

WECHSELWIRKUNG VON HETERO- π -SYSTEMEN MIT ZENTRALMETALLEN IN NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN. SUBSTITUIERTE DIAZA-DINICKELA-CYCLOOCTADIENE DURCH OXIDATIVE KOPPLUNG VON 1-AZABUTADIENEN MIT 1,3-DIENEN AM NICKEL(0)

DIRK WALTHER * und DIETER ZEIGAN

Friedrich-Schiller-Universität 69 Jena (D.D.R.) und Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, 1199 Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 9. Februar 1981)

Summary

Some 1-azabutadienes react with 1,3-dienes at the central atom nickel(0) by oxidative coupling to form new binuclear nickel(II) complexes, in which the central unit is a diazadinickelacyclooctadiene. The structures of these compounds are investigated by spectroscopic measurements, especially by ^{13}C NMR. A possible mechanism for these coupling reactions is discussed.

The reverse reaction, a reductive decoupling of the systems, can be realised with strong π -acid ligands or by thermal reactions.

Zusammenfassung

Einige 1-Azabutadiene reagieren mit 1,3-Dienen am Zentralatom Nickel(0) unter oxidativer Kopplung und Bildung neuer binuclearer Komplexe, in denen die zentrale Einheit ein Diaza-dinickela-cyclooctadienring ist. Die Struktur dieser Verbindungen wird durch spektroskopische Messungen, speziell durch ^{13}C -NMR-Messungen untersucht. Ein möglicher Mechanismus für diese Kopplungsreaktionen wird diskutiert.

Die Rückreaktion, eine reduktive Entkopplung der Systeme, kann durch starke π -acide Liganden oder durch thermische Reaktionen realisiert werden.

Einführung

Die oxidative Kopplung von Olefinen oder Oligoolefinen an elektronreichen Zentralatomen stellt einen wesentlichen Teilschritt katalytischer Oligomerisierungsreaktionen dar, der in empfindlicher Weise vom Charakter des Zentral-

atoms und der Zahl, sowie der Art der an ihm gebundenen Neutralliganden abhängt. Letztere blockieren Koordinationsstellen, verändern die sterischen Verhältnisse und beeinflussen die (z.B. durch die polarographischen Halbstufenpotentiale charakterisierbaren) Redoxeeigenschaften des Komplexrumpfes. Über den Ablauf der oxidativen Kopplung von 1,3-Dienen am Nickel(0) liegen mechanistische Untersuchungen vor (vergl. [1] und dort zitierte Lit.). Eine Reihe stöchiometrischer Modellreaktionen belegt ebenfalls, dass sich die oxidative Kopplung an einem Zentrum unter Bildung monomerer Allylspezies vollzieht [2].

Über das koordinative Verhalten heteroolefinischer Verbindungen am Zentralatom Nickel(0) wurde mehrfach berichtet (vergl. [3] und dort zitierte Lit.). Katalytische Reaktionen von Azomethinen [4], Azoverbindungen [5], sowie von Carbonylverbindungen [6] mit 1,3-Dienen sind kürzlich beschrieben worden. Behandelt man diese Substrate als "gestörte" Olefine, lassen sich diese Reaktionen nach Heimbach et al. rationalisieren [7].

Folgende 4 Faktoren müssen zum möglichst vollständigen Vergleich der Reaktivität von Heteroolefinen und Olefinen herangezogen werden: HOMO/LUMO-Lagen, die Anwesenheit freier Elektronenpaare an den Heteroatomen, die geänderte Polarität der Hetero- π -Bindung, die Änderungen der Reaktivität benachbarter Gruppen (z.B. von α -C-H-Bindungen).

Im folgenden wird gezeigt, in welcher Weise sich bestimmte 1-Azabutadiene mit 1,3-Dienen am Nickel(0) umsetzen. Der Einfluss des freien Elektronenpaares an der Azomethingruppe verändert dabei die Reaktionsweise prinzipiell im Vergleich von Reaktionen der 1,3-Diene allein: Es werden Zweikernkomplexe des Nickel(II) gebildet, die überraschend stabil sind und neben Allylgruppen auch Brücken-azallylgruppierungen besitzen.

