

# Darstellung und Eigenschaften des Komplexes (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>). Zur Korrelation struktureller Bindungsparameter mit IR- und NMR-spektroskopischen Daten in Übergangsmetall-Alkin-Komplexen

U. Rosenthal <sup>a,\*</sup>, C. Nauck <sup>a</sup>, P. Arndt <sup>a</sup>, S. Pulst <sup>a</sup>, W. Baumann <sup>a</sup>, V.V. Burlakov <sup>a,1</sup>,  
H. Görls <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock, Deutschland

<sup>b</sup> Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO<sub>2</sub>-Chemie" an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 12, D-07743 Jena, Deutschland

Eingegangen am 23. Februar 1994

## Abstract

The reaction of (dipy)Ni(cod) with PhC≡CSiMe<sub>3</sub> yields, depending on the stoichiometry, first the binuclear complex (dipy)Ni( $\mu$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Ni(dipy) (2) which gives, with an excess of the alkyne, the mononuclear compound (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (3). This complex was structurally characterized to study the influence of the dipy ligand on alkyne complexation in Ni(0) complexes. Furthermore, comparison of spectroscopical and structural data in a series of complexes with one alkyne: (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (3), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) and Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ti( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) has shown that <sup>13</sup>C-NMR and infrared spectroscopy are better suited to characterize the complexation of an alkyne (two- or four-electron donor) at the metal atom than X-ray structure analysis.

## Zusammenfassung

Die Reaktion von (dipy)Ni(cod) mit PhC≡CSiMe<sub>3</sub> liefert im ersten Schritt den zweikernigen Komplex (dipy)Ni( $\mu$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Ni(dipy) (2), der mit einem Überschub des Alkins die einkernige Verbindung (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (3) bildet. Dieser Komplex wurde als erstes Beispiel für einen einkernigen Alkin-Komplex mit der (dipy)Ni-Einheit strukturell charakterisiert, um den Einfluß des dipy-Liganden auf die Alkin-Komplexierung zu untersuchen. Weiterhin zeigt der Vergleich spektroskopischer und struktureller Daten einer Serie von Komplexen mit einem Alkin: (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (3), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) und Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ti( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), daß die <sup>13</sup>C-NMR- und Infrarot-Spektroskopie im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse bessere Methoden sind, um die unterschiedliche Komplexierung eines Alkins als 2e<sup>-</sup>- oder 4e<sup>-</sup>-Donor zu beschreiben.

**Keywords:** Nickel; Alkyne complexes; Infrared spectroscopy; X-ray diffraction; Carbon-13; NMR

## 1. Einleitung

In der Vielzahl strukturanalytisch charakterisierter mononuklearer Alkin-Komplexe wird die Koordinierung der Alkine, abgesehen von einigen Ausnahmen, durch folgende Parameter beschrieben.

\* Corresponding author. Im Institut für organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.

<sup>1</sup> Als Gast vom Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau.

Der C–C-Bindungsabstand liegt etwa im Bereich von 1.25 bis 1.35 Å (freie Alkine ca. 1.21 Å), und die Substituenten werden auf 155° bis 130° (freie Alkine linear) abgewinkelt [1]. Die Metall–C-Abstände bewegen sich zwischen 1.85 Å bis 2.25 Å. Die üblichen <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen für die Alkin–C-Atome werden in einem sehr weiten Gebiet bei 50 ppm bis 270 ppm (freie Alkine 60 ppm bis 115 ppm) gefunden [2]. Die symmetrischen C–C-Streckschwingungen liegen im Bereich von 1600 cm<sup>-1</sup> bis 1900 cm<sup>-1</sup> (freie Alkine 2100 cm<sup>-1</sup> bis 2250 cm<sup>-1</sup>). Alkine können ohne gleich-

zeitige Haptizitätsänderung eine unterschiedliche Anzahl von Elektronen auf das Metall übertragen. In der formalen Bindungsbeschreibung werden sie dabei vereinfacht als  $2e^-$ - oder  $4e^-$ -Donatoren aufgefaßt [3]. Bei  $2e^-$ -Donoren sind dann nur die Molekülorbitale  $\pi_{||}$  und  $\Pi_{||}^*$  an der Bindung zum Metall beteiligt, während für  $4e^-$ -Donoren auch die orthogonalen Orbitale  $\pi_{\perp}$  und  $\pi_{\perp}^*$  mit geeigneten Orbitalen des Metalles in Wechselwirkung treten und zwei zusätzliche Elektronen auf das Metall übertragen können. Das Ausmaß der durch die Koordinierung hervorgerufenen spektroskopischen und strukturellen Veränderungen am Alkin kann zur Beschreibung des Bindungscharakters genutzt werden.

Wir haben basierend auf diesen Methoden Alkin-Komplexe des Nickel(0)  $L_2Ni(\eta^2-R-C_2-R')$  für  $L = R_3P$ , in denen die Alkine als  $2e^-$ -Liganden wirken [4], untersucht und auch solche des Titan(II)  $Cp_2Ti(\eta^2-R-C_2-R')$  bzw.  $Cp_2^*Ti(\eta^2-R-C_2-R')$  [5], in denen die Alkine als  $4e^-$ -Liganden aufgefaßt werden können.

