

## DIAZADIEN-NICKEL-ALKYLE \*

MICHAEL SVOBODA und HEINDIRK tom DIECK

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Oktober 1979)

### Summary

Low temperature reactions of diazadienes (DAD),  $R'N=C(R)C(R)=NR'$ , and nickel halides or complexes (DAD)NiX<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>MgI yield deep green solutions of (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> which decompose readily on warming except in cases of 2,6-disubstituted *N*-aryl groups R'. The thermal stability and spectroscopic properties of these potentially interesting precursors in catalytic reactions are compared with those of (dipy)Ni-alkyls.

### Zusammenfassung

Bei tiefer Temperatur werden aus Diazadienen (DAD),  $R'N=C(R)C(R)=NR'$ , und Nickelhalogeniden bzw. aus (DAD)NiX<sub>2</sub> mit CH<sub>3</sub>MgI tiefgrüne Lösungen von (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten, die sich beim Aufwärmen rasch zersetzen, ausser in Verbindungen mit 2,6-disubstituierten *N*-aromatischen Resten R'. Die thermische Stabilität und die spektroskopischen Eigenschaften dieser potentiellen Katalysatorvorstufen werden mit denen von (dipy)Ni-alkylen verglichen.

---

Thermisch labile Nickelorganyl-Komplexe dienen in der homogenen Katalyse zur Oligomerisierung von Alkenen [1]. Bereits in frühen Arbeiten Wilkes, der aus Nickel(II)-Verbindungen und Aluminiumalkylen Nickel-Olefin-Komplexe darstellte [2], bzw. Nickel(II)/Aluminiumalkyl als Katalysator zur Butadienoligomerisierung verwendete [3], wurden Nickelorganyle als instabile Zwischenstufen postuliert. In den letzten Jahren wurden eine ganze Reihe von Nickelorganylen, die bei Raumtemperatur stabil sind, isoliert. Diese Verbindungen werden durch Liganden mit  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit wie Phosphinen [4] oder Bipyridyl [5] stabilisiert. Ein ähnliches Ligandensystem wie bipy sind die Diazadiene (DAD) ( $R'N=C(R)C(R)=NR'$ ), die durch leicht zugängliche Variation der Reste R bzw. R' in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften beeinflusst und

---

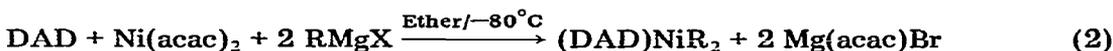
\* Herrn Prof. Dr. H. Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet.

an wechselnde Erfordernisse in unterschiedlichen Ligand-Metall-Systemen angepasst werden können.

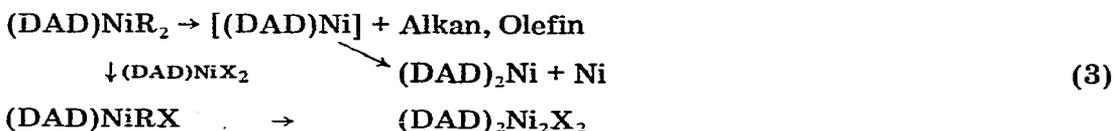
Im Zuge unserer Untersuchungen zur Homogenkatalyse wollten wir Verbindungen des Typs  $(\text{DAD})\text{NiR}_2$  ( $\text{R} = \text{alkyl}$ ) als Modells-substanzen isolieren und charakterisieren, um Einblick in die Oligomerisierungsreaktion von Alkenen mit  $\text{DAD}/\text{Ni}/\text{AlR}_3$  bzw.  $\text{RMgX}$  zu gewinnen.

### Darstellung von Komplexen $(\text{DAD})\text{NiR}_2$

Nach einer allgemein üblichen Methode zur Darstellung von Nickelorganyleen wurden  $(\text{DAD})\text{NiBr}_2$ -Komplexe [6,7] bzw.  $\text{DAD}$  und Nickelacetylacetonat Verhältnis 1/1 mit aliphatischen Grignardverbindungen nach Gl. 1 und Gl. 2 umgesetzt. Die Reaktionen wurden in Ether bei Temperaturen um  $-80^\circ\text{C}$  durchgeführt.



