

METALLACYCLEN AUS CO₂ UND DIMETHYLBUTADIEN AM KOMPLEXRUMPF (L)Ni⁰: STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALS FUNKTION DER NEUTRALLIGANDEN L

DIRK WALTHER *, ECKHARD DINJUS, HELMAR GÖRLS,
 Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena (D.D.R.)

JOACHIM SIELER,
 Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, 7010 Leipzig (D.D.R.)

OLIVER LINDQVIST und LEIF ANDERSEN
 Institut für Anorganische Chemie, Chalmers Universität für Technologie und Universität Göteborg
 (Schweden)

(Eingegangen den 20. September 1984)

Summary

$(L)Ni(CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2COO)$ can be synthesized either by the oxidative coupling of CO₂ and diene at the complex moiety (L)Ni, or by the exchange of neutral ligands in metallacycle I (L = N,N'-tetramethylethylene diamine (TMED)). X-Ray analyses of the compounds with L = Ph₃P and Cy₃P show that the C₅O chains are bonded similarly, with an η³-allyl- and a monodentate carboxylato group at the ends of the chains. Thermal investigations and reactions with π-acceptor ligands were carried out as a function of the neutral ligands L. The reaction of I with π-acidic 1,4-diazadienes leads to 3,4-dimethyl-penta(2,4)dienecarboxylic acid and simulates a partial step of a possible catalytic cycle: oxidative coupling – reductive elimination under H-shift.

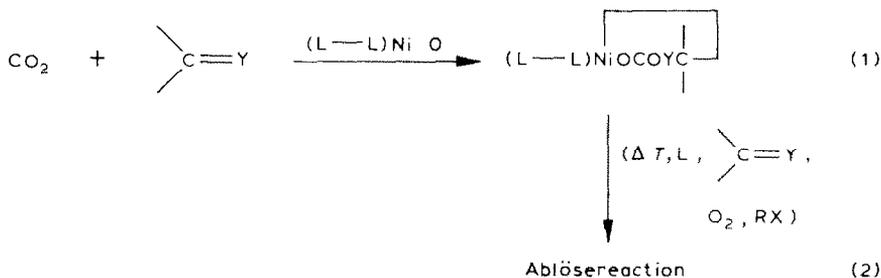
Zusammenfassung

Metallacyclen $(L)Ni(CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2COO)$ können entweder durch oxydative Kopplung von CO₂ mit Dien am Komplexrumpf (L)Ni oder durch Austausch von Neutralliganden am Metallacyclus I (L = N,N'-Tetramethylethylendiamin (TMED)) synthetisiert werden. Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen mit L = Ph₃P und Cy₃P zeigen, dass die C₅O-Ketten ähnlich gebunden sind mit einer η³-allyl- und einer einzähligen Carboxylatgruppe an den Kettenenden. Thermische Untersuchungen und Reaktionen mit π-Acceptorliganden werden als Funktion der Neutralliganden L durchgeführt. Die Reaktion von I mit

π -aciden 1,4-Diazadienen führt zu 3,4-Dimethyl-penta(2,4)diencarbonsäure und simuliert damit einen Teilschritt eines möglichen katalytischen Cyclus: oxydative Kopplung – reduktive Eliminierung unter H-Shift.

Einleitung

Ein allgemeines Reaktionsprinzip, mit dessen Hilfe Kohlendioxid als C_1 -Baustein zur Synthese "dianionischer" Fragmente verwendet werden kann, ist die oxydative Kopplung (Gl. 1) mit ungesättigten Substraten am elektronenreichen Nickel(0)-Komplexrumpf [1–20]:



Neben der potentiellen Bedeutung für die Synthese – sofern die Reaktionssequenz Gl. 1, 2 selektiv, unter milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten verläuft, kann eine Vielzahl organischer Verbindungen aufgebaut werden – lassen sich auch Probleme allgemeinerer Art (Selektivität bei oxydativen Kopplungen als Funktion von Y und L, "Substratgrenzen" der Kopplung, Ligandsteuerung von Aufbau- und Ablösereaktionen) systematisch untersuchen, weil L–L und $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{Y} \\ \diagdown \end{array}$ (bzw. $\text{C}\equiv\text{Y}$) ziemlich breit variierbar sind.

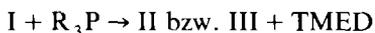
Wir haben gezeigt, dass auch 1,3-Diene (z.B. Butadien, 2-Methylbutadien, 2,3-Dimethylbutadien) gemäss Gl. 1 reagieren, wobei η^3 -Allylcarboxylat-nickel(II)-Verbindungen entstehen können [2,4,8,11]. Unlängst wurde über Aufbau- und Abreaktionen gleicher oder ähnlicher Metallacyclen; auch mit 1-Methylbutadien berichtet [18,19].