Dabei interessierte uns ein kritischer Vergleich zur Brauchbarkeit der genannten Methoden Infrarotspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse, um in beiden Gruppen der Verbindungstypen die Unterschiede im Komplexbildungsverhalten von  $2e^-$ - und  $4e^-$ -Liganden aufzuzeigen.

Darüber hinaus sollte in Fortsetzung früherer Arbeiten [6,7] die Nutzung dieser Methoden zur Beschreibung von Ligand- und Alkin substituenteinflüssen studiert werden. Dabei sind als Liganden vielfach Phosphorverbindungen eingesetzt worden, während Untersuchungen mit entsprechenden N-Liganden bisher in diesen Vergleichen fehlen.

Ein vielfach verwendeter N-Ligand ist 2,2'-Dipyridyl (dipy), dessen Komplexchemie systematisch untersucht worden ist, wobei die Stabilität der Metallkomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen mit dem relativ großen Donator- und Akzeptorvermögen des Liganden begründet wurde [8].

Mononukleare Komplexe von Alkinen mit dem Rumpf (dipy)Ni sind selten. So ist die Verbindung (dipy)Ni( $\eta^2-PhC_2Ph$ ) (1) beispielsweise an verschiedenen Stellen ohne Angabe weiterer Details erwähnt worden [9]. Die strukturellen Daten beschränken sich auf eine unveröffentlichte Untersuchung [10], wo die Frequenz der symmetrischen C–C-Valenzschwingung mit  $1770\text{ cm}^{-1}$  und für die Bindungslänge der komplexierten Dreifachbindung  $1.294(5)\text{ \AA}$  sowie die Ni–C-Abstände  $1.846(3)\text{ \AA}$  bzw.  $1.859(3)\text{ \AA}$  angegeben werden.

Weiterhin sind Komplexe mit Diacetylen (dipy)Ni( $\eta^2-HC_2-C_2H$ ) [11] und ein Zweikernkomplex mit verbrückendem Acetylen (dipy)Ni( $\mu-HC_2H$ )Ni( $^tPr_2P-C_2H_4P^tPr_2$ ) [12] ebenfalls bekannt.

Umwandelungen verschiedener Typen ein- und

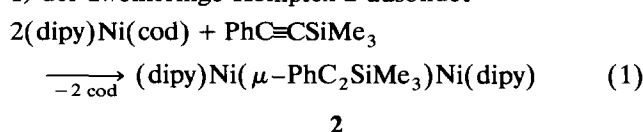
zweikerniger Ni(0)-Komplexe von Alkinen mit chelatisierenden Phosphanliganden sind ebenfalls untersucht worden [13].

Unsere Untersuchungen konzentrierten sich auf Umsetzungen des (dipy)Ni(cod) [14] mit disubstituierten Alkinen, wobei die Synthese des Komplexes (dipy)Ni( $PhC_2SiMe_3$ ) im Vordergrund stand, denn gerade mit diesem Alkin konnten wir eine Reihe ungewöhnlicher Verbindungen für vergleichende Betrachtungen darstellen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

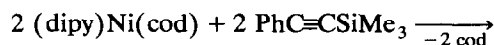
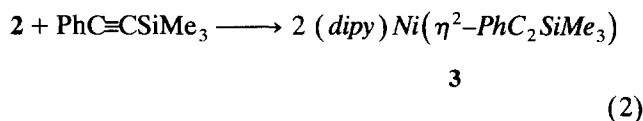
Die Umsetzungsprodukte der Reaktionen des (dipy)Ni(cod) mit disubstituierten Alkinen sind in starkem Maße von den Substituenten des Alkins abhängig.

Bei der Untersuchung der Umsetzung von zwei Mol (dipy)Ni(cod) mit einem Mol Phenyltrimethylsilylacetylen in THF konnten wir zeigen, daß sich nach (Gl. 1) der zweikernige Komplex **2** ausbildet



Komplex **2** fällt schwarz und mikrokristallin an. Die Charakterisierung erfolgte über  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie. In den IR-Spektren tritt keine Bande für die symmetrische C–C-Valenzschwingung im Erwartungsbereich eines einkernig komplexierten Alkins von  $1900\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf. Ein dementsprechendes Verhalten zeigen auch diverse verwandte Zweikernkomplexe des Typs (L–L)Ni( $\mu\text{-RC}_2\text{R}$ )Ni(L–L) [15].

Setzt man andere Alkine  $RC\equiv CSiMe_3$  mit  $R = ^tBu$  oder  $SiMe_3$  in diese Reaktion ein, so lassen sich analoge Komplexe (dipy)Ni( $\mu\text{-RC}_2SiMe_3$ )Ni(dipy) mit unterschiedlicher Stabilität gewinnen, die nicht in reiner Form erhalten werden konnten. Bei Umsetzungen von **2** mit weiterem  $PhC\equiv CSiMe_3$  oder auch von (dipy)Ni(cod) mit  $PhC\equiv CSiMe_3$  im Überschuß bildet sich nach (Gl. 2) der einkernige Komplex (dipy)Ni( $\eta^2\text{-PhC}_2SiMe_3$ ) (**3**).