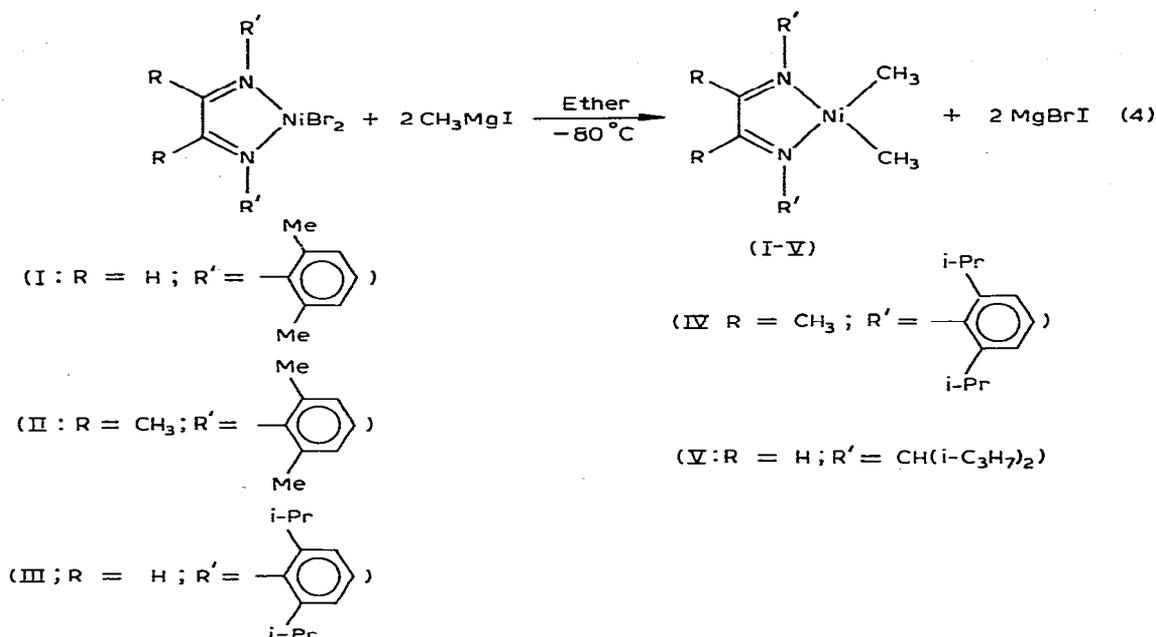
Nach wenigen Versuchen wurde deutlich, dass die  $\text{DAD}$ -stabilisierten Nickelalkyle thermisch wesentlich labiler sind als vergleichbare Verbindungen des  $\text{bipy}$ . Unter den Reaktionsbedingungen bilden sich zwar rasch die gewünschten tiefgrünen Komplexe, sie zersetzen sich jedoch bereits ab  $-50^\circ\text{C}$  in Lösung. Bei der thermischen Zersetzung werden neben Alkanen, Olefinen und metallischem Nickel oftmals definierte Nickelkomplexe gebildet (s. Gl. 3), so Verbindungen des Typs  $(\text{DAD})_2\text{Ni}^0$  [6–9] bzw.  $(\text{DAD})_2\text{Ni}_2\text{X}_2$  [6], die auf anderen Reaktionswegen präparativ besser zugänglich sind.



Nach Untersuchungen am System  $(\text{bipy})\text{NiR}_2$  nimmt die thermische Stabilität dieser Komplexe in der Reihenfolge  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_4\text{H}_9$  ab [10]. Deshalb beschränkten wir uns auf  $\text{CH}_3\text{MgI}$  als Grignardkomponente und versuchten, thermische Stabilität der  $(\text{DAD})\text{NiR}_2$ -Verbindungen durch Variation des  $\text{DAD}$ -Liganden zu erreichen. In einer längeren Versuchsreihe konnten schliesslich einige bei Raumtemperatur stabile Komplexe  $(\text{DAD})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  isoliert werden. Die geeigneten Liganden tragen am Stickstoff einen in 2- und 6-Position alky-substituierten aromatischen Rest  $\text{R}'$  (Gl. 4).

