

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLCARBIN-KOMPLEXE

LXXX*. DARSTELLUNG, SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN UND REAKTIVITÄT EINES PHOSPHANSUBSTITUIERTEN NICKELCARBIN- UND EINES NEUARTIGEN KATIONISCHEN NICKELCARBIN-KOMPLEXES**

ERNST OTTO FISCHER* und JOHANNES RUDOLF SCHNEIDER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B. R. D.)

(Eingegangen den 23. August 1985)

Summary

The synthesis of a diisopropylamino(ethoxy)carbene complex by acylation and subsequent alkylation of tetracarbonylnickel can only be performed by an adequate expenditure of work if the primarily formed tricarbonylnickelcarbene compound is stabilized by substitution of one CO group by triphenylphosphine. Applying extreme mild reaction conditions this stabilized compound reacts with boron trichloride to yield a cationic carbynenickel complex.

Vorbemerkungen

Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte nur eine verhältnismässig kleine Anzahl von Carben-Komplexen des Nickels synthetisiert werden; einige ausgewählte Beispiele sind im Literaturverzeichnis angegeben [2–7]. Insbesondere der Reaktionsweg über die Acylierung von Tetracarbonylnickel und anschliessende Alkylierung führte bisher nur zu thermolabilen, leicht zersetzlichen Ölen [2]. Im Hinblick auf die Erfolge bei der Synthese von Carben- bzw. Carbin-Komplexen des Eisens [8,9] erschien es uns als interessante Aufgabenstellung einen Carben-Komplex des Nickels zu synthetisieren, der die Diisopropylaminogruppe als Substituent am Carben-Kohlenstoffatom trägt. Die zu erwartende Labilität der entstehende Verbindung sollte durch die Substitution einer CO-Gruppe durch Triphenylphosphan herabgesetzt werden.

*LXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

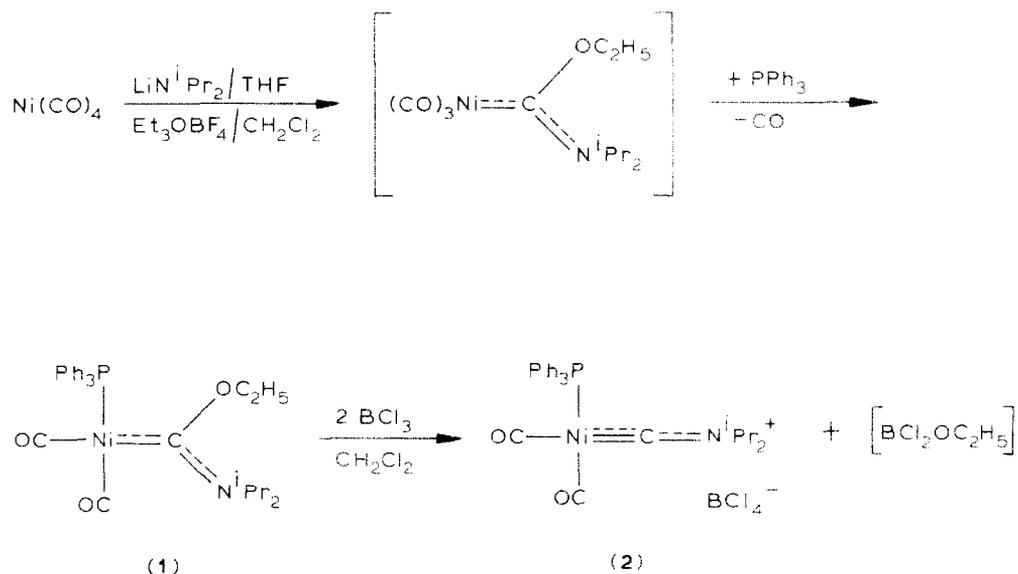
**Herrn Prof. Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag am 13. Oktober 1985 gewidmet.

Unser Ziel war einerseits die Darstellung eines möglichst stabilen, gut kristallisierbaren Carben-Komplexes des Nickels; andererseits sollte in der Folge der Versuch unternommen werden, ausgehend von dieser Verbindung einen kationischen Nickelcarbin-Komplex zu synthetisieren.