Bildung, UV/VIS- und IR-Spektren von I–IV

Eine grosse Anzahl von 1-Azabutadienen reagiert mit Bis-(cyclooctadien)-nickel(0) unter vollständiger Verdrängung der diolefinischen Liganden und Bildung von Bis-(1-azadien)-nickel(0)-Komplexen [8]. In Gegenwart von 1,3-Dienen erfolgt eine völlig andere Reaktion, bei der 1-Azabutadiene und 1,3-Diene zu blutroten Verbindungen I–IV abreagieren, in denen beide Komponenten im Molverhältnis 1/1 miteinander verknüpft sind:

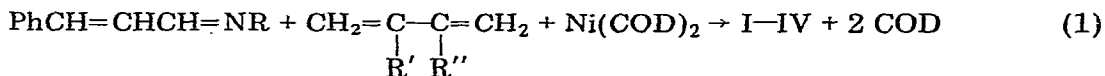


Tabelle 1 informiert über die Zusammensetzung, UV/VIS- und IR-Spektren der nach kryoskopischen Messungen dimeren Komplexverbindungen.

Auch andere als die in Tab. 1 angegebenen 1-Azabutadiene koppeln mit 1,3-Dienen, allerdings erweist sich die Isolierung alkylsubstituierter Derivate wegen der aussergewöhnlich guten Löslichkeit in allen verwendeten Solventien als problematisch. Alle Verbindungen zeichnen sich durch intensive Farben aus, die durch ein breites Absorptionsmaximum hoher Intensität im Bereich um $20\,000\text{ cm}^{-1}$ hervorgerufen wird. Eine Zuordnung dieser Absorptionsbande als charge-transfer-Übergang ($L \rightarrow M^{II}$; "Metallreduktionsbande") kann die Ab-

TABELLE 1

ZUSAMMENSETZUNG, UV/VIS- UND IR-DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

Die UV/VIS Messungen erfolgten in Benzol, die IR-Messungen in deuteriertem Nujol (Angaben in cm^{-1})

R	R' R''	UV/VIS ν_{max}	IR (cm^{-1})
I	Ph R' = R'' = H	19965 1600	1560–1445 1495
II	Ph R' = H, R'' = CH_3	19940 1608	1560–1545 1493
III	Ph R' = R'' = CH_3	19832 1603	1560–1540 1495
IV	p-tolyl R' = H, R'' = CH_3	20080 1603	1550 1507

hängigkeit der Anregungsenergie vom Grad der Methylsubstitution erklären.

Wie alle anderen spektroskopischen Messungen weisen auch die IR-Spektren (Tab. 1, Bereich $1450\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) auf eine strukturelle Analogie der Komplexverbindungen I–IV hin. Es treten 3 Banden unterschiedlicher Intensität auf, von denen die um 1600 cm^{-1} liegende den Schwingungen des aromatischen Systems zuzuordnen ist. Die bei 1495 cm^{-1} auftretende Absorption deutet auf die Anwesenheit von π -Allylgruppen hin, und die bei 1550 cm^{-1} zu beobachtende intensivste Absorptionsbande, die in I zu einer Doppelbande aufgespalten ist, kann einer C=N-Schwingung zugeordnet werden, deren Intensitätserhöhung und Verschiebung nach niederen Wellenzahlen im Vergleich zum ungebundenen Azomethin auf eine komplexe Fixierung hinweist, ohne dass allerdings schlüssige Hinweise auf die Art dieser komplexen Bindung gezogen werden können.

NMR-Untersuchungen von I–III

Von den Verbindungen I–III wurden bei Raumtemperatur in deuteriertem Benzol ^{13}C -NMR-Spektren unter Protonenrauschentkopplung aufgenommen. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 enthalten. Eine Zuordnung der Signale mit Hilfe der "off resonance"-Spektren von I und III, des Vergleichs der δ -Werte untereinander und mit Hilfe von Literaturwerten (Allylkomplexe [10], Phenylsubstituenten [11]) ermöglichen eindeutige Aussagen über die Struktur der Spezies in Lösung. Alle Spektren zeigen zunächst die theoretisch geforderte Zahl nichtäquivalenter C-Atome, die bei der oxydativen Kopplung der 1-Azadiene mit 1,3-Dienen im Verhältnis 1/1 entstehen. Aus den relativ geringfügigen Unterschieden in den chemischen Verschiebungen ist auf eine gleichartige Struktur von I–III zu schließen.

