

Journal of Organometallic Chemistry, 373 (1989) C27–C30
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20220

Preliminary communication

1,1-Difluorethen-Nickel-Ligand-Komplexe

Heinz Hoberg * und Dieter Guhl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)
(Eingegangen den 10. Juli 1989)

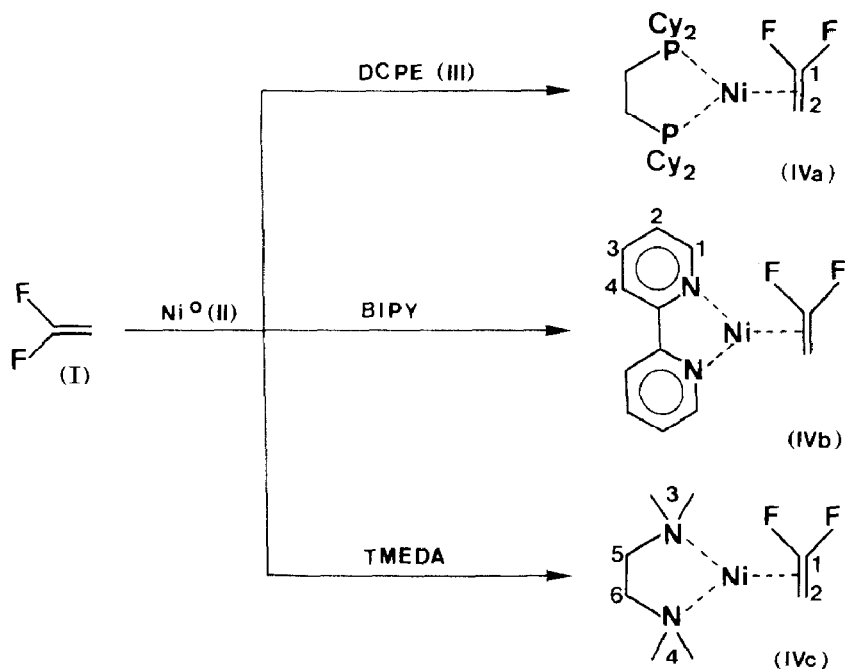
Abstract

The use of chelating ligands such as DCPE, BIPY and TMEDA as stabilizing ligands permits the preparation of the novel ligand-Ni complexes of 1,1-difluoroethene. The structures of the 16e complexes were confirmed by ^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P NMR spectroscopy. Characteristic properties are described.

Isocyanate werden an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen so aktiviert, dass sie mit CC-Mehrfachbindungssystemen in katalytischen Reaktionsfolgen zu ungesättigten Carbonsäureamiden abreagieren [1]. Dieses Reaktionsprinzip ist auch auf funktionalisierte Alkene übertragbar [2]. In diesem Zusammenhang richtet sich unser Interesse nun darauf, weitere elektronenarme Alkene, z.B. fluorhaltige, für CC-Verknüpfungen einzusetzen. Es sollte nun auch das industriell genutzte 1,1-Difluorethen getestet werden. Da über das komplexchemische Verhalten von 1,1-Difluorethen im Gegensatz zu Tetrafluorethen [3] nur wenig bekannt ist [4], beschreiben wir im folgenden die Herstellung und die spektroskopische Charakterisierung neuartiger 1,1-Difluorethen-Ligand-Nickel-Komplexe.

Wird bei -78°C eine Suspension aus einem Ni^0 -Komplex, wie z.B. Bis(cyclooctadien-1,5)nickel (II) [5] und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE) (III) in Diethylether, hergestellt und 1,1-Difluorethen (I) eingeleitet (Molverhältnis: I/II/III 4/1/1), so wechselt die Farbe beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur von blassgelb nach dunkelbraun. Durch Zusatz von Hexan wird ein gelber Niederschlag ausgefällt, der in isoliertem Zustand auch über längere Zeit bei $+20^\circ\text{C}$ stabil ist. Die Elementaranalyse belegt für die charakteristischen Elemente Ni, P und F ein Atom-Verhältnis von 1/2/2, was für einen 16e-Komplex spricht.

Zur Fixierung von 1,1-Difluorethen (I) an Ni^0 ist nicht nur das Diphosphan DCPE (III), sondern auch chelatbildende Diamine, wie α, α' -Bipyridin (BIPY) oder N, N, N', N' -Tetramethylethyldiamin (TMEDA) geeignet (Schema 1). Da die bei Einsatz dieser Liganden entstehenden Komplexe IVb und IVc eine geringere thermische Stabilität aufweisen, sollte die Reaktionstemperatur zur Isolierung -20°C nicht übersteigen.