Die Synthese der Verbindungen nach (Gl. 2) gelingt nur bei Einsatz eines geringen Überschusses an Alkin, da offenbar ein Gleichgewicht zwischen **2** und **3** in Lösung vorliegt, das durch einen Alkinüberschuß oder bei tiefen Temperaturen ( $-40^\circ\text{C}$ ) in Richtung des einkernigen Komplexes verschoben wird. Ein ähnliches

Verhalten ist bei vergleichbaren Verbindungen mit  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  ebenfalls gefunden worden [15].

Im Gegensatz zum Tolan-Komplex  $(\text{dipy})\text{Ni}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{Ph})$  (**1**), bei dem mit zusätzlichem Tolan eine Verknüpfung der Alkine beobachtet wird [16], führt bei **3** selbst ein größerer Alkinüberschuß unter verschärften Bedingungen ( $65^\circ\text{C}$ ) nicht zu einer Verknüpfung des Alkins.

Der zu **2** analog erhaltene Komplex  $(\text{dipy})\text{Ni}(\mu\text{-}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)\text{Ni}(\text{dipy})$  (unrein) reagiert mit überschüssigem Alkin zum einkernigen Komplex  $(\text{dipy})\text{Ni}(\eta^2\text{-}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$  (**4**).

$(\text{dipy})\text{Ni}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$  (**3**) kristallisiert in sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen schwarzen Plättchen, die bei  $145\text{--}146^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmelzen. In den IR-Spektren zeigen sich bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  und  $1754\text{ cm}^{-1}$  intensive Absorptionen, die C–C-Valenzschwingungen des komplexierten Alkins zugeordnet werden können.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an **3** werden durch das Gleichgewicht, das sich beim Auflösen von **3** bei Raumtemperatur gemäß (Gl. 2) einstellt, erschwert. Es ergibt sich stets ein Verhältnis von 1:3 zwischen **2** und **3**. Dabei ist in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren **3** erwartungsgemäß durch inäquivalente, **2** jedoch bei Raumtemperatur durch äquivalente *o*-Protonen des *dipy*-Liganden gekennzeichnet. Diese können zusammen mit den  $\text{SiMe}_3$ -Resonanzen zur Probencharakterisierung genutzt werden. Durch Zugabe des freien Alkins zu **3** läßt sich die Ausbildung von **2** deutlich vermindern, was die Analyse der Spektren erleichtert. Dem gleichen Zweck dient eine Probenpräparation bei Temperaturen unter  $-40^\circ\text{C}$ , wodurch die Einstellung des Gleichgewichtes stark verzögert wird.

Für **3** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt (Abb. 1) [17].

Das zentrale Nickelatom besitzt eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie der Atome N1 und N2 sowie dem Mittelpunkt des Alkins. Es liegt eine nur geringe tetraedrische Verzerrung, erkennbar an dem Diederwinkel zwischen den Ebenen N1–Ni–N2 und C1–Ni–C2 von  $7.0(8)^\circ$  vor. Der *dipy*-Ligand ist mit Ni–N1 =  $1.909(2)$  Å und Ni–N2 =  $1.938(2)$  Å unsymmetrisch koordiniert, wobei der kürzere Abstand in *trans*-Stellung zur  $\text{CSiMe}_3$ -Gruppe vorliegt. Die Struktur von **3** läßt sich gut mit der des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{Ph})$  (**5**) [18] vergleichen: Der Diederwinkel in **5** zwischen den Ebenen P1–Ni–P2 und C1–Ni–C2 beträgt  $3.2^\circ$ ; der Ni–P1-Abstand gegenüberliegend zur  $\text{CSiMe}_3$ -Einheit ist mit  $2.151(2)$  Å ebenfalls kürzer als der Ni–P2-Abstand mit  $2.176(2)$  Å. Die beiden Ni–C1(Si)- und Ni–C2(Ph)-Abstände von  $1.890(3)$  Å bzw.  $1.850(3)$  Å sind unterschiedlich lang und in **3** im Vergleich zu **5** jeweils um etwa  $0.04$  Å verkürzt. Der C1–C2-Abstand ist mit  $1.282(4)$  Å in **3** nicht signifikant anders als jener in **5** und nimmt einen typischen Wert an.

