

METALLORGANISCHE REAKTIONEN KONJUGIERTER AZOMETHINE

III *. SYNTHESE UND STRUKTUR VON MONOAZADIENKOMPLEXEN DES NICKELS **

CHRISTIANE MÜLLER, LUTZ STAMP und HEINDIRK tom DIECK*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Dezember 1985)

Summary

At -20°C the ethylene in $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ is already substituted by 1-monoaza-1,3-dienes (MAD) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$) to yield, via polymer-type intermediates, complexes of the type $(\text{MAD})\text{-Ni}(\text{PR}'_3)_2$ (III, VIII). Under equally mild conditions, the phosphine may also be substituted, finally giving the complexes $[(\text{MAD})\text{Ni}(\text{PR}'_3)]_2$ (IV, VI). An X-ray structure investigation was performed with one complex of each type (VIII: $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, IV: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), since the ^1H NMR data are difficult to interpret in terms of structural parameters. Mononuclear VIII crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with a 1235.1(3), b 1260.6(4), c 1543.0(5) pm and α 85.34(3), β 71.34(2) and γ 65.97(2) $^{\circ}$. The MAD ligand is $\eta^2(\text{C}=\text{C})$ -coordinated to the metal and shows a slightly disturbed *s-trans* conformation. The dinuclear complex IV crystallizes in the space group $I2/a$ with a 2074.2(20), b 1409.1(17), c 2014.3(20) pm and β 111.45(5) $^{\circ}$. Here, the MAD ligand is again η^2 -coordinated to one Ni atom and n_{N} -coordinated to the other. Back-donation seems to be stronger in this case, and the ligand conformation is very rigid. The NMR parameters of four different MAD coordination modes are compared.

Zusammenfassung

Schon bei -20°C wird das Ethylen aus $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ durch 1-Monoaza-1,3-diene (MAD) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$) verdrängt und es entstehen über polymerartige Zwischenstufen Komplexe des Typs $(\text{MAD})\text{Ni}(\text{PR}'_3)_2$ (III, VIII). Unter ähnlich milden Bedingungen kann aber auch

* Teilweise vorgestellt auf der XII. ICOMC, Wien, Sept. 1985; II. Mitteilung s. Ref. 12.

** Herrn Professor Dr. Erwin Weiss zum 60. Geburtstag gewidmet.

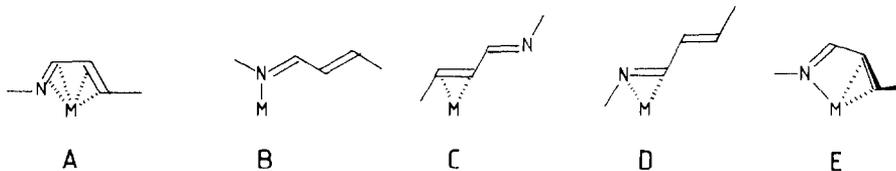
bereits Triphenylphosphin substituiert werden, was schliesslich zu Komplexen $[(\text{MAD})\text{Ni}(\text{PR}'_3)_2]$ (IV, VI) führt. Mit je einem Komplex der beiden Typen (VIII: $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, IV: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt, da die $^1\text{H-NMR}$ -Daten im Hinblick auf Strukturaussagen kaum zu interpretieren sind. Das einkernige VIII kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 1235.1(3), b 1260.6(4), c 1543.0(5) pm und α 85.34(3), β 71.34(2) und γ 65.97(2)°. Der MAD-Ligand ist η^2 -(C=C)-koordiniert und zeigt eine leicht gestörte *s-trans*-Konformation. Der zweikernige Komplex IV kristallisiert in der Raumgruppe $I2/a$ mit a 20.74.2(20), b 1409.1(17), c 2014.3(20) pm und β 111.45(5)°. Hier ist der MAD-Ligand ebenfalls η^2 -koordiniert, zugleich aber über das freie Elektronenpaar am Stickstoff an des zweite Ni-Atom gebunden. Die Rückbindung scheint in diesem Komplextyp stärker zu sein, und die Ligandenkonformation ist rigide. Es werden die NMR-Parameter für vier Koordinationsformen der MAD-Liganden verglichen.

Einführung

Bereits vor über 20 Jahren haben Stark, Lancaster, Murdoch und E. Weiss bei der Reaktion von Zimtaldehyd mit Dieisenenneacarbonyl das Tricarbonyl-zimtaldehydeisen(0) dargestellt und eine η^4 -Koordinationsform für das Heterodien vorgeschlagen [1]. Später synthetisierten Weiss et al. einen ähnlichen Komplex mit Benzylidenacetoneisen, für den – ähnlich wie für den Aldehydkomplex – die η^4 -Koordinationsform röntgenographisch bestätigt wurde [2]. Inzwischen waren, gleichfalls am Eisen, von Otsuka et al. Komplexe von Monoazadienen (MAD = Zimtaldehydanil, Crotonaldehyd-*n*-butylimin) dargestellt worden [3]. Für den Zimtaldehydaniltricarbonyleisen-Komplex wurde gleichfalls die η^4 -Koordinationsform durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen [4]. Als Vorstufe der Bildung des η^4 -Komplexes kann der Ligand einzähnig über die C=C-Doppelbindung, über die C=N-Bindung oder über das freie Elektronenpaar am Stickstoff in einem $\text{LFe}(\text{CO})_4$ -Komplex gebunden sein. Für das Zimtaldehydmethylimin konnten Rybinskaya et al. die Struktur eines axial *N*-koordinierten Liganden im Tetracarbonyl-Komplex beweisen [5].

