

tmeda-Nickel-Komplexe

IV *. Synthese und Struktur von (tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂

Wilfried Kaschube **, Klaus R. Pörschke *, Klaus Seevogel und Carl Krüger ***

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)
 (Eingegangen den 7. Dezember 1988)

Abstract

Ni(C₂H₄)₃, Ni(cdt), or Ni(cod)₂ react with tmeda and acrylic acid methyl ester, methyl vinyl ether, and acrylonitrile in ether to afford (tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (**3**, orange-red crystals), (tmeda)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (**4**, red crystals), and (tmeda)Ni(H₂C=CHCN)₂ (**5**, yellow precipitate) in up to 90% yield. These complexes are also formed by interaction of the homoleptic bis(alkene) nickel(0) complexes Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂, Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂, and Ni(H₂C=CHCN)₂ with tmeda, and by the reaction of (tmeda)Ni(CH₃)₂ with the alkenes in ether at –30 °C or above, under reductive elimination of ethane. Solid **3** is stable to about 110 °C, whereas **4** decomposes slowly at 20 °C; decomposition of **5** occurs at 136 °C. The IR, ¹H and ¹³C NMR spectra are reported. In addition, **3** has been characterized by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Ni(C₂H₄)₃, Ni(cdt) und Ni(cod)₂ reagieren mit tmeda und Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Acrylnitril in Ether zu (tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (**3**, orangefarbene Kristalle), (tmeda)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (**4**, rote Kristalle) und (tmeda)Ni(H₂C=CHCN)₂ (**5**, gelber Niederschlag) in bis zu 90 % Ausbeute. Die Komplexe entstehen gleichfalls aus den homoleptischen Bis(alken)nickel(0)-Komplexen Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂, Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ und Ni(H₂C=CHCN)₂ bei Einwirkung von tmeda sowie durch die Umsetzung von (tmeda)Ni(CH₃)₂ mit den Alkenen in Ether bei –30 °C oder höher, wobei durch reduktive

* Vorausgegangene Mitteilungen: siehe Lit. 1–3.

** Teil der Dissertation von W. Kaschube, Universität Bochum 1987.

*** Kristall-Strukturanalyse.

Eliminierung der Methylgruppen Ethan frei wird. **3** ist stabil bis ca. 110 °C, während **4** sich bereits bei 20 °C langsam zersetzt; **5** zersetzt sich bei 136 °C. IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten werden angegeben. **3** ist zudem durch eine Kristall-Strukturanalyse charakterisiert.

Im Unterschied zu bipy *, dessen Stickstoffatome in π-Systeme eingebunden sind und das nach Pearson [4] den 'weichen Basen' zuzuordnen ist, weisen die N-Atome von tmeda nur 'harte' Donor-Eigenschaften auf. Jonas und Mitarb. [5] erhielten durch Umsetzung von Ni(cod)₂ oder Ni(cdt) mit tmeda und starken π-Akzeptoren (z.B. *cis*- und *trans*-Stilben, Fumarsäurediethylester, Maleinsäureanhydrid, Diazobenzol, Benzophenon) erstmals Verbindungen vom Typ (tmeda)Ni(π-Ligand) mit trigonal-planarer Komplexgeometrie des Nickels. Die Bildung derartiger Komplexe ist so zu verstehen, dass starke π-Akzeptoren einen partiellen Ladungsabzug von Nickel(0) herbeiführen und hierdurch das Nickelatom auch 'harte' Eigenschaften annimmt.

Von daher war überraschend, dass wir kürzlich durch Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃ mit tmeda und dem relativ schwachen π-Akzeptor Butadien den thermisch labilen Zweikern-Komplex {(tmeda)Ni(η²-C₄H₆)₂(η², η²-C₄H₆)} (1a) erhielten; zudem konnten wir in Lösung ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch (tmeda)Ni(η²-C₄H₆)₂ (1b) nachweisen [1]. Mit Ethen und Formaldehyd entsteht das gleichfalls thermolabile (tmeda)Ni(C₂H₄)(H₂C=O) (2) [2]. In 1a,b und 2 sind erstmals zwei π-Liganden am (tmeda)Ni⁰-Rumpf gebunden. Wir berichten nun über weitere Komplexe vom Typ (tmeda)Ni(π-Ligand)₂, die wir mit Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Acrylnitril hergestellt haben.

