

*Journal of Organometallic Chemistry*, 224 (1982) 81–87  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**AKTIVIERUNG VON KOHLENDIOXID AN  
ÜBERGANGSMETALLZENTREN: KRISTALL- UND  
MOLEKÜLSTRUKTUR VON  
2,2'-DIPYRIDYL-NICKEL-5-METHYL-2,4-DIOXOLAN-3-ON, EINEM  
KOPPLUNGSPRODUKT VON KOHLENDIOXID UND ACETALDEHYD AM  
ZENTRALATOM NICKEL(0)**

J. KAISER, J. SIELER, U. BRAUN,

*Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 7010 Leipzig (D.D.R.)*

L. GOLIČ,

*Abteilung für Chemie der Edvard-Kardelj-Universität, 61000 Ljubljana (Jugoslawien)*

E. DINJUS und D. WALTHER \*

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena (D.D.R.)*

(Eingegangen den 14. Juli 1981)

**Summary**

Carbon dioxide reacts with acetaldehyde in the presence of  $\text{dipyNi}(\text{COD})$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadiene}$ ) to yield a red organonickel(II) compound as the result of oxidative coupling of both hetero- $\pi$ -systems at the central metal. The crystal and molecular structures have been determined by X-ray analysis. The complex is monoclinic (space group  $P2_1/n$ ; cell data:  $a$  6.004(2),  $b$  18.012(7),  $c$  11.266(5) Å,  $\beta$  96.02(4)°,  $R = 0.10$ ) with 4 molecules in the unit cell. The structure was solved by the heavy atom technique. The complex has a planar configuration at the central atom and contains a five-membered metallacycle with a metal—C and a metal—O  $\sigma$ -bond. Many other aliphatic aldehydes react with carbon dioxide to yield the same type of complex.

**Zusammenfassung**

Kohlendioxid reagiert mit Acetaldehyd in Gegenwart von  $\text{dipyNi}(\text{COD})$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) unter Bildung einer roten Nickel(II)Organo-Verbindung als Ergebnis einer oxidativen Kopplung beider Hetero- $\pi$ -Systeme am Zentralmetall. Die Kristall- und Molekülstruktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Der Komplex ist monoklin (Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Zelldaten:

$a$  6.004(2),  $b$  18.012(7),  $c$  11.266(5) Å,  $\beta$  96.02(4)°,  $R = 0.10$ ) mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur wurde durch die Schweratommethode gelöst. Der Komplex hat eine planare Konfiguration des Zentralmetalls und enthält einen Metalla-5-Ring mit einer Metall—C- und einer Metall—O- $\sigma$ -Bindung. Viele andere aliphatische Aldehyde reagieren mit Kohlendioxid zu dem gleichen Komplextyp.

## Einleitung

Im Verlaufe von Untersuchungen über Reaktionen von Heteroolefinen an Metall(0)-Zentren, die zeigten, dass Aldehyde an Zentralmetallen hoher Elektronendichte fixiert und oligomerisiert werden können [1–5], wurde festgestellt, dass diese Reaktionen in Anwesenheit von Kohlendioxid ausbleiben. Ursache dafür ist die Reaktion des Kohlendioxid mit aliphatischen Aldehyden, die am Komplexrumpf dipyNi unter Bildung roter, schwerlöslicher Komplexverbindungen verläuft, welche in der Reaktionslösung nur kurze Zeit stabil sind [6].

Angesichts der zunehmenden Bedeutung, die der Aktivierung des energiearmen CO<sub>2</sub> an Übergangsmetallkomplexen zukommt (vergl. Ref. 7–10) wurden die metallorganischen Reaktionsprodukte näher untersucht, insbesondere sollte die Röntgenstrukturanalyse eines repräsentativen Vertreters Aufklärung über den Reaktionsweg und über Möglichkeiten von weiteren Funktionalisierungsreaktionen geben.

