

EINE CARBEN—METALLBINDUNG IN [3.3.0]-NICKELABICYCLEN

HEINZ HOBERG *, GEORG BURKHART, C. KRÜGER und Y.-H. TSAY **

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

(Eingegangen den 29. Juni 1981)

Summary

The complex $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (II) is formed from $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (I) in toluene at 60°C . II can also be prepared directly from $(\text{COD})_2\text{Ni}$, Ph_3P and PhNCNPh (45% yield). $(\text{COD})_2\text{Ni}$ reacts with diarylcarbodiimides in THF to give $(\text{ArNCNAr})_3\text{Ni}(\text{THF})$ (VIII). The structure of VIIIa (Ar = phenyl) has been determined by X-ray crystallography. The molecule is shown to contain a [3.3.0]nickela bicyclic group in which the carbodiimide molecules are linked to form a 2,5,8- h^3 -carbene ligand. Some properties and reactions of II and VIII are described.

Zusammenfassung

Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (I) erhält man in Toluol bei 60°C $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (II). II ist auch unmittelbar aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$, Ph_3P und PhNCNPh zugänglich (45% Ausbeute). $(\text{COD})_2\text{Ni}$ reagiert mit Diarylcarbodiimiden in THF zu $(\text{ArNCNAr})_3\text{Ni}(\text{THF})$ (VIII). Die Röntgenstrukturanalyse von VIIIa (Ar = Phenyl) zeigt, dass ein [3.3.0]Nickelabicyclus vorliegt, in dem die Carbodiimidmoleküle zu einem 2,5,8- h^3 -Carbenliganden verknüpft wurden. Einige Eigenschaften und Reaktionen von II und VIII werden erläutert.

Einführung

Isoelektronische Heterokumulene wie u.a. Kohlendioxid [1], Kohlenstoffdisulfid [2], Isocyanate [3], Ketene [4], bilden mit Übergangsmetallen vielfältige Komplexe, die wegen ihrer Reaktivität von besonderem Interesse sind [5–8]. Während die π -Systeme sowohl als h^2 als auch als h^3 -Liganden wirken können, ermöglichen die freien Elektronenpaare der Heteroatome die Bildung von

* Korrespondenzautor.

** Röntgenstrukturanalyse.

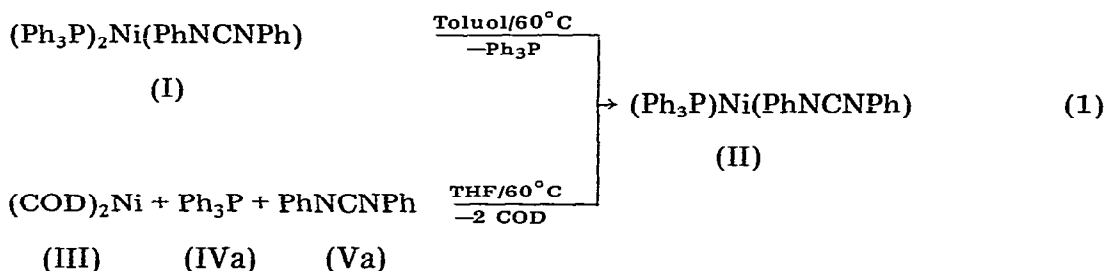
h^1 -Donorbindungen. Heterokumulene lassen sich an Übergangsmetalle spalten [5], oligomerisieren [6] oder disproportionieren [7] und schliesslich auch mit Cosubstraten wie Dienen oder Alkinen cooligomerisieren [8].

Im Rahmen unserer Untersuchungen am System Nickel(0)-Heterokumulene, berichteten wir bereits über die Herstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (I) [9] und die [2 + 2 + 2']-Cyclotrimerisation von Alkinen mit Diphenylcarbodiimid [10].

Wir beschreiben nun einige neue Nickel-Komplexe die wir aus Carbodiimiden erhielten.