Prinzipiell sind für 1-Monoheterodiene ausser den bereits gesicherten Formen **A** und **B** weitere Koordinationsmöglichkeiten in einkernigen Komplexen denkbar (Schema 1). Darüberhinaus sollten MAD-Liganden Brückenfunktionen einnehmen können, wie dies unter CH-Aktivierung für einige Ruthenium-Komplexe gefunden wurde [6] oder mit weiteren π -Liganden Verknüpfungen eingehen können, wofür Walther et al. ein interessantes Beispiel beschreiben [7].

Da gerade das Metall Nickel besonders erfolgreich für (auch katalytische) Reaktionen von Vierzentren- π -Systemen eingesetzt wurde [8], interessierte uns die



SCHEMA 1

Frage nach den Koordinationsformen von MAD an diesem Metall; dies unter anderem auch deshalb, weil 1,4-Diaza-1,3-diene (DAD) sich an Eisen(0) und Nickel(0) als hervorragende Steuerliganden für katalytische Reaktionen erwiesen hatten [9,10]. MAD in ihrer Stellung zwischen den DAD und den am Nickel variantenreich umgesetzten 1,3-Dienen [8] könnten sowohl Steuerligandfunktion besitzen wie auch selbst Substrat katalytischer Reaktionen werden.

Synthese von Monoazadien-Nickel-Komplexen

Schon vor einiger Zeit hatte Walther die Synthese von Bis(triphenylphosphin)-zimtaldehydanil-nickel(0) (III) aus Ethylenbis(triphenylphosphin)nickel (I) und Zimtaldehydanil (II) beschrieben, ohne allerdings die Struktur eindeutig festlegen zu können [11]. Wir hatten die Reaktion nachgearbeitet und die Verbindung III röntgenographisch untersucht [12]. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt zwar eindeutig eine η^2 -Koordination, doch blieben wegen der schlechten Streueigenschaften des Kristalls und dem ungünstigen Substitutionsmuster (gleiche C_6H_5 -Substituenten in 1,4-Stellung des Vierzentren- π -Systems) letzte Zweifel an der Beschreibung der Struktur (Fig. 1).

Zudem führt die Reaktion von I mit Zimtaldehydanil (II) keineswegs in glatter Reaktion zu III. Vielmehr bildet sich aus den Ausgangsverbindungen in Toluol oder Tetrahydrofuran schon bei $-20^\circ C$ unter Gasentwicklung eine rotbraune Lösung, die beim Einengen eine polymerartig-zähe, blasige Masse hinterlässt. Aus dieser wird durch Extraktion mit n-Hexan bei Raumtemperatur zunächst eine rote Lösung erhalten, aus der sich im Verlauf von Tagen ohne Temperatur- oder Volumenänderung schöne, rote Kristalle von III abscheiden. Bereits bei ersten Versuchen waren aber auch einige schwarze Kristalle beobachtet worden. Führt man die obige Substitutionsreaktion bei Raumtemperatur durch, scheint sich wieder, wie oben beschrieben, eine Art Polymer zu bilden. Doch erhält man nun beim Digerieren mit Hexan eine sehr dunkelrote Lösung, aus der sich praktisch nurmehr schwarze Kristalle einer Verbindung IV beim Stehenlassen abscheiden. Die Analysen weisen auf den Verlust eines Triphenylphosphinliganden gegenüber III hin. Im

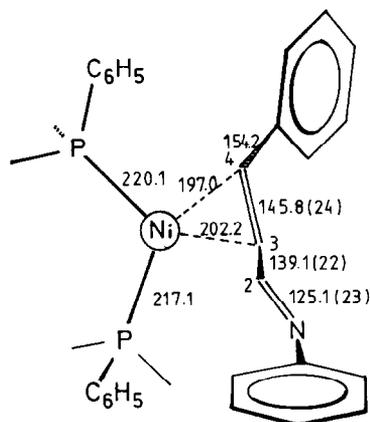
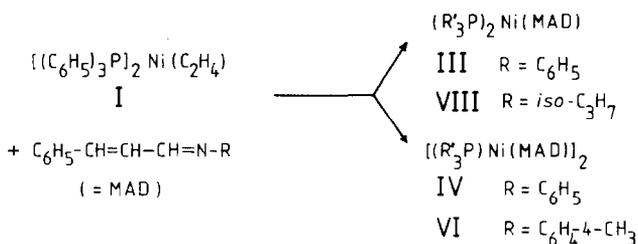


Fig. 1. Beschreibung der Struktur von Verbindung III.



SCHEMA 2

Triphenylphosphin-zimtaldehydanilnickel(0) (IV) könnte eine η^4 -Koordination des MAD realisiert worden sein. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. unten) lassen mangels Vergleichsdaten keinen eindeutigen Schluss auf die Koordinationsform des MAD in III und IV zu. Deshalb wurde von IV eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Um gegebenenfalls die Zweideutigkeit zu vermeiden, die sich schon bei der Struktur von III wegen gleicher Substituenten in 1,4-Stellung des MAD ergeben hatte, wurde die Substitution des Ethylens in I auch mit dem sterisch mit II nahezu identischen Zimtaldehyd-*p*-tolylimin V durchgeführt (Schema 2). Trotz der Reaktionsführung bei niedrigen Temperaturen wurde als Produkt ein Mono(triphenylphosphin)-Nickel-Komplex VI erhalten, der ein mit IV übereinstimmendes NMR-Spektrum aufweist und damit vom gleichen Strukturtyp sein muss. Auf eine Röntgenstrukturanalyse konnte daher verzichtet werden.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN UND MESSPARAMETER FÜR KOMPLEXE IV UND VIII