Das bei tiefstem Feld liegende Signal ist dem C-Atom des Azomethinkohlenstoffs zuzuordnen. Die auffallend geringe Verschiebung gegenüber dem unkomplexierten Azomethin (161.2 ppm) weist auf die end-on Fixierung der C=N-Gruppe hin, die bei der Reaktion offenbar nicht wesentlich verändert worden ist. Damit ist das eine Ende der durch oxydative Kopplung entstandenen Kette festgelegt.

Das andere Ende kann nach den ^{13}C -NMR-Ergebnissen (Tab. 2) als π -Allylgruppe mit charakteristischen Signalen im Bereich um 115 und 40 ppm aufgefasst werden. Für I lassen sich dabei die Signale bei 41.8 und 43.9 ppm (Triplets im "of resonance"-Spektrum) den beiden CH_2 -Gruppen des "Dien-teils" der Kette, d.h. den C-Atomen 1 und 4 zuordnen. In Übereinstimmung

TABELLE 2

^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON I–III IN DEUTEROBENZOL BEI RAUMTEMPERATUR (δ -SKALA)

C-Atom	I	II	III
1 (CH ₂)	41.8	48.0	44.5
2 (CH)	110.4	—	—
(C-CH ₃)	—	119.7	115.2
3 (CH)	76.8	73.8	—
(C-CH ₃)	—	—	81.2
4 (CH ₂)	43.9	37.2	46.4
5 (CH)	62.4	60.7	60.0
6 (CH)	54.9	54.8	53.1
7 (CH)	163.5	163.4	162.2
8 (CH ₃)	—	19.6	20.8
9 (CH ₃)	—	—	21.3
10 (C)	148.4	148.6	148.7
11 (CH)	128.8	128.7	128.7
12 (CH)	128.5	128.4	128.4
13 (CH)	126.1	126.0	126.0
14 (C)	151.8	152.0	151.5
15 (CH)	120.8	120.9	121.0
16 (CH)	126.6	126.7	126.7
17 (CH)	122.7	122.6	122.3

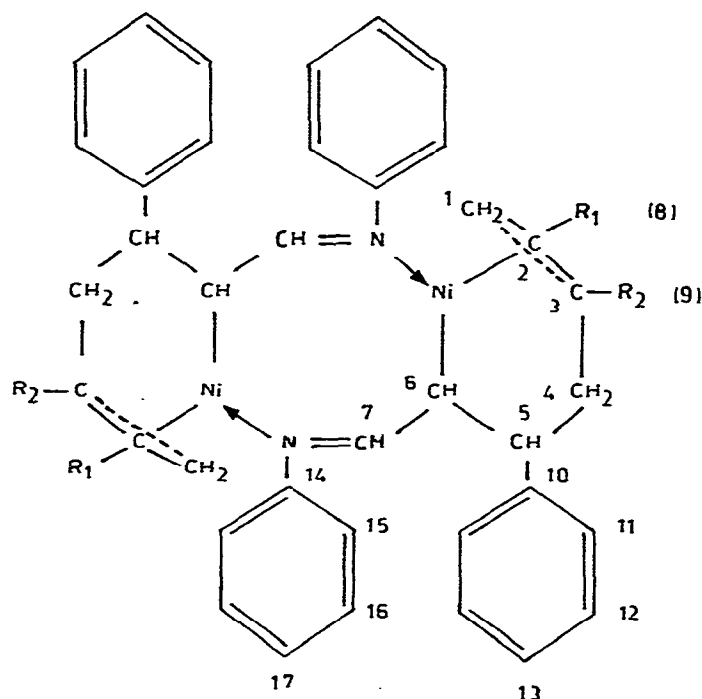


Fig. 1. Aus ^{13}C -NMR-Messungen abgeleitete Struktur der Verbindungen I–III. (Die Zahlen beziehen sich auf die Zuordnung der C-Atome in der Tabelle 2.)

mit anderen Messungen [10] kann man das Signal bei 110.4 ppm dem mittelständigen Atom C(2) der π -Allylgruppe von I zuordnen. Für das C(3)-Atom ergibt sich die Zuordnung zum Signal bei 76.8 ppm aus dem Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von I und II mit III. Die Ergebnisse der "off resonance"-Spektren bestätigen die Zuordnungen. Die für alle drei Verbindungen relativ lagekonstanten Signale der restlichen Methingruppen liegen im Erwartungsbereich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen für die C(5) und C(6) Atome der C₇N-Kette, so dass sich aufgrund dieser Zuordnung die in Fig. 1 dargestellte Struktur ergibt. Für die Verbindung III konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse festgestellt werden, dass diese Zweikernstruktur auch im kristallinen Zustand vorliegt [9].