In Fortsetzung unserer Arbeiten berichten wir über die Synthese, strukturelle Untersuchung und die Reaktivität isomerenfreier Metallacyclen mit 2,3-Dimethylbutadien als koppelndem Substrat, an denen sich der steuernde Einfluss unterschiedlicher Neutralliganden auf die Ablösereaktionen (Gl. 2) besonders gut untersuchen lässt. Ziel war es dabei, auch zu erkunden, unter welchen Bedingungen ein katalytischer Reaktionscyclus modelliert werden kann.

Synthesen

Durch Metallaringschluss von CO_2 mit 2,3-Dimethylbutadien entsteht im System TMED/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ der strukturell charakterisierte Metallacyclus I (Schema 1), in dem die 3,4-Dimethyl-pent-3-enylato-Kette über eine η^3 -Allyl mit einzählig gebundenem Carboxylat und quasi einzählig gebundenem TMED-Liganden an das Nickel(II) gebunden ist [8]. I erweist sich als geeignetes Ausgangsprodukt zur Synthese reiner Metallacyclen mit gleichartiger komplexer Fixierung der C₅O-Kette

am Zentralatom:



II (mit Cy_3P als einzähligen Liganden) und III (mit Ph_3P) lassen sich in Ausbeuten von etwa 80% bei Raumtemperatur herstellen, während das zweizählige Bis(diphenylphosphino)ethan den Nickel(0)-Komplex $Ni(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ liefert.

II und III sind im festen Zustand lange Zeit luftbeständig; die für einzählige Carboxylat typischen CO-Valenzschwingungsbanden bei 1648 und 1650 cm^{-1} lassen den Schluss zu, dass die C_5O -Kette im wesentlichen unverändert geblieben ist. II und III wurden ausserdem durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Strukturen von II und III

Die Molekülstrukturen von II und III werden durch Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Kristalldaten und Ortsparameter enthalten die Tabellen 1 und 2. Die daraus berechneten Bindungslängen und -winkel sind im Vergleich zu I in Tabelle 3 zusammengefasst, während Fig. 3 die Atombezeichnungen enthält.

II und III ist gemeinsam, dass sie planar-quadratisch konfiguriertes Nickel(II) als Zentralatom enthalten. Ihre Koordinationsebene wird durch die Atome P, O und die C-Atome 3 und 5 gebildet. Die Phosphanliganden sind mit typischen Werten für die Ni-P-Bindung koordiniert, auch die Phenylringe in III weisen typische Bindungsabstände auf; die Cyclohexylringe in II liegen in der Sesselform vor, der mittlere

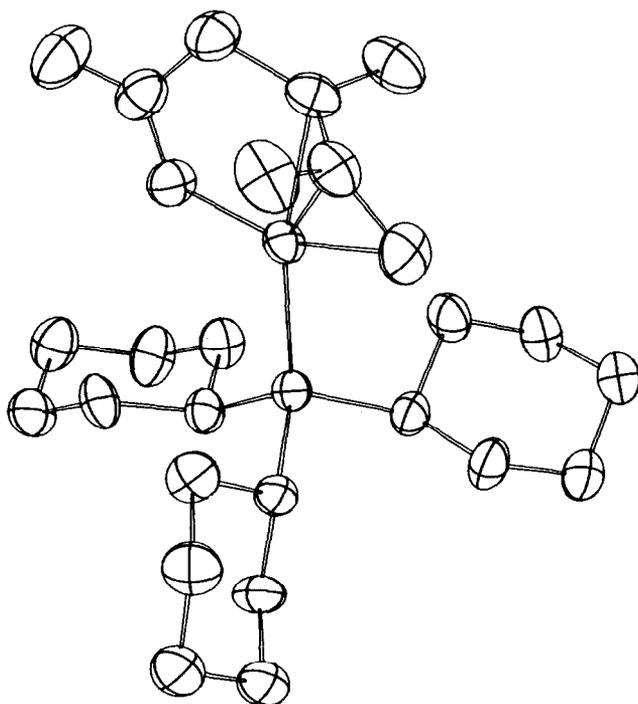


Fig. 1. Molekülstruktur von Verbindung II.

