

Metallierung einer nichtaktivierten Alkyl-Gruppe im Nickelkomplex¹⁾

Heindirk tom Dieck* und Michael Svoboda

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt/Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 5. September 1975

Aus dem Diazadien (DAD) Glyoxalbis(diisopropylmethylinim) (1) und wasserfreiem Nickelbromid wird (DAD)NiBr₂ (2) erhalten, dessen Reaktion mit Hauptgruppenmetall-alkylen zu wenig stabilen Zwischenprodukten führt. Mit dem sperrigen *o*-Tolylmagnesiumbromid wird unter formaler HBr-Abspaltung die Metallierung des Diisopropylmethyl-Rests von 2 in γ -Stellung zum nächsten aktivierenden Zentrum (N) unter Bildung eines N–C-Chelattrings erreicht. Eigenschaften und Struktur dieses Produkts (3) einer neuartigen Alkanaktivierung werden diskutiert.

Metalation of a Non-activated Alkyl Group in Nickel Complexes¹⁾

The diazadiene (DAD) glyoxalbis(diisopropylmethylinime) (1) reacts with anhydrous nickel bromide to yield (DAD)NiBr₂ (2). Its reactions with main group metal alkyls lead to rather unstable intermediates. With the bulky *o*-tolylmagnesium bromide — under formal HBr abstraction — metalation of the diisopropylmethyl substituent occurs in γ -position to the next activating center (N) with formation of an N–C chelate. Properties and structure of this product 3 from this novel alkane activation reaction are discussed.

Während Mehrfachbindungssysteme in vielfältiger Art mit Übergangsmetallverbindungen zu reagieren vermögen, ist die Aktivierung von C–H- und C–C-Bindungen nur in vergleichsweise wenigen Fällen erfolgreich. Über die Stabilität von Metall-Alkyl- und Metall-Aryl-Bindungen ist inzwischen viel bekannt, doch zur Knüpfung solcher Bindungen sind in der Regel aktivierte Kohlenstoffverbindungen vonnöten²⁾. Während für Aryl–H-Bindungen zahlreiche Metallierungsreaktionen intramolekularer Art (*o*-Metallierung) gefunden wurden, sind entsprechende Reaktionen von Alkyl–H-Bindungen nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich (Aktivierung in α -Stellung zum Aromaten oder Koordinationszentrum, extreme sterische Bedingungen)³⁾. Wir berichten im folgenden über eine ungewöhnliche Reaktion, bei der eine durch mehrere gesättigte C-Atome vom Koordinationszentrum entfernte Alkyl-C–H-Bindung in glatter Reaktion in eine Nickel–C-Bindung übergeführt wird.

¹⁾ Vgl. auch die Röntgenstrukturuntersuchungen durch H. G. von Schnering, K. Peters und E.-M. Peters, Chem. Ber. 109, 1665 (1976), nachstehend.

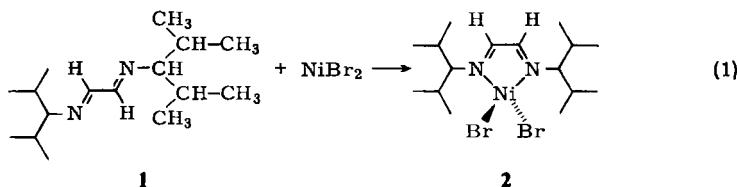
²⁾ G. Wilkinson, Pure Appl. Chem. 30, 627 (1972); J. Chatt, Adv. Organomet. Chem. 12, 1 (1974).

³⁾ M. I. Bruce in: Specialist Periodical Reports (Chem. Soc.), Organomet. Chem. 1, 282 (1972); 2, 346 (1973); 3, 269 (1975); und dort zitierte Literatur.

Diazadien-Nickel-Komplexe

Seit einiger Zeit untersuchen wir katalytische Eigenschaften von Diazadien-Komplexen des Nickels⁴⁾. Um über mögliche Zwischenprodukte Aussagen machen zu können, interessierten uns spektroskopische und chemische Eigenschaften von (DAD)nickel-alkylen, -arylen und -hydriden. Magnetisch normale (high-spin) Komplexe der DAD-Liganden zeigen nämlich zumeist nur wenig intensive, low-spin-Komplexe dagegen intensive π - π^* -Übergänge („CT-Übergänge“) im Elektronenspektrum und lassen sich leicht unterscheiden⁴⁾.