In Tab. 3 sind die Methyl-Substitutionsinkremente der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der untersuchten Komplexe aufgeführt. Aus dem Vergleich von II mit I ergibt sich eine Methyl- α -Tiefelfeldverschiebung an C(2) von 9.3 ppm. An C(3) wird ein β -Hochfeldeffekt von 3 ppm registriert. Für III werden gegenüber II an C(3) und C(2) α - und β -Effekte von gleicher Grösse registriert, wenn man von den Hochfeldbeiträgen von ca 1.5 ppm absieht, die auf der in *trans*-Stellung der vicinalen Methylgruppen beruhen. An C(1) (II) und C(4) (III) ergeben sich plausible β -Tiefelfeldeffekte von 6.2 und 9.1 ppm.

Für II registriert man einen starken Hochfeld- γ -effekt der periplanar zu C(4) angeordneten Methylgruppe an C(2) von 6.6 ppm, der γ -Effekte an C(1) bei Verbindung III fällt um 3 ppm geringer aus. Die für den Komplex III an C(3), C(2) und C(1) beobachteten Methyl-Substitutionsinkremente (Tab. 3) stimmen gut mit den an anderen Komplexverbindungen für zusätzliche Methylsubstitution in *anti*-Stellung beobachteten Inkrementen überein [10]. Das Signal des am Nickel σ -gebundenen C(6) Atoms wird dagegen wie C(5) und C(7) durch Methylsubstitution an C(2) und C(3) nur gering beeinflusst. Das kann als weiterer Beleg für den strukturell gleichartigen Aufbau dieser Zweikernkomplexe gewertet werden, was übersichtlich durch den Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von III und I (Tab. 3) demonstriert wird.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 4 und 5) stützen die abgeleiteten Vorstellungen zur Struktur; insbesondere finden sich keine Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren bei Raumtemperatur. Für I ergibt sich für das *meso*-Proton H(2) (an C(2)) der Allylgruppe durch den Vergleich mit den Spektren der an dieser Stelle methylysubstituierten Verbindungen II und III die Signallage δ 5.33 ppm

TABELLE 3

INKREMENTE DER ^{13}C -CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN (ppm) VON I–III FÜR METHYL-SUBSTITUTION AN C(2) UND C(3)

$$\Delta(\text{ppm}) = \delta(n) - \delta(m)$$

C-Atom	II-I	III-II	III-I
C(1)	+6.2	-3.5	+2.7
C(2)	+9.3	-4.5	+4.8
C(3)	-3.0	+7.4	+4.4
C(4)	-6.6	+9.1	+2.5
C(5)	-1.7	-0.7	-2.4
C(6)	-0.1	-1.7	-1.8
C(7)	-0.1	-1.2	-1.3

TABELLE 4

¹H-NMR-SPEKTREN ^b VON I–III IN DEUTEROBENZOL(Raumtemperatur, δ -Skala; Kopplungskonstanten J (Hz) in Klammern; Angaben in ppm)

H-Atom	I	II	III
H(1') ^a	2.38 d, d (6; 2)	2.15 s	2.12 s
H(1)	1.33 d, d (11; 2)	1.47 s	1.68 s
H(2)	5.33 d, d, d (11; 10; 6)	2.12 (Me) s	2.30 (Me) s
H(3)	2.76 m (10; 9; 6)	2.86 m (9; 5)	1.04 (Me) s
H(4)	1.80 m (9)	2.32 m	2.4 m (10; 9)
H(4')	1.83 m (6)	1.71 m	1.5 m (10; 4)
H(5)	3.35 m (9; 9; 6)	3.47 m (9; 9; 5)	3.72 m (9; 9; 4)
H(6)	4.42 d, d (9; 9)	4.44 d, d (9; 9)	4.53 d, d (9; 9)
H(7)	(6.6–7.5d)	(6.7–7.6d)	(6.6–7.5d)
H-Ph	6.6–7.5m	6.7–7.6m	6.6–7.5m

^a H(1') und H(4') bezeichnen *syn*-ständige Protonen an C(1) bzw. C(4). Alle übrigen Protonen nehmen zu den Protonen an benachbarten C-Atomen jeweils *trans*-Stellungen ein. ^b Eine geringe Zersetzung der Substanzen äussert sich in Signalen bei 1.3 ppm (I–III) und 1.16 ppm (III), die aus der Diskussion ausgeklammert wurden.

