

## DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON BENZOPHENONIMINO-NICKEL(0)-KOMPLEXEN

H. HOBERG \*, V. GÖTZ, C. KRÜGER \*\* und Y.-H. TSAY \*\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim-Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. September 1978)

### Summary

Benzophenonimine (I) can be bonded to nickel(0), by treatment with  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (II) in the presence of 2,2'-bipyridine (bipy) (III) to give  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$  (IV). In the absence of (III) a 2/1 complex  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}]_2$  (V) is formed. The structures of (IV) and (V) were established by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic methods. (V) is monomeric in solution whereas in the solid state an X-ray structural analysis shows the presence of trimeric  $\{\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}]_2\}_3$  units which form  $(\text{Ni}-\text{N})_3$  six-membered rings.

### Zusammenfassung

Benzophenonimin (I) lässt sich an Nickel(0) durch Umsetzung mit  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (II) in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin (bipy) (III) zu  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$  (IV) fixieren. In Abwesenheit von (III) wird mit (II) ein 2/1-Komplex  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}]_2$  (V) gebildet. Die Strukturzuordnung von IV bzw. V erfolgte mit IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Methoden. V ist in Lösung monomer, liegt aber im Kristall (Röntgenstrukturanalyse) als trimeres Assoziat  $\{\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}]_2\}_3$  mit einem  $(\text{Ni}-\text{N})_3$ -Sechsring vor.

### Einleitung

In zunehmendem Masse gewinnen Imine sowohl als Ligand an Nickel(0)-Komplexen [1] als auch als Reaktionspartner bei der Mischoligomerisation mit z.B. Dienen [2] an Bedeutung. Die bisher als Liganden eingesetzten Imine entsprechen entweder den chelatisierenden Typen [3]  $(-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-)$ ,  $-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{C}(<)$ , den Iminium-Verbindungen [4]  $(\text{R}_2\text{C}=\text{N}^+ \text{R}_2)$  oder leiten sich

\* Korrespondenzautor.

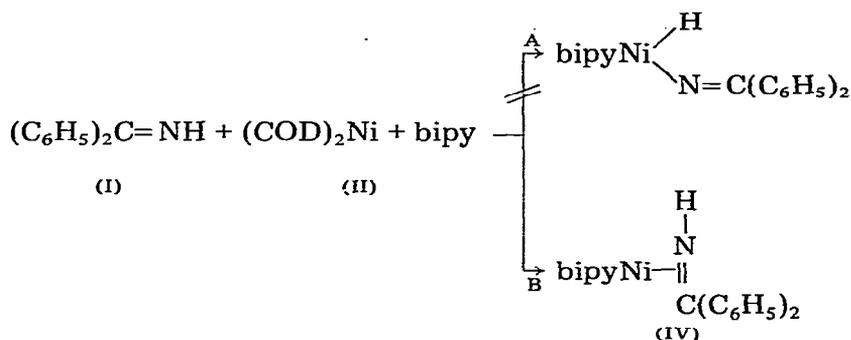
\*\* Röntgenstrukturanalyse.

von Aldiminen [5] ( $\text{RN}=\text{CHR}'$ ,  $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ) ab.

Uns interessierte, ob das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe an der Bindung der Imine zum Nickel beteiligt ist. Hieraus ergibt sich die Frage, ob die Imino-Gruppe "end-on" oder "side-on" gebunden vorliegt. Zunächst sollte ein  $\text{C}=\text{N}$ -System mit einem H-Atom am Stickstoff getestet werden, um einen durch N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Substituenten bewirkten *I*- bzw. *M*-Effekt zu eliminieren. Die polare N—H-Bindung lässt jedoch als weiteren möglichen Reaktionsweg die oxidative Addition an Nickel(0) zu [6]. Als besonders günstig bietet sich zunächst das Benzophenonimin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$ , (I) an, da vergleichbare Aldimine, als stabile Verbindungen, nicht zur Verfügung stehen.

### Darstellung der Benzophenonimino-Ni(0)-Komplexe

Aus Benzophenonimin (I), Dicycloocta-1,5-diennickel (II) und 2,2'-Bipyridin (bipy) (III) entsteht in Diethylether eine dunkelblaue Verbindung, die (I), Ni und III im Verhältnis 1/1/1 enthält.



Da in dem für Ni—H typischen Bereich von  $1800$  bis  $2100 \text{ cm}^{-1}$  das IR-Spektrum keine, bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$  jedoch eine Bande ausweist ( $\nu(\text{N}-\text{H})$  von I  $3212$  und  $3250 \text{ cm}^{-1}$ ), ist Weg A auszuschliessen. Im gleichen Sinne schliesst auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Fehlen eines entsprechenden Signals im Ni—H-Bereich (Ni—H:  $\delta -10$  bis  $-25 \text{ ppm}$  [7]) die Komplexierung A aus. Das NMR-Signal des Iminprotons (I,  $\delta 9.94 \text{ ppm}$ ) ist durch die Komplexierung offensichtlich in den aromatischen Bereich verschoben und lässt sich dort nicht lokalisieren.