Synthese und Eigenschaften von (tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (3), (tmeda)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (4) und (tmeda)Ni(H₂C=CHCN)₂ (5)

Als erste Acrylsäuremethylester-Nickel(0)-Komplexe wurden (bipy)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)_n (n = 1, 2) bekannt (IR ** (KBr) 1666 cm⁻¹ (C=O) ***) [6a]; von (bipy)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ ist die Kristall-Struktur bestimmt worden [6b]. Im homoleptischen Komplex Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (Zers. -10 °C) sind nach IR-Befund (IR (Nujol) 1569 cm⁻¹ (C=O)) neben den C=C-Bindungen auch die Carbonylgruppen an Nickel komplexiert [7]. Desweiteren wurden die Phosphanhaltigen Komplexe (Me₃P)₂Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ und (Me₂PC₂H₄PMe₂)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ hergestellt [8]. Nach Wilke und Sperling lässt sich Acrylsäuremethylester mit (π-C₃H₅)Ni(PMe₃)(BF₄) als Katalysator dimerisieren [9].

* ame = Acrylsäuremethylester, acn = Acrylnitril, bipy = 2,2'-Bipyridyl, cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien, cod = 1,5-Cyclooctadien, msa = Maleinsäureanhydrid, mvk = Methylvinylketon, tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

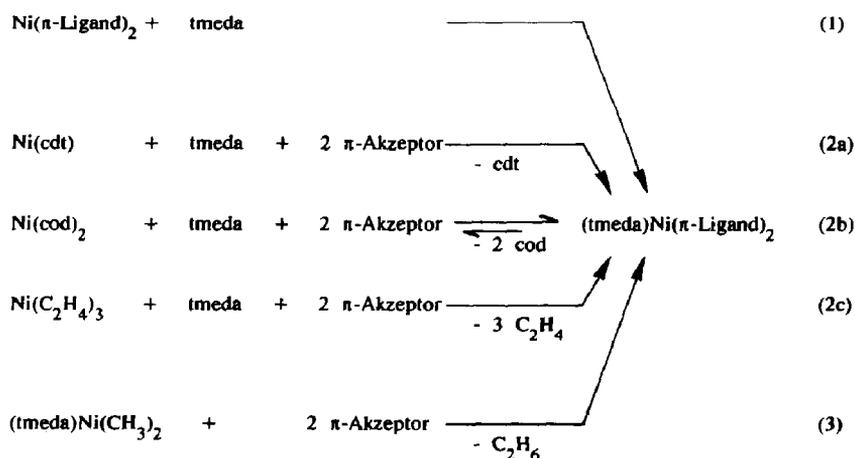
** Alle IR-Wellenzahlen beruhen auf Messungen mit einem Nicolet-7199-FT-IR-Spektrometer. Im Vergleich zu älteren Literaturangaben ergeben sich teilweise Abweichungen bis zu 18 cm⁻¹, z.B. bei Ni(H₂C=CHCN)₂.

*** Aufgeführt ist jeweils die stärkste Bande im Valenzschwingungsbereich des Doppelbindungssystems C=C-C=O.

Mit Methylvinylketon ist als Nickel(0)-Komplex (bipy)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (IR (KBr) 1609 cm⁻¹ (C=O)) bekannt [6a]. Aus Ni(cdt) haben wir den homoleptischen Komplex Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (Zers. 103°C; IR (Nujol) 1514 cm⁻¹ (C=O)) als dunkelroten Niederschlag erhalten (s.u.). Zudem sind (Me₃P)₂Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ und (Me₂PC₂H₄PMe₂)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ hergestellt worden [8].

Aus Ni(CO)₄ und Acrylnitril entsteht bei 80°C rotes, feinkristallines Ni(H₂C=CHCN)₂ (Zers. 100°C) [10] (IR (KBr) 2202 cm⁻¹ (C≡N)). Der in den üblichen Lösungsmitteln schwerlösliche Komplex löst sich in Aminen [10b]; mit Triphenylphosphan bilden sich Addukte (Ph₃P)_nNi(H₂C=CHCN)₂ (n = 1, 2) [10a]. Auf einem anderen Weg wurden rote Kristalle von (bipy)Ni(H₂C=CHCN)₂ (IR (KBr) 2175 cm⁻¹ (C≡N)) gewonnen [6]; von ((CH₃-o-C₆H₄O)₃P)₂Ni(H₂C=CHCN) wurde die Kristallstruktur bestimmt [11].

