

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON 2,2'-BIPYRIDIN(ETHYL)NICKEL- IMINOBORATEN

H. HOBERG *, V. GÖTZ und C. KRÜGER **

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim-Ruhr (B.R.D.)
 (Eingegangen den 25. September 1978)

Summary

Iminonickel(II) complexes have been prepared from the reaction of the iminoborate compounds with NiBr_2 or $\text{Ni}(\text{acac})_2$ respectively, in the presence of 2,2'-bipyridine. The mechanism of formation and the crystal structure are discussed.

Zusammenfassung

Iminoborate bilden mit NiBr_2 bzw. $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin) Iminonickel(II)-Komplexe. Der Bildungsmechanismus sowie die Kristallstruktur werden diskutiert.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir, dass Benzophenonimin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$, an Nickel(0) sowohl "end-on" als auch "side-on" komplexiert werden kann [1]. In diesem Zusammenhang sollten Nickel-Verbindungen mit σ -gebundenen Imino-Resten vom Typ $\text{XNi}-\text{N}=\text{CHR}$ bzw. $\text{Ni}(\text{N}=\text{CHR})_2$ (I) ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) hergestellt werden. I könnte aus Nickelhalogeniden und Natrium-triethyliminoboraten [2], $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}-\text{N}=\text{CHR}']$ (II), zugänglich sein, da aus Chloro-trimethylsilan mit II die entsprechenden Siliziumaldimine, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{CHR}'$, erhalten werden [3].

Darstellung

Lässt man NiBr_2 mit II im Molverhältnis 1/1 bzw. 1/2 in Toluol oder Diethylether reagieren, so scheidet sich unter Rotfärbung der Lösung NaBr ab. Defi-

* Korrespondenzautor.

** Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten sowie experimentelle Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von III sind in Tabelle 1 wiedergegeben [6]. Die gefundenen Atomlageparameter

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON III

$C_{23}H_{38}BN_3Ni$	Mol.-Masse = 426.07
$a = 10.7587(6)^a$	$V = 2394.27$
$b = 17.2957(9)$	$Z = 4$
$c = 12.8675(8)$	Raumgruppe $P2_1/a$
$\beta = 89.461(3)^\circ$	$d_{ber} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$
Siemens Diffraktometer AED	
$\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54178$, Nickel-Filter	
3494 Reflexe gemessen, davon 1494 als unbeobachtet klassifiziert	
$(I/\sigma(I) \geq 2.0)$	
$R = 0.062$ ($R_w = 0.069$)	

^a Alle Abstandsangaben sind in 10^{-10} m.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (X10 000)

Atom	x	y	z
Ni	2567(1)	943(1)	1544(1)
B	3237(7)	-393(4)	2857(6)
N(1)	712(4)	816(2)	1689(4)
N(2)	2155(5)	1151(2)	133(4)
N(3)	2951(4)	546(2)	2864(4)
C(1)	72(6)	666(3)	2570(5)
C(2)	-1201(7)	646(3)	2585(5)
C(3)	-1840(6)	764(4)	1681(6)
C(4)	-1195(6)	911(4)	779(5)
C(5)	106(6)	949(3)	810(4)
C(6)	890(7)	1123(3)	-99(5)
C(7)	445(7)	1236(4)	-1100(5)
C(8)	1262(10)	1403(4)	-1892(5)
C(9)	2520(8)	1401(4)	-1657(5)
C(10)	2879(6)	1270(3)	-702(5)
C(11)	3011(5)	886(3)	3726(4)
C(12)	2815(6)	1734(3)	4016(5)
C(13)	4102(6)	2067(4)	4237(5)
C(14)	2061(6)	1739(4)	5044(5)
C(15)	2175(6)	2201(3)	3208(5)
C(16)	3434(8)	-648(4)	1639(6)
C(17)	3450(8)	-1557(4)	1466(6)
C(18)	4436(8)	-579(4)	3564(6)
C(19)	5642(6)	-137(4)	3399(6)
C(20)	1925(8)	-831(4)	3331(6)
C(21)	1535(7)	-709(4)	4411(6)
C(22)	4337(5)	1214(3)	1360(5)
C(23)	4614(6)	2062(4)	1106(5)
C(18A)	4826(32)	-489(18)	2790(27)
C(20A)	2796(29)	-828(18)	3943(26)

wie auch wesentliche Bindungs-Abstände und -Winkel sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefasst. Listen der thermischen Schwingungsparameter sowie der gemessenen wie auch berechneten Strukturparameter sind auf Wunsch von den Autoren erhältlich (C.K.).