Bei der Reaktion von wasserfreiem Nickelbromid, dargestellt durch Tieftemperaturbromierung von Nickeltricarbonyl, mit Diazadienen (DAD) in wasserfreien Lösungsmitteln wie Benzol oder Methylenchlorid entstehen gelborange, halogenverbrückte oder violette, monomere, tetraedrische Komplexe der Zusammensetzung $DADNiBr_2^{4-}$. Die gelborangen Komplexe (z. B. mit DAD = Glyoxalbis(*tert*-butylimin)) lassen sich thermisch in die violetten überführen, die wiederum bei Temperaturen von 150–200°C zu sublimieren beginnen. Das aus Glyoxalhydrat und 3-Amino-2,4-dimethylpentan leicht erhältliche DAD 1 reagiert so nach Gl.(1) zum violetten Dibromo[glyoxalbis-(diisopropylmethylimin)-*N,N'*]nickel(II) (2).



2 ist sowohl im festen Zustand (3.32 B.M.)⁵⁾ als auch in Lösung⁶⁾ (3.2 B.M.) paramagnetisch und zeigt im nahen IR bzw. im sichtbaren Spektralbereich die für tetraedrische Anordnung der Liganden zu erwartenden Ligandenfeldübergänge (Abb. 1)⁷⁾. Die Elektronenspektren in Lösung und als Feststoff stimmen überein, anders als bei dem oben genannten gelben Komplex (DAD)NiBr₂ (DAD = Glyoxalbis(*tert*-butylimin)). Im IR-Spektrum findet man für **2** trotz der *cis*-Konformation des komplexierten Liganden mit 1636 cm⁻¹ eine gegenüber dem freien Liganden **1** praktisch unveränderte C=N-Valenzschwingung (1635 cm⁻¹). Eine weitere C=N-Bande wird für violette Komplexe vom Typ **2** nicht beobachtet, während bei polymeren, gelben Verbindungen zwei um ca. 50 cm⁻¹ getrennte C=N-Banden gefunden werden, was nicht durch *cis/trans*-Isomerie sondern durch unterschiedliche Kopplungseffekte im Gitter erklärt wird⁴⁾.

Die Reaktion von 2 und ähnlichen Komplexen mit metallorganischen Verbindungen wie Butyllithium, Äthylmagnesiumbromid oder Äthoxydiäthylaluminium führt bei -70°C in Äther zu extrem empfindlichen, reaktiven tiefgrünen Lösungen, die beim

⁴⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda und H. Bruder, in Vorbereitung.

⁵⁾ Die Messung wurde freundlicherweise im Arbeitskreis von Prof. H. G. von Schnering durchgeführt, s. auch l. c.¹⁾.

⁶⁾ NMR-Messung in CH_2Cl_2 -Lösung nach der Methode von D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003; H. P. Fritz und K.-E. Schwarzhans, J. Organomet. Chem. 1, 208 (1964).

⁷⁾ A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, S. 342, Elsevier Publ. Cie, Amsterdam 1968.

Aufwärmten (-20°C) nach rotviolett umschlagen (Abb. 2). Da zwischenzeitlich gebildete Nickel-n-alkyle offenbar thermisch empfindlich sind, untersuchten wir auch qualitativ unter den gleichen Bedingungen die Reaktion des Liganden mit Äthylmagnesiumbromid unter nachträglicher Zugabe von Nickelbromid (Raumtemperatur). Auch hier (Abb. 2) bildete sich, wenn auch erst im Laufe von 48 h, ein rotvioletter DAD-Nickel-Komplex, elektronenspektroskopisch identisch mit dem nach Aufwärmung erhaltenen Komplex.

