

ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

XXXXII *. PLANARE KOMPLEXE VOM TYP



R. NAST * und A. BEYER

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Juli 1980)

Summary

The preparation and the properties of the diamagnetic planar complexes $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$; $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5) are described. The *trans*-planar structure of the complex Ia ($\text{R}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) recently demonstrated by X-ray studies, is confirmed also for the other compounds by IR, NMR (^1H , ^{31}P , ^{13}C) and dipole measurements. The Ni—C distances observed in Ia indicate some double bond character of this bond.

Zusammenfassung

Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen, ebenen Komplexe $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$; $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5) werden beschrieben. Die für den Komplex Ia ($\text{R}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) röntgenographisch kürzlich nachgewiesene *trans*-planare Struktur wird auch für die anderen Verbindungen durch IR-, NMR- (^1H , ^{31}P , ^{13}C) und Dipolmessungen bestätigt. Die in Ia beobachteten Ni—C-Abstände lassen einen gewissen Doppelbindungscharakter dieser Bindung erkennen.

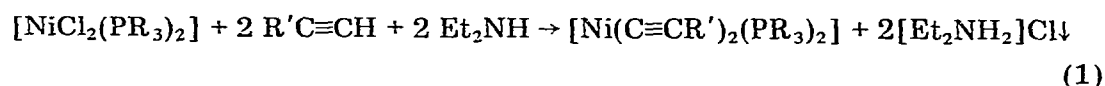
Alle bisher dargestellten Komplexe von Nickel(II) acetylidien mit tertiären Phosphinen werden aufgrund ihrer Dipolmomente sowie ihrer Schwingungs- und Elektronenspektren als planare Koordinationsverbindungen $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ [2,3,4,5], C_6H_5 [2]). formuliert. Diese Struktur konnte für $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) [6,7] und $\textit{trans}\text{-}[\text{Ni}$ -

* XXXXI. Mitteil. s. Lit. 1.

$(C\equiv CC_6H_4C\equiv CH-o)_2(PBu_3)_2$ (Bu = $n-C_4H_9$) [8] auch röntgenographisch bestätigt werden. Nachstehend werden Darstellung und Eigenschaften der letztgenannten Verbindung sowie strukturanaloger Nickel(II)komplexe beschrieben, die einwertige Anionen von 1,2- und 1,4-Diethinylbenzol als Liganden enthalten.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $trans-[Ni(C\equiv CR')_2(PR_3)_2]$ ($R' = o-C_6H_4C\equiv CH$, $p-C_6H_4C\equiv CH$; $R = n-C_4H_9$, C_6H_5)

Diese entstehen aus pseudotetraedrischem $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ (Ph = C_6H_5) bzw. $trans$ -planarem $[NiCl_2(PBu_3)_2]$ durch Reaktion mit den Dialkinen in wasserfreiem Diethylamin (Et_2NH) gemäss Gl. 1, wobei durch Zusatz katalytischer Mengen von $CuCl$ [9] die Ausbeuten an PBu_3 -Komplexen deutlich gesteigert werden.



(Ia: $R' = o-C_6H_4C_2H$, $R = Bu$; Ib: $R' = o-C_6H_4C_2H$, $R = Ph$;
IIa: $R' = p-C_6H_4C_2H$, $R = Bu$; IIb: $R' = p-C_6H_4C_2H$, $R = Ph$)

Die diamagnetischen, gelben, nicht unzersetzt schmelzbaren, kristallinen Komplexe sind monomer in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Toluol und Benzol leicht löslich, mässig oder wenig löslich in Ether, Aceton, Ethanol und praktisch unlöslich in Wasser sowie Petrolether. Im festen und besonders im gelösten Zustand sind sie, vor allem die p -Isomeren des Typs II, auch unter Schutzgasatmosphäre nicht unbegrenzt haltbar.