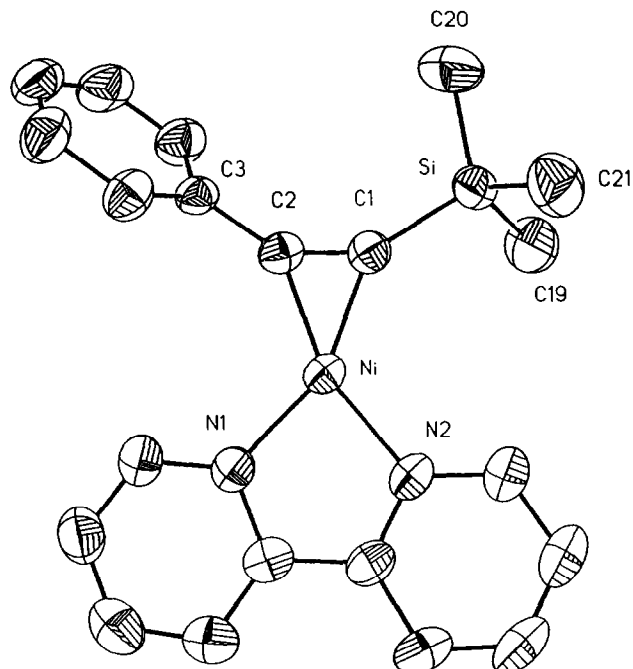


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) mit e.s.d.: Ni–C1  $1.890(3)$ , Ni–C2  $1.850(3)$ , Ni–N1  $1.909(2)$ , Ni–N2  $1.938(2)$ , C1–C2  $1.282(4)$ , C2–C3  $1.461(4)$ , C3–C4  $1.386(4)$ , Si–C1  $1.835(3)$ , Si–C19  $1.857(4)$ , Si–C20  $1.864(4)$ , Si–C21  $1.857(4)$ , C1–C2–C3  $145.1(3)$ , Si–C1–C2  $149.4(2)$ , N1–Ni–N2  $83.2(1)$ , C1–Ni–C2  $40.1(1)$ .

Der Alkinligand ist *cis*-abgewinkelt koordiniert, wobei die Abwinkelung der Substituenten in **3** mit C1–C2–C3(Ph)  $145.1(3)^\circ$  und C2–C1–Si  $149.4(2)^\circ$  im Vergleich zu **5** mit entsprechenden Winkeln von  $148.2^\circ$  und  $138.7^\circ$  umgekehrt ist. Als Grund dafür können stärkere sterische Behinderungen in **5** durch die Phenylgruppen des Phosphans geltend gemacht werden. Die strukturellen Befunde für **3** liegen insgesamt im Erwartungsbereich für Alkin-Komplexe und können unter Einbeziehung früherer Untersuchungen und von Literaturdaten zum Vergleich herangezogen werden (Tabelle 1).

Bei dieser Gegenüberstellung von Komplexen des Ni(0) und des Titan(II) ist erkennbar, daß sowohl in den IR-Spektren als auch in den NMR-Spektren signifikante Unterschiede zwischen den Bis-Ligand-Ni(0)- und den Titanocen-Komplexen auftreten. Frequenzverschiebungen von ca.  $\Delta\nu$   $400\text{ cm}^{-1}$  und Koordinationsverschiebungen von  $\Delta\delta$  unter  $100\text{ ppm}$  sind typisch für Verbindungen, in denen die Alkine formal als  $2e^-$ -Donoren einzuordnen sind. Demgegenüber charakterisieren Frequenzverschiebungen von ca.  $\Delta\nu$   $500\text{ cm}^{-1}$  und Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$  von über  $100\text{ ppm}$  die Alkine als  $4e^-$ -Liganden.

Während diese beiden Methoden für differenzierte Betrachtungen gut brauchbar sind, ist aus Tabelle 1 ebenfalls ersichtlich, daß sich die strukturellen Be-

Tabelle 1

Spektroskopische und strukturelle Daten von Komplexen des  $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (freies Alkin: IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2160  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta(\text{C}(\text{Si}))$  94.0;  $\delta(\text{C}(\text{Ph}))$  106.0 ppm in THF- $d_8$ )

Rumpfkomplex	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$ [18]	(dipy)Ni	$\text{Cp}_2\text{Ti}$ [5]	$\text{Cp}_2^*\text{Ti}$ [5]
<b>IR [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>				
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1768	1754/1738	1686	1625
$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	392	406/422	474	535
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR [ppm]</b>				
$\delta(\text{C}(\text{Si}))$	128.8	129.5	213.0	213.2
$\Delta\delta(\text{C}(\text{Si}))$	34.8	35.5	119.0	119.2
$\delta(\text{C}(\text{Ph}))$	157.1	154.1	219.6	224.9
$\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph}))$	51.1	48.1	113.6	118.9
$\Delta\Delta\delta$	16.3	12.6	-5.4	-0.3
<b>Struktur</b>				
<b>Abstände [<math>\text{\AA}</math>]</b>				
d(C1–C2)	1.273 (8)	1.282 (4)	1.289 (4)	1.308 (3)
d(M–C(Si))	1.926 (6)	1.890 (3)	2.118 (3)	2.139 (2)
				2.112 (3)
d(M–C(Ph))	1.884 (6)	1.850 (3)	2.095 (3)	2.089 (2)
				2.092 (3)
<b>Winkel [°]</b>				
(C–C–Si)	138.7 (5)	149.4 (2)	148.2 (2)	140.5 (2)
				151.9 (2)
(C–C–C(Ph))	148.2 (5)	145.1 (3)	140.8 (3)	138.1 (2)
				141.0 (3)

funde wegen der geringen Differenzen in den C–C-Abständen kaum nutzen lassen, um beide Gruppen zu unterscheiden.

