

*Journal of Organometallic Chemistry*, 224 (1982) 313–319  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**VERKNÜPFUNGSREAKTIONEN VON 1-AZADIENEN UND  
1,3-DIENEN ZU C<sub>7</sub>N-KETTEN AM NICKEL(0):  
RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON BIS[(μ-1,2,3,6-η)-2,3-DIMETHYL-  
5,8-DIPHENYL-8-AZA-2,7-OCTADIENDIYL]-DINICKEL(II)**

J. SIELER \*, J. KAISER,

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

D. WALTHER \*,

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena (D.D.R.)*

L. GOLIČ und J. ŠIFTAR

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

(Eingegangen den 4. August 1981)

**Summary**

The reaction of cinnamaldehydaniline and 2,3-dimethylbutadiene with Ni(COD)<sub>2</sub> gives a binuclear complex: bis[(μ-1,2,3,6-η)-2,3-dimethyl-5,8-diphenyl-8-aza-2,7-octadiendiyl]dinickel(II). The compound crystallizes in the triclinic space group *P*1̄ with two molecules per unit cell. Under oxidative coupling two C<sub>7</sub>N-chains are formed, which connect the two central atoms. Thus a dinickela-diazacyclooctadiene ring is formed. The Ni atoms are bonded to the π-allyl- and to the σ-azallyl group. The coordination number of both Ni atoms is four.

**Zusammenfassung**

Die Reaktion von Zimtaldehydanil und 2,3-Dimethylbutadien mit Ni(COD)<sub>2</sub> ergibt einen binuclearen Komplex: Bis[(μ-1,2,3,6-η)-2,3-dimethyl-5,8-diphenyl-8-aza-2,7-octadiendiyl]-dinickel(II). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1̄ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Unter oxydativer Kopplung werden zwei C<sub>7</sub>N-Ketten gebildet, die die zwei Zentralatome verbinden. Auf diese Weise wird ein Dinickela-diaza-cyclooctadienring gebildet. Die Nickelatome sind an die π-Allylgruppe und die σ-Azaallyl-Gruppe gebunden. Die Koordinationszahl der Ni-Atome ist vier.

**Einleitung**

Die oxydative Kopplung von bestimmten 1-Aza-dienen mit 1,3-Dienen erfolgt am Zentralatom Nickel(0) unter Bildung von C<sub>7</sub>N-Ketten, die an zwei Nickelzen-

tren fixiert sind [1]. Die bei katalytischen Reaktionen von 1,3-Dienen am Zentralatom Nickel(0) die Kopplungsreaktion der Diene an einem Nickelzentrum erfolgt, ist die hier gefundene Bildung binuclearer Komplexverbindungen bei der oxydativen Kopplung als ungewöhnlich anzusehen. Um weitere Informationen über Entstehungsweise und Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse zu gewinnen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse eines typischen Vertreters mit Zimtaldehydanil als Azadien- und 2,3-Dimethylbutadien als Dienkomponente durchgeführt.

Wegen der Analogie aller physikalischen und chemischen Eigenschaften ist ein gleichartiger struktureller Aufbau aller bisher bekannten Verbindungen dieses Typs, z.B. mit Butadien oder Isopren als Dienkomponente als gesichert anzusehen.

### Experimentelles

Die Verbindung  $C_{42}H_{46}N_2Ni_2$  wird durch die Reaktion von  $2 \times 10^{-2}$  mol Ni-(COD)<sub>2</sub> und  $2 \times 10^{-2}$  mol Zimtaldehydanilin in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethylbutadien in Benzen bei Raumtemperatur erhalten [1]. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Versetzen einer gesättigten Lösung der Verbindung in THF oder Benzen mit Ether und Stehen in der Kälte gewinnen. Die Kristalle sind diamagnetisch, tiefrot und in festem Zustand einige Zeit an Luft stabil. Die kristallographischen Parameter und Intensitäten (Tabelle 1), wurden an einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) unter folgenden experimentellen Bedingungen erhalten: Graphit-Monochromator: Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  0.71609 Å;  $\omega - 2\theta$  scan,  $\theta_{\min} = 1^\circ$ ,  $\theta_{\max} = 25^\circ$ ,  $2\theta - \text{scan}$  mit  $(0.6 + 0.2 \text{ tg } \theta)^\circ$ ; maximale scan-Zeit 20 s oder 5000 Zählungen; Zahl der vermessenen Reflexe 6249, davon 4112 mit  $I > 2\sigma(I)$  als beobachtet ausgewählt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit MULTAN 77 [4] gelöst und durch Least-squares-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome verfeinert. Für die Ni-, N- und C-Atome wurde die anomale Dispersionskorrektur berücksichtigt. Die minimalisierte Funktion war  $\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2$ . Die Gewichtsfunktion wurde empirisch bestimmt.