Die (Alken)nickel(0)-Komplexe Ni(cdt), Ni(cod)₂ [12] und Tris(ethen)nickel(0) [13] reagieren mit Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Acrylnitril in Gegenwart von tmeda zu den (tmeda)Ni(Alken)₂-Komplexen (tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (3) *, (tmeda)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (4) und (tmeda)Ni(H₂C=CHCN)₂ (5). Dabei kristallisiert 3 aus der roten etherischen Reaktionslösung unterhalb -30°C in Form orangefarbener Quader in bis zu 90%-iger Ausbeute aus. Analog erhält man mit Methylvinylketon den feinkristallinen roten Niederschlag von 4 (78%) und mit Acrylnitril den gelben Niederschlag von 5 (84%). Die aus Ni(cdt) oder Ni(cod)₂ [12] gleichfalls zugänglichen homoleptischen Bis(alken)-Komplexe Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂, Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ und Ni(H₂C=CHCN)₂ wandeln sich bei Einwirkung von tmeda in die Amin-Addukte 3-5 um. 3-5 entstehen auch aus (tmeda)Ni(CH₃)₂ [3] mit Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon bzw. Acrylnitril in etherischer Lösung bei -30°C, wobei unter reduktiver Eliminierung der Methylgruppen Ethan frei wird (ca. 90%).



π-Ligand = H₂C=CHCOOCH₃; 3: H₂C=CHCOCH₃; 4: H₂C=CHCN: 5

* 3 wurde unabhängig von P. Binger und R. Milczarek gefunden (private Mitteilung).

(*tmeda*)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (**3**) ist mit einer Zersetzungstemperatur von 110 °C thermisch erheblich beständiger als der homoleptische Ni(ame)₂-Komplex. Aus thf lässt sich **3** zu grossen, roten Kuben umkristallisieren. Beim Lösen von **3** in thf-*d*₈ werden weder der *tmeda*- noch die Acrylsäureester-Liganden freigesetzt, d.h. alle Liganden sind fest gebunden. Die Acrylsäureester-Liganden lassen sich gegen stärkere π -Akzeptoren unter Bestand der (*tmeda*)Ni-Einheit austauschen. Beispielsweise erhält man durch Reaktion von **3** mit Maleinsäureanhydrid in thf bei 20 °C den violetten Niederschlag (75%) von (*tmeda*)Ni(msa) [5] und mit C₂F₄ in Ether oberhalb 0 °C (*tmeda*)Ni(C₂F₄) [14] als gelbe Suspension (94%); Verknüpfungen der *ame*-Liganden mit den Substrat-Molekülen treten demnach nicht ein. Umsetzung von **3** mit bipy in thf bei -30 °C führt unter *tmeda*-Verdrängung zu den roten Kristallen von (bipy)Ni(ame)₂ (75%). Eine Reaktion von **3** mit cod war in Lösung bei 20 °C nicht festzustellen; löst man **3** aber in reinem cod, so werden unter Bildung von Ni(cod)₂ die Liganden vom Nickel(0) entsprechend der Rückreaktion nach Gl. 2b verdrängt. Bei der Umsetzung von **3** mit CO bildet sich bereits bei -78 °C Ni(CO)₄. Bis 80 °C ist in Lösung (Toluol) keine Verknüpfung der Acrylsäureester-Liganden festzustellen, auch nicht für eine Lösung von **3** in reinem *ame*.

Im IR-Spektrum von **3** weisen sich die *ame*-Liganden durch Banden bei 1675 cm⁻¹ (breit, C=O) und 1154 cm⁻¹ (C-O) aus. Der Vergleich mit unkomplexiertem *ame* (1726 cm⁻¹ (C=O), 1635 cm⁻¹ (C=C), 1208 cm⁻¹ (C-O)) und (bipy)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (1666 cm⁻¹ (C=O), 1151 cm⁻¹ (C-O)) belegt für **3** eine annähernd gleiche Beeinflussung der Carbonylgruppen durch Koordination der *ame*-Liganden an den (*tmeda*)Ni⁰-Rumpf wie an den (bipy)Ni⁰-Rumpf, die deutlich geringer ist als beim homoleptischen Komplex.

Für festes (*tmeda*)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (**4**) beobachtet man eine langsame Zersetzung bei 20 °C, die damit deutlich leichter eintritt als die des homoleptischen Ni(mvk)₂-Komplexes. **4** kann deshalb nur gekühlt gehandhabt werden. Die Löslichkeit von **4** in Ether und thf ist geringer als die von **3**; ansonsten ähnelt **4** in seinen chemischen Eigenschaften weitgehend **3**. Auch läßt im IR-Spektrum die Bande bei 1600 cm⁻¹ (breit, C=O) gleiche Komplexierungsverhältnisse wie bei (bipy)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (1609 cm⁻¹ (C=O)) erkennen (freies Methylvinylketon: 1682 cm⁻¹ (C=O), 1617 cm⁻¹ (C=C)).