	IV	VIII
Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{NNiP}_2$
Molmasse	1056.55	756.54
Messtemperatur		298 K
Raumgruppe	$I2/a$	$P\bar{1}$
Kristallsystem	monoklin	triklin
<i>a</i> (pm)	2074.2(20)	1235.1(3)
<i>b</i> (pm)	1409.1(17)	1260.6(4)
<i>c</i> (pm)	2014.3(20)	1543.0(5)
α (°)	–	85.34(3)
β (°)	111.45(5)	71.34(2)
γ (°)	–	65.97(2)
Zellvolumen (pm ³)	$5479.5(10) \times 10^6$	$2075.6(12) \times 10^6$
<i>Z</i>	4	2
D_{ber} (g cm ⁻³)	1.281	1.368
λ (pm)		Mo- K_{α} 70.92610
max. Beugungswinkel 2θ (°)	50°	50°
Messmethode	$\theta/2\theta$ -Scan	$\theta/2\theta$ -Scan
Zahl der Reflexe	4722	8174
verwendete Reflexe	2628 [$F \geq 4\sigma(F)$]	5151 [$F \geq 5\sigma(F)$]
μ (cm ⁻¹)	7.879	5.31
<i>R</i>	0.067	0.047
R_w	0.050	0.037
Wichtungsschema		$w_i = 1.9202/\sigma^2(F)$

Da mit dem MAD V der Strukturtyp von III nicht realisiert werden konnte, untersuchten wir auch noch ein *N*-Alkyl-Monoazadien VII, welches mit I ein rotes Produkt VIII ergab. Allerdings erwies es sich als äusserst empfindlich, was eine Zuordnung zu einem der Strukturtypen über Elementaranalysen unmöglich machte. Da VIII aber gut kristallisiert und die Einkristallpräparation unter Inertgas zu Röntgenzwecken unproblematisch ist, wurde ebenfalls eine Strukturuntersuchung durchgeführt.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN (mit Standardabweichungen) VON IV

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	-0.1896(1)	0.2597(1)	0.5958(1)	0.052(1)
Ni'	-0.3104(1)	0.2597(1)	0.4042(1)	0.052(1)
P	-0.0909(1)	0.3230(1)	0.6591(1)	0.053(2)
P'	-0.4041(1)	0.3230(1)	0.3409(1)	0.053(2)
N	-0.1711(2)	0.1651(3)	0.5317(3)	0.054(5)
N'	-0.3289(2)	0.1651(3)	0.4683(3)	0.054(5)
C(2)	-0.1932(3)	0.1874(4)	0.4637(3)	0.049(7)
C(3)	-0.2074(3)	0.2835(4)	0.4402(3)	0.051(7)
C(3')	-0.2926(3)	0.2835(4)	0.5598(3)	0.051(7)
C(4)	-0.2391(3)	0.3099(4)	0.3672(3)	0.055(7)
C(4')	-0.2608(3)	0.3099(4)	0.6328(3)	0.055(7)
C(11)	-0.0808(3)	0.4416(4)	0.6249(3)	0.057(7)
C(12)	-0.0179(3)	0.4711(5)	0.6207(4)	0.107(11)
C(13)	-0.0126(4)	0.5608(6)	0.5950(5)	0.135(14)
C(14)	-0.0697(5)	0.6207(5)	0.5730(4)	0.111(12)
C(15)	-0.1309(4)	0.5921(5)	0.5774(4)	0.091(10)
C(16)	-0.1376(3)	0.5011(4)	0.6021(3)	0.073(8)
C(21)	-0.0132(2)	0.2602(4)	0.6588(3)	0.053(6)
C(22)	-0.0075(3)	0.2432(4)	0.5935(3)	0.065(7)
C(23)	0.0526(4)	0.2016(4)	0.5898(4)	0.081(9)
C(24)	0.1066(3)	0.1759(5)	0.6527(4)	0.083(9)
C(25)	0.1005(3)	0.1914(5)	0.7172(4)	0.075(9)
C(26)	0.0410(3)	0.2336(4)	0.7214(3)	0.069(7)
C(31)	-0.0737(3)	0.3447(4)	0.7536(3)	0.057(7)
C(32)	-0.0470(3)	0.4299(5)	0.7869(4)	0.070(8)
C(33)	-0.0375(4)	0.4407(5)	0.8605(5)	0.089(11)
C(34)	-0.0545(4)	0.3717(7)	0.8969(4)	0.095(11)
C(35)	-0.0811(3)	0.2854(5)	0.8637(4)	0.084(10)
C(36)	-0.0912(3)	0.2736(5)	0.7917(3)	0.073(8)
C(41)	-0.2308(3)	0.4060(4)	0.3419(3)	0.059(7)
C(42)	-0.1941(3)	0.4785(5)	0.3885(3)	0.076(8)
C(43)	-0.1865(4)	0.5679(5)	0.3612(4)	0.086(9)
C(44)	-0.2135(4)	0.5840(5)	0.2875(4)	0.092(10)
C(45)	-0.2493(4)	0.5138(5)	0.2430(4)	0.083(9)
C(46)	-0.2561(3)	0.4251(4)	0.2688(3)	0.067(8)
C(51)	-0.1597(3)	0.0664(4)	0.5523(3)	0.055(7)
C(52)	-0.1617(3)	-0.0068(4)	0.5060(3)	0.072(8)
C(53)	-0.1537(3)	-0.1011(5)	0.5298(4)	0.083(9)
C(54)	-0.1399(4)	-0.1217(4)	0.6007(5)	0.089(10)
C(55)	-0.1360(3)	-0.0478(5)	0.6481(4)	0.091(10)
C(56)	-0.1463(3)	0.0468(4)	0.6240(3)	0.072(8)

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN (mit Standardabweichungen) VON VIII