(mehrfaches Dublett). Die Kopplungen der *syn*-ständigen Protonen H(1') und H(4') mit H(2) bzw. H(5) (J ca. 6 Hz) sind wie erwartet kleiner als die Kopplungen der übrigen Protonen der C₇N-Kette mit den an benachbarten C-Atomen jeweils *anti*-ständigen Protonen (J 11–9 Hz). Dabei resultiert für H(6) am C(6) Atom bei 4.42 ppm ein Pseudotriplett (Doppeldublett), das auch bei den Komplexen II und III mit ähnlicher Signallage auftritt. Die offenbar gleich grossen Kopplungen zu den benachbarten *trans*-ständigen Protonen H(5) und H(7) lassen auf eine hohe Symmetrie dieses Kettenteils schliessen, die demnach auch in II und III vorliegt. Die Signallage des Azomethinprotons fällt nach den Ergebnissen der ¹³C-NMR-Untersuchung wie erwartet in den Bereich der Phenylprotonen und wird daher nicht isoliert beobachtet.

Die Inkremente der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen für die Methylsubstituenten an C(2) stimmen qualitativ gut mit denen bei Substitution an C(3) überein (Tab. 5), wenn man die relative Lage zum Substitutionszentrum berücksichtigt. Die Signale des *syn*-ständigen Protons werden durch die Methylsubstitution jeweils zu hohem Feld verschoben, die Signale der übrigen Pro-

TABELLE 5

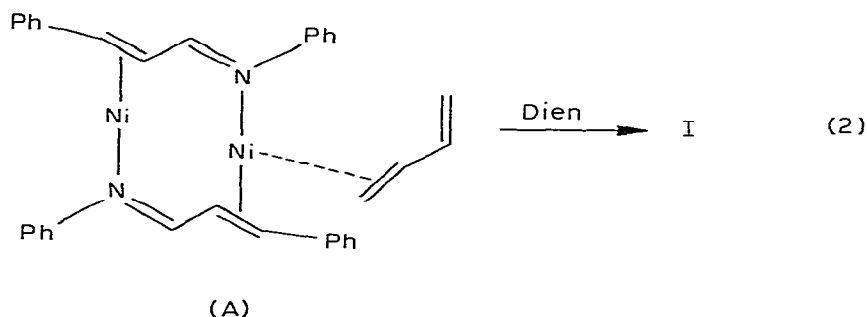
INKREMENTE DER ¹H-CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN VON I–III FÜR METHYLSUBSTITUTION AN C(2) UND C(3) $\Delta(\text{ppm}) = \delta(n) - \delta(m)$

H-Atom	II-I	(Position)	III-II	(Position)	III-I
H(1')	−0.23	(C _β)	−0.03	(C _γ)	−0.26
H(1)	+0.14	(C _β)	+0.21	(C _γ)	+0.35
H(2)	—		+0.09	(C _γ)(Me)	—
H(3)	+0.10	(C _β)	—		—
H(4)	+0.52	(C _γ)	+0.1	(C _β)	+0.6
H(4')	−0.12	(C _γ)	−0.2	(C _β)	−0.3
H(5)	+0.12	(C _δ)	+0.25	(C _γ)	+0.37
H(6)	+0.02	(C _ε)	+0.09	(C _δ)	+0.11

tonen dagegen zu tiefem Feld. Wie man analog zu den ^{13}C -NMR-Ergebnissen aus dem Vergleich von I und III erkennt, sind die Effekte in guter Näherung zu den Substitutionszentren symmetrisch, was den strukturell gleichartigen Aufbau der untersuchten Verbindungen unterstreicht.

