

NICKEL(0)-KOMPLEXE MIT BENZOPHENONIMIN-LITHIUM UND BENZOPHENONIMIN

H. HOBERG *, V. GÖTZ, R. GODDARD ** und C. KRÜGER **

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Oktober 1979)

Summary

Lithium benzophenoneimide reacts with di-1,5-cyclooctadienenickel in diethyl ether to yield a novel multi-metal complex, the structure of which has been characterized by spectroscopic and X-ray methods. (Cell data: a 14.013(1), b 13.817(1), c 33.147(1) Å, β 81.960(4)°, $R = 0.049$). The main structural elements are a Li–Li (2.542 Å) entity, connected by two $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ units, and two nickel atoms at nonbonding distance, bridged by another $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi}$ molecule. In addition, two benzophenoneimine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ molecules are π -bonded to the nickel atoms and also connected via a single lithium atom. Free coordination sites on all lithium atoms are occupied by ether molecules.

Zusammenfassung

Lithium-benzophenonimin reagiert mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel in Diethylether zu einem neuen Multi-Metall-Komplex, dessen Struktur durch spektroskopische und röntgenographische Methoden charakterisiert wurde, (Zell-Daten: a 14.013(1), b 13.817(1), c 33.147(1) Å, β 81.960(4)°, $R = 0.049$). Die wesentlichen Strukturmerkmale sind eine Li–Li-Einheit (2.542 Å), verbunden durch zwei $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Brücken, und zwei Nickel-Atome auf nichtbindendem Abstand, verbrückt durch ein weiteres $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi}$ -Molekül. Ferner sind zwei Benzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ -Moleküle an die Nickelatome π -gebunden und zusätzlich über ein einzelnes Lithium-Atom verknüpft. Freie Koordinationsstellen sind an allen Lithium-Atomen durch Ether-Moleküle besetzt.

Einleitung und Ergebnisse

Benzophenonimin ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$, I) reagiert mit Nickel(0) zu Komplexen mit Ligand–Metall-Bindungen, die über das π -System und über das freie Elektronen-

* Korrespondenzautor.

** Röntgenstrukturanalyse.

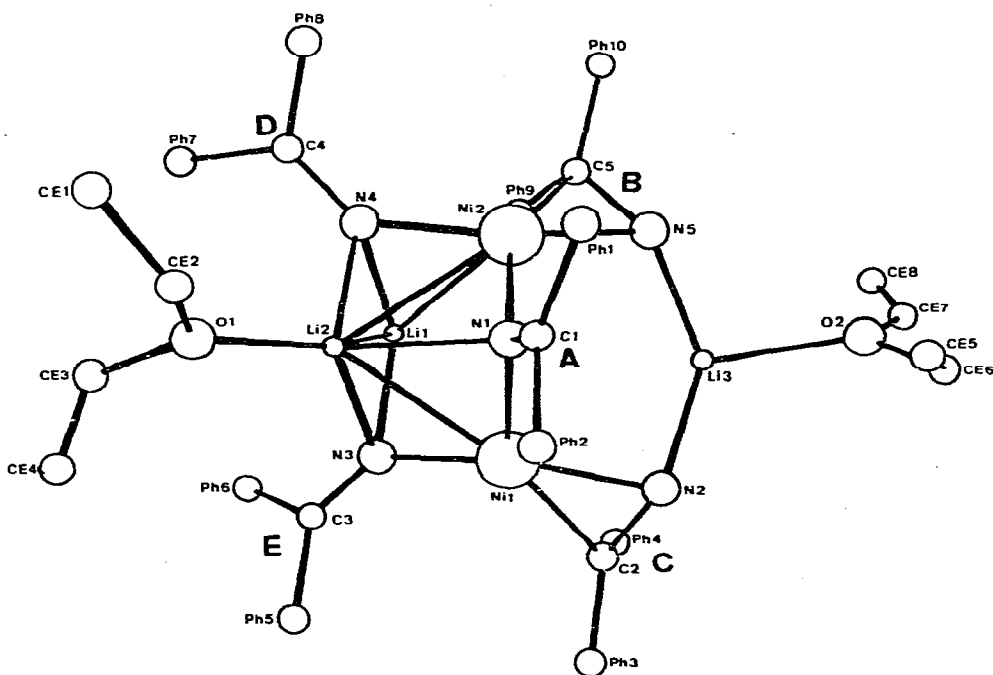
TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^4$)