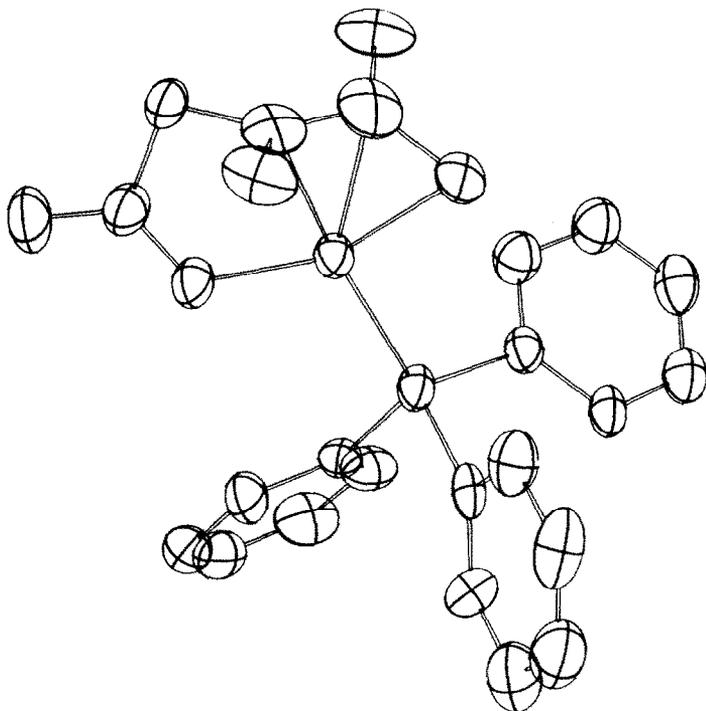


Fig. 2. Molekülstruktur von Verbindung III.

C–C-Abstand beträgt 1.523 Å. In I ist anstelle des Phosphordonoratoms ein sp^3 -hybridisiertes N-Atom am Zentralatom koordiniert. Das zweite N-Atom des TMED-Liganden ist nur schwach gebunden [8].

I–III sind also prinzipiell gleichartig aufgebaut, allerdings mit einem Unterschied: Die stereochemische Anordnung der C_5O -Kette in I und III ist isomer zu der in II. Durch Drehung von 180° um die Bindung C(2)–C(3) lassen sich die C_5O -Ketten formal ineinander überführen.

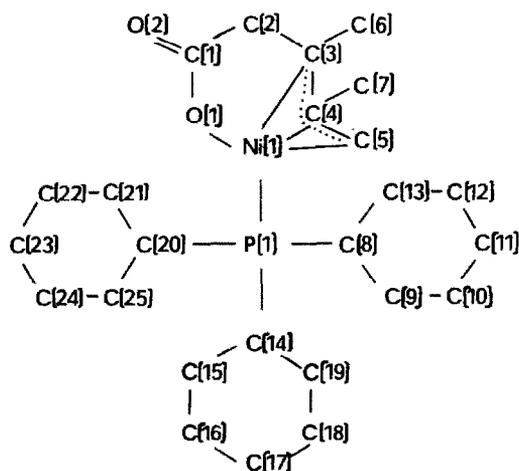
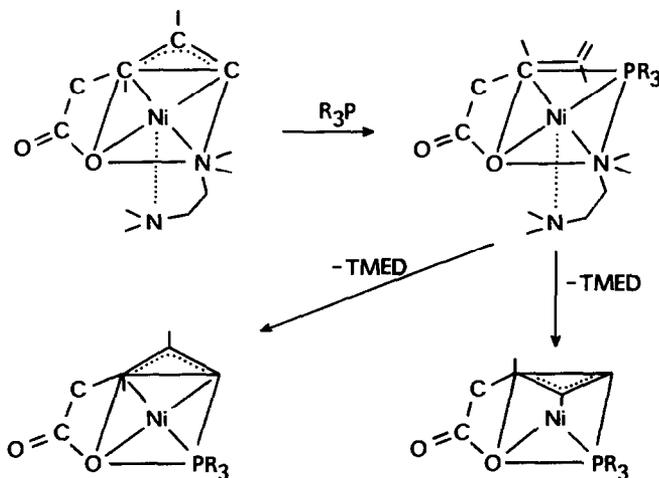


Fig. 3. Atombezeichnungen von II und III.

TABELLE 1
KRISTALLDATEN DER VERBINDUNGEN II UND III

	Verbindung II	Verbindung III
Kristallmorphologie	orange Nadeln	orange Quader
Summenformel	NiPO ₂ C ₂₅ H ₄₃	NiPO ₂ C ₂₅ H ₂₅
Molekülmasse	465 g/mol	447 g/mol
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ <i>P</i> $\bar{1}$	triklin/ <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i>	10.519(1) Å	9.818(2) Å
<i>b</i>	10.588(1) Å	10.355(2) Å
<i>c</i>	11.219(1) Å	11.174(2) Å
α	103.05(2)°	93.36(3)°
β	96.05(2)°	105.39(3)°
γ	81.13(2)°	103.45(3)°
Zellvolumen <i>V</i>	1199.388 Å ³	1056.427 Å ³
Moleküle/Zelle <i>Z</i>	2	2
Dichte (berechnet) <i>d</i>	1.29 g cm ⁻³	1.41 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient (Mo-K α)	8.9 cm ⁻¹	10.1 cm ⁻¹
Anzahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> \geq 3 σ (<i>I</i>)	3509	2447

Die Abstände zwischen den C-Atomen der η^3 -Allylgruppen und dem Zentralatom sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In III ist der Bindungsabstand C(3)–C(4) mit 1.323 Å gegenüber den entsprechenden Abständen in I und II verkürzt. Tabelle 4 informiert über die feineren Unterschiede, die durch den unterschiedlichen Einfluss von Neutralliganden auf die C₅O-Kette zustande kommen. Die Bildung der isomeren Kettenanordnung um das Zentralatom lässt sich wie folgt plausibel machen (Sch. 1):



SCHEMA 1. Reaktionswege von I mit Phosphanen.