Bei IV handelt es sich demnach um einen Iminonickel-Komplex, der weitgehend den bekannten Schiff'schen Basen-Nickel-Komplexen \* entspricht [5]. Aus IV lässt sich I durch Cyclooctatetraen vollständig verdrängen. Die Protolyse von IV liefert Benzophenon.

I reagiert mit II auch in Abwesenheit von III in Diethylether bei  $20^\circ\text{C}$  unter Bildung einer blauviolett kristallinen Verbindung. Diese enthält I und Ni im Verhältnis 2/1. Eine Erhöhung der Konzentration an I hat keinen Einfluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung. Dieses bedeutet, dass I mit Nickel(0) unter den von uns gewählten Bedingungen offenbar keine  $\pi$ -

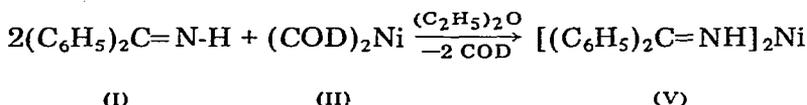
\* Eine Strukturzuordnung im Sinne "side-on" bzw. "end-on" lässt sich bei IV, im Gegensatz zu V, als Folge der geringen Löslichkeit mit Hilfe der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie nicht durchführen.

TABELLE 1

 $^{13}\text{C}$ -NMR-SIGNALLAGEN DER IMINO-C-ATOME VON I UND V ( $34^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS)

	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \end{array}$ (I) unkomplexiert	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Ni} \end{array}$ "end-on"	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Ni} \end{array}$ (V) "side-on"
$\delta$ (ppm)	176.96	173.87	69.71
Multiplizität	s	s	s

Komplexe vom Typ des Tris(ethylen)nickel [8] zu bilden vermag. Die vaporimetrisch ermittelte Molmasse, V: ber. 420.9; gef. 412, bestätigt das Vorliegen eines Monomeren V\*.



metrisch ermittelte Molmasse, V: ber. 420.9; gef. 412, bestätigt das Vorliegen eines Monomeren V\*.

Die im IR-Spektrum bei  $3260\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande (I: N—H  $3212$  und  $3250\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt an, dass auch hier, wie bei der Umsetzung von I mit II in Gegenwart von III, keine oxidative Addition eingetreten ist. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum schliesst diesen Reaktionsverlauf aus. Die bei  $\delta$  9.46 und 9.41 ppm auftretenden zwei Signale deuten darauf hin, dass die fixierten zwei Benzophenonimin-Moleküle I in V am Ni unterschiedlich komplexiert sind. Dies wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt \*\*. Neben den Signalen der Phenyl-C-Atome ( $\delta$  120 bis 151 ppm) treten noch zwei weitere von nahezu gleicher Intensität auf, die nach Lage und Multiplizität eindeutig den Imino-C-Atomen zuzuordnen sind (Tab. 1).

Auffallend ist, dass in einem Fall das Signal des Imino-C-Atoms nur geringfügig gegenüber dem des unkomplexierten I verschoben ist, was darauf hindeutet, dass eine C=N-Gruppe in V offenbar nur eine schwache Wechselwirkung, "end-on", mit dem Nickel eingeht. Hingegen weist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des 2. Signals auf eine starke Aufladung des Liganden im Sinne einer "side-on"- oder  $\pi$ -Bindung an das Nickel hin. Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass in V die beiden Imine in unterschiedlicher Weise an das Ni-Atom gebunden sind. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Befunde, zeigt darüber hinaus noch an, dass im Kristall V nicht als Monomeres, wie vaporimetrisch ermittelt, sondern als ein trimeres Assoziat vorliegt.

### Röntgenstrukturanalyse

Ein Kristall der ungefähren Grösse  $0.18 \times 0.23 \times 0.59$  mm wurde unter trockenem Argon in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 2) sowie die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Nonius CAD/4-Diffraktometer ( $\lambda(\text{Cu}-K_\alpha)$   $1.54178 \text{ \AA}$ , Ni-Filter).