Ergebnisse und Diskussionen

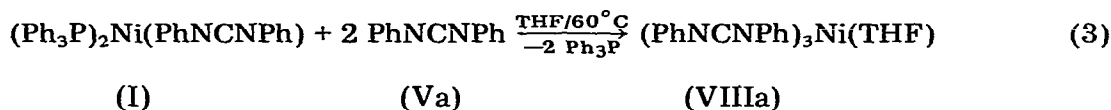
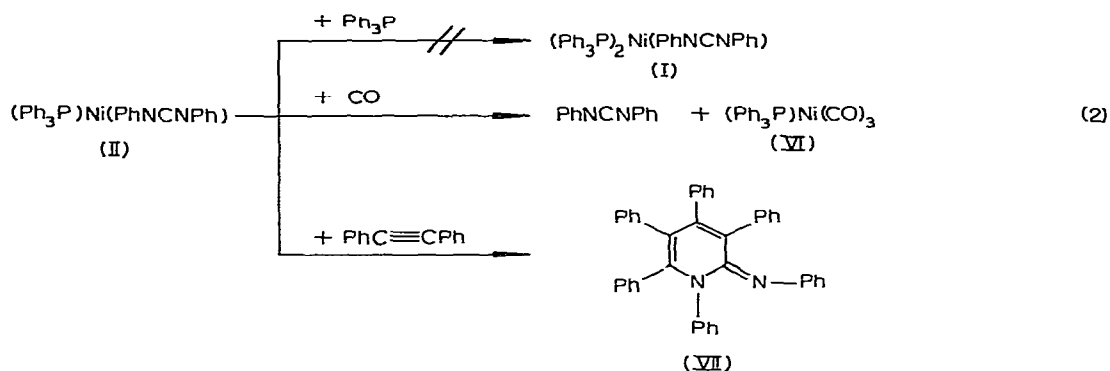
Wird $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (I) in Toluol auf 60°C erwärmt, so löst sich die Suspension unter intensiver Braunfärbung allmählich auf. Bei Abkühlung fällt ein neuer Komplex, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (II) an. I lässt sich demnach unter diesen Bedingungen nicht aus Toluol umkristallisieren. Eine Spaltung des an Nickel fixierten Carbodiimides in Phenylisonitril und Phenylnitren, wie sie entsprechend etwa bei Diphenylketen- [4] und Phenylisocyanat-Nickelkomplexen [9] eintritt, wurde nicht beobachtet. II kann jedoch auch durch direkte Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (III) mit Ph_3P (IVa) und $\text{PhN}=\text{C}=\text{NPh}$ (Va) im Molverhältnis 1/1/1 in THF hergestellt werden.



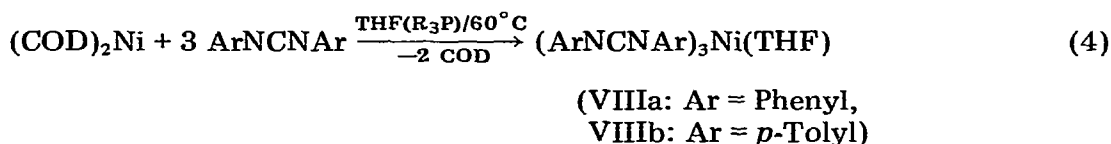
II bildet feine, orange Nadeln [11] und ist in Toluol bzw. THF wenig löslich. Die Verbindung ist diamagnetisch, kaum luftempfindlich und thermisch bis etwa 150°C stabil. Im Massenspektrum (Verdampfungstemperatur 150°C) treten lediglich die Ionen der Liganden Ph_3P (m/e 262) und PhNCNPh (m/e 194) auf, ein II entsprechender Molekülpeak wird nicht gefunden. Das Infrarotspektrum (KBr) weist bei 1630 cm^{-1} ein Absorptionsmaximum auf, das einer nicht komplexierten $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung zuzuordnen ist. Die vaporimetrisch in Benzol ermittelte Molmasse (gef. 526, ber. 515.2) spricht für das Vorliegen monomerer Einheiten in Lösung.

Aus II wird auch mit einem Überschuss Ph_3P der Komplex I nicht zurückgebildet. Die Reaktion $\text{I} \rightarrow \text{II} + \text{Ph}_3\text{P}$ (Gl. 1) ist nicht reversibel. Mit Kohlenmonoxid wird PhNCNPh aus II verdrängt und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (VI) gebildet (Ether, 20°C , 8 h). Die Umsetzung von II mit Diphenylacetylen schliesslich führt zum 1,2-Dihydropyridinderivat VII (Toluol, 110°C , 57%) (eq. 2).

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktivität wurde I mit PhNCNPh (Va) (I/Va 1/2) in THF (60°C) umgesetzt, wobei der Komplex $(\text{PhNCNPh})_3\text{Ni}(\text{THF})$ (VIIIa) in 46% Ausbeute entstand.