Bei früheren  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen [7] konnten wir bei Komplexen symmetrisch disubstituierter Alkine zeigen, daß die Koordinationsverschiebung (Tiefeldverschiebung) für  $2e^-$ -Liganden und  $4e^-$ -Liganden in unterschiedlicher Weise durch die Alkinsubstituenten beeinflusst wird. Dabei führen Akzeptor-Substituenten bei  $2e^-$ -Liganden zu größeren und Donor-Substituenten zu kleineren Koordinationsverschiebungen, während bei  $4e^-$ -Liganden ein umgekehrter Einfluß vorliegt. Gleichzeitig zeigte sich, daß unabhängig von beiden Gruppen, Donor-Liganden stets größere Koordinationsverschiebungen bewirken.

Später wurde an Ni(0)-Komplexen unsymmetrisch disubstituierter Alkine gezeigt [18], daß Donor-Liganden eine Verstärkung und Akzeptor-Liganden eine Verringerung der Polarisierung am Alkin infolge Komplexierung mit sich bringen. Dabei wurde der Ansatz genutzt, die Polarisierung eines Alkins durch die Differenz der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen zu beschreiben [19].

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Vergleiche der vorliegenden Arbeit zeigen nun, daß die unsererseits schon in [7] für symmetrisch disubstituierte Alkine gefundene und weiter oben dargestellte Substituentenabhängigkeit auch für unsymmetrisch disubstituierte

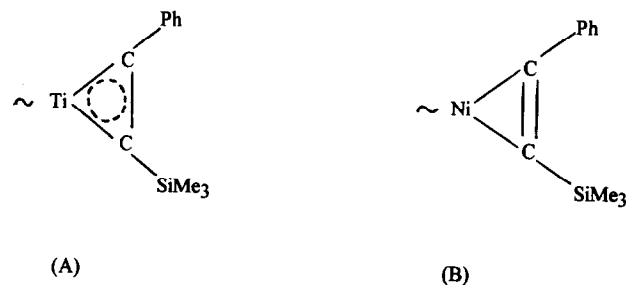
Alkine zutreffend ist (vgl.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$ :  $\Delta\delta(\text{C}(\text{ph}))$  51.1 >  $\Delta\delta(\text{C}(\text{Si}))$  34.8 aber  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ :  $\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph}))$  113.6 <  $\Delta\delta(\text{C}(\text{Si}))$  119.0 ppm).

Dabei ergibt sich die Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta$  aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der alkinischen Kohlenstoffatome von freiem und komplexiertem Alkin.

Der Wert  $\Delta\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Si}))$  ist demgegenüber aus der Differenz der chemischen Verschiebung der beiden unterschiedlichen Kohlenstoffatome separat für das freie Alkin und die jeweiligen Komplexe zu bestimmen und entspricht angenähert der Polarisierung im Alkinanteil.

Im Vergleich zum freien Alkin ( $\Delta\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Si})) = 12.0$  ppm) zeigt sich eine geringfügig erhöhte Polarisierung in den Nickel-Komplexen ( $\Delta\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Si})) = 16.3$  ppm bzw. 12.6 ppm), während in den Titanocen-Komplexen diese offenbar verringert wird, so daß sehr ähnliche  $\delta$ - und auch  $\Delta\delta$ -Werte gefunden werden ( $\Delta\Delta\delta(\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Si})) = -5.4$  ppm bzw.  $-0.3$  ppm).

Dieses könnte im Vergleich beider Metalla-Cyclopropensysteme bei den Titan-Komplexen für eine Einbeziehung des verbleibenden Elektronenpaares (Ti: geeignete leere d-Orbitale [20]) im Sinne einer abnehmenden Polarisierung interpretiert werden. Damit wäre ein weiteres Indiz für eine schon früher diskutierte Elektronendelokalisation in einem  $2\pi$  aromatischen Hückel-System (A) [21] gegeben, das dann im Gegensatz zu einer "Nickela-cyclopropen"-Struktur (B) zu favorisieren wäre.



Ein Vergleich von Komplexen des  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (Tabelle 2) hinsichtlich eines Unterschiedes der Komplexierung des Alkins als  $2e^-$ - oder  $4e^-$ -Ligand zeigt einen analogen Gang in den IR- und NMR-Spektren. Die strukturellen Daten sind hier in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden. Typischer scheint jedoch der Vergleich der Tabelle 1 zu sein, wo die spektroskopischen Befunde Unterschiede ergeben, die strukturellen Daten aber nicht signifikant unterschiedlich sind.

Insgesamt ist den Vergleichen zu entnehmen, daß IR- und NMR-spektroskopische Meßergebnisse an Alkin-Komplexen im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse bessere Methoden sind, um die unterschiedliche Komplexierung eines Alkins als  $2e^-$ - oder  $4e^-$ -Donor zu beschreiben.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker ARX 300-NMR-Spektrometer, AMD 402-Massenspektrometer.