Schema 1. Chelatstabilisierte 1,1-Difluorethen-Nickel(0)-Komplexe.

Die Massenspektren von IVa, IVb, IVc weisen keine Molpeaks auf sondern nur die Fragmentionen der Edukte (Ligand, I). Die IR-Spektren (KBr) liefern erste Hinweise auf die π -Komplexierung von I am (Lig)Ni-Rumpf. Die charakteristischen Banden bei ca. 1000 cm^{-1} , die durch C-F-Schwingungen hervorgerufen werden, belegen eine komplexierte $=\text{CF}_2$ -Gruppierung. Die Schwingungsbanden für die C=C-Doppelbindung können nicht eindeutig zugeordnet werden. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, dass es sich bei IVa, IVb, IVc jeweils um reine, einheitliche Verbindungen handelt. So weist das ^{19}F -NMR-Spektrum von IVa nur ein Resonanzsignal auf. Diese Multiplizitäten lassen sich als ABX_2 -Spinsystem (A, B = ^{31}P , X = ^{19}F) identifizieren. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von IVa treten zwei Dubletts auf, welche jeweils durch Kopplung mit zwei F-Atomen in Triplets aufspalten, wobei die beobachteten $^{31}\text{P}/^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten ($J(\text{PF})$ 36.9 und 51.8 Hz) unterschiedlich gross sind. Das vorliegende Aufspaltungsmuster ist konsistent mit einer trigonalen Koordinationsgeometrie am zentralen Ni-Atom, wobei die Doppelbindung des π -gebundenen Liganden in der Komplexebene liegt. Auch die vorliegenden ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit dieser Komplexstruktur überein. Eine Rotation des π -Liganden I um die Bindungsachse zum Nickelatom ist bei der Messtemperatur von -30°C nicht zu beobachten.

Ähnliche Bindungsverhältnisse sind auch für IVb, IVc nachzuweisen. Zu unserer Überraschung stellten wir jedoch fest, dass das in IVa, IVb, IVc fixierte I den angestrebten Umsetzungen mit Phenylisocyanat zu Difluorazanickeacyclopentanon-Komplexen nicht zugänglich ist. Ganz offensichtlich inhibieren die Chelatbildner hier diese Reaktionsfolge.

Die 1/1 CC-Kupplungsreaktion lässt sich jedoch realisieren, wenn einzählige Phosphanliganden, wie z.B. TCP, TPP, in Kombination mit Ni^0 , Phenylisocyanat

und I in einer Eintopfreaktion umgesetzt werden. Hierüber wird gesondert berichtet [6].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolett 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5; ^1H -NMR-Spektren: Bruker AM 200, Bruker WP 80; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.46 MHz; ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 bei 32.4 MHz, Bruker AM 200 bei 81.01 MHz; ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker AM 200 bei 188.31 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

NMR-Daten des 1,1-Difluorethen (I). ^{19}F -NMR: δ (ppm), CD_2Cl_2 , 27°C : -82.3 s ppm [7] ^{13}C -NMR: δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -90°C : C(1): 158.8 s ($J(\text{CF})$ 287.9); C(2): 63.4 t ($J(\text{CF})$ 23.5, $J(\text{CH})$ 168 ± 0.5) ppm.

Herstellung des [1,2-Bis(dicyclohexyl)phosphino]ethan-(1,1-difluorethen)nickel (IVa). 2.3 g (8.36 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (II) [5] und 3.53 g (8.36 mmol) DCPE (III) werden bei -78°C in ca. 40 ml Et_2O suspendiert. Über eine Bürette werden 749 ml (31.2 mmol) I eingefüllt. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, es entsteht eine dunkelbraune Suspension, die nach 2 Tagen Reaktionszeit am Ölpumpenvakuum eingeengt, anschliessend mit ca. 40 ml Hexan versetzt und filtriert wird. Der gelbe Rückstand wird mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 2.15 g (3.9 mmol, 47.2%) IVa. Elementaranalyse: Gef.: C, 62.65; H, 9.71; F, 6.69; P, 10.68; Ni, 10.18; $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{F}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (545.3) ber.: C, 61.67; H, 9.24; F, 6.97; P, 11.36; Ni, 10.77%. Fp (Zers.) 155°C , MS: m/z 480 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$). IR(KBr): 2920, 2840 $\nu(\text{CH})$, 1100, 850 (CF) cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : -92.4 dd ($J(\text{PF})$ 36.5). ^{31}P -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : 64.4 d ($J(\text{PF})$ 36.9, $J(\text{PP})$ 48.3); 61.4 d ($J(\text{PF})$ 51.8, $J(\text{PP})$ 48.3). ^1H -NMR, δ (ppm), CD_2Cl_2 , -30°C : 2.0–0.9 m. ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : C(1): 148.3 s ($J(\text{CF})$ 332.4, $J(\text{CP})$ 63.3); C(2): 5.6 t ($J(\text{CF})$ 10.2, $J(\text{CP})$ 27.5, $J(\text{CH})$ 153 ± 1).