Zur Aufbaureaktion der C_7N -Ketten

Der erste Schritt der Bildungsreaktion von I–IV besteht in der Koordination des 1-Azabutadiens. Erst im nachfolgenden Reaktionsschritt greift das Dien in die Umsetzung ein [9]. Die unter sehr milden Bedingungen verlaufende oxidative Kopplung zwischen den verwendeten relativ beständigen Monohetero- π -Systemen, die allein am Zentralatom Nickel(0) nicht verknüpfen, und den 1,3-Dienen, sowie die Diskriminierung der oxidativen Kopplung der Diene untereinander weisen auf besondere Bedingungen hin, die die Bildung der Zweikernkomplexe I–IV erzwingen. Möglicherweise erfolgt die Kopplung an einem bereits formierten binuclearen Komplex, der im Reaktionsgemisch vorliegt, und an dem die Umgruppierung von Bindungen ohne hohen Aufwand an Aktivierungsenergie verlaufen kann (Gl. 2).



Der Azomethinteil übernimmt nach diesen Vorstellungen beim Aufbau der C_7N -Ketten mehrere Funktionen: Er fixiert über eine end-on Bindung das zweite Zentralatom und stellt damit die für eine C–C-Verknüpfung günstigste Konformation her. Ausserdem wird eine Koordinationsstelle am Zentralatom wirksam abgeblockt, und es werden die Redox Eigenschaften des Zentralatoms durch die komplex gebundene Azomethingruppe verändert. Wie Fig. 1 zeigt, entstehen Zweikernkomplexe, die als wesentliches Strukturmerkmal 1,5-Diaza-2,6-dinickela-cyclooctadien-ringe aufweisen, an die zwei weitere fast spannungsfreie Ringsysteme anneliert sind.

Die Ni–C- σ -Bindung in I–IV wird durch den Einbau in den Achtring und durch einen zusätzlichen Chelateffekt thermodynamisch stabilisiert. Sie ist Bestandteil einer Azallylgruppe, die als Brücke beide Zentralatome miteinander verbindet. Wegen der Starrheit des Gesamtsystems werden β -Hydridabstraktionen kinetisch nicht begünstigt.

Ein Vergleich der Reaktivität von 1-Azabutadienen mit der anderer 4π -Systeme wie 1,4-Diphenylbutadien und 1,4-Diazabutadien zeigt, dass in diesen Fällen ein zu A analoges Kopplungszwischenprodukt nicht auftritt und Verbindungen, die einen ähnlichen strukturellen Bau wie I–IV aufweisen, nicht entstehen. Im Falle der Reaktion mit 1,4-Diphenylbutadien erfolgt die normale

TABELLE 6

¹H-NMR-MESSUNGEN VON VERBINDUNG V UND VERGLEICHSSUBSTANZEN IN DEUTERO-BENZOLAngaben in ppm; δ -Skala ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm); die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. L = Glyoxal-bis-(cyclohexylimin); COD = 1,5-Cyclooctadien.

Verbindung		I	Zuordnung
V	7.80s	2	CH=N
(L Ni COD)	4.65tt	2	CH (von Cyclohexyl)
	4.04m	4	CH (von COD, koordiniert)
	2.75m	4	Cyclohexyl
	2.1–1.2m	24	Cyclohexyl, CH ₂ (von COD)
L (frei)	7.85s	2	CH=N
	2.7–1.2m	22	Cyclohexyl
L ₂ Ni	8.70s	2	CH=N
	2.8–1.2m	22	Cyclohexyl

oxidative Kopplung des Butadiens als Konkurrenzreaktion, in Gegenwart von 1,4-Diazabutadienen werden unter vergleichbar milden Bedingungen (Raumtemperatur und niedriger) weder das Diazabutadien noch das 1,3-Dien aktiviert. Bei höheren Temperaturen setzen langsame Oligomerisierungsreaktionen ein. In vielen Fällen, insbesondere bei stark π -aciden 1,4-Diazabutadienen, werden lediglich Oligomerisierungsprodukte der 1,3-Diene beobachtet, ohne dass die Diazabutadiene in die Reaktion einbezogen werden. Aus den Reaktionsgemischen lassen sich dann Einkernkomplexe des Nickel(0) isolieren. In anderen Fällen gelingt es, die 1,4-Diazadiene in die Oligomerisierungsreaktion einzubeziehen, so dass Mischoligomere entstehen [13].