Präparative Ergebnisse

Setzt man bei -60°C eine Lösung von Tetracarbonylnickel in THF mit Lithiumdiisopropylamid um und alkyliert anschliessend bei gleicher Temperatur in CH_2Cl_2 mit Et_3OBF_4 , so entsteht als äusserst labile Zwischenverbindung Tri-carbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]nickel. Diese Verbindung lässt sich in situ mit Triphenylphosphan zu Dicarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]-triphenylphosphannickel (1) umsetzen [10].

Versetzt man eine Lösung von 1 in CH_2Cl_2 bei -100°C mit Bortrichlorid, so entsteht Dicarbonyl(diisopropylaminocarbin)triphenylphosphan-nickel-tetrachloroborat [10]. Unserer Meinung nach handelt es sich hierbei um den ersten, in Substanz isolierten Komplex, der eine Nickel-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthält.



Der Carben-Komplex 1 fällt in Form eines hellgelben, relativ gut kristallisierbaren Pulvers an, das in Pentan nur sehr schlecht, in Et_2O mässig und in CH_2Cl_2 gut löslich ist.

Der kationische Carbin-Komplex 2 entsteht als rostrotes amorphes Pulver, das sich entsprechend seiner ionischen Natur nur in CH_2Cl_2 gut löst.

Sowohl in Substanz als auch in Lösung zerfällt 1 bei Raumtemperatur unter Bildung von Dicarbonylbis(triphenylphosphan)nickel. Die kationische Verbindung 2 kann in Lösung nur unterhalb von -50°C gehandhabt werden; in Substanz ist sie etwas stabiler.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich erscheinen im IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$ -

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE 1 UND 2 (in cm^{-1}) AUFGENOMMEN IN CH_2Cl_2 BEI -20°C (1) bzw. BEI -65°C (2)

Komplex	$\nu(\text{CO})$
1	1978 vs 1909 vs
2	2097 vs 2064 vs

Bereich) von 1 zwei sehr starke Banden bei niedrigen Wellenzahlen; bei 2 beobachtet man das identische Absorptionsmuster bei höherer Energie. Die beiden jeweils mit gleicher Intensität auftretenden Banden lassen sich der A_1 - und der B_1 -Schwingung eines tetraedrisch koordinierten, zweifach substituierten Metallcarbonylkomplices zuordnen (C_{2v} -Symmetrie) [11]. Die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Banden von 2 gegenüber denen von 1 lässt sich als Hinweis auf die kationische Natur von 2 werten. Bei der Umwandlung des Carben- in das Carbin-Kohlenstoffatom sinkt die Elektronendichte und bewirkt somit einen Elektronenabzug vom Zentralmetall. Die verringerte Ladung am Metallzentrum wiederum schwächt die Rückbindung zwischen dem Metallatom und den CO-Liganden und erhöht somit die C—O-Bindungsordnung, was in einer Verschiebung der IR-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen zum Ausdruck kommt.

¹H-NMR-Spektren. Wie bereits bei früheren Untersuchungen an Aminocarben-Komplexen festgestellt worden war, so beobachtet man auch bei der Verbindung 1, dass die beiden *N*-Alkylgruppen, zumindest in der Zeitskala der ¹H-NMR-Spektroskopie, magnetisch nicht äquivalent sind [12,13]. Es sollten somit jeweils zwei Dubletts und zwei Septetts für die *N*-Isopropylgruppen entsprechend ihrer *E/Z*-Position bezüglich der partiellen $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Doppelbindung erscheinen. Tatsächlich sind allerdings die beiden Dubletts mit dem Methylsignal der Ethoxygruppe zu einem nicht aufgelösten Multipllett überlagert (siehe Tabelle 2). Im Spektrum von 2 erscheinen aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen nur breite, nicht aufgelöste Banden in den zu erwartenden Bereichen.

¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 3). In Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-spektroskopischen Ergebnissen kann auch im ¹³C-NMR-Spektrum von 1 eine ausgeprägte *E/Z*-Isomerie der Isopropylkohlenstoffsignale bezüglich der partiellen $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Doppelbindung beobachtet werden (siehe Tabelle 3).

