

## Amin–Nickel-Komplexe

### VI \*. Synthese, Struktur und Reaktivität von (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)

Wilfried Kaschube, Wolfgang Schröder, Klaus R. Pörschke \*, Klaus Angermund \*\*  
 und Carl Krüger \*\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 27. Dezember 1989)

#### Abstract

The reactions of Ni(cod)<sub>2</sub> (cod = 1,5-cyclooctadiene), Ni(cdt) (cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatriene), and Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda) and tetrafluoroethene in ether yield almost quantitatively yellow needles of (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**1**). **1** can also be obtained from the reaction of Ni(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/tmeda or (tmeda)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. An X-ray diffraction study of the crystal structure of **1** confirms the trigonal-planar (or pseudo-square-planar) coordination of nickel by the tmeda and C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ligands. **1** reacts slowly with ethyne at 20 °C to afford red-brown crystals of the nickelacyclopentene derivative (tmeda)Ni(CH=CHC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**2**).

#### Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Ni(cod)<sub>2</sub> (cod = 1,5-Cyclooctadien), Ni(cdt) (cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien) und Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (tmeda) und Tetrafluorethen in Ether liefern gelbe Nadeln von (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**1**) in nahezu quantitativen Ausbeuten. **1** wird auch durch Reaktion von Ni(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/tmeda oder (tmeda)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> erhalten. Die Kristall-Strukturanalyse von **1** belegt die trigonal-planare (bzw. pseudo-quadratisch-planare) Koordination des Nickels durch die tmeda- und C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Liganden. **1** reagiert mit Ethin bei 20 °C langsam zu dem rotbraunen, kristallinen Nickelacyclopenten-Derivat (tmeda)Ni(CH=CHC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**2**).

---

Reaktionen von Übergangsmetall-Verbindungen mit Tetrafluorethen wurden vor allem von Stone und Mitarbeitern intensiv untersucht [2]. Für Nickel(0) sind allerdings nur wenige Komplexe mit π-gebundenem C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> isoliert und zweifelsfrei charakterisiert worden.

\* Vorausgegangene Mitteilungen siehe Lit. [1].

\*\* Kristall-Strukturanalyse.

$\text{Ni}(\text{cod})_2$  [3] liefert laut Literaturangaben mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  in Ether oder Toluol ( $20^\circ\text{C}$ ) eine orangefarbene Lösung, für die das Vorliegen von  $(\text{cod})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  angenommen wird [2,4]. Aus  $\text{Ni}(\text{cdt})$  [3] entsteht mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  gelbes feinkristallines und temperaturempfindliches  $(\text{cdt})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ , das offenbar nicht näher charakterisiert wurde [5,6]. In situ hergestelltes  $(\text{cdt})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  wird von  $\text{PPh}_3$  in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  (Zers.  $170^\circ\text{C}$ ) [5] und von  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  und  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3$  in  $\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  (Smp. ca.  $240^\circ\text{C}$ ) bzw.  $\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  (Zers. ca.  $200^\circ\text{C}$ ; jeweils gelbe Kristalle) überführt [6]. Die Röntgen-Strukturanalyse von  $\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  bestätigt die auch aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (q, durch Kopplung mit  $^{31}\text{P}$ ) zu folgernde tetraedrische Koordination des Nickelatoms durch den dreizähligen Phosphan- und den  $\text{C}_2\text{F}_4$ -Liganden, wodurch die erhöhte Stabilität des Komplexes erklärt wird [7]. Nach Parshall und Jones soll sich aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  [8] mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  bei Raumtemperatur in rascher Reaktion  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  in Form hellgelber Kristalle bilden [9].

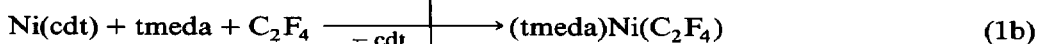
Komplexe des Typs  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$  und  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{cod})$  (z.B.  $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$ ) reagieren mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  in langsamer Reaktion (1 d) ohne isolierbare Zwischenstufen zu Octafluor-nickelacyclopentan-Komplexen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\mu\text{-C}_4\text{F}_8)$  [4]. Ein entsprechendes Reaktionsverhalten zeigen auch Phosphit- [4,10], Arsan- [11] und t-Butylisocyanid-Nickel(0)-Komplexe [4,5,12] mit  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Darüber hinaus konnten  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  [5] und  $\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  ( $60^\circ\text{C}$ , 48 h) [6] mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  in  $\text{L}_n\text{Ni}(\mu\text{-C}_4\text{F}_8)$ -Komplexe überführt werden.

