

UMSETZUNG VON TRISETHENNICKEL(0) MIT 7,7-DIFLUORCYCLOPROPABENZOL IN GEGENWART VON TETRAETHYLETHYLENDIAMIN

R. BENN*, H. SCHWAGER und G. WILKE*

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

(Eingegangen den 11. Juni 1986)

Summary

The reaction of $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ with 7,7-difluorocyclopropabenzene in the presence of tetraethylethylenediamine leads to a nine-membered difluoromethano-bridged nickelacycle.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit 7,7-Difluorocyclopropabenzol führt in Gegenwart von Tetraethylethylenediamin zu einem difluormethanoüberbrückten Nickelaneurering.

Trisethennickel(0) (I) [1] wird durch Reaktion mit 7,7-Difluorocyclopropabenzol (II) [2] in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin, 2,2'-Bipyridyl oder von Phosphanliganden in Nickelatricyclo[4.1.1.0]octa-2,4-diene [3,4] überführt. Wir fanden nun, dass mit Tetraethylethylenediamin als stabilisierendem Liganden die Reaktion von I mit II einen völlig anderen Verlauf nimmt. Anstelle der erwarteten Freisetzung von 3 mol Ethen pro mol Nickel werden bei dieser Reaktion nur 2 mol Ethen freigesetzt. Schon bei -30°C reagiert I mit II im Sinne einer oxidativen Addition unter gleichzeitiger C–C-Verknüpfung mit einem Ethenmolekül in über 80% Ausbeute zu dem difluormethanoüberbrückten Nickelaneurering III nach Gl. 1, ein Nickelatricyclo[4.1.1.0]octa-2,4-dien wird nicht beobachtet.

* NMR-Untersuchungen.

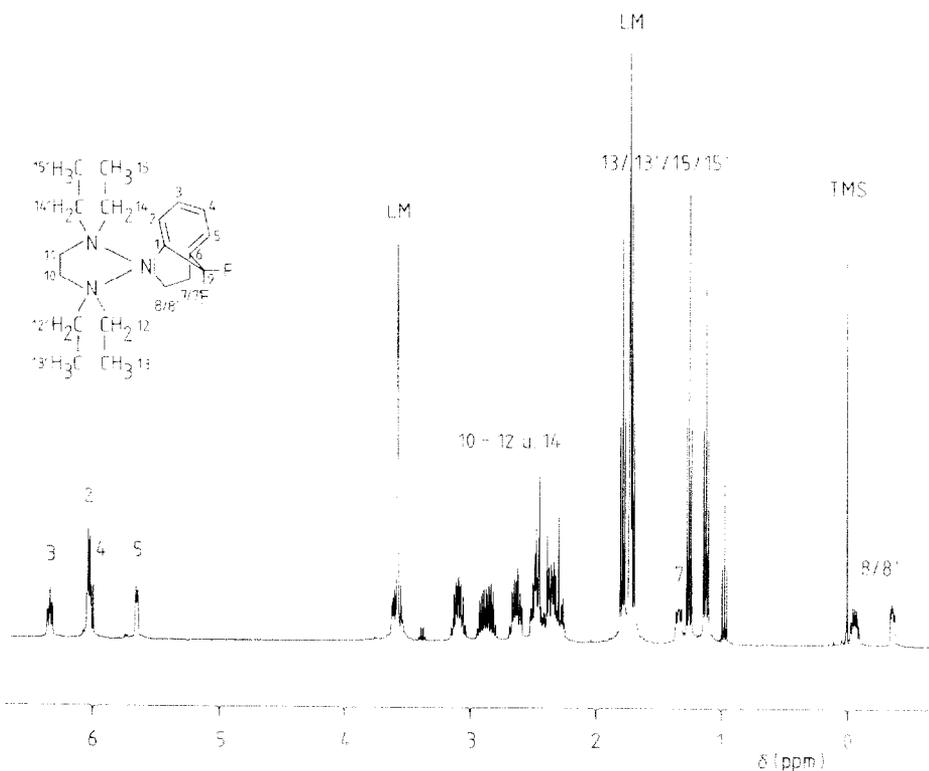
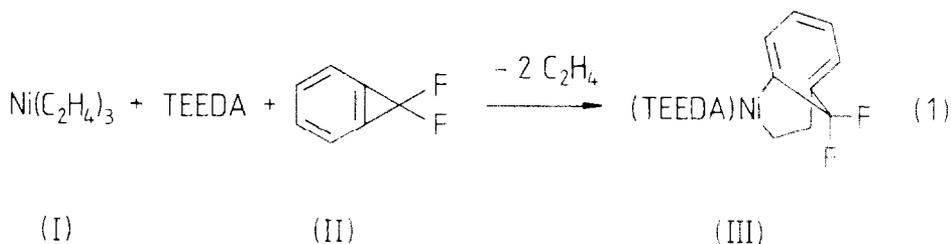


Fig. 1. 400 MHz-¹H-Spektrum von III in THF-*d*₈ bei 27°C.