Durch den Kernspin des Phosphors werden nur die Carbin- und die CO-Kohlenstoffsignale von 2 zu Dubletts aufgespalten, nicht aber die ent-

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE 1 UND 2; MULTIPLIZITÄTEN UND RELATIVE INTENSITÄTEN IN KLAMMERN

Komplex	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ - <i>Z,E</i>	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3
1 ^a	0.7–1.5 (m, 15)		4.03 (q, 2)
	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ - <i>Z,E</i>	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	
	3.43 (sept. 1)	7.3–7.7 (m, 15)	
	5.10 (sept. 1)		
	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
2 ^b	1.1–1.5 (m, 12)	3.3–4.1 (m, 2)	7.4–7.7 (m, 15)

^a Aceton-*d*₆, δ -Werte in ppm relativ $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$, -25°C . ^b Dichlormethan-*d*₂, δ -Werte in ppm relativ CDHCl_2 , -60°C .

TABELLE 3

¹³C-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE 1 UND 2 (Kopplungskonstanten mit den Phosphoratom () in Hz)

Komplex	C _{Carben}	C _{CO}	C _{PPh₃}	
1 ^a	241.21	200.85	138.67, 136.88, 133.14, 132.32, 128.91, 128.85, 127.93	
	OCH ₂ CH ₃	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	OCH ₂ CH ₃
	69.99	56.15 47.85 <i>E,Z</i>	21.16 19.04 <i>E,Z</i>	14.65
	C _{Carbin}	C _{CO}	C _{PPh₃}	
2 ^b	263.83 (19.50)	190.83 (12.15)	133.30, 132.49, 131.67, 129.56, 128.90	
	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂		
	21.81	vermutlich unter dem Lösungsmittelsignal		

^a Aceton-*d*₆, δ-Werte in ppm relativ CD₃COCD₃, -25°C. ^b Dichlormethan-*d*₂, δ-Werte in ppm relativ CD₂Cl₂, -60°C.

sprechenden Signale des Nickelcarben-Komplexes 1. Dies kann mit ziemlicher Sicherheit mit den unterschiedlichen elektronischen Verhältnissen am Zentralmetall von 1 bzw. 2 erklärt werden. Erwartungsgemäss erscheint sowohl für den Carben- 1 als auch für den Carbin-Komplex 2 nur ein, bei 2 zweifach entartetes Signal für die CO-Kohlenstoffatome.

Bei Umwandlung von 1 zu 2 wird das Signal des Carbin-Kohlenstoffatoms in 2 gegenüber dem des Carben-Kohlenstoffatoms in 1 deutlich zu tieferen Feldstärken hin verschoben. Der in der Regel auftretenden Hochfeldverschiebung beim Übergang von *sp*²- zu *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen [14] wirkt hier ein durch die positive Ladung des Ions bedingter paramagnetischer Einfluss entgegen.

Abgesehen von Lösungsmittelleffekten lässt sich die Hochfeldverschiebung des CO-Kohlenstoffsignals bei 1 gegenüber dem bei 2 mit einer Änderung der *d*_π-*p*_π-Metall-CO-Kohlenstoff-Rückbindung erklären.

Massenspektren. Im Massenspektrum des Komplexes 1 (EI-Quelle) erscheint neben dem Molekülpeak die Eliminierung der H₂-Gruppe sowie die Abspaltung von Triphenylphosphan. Wiederum ausgehend vom Molekülpeak beobachtet man parallel hierzu die Abtrennung des Carben-Liganden und daran anschliessend die weitere Fraktionierung des Restmoleküls. Das Spektrum der kationischen Verbindung 2 (aufgenommen mit Hilfe der Felddesorptionstechnik) zeigt die Abspaltung des Carbin-Liganden bzw. des Triphenylphosphans vom Molekülkation (siehe Tabelle 4).