Nach den vorliegenden Ergebnissen erfordert die Verknüpfungsreaktion eines  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)$ -Komplexes mit einem  $\text{C}_2\text{F}_4$ -Molekül zu einem Octafluor-nickelacyclopentan-Komplex das Vorhandensein einer freien Koordinationstelle bzw. den "Zugang" zum Nickelatom [2,6]. Demgegenüber ist der Einfluss der am Nickel gebundenen Coliganden unklar: Einerseits findet man eine nach  $t\text{-BuNC} > \text{PR}_3$  abgestufte Bereitschaft zur Bildung des  $\text{Ni}(\mu\text{-C}_4\text{F}_8)$ -Fünfrings [5]; nach anderen Befunden soll durch eine relativ hohe Donorstärke der Liganden die "Nucleophilie des Metalls" erhöht und die Verknüpfungsreaktion gefördert werden [2].

Wir beschreiben hier Synthese, Struktur und Reaktivität des koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplexes  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ , in dem der Amin-Ligand nur Donor-Eigenschaften aufweist.

### Synthese und Spektren von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (1)

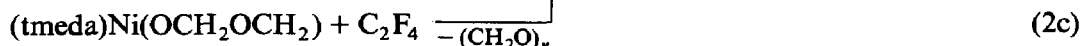
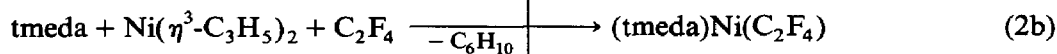
Eine gelbe  $\text{thf}$ -Lösung von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  [3] und  $\text{tmeda}$  nimmt bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren nur langsam (10 h) ein Äquivalent  $\text{C}_2\text{F}_4$  auf. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  bzw. nach Versetzen mit Ether oder Pentan werden lange gelbe Nadeln von  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  (1) erhalten (Gl. 1a). Eine rote etherische Lösung von  $\text{Ni}(\text{cdt})$  [3] und  $\text{tmeda}$  färbt sich bei Zuführung von  $\text{C}_2\text{F}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  im Verlauf einer Stunde gelb, und 1 fällt als gelber Niederschlag aus (Gl. 1b).  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  [13] reagiert in Ether mit  $\text{tmeda}$  und  $\text{C}_2\text{F}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  momentan zu 1 als gelbem Niederschlag mit nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 1c). Entsprechend wird 1 auch aus  $\text{Ni}(\text{Norbornen})_3$ ,  $\text{tmeda}$  und  $\text{C}_2\text{F}_4$  erhalten, ohne dass eine Nickel(0)-induzierte Verknüpfung der olefinischen Liganden mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  eintritt.



(1)



**1** ist gleichfalls aus dem Butadien-Nickel(0)-Komplex  $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\}_2$  ( $\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ ) [1a] ( $-78^\circ\text{C}$ ) oder dem Arylsäuremethylester-Derivat  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$  [1d] ( $0^\circ\text{C}$ ; jeweils 94%), in denen tmeda bereits am Nickel(0) gebunden ist, unter Verdrängung der olefinischen Liganden mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  herstellbar. Des weiteren lässt es sich durch Einwirkung von  $\text{C}_2\text{F}_4$  auf  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  [1c] ( $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ; 65%; Gl. 2a), auf  $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$  [14] und tmeda ( $-30 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ; 86%; Gl. 2b) wie auch auf  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)$  [15] ( $0^\circ\text{C}$ ; 84%; Gl. 2c) durch reduktive Eliminierung der Organylgruppen erhalten.



Nach dem HSAB-Prinzip von Pearson [16] bildet Nickel(0) als "weiche Säure" vorzugsweise Komplexe mit "weichen Basen", da diese Liganden aufgrund unbesetzter  $d$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale eine Rückbindung vom Metall zulassen. Eine Komplexbildung von Nickel(0) mit tmeda, das nur  $n$ -Donor-Eigenschaften aufweist und den "harten Basen" zugerechnet wird, ist nur zu erwarten, wenn am Nickelatom zudem  $\pi$ -Akzeptoren gebunden sind, die dessen Ladungsdichte verringern. Mit relativ schwachen  $\pi$ -Akzeptoren wie Butadien [1a], Ethen/ $\text{H}_2\text{CO}$  [1b] und Acrylsäuremethylester [1d] werden  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})_2$ -Komplexe mit tetraedrisch koordiniertem Nickelatom erhalten, während starke  $\pi$ -Akzeptoren wie *cis,trans*-Stilben, Maleinsäureanhydrid, Benzophenon [17] sowie im vorliegenden Fall Tetrafluorethen trigonal-planare  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\pi\text{-Ligand})$ -Komplexe bilden.

Kristallines **1** ist bis  $110^\circ\text{C}$  stabil und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung elementaren Nickels. An der Luft ist der Komplex bei  $20^\circ\text{C}$  in feinverteilter Form pyrophor. **1** ist in Pentan kaum, in Ether mässig gut löslich und kann aus thf gut umkristallisiert werden. Der Komplex lässt sich im Massenspektrometer unterhalb seiner Zersetzungstemperatur nicht verdampfen.