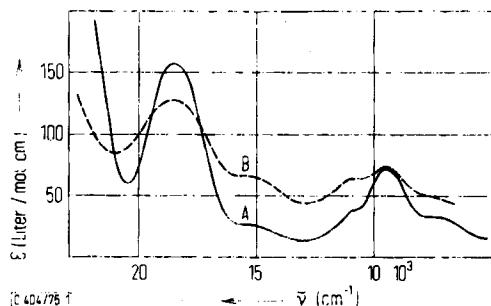


Abb. 1. Elektronenspektrum von **2** in Methylenchlorid (A) (linke Abszisse: ϵ -Werte) und als polykristalline Verreibung in Nujol (B) (Extinktionswerte willkürlich)

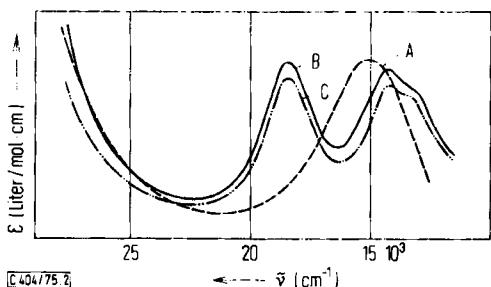


Abb. 2. Elektronenspektrum der Reaktionslösung (A) aus **2** und Äthylmagnesiumbromid bei -70°C ; (B) nach Aufwärmung auf -20°C ; (C) aus **1** und ÄtMgBr und nachträglicher Zugabe von Nickelbromid (20°C) (alle Aufnahmen in Äther)

Um die spektroskopischen Eigenschaften von DAD-Nickel-Systemen mit *C*-gebundenen Liganden besser studieren zu können, versuchten wir in Analogie zur Phosphin-Nickel-Chemie⁸⁾ einen sterisch anspruchsvollen Aryl-Liganden einzuführen. Bei der Reaktion von **2** mit *o*-Tolylmagnesiumbromid bei -15°C in Äther erhält man sofort eine tiefblau-violette Lösung, aus der nach Hydrolyse und Aufnehmen in Toluol und Umkristallisieren schwarzblaue, metallisch bronzefarbene schillernde Kristalle von **3** gewonnen werden. Das Produkt hat analytisch etwa die Zusammensetzung (DAD)NiBr. Es löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauer (Hexan) bis roter Farbe (Methanol); Wasser greift **3** nur langsam an, Lösungen sind mäßig luftempfindlich, der kristalline Feststoff zersetzt sich erst innerhalb von Stunden an Luft. Auf der Grundlage der Analyse

⁸⁾ D. R. Fahey, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 7, 245 (1972).

könnte es sich bei **3** um eine Nickel(I)-Verbindung mit Nickel-Nickel-Bindung (Diamagnetismus), um ein (DAD)bromonickel(II)-hydrid bzw. (nach HBr-Abspaltung aus **2**) um eine intramolekular entstandene Alkynickel-Verbindung handeln.

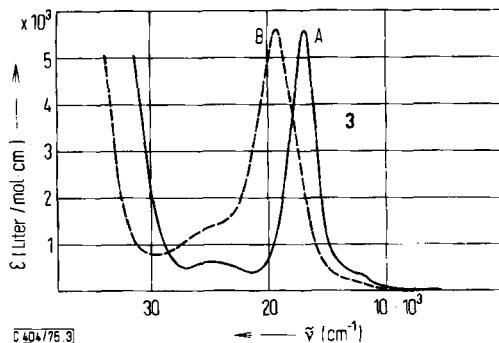
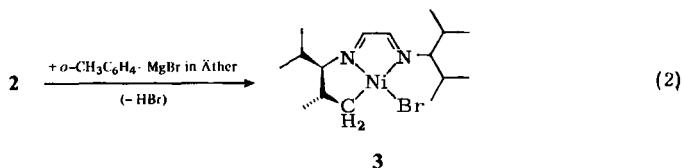


Abb. 3. Elektronenspektren von **3** in n-Hexan (A) und Methanol (B)

Zur Struktur von **3**

Entscheidende Hinweise für die Strukturaufklärung von **3** ergeben die Kernresonanzspektren. Während im freien Liganden **1** die vier Methylgruppen als scharfes Dublett ($\delta = 1.05$ ppm, $J = 7$ Hz) und die Azomethinprotonen als Singulett (7.75 ppm) erscheinen, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zwei deutlich verschiedene Azomethin-H-Signale (7.5 und 7.9 ppm), der Hochfeldbereich besteht nun aus einer komplizierten Gruppe von mindestens sieben Signalen. Eine Unterscheidbarkeit der Azomethinprotonen legt einen planaren, vierfach koordinierten Komplex mit verschiedenen Liganden *trans* zu den N-Koordinationszentren nahe. Die extreme Verschiedenheit im Methylteil des Spektrums (gegenüber **1**) lässt sich kaum allein durch sterische Einflüsse weiterer Nickel-Liganden erklären.