IR- und kernspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und 1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) bestätigen die für Ia röntgenographisch bewiesene Konstitution auch für die Komplexe Ib, IIb, deren termi-

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE IR-FREQUENZEN (cm^{-1}) UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) $\delta(^1H)$ UND $\delta(^{31}P)$ DER KOMPLEXE Ia–IIb UND IHRER DIALKINE

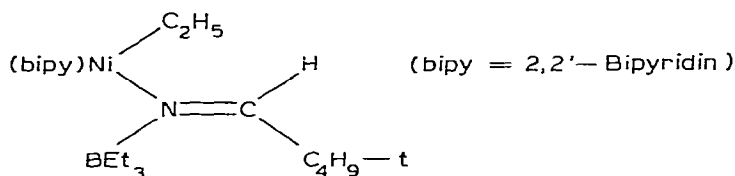
Verbindung	IR ^a			$\delta(^1H)$ ^b		$\delta(^{31}P)$ ^c
	$\nu(H-C\equiv)$	$\nu(C\equiv CH)$	$\nu(C\equiv CNi)$	H_{ar} ^d	$H_{HC\equiv}$ ^e	
$o-C_6H_4(C_2H)_2$	3295sst(br)	2110m	—	7.30	3.26	—
Ia	3305m	2108(sch) 2098(sch) 2088(sch)	2078st	7.20	3.10	14.10
Ib	3230m	2104(sch) 2096(sch)	2085st	7.20	2.93	26.70
$p-C_6H_4(C_2H)_2$	3295sst	2110ss	—	7.40	3.13	—
IIa	3295m	2100(sch)	2080st	7.30	3.00	14.40
IIb	3295m	—	2089st	7.50	2.96	28.40

^a Alle in CH_2Cl_2 , $o-C_6H_4(C_2H)_2$ in CCl_4 (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, ss = sehr schwach, sch = Schulter, br = verbreitert). ^b In $CDCl_3$, int. Stand. TMS = 0. ^c In $CHCl_3$, ext. Stand. 85%ige $H_3PO_4 = 0$. ^d Multipletts. ^e Singulets.

nale Ethinylgruppen sich durch ihre $\nu(\text{H}-\text{C}\equiv)$ -Schwingungen um 3300 cm^{-1} und die $^1\text{H-NMR}$ -Signale ihrer Ethinylprotonen um 3.0 ppm zu erkennen geben. Alle gelösten Komplexe, I**b** ausgenommen, zeigen im $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bereich mindestens 2 Absorptionen, wobei die längstwellige, stets intensivste Bande der am Ni fixierten Ethinylgruppe zugeordnet wird. Die röntgenographisch nachgewiesene *trans*-planare Molekülstruktur von Ia [8] ergibt sich auch für Ib aus dessen relativ kleinem Dipolmoment ($\mu_{\text{el.}}$ 2.0–2.5 D) und für die Komplexe IIa, IIb durch Vergleich ihrer $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte mit denen von Ia, Ib (Tabelle 1). Hierbei sind die P-Kerne der *p*-Ethinylphenylethinylverbindungen (Typ II) etwas stärker entschirmt als die der *o*-Isomeren des Typs I, eine Erscheinung, die auch bei den analogen Palladium(II)-Komplexen [1] und den Rhodium(I)-Verbindungen des Vaska-Typs [10] beobachtet wurde.

Bindungsfragen

In dem kürzlich beschriebenen *cis*-planaren Komplex:



wurde ein mit Sicherheit einer Einfachbindung entsprechender Ni—C-Abstand von $197.3(6)\text{ pm}$ gefunden [11]. Verglichen damit, erweisen sich nun die im $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$ und in Ia gefundenen Ni—C-Abstände von 187.9 ± 1.1 [6], 187 ± 1 [7] und 185.9 ± 1.7 [8] pm als signifikant kürzer und lassen auf einen merklichen, vermutlich durch $(d \rightarrow \pi^*)_{\pi}$ -Rückbindung verursachten Doppelbindungscharakter dieser Ni—C-Bindungen schließen. Die sich daraus ergebende merkliche π -Acidität der Alkynylliganden solcher *trans*-planaren Nickel(II)-Komplex würde auch die erhöhte thermische Stabilität des *o*-substituierten Typs I verständlich machen [2].