Eine thf-Lösung von **1** nimmt bei  $20^\circ\text{C}$  4 Äquivalente CO unter Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auf. Die in **1** gebundenen Liganden werden ebenso von  $\text{P}(\text{OPh})_3$  im Überschuss bei  $80^\circ\text{C}$  verdrängt, wobei  $\text{Ni}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4$  entsteht und freigesetztes  $\text{C}_2\text{F}_4$  zu 86% nachgewiesen werden kann. Der tmeda-Ligand in **1** wird von 2,2'-Bipyridyl (bipy) in thf-Lösung rasch unter Bildung des dunkelroten Niederschlags von  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  [18] verdrängt. Durch Umsetzung von **1** mit Phosphanen lassen sich diverse Phosphan-stabilisierte  $\text{Ni}^0\text{-C}_2\text{F}_4$ -Komplexe erhalten [19]. Demgegenüber tritt mit dem 1,4-Diazabutadien 2,6- $^1\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}=\text{CHCH}=\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^1\text{Pr}_2$  (dad) keine Reaktion ein; der entsprechende Komplex  $(\text{dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  ist jedoch aus  $(\text{cdt})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  und dad bzw. einer Mischung aus  $\text{Ni}(\text{cdt})$ , dad und  $\text{C}_2\text{F}_4$  zugänglich [20]. Eine Verdrängung des in **1** gebundenen tmeda mit  $\text{NH}_3$  (unterhalb  $-33^\circ\text{C}$  unverdünnt, bis  $20^\circ\text{C}$  als thf/ $\text{NH}_3$ -Mischung) blieb ebenso aus.

**1** (thf-Lösung) zeigt mit überschüssigem  $\text{C}_2\text{F}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  im Verlauf von 20 d keine Reaktion! Bei  $60^\circ\text{C}$  färbt sich die zunächst gelbe Lösung grün (4 d), wobei ein nicht näher bestimmtes Produktgemisch anfällt. Gleichfalls reagiert **1** nicht mit flüssigem Butadien (Stahllautoklav  $20^\circ\text{C}$ , 20 h) oder unverdünntem 2,3-Dimethylbutadien (Rückfluss bei  $69^\circ\text{C}$ , 24 h) sowie in thf-Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  nicht mit Styrol

(10 d), Allen (12 d), 2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien (2 d), CO<sub>2</sub> (3 d), Diphenylacetylen (11 d), Phenylacetylen (11 d), Butin-2 (13 d) oder Hexin-1 (10 d). In allen Fällen wurde der Edukt-Komplex bis zu 80% zurückgewonnen. **1** erwies sich damit als chemisch unerwartet inert (siehe aber Reaktion mit Ethin).

In den 200 MHz-<sup>1</sup>H- und 75.5 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **1** in thf-*d*<sub>8</sub> beobachtet man für den tmeda-Liganden Resonanzen bei  $\delta(\text{H})$  2.69 (NCH<sub>3</sub>), 2.35 (NCH<sub>2</sub>) und  $\delta(\text{C})$  58.8 (NCH<sub>2</sub>), 48.6 (NCH<sub>3</sub>); demnach bleibt tmeda in thf-Lösung am Nickel gebunden (freies tmeda:  $\delta(\text{H})$  2.32 (NCH<sub>2</sub>), 2.16 (NCH<sub>3</sub>);  $\delta(\text{C})$  58.8 (NCH<sub>2</sub>), 46.1 (NCH<sub>3</sub>)). Der C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Ligand liefert die Resonanzen  $\delta(\text{C})$  109.0 (Multipl. höherer Ordnung) und  $\delta(\text{F})$  -133.4 (ungebundenes C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:  $\delta(\text{C})$  148.9 [21a];  $\delta(\text{F})$  -135.2 [21b]). Das IR-Spektrum (KBr) von **1** zeigt neben den Banden von gebundenem tmeda starke Absorptionen bei 1365, 1018/998 und 832 cm<sup>-1</sup>, die inneren Schwingungen des C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Liganden zuzuordnen sind. Die Raman-aktive C=C-Valenzschwingung von ungebundenem, gasförmigem C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (*D*<sub>2h</sub>-Symmetrie) liegt bei 1872 cm<sup>-1</sup> [22]. Eine vergleichbare, der C=C-Schwingung entsprechende Bande eines  $\eta^2$ -gebundenen C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Liganden (*C*<sub>2v</sub>-Symmetrie) wurde im Wellenzahlbereich > 1400 cm<sup>-1</sup> nicht beobachtet.

### Kristall-Strukturanalyse von (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**1**)

Von (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (**1**) wurde eine Einkristall-Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Die experimentellen Angaben hierzu sind in Tab. 1 zusammengefasst; Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten mit Standardabweichungen.