Atom	x	y	z
Ni(1)	3351(1)	2144(1)	1629(1)
Ni(2)	2478(1)	2434(1)	858(1)
N(1)	2377(2)	2939(2)	1412(1)
N(2)	4396(2)	3035(2)	1553(1)
N(3)	2894(2)	856(2)	1655(1)
N(4)	1615(2)	1380(2)	947(1)
N(5)	3648(2)	2876(2)	534(1)
C(1)	2012(2)	3726(2)	1570(1)
C(2)	4680(2)	2219(2)	1761(1)
C(3)	2868(2)	145(2)	1905(1)
C(4)	817(2)	1157(2)	823(1)
C(5)	3170(2)	2221(3)	309(1)
C(101)	2802(2)	2614(3)	-65(1)
C(102)	2065(3)	3291(3)	-31(1)
C(103)	1769(3)	3700(3)	-374(1)
C(104)	2202(3)	3432(4)	-757(1)
C(105)	2928(4)	2759(4)	-792(1)
C(106)	3217(3)	2344(3)	-452(1)
C(11)	1524(2)	4475(2)	1340(1)
C(12)	1862(3)	4691(3)	938(1)
C(13)	1402(4)	5358(3)	727(1)
C(14)	585(3)	5816(3)	901(1)
C(15)	240(3)	5622(3)	1298(1)
C(16)	706(3)	4956(3)	1519(1)
C(21)	2067(2)	3991(2)	2008(1)
C(22)	1736(3)	3376(3)	2328(1)
C(23)	1800(3)	3626(3)	2725(1)
C(24)	2211(3)	4495(3)	2813(1)
C(25)	2532(3)	5111(3)	2506(1)
C(26)	2457(3)	4874(3)	2104(1)
C(31)	4757(2)	2288(3)	2203(1)
C(32)	4334(3)	3045(3)	2440(1)
C(33)	4418(3)	3127(3)	2851(1)
C(34)	4950(3)	2481(4)	3030(1)
C(35)	5362(4)	1724(4)	2812(1)
C(36)	5281(3)	1630(4)	2401(1)
C(41)	5394(2)	1586(3)	1502(1)
C(42)	5363(3)	580(3)	1522(1)
C(43)	6026(3)	25(3)	1274(1)
C(44)	6719(3)	446(4)	999(1)
C(45)	6780(3)	1442(4)	982(1)
C(46)	6123(3)	2004(3)	1232(1)
C(51)	2969(2)	208(3)	2350(1)
C(52)	2711(3)	1044(3)	2567(1)
O(53)	2762(3)	1105(3)	2977(1)
C(54)	3106(4)	343(4)	3174(1)
C(55)	3389(4)	-483(4)	2969(1)
C(56)	3320(3)	-568(3)	2559(1)
C(61)	2735(3)	-883(2)	1754(1)
C(62)	3259(3)	-1187(3)	1395(1)
C(63)	3132(3)	-2118(3)	1244(1)
C(64)	2485(4)	-2738(3)	1452(1)
C(65)	1977(4)	-2450(3)	1807(1)
C(66)	2087(3)	-1528(3)	1964(1)
C(71)	374(2)	172(2)	900(1)
C(72)	944(3)	-531(3)	941(1)
C(73)	542(3)	-1521(3)	1044(1)
C(74)	-438(3)	-1639(3)	1102(1)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
C(75)	-1016(3)	-860(3)	1065(1)
C(76)	-622(3)	39(3)	966(1)
C(81)	244(2)	1856(3)	602(1)
C(82)	-144(4)	1604(3)	258(1)
C(83)	-681(4)	2270(4)	70(1)
C(84)	-841(4)	3173(4)	232(2)
C(85)	-460(4)	3431(3)	561(1)
C(86)	96(3)	2791(3)	746(1)
C(91)	3453(2)	1191(3)	306(1)
C(92)	2904(3)	499(3)	135(1)
C(93)	3137(4)	-481(3)	141(1)
C(94)	3926(4)	-784(3)	313(1)
C(95)	4465(4)	-116(4)	484(1)
C(96)	4244(3)	853(3)	483(1)
Li(1)	2809(5)	659(5)	1064(2)
Li(2)	1607(5)	1631(5)	1548(2)
Li(3)	4448(5)	3137(5)	961(2)
O(1)	345(2)	1630(2)	1868(1)
O(2)	5346(2)	4178(2)	683(1)
CE(1)	-1191(6)	2349(8)	1801(3)
CE(2)	-332(4)	2411(6)	1920(2)
CE(3)	108(5)	632(8)	2012(2)
CE(4)	190(5)	441(8)	2362(2)
CE(5)	4603(8)	5434(5)	1074(2)
CE(6)	5418(6)	5038(5)	886(2)
CE(7)	6070(8)	4006(9)	362(3)
CE(8)	3150(7)	3496(10)	108(4)

