

Preliminary communication

ZUR BILDUNG VON (dipy)MgBr(THF) BEI DER REAKTION VON α, α' -DIPYRIDYL MIT GRIGNARDREAGENZ

W. POPPITZ und E. UHLIG*

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Strasse 2, DDR-6900 Jena (D.D.R.)

(Eingegangen den 9. November 1982)

Summary

In a diluted THF solution the reaction of phenylmagnesium bromide and dipy affords (dipy)Mg(Ph). But black paramagnetic crystals of (dipy)MgBr(THF) and diphenyl are obtained if the nickel(II) complexes (dipy)_xNiX₂ (X = Cl, Br) are added to the reaction mixture. A paramagnetic species is also formed by photochemical decomposition of the diamagnetic product which is precipitated from a concentrated solution of phenylmagnesium bromide and dipy in THF. The ESR spectrum of the new compound is shown.

Grignardreagenzien sind zur Synthese der Verbindungen (PR₃)₂NiAr₂ [1] bzw. (dipy)Ni(Mes)₂ (MesH = Mesitylen, dipy = α, α' -Dipyridyl) [2] benutzt worden. Wir suchten auf dem gleichen Wege zur Verbindung (dipy)Ni(Ph)₂ zu gelangen und setzten (dipy)NiCl₂ bzw. (dipy)₂NiBr₂ in einer THF-Suspension mit Phenylmagnesiumbromid und dipy bei -20°C um. Die Reaktionsmischung färbte sich zunächst schmutzig grün, nach Zugabe eines Überschusses Grignardreagenz rot. Gleichzeitig fiel ein dunkler ferromagnetischer Niederschlag mit einem hohen Nickelgehalt aus. Aus der Mutterlauge konnten schwarze Kristalle isoliert werden, die überraschenderweise kein Nickel enthielten. Nach der Analyse handelt es sich um (dipy⁻)Mg^{II}Br(THF) mit einem magnetischen Moment von μ_{eff} (20°C) 1.39 B.M. (vgl. dazu [3]).

Im ESR-Spektrum der kristallinen Substanz (Fig. 1) wurden die Komponenten des anisotropen *g*-Tensors zu 2.0038 (*g*₁) und 2.0029 (*g*₁) gefunden. Das ESR-Spektrum der roten Lösung in THF (Fig. 2) zeigte die für Komplexe des Radikalanions dipy⁻ charakteristische Hyperfeinstruktur [4], war jedoch nicht mit dem Spektrum von (dipy)MgPh[4] identisch.

Wir erhielten (dipy)MgBr(THF) auch, wenn wir das aus THF-Lösung von

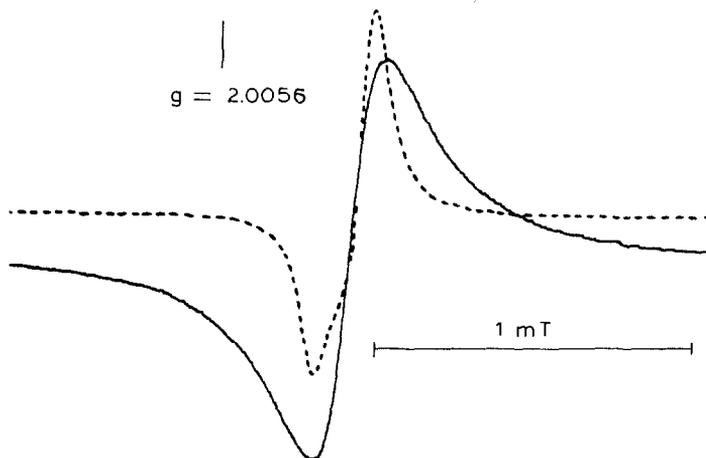


Fig. 1. -----Pulverspektrum von (dipy)MgBr(THF), — Spektrum des Reaktionsproduktes von (dipy) mit Phenylmagnesiumbromid in THF nach Belichtung (Elektronenresonanz-Spektrometer ERS 200, Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau, Berlin).