Tabelle 1

Daten zur Kristall-Strukturanalyse von **1**<sup>a</sup>

Formel	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni	Z = 4	
<i>M<sub>r</sub></i> , g mol <sup>-1</sup>	274.9	Raumgruppe monoklin	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> Å	8.164(2)	$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ cm <sup>-1</sup>	16.83
<i>b</i>	11.271(2)	$\lambda$ Å	0.71069
<i>c</i>	12.755(2)	sin $\theta/\lambda_{\text{max}}$	0.6454
$\beta$ °	91.26(1)	<i>F</i> (000)	568
<i>V</i> Å <sup>3</sup>	1173.4	Graphit-Monochromator	
<i>d<sub>c</sub></i> g cm <sup>-3</sup>	1.56		
Gemessene Refl.:	2905 ( $\pm h + k + l$ )		
Unabhängige Refl.:	2643		
Beobachtete Refl.:	2074		
verf. Parameter:	133		
<i>R</i> :	0.038		
<i>R<sub>w</sub></i> :	0.050 ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ )		
EOF:	2.80		
max. Shift/error:	0.006		
Restelektronendichte:	0.38 eÅ <sup>-3</sup>		
Empirische Absorptionskorrektur max:	1.235 min: 0.851		

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse, können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52457, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni	0.1444(1)	0.1781(1)	0.3810(1)	0.042
F1	0.4426(3)	0.2969(2)	0.4386(2)	0.079
F2	0.4045(2)	0.1334(2)	0.5280(2)	0.071
F3	0.1149(3)	0.2183(2)	0.5976(1)	0.075
F4	0.1532(3)	0.3832(2)	0.5100(2)	0.084
N1	0.1937(3)	0.0774(2)	0.2562(2)	0.051
N2	-0.0915(3)	0.1707(3)	0.3368(2)	0.054
C1	0.3224(4)	0.2154(3)	0.4668(3)	0.050
C2	0.1724(4)	0.2613(3)	0.5030(2)	0.052
C4	-0.0996(5)	0.0979(5)	0.2406(4)	0.102
C7	-0.1900(5)	0.1160(4)	0.4195(3)	0.083
C8	-0.1589(5)	0.2900(4)	0.3165(4)	0.082
C3a	0.0519(8)	0.0876(7)	0.1841(5)	0.056
C3b	0.021(1)	0.0274(9)	0.2223(7)	0.079
C5a	0.348(1)	0.1212(7)	0.2007(6)	0.061
C5b	0.268(1)	0.1394(8)	0.1711(7)	0.072
C6a	0.299(1)	-0.0275(8)	0.2899(6)	0.073
C6b	0.2264(9)	-0.0452(7)	0.2879(5)	0.053

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ )<sup>a</sup>

Ni-N1	2.003(2)	C2-Ni-C1	45.3(1)
Ni-N2	1.997(3)	C2-Ni-N2	111.3(1)
Ni-C1	1.849(3)	C2-Ni-N1	160.8(1)
Ni-C2	1.827(3)	C1-Ni-N2	156.6(1)
F1-C1	1.398(4)	C1-Ni-N1	115.5(1)
F2-C1	1.375(4)	N2-Ni-N1	87.8(1)
F3-C2	1.391(4)	C8-N2-C7	107.5(3)
F4-C2	1.386(4)	C8-N2-C4	110.6(3)
N2-C4	1.477(6)	C8-N2-Ni	111.5(2)
N2-C7	1.476(5)	C7-N2-C4	110.2(3)
N2-C8	1.474(5)	C7-N2-Ni	110.7(2)
C1-C2	1.417(4)	C4-N2-Ni	106.4(2)
		C2-C1-F2	118.4(3)
N1-C3A	1.47(1)	C2-C1-F1	117.5(3)
N1-C3B	1.57(1)	C2-C1-Ni	66.5(2)
N1-C5A	1.54(1)	F2-C1-F1	104.6(2)
N1-C5B	1.44(1)	F2-C1-Ni	123.4(2)
N1-C6A	1.52(1)	F1-C1-Ni	123.0(2)
N1-C6B	1.46(1)	C1-C2-F4	118.8(3)
C4-C3A	1.45(1)	C1-C2-F3	117.8(3)
C4-C3B	1.29(1)	C1-C2-Ni	68.2(2)
		F4-C2-F3	104.4(2)
		F4-C2-Ni	123.5(2)
		F3-C2-Ni	121.4(2)

<sup>a</sup> Fehlgeordnete Atome (mit 50% Besetzungsfaktoren berücksichtigt) sind mit A und B markiert.

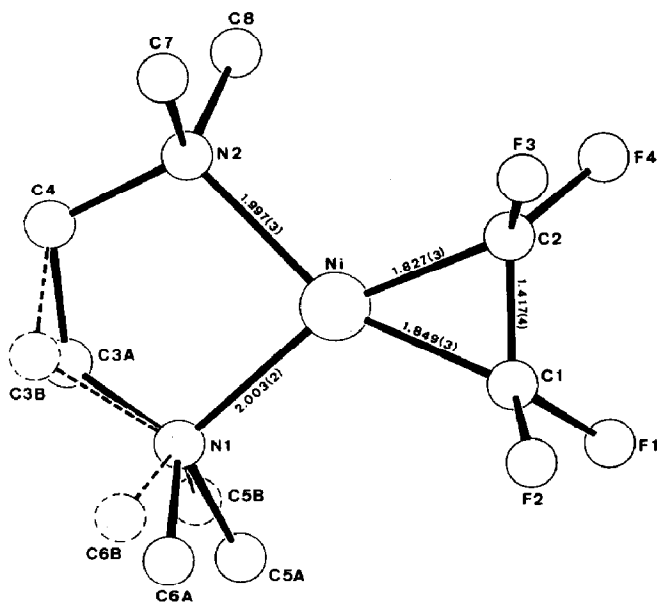


Fig. 1. Kristallstruktur von  $(tmeda)Ni(C_2F_4)$  (1).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgelistet; Fig. 1 gibt die gefundene Molekülstruktur wieder.