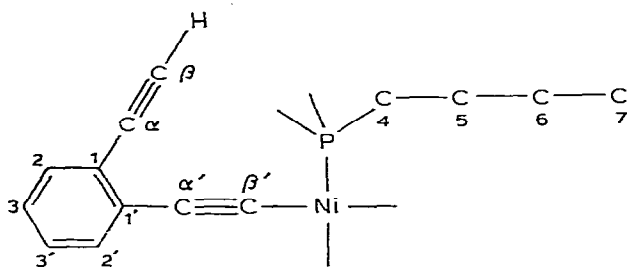
$^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen am Verbindungstyp *o*- C_6H_4 - $(\text{C}\equiv\text{CM}(\text{CH}_3)_2)$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Pb}$) haben ergeben, dass die Substitution der Ethinylwasserstoffe im *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ durch $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen zu einer verstärkten, von M kaum abhängigen Entschirmung aller C-Kerne des *o*-Ethinylphenylethinylgerüsts führt [12]. Dieser Entschirmungseffekt tritt nun in noch wesentlich stärkerer Masse im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des metallierten Molekülteils von Ia in Erscheinung, wie ein Vergleich der in Tabelle 2 aufgeführten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte erkennen lässt. Inwieweit die Elektronendichte an den C-Kernen des Gerüsts nach Umfang und Richtung von der *d*-Elektronenkonfiguration und der Koordinationsgeometrie des zentralen Metallatoms sowie der Art der übrigen Liganden beeinflusst wird, ist noch zu klären.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter anaeroben Bedingungen in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt, die Ausgangsverbindungen *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) VON Ia, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3)_2$ UND $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ IN CDCl_3 (INNERER STANDARD TMS = 0)



Zuordnung ^a	Ia	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{SnMe}_3)_2$ [12]	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ [12]
C(1)	124.0		114.6
C(2)	128.0		118.2
C(3)			122.2
C(1')	130.8	125.9	
C(2')	131.5	127.2	
C(3')	132.5	132.5	
C ^α	84.6		82.4
C ^β	78.9		81.9
C ^{α'}	122.0	107.1	
C ^{β'}	117.8	97.5	
	24.6		
C(4)—C(7) ^b	26.7		
	25.3		
	13.8		

^a Obiges Nummerierungsschema wird sinngemäss für alle Verbindungen der Tab. 2 benutzt, so dass stets C^α und C^β den freien, C^{α'} und C^{β'} den metallierten Ethynylgruppen zugeordnet sind. ^b Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den ¹³C-NMR-Spektren von *trans*-[PdCl₂(PBU₃)₂] [13] und *trans*-[PdCl₂(AsBu₃)₂] [14].

[15] und [NiCl₂(PPh₃)₂] [16] nach Literaturangaben erhalten. Die Molmassen aller Verbindungen wurden dampfdruckosmometrisch in CH₂Cl₂ (25°C), das Dipolmoment von Ib in Benzol (25°C) nach schon beschriebenen Verfahren [12] bestimmt. Bezüglich der zur Aufnahme der Schwingungs- und Kernresonanzspektren verwendeten Geräte gilt früher Gesagtes [17,18].

trans-[Ni(C₂C₆H₄C₂H-*o*)₂(P(*n*-C₄H₉)₃)₂] (Ia). Eine Lösung von 882 mg (1.65 mmol) *trans*-[NiCl₂(PBU₃)₂] und 411 mg (3.26 mmol) *o*-Diethynylbenzol ("H₂ODB") in 100 ml Et₂NH wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit ca. 1.5 mg CuCl versetzt, wobei die ursprünglich violette Lösung sich unter Ausfällung von [Et₂NH₂]Cl rasch gelb färbt. Nach 30 Minuten wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockenheit verdampft. Der gelbliche Rückstand wird in 10 ml Benzol und 50 ml Wasser gelöst, die benzolische Phase 3 mal mit je 50 ml H₂O gewaschen und 4 Stunden über Na₂SO₄ getrocknet. Schliesslich wird die benzolische Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur zur öligen Konsistenz eingeeengt und dann mit 5 ml Ethanol versetzt, worauf gelbes Ia auskristallisiert. Nach 2maligem Waschen mit je 3 ml Ethanol (0°C) wird Ia 3 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrock-

net. Ausbeute 725 mg (62%). (Gef.: C, 74.20; H, 9.23; Ni, 8.2; P, 8.5. Mol.-Gew., 691. $C_{44}H_{64}NiP_2$ ber.: C, 74.05; H, 9.04; Ni, 8.23; P, 8.68%. Mol.-gew., 713.6.)