Fig. 1. Innerer Molekülteil von $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi})_3\text{Ni}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ (wiedergabe ohne Phenylringe).

reichen unterschiedlichen Kombinationen beobachtet wurden [3]. Diese Bindungsbeziehungen sind aus der Abbildung des inneren Teiles des Moleküls (Fig. 1) ersichtlich, in der die Phenylringe aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Fig. 2 hingegen zeigt die gesamte Molekülstruktur.

In VI sind drei in unterschiedlicher Weise am Nickel fixierte Benzophenonimin-Einheiten zu beobachten: π -gebundenes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$. (B, C), sowie σ -gebundene $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppen (A, E, D). Sämtliche Einheiten unterhalten die in Fig. 1 angezeigten Ionenpaar-Beziehungen zu Lithium.

Während zwischen zwei Lithium-Atomen (Li(1), Li(2)), die zwei $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Einheiten (D, E) bindend überspannen, eindeutig Metall-Metall-Wechselwirkung (2.542 Å) festgestellt wird, befinden sich die gleichermassen von einer $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppe (A) überbrückten Nickel-Atome Ni(1)—Ni(2) jedoch auf nicht bindendem Abstand (3.013 Å). Zwei $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ -Gruppen (B, C) werden über ein Lithium-Atom (Li(3)) verknüpft, während sie gleichzeitig über das π -System der Ketimin-Gruppe an den Nickel-Atomen Ni(1) und Ni(2) fixiert sind. Eine dritte Koordinationsstelle an jedem Nickel wird von den $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppen D und E über σ -N—Ni-Bindung besetzt (C=N-Abstände 1.28 Å). Die entsprechenden in π -Beziehung zu Nickel stehenden C=N-Bindungen (B, C) sind in üblicher Weise auf 1.40 Å aufgeweitet. Die $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}$ -Gruppen D und E stehen zudem in einer Ionenpaar-Beziehung zu dem senkrecht zum Ni—Ni-Vektor orientierten Li—Li-System. Verbleibende freie Koordinationsstellen an Li(2) bzw. Li(3) werden durch Ethermoleküle besetzt.

Wichtige geometrische Daten des Moleküls sind in Tab. 3 zusammengefasst; Tab. 4 gibt Positionsabweichungen von besten Ebenen sowie entsprechende