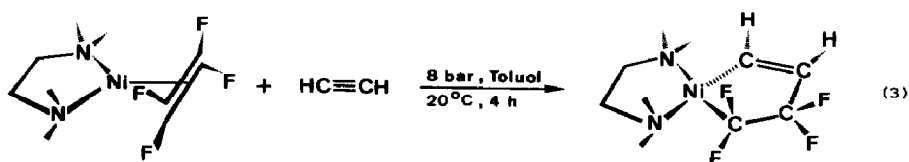
1 zeigt im Kristall eine durch die Faltung des *tmeda*-Nickela-Fünfrings verursachte Fehlordnung (Diastereotypie), die häufig bei Metallacyclen dieser Ringgröße auftritt. Methodisch bedingt erniedrigt sich hierdurch die Genauigkeit der Strukturanalyse, indem entsprechend hohe Standardabweichungen der Atomparameter und daraus abgeleiteter Größen resultieren.

In 1 ist das Nickelatom trigonal-planar (pseudo-quadratisch-planar) von Tetrafluorethen ( $Ni-C$  1.83, 1.85 Å;  $C-C$  1.42 Å) und den N-Atomen des *tmeda*-Liganden ( $Ni-N$  2.00 Å) koordiniert. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel, wie auch die Abwinkelung der Fluoratome im  $C_2F_4$ -Liganden als Folge der mit der Koordination einhergehenden partiellen Hybridisierungsänderung der Kohlenstoffatome entsprechen unter Berücksichtigung der 1/1-Fehlordnung bekannten Daten vergleichbarer Verbindungen ( $Ni-N$ : [1d];  $Ni(C_2F_4)$ : [7]; ungebundenes  $C_2F_4$ :  $C-C$  1.31 Å, Elektronendiffraktion [23]).

### Reaktion von $(tmeda)Ni(C_2F_4)$ (1) mit Ethin zu $(tmeda)Ni(CH=CHC_2F_4)$ (2)

Die gelbe Lösung von  $(tmeda)Ni(C_2F_4)$  (1) in *thf* färbt sich nach Zugabe von Ethin unter Normaldruck bei 20 °C langsam (7 d) dunkelbraun, und es fällt ein flockiger Niederschlag (vermutlich Polyacetylen) aus. Nach nochmaliger Zugabe von Ethin wird nach insgesamt 12 d Reaktionszeit filtriert; aus dem rotbraunen Filtrat kristallisiert nach Einengen und Versetzen mit Pentan bei -78 °C  $(tmeda)Ni(CH=CHC_2F_4)$  (2) in feinen rotbraunen Quadern mit 80% Ausbeute. Die Reaktion lässt sich durch einen erhöhten Ethin-Druck erheblich beschleunigen: So wird die Reaktionszeit mit 8 bar Ethin auf 4 h und mit 20 bar auf 2 h verkürzt, wobei sich allerdings die Ausbeute verringert (ca. 65%) und vermehrt Polyacetylen

anfällt. Die Synthese von **2** stellt formal eine Nickel-induzierte reduktive Verknüpfung von Ethin und  $C_2F_4$  dar.



**2** schmilzt bei  $230^\circ C$  unter Zersetzung und ist damit thermisch bemerkenswert stabil. **2** verdampft im Massenspektrometer bei  $105^\circ C$  und liefert das Molekül-Ion  $M^+$  300 (für  $^{58}Ni$ ). Die Substanz ist in Pentan kaum, in Ether und Toluol wenig und in thf mässig gut löslich.

Es gelang bisher nicht, den tmeda- oder den Organyl-Liganden in definierten Reaktionen vom Nickel abzulösen. Beispielsweise wird in flüssigem  $NH_3$  ( $-33^\circ C$ ) oder mit  $PMe_3$  in thf-Lösung keine Freisetzung von tmeda beobachtet. Weder konnten eine Protolyse der thf-Lösung von **2** mit zwei Moläquivalenten  $NH_4Cl$  oder  $HCl$ -Gas noch eine Umsetzung mit  $CH_3I$  oder  $Me_3SiCl$  erzielt werden.

Eine reduktive Eliminierung von  $C_4H_2F_4$  aus **2** erfolgt weder thermisch noch durch Umsetzungen mit Maleinsäureanhydrid (als Schmelze bis  $110^\circ C$ ; nur  $CO_2$ -Bildung), Triphenylphosphit ( $210^\circ C$ ) oder Cyclooctatetraen ( $60^\circ C$ , 24 h). In thf gelöstes **2** zeigt mit  $CO$ , Butadien (beide 4 h,  $20^\circ C$ ) oder weiterem  $C_2F_4$  ( $60^\circ C$ , 24 h) keine Reaktion (z.B. Ringerweiterung).