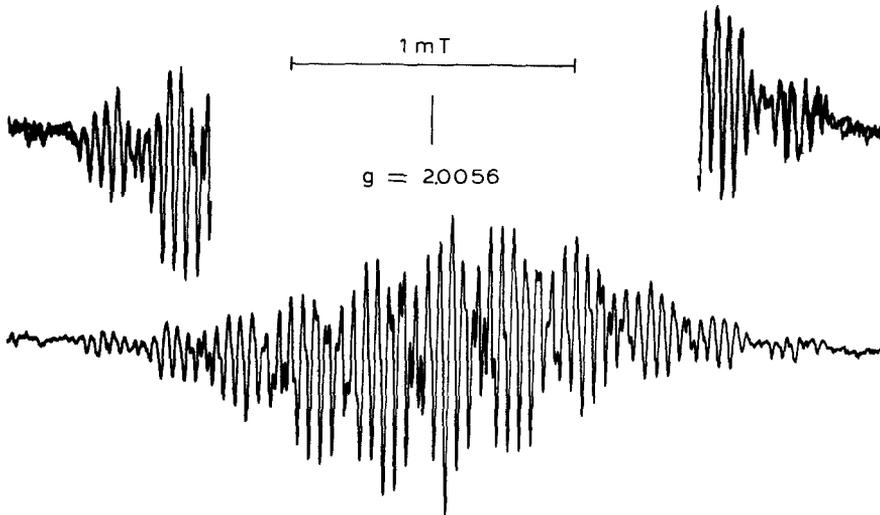


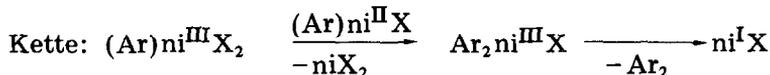
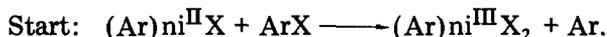
Fig. 2. ESR-Spektrum einer Lösung von (dipy)MgBr(THF) in THF (Raumtemperatur). (links und rechts oben: Flanken des Spektrums bei vierfacher Verstärkung).

Phenylmagnesiumbromid mit dipy gefällte beige-farbene Produkt $((\text{dipy})_{1,9}\text{MgPh}_{0,4}\text{Br}_{1,6}(\text{THF})_{1,1})$; vgl. weiter unten) in THF wieder aufschlammten und nach Zusatz von wenig $(\text{dipy})_2\text{NiBr}_2$ längere Zeit schüttelten. In der Mutterlauge wurde Diphenyl, aber kein Benzol nachgewiesen.

Kaim [4, 5] wies als Produkte der Umsetzung von MgPh_2 , aber auch von PhMgBr mit dipy in THF die Phenylverbindung $(\text{dipy})\text{MgPh}(\text{THF})_x$ nach. Wir müssen aus unseren Ergebnissen schliessen, dass Nickel(II) diese Reaktion in eine andere Richtung lenkt. Bisher wurde nicht geprüft, ob andere 3d-Elementkomplexe die gleiche Wirkung haben.

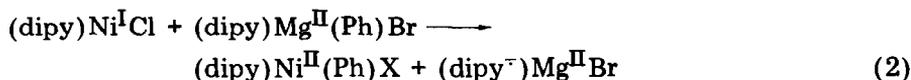
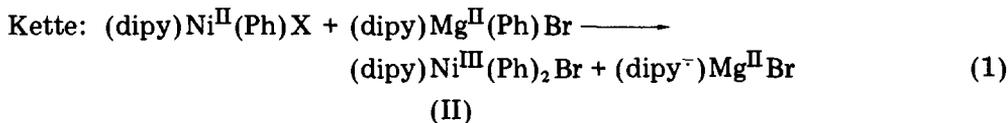
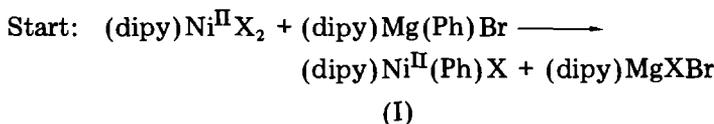
Kochi führt die Bildung von Diarylen bei der Reaktion von Arylhalogeniden mit Komplexen des Typs $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{Ar})\text{X}$ auf eine oxydative Addition und die

anschliessende reduktive Eliminierung der instabilen Nickel(III)-Verbindung zurück [6]:



Eine Nickel(III)-Spezies wird auch als Zwischenstufe der nickel-katalysierten Kreuzkopplung von Arylhalogeniden mit Grignardverbindungen postuliert [7, 8].

Wir diskutieren in Anlehnung an diese Arbeiten als Quelle für das Diphenyl die Nickel(II)-Verbindung II, die am (dipy)Ni-Rumpf durch eine zweistufige Phenylübertragung aus der im Schlenkgleichgewicht vorhandenen Spezies (dipy)Mg(Ph)Br [oder aus (dipy)₂Ni(Ph)Br] aufgebaut wird (Die reagierenden Spezies sind als solvatisiert zu betrachten):



Verbindungen des Typs I sind auf anderem Wege dargestellt worden [9]. Gegen ein Zwischenprodukt (dipy)Ni(Ph)₂ und damit für den anormalen Verlauf der Reaktion von I mit Phenylmagnesiumbromid (Gl. 1) spricht eine Beobachtung von Tamao et al. [10], dass (dipy)NiCl₂ die Kreuzkopplung von n-Butylmagnesiumbromid mit Chlorbenzol in Ether nicht katalysiert, offenbar weil das zunächst gebildete (dipy)Ni(n-Bu)₂ einer Reaktion mit der Halogenverbindung nicht zugänglich ist.