## Diskussion

Die Molekülstruktur von 2,2'-Dipyridyl-nickela-5-methyl-2,4-dioxolan-3-on (I) ist in Fig. 1 dargestellt. Tab. 1 gibt die intramolekularen Abstände und Winkel sowie wichtige intermolekulare Abstände an. In Fig. 2 ist die für die Wiedergabe der strukturanalytischen Daten gewählte Bezifferung der Atome angegeben.

Das Nickel-Zentralatom weist eine planare Koordination mit den Haftatomen N,N, sowie C, O auf, wobei das Ni-Atom um 0.026 Å über der Ebene der Haftatome liegt. Eine Wechselwirkung zu anderen Ni-Atomen ist aufgrund

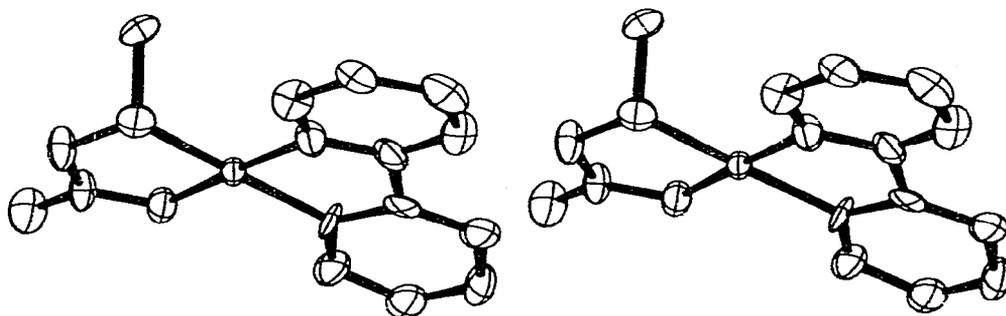


Fig. 1. Molekülstruktur von 2,2'-Dipyridyl-nickela-5-methyl-2,4-dioxolan-3-on.

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL MIT e.s.d.

Ni—O(3)	1.84(1)	O(3)—Ni—N(1)	93.1(5)
Ni—N(1)	1.95(1)	O(3)—Ni—N(2)	177.2(5)
Ni—N(2)	1.90(1)	O(3)—Ni—C(12)	84.7(5)
Ni—C(12)	1.90(1)	N(1)—Ni—N(2)	84.1(5)
O(1)—C(11)	1.21(2)	N(1)—Ni—C(12)	176.6(6)
O(2)—C(11)	1.32(2)	N(2)—Ni—C(12)	98.0(6)
O(2)—C(12)	1.49(2)	C(11)—O(2)—C(12)	114.0(1)
O(3)—C(11)	1.31(2)	Ni—O(3)—C(11)	116.2(9)
N(1)—C(1)	1.33(2)	Ni—N(1)—C(1)	128(1)
N(1)—C(5)	1.39(2)	Ni—N(1)—C(5)	112.0(8)
N(2)—C(6)	1.34(2)	C(1)—N(1)—C(5)	120(1)
N(2)—C(10)	1.34(2)	Ni—N(2)—C(6)	127(1)
C(1)—C(2)	1.38(2)	Ni—N(2)—C(10)	115.3(9)
C(2)—C(3)	1.37(2)	C(6)—N(2)—C(10)	117(1)
C(3)—C(4)	1.42(2)	N(1)—C(1)—C(2)	123(1)
C(4)—C(5)	1.39(2)	C(1)—C(2)—C(3)	118(1)
C(5)—C(10)	1.46(2)	C(2)—C(3)—C(4)	120(1)
C(6)—C(7)	1.41(2)	C(3)—C(4)—C(5)	119(1)
C(7)—C(8)	1.38(2)	N(1)—C(5)—C(4)	119(1)
C(8)—C(9)	1.39(2)	N(1)—C(5)—C(10)	114(1)
C(9)—C(10)	1.39(2)	C(4)—C(5)—C(10)	127(1)
C(12)—C(13)	1.55(2)	N(2)—C(6)—C(7)	122(1)
		C(6)—C(7)—C(8)	119(1)
		C(7)—C(8)—C(9)	120(1)
		C(8)—C(9)—C(10)	117(1)
		N(2)—C(10)—C(5)	114(1)
		N(2)—C(10)—C(9)	124(1)
		C(5)—C(10)—C(9)	121(1)
		O(1)—C(11)—O(2)	120(1)
		O(1)—C(11)—O(3)	124(1)
		O(2)—C(11)—O(3)	116(1)
		Ni—C(12)—C(13)	113(1)
		Ni—C(12)—O(2)	107.2(9)
		O(2)—C(12)—C(13)	105(1)