Aus den IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren lässt sich für **2** der Aufbau als 4,4,5,5-Tetrafluornickelacyclopenten-Komplex mit am Nickel zusätzlich gebundenem tmeda ableiten. Im IR-Spektrum weist das Nickelacyclopenten-System eine  $C=C$ -Valenzschwingung bei  $1558\text{ cm}^{-1}$  und olefinische  $C-H$ -Banden bei  $3040$  und  $3013\text{ cm}^{-1}$  auf. Weitere signifikante Ring- oder  $C-F$ -Schwingungen werden bei  $1334$ ,  $1162$ ,  $1031/10$ ,  $934$  und  $892\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Im  $200\text{ MHz } ^1H$ -NMR-Spektrum von **2** (thf- $d_8$ ) liefern die olefinischen Protonen Multiplets bei  $\delta(H)$  5.80 ( $^4J(FH)$  2.5 Hz,  $Ni-CH=$ ) und 5.66 ( $^3J(FH)$  5.1 Hz) mit  $^3J(HH)$  7.9 Hz (*cis*-Kopplung). Entsprechend findet man im  $75.5\text{ MHz } ^{13}C$ -NMR-Spektrum die Doppelbindungs-C-Atom-Resonanzen  $\delta(C)$  161.2 ( $^1J(CH)$  134 Hz,  $^3J(CF)$  13.9 Hz,  $Ni-CH=$ ) und 135.0 ( $^1J(CH)$  162 Hz,  $^2J(CF)$  25 Hz,  $^3J(CF)$  3 Hz,  $=CH-CF_2$ ) in dem für unkoordinierte  $C=C$ -Bindungen bekannten Bereich. Hinsichtlich der zugehörigen Kopplungskonstanten  $^1J(CH)$  werden relativ zu einem Erfahrungswert  $^1J(C_{sp^2}H)$  von ca. 155 Hz für unsubstituierte Alkene für die dem Nickel benachbarte  $CH$ -Gruppe niedrigere und für die der  $CF_2$ -Gruppe benachbarte  $CH$ -Gruppe höhere Werte  $^1J(CH)$  angetroffen. Die der  $C_2F_4$ -Einheit zuzuordnenden Resonanzen  $\delta(C)$  137.0 ( $^1J(CF)$  314 Hz,  $^2J(CF)$  26 Hz,  $NiCF_2$ ) und 131.8 ( $^1J(CF)$  254 Hz,  $^2J(CF)$  22 Hz,  $CF_2$ ) sind trotz der ungünstigen Relaxation und der Linienaufspaltung durch  $C-F$ -Kopplung gut zu erkennen. Das  $188.3\text{ MHz } ^{19}F$ -NMR-Spektrum zeigt zwei gleichintensive Signale ( $\delta(F)$   $-100.5$ ,  $-105.4$ ) ohne  $J(FF)$ -Kopplungsauflösung.

Die für den tmeda-Liganden gefundenen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen einer Lösung von **2** in thf- $d_8$  belegen, dass tmeda am Nickel(II) gebunden bleibt, wenngleich die chemischen Verschiebungen den Werten des ungebundenen tmeda ähneln. Bemerkenswerterweise sind im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $27^\circ C$ ) die  $NMe_2$ -Gruppen verschieden ( $\delta(H)$  2.60, 2.45) und die  $NCH_2$ -Protonen isochron ( $\delta(H)$  2.44),

während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $37^\circ\text{C}$ ) die  $\text{NCH}_2$ -Gruppen unterschiedlich ( $\delta(\text{C})$  60.5, 60.1) und hier die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen isochron sind ( $\delta(\text{C})$  48.1).

### Arbeitsvorschriften

Arbeitsbedingungen und Spektrometer ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) siehe [1a]. Die Herstellung von  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  [3],  $\text{Ni}(\text{cdt})$  [3],  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  [13] sowie  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  [1c] erfolgte nach Literaturvorschriften.  $\text{C}_2\text{F}_4$ : Hoechst AG, Werk Gendorf. 188.3 MHz- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 200,  $\text{CFCl}_3$  externer Standard.

#### $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (1)

(a) aus  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ . Einer Lösung von 2.75 g (10.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  in 40 ml thf und 2 ml tmeda werden bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren ca. 300 ml (12 mmol)  $\text{C}_2\text{F}_4$  zugeführt. Nach Zugabe von 40 ml Ether oder Pentan scheiden sich bei  $-78^\circ\text{C}$  gelbe Nadeln ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mit einem Kapillarheber zweimal mit kaltem Ether oder Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.50 g (91%).

