)Al(CH₃)₂ bei 0 °C zu (tmeda)Ni(CH₃)₂ (**1**), das als feine gelbe Kristalle in 50–80%-iger Ausbeute isoliert wird. Als einfachster Dialkylnickel(II)-Komplex mit einem “harten” Donorliganden ist **1** mit einer Zersetzungstemperatur von 79 °C überraschend stabil. **1** wird von bipy und Me₂PC₂H₄PMe₂ in (bipy)Ni(CH₃)₂ bzw. (Me₂PC₂H₄PMe₂)Ni(CH₃)₂ überführt. Mit starken π-Akzeptoren (Acrylsäuremethylester Methylvinylketon, Acrylnitril, Tetracyanethen, Tetrafluorethen, Maleinsäureanhydrid) entstehen aus **1** unter reduktiver Eliminierung der Methylgruppen (tmeda)Ni(π-Ligand)_n-Komplexe (n = 1, 2) und Ethan.

* II. Mitteilung siehe Lit. [1].

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

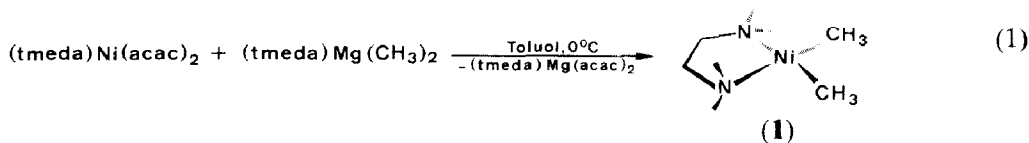
*** Teil der Dissertation von W. Kaschube, Universität Bochum 1987.

Bekanntlich werden Nickel(II)-Verbindungen durch Hauptgruppenmetallorganyle leicht zu Nickel(0) reduziert, das mit π -Akzeptoren zu Komplexverbindungen abgefangen werden kann [2]. Die intermediär auftretenden Nickeldiorganyle [3] lassen sich vor allem mit Phosphanen, Phosphiten, 2,2'-Bipyridin und 1,4-Diazadienen $RN=CHCH=NR$ mit in 2,6-Position disubstituierten aromatischen Resten R stabilisieren. Beispiele für isolierte Komplexe sind $(Et_3P)_2Ni(C_6H_5)_2$ [4], $\{(C_6H_5-o-C_6H_4O)_3P\}_2Ni(CH_3)_2$ [5], $(bipy)Ni(CH_3)_2$ (Zers. $160^\circ C$) [5,6] *, $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$ [5,7], $(Me_3P)_nNi(CH_3)_2$ ($n = 2, 3$; Zers. $70^\circ C$ für $n = 2$) [8] und $(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3N=CHCH=NC_6H_3\text{-}2,6\text{-}^iPr_2)Ni(CH_3)_2$ (Zers. oberhalb $20^\circ C$) [9].

Mit tmeda, das als reiner n-Donor nach Pearson [10] den "harten Basen" zugerechnet wird, sind kürzlich $(tmeda)Ni(CH_2SiMe_3)_2$ [11] sowie tmedastabilisierte Nickelacyclopentan- [12a] und Nickelacyclobutabenzol-Komplexe [12b] hergestellt worden. Einfache Verbindungen des Typs $(tmeda)NiR_2$ sind im Unterschied zum Platin-Derivat $(tmeda)Pt(CH_3)_2$ (Zers. $143^\circ C$) [13] bislang nicht bekannt. Wir berichten hier über $(tmeda)Ni(CH_3)_2$ (**1**), den Grundkörper der tmeda-Diorganylnickel(II)-Komplexe.