Durch Angriff von R₃P an I kann intermediär ein Übergang von η^3 -Allyl- in η^1 -Allyl-Ni erfolgen, so dass die C(2)–C(3)-Bindung frei drehbar wird. Nach Verlas-

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN DER VERBINDUNGEN II UND III MIT E.S.D.'S

Atom	x/a	y/b	z/c
<i>Verbindung II</i>			
Ni(1)	0.3044(0)	-0.2123(0)	0.3632(0)
P(1)	0.1759(1)	-0.1548(1)	0.2104(1)
O(1)	0.2867(2)	-0.0633(2)	0.4929(2)
O(2)	0.3218(3)	0.0050(2)	0.6952(2)
C(1)	0.3413(3)	-0.0743(3)	0.6003(3)
C(2)	0.4370(3)	-0.1998(3)	0.6010(3)
C(3)	0.4558(3)	-0.2743(3)	0.4726(3)
C(4)	0.3833(3)	-0.3745(3)	0.4145(3)
C(5)	0.3648(3)	-0.3976(3)	0.2853(3)
C(6)	0.5684(3)	-0.2442(4)	0.4151(4)
C(7)	0.3049(3)	-0.4369(3)	0.4860(4)
C(8)	0.0419(3)	-0.2545(3)	0.1646(3)
C(9)	-0.0651(3)	-0.2040(3)	0.0767(3)
C(10)	-0.1590(3)	-0.3040(3)	0.0312(3)
C(11)	-0.2155(3)	-0.3347(3)	0.1388(3)
C(12)	-0.1105(3)	-0.3851(3)	0.2264(3)
C(13)	-0.0145(3)	-0.2880(3)	0.2722(3)
C(14)	0.2613(3)	-0.1758(3)	0.0681(3)
C(15)	0.4012(3)	-0.1479(3)	0.1012(3)
C(16)	0.4750(3)	-0.1639(3)	-0.0122(3)
C(17)	0.4747(3)	-0.2996(3)	-0.0904(3)
C(18)	0.3366(3)	-0.3262(3)	-0.1286(3)
C(19)	0.2597(3)	-0.3104(3)	-0.0169(3)
C(20)	0.1986(3)	0.1119(3)	0.2559(3)
C(21)	0.1372(4)	0.2546(3)	0.2866(3)
C(22)	0.0590(4)	0.2817(3)	0.3969(3)
C(23)	-0.0431(3)	0.1909(3)	0.3768(3)
C(24)	0.0160(3)	0.0482(3)	0.3468(3)
C(25)	0.0983(3)	0.0173(3)	0.2368(3)
<i>Verbindung III</i>			
Ni(1)	0.2077(1)	0.3320(1)	0.4798(1)
P(1)	0.1159(2)	0.2159(1)	0.2932(1)
O(1)	0.3032(4)	0.5014(3)	0.4458(3)
O(2)	0.4456(5)	0.7022(4)	0.5343(4)
C(1)	0.3827(6)	0.5879(5)	0.5429(5)
C(2)	0.3922(6)	0.5394(5)	0.6702(5)
C(3)	0.2607(8)	0.4210(6)	0.6568(5)
C(4)	0.2646(8)	0.2941(6)	0.6543(5)
C(5)	0.1330(7)	0.1968(5)	0.5846(5)
C(6)	0.1185(7)	0.4658(7)	0.6608(5)
C(7)	0.4120(7)	0.2607(7)	0.7007(6)
C(8)	0.1507(6)	0.0503(5)	0.2858(5)
C(9)	0.0540(6)	-0.0604(5)	0.2058(5)
C(10)	0.0861(7)	-0.1830(5)	0.2073(5)
C(11)	0.2129(7)	-0.1974(5)	0.2863(5)
C(12)	0.3102(6)	-0.0881(6)	0.3651(6)
C(13)	0.2791(6)	0.0364(5)	0.3639(5)
C(14)	0.1848(6)	0.2931(5)	0.1719(4)
C(15)	0.1761(7)	0.4228(5)	0.1536(5)
C(16)	0.2286(8)	0.4880(6)	0.0652(5)
C(17)	0.2946(7)	0.4248(6)	-0.0058(5)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c
C(18)	0.3051(7)	0.2981(7)	0.0093(5)
C(19)	0.2517(7)	0.2320(6)	0.0984(5)
C(20)	-0.0817(6)	0.1822(5)	0.2263(5)
C(21)	-0.1480(7)	0.1752(6)	0.0998(5)
C(22)	-0.2971(7)	0.1483(7)	0.0504(6)
C(23)	-0.3827(7)	0.1268(6)	0.1296(6)
C(24)	-0.0325(7)	0.1328(6)	0.2545(6)
C(25)	-0.1710(6)	0.1595(6)	0.3032(5)