Bei allen Kernresonanz-Messungen diente THF- $d_6$  als Lösungsmittel, dessen  $\beta$ -Methylen-Signale als Referenz benutzt wurden ( $\delta_H = 1.73$  ppm,  $\delta_C = 25.2$  ppm). Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen erfolgte mit Hilfe von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Polarisationstransfer-Experimenten (DEPT und INEPT), wobei eine auf  $^3J(\text{C}, \text{H}) = 5$  Hz optimierte INEPT-Messung die Unterscheidung der quartären C-Atome bei **2** und **4** erlaubte. Die unter diesen Bedingungen detektierte Signalintensität war bei **3** allerdings sehr gering. Offenbar findet der Austausch gemäß Gl. 2 in einem solchen Maße statt, daß während der INEPT-Delays (beim auf 5 Hz optimierten Experiment zweimal 50 ms) ein Großteil der polarisierten Kerne die chemische Umgebung wechselt, damit seine Resonanzfrequenz verändert und sich somit der Detektion entzieht. Für **3** wurden die Delays  $1/(4J)$  daher auf 23 ms verkürzt und somit das Experiment an eine Kopplungskonstante von 11 Hz angepaßt.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **4** sind temperaturabhängig. Die Untersuchungen zur Moleküldynamik werden fortgesetzt.

#### 3.1. Darstellungsvorschriften

##### 3.1.1. $(\text{dipy})\text{Ni}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{Ph})$ (**1**) [10]

603 mg (1.86 mmol)  $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{cod})$  werden in 5 ml THF aufgenommen, unter Rühren auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und mit einer Lösung von 350 mg (1.96 mmol) Tolan (1.96 mmol) in 1.5 ml THF versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  erfolgt zwischen  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  ein Farbumschlag nach grün. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das THF im Vakuum entfernt. Es bleibt ein schwarzer Feststoff zurück, der sich in 3 ml THF löst. Nach Filtration und Überschichten mit 9 ml *n*-Pentan kristallisieren in ca. 12 h schwarz-grüne, glänzende Plättchen. Ausbeute: 400 mg (55%). Fp.:  $168\text{--}171^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Nujol):  $1770, 1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). Elementaranalyse: ber.: C, 73.33; H, 4.61; N, 7.12; Ni, 14.92; gef.: C, 73.33; H, 4.54; N 7.26; Ni, 14.1%.  $^1\text{H}$ -NMR (303 K):  $\delta$  9.84 (dt, 2H,  $J = 5.5$  Hz/1.2 Hz/1.0 Hz, dipy 6/6'-H), 8.00 (ddd, 2H,  $J = 7.5$  Hz/1.5 Hz/1.0 Hz, dipy 3,3'-H), 7.95 (ddd, 2H,  $J = 7.5$  Hz/7.0 Hz/1.2 Hz, dipy 4,4'-H), 7.36 (ddd, 2H,  $J = 7.5$  Hz/5.5 Hz/1.5 Hz, dipy 5/5'-H), 7.54 (4H, Ph *ortho*-H), 7.28

(4H, Ph *meta*-H), 7.12 (2H, Ph *para*-H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (303 K):  $\delta$  153.6 (dipy C-2/2'), 150.2 (dipy C-6/6'), 133.4 (dipy C-4/4'), 124.9 (dipy C-5/5'), 122.3 (dipy C-3/3'), 136.0 (Ph *ipso*-C), 128.0 (Ph *ortho*-C), 128.8 (Ph *meta*-C), 126.6 (Ph *para*-C), 131.0 ( $^3J(\text{C}, \text{H}) = 5$  Hz, C-Ph).

##### 3.1.2. $(\text{dipy})\text{Ni}(\mu\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)\text{Ni}(\text{dipy})$ (**2**)

Eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von 596 mg (1.85 mmol)  $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{cod})$  in etwa 15 ml THF wird unter Rühren mit 0.22 ml (0.99 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$  versetzt und langsam auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei sich die Mischung zwischen  $-30^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$  violett färbt. Man läßt bei  $20^\circ\text{C}$  1 h rühren und kondensiert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig ab. Es hinterbleibt ein schwarzer Feststoff. Dieser wird in 4 ml THF gelöst und nach Filtration mit 4 ml *n*-Pentan überschichtet. Man erhält einen feinkristallinen schwarzen Niederschlag, der nach dem Abhebern der Mutterlauge mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 420 mg (75% d.Th.). Fp.:  $178\text{--}182^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Nujol): keine Banden im Bereich  $1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Elementaranalyse: ber.: C, 61.63; H, 5.00; N, 9.27; Ni, 19.43; Si, 4.65; gef.: C, 61.18; H, 4.78; N, 9.18; Ni, 19.44; Si, 4.75%.  $^1\text{H}$ -NMR (303 K):  $\delta$  10.41 (ddd, 4H,  $J = 5.6$  Hz/1.6 Hz/0.7 Hz, dipy 6-H), 7.95 (ddd, 4H,  $J = 8.1$  Hz/7.0 Hz/1.6 Hz, dipy 4-H), 7.72 (ddd, 4H,  $J = 8.1$  Hz/1.3 Hz/0.7 Hz, dipy 3-H), 7.34 (ddd, 4H,  $J = 7.0$  Hz/5.6 Hz/1.3 Hz, dipy 5-H), 7.69 (2H, Ph *ortho*-H), 7.11 (2H, Ph *meta*-H), 7.03 (1H, Ph *para*-H), 0.19 (s, 9H, Me).  $^{13}\text{C}$ -NMR (300 K):  $\delta$  152.6 (dipy C-2), 150.9 (dipy C-6), 129.6 (dipy C-4), 125.7 (dipy C-5), 122.9 (dipy C-3), 148.2 (Ph *ipso*-C), 128.8 (Ph *ortho*-C), 128.1 (Ph *meta*-C), 122.6 (Ph *para*-C), 113.4 ( $^3J(\text{C}, \text{H}) = 5$  Hz, C-Ph), 86.6 ( $^3J(\text{C}, \text{H}) = 2$  Hz, C-SiMe<sub>3</sub>), 3.1 (Me).

