## Synthese und Struktur von Monoazadienkomplexen des Nickels: Cinnamylidenanilin-bis(triphenylphosphin)nickel

Synthesis and Structure of Monoazadiene Complexes of Nickel: Cinnamylideneanilinebis(triphenylphosphine)nickel

Christiane Müller, Lutz Stamp und Heindirk tom Dieck\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,

Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Z. Naturforsch. **41b**, 519-522 (1986); eingegangen am 2. Januar 1986

Azomethines, Monoazadienes,

Nickel(0) Complexes, X-Ray, Olefin Complexes

The ethylene ligand in  $(C_2H_4)Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ is substituted at -20 °C by cinnamylideneaniline  $C_6H_5N=CH-CH=CHC_6H_5$  to yield a polymer-like intermediate. Extraction at room temperature with *n*-hexane gives solutions, from which the very sparingly soluble title compound crystallizes after several days. Since numerous coordination modes are possible for 1-monoazadienes (MAD) RN=CH-CH=CHR', an X-ray structure analysis was performed, which showed an  $\eta^2(C=C)$ -coordinated MAD ligand. Although the ligand conformation is almost s-*trans*, the significant deviation from planarity (24°) in the solid state is in agreement with the rather small proton coupling  ${}^{3}J(H2-H3) =$ 4.5 Hz in solution.

Konjugierte Diene 1 besitzen mit ihren beiden Doppelbindungen vier für die Topologie des Moleküls nicht notwendige Elektronen, die in verschiedener Form für Bindungen zu einem Metall eingebracht werden können [1]. Die 1.4-Diaza-1.3-diene (DAD) 2 haben mit den beiden freien Elektronenpaaren am Stickstoff vier weitere, topologisch irrelevante Elektronen, so daß bis zu acht Elektronen pro DAD-Ligand für Bindungen zu anderen Atomen verwendet werden können [2]. Demzufolge ist die Koordinationsgeometrie der DAD 2 auch wesentlich variantenreicher [2, 3] als die von z.B. Butadien. Da Butadien oft Substrat katalytischer Reaktionen ist [4], DADs dagegen ausgezeichnete Steuerliganden für homogenkatalytische Reaktionen am Eisen [5] oder Nickel [6] darstellen, interessiert die Frage nach möglicher Funktion und Reaktion von 1-Monoaza-1,3-dienen (MAD) 3 in Übergangsmetallverbindungen. Zwar gibt es bereits ein strukturell gesichertes Verknüpfungsprodukt eines MAD mit einem 1.3-Dien am Nickel [7], doch sind MAD-Nickel-Komplexe selbst bisher nicht strukturell untersucht worden [8, 9]. Für einen Komplex  $(MAD)Ni[P(C_6H_5)_3]_2$  4 aus Zimtaldehydanil (3:  $R = R' = C_6H_5$ ) und Bis(triphenylphosphin)Nickel-(ethylen) wurde kein Strukturvorschlag gemacht [8], die Möglichkeit einer  $\eta^4$ -Koordination analog der Eisentricarbonylverbindung 5 [10] aber diskutiert.

Da Nickel zu den "erfolgreichsten" Metallen für die Umsetzung von 4-Zentren- $\pi$ -Systemen gehört [4], haben wir die Reaktion (1) nachgearbeitet:

$$(\eta^2 - C_2 H_4) \text{Ni}[P(C_6 H_5)_3]_2 + C_6 H_5 \text{N} = \text{CHCH} = \text{CHC}_6 H_5 \xrightarrow{\text{THF}} - C_2 H_4 \rightarrow 4$$
(1)

Tatsächlich verläuft die Reaktion keineswegs so glatt wie berichtet [8] oder wie in Gl. (1) vorgestellt. Bereits bei -20 °C erfolgt zwar die Verdrängung des



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. tom Dieck. *Abkürzungen:* MAD = Monoazadien.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0400-0519/\$ 01.00/0

Ethens, doch verbleibt nach längerem Rühren und Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur zunächst ein plastisches, braunrotes, blasiges Produkt. Aus diesem wird durch Digerieren mit *n*-Hexan



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage. eine klare, rote Lösung erhalten, welche abdekantiert wird. Ohne Temperatur- oder Volumenänderung kristallisieren unter weitgehender Entfärbung der Lösung hieraus nach einigen Tagen rubinrote, quaderförmige Kristalle der analytischen Zusammensetzung von **4.** Offenbar gehen der Bildung dieses Produkts unter kinetischer Kontrolle mehrere Schritte voraus. Trotz der schlechten Löslichkeit konnte von **4** in Toluol-d<sub>8</sub> ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten werden ( $\delta$ (H-2) = 7,62;  $\delta$ (H-3) = 4,22;  $\delta$ (H-4) = 4,50; J(2-3) = 5,4; J(3-4) = 11,2 Hz), doch läßt es keine sichere Strukturaussage über die Art der Bindung des MAD zu. Daher wurde eine Einkristall-Strukturanalyse durchgeführt.