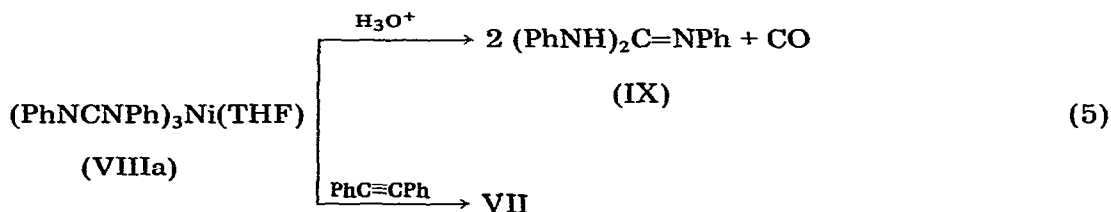
VIIIa ist auch unmittelbar aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (III) und Va zugänglich; in Anwesenheit von überschüssigem R_3P ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; cyclo- C_6H_{11}) steigt jedoch die Ausbeute auf 80%. N,N' -Di-*p*-tolylcarbodiimid (Vb) reagiert mit III entsprechend zu VIIIb.



VIIIa fällt aus THF in dunkelroten Kristallen, VIIIb in Form feiner, rotbrauner Nadeln an. Beide Verbindungen sind diamagnetisch und lösen sich gut in Benzol und Methylenchlorid, weniger gut in THF und Diethylether. Beim Erhitzen erfolgt oberhalb von 187°C (VIIIa) bzw. 169°C (VIIIb) Zersetzung.

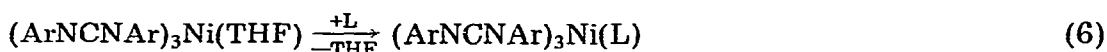
Die Protolyse von VIIIa, z.B. mit verd. Schwefelsäure in THF, erfolgt spontan unter Gasentwicklung, wobei Kohlenmonoxid und N,N',N'' -Triphenylguanidin (IX) im Molverhältnis 1/2 entstehen. Das Auftreten dieser Produkte deutet an, dass die Carbodiimidmoleküle verknüpft vorliegen. Die Bildung eines C-1-Fragmentes in Form von Kohlenmonoxid, aus drei $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Einheiten lässt auf eine besondere Aktivierung im Komplex schließen.

Aus VIIIa entsteht mit Diphenylacetylen (Toluol, 100°C) wie für II beschrieben, ein 1,2-Dihydropyridinderivat VII. Im Gegensatz zur Protolyse reagieren die Carbodiimid-Moleküle nun als Monomere. Hieraus ist zu schließen, dass primär eine Spaltung des Liganden in monomere Einheiten erfolgt (Gl. 5). Ver-



suche, den $(\text{ArNCNAr})_3$ -Rest aus VIII durch Kohlenmonoxid, *t*-Butylisonitril,

Trimethylphosphan oder Pyridin zu verdrängen, gelangen nicht. Vielmehr ist so durch Substitution des THF eine Reihe neuer Ligand(L)-Nickel-tris(carbodiimide) Xa—Xd und XIa—XIId zugänglich (Gl. 6).



(VIII)

(X, XI)

(VIII)			(X, XI)		
	L	Ar		L	Ar
Xa	CO	Phenyl	XIa	CO	<i>p</i> -Tolyl
Xb	<i>t</i> -BuNC	Phenyl	XIb	<i>t</i> -BuNC	<i>p</i> -Tolyl
Xc	P(CH ₃) ₃	Phenyl	XIc	P(CH ₃) ₃	<i>p</i> -Tolyl
Xd	Pyridin	Phenyl	XId	Pyridin	<i>p</i> -Tolyl

In den Massenspektren der Komplexe VIII, X und XI lassen sich lediglich Thermolyseprodukte nachweisen die den Carbodiimiden Va bzw. Vb und den Liganden L entsprechen. Erst bei Verdampfungstemperaturen >300°C werden zusätzliche, aus Carbodiimid-Dimeren oder Trimeren entstandene Bruchstücke gefunden.

Die Infrarotspektren der Verbindungen zeigen im C—N-Doppelbindungsreich jeweils ein Absorptionsmaximum um 1620 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektren von VIIIa und VIIIb sind wenig aussagekräftig. XI liefert aber für die Methylprotonen lediglich drei Signale (bei sechs Methylgruppen) im Verhältnis 1/1/1. Die Molekülgeometrie ist offensichtlich durch das Vorhandensein eines Symmetrieelementes gekennzeichnet. Dieser Befund wird auch durch die Anzahl der ¹³C-NMR-Signale bestätigt. Hier tritt zudem ein Signal auf, das nach seiner Lage (δ 193 ± 1 ppm) einem stark positivierten C-Atom zuzuordnen ist. Damit werden die Ergebnisse der Hydrolyse (Bildung von CO!) verständlich, nach denen ein besonders elektrophiles Kohlenstoffatom vorliegen muss. Der molekulare Aufbau von VIIIa wurde letztlich durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse von VIIIa