Die Röntgenstrukturanalyse¹⁾ zeigte nun, daß eine Differenzierung der beiden DAD-N-Substituenten durch eine chemische Reaktion vorliegt (Gl. 2):



Durch eine intramolekulare Substitution von Wasserstoff durch Nickel ist ein weiterer Chelatring entstanden; hiermit in bester Übereinstimmung ist auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 5). Die Azomethinkohlenstoffe C-1, C-1' (155.1; 153.7 ppm) sind ebenso verschieden wie die entsprechenden Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Durch intramolekulare Metallierung entspr. Gl. (2) müssen alle Kohlenstoffatome des Liganden magnetisch inäquivalent werden. Von den zufordernden 16 Signalen werden 15 tatsächlich gefunden. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen im Bereich der Methylkohlenstoffe sind allerdings so klein, daß hier noch ein weiteres Signal verborgen

sein könnte. Durch einen Ringschluß über C-8 erhält man an C-2 und C-3 Chiralitätszentren.

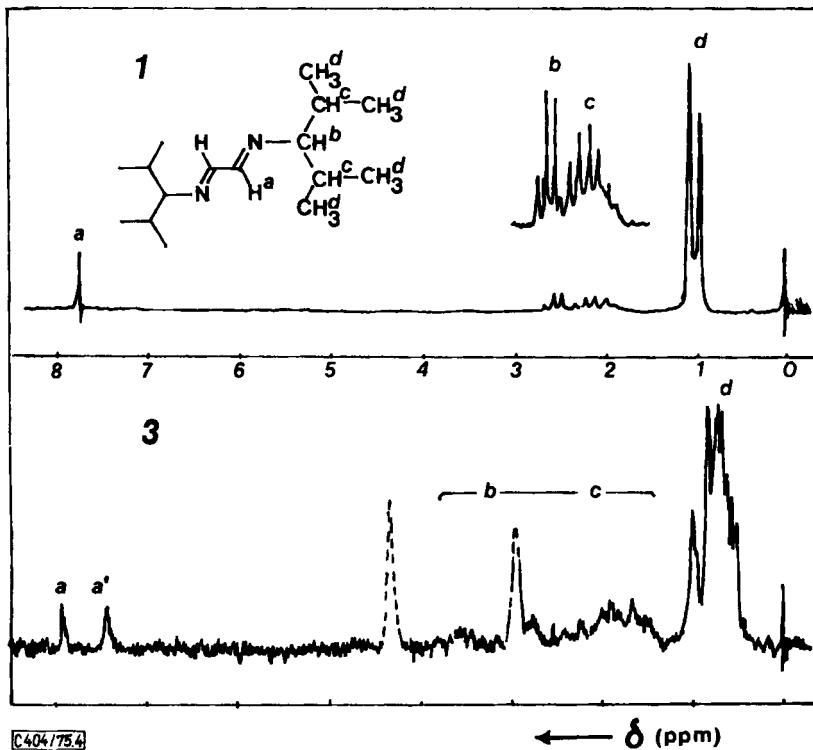


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren von 1 (in CCl_4) und 3 (in CD_3OD)