Das bis 136 °C stabile (*tmeda*)Ni(H₂C=CHCN)₂ (**5**) ist wie der homoleptische Ni(acn)₂-Komplex in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, so daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Für Acrylnitril-Komplexe ist die Streckschwingung ν (C≡N) charakteristisch. Diese liegt im ungebundenen Acrylnitril bei 2227 cm⁻¹ und im homoleptischen Komplex Ni(H₂C=CHCN)₂ nur relativ wenig verschoben bei 2202 cm⁻¹, so daß hier nur die C=C-Bindungen an Nickel(0) komplexiert sind [10]. Die gleiche Bande findet man in den IR-Spektren von **5** und (bipy)Ni(H₂C=CHCN)₂ bei 2176 bzw. 2175 cm⁻¹, vereinbar mit einer vom *tmeda*- bzw. bipy-Liganden herbeigeführten verstärkten Rückbindung vom Nickelatom zum olefinischen Liganden.

NMR-Spektren von (*tmeda*)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (**3**) und (*tmeda*)Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂ (**4**)

Im 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum (thf-*d*₈, -40 °C) von **3** liefern die Doppelbindungsprotonen des *ame*-Liganden drei gleichintensive Signale δ (H1) 3.52('q'), δ (H2)

2.75('dd') und δ (H3) 1.64('dd') mit den Kopplungen ${}^3J(\text{H1H2}) = 11.6$ Hz (*trans*-Kopplung) und ${}^3J(\text{H1H3}) = 7.7$ Hz (*cis*-Kopplung) sowie ${}^2J(\text{H2,H3}) = 1.8$ Hz (geminal); die *ame*-Methylprotonen liefern ein Singulett bei $\delta(\text{H})$ 3.42. Für den *tmeda*-Liganden beobachtet man zwei Singuletts der NCH_3 -Gruppen ($\delta(\text{H})$ 2.54, 2.04) sowie zwei Signale der NCH_2 -Gruppen ($\delta(\text{H})$ 3.01('d'), 2.75('d')). Mit Temperaturerhöhung werden die ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale breit. Im 75.5 MHz ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (*thf-d*₈, -30°C) von **3** liefern die *ame*-Liganden vier gleichintensive Resonanzen bei $\delta(\text{C})$ 172.8 (C(=O)O), 51.4 (=CH-), 49.7 (OCH₃) und 48.1 (H₂C=). Für *tmeda* werden zwei Resonanzen der NCH_3 -Gruppen ($\delta(\text{C})$ 52.2, 45.4) aber nur ein NCH_2 -Signal ($\delta(\text{C})$ 60.1) erhalten.

Bei einer tetraedrischen Koordination des Nickels durch die *tmeda*-N-Atome und die C=C-Bindungen der beiden gleichgebundenen *ame*-Liganden, bei zusätzlicher Annahme eines raschen Konformationswechsels des $\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}$ -Ni-Fünfrings und einer "eingefrorenen" *ame*-Liganden-Rotation um die Bindungsachse zum Nickelatom sind die *tmeda*- ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten nur mit einem C_2 -symmetrischen Aufbau von **3** vereinbar. Somit wären die beiden jeweiligen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und NCH_2 -Gruppen äquivalent mit diastereotopen Methylsubstituenten bzw. NCHH' -Protonen. Die im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei höherer Temperatur beobachtete Signalverbreiterung erklären wir mit dem Einsetzen einer *ame*-Liganden-Rotation. Die NMR-Spektren stehen mit der für **3** im Kristall nachgewiesenen Struktur im Einklang. Eine ähnliche Ligandenanordnung ist für $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$ (**1b**) in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden [1].