Herstellung von IVb. Aus 1.72 g (6.25 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (II) [5] und 0.98 g (6.25 mmol) BIPY in ca. 30 ml Et_2O wird durch mehrstündiges Rühren bei 0°C eine violette Suspension hergestellt. Diese wird auf -78°C gekühlt, über eine Bürette 300 ml (12.5 mmol) I eingefüllt und langsam auf -20°C erwärmt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit wird bei -20°C ein dunkelbrauner Niederschlag abfiltriert, der mehrfach mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird. Erhalten: 1.32 g (4.7 mmol, 75.7%) IVb. Fp (Zers.) 127°C , MS: m/z 156 ($M^+ - \text{NiC}_2\text{F}_2\text{H}_2$); 64 ($M^+ - \text{BIPYNi}$). IR(KBr): 3080 $\nu(\text{CH})$, 1060, 870 $\nu(\text{CF})$ cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), J (Hz), dTHF, -30°C : -96.0 s. ^1H -NMR, δ (ppm), dTHF, -30°C : H(1): 9.07 m; H(2), H(4): 8.18, 8.08 m; H(3): 7.54 m.

Herstellung von IVc. 1.00 g (4.5 mmol) CDTNi werden bei -78°C in ca. 40 ml Et_2O gelöst und mit 0.52 g (4.5 mmol) TMEDA versetzt. Über eine Bürette werden 326 ml (13.5 mmol) I eingefüllt und unter Rühren langsam auf -20°C erwärmt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit ist eine dunkelgrüne Suspension entstanden, die am Ölpumpenvakuum eingeengt, anschliessend mit ca. 20 ml kaltem Pentan versetzt und bei tiefer Temperatur abfiltriert wird. Der Niederschlag wird am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 0.77 g (3.2 mmol, 71.6%) IVc. Elementaranalyse: Gef.: C,

40.17, H, 7.66; N, 11.78; F, 15.79; Ni, 24.49; $C_8H_{18}N_2F_2Ni$ (238.9) ber.: C, 40.21; H, 7.59; N, 11.72; F, 15.90; Ni, 24.57%. Fp (Zers.) $58^\circ C$, MS: m/z 116 ($M^+ - NiC_2F_2H_2$). IR(KBr): 3000–2800 $\nu(CH)$, 1050, 880 $\nu(CF)$ cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), J (Hz), dTHF, $-30^\circ C$: -96.1 s. 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), dTHF, $-30^\circ C$: H(2): -0.2 t (2H) ($J(HF)$ 10.3); H(3), H(4): 2.70, 2.62 s (12H); H(5), H(6): 2.38 s (4H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), dTHF, $-30^\circ C$: C(1): 136.8 s ($J(CF)$ 347.3); C(2): -6.5 t ($J(CF)$ 17.5, $J(CH)$ 147 ± 1); C(3), C(4): 49.4 q ($J(CH)$ 136 ± 1), 48.6 q ($J(CH)$ 135 ± 1); C(5), C(6): 59.0 t ($J(CH)$ 136 ± 1), 58.4 t ($J(CH)$ 135 ± 1).

Dank. Frau M. Blumenthal danken wir für die sorgfältige Mitarbeit bei der Durchführung der Experimente.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 507.
- 2 H. Hoberg und D. Guhl, J. Organomet. Chem., in press.
- 3 F.G.A. Stone, Pure Appl. Chem., 30 (1972) 551; W. Schröder, Dissertation Bochum 1989.
- 4 J. Ashley-Smith, M. Green and F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1969) 3019; R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 4621; R. Fields, G. Godwin and R. Haszeldine, J. Chem. Soc., Dalton, (1975) 1867.
- 5 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 6 H. Hoberg und D. Guhl, J. Organomet. Chem., in press.
- 7 J. Reuben, Y. Shvo and A. Demiel, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 3995.