

Preliminary communication

OFFENKETTIGE 1,4-DIAZABUTADIENE ALS LIGANDEN IN TETRAORGANYLCYCLOBUTADIEN-NICKEL(0)-KOMPLEXEN

HEINZ HOBERG* und CHRISTIAN FRÖHLICH

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

(Eingegangen den 16. Januar 1981)

Summary

The preparation and properties of novel 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadiene-nickel(0)-tetraorganyl cyclobutadienes are described.

Einleitung

Wir haben bereits gezeigt, dass 2,2'-Bipyridin zur Stabilisierung der Tetramethyl [1a], bzw. Tetraphenylcyclobutadien-Nickel(0)-Einheit [1b] geeignet ist. Wir wollten nun auch offenkettige 1,4-Diazabutadiene, deren π -Akzeptorfähigkeit die von 2,2'-Bipyridin übertrifft [2], mit in unsere Untersuchungen einbeziehen, um den Ligandeneinfluss auf die Reaktivität des Vierrings zu erkennen.

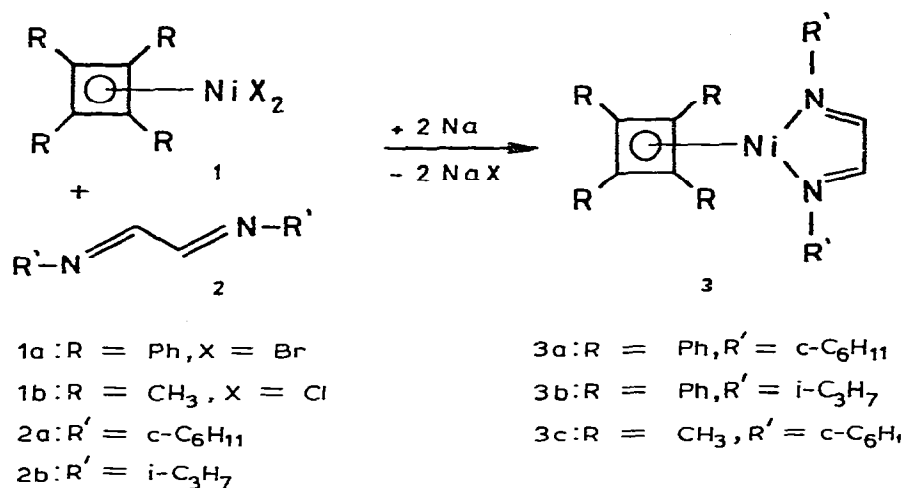
Herstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung der Nickel(II)-Verbindungen 1 in Gegenwart der 1,4-Diazabutadiene 2 mit Natrium in Diethylether gelingt in Analogie zur beschriebenen Methode [1] die Herstellung der Nickel(0)-Komplexe 3.

Nach Abtrennung des Natriumsalzes werden die intensiv farbigen, sehr luftempfindlichen, diamagnetischen Komplex-Verbindungen 3 kristallin in Ausbeuten bis zu 70% erhalten.

Die ¹H-NMR-Spektren (s. Experimentelles) belegen die chelatartige Koordination von 2 an das zentrale Nickel-Atom*.

*Alternative Koordinationstypen sind beschrieben [3].



Der erwartete π -Akzeptorcharakter von 2 wird im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 1) durch die beträchtliche Hochfeldverschiebung des Azomethin-C-Signals, z.B. bei 2a durch Fixierung zu 3c, deutlich*. Eine alternative Strukturmöglichkeit (1,4-Diazabutadien als π, π -Ligand) kann jedoch zur Zeit nicht ausgeschlossen werden.

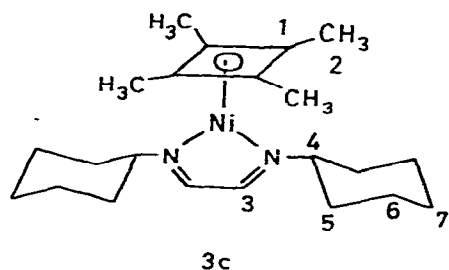


TABELLE 1

¹³C-NMR-VON 3c BEI 25.2 MHz IN BENZOL-*d*₆ BEI 34°C

	C-Atom						
	1	2	3	4	5	6	7
δ (ppm)	82.4	9.6	130.0	67.8	35.5	27.3	26.5
Multipl.	s	q	d	d	t	t	t
$\Delta\delta^a$	—	—	-30.4	-1.7	1.4	2.6	0.8

$$^a \Delta\delta = \delta(3c) - \delta(2a)$$

Experimentelles

5.6 mmol Cyclobutadien-Nickel(II)-Komplex (1a, 1b) [4,5], 6.0 mmol Glyoxaldiimin (2a, 2b) [6] und 256 mg (11.1 mmol) Natrium in 150 ml Diethylether werden bei -20°C 48 h kräftig gerührt. Ausgeschiedenes NaX (X = Br bzw. Cl) wird bei 20°C abfiltriert und das intensiv gefärbte Filtrat bis auf

*Wir danken Dr. R. Mynott für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektrum.

ca. 30 ml konzentriert. Nach Zugabe der gleichen Menge Pentan kristallisieren die Nickel(0)-Komplexe (**3a**, **3b**, **3c**) aus.

3a: Ausbeute: 2.4 g (3.8 mmol, 67%), grün, Fp.: 175°C.

MS: $m/e = 634 (M^+)$, $^1\text{H-NMR}$ (THF-*d*): δ 7.37 ppm (N=C-H). Analyse: Gef.: C, 79.66; H, 7.12; N, 4.44; Ni, 8.98; Molmasse (vapor. in Benzol) 669.

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Ni}$ (633.5) ber.: C, 79.38; H, 6.98; N, 4.41; Ni, 9.24%.

3b: Ausbeute: 1.3 g (2.3 mmol, 41%), grün, Fp.: 212°C.

MS: $m/e = 554 (M^+)$, $^1\text{H-NMR}$ (THF-*d*): δ 7.44 ppm (N=C-H). Analyse: Gef.: C, 77.58; H, 6.30; N, 5.26; Ni, 10.71; Molmasse (kryosk. in Benzol) 538.

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Ni}$ (555.4) ber.: C, 77.85; H, 6.53; N, 5.04; Ni, 10.57%;

3c: Ausbeute, 0.67 g (1.7 mmol, 31%), blau, Fp.: 128°C (Zers.).

MS: $m/e = 386 (M^+)$, $^1\text{H-NMR}$ (Benzol-*d*): δ 7.22 ppm (N=C-H), 1.58 ppm (CH_3). Analyse: Gef.: C, 67.95; H, 9.61; N, 7.24; Ni, 15.14; Molmasse (vapor. in Benzol) 395. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Ni}$ (387.3) ber.: C, 68.24; H, 9.37; N, 7.23; Ni, 15.16%.

Literatur

- 1 (a) U. Griebisch und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17 (1978) 950; (b) H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 131; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19 (1980) 145; (c) H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 355.
- 2 H. tom Dieck, K.D. Franz und Franz Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 3 (a) H. tom Dieck und A. Orlopp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 246; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 251; (b) H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes und C.H. Stam, *J. Organometal. Chem.*, 175 (1979) C21.
- 4 R. Criegee und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 1.
- 5 H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2194.
- 6 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555.