Tabelle 2

Spektroskopische und strukturelle Daten von Komplexen des  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (freies Alkin: IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $2107\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta(\text{C}\equiv\text{C})$  (114.0 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Rumpfkomplex	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}$	$\text{Cp}_2^*\text{Ti}$
<b>IR</b>		
$\nu/\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1737/370	1598/509
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR</b>		
$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ [ppm]	152.8	248.4
$\Delta\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ [ppm]	38.8	134.4
	(in $\text{C}_6\text{D}_6$ )	(in THF- $d_6$ )
<b>Struktur</b>		
Abstände [ $\text{Å}$ ]		
d(C1-C2)	1.256 (2)	1.309 (4)
d(C1-M)	1.927 (2)	2.122 (3)
d(C2-M)	-	2.126 (3)
Winkel [ $^\circ$ ]		
(C2-C1-Si1)	143.3 (1)	134.8 (3)
(C1-C2-Si2)	-	136.8 (3)

### 3.1.3. (dipy)Ni( $\eta^2$ -PhC<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) (3)

846.6 mg (2.62 mmol) (dipy)Ni(cod) werden in 15 ml THF aufgenommen, unter Rühren auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.59 ml (3.0 mmol) PhC $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub> versetzt. Beim Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  erfolgt ab  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$  ein Farbumschlag von blau nach braun. Nach 2 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  liegt eine braun-gelbe Lösung vor, von der das THF vollständig im Ölpumpenvakuum abkondensiert wird. Es bleibt ein schwarz-brauner Feststoff zurück, der in 5 ml THF gelöst wird. Nach Filtration und Übersichten mit 20 ml *n*-Pentan kristallisieren über Nacht schwarz glänzende Plättchen. Ausbeute: 612 mg (60%); Fp.:  $145$ – $146^\circ\text{C}$ . IR (Nujol):  $1754$ ,  $1738\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). Elementaranalyse: ber.: C, 64.80; H, 5.69; N, 7.19; Ni, 15.08; Si, 7.21; gef.: C, 64.80; H, 5.78; N, 7.17; Ni, 15.02; Si, 7.26%. <sup>1</sup>H-NMR (220 K):  $\delta$  10.21, 9.99 (2 d, je 1H,  $J = 4.7$  Hz, dipy 6/6'-H), 7.51 (2H, Ph *ortho*-H), 7.31 (2H, Ph *meta*-H), 0.31 (s, 9H, Me), restliche H: Multipletts bei 8.15, 7.49, 7.34, 7.2. <sup>13</sup>C-NMR (233 K):  $\delta$  155.3, 154.0 (dipy C-2/2'), 151.1, 149.4 (dipy C-6/6'), 133.2, 132.9 (dipy C-4/4'), 122.8, 122.7 (dipy C-3/3'), 135.9 (Ph *ipso*-C), 128.9, 127.9 (Ph *ortho*- und *meta*-C), 154.1 (C-Ph), 129.5 (C-SiMe<sub>3</sub>), 1.0 (Me), restliche CH-Gruppen: 127.2 (2 Resonanzen), 125.3.