TABELLE 3

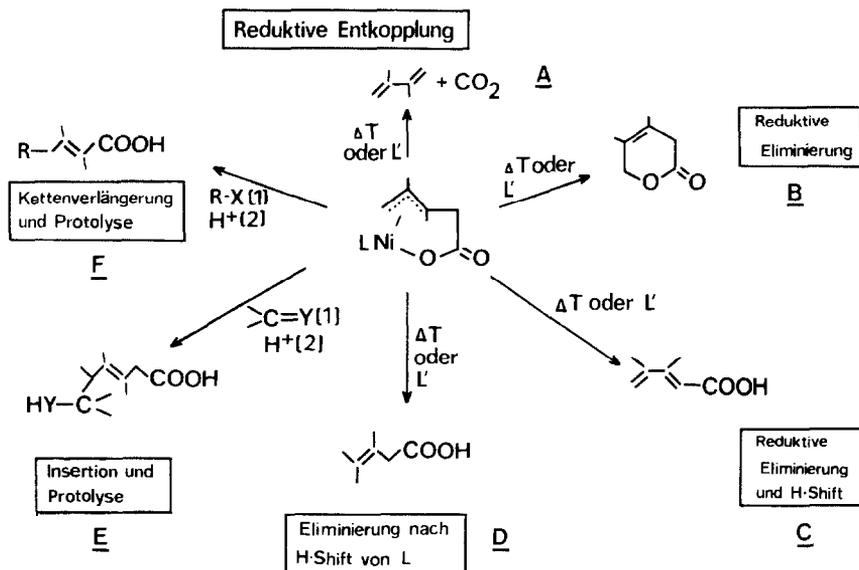
VERGLEICH AUSGEWÄHLTER ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) MIT E.S.D.'S DER VERBINDUNGEN I, II UND III

	Verbindung I	Verbindung II	Verbindung III
Ni(1)–O(1)	1.966(6)	1.889(2)	1.898(3)
Ni(1)–O(3)	1.978(10)	2.025(3)	2.012(5)
Ni(1)–C(4)	1.940(9)	1.968(3)	1.970(6)
Ni(1)–C(5)	2.018(12)	1.994(3)	2.010(6)
Ni(1)–N(1)	2.064(7)	–	–
Ni(1)–N(2)	2.314(7)	–	–
Ni(1)–P(1)	–	2.205(1)	2.194(2)
C(1)–O(1)	1.28(1)	1.300(4)	1.304(6)
C(1)–O(2)	1.24(1)	1.213(4)	1.224(6)
C(1)–C(2)	1.51(1)	1.539(5)	1.523(7)
C(2)–C(3)	1.51(1)	1.495(4)	1.527(9)
C(3)–C(4)	1.41(1)	1.401(4)	1.323(9)
C(3)–C(6)	1.53(1)	1.514(5)	1.581(10)
C(4)–C(5)	1.44(1)	1.412(5)	1.436(9)
C(4)–C(7)	1.51(1)	1.519(5)	1.528(10)
O(1)–Ni(1)–C(3)	85.7(4)	83.7(1)	85.3(2)
O(1)–Ni(1)–C(4)	109.1(3)	114.3(1)	116.8(2)
C(1)–Ni(1)–C(5)	151.6(4)	155.7(1)	156.6(2)
Ni(1)–O(1)–C(1)	115.1(6)	117.9(2)	116.2(3)
O(1)–C(1)–O(2)	116.9(9)	125.1(3)	122.9(5)
O(1)–C(1)–C(2)	123.0(9)	114.8(3)	116.2(4)
O(2)–C(1)–C(2)	120.0(9)	120.1(3)	120.9(5)
C(1)–C(2)–C(3)	112.9(8)	110.2(3)	108.7(4)
C(2)–C(3)–C(4)	119.9(9)	122.4(3)	125.1(6)
C(2)–C(3)–C(6)	114.4(8)	115.1(3)	112.8(5)
C(4)–C(3)–C(6)	121.9(9)	122.2(3)	121.8(6)
C(3)–C(4)–C(5)	113.8(9)	117.1(3)	116.5(6)
C(3)–C(4)–C(7)	125.6(10)	121.8(3)	119.2(6)

sen des TMED aus der Koordinationssphäre wird die η^3 -Allylgruppe zurückgebildet, wobei die Ausbildung zweier isomerer Ketten möglich ist (Sch. 3).