Synthese und Charakterisierung von $(tmeda)Ni(CH_3)_2$ (**1**)

Das trimere Nickel(II)acetylacetonat [14] wird durch tmeda in das monomere $(tmeda)Ni(acac)_2$ überführt, dessen hellblaue Kristalle sich in unpolaren Kohlenwasserstoffen gut lösen [15]. $(tmeda)Ni(acac)_2$ reagiert mit $(tmeda)Mg(CH_3)_2$ [16], $(tmeda)\{Al(CH_3)_3\}_2$ [17] oder $(C_2H_5O)Al(CH_3)_2$ in Ether oder Toluol bei $0^\circ C$ langsam (4 h) zu einer gelbroten (Ether) bzw. dunkelroten Lösung, aus der sich unterhalb $-30^\circ C$ feine gelbe, verwachsene Kristalle von $(tmeda)Ni(CH_3)_2$ (**1**) mit bis zu 85% Ausbeute abscheiden. Eine Synthese von **1** mit Methylmagnesiumbromid oder Methyllithium gelang nicht. Auch konnte keine Zwischenstufe $[(tmeda)Ni(acac)CH_3]$ gefasst werden; ebenso tritt zwischen $(tmeda)Ni(acac)_2$ und **1** keine Komproportionierung ein.



1 ist diamagnetisch und höchst wahrscheinlich quadratisch-planar aufgebaut mit *cis*-Konfiguration der Methylgruppen. Der Komplex ist bis $79^\circ C$ beständig und nimmt hinsichtlich der thermischen Stabilität im Vergleich zu den bekannten PMe_3 - und *bipy*-Derivaten eine Mittelstellung ein. **1** ist im Hochvakuum nicht sublimierbar. Die Substanz ist nur wenig luftempfindlich, wird aber von Alkoholen unter Methan-Bildung (75%) protolysiert.

* *acac* = Acetylacetonat (2,4-Pentandionat), *bipy* = 2,2'-Bipyridin, *cdt* = *trans,trans,trans*-Cyclododeca-1,5,9-trien, *cod* = Cycloocta-1,5-dien, *cot* = Cyclooctatetraen, *tmeda* = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

1 ist in THF auch noch bei -78°C gut löslich; bei 20°C löst es sich in Toluol und Ether mässig gut, nicht dagegen in Pentan. Der tmeda-Ligand ist fest gebunden und wird in thf-Lösung nicht vom Lösungsmittel verdrängt. Im 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (thf- d_8) von **1** bei -80°C beobachtet man für die NCH_2 - ($\delta(\text{H})$ 2.73, 1.92) und die NCH_3 -Protonen ($\delta(\text{H})$ 2.35, 2.19) jeweils Signalaare, vereinbar mit einem gefalteten tmeda-Ni-Fünfring. Die bei höherer Temperatur eintretende Koaleszenz der Signale deutet auf einen raschen Konformationswechsel hin. Im 75.5 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum treten bei 38°C jeweils eine Resonanz für die NCH_2 -Gruppen ($\delta(\text{C})$ 59.5) und die NCH_3 -Gruppen ($\delta(\text{C})$ 47.4, Koaleszenzsignal) auf; der Konformationswechsel wurde hier nicht ausgefroren. Die Ni- CH_3 -Gruppen von **1** liefern Signale bei $\delta(\text{H}) -1.32$ und $\delta(\text{C}) -13.6$ mit $J(\text{CH})$ 120 Hz.