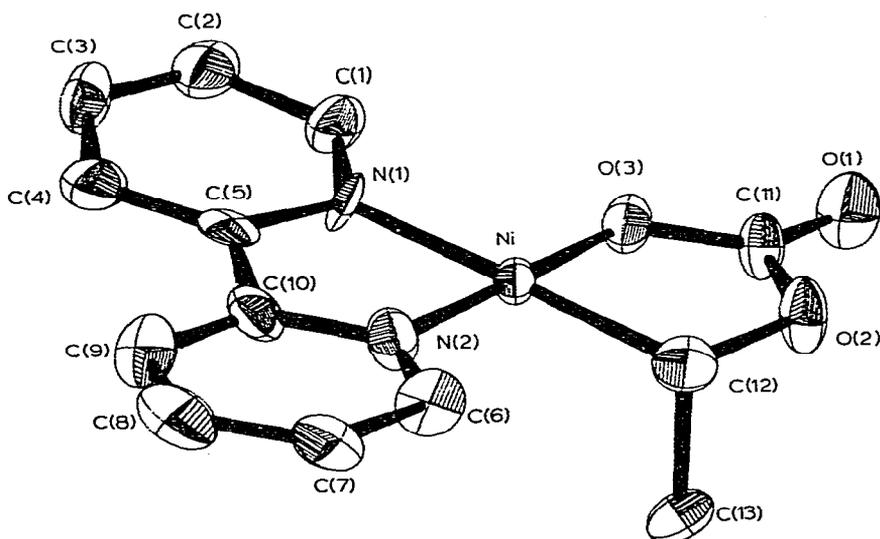


Fig. 2. Numerierung der Atome in Verbindung I.

des Ni—Ni-Abstandes von 4.95 Å auszuschliessen. Der durch oxydative Kopplung des Acetaldehyds mit CO<sub>2</sub> entstandene Metalla-5-Ring ist gleichfalls eben. Die Abweichungen der einzelnen Atomlagen aus der Least-squares-Ebene sind in Fig. 3 wiedergegeben. Das Kohlenstoffatom C(12) besitzt tetraedrische Konfiguration. Der Bindungsabstand C(12)—C(13) entspricht mit 1.55 Å dem Standardwert einer C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>)-Bindung. Der Abstand C(12)—Ni ist mit 1.90(1) Å relativ kurz [11]. Da aber entsprechend der räumlichen Anordnung und dem Abstand des an C(12) gebundenen Wasserstoffatoms eine Wechselwirkung dieses Wasserstoffs mit dem Zentralmetall ausgeschlossen werden kann, C(12) ausserdem tetraedrisch koordiniert ist, ist ein carbenoider Charakter der Bindung C(12)—Ni nicht zu diskutieren, vielmehr ist diese Bindung als eine Einfachbindung zu charakterisieren. Der Abstand C(11)—O(1) entspricht mit 1.21 Å nahezu der kurzen Bindung in Carbonsäuren und Estern (1.23 Å), während die Bindungen C(11)—O(2) bzw. C(11)—O(3) mit 1.31 Å bzw. 1.32 Å den Einfachbindungen des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs in Estern und Säuren (1.36 Å) nahekommen. Ähnliche Abstände werden auch im Komplex IrCl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefunden [12].

Der Abstand C(12)—O(2) ist mit 1.49 Å im Vergleich zum Standardabstand einer C—O-Einfachbindung überraschend lang, dabei entspricht dieser Bindungsverlängerung der Verkürzung der Bindung C(11)—O(2) und C(11)—O(3).