Figur 1 zeigt die gefundene Molekülstruktur. Die Koordinations-Geometrie des Nickels ist quadratisch planar, wobei zwei Koordinationsstellen vom 2,2'-Bipyridin besetzt sind, je eine weitere von einer C₂H₅-Gruppe sowie dem Imino-Stickstoff des Liganden R₃C—HC=N⁻. Letzterer ist hierbei so angeordnet, dass die Ebene des delokalisierten π -Systems senkrecht zur Koordinationsebene des Nickels steht. Die Ungleichheit der Liganden am Nickel kommt in unterschiedlichen Ni—N-Bindungsabständen zum 2,2'-Bipyridin zum Ausdruck; die Ni—N(2)-Bindung *trans*-Ni—N(3) ist deutlich gegenüber dem Erwartungswert (1.96) verkürzt. Als normal ist der Ni—C-Abstand zur π -gebundenen Ethylgruppe (1.973) anzusehen. Das Gerüst Ni, N(3), B, C(11), C(12) ist planar (± 0.001) und zeigt für am Nickel durch σ -Bindungen fixierte Iminogruppen typische Abstände und

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE (10^{-10} m) UND WINKEL ($^{\circ}$)

Ni—N(1)	2.016(5)	B—C(16)	1.640(11)
Ni—N(2)	1.907(5)	B—C(18)	1.618(12)
Ni—N(3)	1.882(5)	B—C(20)	1.710(12)
Ni—C(22)	1.973(6)	B—N(3)	1.655(8)
N(3)—C(11)	1.258(8)	C(16)—C(17)	1.590(11)
C(11)—C(12)	1.527(9)	C(18)—C(19)	1.520(11)
C(12)—C(13)	1.530(10)	C(20)—C(21)	1.464(12)
C(12)—C(14)	1.546(10)	C(22)—C(23)	1.532(10)
C(12)—C(15)	1.491(10)	C(5)—C(6)	1.469(9)
N(1)—C(1)	1.346(8)	N(2)—C(6)	1.397(10)
N(1)—C(5)	1.331(8)	N(2)—C(10)	1.338(9)
C(1)—C(2)	1.372(11)	C(6)—C(7)	1.393(10)
C(2)—C(3)	1.372(11)	C(7)—C(8)	1.370(11)
C(3)—C(4)	1.371(11)	C(8)—C(9)	1.391(14)
C(4)—C(5)	1.404(10)	C(9)—C(10)	1.311(10)
N(1)—Ni—N(2)	82.5(2)	Ni—N(3)—B	113.3(4)
N(1)—Ni—N(3)	95.8(2)	Ni—N(3)—C(11)	129.7(4)
N(1)—Ni—C(22)	172.4(2)	B—N(3)—C(11)	116.9(5)
N(2)—Ni—N(3)	169.4(2)	N(3)—B—C(16)	107.0(5)
N(2)—Ni—C(22)	94.3(3)	N(3)—B—C(20)	106.3(5)
N(3)—Ni—C(22)	88.6(2)	N(3)—B—C(18)	110.0(5)
B—C(16)—C(17)	113.7(6)	B—C(18)—C(19)	120.4(7)
B—C(20)—C(21)	120.2(7)	Ni—C(22)—C(23)	116.0(4)
N(3)—C(11)—C(12)	131.0(6)	C(11)—C(12)—C(13)	106.5(5)
C(11)—C(12)—C(15)	114.5(6)	C(13)—C(12)—C(14)	107.9(6)
C(15)—C(12)—C(14)	110.6(6)	C(4)—C(5)—N(1)	120.9(6)
C(4)—C(5)—C(6)	123.6(6)	N(2)—C(6)—C(5)	112.9(6)
C(6)—C(5)—N(1)	115.5(6)	C(7)—C(6)—C(5)	124.5(7)
Ni—N(1)—C(1)	126.7(4)	Ni—N(2)—C(6)	115.7(4)
Ni—N(1)—C(5)	113.3(4)	Ni—N(2)—C(10)	131.0(5)
C(5)—N(1)—C(1)	119.9(5)	C(10)—N(2)—C(6)	113.2(6)
N(1)—C(1)—C(2)	121.3(6)	N(2)—C(6)—C(7)	122.5(6)
C(1)—C(2)—C(3)	119.6(7)	C(6)—C(7)—C(8)	119.6(8)
C(2)—C(3)—C(4)	119.5(7)	C(7)—C(8)—C(9)	117.2(7)
C(3)—C(4)—C(5)	118.8(7)	C(8)—C(9)—C(10)	120.0(7)
		C(9)—C(10)—N(2)	127.3(7)