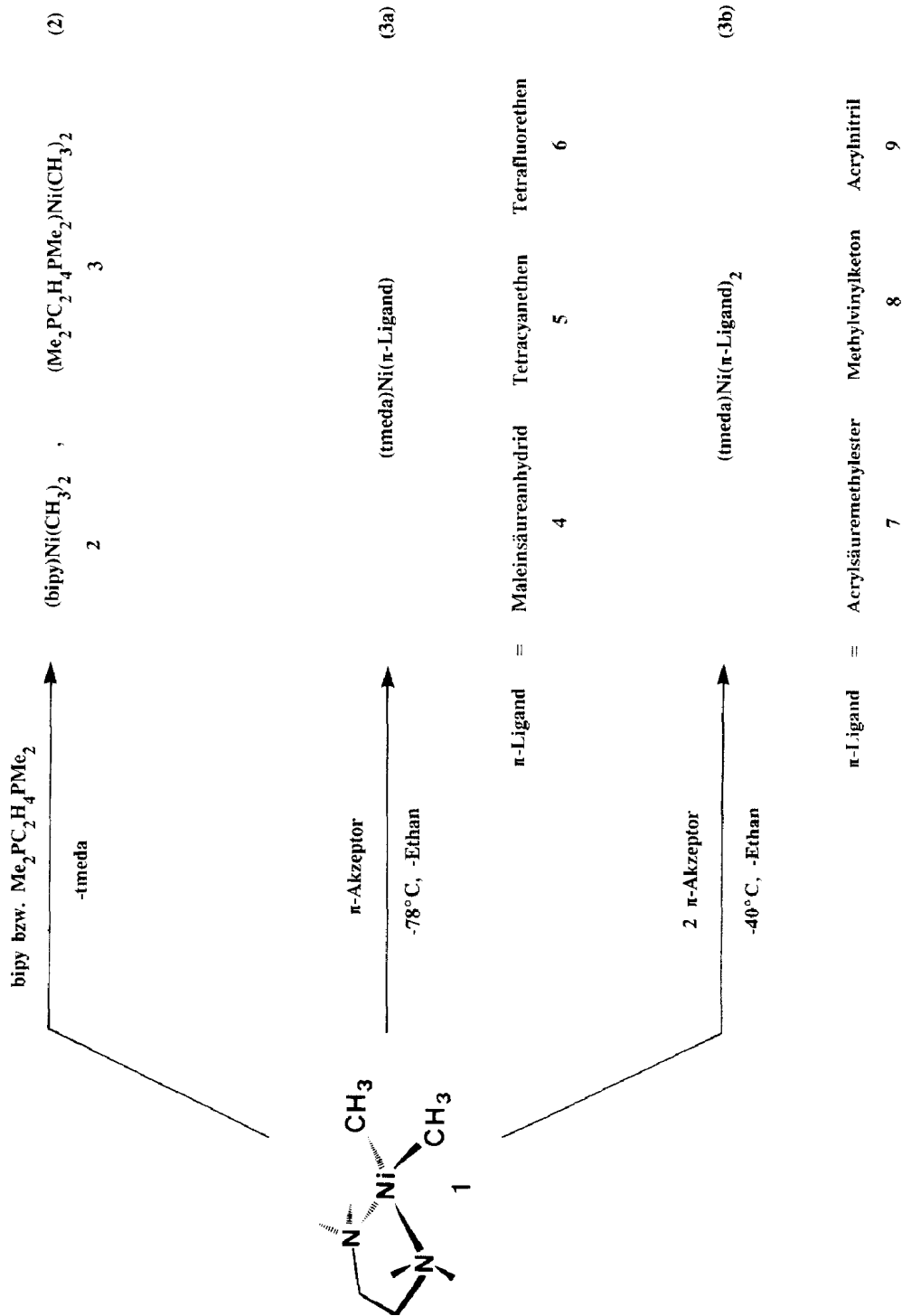
Der tmeda-Ligand in **1** lässt sich mit bipy und $\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ ohne Zerfall der $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2]$ -Einheit verdrängen. So färbt sich die gelbe etherische Lösung von **1** bei Zugabe von bipy bei -30°C sofort grün und es entsteht das grüne, feinkristalline $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (**2**) [5,6] (NMR (thf- d_8): $\delta(\text{H}) -0.03$, $\delta(\text{C}) -5.7$, $J(\text{CH})$ 123 Hz, NiCH_3). Entsprechend erhält man aus **1** und $\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ gelbe Kristalle von $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (**3**) (Zers. 107°C ; NMR (thf- d_8): $\delta(\text{H}) -0.31$, $\delta(\text{C})$ 0.4, $J(\text{CH})$ 123 Hz, NiCH_3). Während $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ein Addukt $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ bildet [3,18], wird **1** von $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ in toluolischer Lösung bei 20°C nicht verändert.