(b) aus  $\text{Ni}(\text{cdt})$ . Eine rote Lösung von 2.32 g (10.0 mmol Ni) 95%-igem  $\text{Ni}(\text{cdt})$  (Rest kokristallisiertes cdt) und 2 ml tmeda in 40 ml Ether nimmt unter Rühren ca. 300 ml (12 mmol)  $\text{C}_2\text{F}_4$  in 1 h auf. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus, den man bei  $-78^\circ\text{C}$  abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether oder Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.55 g (93%).

(c) aus  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ . Eine aus 1.165 g (5.00 mmol Ni) 95%-igem  $\text{Ni}(\text{cdt})$  und Ethen hergestellte gelbe Lösung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  in 40 ml Ether wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1 ml tmeda und ca. 150 ml (6 mmol)  $\text{C}_2\text{F}_4$  umgesetzt. Der sofort ausfallende blassgelbe Niederschlag wird wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.33 g (97%).

(d) aus  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ . Der gelben Lösung von 1.025 g (5.00 mmol)  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  in 130 ml Ether werden bei  $-60^\circ\text{C}$  ca. 390 ml (16 mmol)  $\text{C}_2\text{F}_4$  zugeführt. Die Reaktionslösung wird langsam auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei Ethan frei wird. Beim erneuten Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisieren die gelben Nadeln von 1, die man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 890 mg (65%).

(e) aus  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ : siehe Lit. [1d]. Gef.: C, 35.33; H, 5.36; F, 27.78; N, 10.21; Ni, 21.38.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{Ni}$  (274.9) ber.: C, 34.95; H, 5.87; F, 27.64; N, 10.19; Ni, 21.35%. Die bei  $20^\circ\text{C}$  haltbare Substanz entzündet sich an der Luft. Ausgewählte IR-Banden (KBr): 1365, 1018/988, 832  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{F}_4$ -Ligand); 1467, 1408, 1285, 1125, 1043, 950, 800  $\text{cm}^{-1}$  (tmeda-Ligand). 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR (thf- $d_8$ ,  $38^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  2.69 (12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.35 (4H,  $\text{NCH}_2$ ); 75.5 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR (thf- $d_8$ ,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  109.0 ('t',  $^1J(\text{CF})$  350 Hz,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ), 58.8 (2C,  $\text{NCH}_2$ ), 48.6 (4C,  $\text{NCH}_3$ ).

Verhalten von 1 gegenüber  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Aus einer Lösung von 660 mg (2.40 mmol) 1 und 75 ml (ca. 3 mmol)  $\text{C}_2\text{F}_4$  in 20 ml thf, die 7 d bei  $20^\circ\text{C}$  gehalten wurde, kristallisierten bei  $-30^\circ\text{C}$  338 mg 1 (1.23 mmol; 51%) unverändert aus.

Bestimmung des in 1 gebundenen  $\text{C}_2\text{F}_4$  mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$ . Aus einer Reaktionsmischung von 700 mg (2.55 mmol) 1 und 5 ml  $\text{P}(\text{OPh})_3$  wurden bei Erwärmung auf  $80^\circ\text{C}$  54 ml  $\text{C}_2\text{F}_4$  (0.86  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{Ni}$ ) freigesetzt. Im Rückstand liess sich  $\text{Ni}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4$  mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta(\text{P})$  129.9) nachweisen.

Umsetzung von 1 mit bipy zu  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$  [18]. Bei Versetzen einer gelben Lösung von 490 mg (1.78 mmol) 1 in 30 ml thf ( $20^\circ\text{C}$ ) mit ca. 300 mg (1.9 mmol)



bipy, gelöst in 20 ml thf, färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot, und es bildet sich ein gleichfarbener Niederschlag, den man abfiltriert, zweimal mit Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 450 mg (bipy)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (80%). Ausgewählte IR-Banden (KBr): 1374, 1030/08, 813 cm<sup>-1</sup> (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Ligand); 1601, 1489, 1467, 1445, 1309, 1156, 890, 760, 728 cm<sup>-1</sup> (bipy-Ligand).

*(tmeda)Ni(CH=CHC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (2)*

(a) Einer gelben Lösung von 825 mg (3.0 mmol) (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (1) in 60 ml thf werden ca. 250 ml (10 mmol) Ethin zugeführt. Im Verlauf von 8 d färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun und es scheidet sich Polyacetylen ab. Nach nochmaliger Zugabe von Ethin (150 ml; 6 mmol) und weiteren 5 d wird die Reaktionslösung filtriert, im Ölpumpenvakuum auf 15 ml eingengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich rotbraune Kristalle ab, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 720 mg (80%).

(b) Eine Suspension von 5.50 g (20 mmol) (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) (1) in 200 ml Toluol wird in einem Stahlautoklaven mit Magnetührung mit 20 bar Ethin zur Reaktion gebracht. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mehrfach mit thf gewaschen. Die vereinigten Filtrate (1.2 l) werden im Ölpumpenvakuum auf ca. 80 ml eingengt, wobei sich bereits rotbraunes Produkt abscheidet. Nach Versetzen mit ca. 50 ml Pentan wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 3.9 g (65%).