\* vgl. hierzu das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

\*\* Wir danken Herrn Dr. R. Mynott für die Vermessung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

TABELLE 2

KRISTALLDATEN VON  $(C_{26}H_{22}N_2Ni)_3$ 

$a$	11.182(1) Å	Mol-Masse 1263.6
$b$	50.536(4) Å	Raumgruppe $P2_1$
$c$	13.390(3) Å	$Z = 4$
$\beta$	110.638(6) Å	$d_{\text{ber}} 1.185 \text{ g cm}^{-3}$
$V$	7080.98 Å <sup>3</sup>	$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 12.36 \text{ cm}^{-1}$

Intensitäten ( $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $\theta \leq 71.8^\circ$ ) wurden nach dem  $\theta-2\theta$ -Verfahren gesammelt. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erhielten wir 9341 beobachtete ( $I \geq 2.0\sigma$ ) sowie 5018 unbeobachtete unabhängige Strukturfaktoren. Die Lage der Ni-Atome ergab sich aus einer Patterson-Synthese, die der übrigen Nicht-

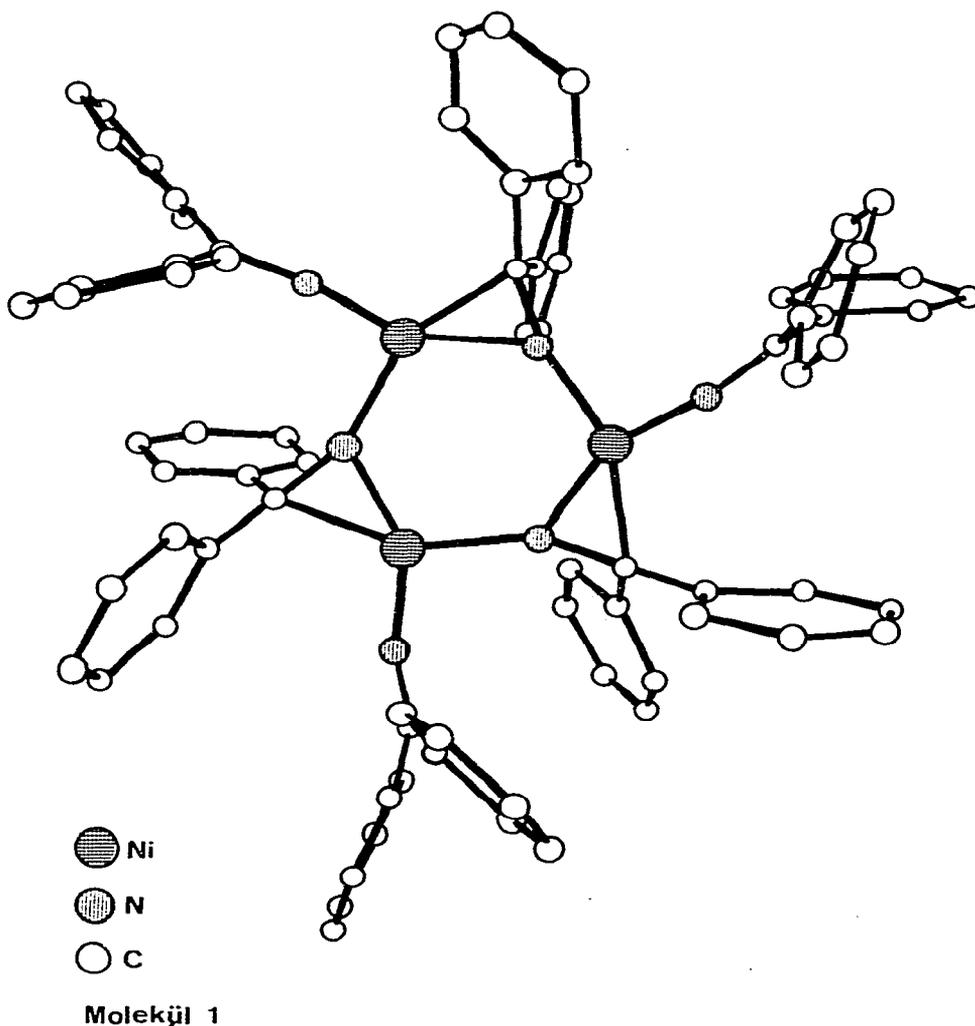
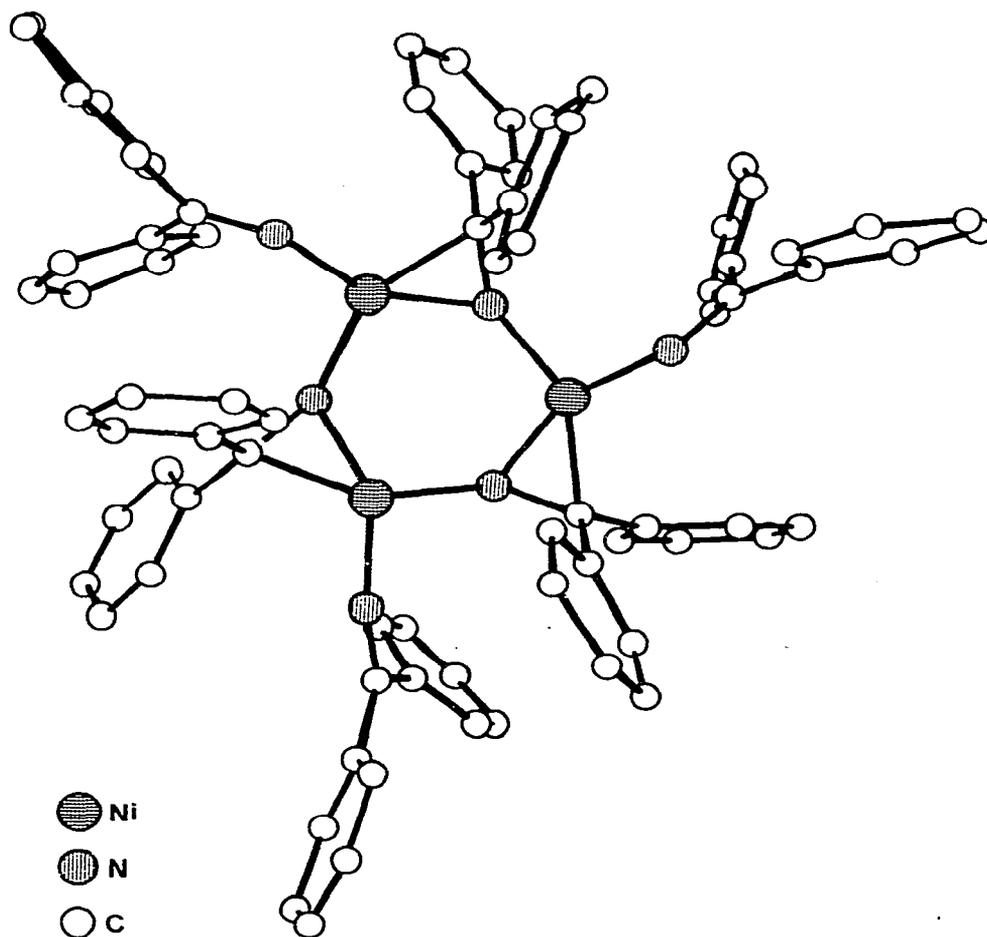