Eine glatte reduktive Eliminierung der Methylgruppen in **1** mit Freisetzung von Ethan lässt sich mit starken π -Akzeptoren herbeiführen (s.u.), wie dies auch für $(\text{bipy})\text{NiR}_2$ -Komplexe beobachtet wird [6]. Ethan entwickelt sich auch als Hauptkomponente bei der Thermolyse (180°C) von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (0.79 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$, 0.32 CH_4/Ni ; zur Thermolyse von $(\text{bipy})\text{NiR}_2$ -Komplexen mit höheren Alkylresten siehe [6]). Bei der unter mildereren Bedingungen eintretenden Thermolyse von **1** bei 85°C entsteht dagegen kaum Ethan (0.13 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$) sondern überwiegend Methan (1.04 CH_4/Ni), d.h. die Zersetzung tritt hier bevorzugt unter Abstraktion von H-Atomen ein. $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ nimmt bei der Thermolyse (110°C) eine Mittelstellung ein (0.39 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$, 0.56 CH_4/Ni), wobei allerdings auch Ethen gebildet wird (0.25 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$).

1 reagiert bei 20°C in thf mit vier Molekülen CO quantitativ zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Ethan. Setzt man **1** mit CO bei -78°C um, so werden ca. fünf Äquivalente CO aufgenommen, und in der Reaktionslösung lässt sich bis zu 25% d. Th. Butandion, aber kein Aceton nachweisen. Vermutlich wird bei der tiefen Temperatur zunächst der Diacetylnickel-Komplex $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{COCH}_3)_2]$ gebildet, der mit weiterem CO unter reduktiver Eliminierung von Butandion zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagiert. Monoacetyl-Komplexe des Nickels sind bekannt [19]; aus $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ entsteht mit CO unterhalb -45°C in langsamer Reaktion quantitativ Butandion, wobei intermediär $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$ gebildet wird, das schliesslich in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ übergeht; bei höherer Temperatur findet man auch Aceton [20].

1 liefert weder mit starken Donoren wie Lithiumalkylen oder Trimethylphosphan noch mit Liganden mit ausgeprägten Akzeptoreigenschaften wie Triphenylphosphan. Triphenylphosphit oder t-Butylisocyanid isolierbare Addukte. Diese Akzeptorliganden verdrängen wie CO aus **1** sowohl die CH_3 -Gruppen als auch tmeda unter Ausbildung von Tetrakis(ligand)nickel(0)-Komplexen.

1 reagiert weder mit Ethen in etherischer Lösung bis 20°C noch mit den Cycloolefinen cdt, cod und cot in Toluol bis 50°C . In unverdünntem cod oder cot



liefert **1** bei 20 °C $\text{Ni}(\text{cod})_2$ bzw. $\{\text{Ni}(\text{cot})\}_2$ [2], wobei die berechnete Menge Ethan frei wird. In cdt gelöst wandelt sich **1** bei 50 °C nur teilweise in $\text{Ni}(\text{cdt})$ [2] um. Mit Ethin tritt in etherischer Lösung ab -40 °C langsam Zersetzung ein. Dabei wird Nickel abgeschieden und Ethan freigesetzt (64%) sowie Ethin teils polymerisiert, teils zu Benzol cyclotrimerisiert.

1 bildet mit starken π -Akzeptoren bereits bei -78 °C unter reduktiver Eliminierung der Methylgruppen Verbindungen des Typs $(\text{tmeda})\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})$. So erhält man mit Maleinsäureanhydrid in thf einen roten Niederschlag von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)$ (**4**) [21], und mit Tetracyanethen entsteht in etherischer Lösung schwerlösliches $(\text{tmeda})\text{Ni}\{(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}$ (**5**), dessen bipy-Derivat [6] bekannt ist. Mit Tetrafluorethen bilden sich aus **1** in etherischer Lösung gelbe Nadeln von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**6**) [22].