In Analogie zu **3** beobachtet man für **4** im 400 MHz ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (*thf-d*₈, -30°C) drei Signale der *mvk*-Doppelbindungsprotonen bei $\delta(\text{H1})$ 3.98(m), $\delta(\text{H2})$ 2.44('d') und $\delta(\text{H3})$ 1.93('q') neben dem Methylgruppen-Singulett ($\delta(\text{H})$ 1.73). Der *tmeda*-Ligand liefert auch hier jeweils zwei Signale für die NCH_3 -Gruppen ($\delta(\text{H})$ 2.49, 2.05) und die NCH_2 -Gruppen ($\delta(\text{H})$ 2.82('d'), 2.34('d')). Im 75.5 MHz ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (*thf-d*₈, -30°C) erscheinen für die *mvk*-Liganden vier Resonanzen ($\delta(\text{C})$ 200.5 (C=O), 66.4 (=CH-), 46.3 (H₂C=) und 26.7 (-CH₃)), zwei Resonanzen der NCH_3 -Gruppen ($\delta(\text{C})$ 52.0, 45.9) und eine für beide NCH_2 -Gruppen ($\delta(\text{C})$ 60.0). Aus diesen Daten lässt sich für **4** ein entsprechender Aufbau wie für **3** ableiten.

Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ (**3**)

Die Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ (**3**) wurde mittels einer Einkristall-Strukturanalyse bestimmt (Fig. 1, Tab. 1). In **3** ist das Nickelatom pseudo-tetraedrisch von den *tmeda*-N-Atomen und den C=C-Doppelbindungen der beiden *ame*-Liganden umgeben. Die Ni-N-Abstände betragen 2.152(3) und 2.138(3) Å und entsprechen in ihrer Grössenordnung den für $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{CO})$ (**2**) gefundenen Werten [2]. Sie sind damit um ca. 0.15 Å länger als im $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$ [5] und $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ [14] mit trigonal-planarer Koordination des Nickels. Die räumliche Ausrichtung der Liganden zueinander wird am besten durch die Interplanarwinkel beschrieben, die für die Ebenen Ni,N1,N2/Ni,C1,C2 78.2°, Ni,N1,N2/Ni,C5,C6 78.2° und Ni,C1,C2/Ni,C5,C6 89.5° betragen. Eine ähnliche Geometrie wurde für $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{HC}_2\text{O})$ gefunden (Interplanarwinkel Ni,N1,N2/Ni,C1,O 84.2°, Ni,N1,N2/Ni,C2,C3 77.9°, Ni,C1,O/Ni,C2,C3 82.8°). Die C=C-Doppelbindungsabstände entsprechen mit 1.408(5) und

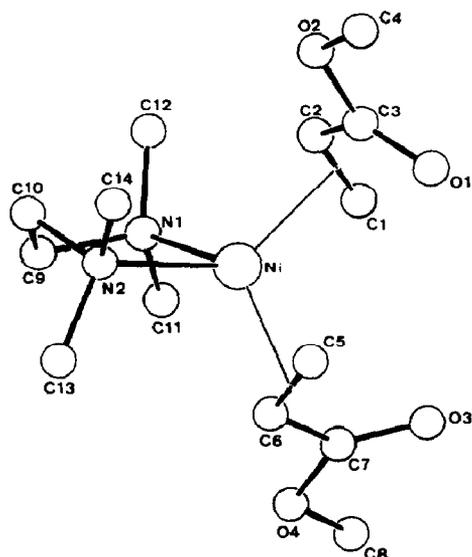


Fig. 1. Kristallstruktur von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ (3)

1.413(5) Å den Erwartungswerten. Bemerkenswert ist die *s-cis*-Anordnung der Carbonyl-Gruppen zu den C–C-Doppelbindungen. Hierin besteht ein Unterschied zur Struktur von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$, dessen *ame*-Liganden in der *s-trans*-Konfiguration am Nickel(0) koordiniert sind [6b].

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)^a

Ni–N1	2.138(3)	C6–Ni–C5	41.0(2)
Ni–N2	2.152(3)	C6–Ni–C2	137.4(1)
Ni–C1	1.967(4)	C6–Ni–C1	106.0(2)
Ni–C2	2.076(4)	C6–Ni–N2	101.7(1)
Ni–C5	1.970(4)	C5–Ni–C2	105.5(2)
Ni–C6	2.057(3)	C5–Ni–C1	96.0(2)
C1–C2	1.408(5)	C5–Ni–N2	97.2(2)
C2–C3	1.453(5)	C2–Ni–C1	40.6(2)
C5–C6	1.413(5)	C2–Ni–N1	101.2(1)
C6–C7	1.465(5)	C1–Ni–N1	96.1(1)
		N2–Ni–N1	85.2(1)
		C9–N1–Ni	103.3(2)
		C10–N2–Ni	103.3(2)
		C2–C1–Ni	73.9(2)
		C1–C2–Ni	65.5(2)
		C6–C5–Ni	72.8(2)
		C5–C6–Ni	66.2(2)