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.4197(1)	0.3002(1)	0.7175(1)	0.050(1)
P(1)	0.2779(1)	0.2881(1)	0.6667(1)	0.050(1)
P(2)	0.4565(1)	0.1837(1)	0.8280(1)	0.054(1)
N	0.7672(3)	0.2421(3)	0.6545(2)	0.070(4)
C(4)	0.4531(3)	0.4316(3)	0.6488(2)	0.059(4)
C(3)	0.5485(3)	0.3683(3)	0.6874(2)	0.059(4)
C(2)	0.6676(3)	0.2802(3)	0.6335(3)	0.064(4)
C(11)	0.3457(3)	0.5390(3)	0.6907(2)	0.060(4)
C(12)	0.2671(3)	0.6077(3)	0.6411(3)	0.071(5)
C(13)	0.1613(4)	0.7065(3)	0.6807(3)	0.085(5)
C(14)	0.1314(4)	0.7412(4)	0.7712(4)	0.091(6)
C(15)	0.2086(4)	0.6760(4)	0.8226(3)	0.083(5)
C(16)	0.3136(3)	0.5758(3)	0.7829(3)	0.074(5)
C(17)	0.8784(4)	0.1505(4)	0.5929(3)	0.083(6)
C(18)	0.9374(5)	0.0541(4)	0.6515(4)	0.103(7)
C(19)	0.9712(4)	0.1988(4)	0.5351(3)	0.100(6)
C(21)	0.1136(3)	0.3628(3)	0.7356(2)	0.054(4)
C(22)	0.0208(3)	0.3274(3)	0.7340(3)	0.072(5)
C(23)	-0.1021(4)	0.3867(4)	0.7859(3)	0.091(6)
C(24)	-0.1361(4)	0.4826(4)	0.8413(3)	0.088(6)
C(25)	-0.458(4)	0.5200(4)	0.8432(3)	0.083(5)
C(26)	0.0786(3)	0.4607(3)	0.7906(2)	0.065(4)
C(31)	0.2797(3)	0.3484(3)	0.5530(2)	0.056(4)
C(32)	0.1723(3)	0.4234(3)	0.5333(3)	0.079(5)
C(33)	0.1823(4)	0.4656(4)	0.4456(3)	0.106(6)
C(34)	0.2957(5)	0.4339(4)	0.3786(3)	0.108(6)
C(35)	0.4036(4)	0.3593(3)	0.3967(3)	0.083(5)
C(36)	0.3941(3)	0.3180(3)	0.4848(2)	0.062(4)
C(41)	0.2875(3)	0.1417(3)	0.6464(2)	0.054(4)
C(42)	0.3280(4)	0.0888(3)	0.5611(3)	0.080(5)
C(43)	0.3351(4)	-0.0229(4)	0.5493(3)	0.098(6)
C(44)	0.2999(4)	-0.0816(3)	0.6239(3)	0.083(5)
C(45)	0.2600(4)	-0.0314(3)	0.7098(3)	0.099(6)
C(46)	0.2529(4)	0.0794(3)	0.7212(3)	0.092(5)
C(51)	0.3229(3)	0.1506(3)	0.8986(2)	0.057(4)
C(52)	0.2068(3)	0.2427(3)	0.9268(2)	0.065(4)
C(53)	0.0998(4)	0.2241(4)	0.9729(2)	0.079(5)
C(54)	0.1091(4)	0.1113(4)	0.9912(3)	0.095(6)
C(55)	0.2245(4)	0.0196(4)	0.9647(3)	0.087(5)
C(56)	0.3324(4)	0.0375(3)	0.9186(2)	0.071(4)
C(61)	0.4987(3)	0.2344(3)	0.9165(2)	0.057(4)
C(62)	0.4308(8)	0.2463(3)	1.0084(2)	0.068(4)
C(63)	0.4636(4)	0.2859(3)	1.0739(3)	0.084(5)
C(64)	0.5645(4)	0.3153(4)	1.0464(3)	0.104(6)
C(65)	0.6357(4)	0.3023(4)	0.9543(3)	0.111(6)
C(66)	0.6030(4)	0.2618(3)	0.8896(3)	0.082(5)
C(71)	0.5834(3)	0.0390(3)	0.7908(2)	0.055(4)
C(72)	0.5951(4)	-0.0165(3)	0.7126(3)	0.077(5)
C(73)	0.6872(4)	-0.1275(4)	0.6829(3)	0.096(6)
C(74)	0.7706(4)	-0.1839(3)	0.7301(3)	0.078(5)
C(75)	0.7609(3)	-0.1294(3)	0.8072(3)	0.074(5)
C(76)	0.6684(3)	-0.0195(3)	0.8378(2)	0.065(4)

Einkristallstrukturanalyse von IV und VIII

Einkristalle der Komplexe IV und VIII wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit der $\theta/2\theta$ -Scantechnik vermessen. Die Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst. Mithilfe von MULTAN [13] und Patterson-Synthese wurden die Lagen der Nickelatome bestimmt. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, ebenso der überwiegende Teil der Wasserstoffatome. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. In Tabelle 1 sind wichtige Kristalldaten und Messparameter zusammengefasst.

Alle Rechnungen wurden mit Programmen des SHELX-Systems durchgeführt [14]. Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter (U_{eq}) mit Standardab-

TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN (mit Standardabweichungen) FÜR VERBINDUNGEN IV UND VIII (in pm) (Zur Numerierung siehe Fig. 2 und 3)

	IV	VIII
Ni-P(1)	216.9(2)	219.5(1)
Ni-P(2)	—	219.2(1)
Ni-N	198.9(5)	—
Ni-C(3')	201.7(5)	201.3(4)
Ni-C(4')	201.0(7)	200.5(4)
N-C ^R	144.6(7)	147.2(4)
N-C(2)	131.5(8)	126.4(5)
C(2)-C(3)	142.2(9)	145.5(4)
C(3)-C(4)	143.2(9)	141.3(6)
C(4)-C ^{R'}	148.0(9)	146.2(4)

TABELLE 5

WICHTIGE BINDUNGSWINKEL (mit Standardabweichungen) FÜR VERBINDUNGEN IV UND VII (in °) (Zur Numerierung siehe Fig. 2 und 3. Die Atomindizierung mit (') tritt nur bei einer der beiden Verbindungen auf.)