Mit schwächeren π -Akzeptoren entstehen bei -40 °C, gleichfalls unter Ethan-Freisetzung, Komplexe vom Typ $(\text{tmeda})\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})_2$ wie z.B. mit Acrylsäuremethylester oder Methylvinylketon die Verbindungen $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}-\text{H}_3)_2$ (**7**) und $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3)_2$ (**8**) in Form orangeroter bzw. roter Kristalle. Mit Acrylnitril erhält man einen gelben Niederschlag von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN})_2$ (**9**). Über die Synthesen von **6-9** auf verschiedenen Wegen sowie die Kristallstrukturen von **6** und **7** berichten wir gesondert [21,23].

Arbeitsvorschriften

Zum Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Handelsübliches $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet. Lösungsmittel und tmeda wurden über $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ getrocknet und vor Gebrauch frisch abkondensiert $(\text{tmeda})\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ [16] und $(\text{tmeda})\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ [17] wurden nach Literaturangaben hergestellt. 400 MHz- ^1H -NMR: Bruker WM 400; 200 MHz- ^1H -NMR: Bruker AM 200; 75.5 MHz- ^{13}C -NMR: Bruker WM 300. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt. Weitere Ausgangsverbindungen:

$(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2$

25.69 g (100 mmol) Nickel(II)acetylacetonat suspendiert in 200 ml Pentan werden mit 30 ml tmeda ca. 1 h gerührt. Nach Abtrennung unlöslicher Verunreinigungen durch Filtration liegt eine blaugrüne Lösung vor, aus der beim Abkühlen bis auf -78 °C dunkelblaue Quader kristallisieren, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 29.8 g (80%).

Gef.: C, 51.40; H, 7.95; N, 7.89; Ni, 16.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ (373.1) ber.: C, 51.50; H, 8.10; N, 7.51; Ni, 15.73%. IR-Daten und Magnetisches Moment siehe Lit. [15].

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Al}(\text{CH}_3)_2$

7.20 g (50 mmol) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ werden bei -78 °C mit 30 ml kaltem Ether überschichtet. Durch vorsichtiges Erwärmen auf 20 °C wird eine Lösung von $(\text{Et}_2\text{O})\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ erhalten. Hierzu tropft man bei 0 °C langsam eine Lösung von 7.60 g (100 mmol) Ethanol in 20 ml Ether. Nach dem Abdestillieren des Ethers verbleibt ein farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann.

(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(dimethyl)nickel(II) (I)

(a) Aus (tmeda)Mg(CH₃)₂. 3.73 g (10.0 mmol) (tmeda)Ni(acac)₂ und 1.71 g (10.0 mmol) (tmeda)Mg(CH₃)₂ werden bei -30 °C in 100 ml Toluol gelöst. Die zunächst blaue Lösung färbt sich bei -10 °C innerhalb von 4 h dunkelrot. Schwerlösliche Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt. Bei -78 °C scheiden sich feine gelbe, verwachsene Kristalle ab, die man nach Vervollständigung der Kristallisation bei -78 °C mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute 1.70 g (83%).

(b) Aus (tmeda){Al(CH₃)₃}₂ oder (C₂H₅O)Al(CH₃)₂. Reaktionsdurchführung wie für (a) jedoch mit 1.30 g (5.0 mmol) (tmeda){Al(CH₃)₃}₂ bzw. 2.04 g (20.0 mmol) (C₂H₅O)Al(CH₃)₂ in 40 ml Ether. Ausbeute jeweils 940 mg (46%).