Die Verbindung VIIIa kristallisiert aus THF in monoklinen Nadeln der Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen der Zusammensetzung C₄₃H₃₈NiON₆ in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle *. Hieraus ergibt sich für VIIIa eine zweizählige Achse (C₂) als molekulares Symmetrieelement. Wie Fig. 1, in der auch wesentliche Bindungsabstände und Winkel des Moleküles wiedergegeben sind, zeigt, führt diese Symmetrieachse durch das zentrale Nickelatom sowie die Atome O und C(1) der Liganden. An einem angenähert quadratisch planaren Nickelatom des Komplexes werden jeweils eine Koordinationsstelle durch Tetrahydrofuran sowie drei Koordinationsstellen von dem durch Ver-

* Weitere Angaben zur Strukturanalyse, numerische Daten der Elementarzelle sowie fraktionelle Koordinaten der Atomlagen können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50054, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

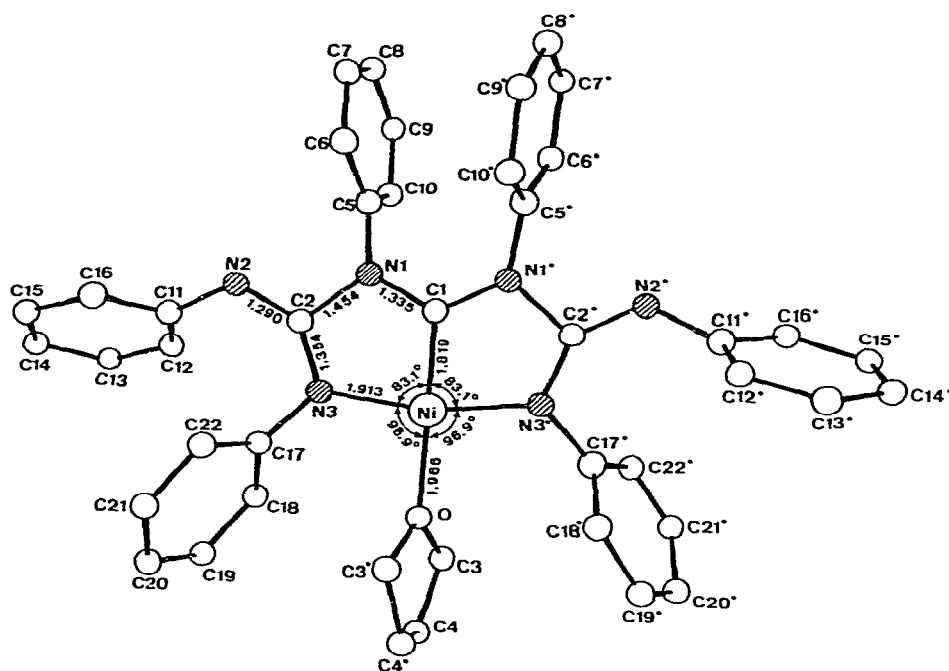


Fig. 1. Struktur von der Verbindung VIIIa.

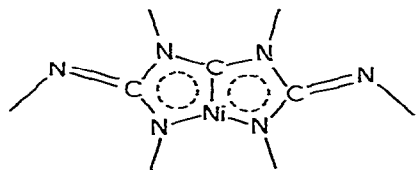
knüpfung dreier Carbodiimid-Molekülen gebildeten neuartigen Liganden besetzt, wobei sich ein metalla-bicyclisches Ringsystem ausbildet. Ein Carbodiimid-Fragment (N(1)C(1)Ni* in Fig. 1) wird hierbei unter teilweiser Aufrichtung seiner Doppelbindung über beide Stickstoffatome an die zentralen Kohlenstoffatome zweier weiterer Carbodiimid-Teile gebunden. An sämtlichen Stickstoffatomen dieses Liganden befinden sich zusätzlich Phenylgruppen. Der resultierende trimere Ligand ist über zwei seiner Stickstoffatome (N(3), N(3*)) in *trans*-Anordnung zueinander sowie über ein Kohlenstoffatom (C(1)) an Nickel fixiert.