Fig. 1.

Wasserstoff-Atome aus mehreren sich anschliessenden Fourier-Synthesen. Anisotrope Verfeinerung aller Atome nach der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate ergab  $R = 0.1032$  und  $R_w = 0.1531$ . In einer anschliessenden Differenz-Fourier-Synthese konnten 73 der erwarteten 132 H-Atome lokalisiert werden. Die Positionsparameter der fehlenden 59 H-Atome wurden berechnet. Weitere Rechnungen reduzierten die  $R$ -Werte auf  $R = 0.0922$  bzw.  $R_w = 0.1505$ . Eine vollständige Verfeinerung verbot die zur Verfügung stehende Rechnerkapazität, da zwei unabhängige Moleküle der Zusammensetzung  $\{\text{Ni}[\text{HN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_3$  (1567 Parameter) in der Fehlerrechnung zu berücksichtigen waren.

Die Kristallstruktur von V baut sich aus zwei trimeren Einheiten der Zusammensetzung  $\{\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}]_2\}_3$  auf, deren Zentralteil, jeweils ein  $(\text{Ni}-\text{N})_3$ -Sechsring, der Punktsymmetrie der Raumgruppe  $P2_1/m$  gehorcht. Die Symmetrie dieser Raumgruppe wird durch unterschiedliche Anordnung peripherer Phenyl-