Nach dem Umkristallisieren erhält man III in Form dunkelgrüner, bei Raumtemperatur stabiler Kristalle, die sich unter Einwirkung von Luftsauerstoff spontan zersetzen. Die Verbindung wurde spektroskopisch bzw. elementaranalytisch charakterisiert.

Die Strukturaufklärung für III erfolgte im wesentlichen anhand des 400 MHz-¹H-NMR-Spektrums. Die bei 6.04 (H(2), ³J(H(2),H(3)) 6.3 Hz), 6.35 (H(3), ³J(H(3),H(4)) 9.9 Hz), 6.02 (H(4), ³J(H(4),H(5)) 6.1 Hz) und 5.66 ppm (H(5)) auftretenden Signale werden den vier inäquivalenten Protonen des Cycloheptatrienteils zugeordnet. Die Protonen der Ethanobrücke (H(7)/H(7')) und H(8)/H(8')) werden durch Multipletts bei 2.44/1.33 ppm bzw. -0.36/-0.06 ppm charakterisiert. Die Hochfeldlage der Wasserstoffe H(8)/H(8') (²J(H(8),H(8')) 8.2 Hz) des direkt an das Nickel gebundenen Kohlenstoffs lässt sich mit der durch den

TEEDA-Liganden hervorgerufenen erhöhten Elektronendichte am Nickel erklären. Die Triplets bei 1.12, 1.25, 1.70 und 1.78 ppm stammen von den Protonen der vier Methylgruppen in TEEDA. Die Wasserstoffe der Methylengruppen absorbieren im Bereich von 2.25–3.15 ppm. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C(1) (158.65 ppm) und C(6) (125.96 ppm) belegen das Vorliegen der Cycloheptatrienpartialstruktur in III.

Mit der Synthese von III ist es somit erstmals gelungen, im Zuge einer oxidativen Addition, die unter direktem Etheneinschub verläuft, ausgehend von I einen Metallacyclus herzustellen. Bei der Bildung von III kann als mögliche Zwischenstufe ein Metallacyclopentan mit Norcaradienpartialstruktur angenommen werden, welches dann unter Valenzisomerisierung in die energetisch günstigere Cycloheptatrienform umlagert. Der TEEDA-Ligand in III lässt sich gegen Phosphanliganden austauschen [5]. III ist besonders im Hinblick auf die Synthese von difluormethanoüberbrückten Annulenen von Interesse.

Experimenteller Teil

Zu einer aus 1.11 g (4.7 mmol) CDT-Ni [6] hergestellten Triethennickel(0)-Lösung [1] in 50 ml Et_2O wird bei -78°C 1.0 ml (4.7 mmol) Tetraethylethylendiamin gegeben, danach wird das Reaktionsgemisch über eine gekühlte D_4 -Fritte filtriert. Das klare Filtrat versetzt man bei -78°C mit 1.05 mmol (5 mmol) II [2] und bringt es auf -30°C . Aus der ungerührten Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit an der Gefäßwand dunkelgrüne Kristalle ab. Nach 3 h bei -30°C wird zur Vervollständigung der Kristallisation auf -78°C gekühlt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.48 g (82%) dunkelgrüne Kristalle.

IR (KBr, cm^{-1}) 3050w (C=H), 1655w (C=C), 1185, 1135 (CF_2); MS (70 eV) 384 (1%, M^+), 86 (100%); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{THF}-d_8$, TMS, -50°C , in ppm) 158.65 (C(1), s, $J(\text{C}, \text{F})$ 6.3 und 59.5 Hz), 127.27 (C(2), d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 152 Hz, $J(\text{C}, \text{F})$ 7.6 und 17.3 Hz), 127.41 (C(3), d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 150 Hz), 122.37 (C(4), d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 153 Hz), 113.72 (C(5), d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 154 Hz), 125.96 (C(6), s, $J(\text{C}, \text{F})$ 25.3 und 35.3 Hz), 21.19 (C(8), t, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 123 Hz), 39.00 (C(7), t, $^1J(\text{C}, \text{H})$ 129 Hz), 129.90 (C(9), s, $J(\text{C}, \text{F})$ 212.7 und 258.2 Hz), 45.44, 48.08, 48.96, 49.39, 50.24, 52.37 (C(10), C(11), C(12), C(12'), C(14), C(14'), t), 7.94, 8.09, 11.45, 13.47 (C(13), C(13'), C(15), C(15')), q); Fp. 135°C (Zers.); Gef.: C, 59.30; H, 8.44; F, 9.73; N, 7.20; Ni, 15.12. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{N}_2\text{Ni}$ (385.2) ber.: C, 59.25; H, 8.37; F, 9.86; N, 7.27; Ni, 15.24%.

Literatur

- 1 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 525.
- 2 E. Vogel, S. Korte, W. Grimme und H. Günther, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 289.
- 3 H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein und G. Wilke, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 4 H. Schwager, Dissertation, Universität Bochum, 1986.
- 5 H. Schwager und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 6 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.