trans-[Ni($C_2C_6H_4C_2H-O$)₂(P(C_6H_5)₃)₂] (Ib). Eine Suspension von 670.1 mg (1.02 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] in 50 ml Et₂NH wird tropfenweise mit einer Lösung von 254.5 mg (2.02 mmol) H₂ODB in 50 ml Et₂NH versetzt und über Nacht gerührt. Nach Filtration vom ausgefallenen [Et₂NH₂]Cl wird im Vakuum bei Raumtemperatur verdampft, der ölige Rückstand in 30 ml Benzol gelöst und diese Lösung säulenchromatographisch über Kieselgel (Kieselgel 60 von Merck, Korngrösse 0.063–0.200 mm) gereinigt. Das mit ca. 100 ml Benzol erhaltene Eluat wird im Vakuum bei 35°C zur Trockenheit verdampft und aus dem öligen Rückstand durch Zugabe von 1 ml Ether Ib in gelb-braunen Kristallen erhalten. Ausbeute 350 mg (41%). (Gef.: C, 80.55; H, 4.95; Ni, 7.0; P, 7.2. Mol.-Gew., 726.7. $C_{56}H_{40}NiP_2$ ber.: C, 80.69; H, 4.84; Ni, 7.04; P, 7.43%. Mol.-Gew., 833.6.)

trans-[Ni($C_2C_6H_4C_2H-p$)₂(P(*n*- C_4H_9)₃)₂] (IIa). Ausgehend von 769 mg (1.44 mmol) *trans*-[NiCl₂(PBU₃)₂], 386 mg (3.06 mmol) *p*-Diethinylbenzol ("H₂PDB") und 1.5 mg CuCl in 100 ml Et₂NH, wird wie bei Ia verfahren. Das nach Versetzen mit 3 ml Ether auskristallisierende gelbe IIa wird 3 mal mit je 2 ml Ether (0°C) gewaschen und wie Ia getrocknet. Ausbeute 530 mg (52%). (Gef.: C, 73.72; H, 9.28; Ni, 8.3; P, 8.1. Mol.-Gew., 1206. $C_{44}H_{64}NiP_2$ ber.: C, 74.05; H, 9.04; Ni, 8.23; P, 8.68%. Mol.-Gew., 713.6.)

trans-[Ni($C_2C_6H_4C_2H-p$)₂(P(C_6H_5)₃)₂] (IIb). Eine Suspension von 736 mg (1.13 mmol) [NiCl₂(PPh₃)₂] in 50 ml Et₂NH wird tropfenweise mit einer Lösung von 315 mg (2.50 mmol) H₂PDB in 50 ml Et₂NH versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene rote Lösung wird von [Et₂NH₂]Cl abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum verdampft. Der ölige Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Ethanol versetzt und über Nacht auf 0°C gehalten. Nach Filtration des ausgefallenen IIb wird dieses 2 mal mit je 3 ml Ethanol gewaschen und 5 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 430 mg (46%). (Gef.: C, 80.57; H, 4.83; Ni, 6.8; P, 7.2. Mol.-Gew., 602. $C_{56}H_{40}NiP_2$ ber.: C, 80.69; H, 4.84; Ni, 7.04; P, 7.43%. Mol.-Gew., 833.6.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 R. Nast und A. Beyer. Z. Naturforsch., B, 35 (1980) 924.
- 2 J. Chatt und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., (1960) 1718.
- 3 M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 356.
- 4 H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 26 (1971) 271.
- 5 H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (1971) 2226.
- 6 W.A. Spofford, P.D. Carfagna und E.L. Amma, Inorg. Chem., 6 (1967) 1553.
- 7 G.R. Davies, R.H.B. Mais und P.G. Owsten, J. Chem. Soc. A, (1967) 1750.
- 8 K. v. Deuten, A. Beyer und R. Nast, Cryst. Struct. Commun., 8 (1979) 755.
- 9 K. Sonogashira, T. Yakate, Y. Pohda, S. Takahashi und N. Hagihara, Chem. Commun., (1977) 291.
- 10 R. Nast und A. Beyer, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 379.

- 11 H. Hoberg, V. Götz und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) 219.
- 12 R. Nast und H. Grouhi, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 207.
- 13 P.S. Pregosin und R. Kunz, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 423.
- 14 G. Balimann und P.S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1913.
- 15 K.A. Jensen, P.H. Nielsen und C.T. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 1115.
- 16 L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.
- 17 R. Nast und A. Beyer, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 125.
- 18 R. Nast und H. Grouhi, *J. Organometal. Chem.*, 182 (1979) 197.