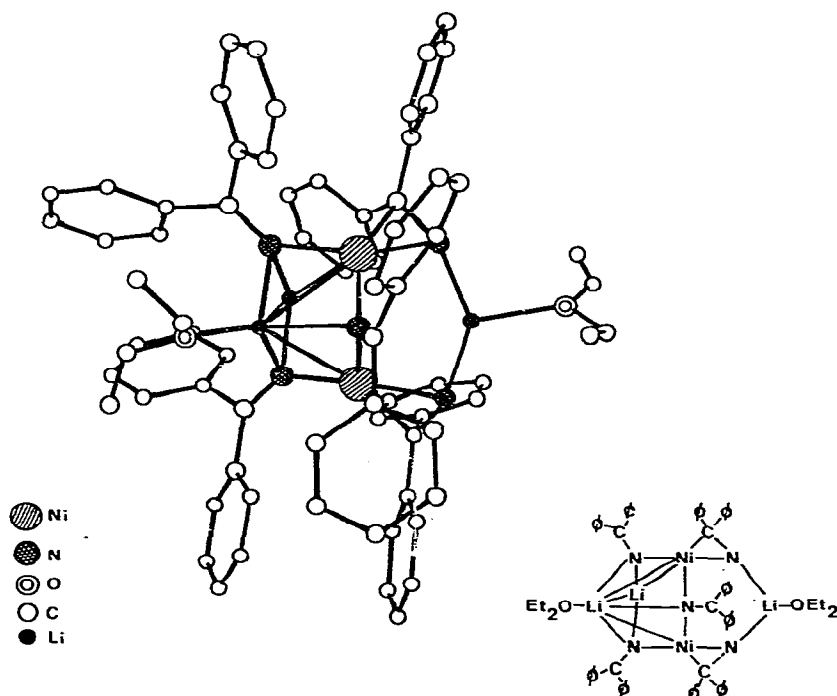


Fig. 2. Struktur von $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi})_3\text{Ni}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$.