TABELLE 1

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) DER VERBINDUNG VIIIa

Ni—C(1)	1.819(1)	C(1)—N(1)	1.335(4)
Ni—N(3)	1.913(4)	N(1)—C(2)	1.454(6)
Ni—O	1.966(1)	C(2)—N(3)	1.354(6)
N2—C(2)	1.290(7)	N(1)—C(5)	1.453(6)
N2—C(11)	1.407(6)	N(3)—C(17)	1.422(6)
O—C(3)	1.450(6)	C(ph)—C(ph)	1.382 (gemittelt)
C(3)—C(4)	1.468(7)	C(4)—C(4*)	1.431(10)
C(1)—Ni—N(3)	83.1(1)	Ni—C(1)—N(1)	117.0(2)
O—Ni—N(3)	96.9(1)	C(1)—N(1)—C(2)	114.2(3)
N(1)—C(2)—N(3)	110.4(4)	C(2)—N(3)—Ni	115.1(3)
N(1)—C(2)—N(2)	113.5(4)	C(2)—N(3)—C(17)	119.2(4)
N(2)—C(2)—N(3)	136.0(5)	C(17)—N(3)—Ni	121.6(3)
C(2)—N(2)—C(11)	126.0(4)	Ni—O—C(3)	124.7(2)
C(3)—O—C(3*)	110.6(3)	O—C(3)—C(4)	104.8(4)
C(3)—C(4)—C(4*)	107.7(5)	C(1)—N(1)—C(5)	124.6(3)
C(2)—N(1)—C(5)	119.3(4)		

Die Bindungsabstände (s. Tab. 1) des bicyclischen Teiles des Moleküles lassen sich zwanglos unter Annahme eines delokalisierten Systems im Sinne der Formulierung A erklären. Die Planarität dieses Zentralteiles des Moleküles



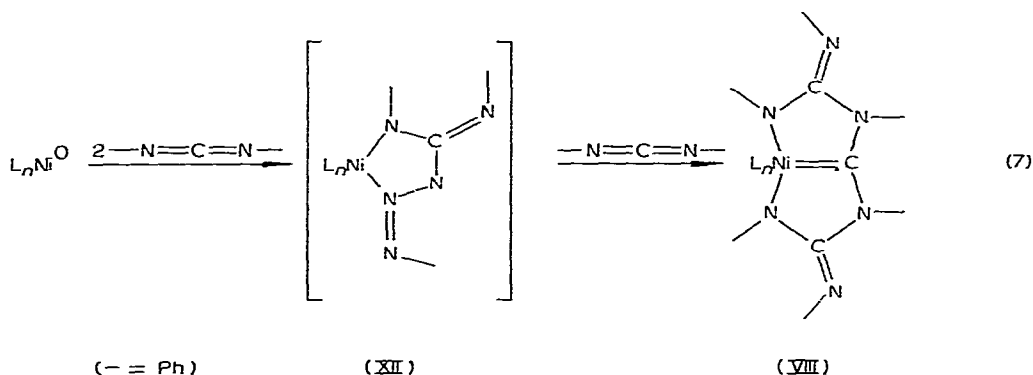
(A)

($\pm 0.02 \text{ \AA}$) ist als Stützung dieser Annahme zu betrachten. Mit 1.290 \AA weist die exocyclische Bindung C(2)—N(2) einen typischen Doppelbindungsabstand auf, wobei C(2) exakt trigonal planare Konfiguration besitzt. Die Abstände der Kohlenstoff—Stickstoff-Bindungen C(1)—N(1) (1.335 \AA) und C(2)—N(3) (1.354 \AA) zeigen, verglichen mit C(2)—N(1) (1.454 \AA), einen erhöhten Doppelbindungsanteil an, während alle N—C_(ph)-Bindungen die erwarteten Werte (1.407 — 1.454 \AA) aufweisen. Sämtliche Phenylringe stehen mit Interplanarwinkeln zwischen 67.7° und 85.6° nahezu senkrecht zur zentralen Koordinationsebene.

Besondere Beachtung verdienen die Metall—Ligand-Atomabstände, die durchweg unterhalb bekannter Werte liegen. So ist der Abstand Ni—N(3) (1.959 \AA) um 0.05 \AA kürzer als ein vergleichbarer Ni—N-Wert im α, α' -Dipyridyl-nickelacyclopentan [12]. Ebenso ist der Abstand Ni—C(1) (1.819 \AA) um 0.09 \AA kürzer als für Ni—C(sp^2)-Bindungen, und selbst um 0.05 \AA kürzer als für Ni—C(sp)-Bindungen bekannt ist. Somit kommt dieser Bindungsbeziehung eindeutig Doppelbindungscharakter zu. Die strenge Planarität des Kohlenstoffatoms C(1) legt zudem die Formulierung eines Carbenkomplexes im Rahmen des beschriebenen delokalisierten Metalla- π -Systems nahe. Daher werden an jeder Koordinationsstelle des Nickels zwei Elektronen zur Auffüllung einer kompletten $18e$ -Schale des Metalles zur Verfügung gestellt. Ein erhöhter Elektronenbedarf dieses Systems äussert sich zudem im verkürzten Ni—O-Abstand (1.966 \AA) des im Winkel von 73.3° zur Koordinationsebene des Metalles stehenden Tetrahydrofurans.