	IV	VII
P(1)-Ni-P(2)	—	113.1(1)
P-Ni-N	107.0(2)	—
P(1)-Ni-C(3')	142.3(3)	141.3(1)
P(1)-Ni-C(4')	107.5(3)	102.5(1)
P(2)-Ni-C(3)	—	105.0(1)
P(2)-Ni-C(4)	—	144.0(1)
N-Ni-C(3')	108.0(3)	—
N-Ni-C(4')	145.0(3)	—
C(4')-Ni-C(3')	41.4(3)	41.1(2)
C ^{R'} -C(4)-C(3)	121.8(6)	124.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	123.5(6)	121.7(3)
C(3)-C(2)-N	121.4(6)	125.1(4)
C(2)-N-C ^R	119.1(6)	17.6(4)
C(2)-N-Ni	116.5(4)	—
N(1)C(2)/C(3)C(4)	171.2(6)	160.7(4)

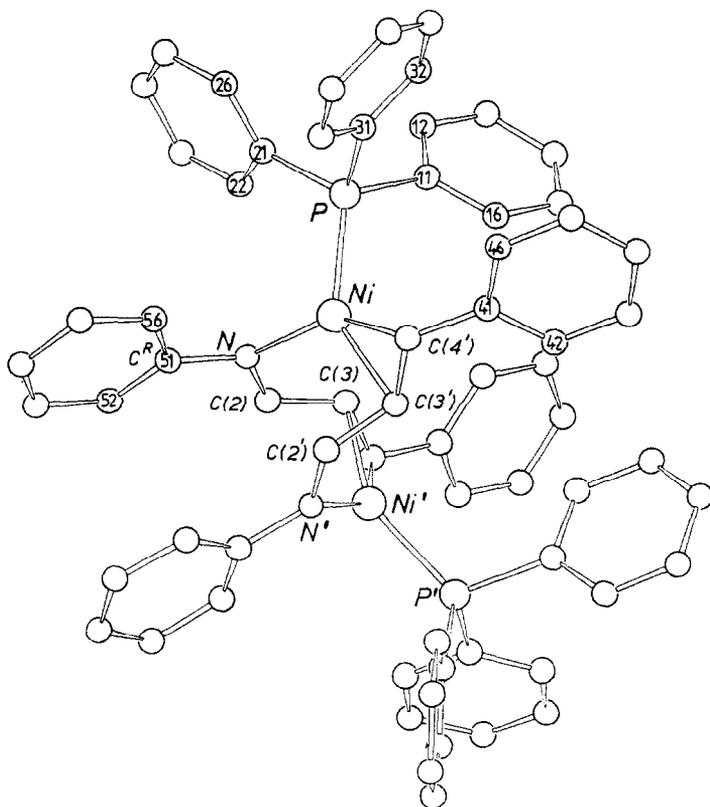


Fig. 2. Molekülstruktur von IV.

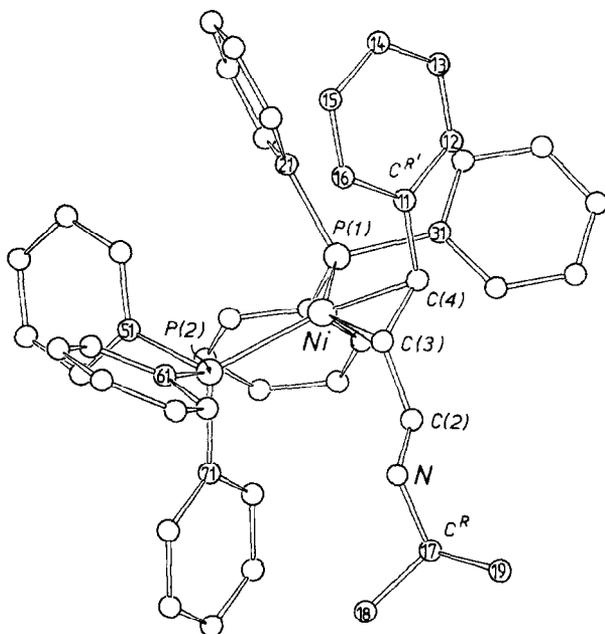


Fig. 3. Molekülstruktur von VIII.

weichungen sind für IV in Tabelle 2, für VIII in Tabelle 3 aufgeführt. Tabelle 4 beinhaltet wichtige Bindungslängen beider Strukturen, Tabelle 5 die wichtigsten Winkelangaben. Die Zeichnung der Molekülstrukturen in Fig. 2 und 3 wurde mit dem Programm SCHAKAL ausgeführt [15].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51790, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturanalyse von IV zeigt eine zweikernige Verbindung, in der der MAD-Ligand eine Brückenfunktion hat. Vergleicht man diese Struktur mit der des Bis(triphenylphosphin)nickel-Komplexes III mit dem gleichen Liganden II [12], ist es zu einer Substitution von Triphenylphosphin durch den in III noch freien Azomethinstickstoff gekommen. Das eingangs beschriebene, merkwürdige Verhalten der Reaktionsmischung legt allerdings nahe, dass es bereits unter kinetischer Kontrolle zur Bildung Koordinationspolymerer kommt, aus denen erst nachträglich unter Reorientierung der MAD-Liganden die Bildung niedermolekularer Komplexe wie III oder IV erfolgt. In beiden Fällen ist das Nickelatom dreifach koordiniert. Während in III wie in der Ausgangsverbindung I die olefinische Doppelbindung etwa parallel zur P/Ni/P-Ebene steht [16], was auch nach Rechnungen als die energetisch günstigste Konformation in d^{10} -Komplexen resultiert [17], wird in IV zwischen der koordinierten Doppelbindung und der P/Ni/N-Ebene ein Winkel von 28.3° gefunden. Auch in dem von Walther et al. beschriebenen Komplex mit einem Liganden, der gleichfalls ein $-N=C-C=C$ -Strukturelement besitzt und damit einen Zweikernkomplex aufbaut, liegt eine beträchtliche Verdrillung dieser Ebenen vor [18].