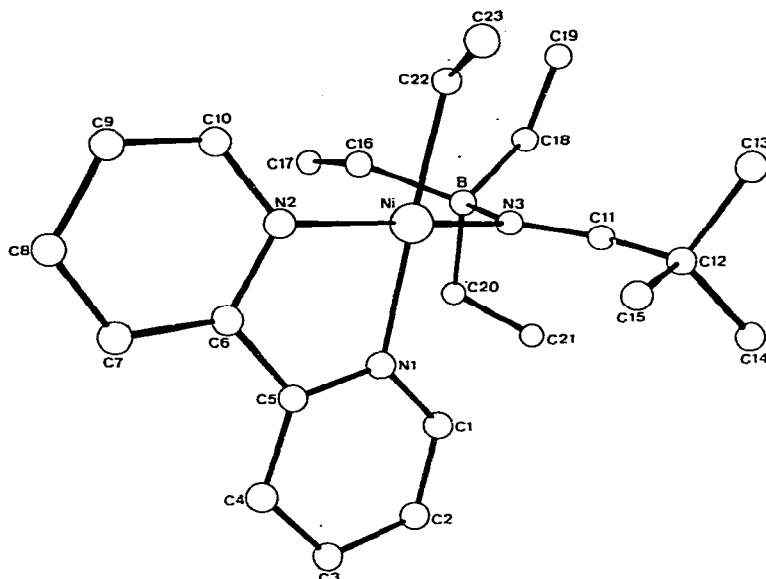


Fig. 1.

Winkel [7], die durch Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares an N(3) durch $\text{B}(\text{Et})_3$ nur geringfügig gestört werden.

Experimentelles

Darstellung der 2,2'-Bipyridin-Iminoborat-Nickel-Komplexe (III)

(a) *IIIa aus IIa und NiBr_2* . Zu einer Suspension von 5.50 g (25.25 mmol) NiBr_2 in 400 ml Toluol wurde bei -20°C eine Lösung von 11.36 g (50.49 mmol) Natrium-triethyl-benzylideniminoborat [2] (IIa) und 3.94 g (50.49 mmol) 2,2'-Bipyridin in 250 ml Toluol gegeben und anschliessend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach ca. 3 Tagen wird die nun weinrote Lösung vom ausgeschiedenen NaBr abgetrennt und auf -15°C gekühlt. Nach ca. 30 Tagen filtrierte man die ausgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute: 4.1 g (9.19 mmol, 36%) (IIIa), Fp 132°C (Zers.), dunkelrot, diamagnetisch Analyse: Gef.: C, 67.20; H, 7.69; B, 2.51; N, 9.31; Ni, 13.11. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{BNi}$ (446.0) ber.: C, 67.32; H, 7.62; B, 2.42; N, 9.41; Ni, 13.15%. IR (KBr, cm^{-1}): Keine Bande im Bereich über 1600 cm^{-1} . Massenspektrum: m/e 98 (C_2H_5)₃B, 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), 156 (bipy). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 60 MHz, Lsgm. als Standard) δ (ppm): 9.5 bis 7.2 (versch. m; 13 H, bipy und C_6H_5), 8.4 (s; 1 H, $\text{N}=\text{C}-\text{H}$), 1.6 bis 0.2 (m; 22 H, (C_2H_5)₃B und $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Ni}$). $^{11}\text{B-NMR}$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 32.1 MHz, Varian-XL-100 A-15, bei 34°C , Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Signal zu höherer Frequenz als Standard) δ (ppm): -0.3 (s; HWB 180 Hz, $\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