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) ^a

Ni(1)···Ni(2)	3.013(1)	Ni(2)—N(1)	1.952(3)
Ni(1)—N(1)	1.966(3)	Ni(2)—N(4)	1.890(3)
Ni(1)—N(2)	1.904(3)	Ni(2)—N(5)	1.930(3)
Ni(1)—N(3)	1.889(3)	Ni(2)—Li(1)	2.606(7)
Ni(1)···Li(1)	2.949(7)	Ni(2)—Li(2)	2.679(7)
Ni(1)—Li(2)	2.594(7)	Ni(2)···Li(3)	2.992(8)
Ni(1)···Li(3)	2.866(8)	Ni(2)—C(5)	1.960(4)
Ni(1)—C(2)	1.975(4)		
Li(1)—Li(2)	2.542(10)	Li(2)—N(1)	2.121(8)
Li(1)—N(3)	1.998(8)	Li(2)—N(4)	2.024(8)
Li(1)—N(4)	2.031(8)	Li(2)—N(3)	2.169(8)
Li(3)—N(2)	1.960(9)	Li(2)—O(1)	1.931(8)
Li(3)—N(5)	1.958(9)	O(1)—CE(2)	1.432(9)
Li(3)—O(2)	2.043(9)	CE(1)—CE(2)	1.320(11)
O(2)—CE(6)	1.376(9)	O(1)—CE(3)	1.482(11)
CE(5)—CE(6)	1.340(13)	CE(3)—CE(4)	1.211(12)
O(2)—CE(7)	1.386(11)	CE(7)—CE(8)	1.090(18)
Li(2)···C(1)	2.953(8)		
N(1)—C(1)	1.283(5)	C(1)—C(21)	1.508(5)
C(1)—C(11)	1.506(5)	C—C (Ring 2)	1.380(14)
C—C (Ring 1)	1.378(12)		
N(2)—C(2)	1.408(5)	C(2)—C(41)	1.504(6)
C(2)—C(31)	1.488(6)	C—C (Ring 4)	1.383(9)
C—C (Ring 3)	1.378(18)		
N(3)—C(3)	1.284(5)	C(3)—C(61)	1.527(6)
C(3)—C(51)	1.503(6)	C—C (Ring 6)	1.378(20)
C—C (Ring 5)	1.378(16)		
N(4)—C(4)	1.281(5)	C(4)—C(81)	1.510(6)
C(4)—C(7 ⁺)	1.504(6)	C—C (Ring 8)	1.371(22)
C—C (Ring 7)	1.379(11)		
N(5)—C(5)	1.401(5)	C(5)—C(101)	1.513(6)
C(5)—C(91)	1.478(6)	C—C (Ring 10)	1.381(6)
C—C (Ring 9)	1.386(15)		
N(1)—Ni(1)—N(2)	98.7(1)	N(2)—Ni(1)—Li(2)	151.8(2)
N(1)—Ni(1)—N(3)	107.1(1)	N(2)—Ni(1)—C(2)	42.5(2)
N(1)—Ni(1)—Li(2)	53.3(2)	N(3)—Ni(1)—Li(2)	55.2(2)
N(1)—Ni(1)—C(2)	140.9(2)	N(3)—Ni(1)—C(2)	111.3(2)
N(2)—Ni(1)—N(3)	149.9(1)	Li(2)—Ni(1)—C(2)	165.6(2)
N(1)—Ni(2)—N(4)	99.7(1)	N(4)—Ni(2)—C(5)	104.6(2)
N(1)—Ni(2)—N(5)	110.8(1)	N(5)—Ni(2)—Li(1)	106.0(2)
N(1)—Ni(2)—Li(1)	94.7(2)	N(5)—Ni(2)—Li(2)	148.9(2)
N(1)—Ni(2)—Li(2)	51.6(2)	N(5)—Ni(2)—C(5)	42.2(2)
N(1)—Ni(2)—C(5)	152.7(2)	Li(1)—Ni(2)—Li(2)	57.5(2)
N(4)—Ni(2)—N(5)	143.7(1)	Li(1)—Ni(2)—C(5)	91.1(2)
N(4)—Ni(2)—Li(1)	50.7(2)	Li(2)—Ni(2)—C(5)	146.9(2)
N(4)—Ni(2)—Li(2)	48.9(2)		
Ni(2)—Li(1)—Li(2)	62.7(2)	Li(2)—Li(1)—N(3)	55.5(3)
Ni(2)—Li(1)—N(3)	99.6(3)	Li(2)—Li(1)—N(4)	51.1(2)
Ni(2)—Li(1)—N(4)	46.1(2)	N(3)—Li(1)—N(4)	106.6(4)
Li(1)—Li(2)—Ni(2)	69.7(2)	Ni(2)—Li(2)—N(4)	44.7(2)
Ni(1)—Li(2)—Li(1)	70.1(2)	Li(1)—Li(2)—N(1)	92.5(3)
Ni(1)—Li(2)—N(1)	48.0(2)	Li(1)—Li(2)—N(3)	49.4(2)
Ni(1)—Li(2)—N(3)	45.7(2)	Li(1)—Li(2)—N(4)	51.3(2)
Ni(1)—Li(2)—N(4)	105.9(3)	N(1)—Li(2)—N(3)	92.6(3)
Ni(2)—Li(2)—Li(1)	59.8(2)	N(1)—Li(2)—N(4)	90.2(3)