Die Planarität der Verbindung wird durch die geringen Torsionswinkel zwischen den verschiedenen Ringen unterstrichen. So liegt der Torsionswinkel der beiden heterocyclischen Ringe des 2,2'-Dipyridyls bei 6.3° und des Dioxometalla-5-Ringes zur Ebene des 2,2'-Dipyridyls bei 3.2°.

Der Unterschied der Ni—N(2)-Bindungs- (1.90 Å) und der Ni—N(1)-Bindungslänge wird durch den geringeren *trans*-Einfluss des Sauerstoffhaftatoms O(3) im Vergleich zum Haftatom C(12) erklärbar [13]. Dabei zeigen ESCA-Untersuchungen keine Unterschiede zwischen den N<sub>1s</sub>-Orbitalen der beiden Stickstoffhaftatome an. Beide Orbitale weisen aber, wie aus dem Wert 399.8 eV für N<sub>1s</sub> hervorgeht, eindeutig einen höheren Betrag auf als im freien 2,2'-Dipyridyl (N<sub>1s</sub> = 399.0 eV). Ursache dafür ist der Donorcharakter der beiden Haftatome.

Der durch oxydative Kopplung gebildete 5-Ring-Metalla-Heterocyclus enthält das "Dianion" des im freien Zustand instabilen Kohlensäuremonomethylesters. Sowohl durch Reaktionen an der Ni—C-σ-Bindung als auch durch Angriff elektrophiler Substrate am Sauerstoffhaftatom der Ni—O-σ-Bindung sind interessante Funtionalisierungsprodukte zu erwarten. Eine reduktive Entkopplung des Systems erfolgt unter den Bedingungen der Massenspektroskopie und thermisch, wobei Kohlendioxid und Aldehyd zurückgebildet werden.

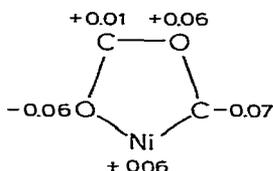
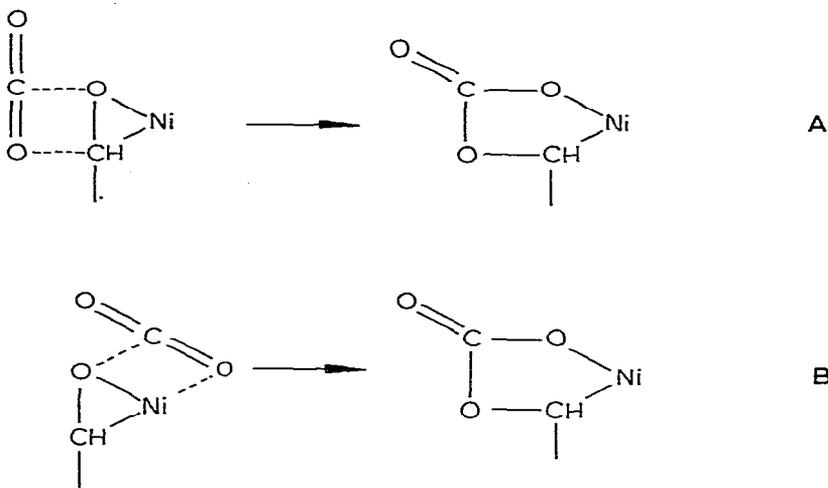


Fig. 3. Mittlere Abweichungen von der Least-squares-Ebene durch die Atome des Metalla-5-Ringe (Å).

Der mit Propionaldehyd und  $\text{CO}_2$  gebildete Komplex 2,2'-Dipyridyl-nickela-5-ethyl-2,4-dioxolan-3-on ist mit Verbindung I isomorph und besitzt gleiche spektroskopische Eigenschaften wie I, woraus folgt, dass die in Fig. 1 und 2 wiedergegebene strukturelle Anordnung einen allgemeinen Strukturtyp repräsentiert, der auch, wie ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, in vielen weiteren Verbindungen mit anderen aliphatischen Aldehyden vorliegt.