^a $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_4$, Raumgruppe $P2_1/n$ (14), a 8.364(1), b 9.086(1), c 23.153(2) Å, β 96.61(1)°, V 1747.8 Å³, $Z = 4$, d_{ber} 1.32 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 11.28 cm⁻¹, gemessene Reflexe ($\pm h$, $+k$, $+l$) 4281, gemittelt zu 3941 unabhängigen Reflexen, davon 2968 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 302 verfeinerte Parameter, $R = 0.040$, $R_w = 0.054$. Lösung nach der Schweratommethode, alle H-Atom Positionen gefunden und verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53701, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektrometer wie in [1] angegeben. Ni(cdt) [12], Ni(cod)₂ [12], Ni(C₂H₄)₃ [13] und (tmeda)Ni(CH₃)₂ [3] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ [7]

Zu einer Lösung von 1.165 g (5.0 mmol) 95%-igem Ni(cdt) (Rest co-kristallisiertes cdt) in 25 ml Pentan wird bei 20 °C 1 ml Acrylsäuremethylester gegeben. Bei -78 °C fällt ein roter Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C trocknet. Ausbeute 980 mg (85%).

C₈H₁₂NiO₄ (230.9). IR-Spektrum (Nujol): 1645/30, 1569 cm⁻¹ (C=C-C=O), 1287/67 cm⁻¹ (C-O).

Ni(H₂C=CHCOCH₃)₂

Zu einer Lösung von 1.165 g (5.0 mmol) 95%-igem Ni(cdt) in 25 ml Ether wird bei 20 °C 1 ml Methylvinylketon gegeben. Bei -30 °C fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute (85%).

C₈H₁₂NiO₂ (198.9). Zers. 103 °C; schwerlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. IR-Spektrum (Nujol): 1575, 1514 cm⁻¹ (C=C-C=O).

Ni(H₂C=CHCN)₂ [10]

Zu einer Lösung von 1.165 g (5.0 mmol) 95%-igem Ni(cdt) in 25 ml Ether wird 1 ml Acrylnitril gegeben. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus, den man zweimal mit Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 780 mg (95%).

C₆H₆N₂Ni (164.8). IR-Spektrum (KBr): 2202 cm⁻¹ (C≡N).

(tmeda)Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ (3)

(a) Eine rote Suspension von 693 mg (3.0 mmol) Ni(H₂C=CHCOOCH₃)₂ in 30 ml Ether wird bei 0 °C mit 1 ml tmeda versetzt und 12 h gerührt. Der angefallene rote Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20 °C getrocknet. Ausbeute 690 mg (66%).

(b) Eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) (Rest co-kristallisiertes cdt) in 25 ml Ether wird mit 1 ml tmeda und 861 mg (10.0 mmol) Acrylsäuremethylester versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der gelbroten Reaktionslösung orangefarbene Quader ab. Man kühlt langsam bis auf -78 °C und entfernt die Mutterlauge durch Abhebern mit einem Kapillarheber. Die Kristalle werden zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20 °C getrocknet. Ausbeute 1.51 g (87%).

(c) Eine Suspension von 1.375 g (5.0 mmol) Ni(cod)₂ in 45 ml Ether und 1 ml tmeda geht bei Zugabe von 861 mg (10.0 mmol) Acrylsäuremethylester sofort in eine klare rote Reaktionslösung über, aus der sich nach kurzer Zeit das Produkt in orangeroten Stäbchen abscheidet. Aufarbeitung und Ausbeute wie oben beschrieben.

(d) Zu der gelben Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) (tmeda)Ni(CH₃)₂ in 50 ml Ether werden bei 20 °C 861 mg (10.0 mmol) Acrylsäuremethylester gegeben. Die Re-

aktionslösung färbt sich allmählich rot, und bei -30°C scheiden sich orangerote Kristalle ab. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 1.56 g (90%).