Gef.: C, 46.75; H, 10.72; N, 13.66; Ni, 28.83. C₈H₂₂N₂Ni (205.0) ber.: C, 46.88; H, 10.82; N, 13.67; Ni, 28.64%. Zers. 79 °C. In Ether bei 20 °C mässig gut löslich, wenig dagegen unterhalb -30 °C; in thf auch bei -78 °C noch mässig gute Löslichkeit. ¹H-NMR (thf-d₈, -80 °C): δ(H) 2.73, 1.92 (NCH₂), 2.35, 2.19 (NCH₃), -1.40 (NiCH₃); (28 °C): δ(H) 2.30 (16H, NCH₂, NCH₃), -1.36 (6H, NiCH₃). ¹³C-NMR (thf-d₈): δ(C) 59.5 (t, J(CH) 137 Hz, NCH₂), 47.4 (q, J(CH) 136 Hz, NCH₃), -13.6 (q, J(CH) 120 Hz, NiCH₃).

Protolyse von I mit Ethanol

Durch Versetzen von 215 mg (0.83 mmol) **1** mit 10 ml Ethanol bei 20 °C wurden 30 ml (1.2 mmol) Methan freigesetzt (73%).

Umsetzung von I mit Cyclooctatetraen

Durch Umsetzung von 460 mg (2.24 mmol) **1** mit 5 ml cot entstanden 26.5 ml (1.08 mmol) Ethan (96%).

Thermolyse von I

188 mg (0.92 mmol) **1** setzten bei Erwärmung auf 85 °C 3 ml Ethan (0.13 C₂H₆/Ni) und 23.4 ml Methan (1.04 CH₄/Ni) frei.

(2,2'-Bipyridin)(dimethyl)nickel(II) (2) [5,6] aus I

Zu einer Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) **1** in 15 ml Ether bei -30 °C werden 800 mg (5.1 mmol) bipy in 10 ml Ether gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort grün und es fällt ein Niederschlag aus. Man rührt über Nacht bei 20 °C, kühlt dann zur vollständigen Abscheidung auf -78 °C. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 930 mg (76%).

C₁₂H₁₄N₂Ni (245.0) ¹H-NMR (thf-d₈): δ(H) 9.05 (d, 2H), 8.00 (m, 4H), 7.48 (m, 2H, bipy); -0.03 (6H, NiCH₃). ¹³C-NMR (thf-d₈): δ(C) 155.5, 148.1, 135.8, 126.8, 121.7 (bipy), -5.7 (J(CH) 123 Hz, NiCH₃).

Thermolyse von 2

Aus 768.4 mg (3.14 mmol) (bipy)Ni(CH₃)₂ entwickelten sich bei 180 °C 60.5 ml Ethan (0.79 C₂H₆/Ni) und 24.6 ml Methan (0.32 CH₄/Ni).

(Bis(dimethylphosphino)ethan)(dimethyl)nickel(II) (3)

Eine Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml Ether wird bei -30°C mit einer Lösung von 765 g (5.1 mmol) $\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ in 10 ml Ether versetzt. Die gelbe Lösung hellt sich dabei deutlich auf, und bei -78°C scheiden sich gelbe Kristalle ab, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 820 mg (69%).

Gef.: C, 39.97; H, 9.34; Ni, 24.74; P, 25.69. $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{NiP}_2$ (238.9) ber.: C, 40.22; H, 9.28; Ni, 24.57; P, 25.93%. Zers. 107°C . Die Substanz ist in Ether auch in der Kälte mässig gut löslich, besser aber in thf. $^1\text{H-NMR}$ (thf- d_8): $\delta(\text{H})$ 1.55 (m, PCH_2), 1.25 ("d", PCH_3), -0.31 ("q", NiCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (thf- d_8): $\delta(\text{C})$ 28.6 ($^1J(\text{PC}) + ^2J(\text{P}'\text{C}) = 47.6$ Hz, PCH_2), 11.9 ($^1J(\text{PC}) + ^4J(\text{P}'\text{C}) = 21.6$ Hz, PCH_3), 0.4 ($^2J(\text{PC}) + ^2J(\text{P}'\text{C}) = 59.7$ Hz, NiCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (thf- d_8): $\delta(\text{P})$ 35.6.

Thermolyse von 3

368.2 mg (1.54 mmol) $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ lieferten beim Erwärmen auf 110°C 14.8 ml Ethan (0.39 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ni}$), 9.2 ml Ethen (0.25 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ni}$) und 20.8 ml Methan (0.56 CH_4/Ni).