Zur Bildung von VIII

Die Bildung der Komplexe VIII aus Ligand-Nickel(0)-Verbindungen mit Diarylcarbodiimiden könnte über einen Metallafünfring XII erfolgen, in dem



bereits zwei Heterokumulene-Moleküle miteinander verknüpft sind. Die Addition eines weiteren Carbodiimids führt schliesslich zur gefundenen [3.3.0]Nickel-astruktur (VIII) (Gl. 7). Verbindungen, die der postulierten Zwischenstufe XII entsprechen sind für die Übergangsmetall-Heterokumulene-Chemie von zentraler Bedeutung, ihre Isolierung gelang zuerst Herskovitz und Guggenberger in $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_2$ [13], weiterhin dann Werner et al. in $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CS}_2)_2$ [14], Fachinetti et al. in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Ph}_2\text{CCO})_2$ [15] und Hoberg und Korff in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{CCO})_2$ [16].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (II)

(a) Aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{PhNCNPh})$ (I). Eine Suspension von 4.5 g (5.8 mmol) (I) [9] in 450 ml Toluol wird 3 h bei 60°C gerührt. Es entsteht eine tiefdunkelbraune Lösung, aus der sich bei langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur orange, feine Kristallnadeln abscheiden. Bei Raumtemperatur wurde filtriert, der Rückstand mit Toluol und Ether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.112 g (0.217 mmol, 3.74% (II). Fp: 152°C (Zers.); IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); Analyse: Gef.: C, 72.19; H, 4.84; N, 5.44; Ni, 11.14. $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NiP}$ (515.2) ber.: C, 72.27; H, 4.89; N, 5.44; Ni, 11.39%. Molmasse (vaporimetrisch in Benzol): 526.

(b) Aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (III), Ph_3P (IVa) und PhNCNPh (Va). Zur Lösung von 6.72 g (24.4 mmol) III und 6.45 g (24.6 mmol) IVa in 180 ml THF werden bei 0°C 4.5 ml (25.5 mmol) Va in 20 ml THF getropft (2 h). Nun wird 12 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 50°C gerührt. Man lässt zwei Tage bei 20°C kristallisieren, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und trocknet am Hochvakuum. Ausbeute: 5.24 g (10.2 mmol, 42%) (II).

Umsetzungen von II

(a) mit Kohlenmonoxid. Auf eine gerührte Suspension von 1.135 g (2.204 mmol) II in 50 ml Diethylether lässt man zunächst bei -78°C und schliesslich bei 20°C Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken. Nach ca. 8 h wurden 160 ml (6.66 mmol) CO aufgenommen wobei sich die Suspension aufhellte und ein grauer Feststoff bildete, der, abfiltriert und getrocknet, 0.75 g (1.85 mmol) VI [17] ergab.

(b) mit Diphenylacetylen. Zur Suspension von 0.57 g (1.11 mmol) II in 15 ml Toluol wurden bei 80°C 0.44 g (2.47 mmol) Diphenylacetylen in 15 ml Toluol gelöst, getropft (2 h). Dann wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt, abkühlen gelassen und mit 30 ml 1 N H_2SO_4 hydrolysiert. Es bildete sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert, in 50 ml Toluol/Ether (1/1) suspendiert und mit 30 ml 2 N Natronlauge versetzt wurde. In wenigen Minuten bildeten sich eine tiefrote organische und eine klare wässrige Phase, die getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit Toluol/Ether (1/1) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Ausbeute: 0.384 g (0.633 mmol) (57%) VII [10].

(PhNCNPh)₃Ni(THF) (VIIIa)

(a) Aus $(Ph_3P)_2Ni(PhNCNPh)$ (I) und $PhNCNPh$ (Va). Zur Lösung von 1.52 g (1.95 mmol) I in 15 ml THF werden bei 0°C 0.7 ml (4.0 mmol) Va in 5 ml THF getropft und 3 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abfiltriert und der Rückstand aus THF umkristallisiert. Erhalten: 0.64 g (0.9 mmol, 46%); rote Kristalle; Fp: 187°C (Zers.); IR (KBr): 1615 cm^{-1} ($\nu(C=N)$). Analyse: Gef.: C, 72.60; H, 5.20; N, 11.50; Ni, 8.12. $C_{43}H_{38}N_6NiO$ (713.5) ber.: C, 72.38; H, 5.37; N, 11.78; Ni, 8.23%.