Von den Komplexen I–V konnten nur III und IV als relativ reine kristalline Substanzen gewonnen werden. I und II fallen als stark verunreinigtes Pulver an. V ist der thermisch stabilste der Komplexklasse mit aliphatischen Resten  $\text{R}'$ . Lösungen von V zersetzen sich erst nahe  $0^\circ\text{C}$ .

Die katalytische Wirksamkeit der neuen Verbindungsklasse in Bezug auf Oligomerisierung von Diolefinen wurden am Beispiel von III versuchsweise getestet. Katalytische Mengen III in Butadien reagieren erst bei  $120^\circ\text{C}$  in einer Glasampulle im Autoklaven, dann allerdings unter Bildung eines wachsartigen Polymeren, dessen Struktur noch nicht untersucht wurde. Dieser Befund steht im



Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen mit anderen (DAD)Ni-Systemen [11], wo die Oligomerisierung von Butadien schon bei 80°C abläuft, aber nur niedrige Oligomere, hauptsächlich *t,t,t*-Cyclododekatrien und geringe Mengen an Di- und Tetrameren, gebildet werden.

### Eigenschaften der Komplexe (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Besprechung der Eigenschaften soll weitgehend auf die kristallinen, definierten Verbindungen III und IV beschränkt bleiben. Von den Verbindungen I, II und V wurden lediglich Elektronen- bzw. IR-Spektren angefertigt, deren charakteristische Daten in Tabelle 1 angegeben sind.

III ist in kristalliner Form grün, IV blau. III und IV lösen sich gut in Ether und Aromaten, mässig gut in Hexan mit intensiv grüner bis blaugrüner Farbe. Kristalle von III zersetzen sich im Verlauf von einigen Monaten unter Inertgas, während IV nach der gleichen Zeit unverändert erscheint. Die Verbindungen sind diamagnetisch, was für Nickel der formalen Oxidationsstufe +2 (*d*<sup>8</sup>) planare Anordnung der Liganden erwarten lässt.

Die Elektronenspektren von III und V sind in Fig. 1 dargestellt. Im sichtbaren Bereich ist nur eine starke Absorptionsbande um 15 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die durch einen charge-transfer-Übergang zwischen Orbitalen vom Metall-*d*-Typ und dem stärker am Liganden lokalisierten π\*-Orbital hervorgerufen wird. Das Spektrum ähnelt somit dem Monoalkylkomplex (DAD)NiXR, der durch intramolekulare Metallierung erhalten werden konnte [12].

Von III und IV können in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit scharfen, gut getrennten Signalen aufgenommen werden (Fig. 2, Tab. 1). Das Signal der Nickel-gebundenen Methylgruppen tritt als Singulett bei 1.94 ppm (III) bzw. 1.02 ppm (IV) auf. Die Azomethinprotonen (III) werden als Singulett bei tieferem Feld, verglichen mit

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE MESSDATEN DER KOMPLEXE (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Verbindung	Elektronen- spektrum (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (ppm) <sup>b</sup>	IR-Daten (C=N) (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
I	14.72		1536
II	14.54		1565
III	14.77	9.13(s) 1; 7.36 (s) 3; 3.36(m) 2; 1.94(s) 3; 1.31 (d) 6; 1.0(d) 6	1530
IV	14.56	7.36(s) 3; 3.17(m) 2; 1.05(s) 3; 1.45(d) 6; 1.02(d) 6; -0.05(s) 3	1556
V	15.95		

<sup>a</sup> In Hexan. <sup>b</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>c</sup> In Nujol.

dem freien Liganden, gefunden. Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung der diacetylistischen Protonen bei IV (-0.05 ppm). Eine noch stärkere Verschiebung dieser Protonen bei Komplexbildung tritt bei den Komplexen vom Typ(DAD)<sub>2</sub>Ni auf, wo Werte bis -1.75 ppm erhalten werden [8,9].