## Röntgenstrukturanalyse von Bis(triphenylphosphin)-cinnamylidenanilin-nickel(0) 4

Verschiedene der rubinroten Kristalle von 4 wurden auf ihr Streuverhalten untersucht, das leider in allen Fällen ziemlich schlecht war. Es wurde dennoch auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer eine Einkristalluntersuchung durchgeführt. Kristallographische Daten und Meßdaten sind in Tab. I zusammengestellt.

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst. Mit Hilfe einer Patterson-Synthese wurden die Lagen der Nickelatome bestimmt. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Nach Fixierung der Phenylkohlenstoffatome zu idealen Ringen

Tab. I. Kristall- und Strukturdaten.

Summenformel	C <sub>51</sub> H <sub>43</sub> NNiP <sub>2</sub>
Molekulargewicht	790,56
Meßtemperatur	298 K
Raumgruppe	$P2_1/c$
Kristallsystem	monoklin
a [pm]	1045,1(13)
b [pm]	1776,4(10)
c [pm]	2243,6(16)
β[°]	95,82(8)
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	$4143,82(640) \cdot 10^{6}$
Z	4
$D_{ber} [g/cm^3]$	1,267
λ [pm]	70,92610 (Mo-Ka)
max. Beugungswinkel $(2\theta)$ [°]	52
Meßmethode	$\theta/2\theta$ -scan
Zahl der Reflexe	4480
verwendete Reflexe	1321 [F $\ge$ 3 $\sigma$ (F)]
Parameter	151
$\mu (cm^{-1})$	
max. Restelektronendichte	5,795
$(e^{-10^6} \text{ pm}^3)$	0,6
R	0,0869
R <sub>w</sub>	0,0636



Abb. 1. Molekülstruktur und Numerierungsschema der Verbindung 4.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51787, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

wurden die Wasserstoffatome in ihren idealen Positionen berechnet. Lediglich die Phosphoratome und das Nickelatom wurden anisotrop verfeinert.

Es wurde das Programm SHEL 76 verwendet [12], das Molekül in Abb. 1 wurde mit Hilfe des Programms SCHAKAL gezeichnet [13]. In Tab. II sind die Atomparameter wiedergegeben, in Tab. III sind wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

In der untersuchten Verbindung ist das Nickelatom dreifach koordiniert, und zwar durch zwei Triphenylphosphinliganden und eine Doppelbindung des Zimtanils. Die Atome der koordinierten Doppelbindung liegen in der P-Ni-P-Ebene. Wegen der gleichen Substituenten ( $C_6H_5$ ) an beiden Seiten des Vierzentren- $\pi$ -Systems fällt die Unterscheidung von Stickstoff (N1) und Kohlenstoff (C4) schwer.

Ein Hinweis ergibt sich allerdings aus der Bindungslänge der nicht-koordinierten Doppelbindung, die mit 126,9 pm im typischen Bereich von C=N-Doppelbindungen liegt. Auch die Bindungslänge zwischen C4 und dem um etwa 40° aus der Ebene der C=C-Bindung herausgedrehten Phenylring ist mit 154,2 pm typisch für eine C-C-Bindung ohne konju-

NIC	1 1 1 1 1	0.00
1.11	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	CII
		~ * * *

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren.