Abreaktionen

Schema 2 informiert über mögliche Hauptreaktionswege von Ablösereaktionen der Komplexe I–IV und ähnlich aufgebauter Verbindungen. Unter dem Einfluss von



SCHEMA 2. Mögliche Abreaktionen von I–IV bei thermischer Behandlung bzw. bei Umsatz mit π -Acceptorliganden.

π -Acceptorliganden oder bei thermischer Beanspruchung sind dabei Eliminierungsreaktionen nach A–D möglich. Wie Tabelle 5 zeigt, sind thermische Stabilität und Reaktionsweg der thermischen Eliminierung deutlich ligandabhängig. Während für die phosphanstabilisierten Verbindungen II und III bzw. für den bipy-stabilisierten Komplex IV die reduktive Entkopplung nach A als Hauptweg der thermischen Reaktion registriert werden kann, wird I bevorzugt nach D unter H-Shift von TMED zur C_5O -Kette, zersetzt, so dass sich 3,4-Dimethyl-pent(3)-ensäure bildet. Hier kommt der starke Donorcharakter von TMED zum Ausdruck, der die Reduktion zu Ni^0 erschwert und dadurch einen anderen Reaktionsweg begünstigt.

TABELLE 4

VERGLEICH DER IDENTISCHEN STRUKTUREINHEIT Ni(1), O(1), C(1), O(2), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7) (Abweichungen in Å)

Vergleich	Verbindung I mit II	Verbindung I mit III	Verbindung II mit III
Ni(1)–Ni(1)	0.000	0.000	0.000
O(1)–O(1)	0.077	0.069	0.008
C(1)–C(1)	0.014	0.039	0.031
O(2)–O(2)	0.145	0.056	0.161
C(2)–C(2)	0.135	0.129	0.252
C(3)–C(3)	0.342	0.792	1.129
C(4)–C(4)	0.568	1.136	0.585
C(5)–C(5)	0.516	0.341	0.188
C(6)–C(6)	0.943	3.763	4.196
C(7)–C(7)	0.892	4.041	3.399

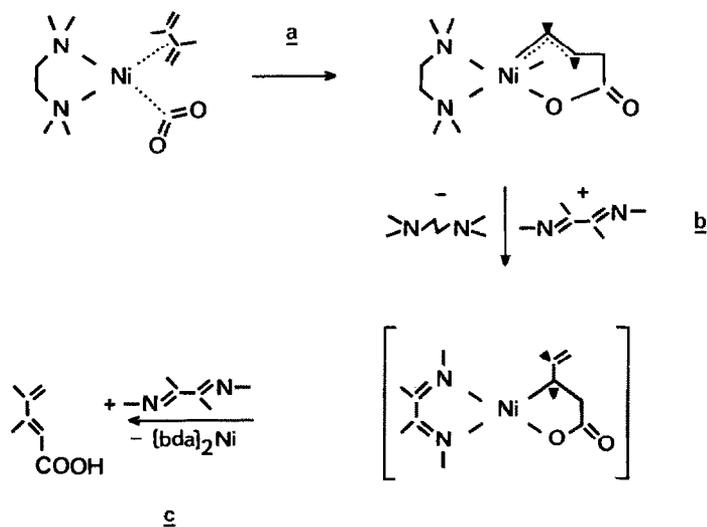
TABELLE 5

ERGEBNISSE THERMISCHER REAKTIONEN UND DER REAKTION MIT BENZIL-BIS(*N*-PHENYLMIN) (vergl. Schema 2)

Verbindung	I	II	III	IV
DTA	108°C exotherm	167°C exotherm	124°C exotherm	130°C exotherm
Produkte der thermischen Reaktion	45% A 55% D	86% A 8% D	74% A -	70% A -
Gesamtumsatz	80%	85%	70%	75%
Reaktion mit Benzil-bis(<i>N</i> - phenylimin)	40% A 60% C	80% A 10% C	n.n. n.n.	30% A 5% C
Gesamtumsatz	100%	60%	n.n.	50%

Benzil-bis(*N*-phenylimin) als zusätzlicher π -Acceptorligand reduziert die Aktivierungsenergie der Ablösereaktion drastisch. Selbst bei -30°C kann z. B. eine Umsetzung mit I beobachtet werden. Sie führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu Bis-(benzil-bis(*N*-phenylimin))-nickel(0) als metallhaltigem Produkt der reduktiven Eliminierung. Von den 4 Eliminierungswegen A–D wird A nur im untergeordneten Ausmass beobachtet, während die reduktive Eliminierung unter H-Shift gemäss C zum Hauptweg wird (Tabelle 5).