Für den Mechanismus der oxydativen Kopplungsreaktion sind die folgenden Alternativen A und B zu diskutieren:



Im Fall A erfolgt ein rückwärtiger Angriff des  $\text{CO}_2$ , bei dem im Rahmen einer konzertierten Reaktion der elektrophile Kohlenstoff des  $\text{CO}_2$  das durch erheblichen Ladungstransfer stark nucleophile Sauerstoffatom der Aldehydgruppe attackiert. Dabei muss eine vollständige Spaltung der ursprünglichen  $\text{CH-O}$ -Bindung erfolgen unter gleichzeitiger Neubildung einer  $\text{O-CH}$ -Bindung zwischen einem Sauerstoffatom des  $\text{CO}_2$  und der komplex fixierten  $\text{CH}$ -Gruppe des Aldehyds.

Im Fall B greift  $\text{CO}_2$  seitwärts an, wobei die Ausbildung des Metalla-5-Ringes durch Bildungsknüpfung zwischen dem Sauerstoffatom der  $\text{CH-O}$ -Gruppe und dem Kohlenstoffatom des  $\text{CO}_2$  erfolgt, ohne dass die ursprüngliche  $\text{CH-O}$ -Bindung gespalten wird. Mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen ist eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen noch nicht zu treffen.

### Experimentelles

Verbindung I wurde aus 2,2'-Dipyridyl-cyclooctadien-1,5-nickel(0), Acetaldehyd und überschüssigem  $\text{CO}_2$  bei Normaldruck und bei Temperaturen um  $-10^\circ\text{C}$  hergestellt. Während beim Arbeiten ohne Verdünnungsmittel die Verbindung nur als mikrokristallines Pulver anfällt, gelingt es, mit THF als Verdünnungsmittel (Acetaldehyd/THF 1/2) I als nadelförmige Kristalle zu isolieren. I ist in der Reaktionslösung nur kurzzeitig stabil und unterliegt Folgereaktionen. Ausbeute: ca 80% d.Th.

Die Ermittlung der Intensitäten erfolgte mittels eines Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometers (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung; Grösse des verwendeten Kristalles  $0.38 \times 0.07 \times 0.065$  mm). Insgesamt wurden 2136 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  für die Strukturanalyse verwendet. Die Datenreduktion erfolgte in der üblichen Weise; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ( $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$   $16.45 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Gitterkonstanten von I wurden durch Least-squares-Verfeinerung von  $2\theta$ -Werten 35 hochindizierter Reflexe, die auf dem Diffraktometer gemessen wurden, zu  $a$  6.004(2),  $b$  18.012(7),  $c$  11.266(5) Å und  $\beta$  96.02(4)° bestimmt.

Die Raumgruppe  $P2_1/n$  folgt eindeutig aus den systematischen Auslöschungen ( $h0l$  für  $h + l = 2n + 1$ ,  $0k0$  für  $k = 2n + 1$ ). Die Dichte wurde durch Flotation zu  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt. Die Struktur wurde mittels Schweratommethode gelöst. Die Koordinaten des Ni-Atoms wurden einer dreidimensionalen Pattersonsynthese entnommen. Die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden durch Fouriersynthesen lokalisiert. Die Least-squares-Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren (Block-Diagonal-Verfahren) führte zu einem  $R$ -Wert von 0.18. Minimalisiert wurde die Funktion  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  unter Anwendung des Wichtungsschemas  $w = 1/[1 + ((|F_o| - P_2)/P_1)^2]$  mit den Parametern  $P_1 = 38.68$  und  $P_2 = 19.34$ . Die Verwendung von aniso-

TABELLE 2

KOORDINATION UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN MIT e.s.d.