Atom	<i>x</i> / <i>a</i>	y/b	z/c	U
Ni	0,8757(3)	0,1987(2)	0,3933(1)	0,046(2)
P1	0,8666(5)	0,3147(3)	0,3627(2)	0,056(5)
P2	0,8079(5)	0,1182(3)	0,3229(2)	0,047(4)
N1	1,1518(14)	0,2729(8)	0,5148(6)	0,052(5)
C2	1,0930(19)	0,2242(11)	0,4823(8)	0,053(7)
C3	0,9644(18)	0,2049(12)	0,4775(7)	0,047(6)
C4	0,9247(20)	0,1290(12)	0,4601(9)	0,061(7)
C11	1,2848(8)	0,2890(7)	0,5184(7)	0,056(6)
C12	1,3569(8)	0,2966(7)	0,5739(7)	0,076(7)
C13	1,4883(8)	0,3120(7)	0,5768(7)	0,093(8)
C14	1,5474(8)	0,3200(7)	0,5241(7)	0,071(7)
C15	1,4753(8)	0,3124(7)	0,4686(7)	0,090(8)
C16	1,3439(8)	0,2970(7)	0,5648(7)	0,071(7)
C21	0,8083(9)	0,0963(7)	0,4884(4)	0,049(6)
C22	0,8023(9)	0,0185(7)	0,4958(4)	0,042(6)
C23	0,7021(9)	-0,0133(7)	0,5239(4)	0,072(8)
C24	0,6079(9)	0,0327(7)	0,5445(4)	0,066(7)
C25	0,6138(9)	0,1106(7)	0,5371(4)	0,060(7)
C26	0,7141(9)	0,1424(7)	0,5091(4)	0,051(6)
C111	1,0244(9)	0,3465(8)	0,3438(5)	0,054(7)
C112	1,0949(9)	0,2955(8)	0,3130(5)	0,066(7)
C113	1,2149(9)	0,3161(8)	0,2960(5)	0,080(8)
C114	1,2643(9)	0,3876(8)	0,3099(5)	0,069(7)
C115	1,1938(9)	0,4386(8)	0,3408(5)	0,061(7)
C116	1,0739(9)	0,4180(8)	0,3578(5)	0,048(6)
C121	0,7623(11)	0,3390(7)	0,2948(4)	0,040(6)
C122	0,6383(11)	0,3090(7)	0,2903(4)	0,056(6)
C123	0,5509(11)	0,3267(7)	0,2412(4)	0,073(8)
C124	0,5874(11)	0,3744(7)	0,1965(4)	0,068(7)
C125	0,7114(11)	0,4044(7)	0,2010(4)	0,072(8)
C126	0,7988(11)	0,3866(7)	0,2501(4)	0,059(7)
C131	0,8178(15)	0,3884(6)	0,4137(6)	0,051(7)
C132	0,7165(15)	0,4382(6)	0,3985(6)	0,082(8)
C133	0,6874(15)	0,4938(6)	0,4388(6)	0,107(9)
C134	0,7595(15)	0,4998(6)	0,4944(6)	0,093(8)
C135	0,8608(15)	0,4500(6)	0,5097(6)	0,092(9)
C136	0,8899(15)	0,3943(6)	0,4694(6)	0,062(7)
C211	0,6337(8)	0,1181(7)	0,3029(7)	0,037(6)
C212	0,5613(8)	0,1373(7)	0,3496(7)	0,070(8)
C213	0,4273(8)	0,1356(7)	0,3407(7)	0,089(9)
C214	0,3657(8)	0,1147(7)	0,2851(7)	0,068(7)
C215	0,4381(8)	0,0955(7)	0,2384(7)	0,079(8)
C216	0,5721(8)	0,0972(7)	0,2473(7)	0,064(7)
C221	0,8429(14)	0,0180(5)	0,3420(5)	0,047(7)
C222	0,9685(14)	-0,0040(5)	0,3612(5)	0,049(6)
C223	0,9945(14)	-0,0786(5)	0,3777(5)	0,054(7)
C224	0,8949(14)	-0,1312(5)	0,3750(5)	0,069(7)
C225	0,7694(14)	-0,1092(5)	0,3558(5)	0,062(7)
C226	0,7434(14)	-0,0346(5)	0,3393(5)	0,059(7)
C231	0,8739(12)	0,1304(8)	0,2485(4)	0,050(6)
C232	0,8214(12)	0,1879(8)	0,2114(4)	0,059(6)
C233	0,8774(12)	0,2066(8)	0,1596(4)	0,070(7)
C234	0,9859(12)	0,1679(8)	0,1448(4)	0,065(7)
C235	1,0384(12)	0,1103(8)	0,1819(4)	0,062(7)
C236	0,9824(12)	0,0916(8)	0,2338(4)	0,061(7)

Tab. III. Wichtige Bindungslängen (in pm) und Winkel (in °) (mit Standardabweichung).