Diamagnetismus, Elektronen- und NMR-Spektren deuten auf eine planare Koordination des Nickels. Die aromatischen DAD-Substituenten müssen dementsprechend gegen die Chelatebene verdrillt sein. Eine nahezu orthogonale Stellung konnte für komplexierte DAD-Liganden wie in I an einem Komplex (DAD)<sub>2</sub>Ni [9] und wie in III an einem Komplex (DAD)Mo(CO)<sub>4</sub> [13] röntgenographisch nachgewiesen werden. Der prochirale Charakter der *o*-Isopropylgruppen kommt in III und IV in der Separation der Dublettensignale (Fig. 2) deutlich zum Ausdruck, im freien Liganden wird keine Auflösung in nichtäquivalente Methylgruppen sichtbar (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

In den IR-Spektren (Tab. 1) ist eine Identifizierung von Ni-C-Schwingungen nicht gelungen. Im Bereich um 500 cm<sup>-1</sup>, wo in vergleichbaren Komplexen Ni-C-Schwingungen auftreten [14], werden im freien Liganden und im

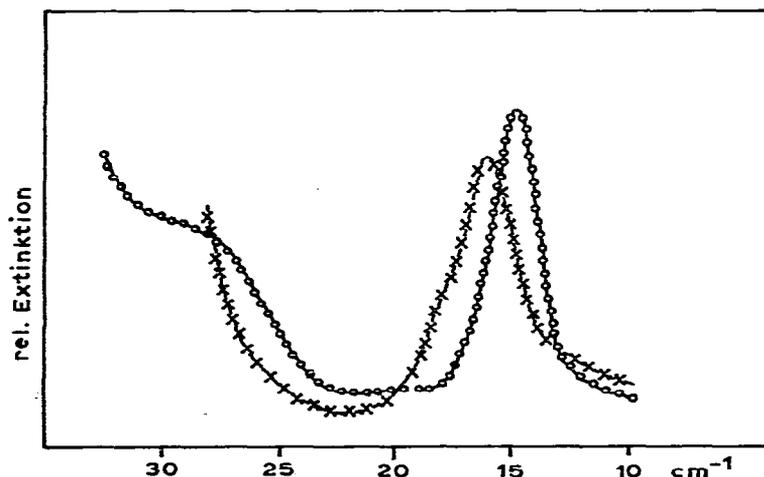


Fig. 1. Elektronenspektren von III (o—o) und V (X—X) in Hexan.