Ni(2)—Li(2)—N(1)	46.2(2)	N(3)—Li(2)—N(4)	100.7(3)
Ni(2)—Li(2)—N(3)	93.1(3)	N(5)—Li(3)—O(2)	100.6(4)
N(2)—Li(3)—N(5)	140.0(5)	N(2)—Li(3)—O(2)	115.8(4)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Li(2)—O(1)—CE(2)	127.4(4)	Li(3)—O(2)—CE(6)	118.1(5)
Li(2)—O(1)—CE(3)	108.9(4)	Li(3)—O(2)—CE(7)	124.3(6)
CE(2)—O(1)—CE(3)	123.2(5)	CE(6)—O(2)—CE(7)	115.4(7)
O(1)—CE(2)—CE(1)	122.2(8)	O(2)—CE(6)—CE(5)	117.7(7)
O(1)—CE(3)—CE(4)	117.7(9)	O(2)—CE(7)—CE(8)	133.6(1.2)
Ni(1)—N(1)—Ni(2)	100.5(1)	C(1)—C(11)—C(12)	121.2(4)
Ni(1)—N(1)—Li(2)	78.7(2)	C(1)—C(11)—C(16)	121.3(4)
Ni(1)—N(1)—C(1)	125.5(3)	C—C—C (Ring 1)	120.0(1.6)
Ni(2)—N(1)—Li(2)	82.2(2)	C(1)—C(21)—C(22)	122.1(4)
Ni(2)—N(1)—C(1)	131.4(3)	C(1)—C(21)—C(26)	120.6(4)
Li(2)—N(1)—C(1)	118.3(3)	C—C—C (Ring 2)	120.0(1.5)
N(1)—C(1)—C(11)	123.9(3)	C(11)—C(1)—C(21)	114.2(3)
N(1)—C(1)—C(21)	121.9(3)		
Ni(1)—N(2)—Li(3)	95.7(3)	C(2)—C(31)—C(32)	121.4(4)
Ni(1)—N(2)—C(2)	71.4(2)	C(2)—C(31)—C(36)	122.6(4)
Li(3)—N(2)—C(2)	125.1(4)	C—C—C (Ring 3)	120.0(2.2)
Ni(1)—C(2)—N(2)	66.1(2)	C(2)—C(41)—C(42)	122.7(4)
Ni(1)—C(2)—C(31)	114.9(3)	C(2)—C(41)—C(46)	119.8(4)
Ni(1)—C(2)—C(41)	114.6(3)	C—C—C (Ring 4)	120.0(1.5)
N(2)—C(2)—C(31)	119.7(3)	C(31)—C(2)—C(41)	117.7(3)
N(2)—C(2)—C(41)	113.5(3)		
Ni(1)—N(3)—Li(1)	98.7(3)	C(3)—C(51)—C(52)	120.4(4)
Ni(1)—N(3)—Li(2)	79.1(2)	C(3)—C(51)—C(56)	121.8(4)
Ni(1)—N(3)—C(3)	136.9(3)	C—C—C (Ring 5)	120.0(1.2)
Li(1)—N(3)—Li(2)	75.1(3)	C(3)—C(61)—C(62)	119.6(4)
Li(1)—N(3)—C(3)	121.9(3)	C(3)—C(61)—C(66)	122.3(4)
Li(2)—N(3)—C(3)	122.4(3)	C—C—C (Ring 6)	120.0(1.2)
N(3)—C(3)—C(51)	126.2(4)	C(51)—C(3)—C(61)	114.1(3)
N(3)—C(3)—C(61)	119.6(3)		
Ni(2)—N(4)—Li(1)	83.2(2)	C(4)—C(71)—C(72)	120.8(4)
Ni(2)—N(4)—Li(2)	86.3(2)	C(4)—C(71)—C(76)	121.7(4)
Ni(2)—N(4)—C(4)	134.7(3)	C—C—C (Ring 7)	120.0(1.5)
Li(1)—N(4)—Li(2)	77.6(3)	C(4)—C(81)—C(82)	122.7(4)
Li(1)—N(4)—C(4)	136.3(3)	C(4)—C(81)—C(82)	119.6(4)
Li(2)—N(4)—C(4)	118.1(3)	C—C—C (Ring 8)	120.0(1.1)
N(4)—C(4)—C(71)	121.4(4)	C(71)—C(4)—C(81)	115.3(3)
N(4)—C(4)—C(81)	123.2(4)		
Ni(2)—N(5)—Li(3)	100.6(3)	C(5)—C(91)—C(92)	120.0(4)
Ni(2)—N(5)—C(5)	70.0(2)	C(5)—C(91)—C(96)	123.0(4)
Li(3)—N(5)—C(5)	150.3(4)	C—C—C (Ring 9)	120.0(1.6)
Ni(2)—C(5)—N(5)	67.8(2)	C(5)—C(101)—C(102)	120.7(4)
Ni(2)—C(5)—C(91)	104.4(3)	C(5)—C(101)—C(106)	121.2(4)
Ni(2)—C(5)—C(101)	121.9(3)	C—C—C (Ring 10)	120.0(1.2)
N(5)—C(5)—C(91)	118.5(3)	C(91)—C(5)—C(101)	117.5(3)
N(5)—C(5)—C(101)	116.7(4)		