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )
Ni	0.0056(3)	0.9390(1)	0.2111(2)	2.06
O(1)	0.344(2)	0.2144(6)	0.153(1)	4.01
O(2)	0.060(2)	0.1884(5)	0.252(1)	3.44
O(3)	0.228(2)	0.0976(5)	0.161(1)	3.23
N(1)	0.104(2)	-0.0484(6)	0.129(1)	3.05
N(2)	-0.217(2)	-0.256(6)	0.260(1)	3.55
C(1)	0.263(2)	-0.0528(9)	0.056(1)	3.39
C(2)	0.325(3)	-0.1186(9)	0.005(1)	3.93
C(3)	0.214(3)	-0.1824(8)	0.031(1)	3.86
C(4)	0.040(3)	-0.1794(8)	0.107(1)	3.93
C(5)	-0.020(2)	-0.1111(7)	0.153(1)	2.77
C(6)	-0.389(2)	-0.0077(9)	0.322(1)	3.46
C(7)	-0.537(3)	-0.0615(9)	0.358(1)	4.27
C(8)	-0.503(3)	-0.1353(9)	0.332(1)	4.66
C(9)	-0.325(2)	-0.1547(8)	0.268(1)	3.52
C(10)	-0.193(2)	-0.0974(8)	0.232(1)	3.38
C(11)	0.218(2)	0.1682(8)	0.186(1)	2.89
C(12)	-0.072(2)	0.1254(9)	0.295(1)	3.50
C(13)	-0.002(3)	0.1206(9)	0.431(1)	4.65
H(1)	0.345	-0.004	0.035	3.39
H(2)	0.458	-0.121	-0.052	3.93
H(3)	0.251	-0.234	-0.007	3.86
H(4)	-0.041	-0.228	0.131	3.93
H(6)	-0.416	0.049	0.341	3.46
H(7)	-0.673	-0.046	0.405	4.27
H(8)	-0.611	-0.178	0.361	4.66
H(9)	-0.297	-0.211	0.246	3.52
H(12)	-0.248	0.137	0.272	3.50
H(131)	0.005	0.060	0.450	4.65
H(132)	-0.127	0.145	0.479	4.65
H(133)	0.158	0.144	0.450	4.65

tropen Temperaturfaktoren senkte den Wert auf 0.12. Eine danach berechnete Differenzfouriersynthese gestattete die Lokalisierung aller Wasserstoffatome. Nach 2 weiteren Zyklen mit anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, ohne Verfeinerung der Wasserstoffatome, erhielten wir einen  $R$ -Wert von  $R = 0.10$  für alle beobachteten Reflexe. Den Wasserstoffatomen wurden dabei die  $B_{\text{iso}}$ -Werte des C-Atoms zugewiesen, an die sie gebunden sind. Die Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt, die Numerierung der Atome ist aus Fig. 2 ersichtlich. Alle Berechnungen erfolgten mit der NRC-Programmbibliothek [14].

Eine Liste der Strukturparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren kann von den Autoren angefordert werden.

## Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. R. Szargan für die Durchführung der ESCA-Messungen. Der Forschungsgemeinschaft Slowenien sei für finanzielle Hilfe herzlich gedankt. Herrn Prof. E. Uhlig (Jena) danken wir für freundliche Diskussionen.

## Literatur

- 1 D. Walther, Z. Chem., 15 (1975) 490.
- 2 D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., 440 (1977) 22.
- 3 D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 431 (1977) 17.
- 4 E. Dinjus, I. Gorski, K. Matschiner, E. Uhlig und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 436 (1977) 39.
- 5 E. Dinjus, H. Langbein und D. Walther, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 229.
- 6 E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 7 M.E. Volpin und J.S. Kolomnikov, Organomet. React., 5 (1975) 313.
- 8 Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (1978) 2375.
- 9 P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, I.C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 90 (1978) 144.
- 10 M. Ratzenhofer und H. Kirsch, Angew. Chem., 92 (1980) 303.
- 11 F.A. Cotton und C.M. Lutzehart, Progr. Inorg. Chem., 16 (1972) 487.
- 12 T. Herskovitz und J.J. Guggenberger, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 1615.
- 13 L.M. Venanzi, Chem. Brit., 4 (1968) 162.
- 14 F.R. Ahmed, S.R. Hall, M.E. Risspy und C.P. Saunderson, NRC crystallographic computer programs for the IBM/360 system, Nation Research Council, Ottawa, 1966.