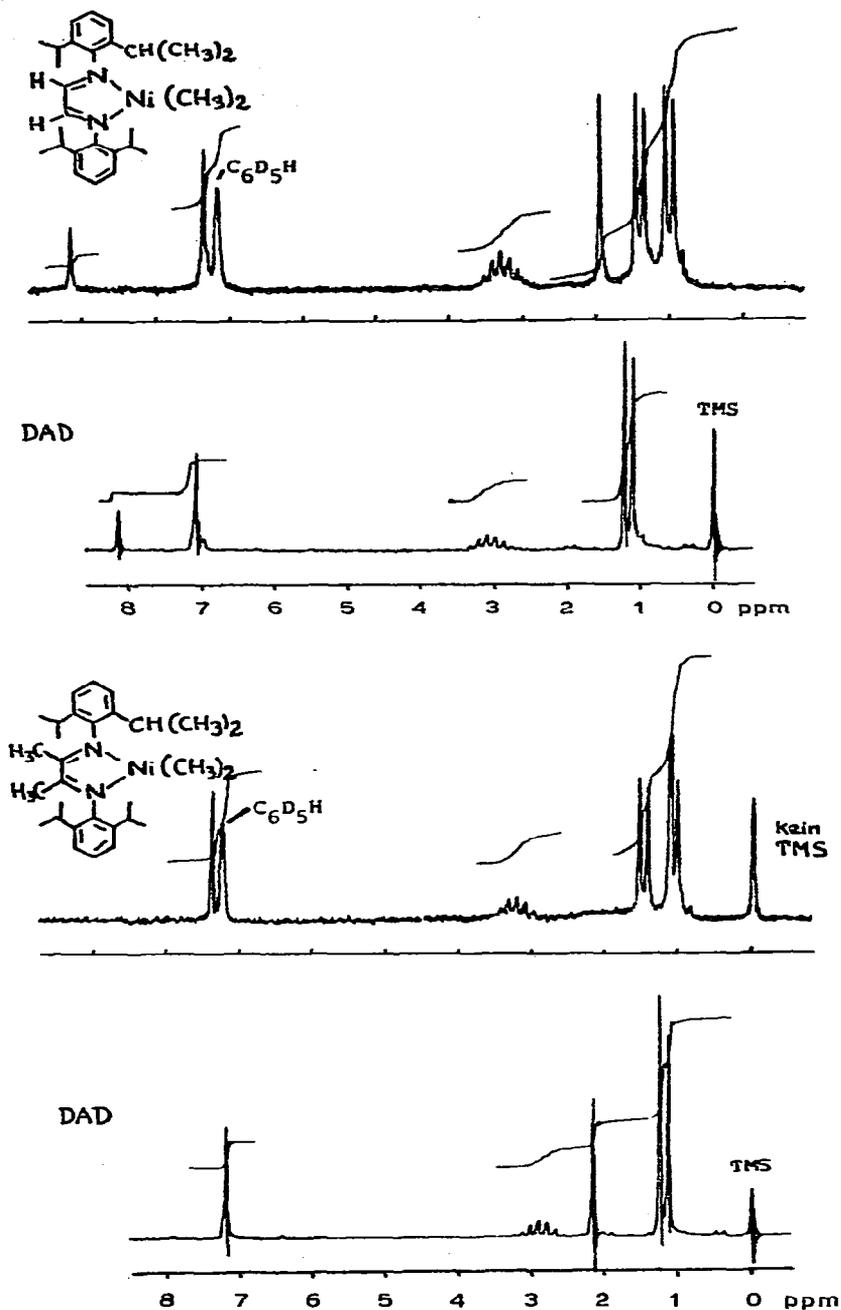


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III (ober) und IV (unten), im Vergleich mit den freien DAD-Liganden.

(DAD) $\text{NiBr}_2$  schwache Absorptionen gefunden, während in den Komplexen I–IV keine neuen charakteristischen Banden auftauchen. Dagegen wird im Doppelbindungsbereich eine charakteristische  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung gefunden, bei den Glyoxalderivaten um  $1530\text{ cm}^{-1}$ , bei den Diacetylderivaten um  $1560$

$\text{cm}^{-1}$ . Während die entsprechende Schwingung bei den Komplexen  $(\text{DAD})\text{NiBr}_2$  um  $1630 \text{ cm}^{-1}$  liegt, taucht sie bei dem monoalkylierten  $(\text{DAD})\text{Ni}$ -Komplex um  $1590 \text{ cm}^{-1}$  auf [6]. Das kann mit wachsender Rückbindung in das  $\pi^*$ -Orbital des Liganden erklärt werden, das zwischen C und N antibindend ist. Andererseits ist mit langen Bindungen Ni—N nach den Strukturresultaten der Monoalkylverbindung zu rechnen [15].