Der Abstand Ni-H(3) ist mit 2.52 \AA zwar nicht sehr klein, aber es könnte noch zu einer Wechselwirkung kommen, wie sie für H(3)-Atome von Azadienen in quadratisch-planaren d^8 -Komplexen gefunden wird, wenn diese H-Atome in Wechselwirkungsnahe senkrecht zur Koordinationsebene des Metalls kommen [19]. Eine Wechselwirkung zwischen den Nickelatomen ist nicht erkennbar, ebensowenig zwischen einer C=N-Bindung und dem nicht direkt an diesen Stickstoff gebundenen Ni-Atom. Das Hetero- π -System ist in IV trotz der Koordination an beide Ni-Atome, einmal über das freie Elektronenpaar am Stickstoff, sodann über die C=C-Doppelbindung, weitestgehend planar und *E,s-E,E*-konfiguriert (Diederwinkel N(1)C(2)/C(3)C(4) 171.6°). Im einkernigen Komplex III ist die Abweichung von der Ideal-konformation um die zentrale Einfachbindung C(2)-C(3) deutlicher (Diederwinkel N(1)C(2)/C(3)C(4) 152°). Der Komplex VIII entspricht in seiner Struktur weitestgehend dem einkernigen Komplex III. Durch den *N*-Isopropylsubstituenten wird hier allerdings die Koordination über die C=C-Bindung an das Nickelatom eindeutig feststellbar. Die C=C-Bindung bildet hier mit der P/Ni/P-Ebene einen Winkel von 17° , die Konformation an der Einfachbindung C(2)-C(3) ist gleichfalls etwas gestört (Diederwinkel N(1)C(2)/C(3)C(4) 160.7°).

In den hier beschriebenen Strukturen und in III unterscheiden sich die Ni-C-Bindungslängen nicht, wohl aber die Bindungsabstände im NCCC-Gerüst. Während das einkernige VIII eine deutliche Längenalternanz mit C(2)-C(3) > C(3)-C(4) zeigt,

neben einer sehr kurzen C=N-Bindung, sind im zweikernigen IV die Bindungslängen C(2)–C(3) und C(3)–C(4) praktisch gleich. Auch die *N*-koordinierte Azomethin-gruppe zeigt eine deutlich grössere Bindungslänge N(1)–C(2) als in III und VIII. Es ist zunächst allerdings fraglich, ob dies auf π -Rückbindung vom Nickel(0) in das π^* -Niveau zurückgeführt werden kann. Denn auch *N*-koordinierte MAD in Cu^I-Komplexen trigonal-ebener Koordination zeigen CN-Bindungslängen von 129–132 pm [20]. Andererseits muss für ein η^2 -(C=C)-koordiniertes MAD, welches durch ein zweites Metallatom am Stickstoff eine induktive Absenkung aller π - und π^* -Orbitale erfährt, eine verstärkte Rückbindung für den olefinischen Koordinationstyp erwartet werden. Dies stimmt mit der deutlich abnehmenden Bindungsalternanz in IV bestens überein. Die Bindungslängen in III sollten wegen der grossen Standardabweichungen bei dieser Diskussion nicht berücksichtigt werden.

¹H-NMR-Spektren und Diskussion

Die Struktur und die Konformation metallorganischer Verbindungen lassen sich aus ¹H-NMR-Daten häufig gut bestimmen. Im Falle der Zimtaldehydkomplexe war diese Information a priori allerdings nicht hilfreich. Zwar gelingt die Zuordnung der drei relevanten Signale für H(2), H(3) und H(4) in den beiden Komplexen III und IV sowie unter Benutzung spezieller Techniken [21] auch für den Liganden II. Doch zeigt Tabelle 6, auch im Vergleich zu weiteren Komplexen dieses Liganden mit bekannter Struktur, dass eine sichere Aussage aus diesen Daten nicht getroffen werden kann.

Die Hochfeldverschiebung von H(3) und H(4) ist in III im Mittel grösser als für den η^4 -Eisenkomplex. Die chemischen Verschiebungen für IV sind trotz ganz anderer Koordination hingegen dem Eisenkomplex erstaunlicherweise recht ähnlich. Nach Kenntnis der Struktur kann man die besonders starke Hochfeldverschiebung von H(4) der verstärkten Rückbindung bei IV zuschreiben. Die relative Tieffeldverschiebung von H(3) gegenüber III ist dagegen eher auf den Entschirmungseffekt zurückzuführen, wie er senkrecht zur Koordinationsebene elektronenreicher Komplexe besonders für *d*⁸-Systeme mehrfach gefunden wurde [19]. Er deutet lediglich auf einen relativ kurzen Ni–H(3)-Abstand in *N*-gebundenen MAD-Systemen und findet sich noch stärker z.B. in dem in Tab. 6 aufgeführten Rh^I-Komplex.