Unter den bei Raumtemperatur isolierbaren Komplexverbindungen dominieren die Bis-diazadienkomplexe des Nickel(0) (vergl. [12]). In einigen Fällen gelingt auch die Isolierung von Gemischtligandkomplexen des Typs (Diazabutadien)Ni(COD). Verbindung V (mit Glyoxal-bis-cyclohexylimin als Chelatliganden) ist ein Beispiel für diesen Verbindungstyp.

Tab. 6 informiert über wesentliche spektroskopische Eigenschaften der Verbindung V. Aus den ¹H-NMR-Spektren folgt unmittelbar die end-on Fixierung der Azomethingruppen. Im Vergleich zum ungebundenen Liganden ist das Singulett des Azomethinprotons um 0.05 ppm nach höherem Feld verschoben, im Gegensatz zu der erheblichen Tieffeldverschiebung dieses Protons im Bis-(glyoxal-bis-cyclohexylimin)-nickel(0) [12]. Auffällig ist auch die starke Beeinflussung der Protonen am sekundären C-Atom der Cyclohexylgruppen, die durch die Tieffeldverschiebung dieser Protonensignale angezeigt wird. Beim Bis-diazabutadienkomplex tritt dieser Effekt nicht auf. Weitere Zuordnungen enthält Tab. 6.

Reaktionen von I–IV

In den Komplexverbindungen I–IV sind die Nickel(II)-Zentralatome planar konfiguriert, so dass der Primärangriff von Substraten an den freien Axialpositionen einsetzen kann. Diese sind in I viel weniger abgeschirmt als in II, bzw. III, in denen die Methylsubstituenten eine zusätzlich kinetische Stabilisierung

durch Blockierung der Axialpositionen hervorrufen. Daher wird für alle Reaktionen eine Reaktivitätsniedrigung beim Übergang von I zu II und III beobachtet. Im festen Zustand ist z.B. III lange Zeit gegen Luftsauerstoff stabil, während I schnell reagiert.

Protonensäuren zersetzen die binuclearen Komplexe in unübersichtlicher Weise. Neben den Verbindungen mit C₇N-Ketten treten Acidolyseprodukte auf. Ausserdem werden 1-Azadien und 1,3-Dien gefunden.

π -acide Neutralliganden reagieren häufig unter Spaltung beider in den Zweikernkomplexen fixierten Ketten in die Ausgangskomponenten:



(L = Benzildianil und andere 1,4-Diazabutadiene)

Diese Umkehr der Aufbaureaktion der C₇N-Ketten ("reduktive Entkopplung") ist typisch für Liganden, deren Struktur eine Insertionsreaktion als Konkurrenz zur reduktiven Entkopplung nicht zulässt. Eine Ursache für diese Reaktion ist in der Bildung besonders stabiler Nickel(0)-Komplexe zu sehen. Warum aber die mögliche alternative reduktive Eliminierung unter Dimerisierung der Ketten oder Cyclisierung zum substituierten Cyclohexenring nur im untergeordneten Ausmass stattfindet, ist noch offen.

Auch thermisch lassen sich die C₇N-Ketten reduktiv entkoppeln. Beim Erhitzen auf 140°C bilden sich dabei 1-Azabutadien und 1,3-Dien in 60–75%iger Ausbeute zurück.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter feingereinigtem Argon durchgeführt. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem PS 100/PFT 100 Spektrometersystem (JEOL) bei 21.15 MHz unter ¹H-Rauschentkopplung in Fouriertechnik aufgenommen. (Impulsabstand 3 s, 1000–50 000 Scans, Akkumulation mit einem Nicolet-Rechner (NIC 1080) Digitale Auflösung bei der verwendeten Sweepweite von 5000 Hz 1.2 Hz. Bezugssystem: $\delta(\text{TMS})$ 0; Standard: Mittleres Lösungsmittelsignal δ 128.9 ppm. Positive Werte bedeuten Verschiebung zu tiefem Feld. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte am KRH 100 (100 MHz) Standard: HMDS; Bezugssystem $\delta(\text{TMS})$ 0 ppm. Die UV/VIS-Spektren wurden am Specord UV VIS (VEB Carl Zeiss Jena), die IR-Spektren am IR Specord (VEB Carl Zeiss Jena) in deuteriertem Nujol aufgenommen.

Darstellung von I–III (vergl. [9]).