#### Zur Stabilität der $(\text{DAD})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ im Vergleich zu $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$

Für die verminderte thermische Stabilität der Komplexe  $(\text{DAD})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  sollten primär sterische Gründe verantwortlich sein. Sowohl Komplexe I—V als auch der entsprechende bipy-Komplex haben planar-quadratische Ni-Koordination. Bei voluminösen aliphatischen *N*-Substituenten tritt in der Koordinations Ebene starke sterische Hinderung mit den Methylgruppen am Nickel auf, so dass keine wirkungsvolle Überlappung der Metallorbitale mit den  $sp^3$ -Orbitalen der Methylgruppen zustande kommt. Verdrillte aromatische *N*-Substituenten sind hingegen wenig anspruchsvoll und können, besonders im Falle von III und IV, sogar noch Abschirmung gegen intermolekulare Reaktionen bieten. Der sterisch anspruchloseste ungesättigte *N,N*-Ligand ist 2,2'-Bipyridyl, was in der thermischen Stabilität des Komplexes  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$  zum Ausdruck kommt [10].

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe III und IV (Fig. 2, Tab. 1) deuten auch elektronische Gründe für die geringere Stabilität der  $(\text{DAD})\text{Ni}$ -dimethyle an. Die Ni— $\text{CH}_3$ -Signale liegen für das stabilere IV bei 1.05 ppm, für das schon im festen Zustand zersetzlichere III bei 1.94 ppm ( $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ : = 0.74 ppm [16]). Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Liganden in III gegenüber IV und schliesslich bipy [17]. Daraus resultiert eine weniger polare Ni—C-Bindung in IV und III, die wahrscheinlich die homolytische Ni—C-Bindungsspaltung bei der thermischen Zersetzung unter Bildung der Fragmente  $(\text{L-L})\text{Ni}^0$  und  $\text{R}_2$  fördert. Schliesslich ist das wahrscheinliche Zwischenprodukt  $(\text{DAD})\text{Ni}$  oder  $(\text{DAD})\text{Ni}(\text{solvent})$  vermutlich stabiler als  $(\text{bipy})\text{Ni}$ . Das wird nicht nur durch die elektrochemische Untersuchung von  $(\text{DAD})\text{NiX}_2$  belegt [18], sondern auch durch die leichte Bildung von Komplexen  $(\text{DAD})\text{NiL}$  (L = Acetylene, Maleinsäureanhydrid und Sauerstoff) [11] und die oft quantitativen Reaktionen der Gl. 3.

#### Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Spektrenaufnahmen wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangskomplexe  $(\text{DME})\text{NiBr}_2$  und  $(\text{DAD})\text{NiBr}_2$  und der Empfindlichkeit der Nickelmethylkomplexe unter Argon ausgeführt. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und von Sauerstoff befreit.

IR-Spektren: Perkin—Elmer 325 und 457.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60. Elektronenspektren: Cary 14N. Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium der Hoechst AG bestimmt.

Die Darstellung der Diazadiene (DAD) erfolgte durch Kondensation eines  $\alpha$ -Dicarbonyls (Glyoxal, Diacetyl) mit 2 Äquivalenten primären Amin [8,9].

Die Komplexe  $(\text{DAD})\text{NiBr}_2$  wurden durch Substitution aus  $\text{NiBr}_2$  oder  $(\text{DME})\text{NiBr}_2$  [19] mit DAD in Ether, Methylenchlorid oder Aceton bei Raumtemperatur dargestellt [6,7].

### *Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

Zu einer Suspension von (DAD)NiBr<sub>2</sub> in Ether, die auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt wird, wird langsam eine etherische Lösung von CH<sub>3</sub>MgI zugetropft, wobei im allgemeinen spontane Reaktion eintritt, angezeigt durch Blau- bis Grünfärbung der Lösung ((DAD)NiX(CH<sub>3</sub>) und (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Komplexe (DAD)Ni(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit *N*-Alkylsubstituenten zersetzen sich bereits ab  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Gasentwicklung. Komplex V ist der stabilste der Reihe mit aliphatischen *N*-Substituenten und zersetzt sich erst nahe  $0^{\circ}\text{C}$ . Neben metallischem Nickel sind spektroskopisch nachgewiesene Folgeprodukte (DAD)<sub>2</sub>Ni (eine starke Absorption bei ca.  $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) [8,9] und (DAD)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (drei starke Absorptionen bei ca. 18–19, 14–15,  $13\text{--}14 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) [6].