Die H-Atome wurden einer Differenzfouriersynthese entnommen. Sie wurden als Festatombeiträge in die Strukturfaktorrechnungen einbezogen, jedoch aus der abschliessenden Least-squares-Verfeinerung ausgeschlossen. Der *R*-Wert

TABELLE 1

#### KRISTALLDATEN

Summenformel (Molekülmasse)	$Ni_2N_2C_{42}H_{46}$ (696.23)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a$ 10.352(5) Å, $b$ 10.421(3) Å, $c$ 16.732(5) Å $\alpha$ 93.23(2) $^\circ$ , $\beta$ 98.05(2) $^\circ$ , $\gamma$ 92.73(3) $^\circ$
Zellvolumen	1782.3 Å <sup>3</sup>
Dichte	$d_{\text{gem.}}$ 1.32 g cm <sup>-3</sup> , $d_{\text{ber.}}$ 1.30 g cm <sup>-3</sup>
Moleküle/Zelle	$Z = 2$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 11.16 cm <sup>-1</sup>

(Fortsetzung s. S. 317)

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ( $\times 10^4$ )

	x	y	z		x	y	z
Ni(1)	845(1)	5402(1)	7843(1)	C(20)	1323(10)	1540(12)	9981(6)
Ni(2)	4265(1)	4347(1)	7440(1)	C(21)	1925(9)	2155(9)	9406(5)
N(1)	3095(5)	4776(5)	6494(3)	C(22)	2277(6)	5680(7)	6552(4)
N(2)	874(5)	3656(5)	7386(3)	C(23)	2155(6)	6399(6)	7279(4)
C(1)	1910(6)	2972(6)	7547(4)	C(24)	1754(7)	7793(7)	7236(4)
C(2)	3023(6)	3437(7)	8105(4)	C(25)	1413(7)	8188(7)	8084(4)
C(3)	3812(6)	2437(6)	8581(4)	C(26)	389(8)	7175(8)	8239(4)
C(4)	5118(7)	3145(7)	8949(4)	C(27)	594(8)	6306(9)	8864(4)
C(5)	5661(8)	6006(8)	8819(4)	C(28)	1780(9)	6456(9)	9509(4)
C(6)	5692(7)	3709(8)	8241(5)	C(29)	-989(8)	7339(9)	7812(5)
C(7)	5863(7)	5036(9)	8158(5)	C(30)	-257(8)	5159(9)	8767(5)
C(8)	6424(8)	2740(9)	7762(6)	C(31)	2926(8)	2567(8)	4288(4)
C(9)	5956(7)	5394(9)	7346(4)	C(32)	1781(8)	2858(8)	4587(4)
C(10)	-2278(8)	2200(10)	5653(6)	C(33)	1822(7)	3579(7)	5315(4)
C(11)	-2027(7)	3500(9)	5806(4)	C(34)	3006(6)	4016(6)	5748(3)
C(12)	-1516(10)	1346(9)	6072(7)	C(35)	4154(7)	3714(7)	5465(4)
C(13)	-996(6)	3966(7)	6394(4)	C(36)	4100(8)	3004(8)	4727(4)
C(14)	-483(7)	1811(8)	6674(6)	C(37)	2753(8)	8679(7)	6949(4)
C(15)	-192(6)	3126(7)	6813(4)	C(38)	2370(10)	9522(9)	6340(5)
C(16)	3105(7)	1802(7)	9211(4)	C(39)	3288(18)	10318(11)	6051(7)
C(17)	3608(12)	787(14)	9584(11)	C(40)	4066(9)	8735(9)	7268(7)
C(18)	2998(14)	191(17)	10162(12)	C(41)	4974(11)	9520(11)	6961(10)
C(19)	1878(11)	603(10)	10378(7)	C(42)	4583(18)	10331(12)	6358(9)