Das Produktverhältnis Dimethylbutadien + CO_2 /Dienearbonsäure (A/C) wird empfindlich von der Reaktionstemperatur, dem Lösungsmittel und der Art des eingesetzten 1,4-Diazadiens beeinflusst. Höhere Temperaturen begünstigen den Eliminierungsweg A. Die experimentellen Ergebnisse legen folgenden Mechanismus



SCHEMA 3. Möglicher Weg der reduktiven Eliminierung unter H-Shift unter dem Einfluss von 1,4-Diazadienen.

dieser Reaktion nahe (Schema 3): Zunächst erfolgt der Austausch des TMED-Liganden gegen das 1,4-Diazadien. Wie leicht TMED ausgetauscht werden kann, belegen die glatt verlaufenden Reaktionen von I zu II–IV. Im Zwischenkomplex mit komplex fixierten Diazadien wird ein stabiler Chelatfünfring (N–N)Ni ausgebildet, in dem der Chelatligand im Unterschied zu I symmetrisch koordiniert sein dürfte. Das favorisiert einen Übergang in eine η^1 -Allyl–Ni-Bindung unter Formation eines metallacyclischen Fünfrings. Dieser Komplex ist allerdings wenig stabil und liefert unter reduktiver Eliminierung der Diencarbonsäure als Hauptprodukt. Mit dieser Reaktion sind nunmehr zwei essentielle Teilschritte eines möglichen katalytischen Reaktionscyclus stöchiometrisch nachvollziehbar (Sch. 3). Die Aufbaureaktion gemäss a, die durch N–N-Chelatliganden ausreichend hohen n -Donorvermögens ermöglicht wird und die reduktive Eliminierung nach c, die durch N–N-Chelatliganden ausreichend hohen π -Acceptorvermögens begünstigt wird. Die Frage, ob dieser Cyclus katalytisch gestaltet werden kann, hängt davon ab, ob ein Ligandensystem kritischen n -Donor/ π -Acceptorvermögens gefunden werden kann, der beide Reaktionen a und c gleichermaßen durchzuführen gestattet. Die Reaktion ähnlicher metallacyclischer Systeme mit Maleinsäureanhydrid (MSA), in der z. T. 2,4-Diencarbonsäuren gebildet werden, wurden bereits beschrieben [18,19]. Ein grundsätzlicher Unterschied scheint darin zu bestehen, dass MSA im einleitenden Schritt nicht den stabilisierenden Chelatliganden verdrängt, wie von uns am Beispiel der stöchiometrisch verlaufenden Reaktion von I mit MSA gezeigt wurde [12].

Statt Benzil-bis(*N*-phenylimin) bzw. andere Diazadiene ist auch Bis-(diphenylphosphino)-ethan geeignet, die reduktive Eliminierung unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) auszulösen. Mit I entsteht dabei der Nickel(0)-Komplex $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Ni}$, allerdings ist die reduktive Entkopplung gemäss A (Sch. 2) der Hauptreaktionsweg.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser in sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese von III

5 mMol der Verbindung I [8] werden in 50 ml THF gelöst, nach tropfenweiser Zugabe von 5.1 mMol Ph_3P wird die Lösung noch eine Stunde gerührt, anschliessend wird das Lösungsmittel bis auf 5 ml i.V. entfernt, wobei bereits orangefarbene Kristalle auszufallen beginnen. Zugabe von Ether und Stehen in der Kälte vervollständigt die Kristallisation. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i.V. getrocknet.

Ausbeute 84% orangefarbene Kristalle, schwer lösl. in Benzol, Ether, Pentan, diamagnetisch.

Gef.: C, 68,2; H, 5,17; Ni, 13,02; P, 7,00; $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NiO}_2\text{P}$ (447,3) ber.: C, 72,45; H, 5,64; Ni, 13,13; P, 6,93%. IR (Nujol) 1650 cm^{-1} .

Synthese von II

Analog zu III. Ausbeute 90%, orangefarbene Kristalle, im festen Zustand relative lange Zeit luftstabil, schwer lösl. in Benzol, Ether, Pentan, THF, diamagnetisch.