Ebensowenig hilfreich sind auch die Kopplungskonstanten für eine sichere Konformationsaussage. Während die Werte J_{34} in allen Fällen noch als typische *trans*-Kopplungskonstanten angesehen werden können, variieren die Konstanten J_{23} in zunächst unsystematisch erscheinender Weise. Die relativ grosse *s-trans*-Kopplungskonstante J_{23} von 9 Hz im freien Liganden ist im cisoiden η^4 -Komplex des Eisens auf 3 Hz abgesunken. Die entsprechende Konstante von nur 5.4 Hz in III zeigt dagegen wohl an, dass diese Verbindung nicht nur im Festkörper sondern auch in Lösung einen nennenswerten Diederwinkel N(1)C(2)/C(3)C(4) (s. oben) aufweist. Im rigiden, weil doppelt fixierten MAD des Komplexes IV, das zwar grosso modo eine ähnliche Konformation wie in III hat, ist die Kopplungskonstante ein weiteres Indiz für eine gute, *trans*-planare Konformation und zugleich für eine durch Rückbindung verstärkte Wechselwirkung zwischen den Zentren C(2) und C(3). J_{23} ist hier wie im analogen VI grösser als in irgend einem anderen Komplexstyp. Nicht einmal die chemische Verschiebung des Azomethinwasserstoffs H(2) ist strukturtypisch. Die Unterschiede zwischen einem η^4 -Komplex, dem Typ III mit freier

TABELLE 6

 $^1\text{H-NMR-DATEN VERSCHIEDENER MAD-KOMPLEXE (MAD = C_6H_5CH^4=CH^3CH^2=NR)}$ (Chem. Verschiebungen δ rel. zu intern. TMS in ppm, J in Hz)

Nr.	Verbindung	R	H(2)	H(3)	H(4)	J_{23}	J_{34}	$J_{3,P}$	$J_{4,P}$	Solvens
II	MAD	C_6H_5	8.37	7.13	7.34	8.98	15.76	-	-	$CDCl_3$
III	$[P(C_6H_5)_3]_2Ni(MAD)$	C_6H_5	7.62	4.22	4.50	5.4	11.2	-	-	C_6D_6
IV	$[P(C_6H_5)_3Ni(MAD)]_2$	C_6H_5	7.50	6.71	3.40	10.1	12.1	5.1	3.15	Tol- d_8
VI	$P[(C_6H_5)_3Ni(MAD)]_2$	$C_6H_4-4-CH_3$	7.54	6.66	3.35	10.1	12.1	5.1	2.8	Tol- d_8
	$Fe(CO)_3(MAD)$	C_6H_5	7.25	6.1	3.45	3.0	10.0	-	-	Aceton- d_6
	$Fe(CO)_3(MAD) \cdot HBF_4$	C_6H_5	8.1	7.05	4.5	3.2	11.0	-	-	Aceton- d_6
	$Rh(CO)Cl(MAD)_2$	C_6H_5	8.16	8.73	7.27	9.5	15.7	-	-	$CDCl_3$

C=N-Doppelbindung und IV mit N-Ni-Koordination mit $\Delta\delta < 0.5$ ppm sind offenbar nicht aussagekräftig.

Einen interessanten Unterschied findet man noch für Komplexe des Typs III und IV: Während in III nur die Intraligand-Kopplungen auftreten, dagegen keine Wechselwirkungen mit den beiden P-Kernen sichtbar sind, findet man für IV und VI deutliche Kopplungen des Phosphors mit H(3) und H(4), nicht dagegen mit H(2), wie Entkopplungsexperimente belegen. Da die Spinwechselwirkung nicht über die Ni-N-Bindung erfolgt, man müsste dann eine $J(\text{P-H}(2))$ sehen, muss die besondere Konformation in IV hierfür verantwortlich sein, bzw. deren Rigidität. Dabei könnte es eine Rolle spielen, dass der Phosphor nicht in der Nickel-Olefin-Ebene liegt und damit eine relativ strenge σ/π -Separation, wie sie lokal für III noch gilt, hier aufgehoben ist.

Die leichte Bildung eines Komplexes von Typ IV, ausgehend von einem Bis(triphenylphosphin)-Komplex I ist für Folgereaktionen dieser MAD-Systeme unter Umständen bedeutungsvoll. Monophosphin-Nickel-Systeme sind in der Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen die entscheidenden katalytischen Fragmente [4]. Da auch $\text{L}_2\text{Ni}(\text{Olefin})_2$ -Komplexe z.B. mit Chelatolefinen wie 1,5-Cyclooctadien gut bekannt sind, könnte IV assoziativ mit weiterem Dien reagieren und in einen katalytischen Cyclus münden. Die Bildung von III und IV wird vermutlich über einen (kinetisch kontrollierten) Angriff des MAD-Stickstoffs auf I erfolgen und dann unter intramolekularer Umlagerung zum $\eta^2\text{-(C=C)}$ -Komplex oder unter Phosphin-Verlust intermolekular zur Bildung von Koordinationspolymeren oder zu Dimeren IV führen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden wegen der grossen Luftempfindlichkeit von Edukt I und der Produkte unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Auch die nicht luftempfindlichen Liganden wurden unter Stickstoff umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Bruker WP 80 SY FT und AM 360 aufgenommen. Mikroanalytische Bestimmungen (C, H, N) wurden in der Analytischen Abteilung des Instituts mit einem Gerät der Carlo Erba Science durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Syntex P2₁ Vierkreisdiffraktometer ausgeführt. Alle Rechnungen erfolgten auf einem Rechner Siemens 7.882 im Rechenzentrum der Universität Hamburg.