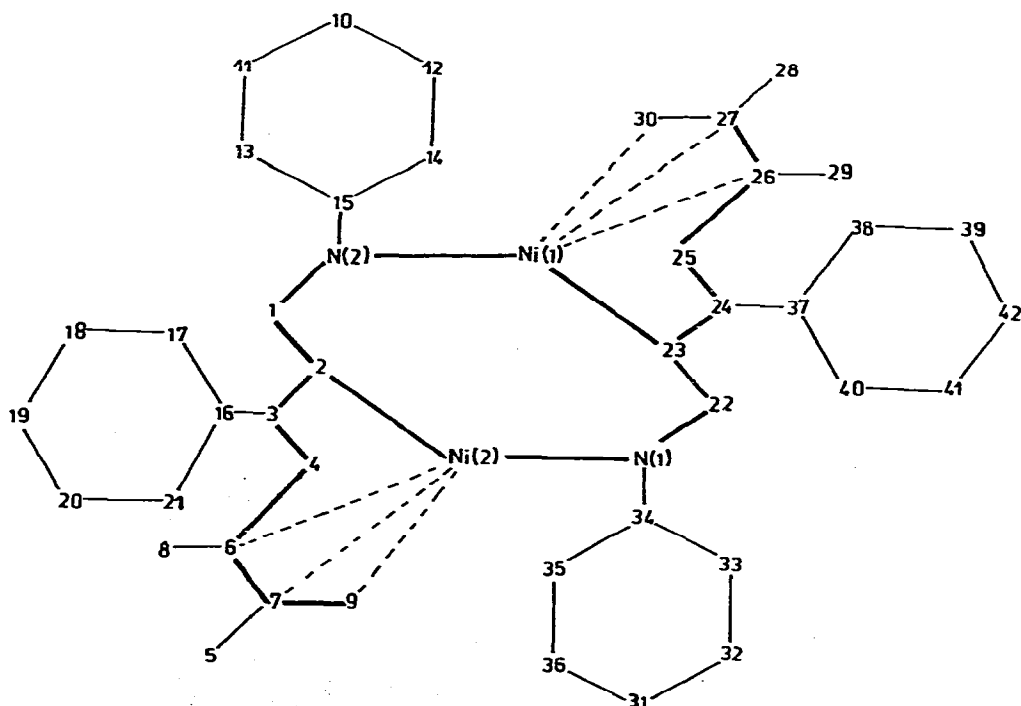
Fig. 1. Bezeichnung der Atome und Strukturprinzip von  $\text{Ni}_2\text{N}_2\text{C}_{42}\text{H}_{46}$ .

TABELLE 3  
INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in Å) UND WINKEL (in °) MIT STANDARDABWEICHUNGEN