Gef.: C, 48.59; H, 7.96; N, 7.89; Ni, 16.66. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_4$ (347.1) ber.: C, 48.45; H, 8.13; N, 8.07; Ni, 16.91%. Die Kristalle für die Strukturanalyse wurden durch Abkühlen einer bei 20°C gesättigten etherischen Lösung von **3** auf 0°C gewonnen. IR-Spektrum (Nujol): 1675 cm^{-1} (breit, leicht strukturiert, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 1154 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$). $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ ($\text{thf}-d_8$, -40°C): δ 3.52 ('q', 2H, $=\text{CH}-$), 3.42 (s, 6H, OCH_3), 2.75 ('dd', 2H, $\text{CH}'\text{H}$), 1.64 ('dd', 2H, CHH' , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$), 3.01 ('d', 2H, $\text{NCH}'\text{H}-$), 2.33 ('d', 2H, $\text{NCHH}'-$), 2.54 (s, 6H, NCH_3), 2.04 (s, 6H, NCH_3 , tmeda). $75.5\text{ MHz }^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{thf}-d_8$, -30°C): δ 172.8 (2C, OCH_3), 51.4 (2C, $=\text{CH}-$), 49.7 (2C, $-\text{COO}$), 48.1 (2C, $=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$), 60.1 (2C, NCH_2), 52.2 (2C, NCH_3), 45.4 (2C, NCH_3 , tmeda).

Umsetzung von **3** mit CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Eine Lösung von 410 mg (1.18 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{ame})_2$ (**3**) in 10 ml thf nahm bei -78°C unter Rühren und Entfärbung 112 ml (4.57 mmol) CO (3.9 CO/Ni) auf. Im IR-Spektrum wurden die Banden von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und ame nachgewiesen.

Umsetzung von **3** mit cod zu $\text{Ni}(\text{cod})_2$

(a) In Lösung (thf) zeigt **3** bei 20°C keine Reaktion mit cod.

(b) 104 mg **3** wurden bei 20°C in 5 ml cod gelöst. Nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verblieb reines $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ($^1\text{H-NMR}$ -Nachweis).

Umsetzung von **3** mit msa zu $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{msa})$ [5]

Zu 778 mg (2.24 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{ame})_2$ (**3**) gelöst in 20 ml thf wurden bei 20°C 220 mg (2.24 mmol) Maleinsäureanhydrid (msa) in 5 ml gegeben. Die zunächst rote Lösung färbte sich violett und es fiel ein violetter Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 458 mg (75%). Identifizierung durch IR-Spektrum [5].

Umsetzung von **3** mit bipy zu $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3)_2$ [6]

Eine gelbrote Lösung von 525 mg (1.51 mmol) **3** in 15 ml thf wird bei -30°C mit einer Lösung 236 mg (1.51 mmol) bipy in 5 ml Ether versetzt. Sofort färbt sich die Reaktionslösung tiefdunkelrot, und bei -78°C scheiden sich rote Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 436 mg (75%). Identifizierung durch IR-Spektrum [6a].

Umsetzung von **3** mit C_2F_4 zu $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)_2$ [14]

Einer orangeroten Suspension von 750 mg (2.16 mmol) **3** in 20 ml Ether werden bei -30°C ca. 100 ml C_2F_4 zugeführt. Unter Rühren färbt sich die Suspension oberhalb 0°C gelb; der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 560 mg (94%). Identifizierung durch IR-Spektrum [14].

$(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3)_2$ (**4**)

(a) Eine Suspension von 597 mg (3.0 mmol) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3)_2$ in 30 ml Ether wird bei 0°C mit 1 ml tmeda versetzt. Unter Rühren entsteht im Verlauf von 3 h

eine klare dunkelrote Lösung, aus der sich bei -78°C dunkelrote Kristalle abscheiden. Diese werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 0°C getrocknet. Ausbeute 670 mg (71%).

(b) Eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) in 25 ml Ether wird bei -30°C mit 1 ml tmeda und 770 mg (11 mmol) Methylvinylketon versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein feinkristalliner roter Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 550 mg (35%).

(c) Zu einer Suspension von 1.375 g (5.0 mmol) Ni(cod)₂ in 45 ml Ether werden bei -20°C 1 ml tmeda und 770 mg (11 mmol) Methylvinylketon gegeben. Unter Rühren bildet sich im Verlauf von 4 h ein roter Niederschlag, den man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.09 g (69%).

(d) Eine aus 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) (Rest co-kristallisiertes cdt) und Ethen in 25 ml Ether hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) wird bei -40°C mit 1 ml tmeda und 770 mg (11 mmol) Methylvinylketon versetzt. Der sofort ausfallende rote Niederschlag wird wie beschrieben isoliert. Ausbeute 1.23 g (78%).

(e) Zu der gelben Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) (tmeda)Ni(CH₃)₂ in 50 ml Ether werden bei -30°C 770 mg (11 mmol) Methylvinylketon gegeben. Die Lösung färbt sich sofort rot, und es scheiden sich langsam rote Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 1.18 g (75%).