Cinnamylidenanilinbis(triphenylphosphin)nickel(0) (III)

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 70 ml Tetrahydrofuran wurden bei -20°C 10 ml einer THF-Lösung von 0.43 g (2.1 mmol) getropft. Unter Gasentwicklung färbte sich die Lösung rot. Nach 4 h Rühren bei -20°C wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der braunrote, blasige, feste Rückstand wurde mit 5×20 ml n-Hexan eluiert. Aus der dunkelroten Lösung schied sich nach 2 d neben wenigen schwarzglänzenden Nadeln (von Komplex IV), rote, fast quaderförmige Kristalle von III ab, wonach sich die Lösung fast vollständig entfärbt hatte. Nach Dekantieren der Mutterlauge und Waschen mit Hexan wurden die Kristalle i. Vak. getrocknet. Ausbeute 390 mg (25%). Analyse: Gef.: C, 77.01; H, 5.76; N, 1.77. $\text{C}_{51}\text{H}_{43}\text{NNiP}_2$ (Molmasse ber. 790.56) ber.: C, 77.49; H, 5.48; N, 1.77%.

Bis(μ-cinnamylidenanilin)bis(triphenylphosphin)nickel (IV)

Die Reaktion wurde, wie bei der Darstellung von III, durchgeführt, aber von Beginn an bei Raumtemperatur gearbeitet. Auch die Aufarbeitung erfolgte analog wie für III. Aus dem tief dunkelroten Eluat in Hexan schieden sich nach wenigen Tagen schwarzglänzende, nadelförmige Kristalle ab. Auch hier lag die Ausbeute unter 25%, da nach dem Eluieren des Primärprodukts immer noch beträchtliche Mengen "Polymer" zurückblieben. Die in Hexan sehr schlecht löslichen Kristalle wurden nach Dekantieren der Mutterlauge mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Analyse: Gef.: C, 75.63; H, 5.60; N, 2.66. $C_{66}H_{54}N_2Ni_2P_2$ (Molmasse ber. 1056.55) ber.: C, 75.05; H, 5.34; N, 2.65%.

Bis(μ-cinnamyliden-p-toluidin)bis(triphenylphosphin)nickel (VI)

In einem Ansatz von gleicher Grösse wie für III beschrieben und bei $-20^{\circ}C$ durchgeführt, wurde aus I und dem *p*-Tolylimin V unter ähnlichen Erscheinungen der Bildung eines merkwürdigen Primärprodukts schliesslich in ca. 30% Ausbeute schwarzglänzendes, nadeliges VI erhalten. Von dem sehr luftempfindlichen Produkt konnten keine befriedigenden Analysendaten erhalten werden. Das 1H -NMR-Spektrum ist bis auf den Phenylbereich praktisch mit dem von IV identisch.

Cinnamylidenisopropylaminbis(triphenylphosphin)nickel (VIII)

Aus Zimtaldehyd und Isopropylamin wird in Ethanol ohne Katalyse bereits bei Raumtemperatur in über 90% Ausbeute das Isopropylimin erhalten, welches durch Vakuumdestillation gereinigt und durch 1H -NMR charakterisiert wird. 1H -NMR (Aceton- d_6 , intern. TMS): δ 8.05 (d, H(2)), 7.62–7.14 (mult., $H_{aromat.}$ und H(3)), 6.90 (d, H(4)), 3.38 (sept, $CHMe_2$), 1.15 (d, CH_3) ppm.

Aus einem 2 mmol-Ansatz von I und VII, wie bei III beschrieben, wurden in THF bei Raumtemperatur ca. 300 mg (20%) dunkelroter, quaderförmiger Kristalle erhalten, von denen direkt geeignete Exemplare für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten.

Dank

Wir danken der Herbert Quandt-Stiftung, Bad Homburg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch und E. Weiss, Z. Naturforsch. B, 19 (1964) 284.
- 2 P. Hübener, H. Kühn und E. Weiss, Cryst. Struct. Commun., 10 (1981) 1451; A. De Cian und R. Weiss, Acta Cryst., B28 (1972) 3273.
- 3 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, Inorg. Chem., 6 (1967) 20.
- 4 A. De Cian und R. Weiss, Acta Cryst., B28 (1972) 3264.
- 5 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, N.A. Stelzer, Yu.T. Struchkov, A.S. Batsanov und M.I. Rybinskaya, J. Organomet. Chem., 182 (1979) 399.
- 6 L.H. Polm, K. Vrieze und G. van Koten, Proceedings p. 417, XII. ICOMC, Wien 1985.
- 7 D. Walther und J. Zeigan, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 403; J. Sieler, J. Kaiser, D. Walther, L. Golic und J. Siftar, J. Organomet. Chem., 224 (1982) 313.
- 8 P.W. Jolly in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.) Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, 649, Pergamon Press, Oxford, 1982; P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II. Academic Press, New York, 1975.

- 9 H. tom Dieck und J. Dietrich, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 781; H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694; H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 778.
- 10 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893; R. Diercks und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 428.
- 11 D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 431 (1977) 17.
- 12 H. tom Dieck, C. Müller und L. Stamp, *Z. Naturforsch.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 13 P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 78*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgien.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELX*, Programs for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1977.
- 15 E. Keller, *SCHAKAL*, Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, *ChiuZ.* 14 (1980) 56.
- 16 P.T. Cheng, C.D. Cook, C.H. Koo, S.C. Nyburg und M.T. Shiomi, *Acta Cryst.*, 27B (1971) 1904.
- 17 R.M. Pitzer und H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979) 89; N. Rösch und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2656.
- 18 D. Walther, J. Kaiser und J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 503 (1983) 115.
- 19 H. tom Dieck und J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 301; M. Brockmann, H. tom Dieck und J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 20 L. Stamp, Dissertation, Universität Hamburg 1985.
- 21 H. Kessler, G. Krack und G. Zimmermann, *J. Magn. Reson.*, 4 (1981) 208.