<i>Nickelkoordinatlon</i>		<i>Die Phenylringe</i>				
Ni(1)-N(2)	Ni(2)-N(1)	1.940(5)	C(16)-C(17)	1.35(2)	C(37)-C(38)	1.41(1)
Ni(1)-C(23)	Ni(2)-C(2)	2.048(7)	C(17)-C(18)	1.39(3)	C(38)-C(39)	1.39(1)
Ni(1)-C(26)	Ni(2)-C(6)	2.015(7)	C(18)-C(19)	1.34(2)	C(39)-C(42)	1.37(2)
Ni(1)-C(27)	Ni(2)-C(7)	1.982(7)	C(19)-C(20)	1.32(1)	C(42)-C(41)	1.38(2)
Ni(1)-C(30)	Ni(2)-C(9)	2.048(8)	C(20)-C(21)	1.39(1)	C(41)-C(40)	1.39(2)
	C(21)-C(16)		C(21)-C(16)	1.37(1)	C(40)-C(37)	1.39(1)
<i>Die C<sub>7</sub>-N-Ketten</i>		<i>Bindungswinkel</i>				
N(2)-C(1)	N(1)-C(22)	1.305(9)	N(2)-Ni(1)-C(23)	103.4(2)	C(5)-C(7)-C(9)	122.0(8)
C(1)-C(2)	C(22)-C(23)	1.417(8)	N(1)-Ni(2)-C(2)	102.6(2)	Ni(2)-N(1)-C(22)	120.3(4)
C(2)-C(3)	C(23)-C(24)	1.532(9)	N(1)-N(2)-C(1)	121.2(4)	Ni(2)-N(1)-C(34)	120.7(4)
C(3)-C(4)	C(24)-C(25)	1.54(1)	C(15)-N(2)-Ni(1)	119.9(4)	C(34)-N(1)-C(22)	118.6(5)
C(4)-C(6)	C(25)-C(26)	1.52(1)	C(15)-N(2)-C(1)	122.3(6)	N(1)-C(22)-C(23)	124.4(5)
C(6)-C(7)	C(26)-C(27)	1.42(1)	N(2)-C(1)-C(2)	106.1(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119.0(5)
C(7)-C(9)	C(27)-C(28)	1.51(1)	C(1)-C(2)-Ni(2)	117.6(6)	Ni(1)-C(23)-C(22)	107.4(4)
C(6)-C(8)	C(26)-C(29)	1.52(1)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(6)	Ni(1)-C(23)-C(24)	108.3(4)
C(7)-C(6)	C(27)-C(28)	1.51(1)	Ni(2)-C(2)-C(3)	107.0(4)	C(23)-C(24)-C(37)	113.5(6)
N(2)-C(15)	N(1)-C(34)	1.429(7)	C(2)-C(3)-C(16)	114.4(6)	C(37)-C(24)-C(25)	114.5(5)
C(3)-C(16)	C(24)-C(37)	1.50(1)	C(2)-C(3)-C(4)	105.8(6)	C(23)-C(24)-C(25)	105.7(5)
			C(16)-C(3)-C(4)	113.0(5)	C(24)-C(25)-C(26)	105.1(6)
			C(3)-C(4)-C(6)	106.0(5)	C(25)-C(26)-C(29)	115.2(6)
			C(4)-C(6)-C(8)	114.1(7)	C(28)-C(26)-C(27)	120.0(7)
			C(4)-C(6)-C(7)	123.2(7)	C(25)-C(26)-C(27)	123.4(6)
			C(8)-C(6)-C(7)	120.6(7)	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(7)
			C(6)-C(7)-C(9)	115.0(8)	C(28)-C(27)-C(30)	116.0(6)
			C(6)-C(7)-C(5)	121.7(7)	C(30)-C(27)-C(28)	121.4(8)
<i>Die Phenylringe</i>		<i>Die Phenylringe</i>				
C(10)-C(12)	C(34)-C(33)	1.37(1)	C(34)-C(33)	1.38(1)		
C(10)-C(11)	C(33)-C(32)	1.37(1)	C(33)-C(32)	1.39(1)		
C(11)-C(13)	C(32)-C(31)	1.39(1)	C(32)-C(31)	1.39(1)		
C(13)-C(15)	C(31)-C(36)	1.39(1)	C(31)-C(36)	1.37(1)		
C(15)-C(14)	C(36)-C(35)	1.39(1)	C(36)-C(35)	1.39(1)		
C(14)-C(12)	C(35)-C(34)	1.41(1)	C(35)-C(34)	1.38(1)		

eträgt 0.08. Alle Berechnungen wurden mit dem CDC Cyber 172-Computer des RRC Ljubljana mit dem XRAY-System [2] durchgeführt. Die Ortsparameter \* sind in Tabelle 2 angegeben, die intramolekularen Abstände in Tabelle 3. Die Bezeichnung der Atome und das Strukturprinzip sind aus Fig. 1 ersichtlich.

## Strukturbeschreibung und Diskussion

Fig. 2. zeigt die Molekülstruktur, die durch folgende strukturelle Besonderheiten gekennzeichnet ist: Durch oxydative Kopplung werden zwei  $C_7N$ -Ketten gebildet, die im Unterschied zur bekannten  $C_8$ -Kette (aus zwei 1,3-Dienen) an zwei Zentralatomen koordiniert sind. Neben einer  $\pi$ -Allylgruppierung tritt eine  $\sigma$ -Azaallylgruppe auf, die beide Nickel(II)-Zentralatome verknüpft.

### Die $C_7N$ -Ketten

Fig. 3 zeigt die gemittelten Bindungsabstände und -winkel der strukturell identischen Ketten. Die Bindungslängen zwischen den Atomen C(2)—C(3), C(3)—C(4) und C(4)—C(6) mit Werten zwischen 1.53—1.54 Å und die Bindungswinkel an den Atomen C(2), C(3), C(4) zeigen eindeutig das Vorliegen von  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen. Der N(2)—C(1)-Abstand ist mit 1.321 Å gegenüber einer C—N-Einfachbindung (1.47 Å) deutlich verkürzt. Überraschend ist der Wert der nachfolgenden C(1)—C(2)-Bindung von 1.424 Å. Diese Bindungsparameter sind unter der Annahme einer Azaallylgruppierung zu interpretieren; lerartige Bindungen sind bisher an Nickelkomplexen offenbar noch nicht beschrieben worden.