(b) Aus $(COD)_2Ni$ (III) und $PhNCNPh$ (Va) in Gegenwart von Ph_3P (IVa). Zur Lösung von 10.81 g (39.3 mmol) III und 10.64 g (40.6 mmol) IVa in 250 ml THF werden bei 0°C 23.0 ml (130.4 mmol) Va in 50 ml THF getropft (3 h). Nun wird 2 h bei Raumtemperatur belassen und eine weitere Stunde auf 60°C erwärmt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert nach 24 h ab, wäscht den Rückstand ein wenig mit THF und Ether und trocknet am Hochvakuum. Erhalten: 22.52 g (31.6 mmol, 80%). Analog wird VIIIb hergestellt, Fp: 169°C (Zers.).

Hydrolyse von VIIIa

1.65 g (2.3 mmol) VIIIa werden in 40 ml Toluol suspendiert und an der Gasbürette mit 12 ml 2 N, ethanolischer H_2SO_4 versetzt. Unter Gasentwicklung erfolgt langsame Entfärbung der roten Suspension und Bildung eines farblosen Feststoffs. Nach 36 h bei Raumtemperatur ist die Suspension schwach grün gefärbt und es können 51 ml CO aufgefangen werden (2.279 mmol, 98.6%). Nach Säure-Base-Trennung werden 1.15 g (4.0 mmol, 86.5%) IX erhalten [18].

Umsetzung von VIIIa mit Diphenylacetylen

0.76 g (1.07 mmol) VIIIa, 1.15 g (6.46 mmol) Diphenylacetylen und 0.87 g (3.32 mmol) IVa werden in 50 ml Toluol 4 Tage auf 100°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 80 ml 2 N Schwefelsäure hydrolysiert. Der entstandene, gelbe Feststoff wird abfiltriert, in 100 ml Ether suspendiert und mit 50 ml 2 N KOH gerührt. Die organische Phase wird schliesslich abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit 30 ml Ether extrahiert, dann werden die vereinigten organischen Extrakte neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingengt. Erhalten: 1.66 g (3.02 mmol, 94%) VII [10].

(p-TolNCNp-Tol)₃Ni(t-BuNC) (XIb)

1.2 g (1.61 mmol) VIIIb werden in 100 ml Ether vorgelegt und 0.20 ml (2.0 mmol) t-Butylisonitril in 30 ml Ether zugetropft. Es entsteht eine rote Lösung, aus der bei -30°C feine, orange Nadeln kristallisieren. Erhalten: 0.91 g (1.13 mmol, 75%); Fp.: 206°C (Zers.); IR (KBr): 2180 cm^{-1} ($\nu(C\equiv N)$), 1625 cm^{-1} ($\nu(C=N)$); 1H -NMR (THF-d): δ 6.70–5.80 ppm (m, 24 H, arom. H), 2.10, 1.94 und 1.90 ppm (je ein s, 12 H, CH_3), 0.65 ppm (s, 9 H, CH_3). Analyse: Gef.: C, 74.36; H, 6.65; N, 11.78; Ni, 7.17. $C_{50}H_{51}N_7Ni$ (808.7) ber.: C, 74.26; H, 6.36; N, 12.12; Ni, 7.26%. Entsprechend können die Verbindungen Xa–Xd und XIa, XIc, XI d dargestellt werden.

Xa: Ausbeute: 82%; braune, derbe Kristalle; Fp.: 172°C (Zers.); IR (KBr): 2090 cm^{-1} ($\nu(CO)$), 1620 cm^{-1} ($\nu(C=N)$); 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 7.00–6.10 ppm (m, arom. H). Analyse: Gef.: C, 71.38; H, 4.48; N, 12.61; Ni, 8.69. $C_{40}H_{30}N_6NiO$

(669.4) ber.: C, 71.77; H, 4.52; N, 12.55; Ni, 8.77%.

Xb: Ausbeute: 67%; rote, feine Nadeln; Fp.: 204°C (Zers.); IR (KBr): 2180 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.0–6.0 ppm (m, 30 H, arom. H), 0.67 ppm (s, 9 H, CH_3); Analyse: Gef.: C, 73.03; H, 5.38; N, 13.58; Ni, 8.07. $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{Ni}$ (724.6) ber.: C, 72.94; H, 5.43; N, 13.53; Ni, 8.10%.