Darstellung von Verbindung IV

10⁻² Mol Ni(COD)₂ [13] wurden in 80 ml Benzol suspendiert. Zu der bei 0°C gerührten Lösung werden 10⁻² Mol Zimtaldehyd-*p*-tolylimin in ca. 20 ml Benzol zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung schwarzblau. Anschliessend werden ca. 25 ml einer 30%-igen Isoprenlösung in Benzol zugetropft. Die Lösung wird etwa 15 Stunden gerührt bis die Farbe nach rotbraun umgeschlagen ist. Nach der Filtration werden Isoprenen und Benzol im Vakuum entfernt, und es werden ungefähr 25 ml Ether zugefügt. Der bei –20°C ausgefallene Nieder-

schlag wird filtriert und zur Reinigung in möglichst wenig Benzol gelöst. Nach dem Einengen dieser Lösung wird eine Mischung aus Ether und Pentan (1/1) zugefügt. In der Kälte kristallisiert IV in Form roter Kristalle aus. Gef.: C, 73.0; H, 6.08; N, 3.96; Ni, 16.7. $C_{42}H_{46}N_2Ni_2$ (Mol. gew. 796,2) ber.: C, 72.45; H, 6.66; N, 4.03; Ni, 16.88%.

Verbindung V

10^{-2} Mol $Ni(COD)_2$ werden in 80 ml THF bei Raumtemperatur im Verlaufe von 30 Minuten mit 10^{-2} Mol Glyoxal-bis-(cyclohexylimin) unter Rühren versetzt. Nach 5 stündiger Reaktionszeit, nach der sich die Lösung intensiv rot gefärbt hat, wird filtriert, im Vakuum eingengt, und die Lösung mit Ether versetzt. Bei $-20^\circ C$ kristallisiert V in dunkelroten, metallisch glänzenden Kristallen aus. Zur Reinigung wird die Verbindung in Benzol gelöst. Nach Filtration wird der grösste Teil des Lösungsmittels i. V. entfernt. Der Rückstand wird mit Ether/Pentan (3/1) versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte werden grosse würfelförmige Kristalle von V gewonnen. Ausbeute ca. 40%. Gef.: C, 68.7; H, 9.07; N, 7.33; Ni, 15.28. $C_{22}H_{36}N_2Ni$ (Mol. gew. 387,2) ber.: C, 68.2; H, 9.37; N, 7.24; Ni, 15.15%. COD gef.: 25.6 (durch G.C.); ber.: 27.8.

Dank

Herrn Prof. E. Uhlig (Universität Jena, Sektion Chemie) danken wir für die anregenden Diskussionen.

Literatur

- 1 C.R. Graham und L.M. Stephenson, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7098.
- 2 B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, Justus Liebigs Ann. Chem., 727 (1969) 143; P.W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, Angew. Chem., 83 (1971) 329; B. Büssemeier, P.W. Jolly und G. Wilke, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1972) 4726.
- 3 P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I Organonickel Complexes, Academic Press, New York und London, 1974; D. Walther, Z. Chem., 15 (1975) 72; Z. Anorg. Allg. Chem., 431 (1977) 17; J. Organometal. Chem., 190 (1980) 393.
- 4 P. Heimbach, A. Roloff und H. Schenkluhn, Angew. Chem., 89 (1977) 260; U. Blaser und D. Reinhr, Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 208.
- 5 D. Walther, Vortrag IX. Colloquium Polen-DDR Mausz (Polen 1977).
- 6 S. Akufagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 49 (1976) 3646 (vergl. auch [7]).
- 7 P. Heimbach und H. Schenkluhn, Topics in Current Chemistry (Fortschr. Chem. Forschung), 92 (1980) 45.
- 8 D. Walther, D.sc. Dissertation, Universität Jena (D.D.R.), 1979.
- 9 D. Walther, J. Sieler und J. Kaiser, Z. Anorg. Allg. Chem., 472 (1981) 149.
- 10 P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J.C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 90 (1978) 144; L.A. Churlyava, M.J. Lobach, G.G. Kondratenkov und V.A. Kormer; J. Organometal. Chem., 39 (1972) C23; B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J.C. Sekutowsky und C. Krüger, ibid., 191 (1980) 425.
- 11 E. Pretsch, T. Cleve, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen Springer Verlag, Berlin 1976.
- 12 D. Walther, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem., 699 (1966) 1.