Molekül 2

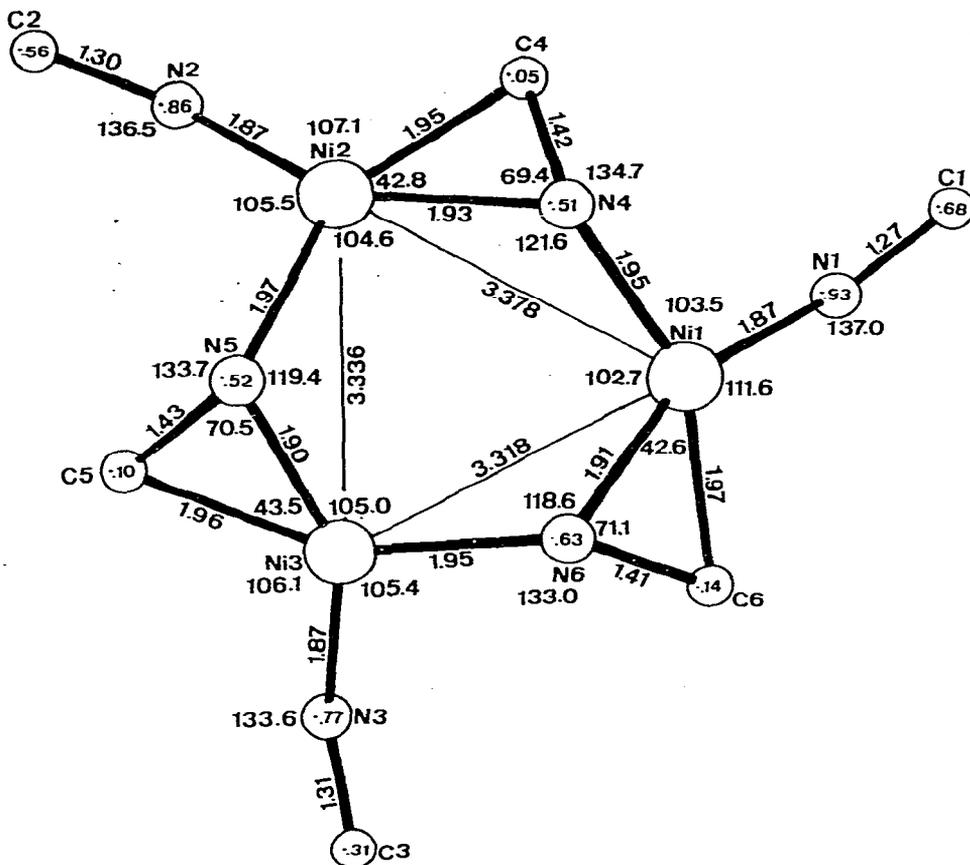


Fig. 2.

gruppen dergestalt gestört, dass die azentrische Raumgruppe  $P2_1$ , mit doppelter Besetzung der Punktlagen resultiert. Beide unabhängigen Moleküle sind in Fig. 1 perspektivisch dargestellt. Figur 2 zeigt den inneren Teil beider Moleküle mit gemittelten Bindungs-Abständen und -Winkeln. Im gezeigten sechsgliedrigen Ring, der in Sesselform vorliegt, besetzen exakt trigonal planar hybridisierte Nickelatome die 1,3,5-Positionen. Als Liganden sind jeweils zwei Diphenylketimin-Einheiten "end-on" am Nickel fixiert, wobei eine dieser  $\pi$ -gebundenen Gruppen zugleich mit ihrem  $\pi$ -System mit Nickel in Wechselwirkung tritt. Verwandte Anordnungen wurden bereits im Achtring des (Benzonitril)tris(triphenylphosphoran)nickel(0) [9] sowie im Sechsring des Carbonylpiperidin-*N*-carbo-nitril-nickel(0) [10] beobachtet. Während für die  $h^1$ -gebundene Nitrilgruppe ein durchschnittlicher C=N-Abstand von 1.29 Å gemessen wird, erhöht sich dieser Wert für die  $h^3$ -gebundene Gruppe auf 1.42 Å. Analog verhalten sich die Ni-N-Abstände (s. Fig. 2), die innerhalb der Sechsringe jeweils 1.96 bzw. 1.91 Å betragen, ausserhalb der Ringe sich jedoch auf 1.87 Å verkürzen.

Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten mit Standardabweichungen von V.