Xc: Ausbeute: 41% dunkelgrüne Kristalle; Fp.: 179°C (Zers.); IR (KBr): 1625 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.2–6.0 ppm (m, 30 H, arom. H), 0.37 ppm (d, $J(\text{P})$ 7.0 Hz, 9 H, P-CH_3); Analyse: Gef.: C, 70.56; H, 5.70; N, 11.49; Ni, 7.97; P, 4.21. $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{NiP}$ (717.5) ber.: C, 70.31; H, 5.48; N, 11.71; Ni, 8.18; P, 4.32%.

Xd: Ausbeute: 62%; rote Kristalle (Pyridin/Ether 1/2); Fp.: 224°C (Zers.); IR (KBr): 1608 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 8.07 ppm (m, 2 H, Pyridin-*o*-H), 7.16 ppm (m, 1 H, Pyridin-*p*-H), 7.0–6.0 ppm (m, 32 H, arom. H); Analyse: Gef.: C, 73.20; H, 4.93; N, 13.64; Ni, 8.18. $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{Ni}$ (720.5) ber.: C, 73.35; H, 4.90; N, 13.61; Ni, 8.15%. Molmasse (vaporimetrisch in CHCl_3): 704.

XIa: Ausbeute: 90%; feine, braune Nadeln; Fp.: 148°C (Zers.); IR (KBr): 2090 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$), 1628 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 6.8–5.9 ppm (m, 24 H, arom. H), 2.15, 1.98 und 1.95 ppm (je ein s, 18 H, CH_3); Analyse: Gef.: C, 73.28; H, 5.65; N, 11.19; Ni, 7.82. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{NiO}$ (753.6) ber.: C, 73.32; H, 5.62; N, 11.15; Ni, 7.79%.

XIc: Ausbeute: 42%; feine, grüne Nadeln; Fp.: 174°C (Zers.); IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.0–5.9 ppm (m, 24 H, arom. H), 2.14, 2.03 und 2.00 ppm (je ein s, 18 H, CH_3), 0.38 ppm (d, $J(\text{P})$ 7 Hz, 9 H, P-CH_3); Analyse: Gef.: C, 72.06; H, 6.30; N, 10.42; Ni, 7.37; P, 3.81. $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{NiP}$ (801.7) Ber.: C, 71.92; H, 6.41; N, 10.48; Ni, 7.32; P, 3.86%.

XId: Ausbeute: 81%; hellorange, feine Nadeln; Fp.: 192°C (Zers.); IR (KBr): 1618 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 8.07 ppm (m, 2 H, Pyridin-*o*-H), 7.16 ppm (m, 1 H, Pyridin-*p*-H), 6.59 ppm (m, 2 H, Pyridin-*m*-H), 6.8–5.9 ppm (m, 24 H, arom. H), 2.17, 1.88 und 1.78 ppm (je ein s, 18 H, CH_3); Analyse: Gef.: C, 75.05; H, 6.08; N, 11.84; Ni, 7.08. $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_7\text{Ni}$ (804.7) Ber.: C, 74.63; H, 5.89; N, 12.19; Ni, 7.30%.

Literatur

- 1 M. Aresta und F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 708; P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 109.
- 2 P.V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161; J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 656; W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 661; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 18 (1979) 626.
- 3 S. Hasehawa, K. Itoh und Y. Ishii, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2675; W.O. Siegl, S.J. Laporte und J.P. Collman, *Inorg. Chem.*, 10 (1970) 2158.
- 4 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 255; G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1921; *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995; S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173.
- 5 Y. Fortune und A.R. Manning, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) C95; H. Werner und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 18 (1979) 627; G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.
- 6 T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida und A. Misono, *Polymer Lett.*, 8 (1970) 173; M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 349.

- 7 M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 3847; G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1767; D.H.M.W. Thewissen und H.J.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 69.
- 8 K. Ohno und J. Tsuji, *Chem. Commun.*, (1971) 247; Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633.
- 9 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, **150** (1978) C20.
- 10 H. Hoberg und G. Burkhart, *Synthesis*, (1979) 525.
- 11 Die Kristallqualität ist für eine Röntgenstrukturanalyse nicht ausreichend.
- 12 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 1298.
- 13 T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1615.
- 14 H. Werner, O. Kolb und R. Feser, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 283.
- 15 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1921.
- 16 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, **152** (1978) 255.
- 17 L.S. Meriwether und M.L. Fiene, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 4200.
- 18 N.F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930) 5115.