Als Oxydationsmittel für die Nickelspezies II und III wird dipy angesehen (Gl. 1 und 2). Wie das Halbstufenpotential zeigt ($E_{1/2} - 1.59$ V), ist seine Oxydationskraft nur gering, jedoch ist im Zuge der Komplexbildung mit dem Grignardreagenz ein deutliches Ansteigen zu erwarten [4, 5].

Das Reaktionsschema erklärt die folgenden Befunde: (1) Die nur in Anwesenheit von Nickel(II) nachgewiesene Bildung von (dipy)MgBr(THF) aus Phenylmagnesiumbromid und dipy. (2) Die Entstehung eines ferromagnetischen nickelhaltigen Rückstandes bei der Umsetzung von (dipy)_nNiX₂ mit Phenylmagnesiumbromid/dipy in etwa stöchiometrischen Mengen (Koordinativ ungesättigte Nickel(I)-

-Komplexe disproportionieren in THF zu elementarem Nickel und Nickel(II)-Verbindungen [11]. Das muss auch für III gelten, wenn es nicht sofort mit überschüssigem Grignardreagenz nach Gl. 3 abreagieren kann). (3) Den normalen Verlauf der Grignardierung von (dipy)NiCl₂ mit Mesitylmagnesiumbromid in THF [2] (Darstellungsmöglichkeit für (dipy)Ni(Mes)₂). Sterische Faktoren erschweren die Bildung des zu II analogen fünffach koordinierten Intermediats, wenn Mesitylgruppen angeboten werden.

Bei Zugabe von Phenylmagnesiumbromid zu in THF gelöstem dipy (Molverhältnis 1/1) bildet sich ein gelber, diamagnetischer Niederschlag mit der analytischen Zusammensetzung (dipy)_{1,9}MgPh_{0,4}Br_{1,6}(THF)_{1,1}. Daraus folgt, dass von den Komponenten des Schlenkgleichgewichtes bevorzugt das Magnesiumbromid gefällt wird. Dieser Niederschlag kann zur Synthese von (dipy)MgBr(THF)dienen (s. oben). Setzt man den Niederschlag direktem Sonnenlicht aus, so färbt er sich allmählich rot. Der *g*-Faktor des ESR-Spektrums ist isotrop (*g*_{iso} = 2.0032, Fig. 1), d.h. der durch eine photochemische Reaktion im festen Zustand gebildeten und durch andere Magnesiumverbindungen verdünnten paramagnetischen Spezies fehlt eine Fernordnung. Sehr wahrscheinlich werden photochemisch Mg—Ph-Bindungen gespalten; für die paramagnetischen Zentren ist daher eine dem (dipy)MgBr(THF) verwandte Struktur zu diskutieren.

Arbeitsvorschrift

150 ml Grignardreagenz aus 5.29 ml (50 mmol) Brombenzol in THF werden bei Raumtemperatur zu 7.8 g (50 mmol) dipy in 50 ml THF getropft. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag, die überstehende Lösung färbt sich rot. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 16 g eines beigefarbenen Pulvers (Gef.: Mg, 4.34; Br, 22.3; N, 9.67; THF (GC nach Hydrolyse), 13.7; C₆H₆ (GC nach Hydrolyse), 5.1; entsprechend (dipy)_{1,9}MgPh_{0,4}Br_{1,6}(THF)_{1,1}).

4.4 g des Pulvers werden in 40 ml THF suspendiert und mit 0.1 g (dipy)₂-NiBr₂ versetzt. Nach viertägigem Schütteln bei Raumtemperatur wird das THF im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Benzol destillativ extrahiert. Nach Zugabe von 100 ml Hexan zum tiefroten Extrakt scheiden sich schwarze, nadelförmige Kristalle von (dipy)MgBr(THF) ab.

Gef.: Mg, 6.95; Br, 22.9; THF, 22.5 (GC). C₁₄H_{1,6}BrMgN₂O 332.5 ber.: Mg, 7.31; Br, 24.03; THF, 21.69.

Wir danken Herrn Dr. F.-W. Breitbart für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Literatur

- 1 J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1980) 1718.
- 2 W. Seidel, *Privatmitteilung*.
- 3 S. Herzog, *Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974, S. 363.
- 4 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3789.
- 5 W. Kaim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3833.
- 6 T. Tsou und J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7547.
- 7 D. Morrel und J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7262.
- 8 M. Almemark und B. Åkermark, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1978) 66.
- 9 M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 93.
- 10 K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, J. Nakajima, A. Minato und M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1958.
- 11 E. Uhlig und W. Poppitz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 477 (1981) 167.