Gef.: C, 53.36; H, 8.98; N, 8.86; Ni, 18.66. C₁₄H₂₈N₂NiO₂ (315.1) ber.: C, 53.37; H, 8.96; N, 8.89; Ni, 18.63%. Die Substanz zersetzt sich langsam bei 20°C . Sie ist bei 0°C in thf gut, in Ether wenig löslich und kann aus thf/Ether umkristallisiert werden. IR-Spektrum (Nujol): 1600 cm⁻¹ (breit, mit Schultern; C=C=O). 400 MHz ¹H-NMR (thf-d₈, -30°C): δ 3.98 (m, 2H, =CH-), 2.44 ('d', 2H, =CHH'), 1.93 (m, 2H, =CH'H), 1.73 (6H, CH₃, mvk); 2.82 ('d', 2H, NCHH'), 2.34 ('d', 2H, NCH'H), 2.49 (6H, NCH₃), 2.05 (6H, NCH₃', tmeda). 75.5 MHz ¹³C-NMR (thf-d₈, -30°C): δ 200.5 (2C, C=O), 66.4 (2C, =CH-), 46.3 (2C, H₂C=), 26.7 (2C, CH₃, H₂C=CHCOCH₃); 60.0 (2C, NCH₂), 52.0 (2C, NCH₃), 45.9 (2C, NC'H₃, tmeda).

(tmeda)Ni(H₂C=CHCN)₂ (5)

(a) Die gelbe Suspension von 494.4 mg (3.0 mmol) Ni(H₂C=CHCN)₂ in 30 ml Ether wird bei 20°C mit 1 ml tmeda 24 h gerührt. Dabei entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, den man abfiltriert, zweimal mit Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 740 mg (88%).

(b) Eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) in 25 ml Ether wird bei 20°C mit 1 ml tmeda und 531 mg (10.0 mmol) Acrylnitril versetzt. Die zunächst rote Lösung entfärbt sich im Verlauf von 3 h und es fällt ein gelber Feststoff aus, den man abfiltriert, zweimal mit Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 910 mg (65%).

(c) Eine aus 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95%-igem Ni(cdt) (Rest co-kristallisiertes cdt) und Ethen in 25 ml Ether hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) wird bei 0°C mit 1 ml tmeda und 531 mg (10.0 mmol) Acrylnitril versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, den man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.18 g (84%).

(d) Eine Suspension von 1.375 g (5.0 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in 50 ml Ether wird bei 20°C mit 1 ml tmeda und 1 ml Acrylnitril versetzt. Sofort geht $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Lösung, und es fällt ein gelber flockiger Niederschlag aus, der wie beschrieben isoliert wird. Ausbeute 1.28 g (91%).

(e) Eine Lösung von 1.025 g (5.0 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ in 20 ml thf wird bei -78°C mit 531 mg (10.0 mmol) Acrylnitril gelöst in 5 ml thf versetzt. Beim Erwärmen auf -40°C fällt ein gelber Niederschlag aus, den man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.025 g (73%).

Gef.: C, 51.19; H, 7.92; N, 19.84; Ni, 21.04. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}$ (281.0) ber.: C, 51.28; H, 7.89; N, 19.94; Ni, 20.89%. Zers. 136°C . Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. IR-Spektrum (Nujol): 2176 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Dank

Wir danken Frl. B. Krzossa für experimentelle Hilfe, Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren sowie Prof. Dr. G. Wilke für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 W. Schröder und K.R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 385.
- 2 W. Schröder, K.R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 953; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 919.
- 3 W. Kaschube, K.R. Pörschke und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 525.
- 4 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533; *J. Chem. Ed.*, 45 (1968) 581, 643.
- 5 K. Jonas und C. Krüger, unveröffentlicht; K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- 6 (a) T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3350; (b) P. Binger und C. Krüger, unveröffentlicht.
- 7 R. Salz, Dissertation, Universität Bochum 1976.
- 8 P. Binger und T.R. Martin, unveröffentlicht.
- 9 G. Wilke und K. Sperling, unveröffentlicht; K. Sperling, Dissertation, Universität Bochum 1983.
- 10 (a) G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5310; 82 (1960) 1008; (b) G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 642, 650.
- 11 L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 499.
- 12 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 13 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 565.
- 14 W. Kaschube, K.R. Pörschke, W. Schröder, K. Angermund und C. Krüger, in Vorbereitung.