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE 1 UND 2

Komplex 1	M ⁺	M - H ₂ ⁺	PPh ₃ Ni(CO) ₂ ⁺	Ni(CO) ₂ ⁺	NiCO ⁺	Ni ⁺
<i>m/z</i>	533	531	376	114	86	58
Komplex 2	PPh ₃ Ni(CO) ₂ ⁺		(CO) ₂ NiCN ⁺ Pr ₂ ⁺			
	376		226			

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Als Schutzgas fand getrockneter und von Sauerstoff befreiter Stickstoff Verwendung (Molekularsieb; CuO-Katalysator BASF). Sämtliche verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CaH_2 , P_4O_{10} , Na/Pb bzw. Na) und stickstoffgesättigt. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Nr. 60, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck) war sechs Stunden im Hochvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

Dicarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]triphenylphosphannickel (1). Zu einer Lösung von 17.1 g (100 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 500 ml THF tropft man bei -70°C eine Lösung von 117.84 g (110 mmol) Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 110 mmol Diisopropylamin und einer äquimolaren n-Butyllithiumlösung). Nach Einengen auf etwa 100 ml und Zugabe von rund 400 ml vorgekühltem Pentan kristallisiert der Acylat-Komplex in Form von aussergewöhnlich grossen, gelbbraunen Nadeln. Diese werden in 300 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -65°C mit 24 g (126.3 mmol) Et_3OBF_4 versetzt. Daraufhin rührt man etwa 15 min und gibt dann zu dem Reaktionsgemisch 26.2 g (100 mmol) Triphenylphosphan, wobei sich die zuvor braunrote Lösung sofort gelb färbt. Hierauf erwärmt man innerhalb von 2 h auf -40°C um die Substitution zu vervollständigen. Dann filtriert man den Ansatz über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte und engt das Filtrat bis auf etwa 50 ml ein. Anschliessend wird bei -25°C an Kieselgel chromatographiert. Nach Entfernung von nicht umgesetztem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Pentan lässt sich 1 mit Pentan/ CH_2Cl_2 1/3 eluieren. Nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 1/1 fällt der Komplex 1 in Form eines gelben Kristallpulvers an. Fp. 64°C (Zers.); Ausbeute: 34.83 g (64.8% bez. $\text{Ni}(\text{CO})_4$). Gef.: C, 64.07; H, 6.19; N, 2.61; Ni, 10.77; O, 9.30; P, 5.78. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{NNiO}_3\text{P} \cdot 0.037 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (537.48, MS gef. 533, bez. ^{58}Ni) ber.: C, 64.89; H, 6.39; N, 2.61; Ni, 10.92; O, 8.93; P, 5.76%.

Dicarbonyl(diisopropylaminocarbin)triphenylphosphan-nickeltetrachloroborat (2). 34.38 g (64.8 mmol) des Komplexes 1 gelöst in 300 ml CH_2Cl_2 werden bei -100°C mit 11.3 ml (129.6 mmol) BCl_3 versetzt. Dann erwärmt man innerhalb von 3 h auf -60°C , wobei sich die Reaktionslösung intensiv dunkelrot färbt. Nach Einengen auf etwa 100 ml lässt sich 2 mit vorgekühltem Pentan als dunkelrotes Öl ausfällen. Dies wird erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -60°C mit Et_2O in Form von rostroten Flocken ausgefällt. Man erhält den Komplex 2 analysenrein durch mehrmalige Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1/1 in Form eines rostroten Kristallpulvers. Fp. 52°C (Zers.); Ausbeute: 18.87 g (45.4% bez. 1). Gef.: C, 50.52; H, 4.55; Cl, 22.22; N, 1.93; Ni, 8.95; O, 5.01; P, 4.41. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{BCl}_4\text{NNiO}_2\text{P}$ (641.8) ber.: C, 50.53; H, 4.55; Cl, 22.09; N, 2.18; Ni, 9.15; O, 4.99; P, 4.83%.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, A.C. Filippou and H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 2 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 588.
- 3 W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) C42; 72 (1974) 369.
- 4 K. Oguro, M. Wada und R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 417.
- 5 M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2172.
- 6 M. Wada, N. Asada und K. Oguro, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2353.
- 7 M. Wada, S. Kanai, R. Maeda, M. Kinoshita und K. Oguro, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 417.

- 8 E.O. Fischer, J. Schneider und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B.* 39 (1984) 468.
- 9 E.O. Fischer, J. Schneider und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 820.
- 10 J. Schneider, Dissertation, Technische Universität München, 1985.
- 11 M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 27 (1960) 1986.
- 12 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 13 E. Winkler, Dissertation, Technische Universität München, 1971.
- 14 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.