Gef.: C, 39.76; H, 6.15; F, 25.16; N, 9.26; Ni, 19.62. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni (301.0) ber.: C, 39.91; H, 6.03; F, 25.25; N, 9.31; Ni, 19.51%. MS (70 eV, 105°C): *m/z* (%) 300 (*M*<sup>+</sup>, 3), 174 ((tmeda)Ni<sup>+</sup>, 35). Ausgewählte IR-Banden (KBr): 1558, 1334, 1162, 1031/10, 934, 892 cm<sup>-1</sup> (Nickelacyclopenten-System); 1467, 1406, 1254, 1127, 954, 806 cm<sup>-1</sup> (tmeda-Ligand). 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR (thf-*d*<sub>8</sub>, 27°C): δ(H) 5.80 (m, 1H, <sup>4</sup>*J*(HF) 2.5 Hz, <sup>3</sup>*J*(HH) 7.9 Hz, NiCH=), 5.66 (m, 1H, <sup>3</sup>*J*(HF) 5.1 Hz, =CHCF<sub>2</sub>), 2.60, 2.45 (beide s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>). 75.5 MHz <sup>13</sup>C-NMR (thf-*d*<sub>8</sub>, 38°C): δ(C) 161.2 (m, 1C, <sup>3</sup>*J*(CF) 13.9 Hz, <sup>1</sup>*J*(CH) 134 Hz, NiCH=), 137.0 (m, 1C, <sup>1</sup>*J*(CF) 314 Hz, <sup>2</sup>*J*(CF) 26 Hz, NiCF<sub>2</sub>), 135.0 (m, 1C, <sup>2</sup>*J*(CF) 25 Hz, <sup>3</sup>*J*(CF) 3 Hz, <sup>1</sup>*J*(CH) 162 Hz, =CH), 131.8 (m, 1C, <sup>1</sup>*J*(CF) 254 Hz, <sup>2</sup>*J*(CF) 22 Hz, CF<sub>2</sub>), 60.5, 60.1 (beide t, 1C, NCH<sub>2</sub>), 48.1 (q, 4C, NCH<sub>3</sub>). 188.3 MHz <sup>19</sup>F-NMR (thf-*d*<sub>8</sub>, 27°C): δ(F) -100.5, -105.4 (jeweils 2F, Kopplung nicht erkennbar, CF<sub>2</sub>).

## Dank

Unser Dank gilt der Fa. Hoechst AG für Tetrafluorethen. Herrn Dr. R. Mynott und Herrn Dr. K. Seevogel danken wir für die NMR- bzw. IR-Untersuchungen sowie Herrn Prof. Dr. G. Wilke für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

## Literatur

- (a) W. Schröder und K.R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 385; (b) W. Schröder, K.R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 953; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 919; (c) W. Kaschube, K.R. Pörschke und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1987) 525; (d) W. Kaschube, K.R. Pörschke, K. Seevogel und C. Krüger, *ibid.*, 367 (1989) 233; (e) W. Kaschube, K.R. Pörschke, W. Bonrath, C. Krüger und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 790; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 772.

- 2 F.G.A. Stone, *Pure Appl. Chem.*, **30** (1972) 551.
- 3 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 4 C.S. Cundy, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1647.
- 5 A. Greco, M. Green, S.K. Shakhshooki und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1970) 1374.
- 6 P.K. Maples, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 388.
- 7 J. Browning und B.R. Penfold, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1973) 198.
- 8 G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.*, **74** (1962) 693.
- 9 G.W. Parshall und F.N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 5356.
- 10 C.A. Tolman und W.C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2774.
- 11 J. Browning, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 453.
- 12 M. Green, S.K. Shakhshooki und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2828.
- 13 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 620; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 565.
- 14 (a) G. Wilke und B. Bogdanovic, *Angew. Chem.*, **73** (1961) 756; (b) B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, J.C. Sekutowski und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 425; und dort zitierte Literatur.
- 15 W. Schröder, Dissertation, Universität Bochum 1989; W. Schröder, K.R. Pörschke und C. Krüger, in Vorbereitung.
- 16 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533; *J. Chem. Educ.*, **45** (1968) 581, 643.
- 17 K. Jonas und C. Krüger, unveröffentlicht; K. Blum, Dissertation, Universität Bochum, 1978.
- 18 P. Binger, unveröffentlicht.
- 19 W. Schröder und K.R. Pörschke, unveröffentlicht.
- 20 W. Bonrath, K.R. Pörschke und W. Schröder, unveröffentlicht.
- 21 (a) R. Ditchfield und P.D. Ellis, *Chem. Phys. Lett.*, **17** (1972) 342; (b) G.A. Webb, *Ann. Reports NMR Spectrosc.*, **14** (1983) 179.
- 22 J.R. Nielsen, H.H. Claassen und D.C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 812.
- 23 I.L. Karle und J. Karle, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 963; J.L. Carlos, Jr., R.R. Karl, Jr. und S.H. Bauer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **70** (1974) 177.