(b) *IIIa aus (bipy)(COD)Ni (IV), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und IIa*. Zu einer Lösung von 5.27 g (16.31 mmol) (bipy)(COD)Ni (IV) [8] in 400 ml Toluol wurden bei -20°C 1.77 g (16.31 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ getropft. Nach ca. 8 h ergab die Titration einer Probe mit AgNO_3 einen Bromid-Gehalt von ca. 10.2 mmol (62%). Zur Reaktions-

lösung wurden dann innerhalb von 3 h 3.67 g (16.31 mmol) IIa in 150 ml Toluol gegeben, wobei allmählich eine Farbänderung von blauviolett nach weinrot eintrat. Nach ca. 4 Wochen bei -15°C wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute: 3.27 g (7.34 mmol, 45%) (IIIa).

(c) *IIIb aus IIb und NiBr₂*. Ausführung wie zur Darstellung von IIa beschrieben. Ansatz: 5.12 g (23.44 mmol) NiBr₂, 9.61 g (46.88 mmol) Natriumtriethyl-t-butylmethylideniminoborat (IIb) [2] und 3.65 g (23.44 mmol) bipy. Ausbeute: 3.29 g (7.73 mmol, 33%) (IIIb), Fp 112°C (Zers.), diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 65.20; H, 8.51; B, 2.37; N, 10.02; Ni, 13.60. C₂₃H₃₈N₃BNi (425.7) ber.: C, 64.88; H, 8.92; B, 2.53; N, 9.86; Ni, 13.78%. IR (KBr, cm⁻¹): keine Bande im Bereich über 1600 cm⁻¹. Massenspektrum: *m/e* 57 (C₄H₉), 98 (C₂H₅)₃B, 156 (bipy). ¹H-NMR (C₄D₈O, 60 MHz, Lsgm. als Standard) δ (ppm): 8.85 bis 7.1 (versch. m; 8 H, bipy und N=C-H), 1.56 (s; 9 H, t-C₄H₉), 1.45 bis 0.30 (m; 20 H, (C₂H₅)₃ und Ni-C₂H₅).

(d) *IIIb aus IIb und Ni(acac)₂*. Zu einer Suspension von 9.16 g (35.68 mmol) Ni(acac)₂ und 5.6 g (35.8 mmol) bipy in 300 ml Toluol wurde bei -78°C eine Lösung von 14.76 g (72.0 mmol) Natrium-triethyl-t-butylideniminoborat (IIb) in 100 ml Toluol getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgt Farbänderung von grün nach weinrot. Nach 24 h wurde filtriert und danach auf -20°C gekühlt. Nach ca. 6 Tagen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgetrennt. Ausbeute: 9.9 g (23.4 mmol, 65%) (IIIb).

Literatur

- 1 H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., 169 (1979) 209.
- 2 H. Hoberg und V. Götz, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C3.
- 3 H. Hoberg, V. Götz und A. Milchereit, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C6.
- 4 W.G. Henderson und E.F. Mooney, Ann. Rev. NMR Spectrosc., 2 (1969) 280.
- 5 G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke und D. Walter, Angew. Chem., 78 (1966) 157; Angew. Chem. int. Edit., 5 (1966) 151.
- 6 D.J. Brauer und C. Krüger, Inorg. Chem., 14 (1975) 3053.
- 7 I.W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra, R. Intrito, G. Rucci und C. Santini, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 225.
- 8 E. Dinjus, J. Gorski und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 78.