TABELLE 3

## ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (X10 000)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ni(1)	6386(2)	10(1)	4367(1)	Ni(1A)	10685(2)	2583(1)	2947(1)
Ni(2)	7553(2)	-240(1)	6872(1)	Ni(2A)	9600(2)	2837(1)	460(1)
Ni(3)	8258(2)	373(1)	6388(1)	Ni(3A)	8791(2)	2225(1)	943(1)
N(1)	6111(10)	-223(2)	3228(8)	N(1A)	10837(11)	2816(2)	4065(9)
N(2)	8675(11)	-438(2)	7968(10)	N(2A)	8426(11)	3054(2)	-577(9)
N(3)	9293(11)	634(2)	6141(10)	N(3A)	7742(10)	1964(2)	1194(8)
N(4)	6230(10)	-223(2)	5460(8)	N(4A)	10917(10)	2799(2)	1818(8)
N(5)	7931(10)	131(2)	7331(9)	N(5A)	9132(10)	2472(2)	-2(8)
N(6)	6772(9)	344(2)	5060(8)	N(6A)	10256(10)	2246(2)	2253(8)
C(1)	5220(12)	-371(2)	2644(10)	C(1A)	11676(15)	2973(3)	4635(12)
C(2)	8903(14)	-472(3)	9004(11)	C(2A)	8075(13)	3086(2)	-1573(11)
C(3)	9077(14)	880(2)	5861(12)	C(3A)	7862(12)	1708(2)	1423(10)
C(4)	6573(13)	-487(2)	5784(10)	C(4A)	10725(13)	3070(2)	1555(11)
C(5)	9106(13)	267(2)	7888(11)	C(5A)	7964(13)	2336(2)	-532(11)
C(6)	6604(12)	375(2)	3963(10)	C(6A)	10392(13)	2216(2)	3326(10)
C(8)	5438(14)	-563(2)	1905(11)	C(8A)	11465(17)	3143(3)	5471(13)
C(9)	4544(17)	-589(3)	875(13)	C(9A)	12410(19)	3202(3)	6459(13)
C(10)	4716(24)	-730(4)	30(18)	C(10A)	12084(18)	3343(3)	7206(13)
C(11)	5946(24)	-881(4)	414(16)	C(11A)	10933(22)	3438(4)	6990(15)
C(12)	6835(18)	-862(3)	1467(15)	C(12A)	9900(20)	3414(4)	5952(19)
C(13)	6534(16)	-703(3)	2151(13)	C(13A)	10208(16)	3260(3)	5170(14)
C(15)	5670(16)	-655(3)	6114(13)	C(15A)	11733(14)	3204(2)	1221(11)
C(16)	4438(20)	-601(4)	5684(20)	C(16A)	12967(15)	3129(3)	1667(13)
C(17)	3528(34)	-770(6)	6058(34)	C(17A)	13900(16)	3250(3)	1378(15)
C(18)	4013(32)	-919(5)	6899(26)	C(18A)	13552(22)	3436(4)	560(17)
C(19)	5214(30)	-992(4)	7178(19)	C(19A)	12337(18)	3519(4)	143(15)
C(20)	6107(21)	-851(3)	6882(14)	C(20A)	11472(16)	3397(3)	485(14)
C(21)	7491(16)	-618(3)	5341(12)	C(21A)	9930(17)	3236(3)	2020(12)
C(22)	7397(20)	-900(3)	5175(15)	C(22A)	10331(29)	3493(4)	2248(17)
C(23)	8338(26)	-1015(4)	4800(22)	C(23A)	9719(38)	3647(9)	2792(28)
C(24)	9278(21)	-866(4)	4599(21)	C(24A)	8638(30)	3599(5)	2694(19)
C(25)	9290(18)	-596(3)	4765(16)	C(25A)	7897(27)	3264(7)	2422(18)
C(26)	8426(13)	-473(3)	5140(13)	C(26A)	8819(18)	3119(5)	2081(15)
C(28)	9825(17)	-682(3)	9593(13)	C(28A)	7096(14)	3294(2)	-2079(11)
C(29)	9624(21)	-798(4)	10496(16)	C(29A)	7167(21)	3438(3)	-2942(14)
C(30)	10627(27)	-1030(4)	10936(17)	C(30A)	6257(26)	3668(4)	-3358(14)
C(31)	11442(18)	-1096(4)	10594(18)	C(31A)	5335(24)	3727(4)	-2970(18)
C(32)	11627(18)	-975(4)	9886(18)	C(32A)	5279(22)	3554(5)	-2066(19)
C(33)	10915(19)	-749(4)	9373(18)	C(33A)	6168(15)	3344(3)	-1638(15)
C(34)	8256(15)	-312(3)	9539(12)	C(34A)	8586(14)	2922(3)	-2237(12)
C(35)	8905(21)	-205(3)	10528(14)	C(35A)	7828(19)	2817(3)	-3183(13)
C(36)	8381(25)	-57(5)	11102(20)	C(36A)	8298(22)	2650(5)	-3767(16)
C(37)	7223(29)	-14(5)	10708(21)	C(37A)	9421(28)	2573(6)	-3496(19)
C(38)	6417(21)	-108(4)	9650(20)	C(38A)	10339(24)	2692(4)	-2600(22)
C(39)	6959(19)	-254(4)	9126(16)	C(39A)	9872(18)	2873(3)	-1842(13)
C(41)	10272(14)	123(3)	8118(12)	C(41A)	6722(13)	2486(2)	-754(11)
C(42)	10577(18)	0(4)	7394(21)	C(42A)	6518(15)	2628(3)	67(13)
C(43)	11746(22)	-167(5)	7536(22)	C(43A)	5382(22)	2765(4)	-185(20)
C(44)	12487(18)	-153(5)	8642(21)	C(44A)	4471(15)	2781(3)	-1187(18)
C(45)	12326(21)	-49(3)	9361(17)	C(45A)	4763(21)	2630(5)	-1856(18)
C(46)	11286(19)	107(4)	9060(16)	C(46A)	5826(16)	2507(3)	-1752(14)
C(47)	9112(14)	474(3)	8581(12)	C(47A)	7942(15)	2117(2)	-1297(11)
C(48)	10045(15)	685(3)	8834(13)	C(48A)	6990(17)	1918(3)	-1433(12)
C(49)	10117(18)	892(3)	9449(14)	C(49A)	7065(19)	1699(3)	-2085(15)
C(50)	9126(27)	926(4)	9832(20)	C(50A)	7921(20)	1680(4)	-2607(18)
C(51)	8014(28)	732(4)	9654(20)	C(51A)	8720(21)	1873(5)	-2452(18)
C(52)	8126(22)	528(5)	9063(16)	C(52A)	8778(17)	2098(3)	-1811(14)
C(54)	10160(15)	1060(3)	5783(14)	C(54A)	6827(14)	1552(3)	1470(11)