^a Für Phenylringe (Ring *x*) sind jeweils gemittelte C—C-Abstände bzw. C—C—C-Winkel angegeben, wobei die Standardabweichungen nach $[\sum_i^n (d_i - \bar{d})^2 / (n - 1)]^{1/2}$ gegeben ist.

Interplanarwinkel wieder. Fig. 3 zeigt die Packung der Moleküle in ihrer Projektion auf der Ebene *ac* entlang *-b*. Es werden keine aussergewöhnlichen intermolekularen Abstände beobachtet.

Experimentelles

Herstellung von V

Zu einer Lösung von 3.49 g (12.69 mMol) IV und 1.98 g (12.6 mMol) III in

TABELLE 4

Ebene	Abweichungen (Å) der Atompositionen von den besten Ebenen							
	Ni(1)	Ni(2)	N(1)	C(1)	N(2)	C(2)	N(3)	N(4)
Ebene 1	0.111		0.032		-0.158	0.105	-0.091	
Ebene 2	-0.114		0.100				0.102	
Ebene 3		0.169	-0.015					-0.087
Ebene 4		0.089	-0.079					-0.085
Ebene 5							-0.003	-0.003
Ebene 6	-0.026	-0.028	0.108	-0.053				

Interplanarwinkel (°)									
1-2	4.3	1-3	88.9	1-4	74.9	1-5	82.6	1-6	69.5
2-3	87.3	2-4	79.0	2-5	83.8	2-6	71.6	2-4	18.3
3-5	75.1	3-6	88.8	4-5	88.7	4-6	75.5	5-6	18.6

^a Atom nicht bei der Berechnung berücksichtigt.

250 ml Diethylether wurden bei -40°C 4.74 g (25.38 mMol) II in 200 ml Diethylether getropft. Nach Aufwärmen auf 20°C färbte sich die orangegelbe Lösung allmählich dunkelbraun, nach ca. 3 Wochen wurde der dunkelbraune Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 2.94 g (4.99 mMol, 39%) V. Fp.: 179°C (Zers.), diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 73.56; H, 4.82; N, 9.41; Li, 2.28; Ni, 9.84. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Li}_2\text{Ni}$ (588.9) ber.: C, 73.41; H, 4.75; N, 9.50; Li, 2.35; Ni, 9.96%. IR (KBr, cm^{-1}): Keine Bande im Bereich über 1600. Massenspektrum: m/e 156 (bipy), 180, 181 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$). $^1\text{H-NMR}$ (cm^{-1}) ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 80 MHz, Lsgm. als Standard) δ (ppm): 8.7 (d; 2 H von biyp), 8.4 (d; 2 H von bipy), 8.2 bis 6.3 (m; 24 H von bipy und C_6H_5).

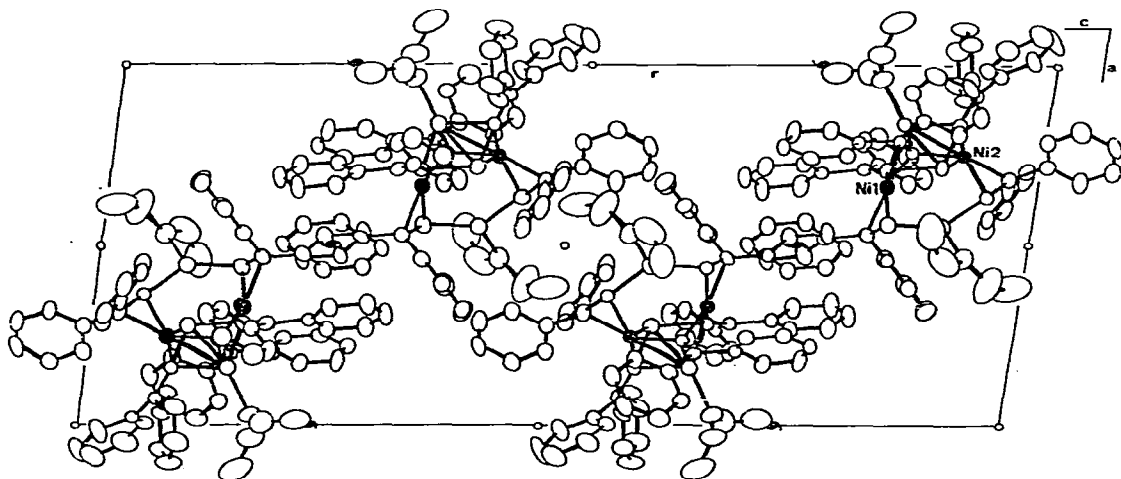


Fig. 3. Packungsdiagramm von VI auf der Ebene ac entlang $-b$.