(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(maleinsäureanhydrid)nickel(0) (4) [21] aus 1

Eine Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) **1** in 10 ml thf wird bei -78°C mit 490 mg (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid gelöst in gleichfalls 10 ml thf versetzt. Aus der roten Reaktionslösung fällt sogleich ein lilafarbener Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 890 mg (65%).

Gef.: C, 44.20; H, 6.70; N, 10.16; Ni, 21.67. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_3$ (273.0) ber.: C, 44.00; H, 6.65; N, 10.26; Ni, 21.51%. IR-Spektrum (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1770, 1705 cm^{-1} .

(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(tetracyanethen)nickel(0) (5)

Eine gelbe Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) **1** in 100 ml Ether wird bei -30°C mit einer etherischen Lösung von 640 mg (5.0 mmol) Tetracyanethen versetzt. Aus der tiefroten Reaktionslösung fällt sofort ein gleichfarbener Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 1.48 g (98%).

Gef.: C, 47.73; H, 5.15; N, 27.55; Ni, 19.51. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Ni}$ (303.0) ber.: C, 47.57; H, 5.32; N, 27.73; Ni, 19.38%. IR-Spektrum (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2230, 2180 cm^{-1} .

Die Synthese von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**6**) wird in Lit. [22], die Synthesen von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ (**7**), $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3)_2$ (**8**) und $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN})_2$ (**9**) werden in Lit. [23] beschrieben, einschliesslich der Kristall-Strukturanalysen von **6** und **7**.

Literatur

- 1 W. Schröder, K.R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 953; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 919.
- 2 (a) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 581; B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs. Ann. Chem.*, 699 (1966) 1; (b) G. Wilke, E.W. Müller, M. Kröner, P. Heimbach und H. Breil (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), German Patent 1,191,375 (1965); *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 7045.
- 3 K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1002; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 943.

- 4 J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (London)*, (1960) 1718.
- 5 (a) G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963; (b) G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 591; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 581.
- 6 T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3350.
- 7 A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida und A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4652; 88 (1966) 5198.
- 8 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2628.
- 9 M. Svoboda und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 321.
- 10 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533; *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581, 643.
- 11 E. Carmona, F. Gonzalez, M.L. Poveda, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 777.
- 12 (a) R. Milczarek, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1986; (b) H. Schwager, Dissertation, Universität Bochum 1986; R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 643; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 640; C. Krüger, K. Laakmann, G. Schroth, H. Schwager und G. Wilke, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 471.
- 13 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 14 G.J. Bullen, R. Mason und P. Pauling, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 456.
- 15 Y. Fukuda und K. Sone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 2315; N. Hoshino, Y. Fukuda und K. Sone, *Chem. Lett.*, (1979) 437; Y. Saito, T. Takeuchi, Y. Fukuda und K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 54 (1981) 196.
- 16 (a) G.E. Coates und J.A. Heslop, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 26; (b) W. Kaschube, K.R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) im Druck.
- 17 K.H. Thiele, H.K. Müller und W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 194.
- 18 (a) P. Misbach, Dissertation, Universität Bochum 1969; siehe auch Lit. [3]; (b) T. Yamamoto und A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) 127.
- 19 (a) H.F. Klein, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 403; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 402; (b) H.F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2524; (c) H.F. Klein, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 362; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 362.
- 20 T. Yamamoto, T. Kohara und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1976) 1217.
- 21 K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- 22 W. Kaschube, K.R. Pörschke, W. Schröder, K. Angermund und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 23 W. Kaschube, K.R. Pörschke, K. Seevogel und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 24 W. de Graaf, J. Boersma, D. Grove, A.L. Spek und G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 299.

Anmerkung bei der Korrektur: Mit dem inzwischen bekannt gewordenen $(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$ [24] ist die Homologenreihe $(\text{tmeda})\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) vollständig.