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C(55)	11146(18)	952(3)	5477(16)	C(55A)	5872(16)	1663(3)	1807(14)
C(56)	12227(19)	1095(4)	5534(16)	C(56A)	4872(19)	1492(4)	1787(19)
C(57)	12271(20)	1353(4)	5854(18)	C(57A)	4689(20)	1256(4)	1479(18)
C(58)	11306(17)	1466(3)	6075(16)	C(58A)	5623(20)	1131(3)	1135(18)
C(59)	10229(16)	1319(3)	6103(15)	C(59A)	6719(17)	1289(3)	1167(16)
C(60)	7855(13)	1001(2)	5734(11)	C(60A)	9162(13)	1591(2)	1689(12)
C(61)	7382(15)	1184(3)	4864(13)	C(61A)	9723(17)	1432(3)	2511(13)
C(62)	6211(18)	1291(3)	4662(15)	C(62A)	10845(16)	1308(3)	2624(17)
C(63)	5466(17)	1231(3)	5319(18)	C(63A)	11465(15)	1356(3)	1941(16)
C(64)	5964(18)	1062(3)	6145(16)	C(64A)	11073(14)	1529(3)	1193(15)
C(65)	7212(13)	947(3)	6355(12)	C(65A)	9926(18)	1649(3)	1055(14)
C(67)	7782(13)	415(2)	3677(11)	C(67A)	9259(13)	2179(3)	3596(11)
C(68)	8813(14)	258(3)	4095(12)	C(68A)	8193(16)	2361(3)	3197(14)
C(69)	9899(15)	308(3)	3808(15)	C(69A)	7046(18)	2320(4)	3399(16)
C(70)	9991(17)	509(4)	3141(17)	C(70A)	7041(22)	2119(4)	4116(16)
C(71)	9014(22)	652(4)	2767(16)	C(71A)	8137(20)	1927(5)	4546(17)
C(72)	7871(14)	621(3)	3032(13)	C(72A)	9115(15)	1979(3)	4260(14)
C(73)	5428(13)	479(2)	3252(11)	C(73A)	11683(13)	2109(3)	4076(12)
C(74)	4581(14)	626(3)	3631(13)	C(74A)	12435(17)	1963(3)	3745(14)
C(75)	3319(16)	709(3)	2845(18)	C(75A)	13697(19)	1889(3)	4431(17)
C(76)	2894(17)	649(4)	1827(15)	C(76A)	14103(20)	1966(4)	5560(18)
C(77)	3652(16)	519(3)	1446(12)	C(77A)	13253(19)	2117(3)	5913(14)
C(78)	4908(16)	434(3)	2147(12)	C(78A)	12025(17)	2180(3)	5202(13)
C(80)	3994(16)	-352(3)	2777(12)	C(80A)	13037(13)	2986(3)	4535(11)
C(81)	3536(18)	-112(3)	2956(15)	C(81A)	13651(17)	2758(3)	4394(13)
C(82)	2212(19)	-82(4)	3006(18)	C(82A)	14765(15)	2758(3)	4298(17)
C(83)	1526(19)	-319(4)	3019(17)	C(83A)	15373(18)	2957(5)	4292(15)
C(84)	1824(21)	-540(5)	2703(22)	C(84A)	14854(19)	3212(5)	4395(14)
C(85)	3051(25)	-584(3)	2618(18)	C(85A)	13631(16)	3227(3)	4586(15)