N(5)	C(5)	Li(1)	Li(2)	Gleichung der Ebene			
				p	q	r	s
-0.113	9.047	0.003	0.255 ^a	-0.2274	0.2386	0.9441	4.4067
			-0.088	0.1557	-0.2223	-0.9625	-4.8437
			-0.656 ^a	-0.6827	0.6610	-0.3114	-1.4652
			0.075	0.8388	-0.5409	0.0622	1.5138
			0.003	-0.5213	-0.8248	0.2189	-2.2988
			2.082 ^a	-0.7151	-0.6039	0.3520	-3.7793

Protolyse von V

2.65 g (4.49 mMol) V wurden in ca. 70 ml Diethylether suspendiert, mit ca. 100 ml 1 N H₂SO₄ versetzt, kräftig gerührt und mit Diethylether extrahiert. Die etherische Phase liefert (GC): 1.34 g (7.36 mMol, 82%) Benzophenon. Die wässrige Phase wurde alkalisch eingestellt und ebenfalls mit Diethylether extrahiert. Erhalten (GC): 0.49 g (3.14 mMol, 70%) α, α' -Dipyridin (III).

Herstellung von VI

(a) Durch Umsetzung von Benzophenonimin-lithium (II) mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel (IV). Zu einer Suspension von 2.78 g (10.11 mMol) (COD)₂Ni (IV) in 100 ml Diethylether wurde bei 20°C eine Lösung von 3.78 g (20.22 mMol) II in 150 ml Diethylether gegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich allmählich dunkelbraun. Nach ca. 4 Tagen filtrierte man das noch ungelöste (COD)₂Ni ab, hielt das Filtrat ca. 60 Tage bei Raumtemperatur und trennte dann die erhaltenen dunkelbraunen Kristalle ab. Ausbeute: 0.66 g (0.55 mMol, 11%) VI. Fp.: 174°C (Zers.), paramagnetisch. Analyse: Gef.: C, 73.65; H, 6.15; N, 5.81; Li, 1.70; Ni, 9.90. C₇₃H₇₂N₅O₂Li₃Ni₂ (1188.9) Ber.: C, 73.74; H, 6.05; N, 5.88; Li, 1.74; Ni, 9.87%. IR (KBr, cm⁻¹): 3260 (N-H). Massenspektrum: m/e 74 (Et₂O), 180, 181 (Ph₂C=NH). ¹H-NMR (C₄D₈O, 60 MHz, Lsgm. als Standard) δ (ppm): 10.11 (s; 1 H, N-H), 9.0 bis 6.0 (m; 2 H, C₆H₅), 3.41 (q; 6 H, CH₃-CH₂-O), 1.14 (t; 4 H, CH₃-CH₂-O).

(b) Durch Umsetzung von IV, II mit I. Zu 2.37 g (8.62 mMol) IV in 130 ml Diethylether wurde bei -20°C eine Lösung von 4.82 g (25.86 mMol) II und 3.10 g (17.24 mMol) I in 170 ml Diethylether gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die orangefarbene Lösung allmählich dunkelbraun. Nach 3 Tagen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute: 2.21 g (1.85 mMol, 43% bez. auf IV) VI.

Literatur

- 1 H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, **169** (1979) 209.
- 2 Dissertation: V. Götz, Ruhruniversität Bochum, 1977.
- 3 C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 998; K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.-H. Tsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 74; H. Bönnemann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 46; K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski and Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 767; C. Krüger, J.C. Sekutowski and Y.-H. Tsay, *Z. Kristallogr.*, **149** (1979) 109.
- 4 I. Pattison, K. Wade, B.K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 837.