Die Abstände der endständigen C(6)—C(7)- und C(7)—C(9)-Bindungen von 1.40 bzw. 1.44 Å weisen eine Allylgruppierung aus, die Parameter stimmen mit bisher angegebenen Werten gut überein [3].

Durch die freie Drehbarkeit der Atome C(3)—C(4) sind mehrere Konformationen möglich. Eine denkbare *anti*-periplanare Anordnung, gleichbedeutend mit einer all-transoiden Anordnung der beiden Diene, wird durch die Ausbildung der Ni-Bindungen zu den beiden Allylgruppen verhindert. Die synclinale Anordnung ermöglicht sterisch in einfacher Weise die Dimerisierung der beiden Ketten über die Ni-Zentralatome. Der für die synclinale Konformation theoretische Diederwinkel von  $60^\circ$  weicht mit  $54.2^\circ$  etwas ab.

### Der Dinickela-diaza-cyclooctadienring

Die Wechselwirkung der beiden Zentralatome mit den  $C_7N$ -Ketten führt zur Ausbildung eines heterocyclischen Dimetallaachtringes. Die berechneten Diederwinkel sowie die sterische Anordnung zeigen das Vorliegen der Twist-Boot-Konformation. Bemerkenswert ist der kurze Abstand zwischen den beiden C-Atomen der  $\sigma$ -Azaallylgruppierung (C(1)—C(2) 1.428(8) Å). Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Nickelatomen des Ringes kann auf Grund des grossen Abstandes (3.91 Å) ausgeschlossen werden.

\* Thermische Parameter, beobachtete und berechnete Strukturparameter sowie Bindungslängen und -winkel mit Wasserstoffatomen können direkt von den Autoren angefordert werden.

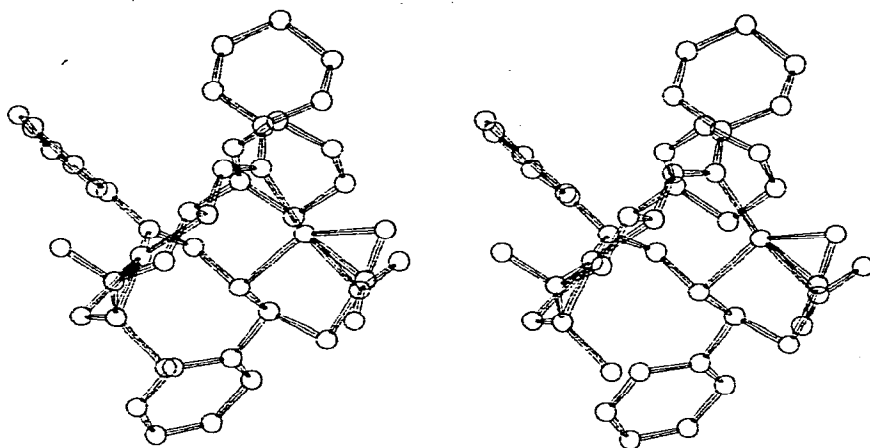


Fig. 2. Molekülstruktur von  $\text{Ni}_2\text{N}_2\text{C}_{42}\text{H}_{46}$ , Stereopaar.

### Die Nickelkoordination

Die beiden zentralen Nickel(II)-Atome besitzen folgende koordinative Umgebung: Jeweils eine  $\pi$ -Allylgruppe ist als formaler  $4\pi$ -Donor koordiniert und fungiert damit als zweizähliger Ligand. Die gefundenen Abstände zwischen den C-Atomen dieser Gruppe und dem Zentralatom stehen in guter Übereinstimmung mit bereits bestimmten Werten [3]. In jeweils einer Azaallylgruppe sind zwei Nickelatome koordiniert. Dabei wird eine Ni—C- $\sigma$ -Bindung (Abstand Ni—C 2.023 Å) und eine Ni—N-Bindung (Abstand Ni(1)—N(1) 1.937 Å) ausgebildet, so dass beide Zentralatome die Koordinationszahl 4 erreichen.