Gef.: Ni, 12,12; P, 6,72; $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NiO}_2\text{P}$ (465,27) ber.: Ni, 12,62; P, 6,66%. IR (Nujol) 1648 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalysen

Zur Züchtung geeigneter Kristalle wurde eine konzentrierte THF-Lösung von I mit R₃P (1/1) versetzt und bei Raumtemperatur vorsichtig mit Ether überschichtet; nach mehrtägigem Stehen lassen sich geeignete Kristalle von II und III erhalten. Aus Schwenk- und Weissenbergaufnahmen konnte jeweils die Raumgruppe $P\bar{1}$ ermittelt werden. Die Ermittlung der Intensitäten erfolgte mit einem Syntex P2₁-Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, λ 0.71069 Å, $\omega/2\theta$ -scan-Technik), die Kristalle wurden bis 2θ 55° vermessen. Für die Strukturanalyse wurden alle symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$ verwendet (Tab. 1). Die Intensitäten wurden durch eine Profilanalyse nach [22] berechnet und mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert; eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Zahl der Formeleinheiten wurde mit der Inkrementmethode jeweils zu $Z = 2$ ermittelt [23]; Eine Patterson-Synthese liefert die Koordination der Ni- und P-atome. Die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden durch Fouriersynthese lokalisiert, eine Differenzsynthese ermöglichte die Bestimmung der Lageparameter aller Wasserstoffatome. Eine anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome und isotrope Verfeinerung aller Wasserstoffatome ergab R -Werte von 0.03 (für II) und 0.04 (für III). Verfeinert wurde die Funktion $\Sigma w(F)^2$ mit $w = \{\sigma^2|F_0| + x|F_0|^2\}^{-1}$, wobei für x der Wert 0.004 gesetzt wurde. Die Struktur wurde mit SHELX-Programmsystem gelöst [24]. Eine Liste der Strukturfaktoren, der Koordinaten der H-Atome, Bindungslängen und -winkel mit den H-Atomen, sowie der anisotropen Temperaturfaktoren kann von den Autoren angefordert werden.

Thermische Reaktionen

Bei den durch DTA- und TG-Messungen ermittelten Zersetzungstemperaturen wurden die Substanzen i.V. in einer abgeschmolzenen Apparatur erhitzt. Flüchtige Produkte wurden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufgefangen. Die verwendete Apparatur gestattete die fraktionierte Kondensation in verschiedenen Röhrrchen. Die Produkte wurden anschliessend gaschromatographisch und mittels Massenspektroskopie identifiziert (Tab. 5). Substanzeinwaagen 500–800 mg.

Reaktionen mit Benzil-bis-*N*-phenylimin

Zu 4 mMol I in 20 ml THF werden 8 mMol Benzil-bis-*N*-phenylimin gegeben. Nach 24 h wird die kirschrote Lösung eingeeengt, im Destillat wird Dimethylbutadien mittels GLC bestimmt. Die Nickel(0)-verbindung Bis(benzil-bis-*N*-phenylimin)-nickel(0) wird nach Zugabe von Ether abfiltriert und durch Elementaranalyse charakterisiert (Gef.: N, 7.00; Ni, 7.42; C₅₂H₄₀N₄Ni ber.: N, 7.20; Ni, 7.54%). Das etherische Filtrat wird mit wässriger NaHCO₃-Lösung extrahiert, diese Lösung wird dann angesäuert und mit Ether ausgeschüttelt. Nach Waschen der etherischen Phase mit Wasser wird i.V. der Ether abgezogen. Farblose Nadeln, C₇H₁₀O₂; MS 126 (M^+) (80%), 125 (85), 125 (85), 111 (100), 79 (65); IR (Nujol) 1699 ($\nu(\text{CO})$), 1655, 1626 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, δ -Werte) 11.86 (s, 1H), 5.63 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 1.95 (m, 6H) (vergl. [21]).

Literatur

- 1 D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 23 (1981) 416.
- 2 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser und R. Kirmse, V. Mikrosymposium über Element- und Organometallic, Bad Frankenhausen, 1981, Abstracts, S. 14.

- 3 E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 483 (1981) 63.
- 4 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228.
- 5 D. Walther, V. Herzog und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 308.
- 6 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist und L. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 289.
- 7 J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81.
- 8 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und J. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 8.
- 9 E. Dinjus, D. Walther, H. Schutz und W. Schade, *Z. Chem.*, 23 (1983) 303.
- 10 D. Walther, E. Dinjus and J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237.
- 11 E. Dinjus und D. Walther, *Z. Chem.*, 23 (1983) 408.
- 12 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 24 (1984) 298.
- 13 G. Burckhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 24 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76.
- 14 H. Hoberg, D. Schäfer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21.
- 15 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383.
- 16 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28.
- 17 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C51.
- 18 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 19 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313.
- 20 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1983) 203.
- 21 R. Bonjouklian and R.A. Ruden, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 4095.
- 22 M.S. Lehmann and F.K. Larsen, *Acta Cryst. B*, 33 (1974) 2418.
- 23 A. Immirzi und B. Perini, *Acta Cryst. A*, 33 (1977) 216.
- 24 G.M. Sheldrick, SHELX-Ray-Report, Univ. Chemical Lab. Lensfield Road, Cambridge, 1976.