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Ni - P1 Ni - P2 Ni - C3 Ni - C4 Ni - C11 N1 - C2 C2 - C3 C3 - C4 C4 - C21	217,1(6) 219,4(6) 202,2(16) 197,0(20) 141,3(17) 125,1(23) 138,1(28) 145,2(29) 154,2(24)	P1-Ni-P2 P1-Ni-C3 P1-Ni-C4 P2-Ni-C4 P2-Ni-C4 C3-Ni-C4 C11-N1-C2 N1-C2-C3 C2-C3-C4 C2-C3-C4	$113,0(2) \\104,2(6) \\146,8(6) \\142,3(6) \\100,2(6) \\46,6(8) \\126,5(15) \\129,4(18) \\120,1$
		05-04-021	117,0(10)

gative Verkürzung und deutlich länger als für eine C-N-Einfachbindung zu erwarten. Damit erweist sich 4 als ein echtes Substitutionsprodukt des Ethylen-Ausgangskomplexes. Nickel bevorzugt offenbar in Komplexen, die bereits zwei recht gute Donorliganden enthalten, die Koordinationszahl drei, obschon aus sterischen Gründen eine  $\eta^4$ -Koordination möglich sein müßte. Die Tatsache, daß es sich um einen konjugierten olefinischen Liganden handelt, scheint für die Komplexierung wenig bedeutungsvoll zu sein. Die Konformation an der zentralen C-C-Einfachbindung (C2-C3) zeigt einen Diederwinkel von ca. 24°, was etwa einem Verlust an Konjugationsenergie von 20% entspricht. Falls es gelänge, ein Heterodien vom MAD-Typ in katalytische Reaktionen mit Dienen einzubringen, wäre danach eher mit der Bildung von Sechsringderivaten mit einem Aldimin-Substituenten als mit der Bildung von azaanalogen Achtringderivaten vom Cyclooctadien-Typ zu rechnen. Solche Reaktionen erfordern aber, wie aus der katalytischen Chemie des Butadiens am Nickel bekannt [4], die Dissoziation eines der beiden Phosphinliganden. Vorversuche haben gezeigt, daß tatsächlich Phosphin aus 4 verdrängt werden kann und daß es dabei zur Bildung von Komplexen der Zusammensetzung [(Triphenylphosphin)Ni(MAD)] kommt, deren Reaktion mit Butadien und anderen Dienen untersucht werden soll. Dabei wird es aber vermutlich auch nötig sein, die Basizität des Phosphans oder anderer Steuerliganden zu variieren, um nach einer Verknüpfung der Substrate, wie sie in einem Falle bereits gelungen ist [7], die Produktablösung zu induzieren.

Die Untersuchungen wurden durch die Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA AG unterstützt.

- G. Erker, C. Krüger und G. Müller, Adv. Organomet. Chem. Vol. 24, Academic Press, New York 1985, p. 1; H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai, J. Am. Chem. Soc. 107, 2410 (1985).
- [2] G. van Koten und K. Vrieze, Adv. Organomet. Chem. Vol. 21, p. 152, Academic Press, New York 1982.
- [3] H. tom Dieck, L. Stamp, R. Diercks und Chr. Müller, Nouv. J. Chim. 9, 289 (1985); H. tom Dieck, J. Klaus und J. Kopf, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 574.
- [4] P. W. Jolly, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (eds): Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, p. 649, Pergamon Press, Oxford 1982; P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II, Academic Press, New York 1975.
- [5] H. tom Dieck und J. Dietrich, Angew. Chem. 97, 795 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 781 (1985); dieselben, Chem. Ber. 117, 694 (1984).
- [6] R. Diercks und H. tom Dieck, Chem. Ber. 118, 428

(1985); R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, Chem. Ber. **117**, 1913 (1984); R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, Angew. Chem. **96**, 891 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 893 (1984).

- [7] J. Sieler, J. Kaiser, D. Walther, L. Golic und J. Siftar, J. Organomet. Chem. 224, 313 (1982).
- [8] D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 17 (1977).
- [9] B. Bogdanovic und M. Velic, Angew. Chem. 79, 818 (1967).
- [10] A. DeCian und R. Weiss, Acta Crystallogr. B 28, 3264 (1972).
- [11] NMR-Daten des Liganden **3** (R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):  $\delta = 8,37$  (H2), 7,13 (H3), 7,34 (H4);  $J_{23} = 8,98$  Hz,  $J_{34} = 15,76$  Hz; NMR-Daten für den Eisenkomplex **5**:  $\delta = 7,25$  (H2), 6,1 (H3), 3,45 (H4) ppm;  $J_{23} = 3,0$  Hz,  $J_{34} = 10,0$  Hz.
- [12] G. M. Sheldrick, SHEL 76, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [13] E. Keller, SCHAKAL, Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, ChiuZ 14, 56 (1980).