## Experimentelles

### Darstellung von 2,2'-Bipyridin(benzophenonimin)nickel (IV)

Zu 3.07 g (11.20 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (II) [11] und 1.74 g (11.20 mmol) 2,2'-Bipyridin (III) in 400 ml Ether wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  4.05 g (22.40 mmol) Benzophenonimin (I) [12] gegeben. Beim Aufwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  färbte sich die Lösung allmählich blauviolett, wobei ein fein-kristalliner Niederschlag entstand. Nach drei Tagen wurde abfiltriert. Erhalten: 3.45 g (8.73 mmol, 78%) (IV), blauviolett, Fp.  $148^\circ\text{C}$ , diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 69.65; H, 4.83; N, 10.50; Ni, 14.90.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Ni}$  (396.0) ber.: C, 69.75; H, 4.79; N, 10.60; Ni, 14.83%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): keine Bande über 1600, 3200 N-H. Massenspektrum:  $m/e$  156 (bipy) 180, 181 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ , 60 MHz, Lsgm. als Standard)  $\delta$  (ppm): 8.9 bis 8.3 (m: 3 H von bipy und N-H), 8.3 bis 6.4 (m: 16 H von bipy und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Umsetzung von IV mit Cyclooctatetraen.** Zu 1.12 g (2.82 mmol) IV wurden ca. 5 ml Cyclooctatetraen gegeben und ca. 3 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum abgezogen. Erhalten: 1.21 g; die GC-Analyse ergab: 0.42 g (2.32 mmol, 82%) I und 0.33 g (2.12 mmol, 75%) III.

**Protolyse von IV.** 2.93 g (8.00 mmol) IV wurden in ca. 70 ml Diethylether suspendiert, mit ca. 100 ml 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, kräftig gerührt und mit Diethyl-

ether extrahiert. Die etherische Phase liefert (GC): 1.24 g (6.8 mmol, 85%) Benzophenon. Die wässrige Phase wurde alkalisch eingestellt und ebenfalls mit Diethylether extrahiert. Erhalten (GC): 0.87 g (5.6 mmol, 70%) bipy.

#### *Darstellung von Bis(benzophenonimino)nickel (V)*

Zu 2.69 g (9.82 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (II) in 400 ml Diethylether wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  3.73 g (20.62 mmol) Benzophenonimin (I) gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die Lösung violett, und es fiel ein blauvioletter, feinkristalliner Niederschlag aus. (Wird der gleiche Ansatz in ca. 800 ml Diethylether unter Zusatz von ca. 80 ml Toluol durchgeführt, so scheidet sich V nach ca. 14 Tagen in wohlausgebildeten Kristallen ab.) Erhalten: 2.98 g (7.10 mmol, 73%) (V) blauviolett, diamagnetisch, Fp.  $141^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 73.98; H, 5.30; N, 6.52; Ni, 14.00.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}$  (420.9) ber.: C, 74.17; H, 5.22; N, 6.65; Ni, 13.94%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): keine Bande über 1600, 1525 C=N, 3260 N-H. Massenspektrum:  $m/e$  180, 181 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 80 MHz, Lsgm. als Standard)  $\delta$  (ppm): 9.46 (s: 1 H, N-H), 9.41 (s: 1 H, N-H), 8.67 bis 6.14 (versch. m: 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Die Alkohololyse von V lieferte keinen Wasserstoff.

*Umsetzung von V mit CO.* Eine Suspension von 1.2752 g (3.03 mmol) V in 20 ml Toluol absorbierte bei Raumtemperatur 275 ml N (12.27 mmol) CO (Ni/CO = 1/4.05) auf, wobei sich eine hellgelbe Lösung bildete. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wurde der Rückstand destilliert. Erhalten: 0.98 g (5.41 mmol, 89%) (I) (GC).

*Protolyse von V.* Versuchsdurchführung wie bei der Protolyse von IV beschrieben: 2.43 g (5.77 mmol) V liefern 1.67 g (9.17 mmol, 79%) Benzophenon (GC).

#### Literatur

- 1 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, S. 261, Academic Press, New York, 1974.
- 2 P. Heimbach, B. Hugelin, H. Peter, A. Roloff und E. Troxler, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 29; *Angew. Chem. int. Edit.*, 15 (1976) 49; P. Heimbach, B. Hugelin, E.F. Nabbefeld, D. Reinehr, A. Roloff und E. Troxler, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 261; *Angew. Chem. int. Edit.*, 16 (1977) 253; D. Reinehr, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 1122.
- 3 B. Bogdanović und M. Velić, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 818; *Angew. Chem. int. Edit.*, 6 (1967) 803; D. Walther, *Z. Chem.*, 15 (1975) 72.
- 4 D.J. Sepelak, C.G. Pierport, E.K. Barefield, J.T. Buds und C.A. Poffenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6178.
- 5 E. Dinjus, H. Langbein und D. Walther, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 229; dort weitere Literatur.
- 6 vgl. Literaturzitat 1, dort auf S. 146 weitere Literatur.
- 7 vgl. Literaturzitat 1, dort auf S. 139 ausführliche Literaturzusammenstellung.
- 8 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Angew. Chem. int. Edit.*, 12 (1973) 565.
- 9 I.W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra und G. Rucci, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 285.
- 10 K. Krogmann und R. Mattes, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1064; *Angew. Chem. int. Edit.*, 5 (1966) 1046.
- 11 B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
- 12 P.L. Pickard und T.L. Tolbert, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4886.