Etherische Lösungen der Komplexe I–IV werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  zur Trockne eingengt. Nach mehrstündigem Extrahieren des Rückstands mit Hexan wird vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat werden I und II nur als stark verunreinigte blaugraue Pulver erhalten.

### *Glyoxal-bis(2,6-diisopropylphenylimin)dimethylnickel (III)*

4.5 g (8.1 mmol) (DAD)NiBr<sub>2</sub> in 100 ml Ether reagieren bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit einer etherischen Lösung von 16.2 mMol CH<sub>3</sub>MgI zu einer dunkelgrünen Lösung. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird mit 100 ml Hexan extrahiert. Aus dem eingengten Filtrat werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  2.1 g III als feine grüne Kristalle gewonnen. Ausbeute 60%. (Gef.: C, 63.6; H, 8.4; N, 5.1; Ni, 12.0. C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Ni ber.: C, 72.26; H, 9.10; N, 6.02; Ni, 12.62%; Mol.-Masse, 465.4.)

### *Diacetyl-bis(2,6-diisopropylphenylimin)dimethylnickel (IV)*

Zu einer Suspension von 2.9 g (4.8 mmol) (DAD)NiBr<sub>2</sub> in Ether wird bei  $-80^{\circ}\text{C}$  eine etherische Lösung von 9.6 mMol CH<sub>3</sub>MgI getropft. Die Reaktion verläuft relativ langsam. Deshalb wird nach Beendigung der Grignardzugabe noch 2 h bei  $-80^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie oben werden aus 100 ml Hexanextrakt 0.8 g IV als feine blaue Kristalle gewonnen. Ausbeute 35%. (Gef.: C, 58.0; H, 7.7; N, 4.6. C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>Ni ber.: C, 73.03; H, 9.40; N, 5.68%; Mol.-Masse, 493.4.)

Die Werte der Elementaranalysen fallen durchweg zu niedrig aus, wofür eine Mitfällung von Magnesiumhalogeniden verantwortlich sein könnte.

### *Versuch zur Oligomerisierung von Butadien*

0.13 g III wurden in eine geflämmte Glasampulle eingewogen, dann 25.6 g (0.47 mol) Butadien einkondensiert, das vorher getrocknet wurde (Durchleiten durch Molekularsieb 5 Å und eine Lösung von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Diglyme). Die abgeschmolzene Ampulle wird in einem Autoklaven 20 h bei  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Absieden unumgesetzten Butadienes blieben 4.1 g eines wachsartigen Polymeren.

### **Dank**

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Homogenkatalyse mit metallorganischen Verbindungen" gefördert. Den Chemischen Werken Hüls, Marl, der Hoechst AG,

Frankfurt, und der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

## Literatur

- 1 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, 1974.
- 2 G. Wilke und B. Bogdanovic, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10.
- 3 G. Wilke und G. Hermann, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 693.
- 4 *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie: Nickelorganische Verbindungen Teil 1*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- 5 T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji und S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5198.
- 6 H. tom Dieck und M. Svoboda, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1381.
- 7 Dissertation M. Svoboda, Universität Frankfurt/Main, 1978.
- 8 M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3350.
- 11 M. Svoboda, nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- 12 H. tom Dieck und M. Svoboda, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1657.
- 13 H.G. v. Schnering, Persönl. Mitteilung; s. auch Th. Mack, Dissertation, Universität Frankfurt/Main, 1978.
- 14 H.F. Klein und H.H. Kersch, *Chem. Ber.*, 105 (1970) 2628.
- 15 H.G. v. Schnering, K. Peters und E.-M. Peters, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1665.
- 16 T. Yamamoto, Y. Nakamura und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 191.
- 17 H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1976) 163.
- 18 E. Kühn, Dissertation, Universität Frankfurt/Main, 1980.
- 19 *Inorganic Synthesis*, Vol. 13, McGraw-Hill Book Cie, New York, 1972, p. 162.