Für die Berechnung des Koordinationspolyeders wurde die Ebene mit den Atomen Ni(1), N(2), C(23) und den "hypothetischen Atomen", die sich als Schwerpunkte der Atome C(6) und C(7) sowie C(7) und C(9) der  $\pi$ -Allylgruppe ergeben, berechnet. Dabei weichen die Atome mit 0.1 Å von dieser Ebene ab, dennoch ist in erster Näherung die Bezeichnung planare Koordination gerechtfertigt.

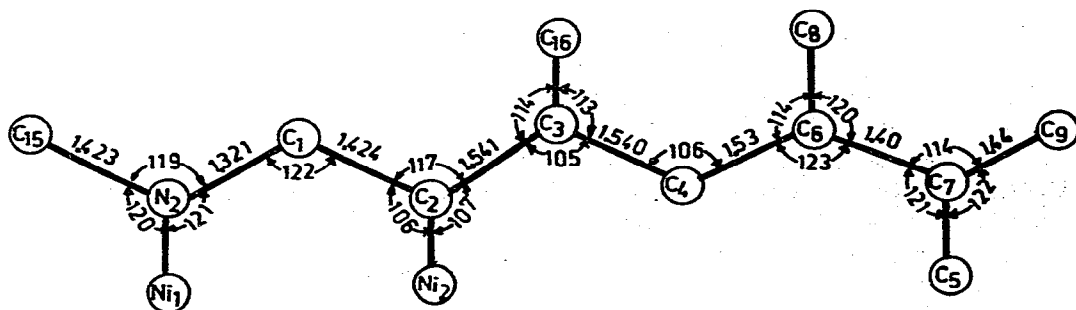
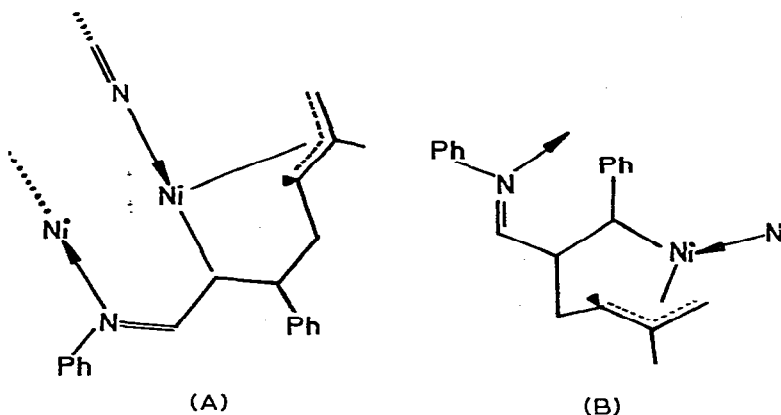


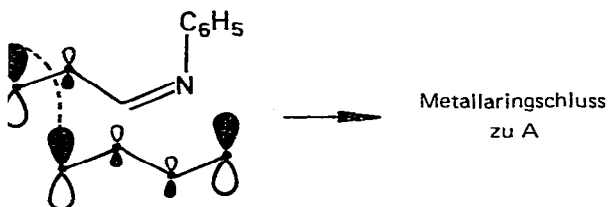
Fig. 3. Bindungsabstände und -winkel der  $\text{C}_7\text{N}$ -Kette.

### Zum Reaktionsablauf

Erster Schritt der Kopplungsreaktion zwischen dem 1-Azadien und dem Dien ist die Koordination des 1-Azadiens. Der nachfolgende Metallaringschluss kann zu mindestens zwei Isomeren A und B führen:



Die ganz bevorzugte Bildung von A kann als Ergebnis einer orbital-kontrollierten Reaktion angesehen werden, wie sie nach neuen theoretischen Überlegungen von R. Hoffmann plausibel wird [5]:



Danach erfolgt die stereospezifische Kopplung in der Weise, dass die  $\pi^*$ -Orbitale der Olefine ihre grösste Ausdehnung in der  $\beta$ -Stellung zum Metall haben ( $\pi^*$ -Polarisationsregel).

### Dank

Der Forschungsgemeinschaft Slowenien sei für finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

### Literatur

- 1 D. Walther, J. Kaiser und J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 472 (1981) 149; D. Walther und D. Zeigan *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 403.
- 2 J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson und S.R. Hall, *The XRAY system*, version of June 1972, Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- 3 zusammenfassend in: P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, *Organonickel Complexes* Academic Press, New York und London, 1974.
- 4 P. Main, M.M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J.P. Declercq (1977), MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. York, England, and Univ. Louvain-la-Neuve, Belgium.
- 5 A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1980) 2592.