### 3.1.4. (dipy)Ni( $\eta^2$ -Me<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>Bu) (4)

421.6 mg (1.305 mmol) (dipy)Ni(cod) werden in ca. 15 ml THF suspendiert und unter Rühren auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu pipettiert man 0.28 ml (1.305 mmol) Me<sub>3</sub>SiC $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu und läßt 30 Min. bei  $-50^\circ\text{C}$  rühren. Beim Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  ändert sich die Färbung der Lösung von blau nach rotviolett. Bei  $20^\circ\text{C}$  rührt man noch ca. 2 h und kondensiert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum restlos ab. Es bleiben glänzende Kristalle zurück, die in 5 ml THF gelöst werden. Nach Filtration und Übersichten mit 7.5 ml *n*-Pentan scheiden sich über Nacht braun violette längliche Plättchen ab. Ausbeute: 65%; Fp.:  $133$ – $136^\circ\text{C}$ . IR (Nujol):  $1742$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). Elementaranalyse: ber.: C, 61.81; H, 7.09; N, 7.58; Ni, 15.89; Si, 7.60; gef.: C, 61.60; H, 6.96; N, 7.27; Ni, 16.65; Si, 7.46%. <sup>1</sup>H-NMR (250 K):  $\delta$  10.54, 10.41 (2 d, je 1H,  $J = 5.5$  Hz, dipy 6/6'-H), 7.58, 7.51 (2 dd, je 1H,  $J = 5.5$  Hz/7 Hz, dipy 5/5'-H), 1.44 (s, 9H, C-Me), 0.33 (s, 9H, Si-Me), restliche dipy-H: Multipletts 7.99 bis 8.16. <sup>13</sup>C-NMR (250 K):  $\delta$  154.0, 153.8 (dipy C-2/2'), 151.1, 150.7 (dipy C-6/6'), 131.8, 130.9 (dipy C-4/4'), 127.0, 126.5 (dipy C-5/5'), 123.2, 122.9 (dipy C-3/3'), 165.2 (<sup>3</sup>J(C, H) = 5 Hz, C-CMe<sub>3</sub>), 114.4 (<sup>3</sup>J(C, H) = 2 Hz, C-SiMe<sub>3</sub>), 32.6 (C-Me), 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 1.9 (Si-Me).

### Dank

Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit

wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert.

### Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Gervasio, R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *Organometallics*, **4** (1985) 1612.
- [2] R.A. Fischer, *Dissertation*, TU München, 1989.
- [3] J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, **29** (1989) 1.
- [4] U. Rosenthal und W. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, **321** (1987) 103; U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 251; U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 409; U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **390** (1990) 113; U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **390** (1990) 113; U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 251.
- [5] V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskii, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, **1** (1988) 953 (russ.), [engl. Übers.: *Organomet. Chem., USSR*, **1** (1988) 526]; V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.*, **3** (1990) 476 (russ.), [engl. Übers.: *Organomet. Chem., USSR*, **3** (1990) 237.]; U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, **426** (1992) C53–C57.
- [6] U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, **348** (1988) 135.
- [7] U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskii, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, **391** (1990) 119.
- [8] S. Herzog und R. Taube, *Z. Chem.*, **2** (1962) 208; R. Taube und S. Herzog, *Z. Chem.*, **2** (1962) 225.
- [9] J.J. Eisch und S.R. Sexsmith, *Res. Chem. Intermed.*, **143** (1990) 149.
- [10] Loc. cit. [9]; J.J. Eisch und C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse, 1985; B. Apotecher, *Dissertation*, Universität Bochum, 1983.
- [11] W. Bonrath, *Dissertation* (K.-R. Pörschke), Universität Bochum, 1988.
- [12] S. Michaelis, *Dissertation* (K.-R. Pörschke), Universität Bochum, 1991.
- [13] K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 1321; K.-R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund und C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, **40b** (1985) 199.
- [14] E. Dinjus, L. Gorski, E. Uhlig und H. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422** (1976) 75.
- [15] V.W. Day, S.S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M.G. Thomas, W.R. Pretzer und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1976) 8289; E.L. Muetterties, W.R. Pretzer, M.G. Thomas, B.F. Beier, D.L. Thorn, V.W. Day und A.B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2090; N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 862; K.R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5691.
- [16] J.J. Eisch, A.A. Aradi und K.I. Han, *Tetrahedron. Lett.*, **24** (1983) 2073.
- [17] Kristalldaten von **3**: C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>SiNi, M = 389.2 g mol<sup>-1</sup>, schwarze Plättchen, 0.44 × 0.40 × 0.08 mm, 293 K, monoklin, P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14), a = 12.699(2) Å, b = 12.257(3) Å, c = 12.689(2) Å, β = 90.80 (1)°, V = 1974(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.31 g cm<sup>-3</sup>, λ = 0.71069 Å, μ = 10.5 cm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur, 4925 gemessene Reflexe 4502 symmetrieunabhängige Reflexe, davon

- 3443 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 226 verfeinerte Parameter,  $R = 0.045$   $R_w = 0.052$ , ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Restelektronendichte  $0.94 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  ( $0.889 \text{ Å}$  vom Ni). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD58240, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] T. Bartik, B. Happ, M. Iglewsky, H. Bandmann, R. Boese, P. Heimbach, T. Hoffmann und E. Wenschuh, *Organometallics*, *11* (1992) 1235.
- [19] D. Rosenberg, J.W. De Haan und W. Drenth, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *87* (1968) 1387; D. Rosenberg und W. Drenth, *Tetrahedron*, *27* (1971) 3893.
- [20] J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, *98* (1976) 1729.
- [21] J.W. McDonald, W.E. Newton, C.T.C. Greedy und J.L. Corbin, *J. Organomet. Chem.*, *92* (1975) C25; J.W. McDonald, J.L. Corbin und W.E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, *97* (1975) 1970; V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, *347* (1988) 77.