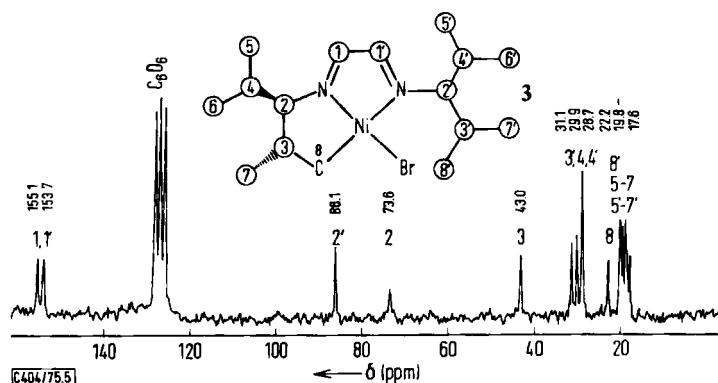


Abb. 5. ^{13}C -FT-NMR-Spektrum von 3 in C_6D_6

Die in Abb. 5 gezeigte Konfiguration entspricht einem R,R-Diastereomeren ($\text{C}-\text{Ni}$ ist nach N der ranghöchste Substituent für C-2, der höchste für C-3). Das R,S- (bzw. S,R)-Isomere ist relativ unwahrscheinlich aus Konformationsgründen der freien N -Sub-

stituenten in **2** und müßte auf jeden Fall im ^{13}C -NMR-Spektrum durch zusätzliche Signale auffallen. Im Chelatring N-C-2-C-3-C-8 müßten dann die C-2- und C-3-Substituenten *cis*-ständig sein. Unter der Annahme einer δ^{\ominus} -Ladung an C-8 ist für C-3 ein α -Effekt (Entschirmung) und für C-2 ein β -Effekt (Abschirmung relativ zu C-2') zu erwarten. Die weiteren Zuordnungen, insbesondere von C-8, sind nur vorläufig, da aus Löslichkeitsgründen noch keine befriedigenden off-resonance-Spektren erhalten wurden. Eine vollständige Zuordnung der ^{13}C -Spektren von **3** und ähnlichen nickelorganischen Verbindungen wird mit *D. Leibfritz* bearbeitet⁹⁾.

Diskussion

Der Mechanismus der Bildung von **3**, formal eine HBr-Abspaltung aus **2**, ist noch ungeklärt. Ob es sich dabei um einen direkten Angriff eines koordinativ ungesättigten, elektrophilen Ni^{II} auf die C-8-Methylgruppe handelt, oder ob möglicherweise der Wasserstoff an C-2 aktiviert ist und nach seiner Abspaltung mehrere Protonenverschiebungen erfolgen, muß durch weitere Versuche mit peralkyliertem C-2 und C-3 geklärt werden. Zweifellos wird die Reaktion durch günstige Fünfring-Chelatbildung gefördert, aber auch der Übergang von high-spin-Nickel(II) zu low-spin-Nickel(II) mit günstiger Ligandenfeldstabilisierung kann einen entscheidenden Beitrag liefern. Formal wird der Übergang $\text{sp}^3 \rightarrow \text{dsp}^2$ ja durch den Ersatz eines Bromid- durch einen einzigen Alkylliganden bewirkt.

Vergleichbare Reaktionen sind bisher weder aus der Nickelchemie noch von anderen Metallen bekannt. In zahlreichen Reaktionen, wo Wasserstoff gegen ein Übergangsmetall ersetzt wird, handelt es sich um *ortho*- oder *alpha*-Metallierungen. Chelatringbildung durch *o*-Metallierung ist mit Stickstoff¹⁰⁾, Phosphor¹¹⁾ und Schwefeldonatoren¹²⁾ bekannt und tritt besonders häufig bei Edelmetallen auf³⁾. Sterische Faktoren können die Reaktionen stark begünstigen, z. B. bei der Reaktion von Aryl-*tert*-butylphosphinen¹³⁾. Ermöglicht die Metallierung von aromatischen *o*-Substituenten die Bildung eines Fünfrings, so ist diese vor anderen Ringgrößen bevorzugt¹⁴⁾. Schließlich findet man auch Metallierungen in direkter Nachbarschaft zum positivierenden Koordinationszentrum¹⁵⁾. Das Schema zeigt Beispiele solcher typischen Metallierungsprodukte (A – C).

⁹⁾ D. Leibfritz, M. Svoboda und H. tom Dieck, in Vorbereitung.

¹⁰⁾ J. P. Kleiman und M. Dubeck, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1544 (1963); M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1971**, 2820; **1970**, 3204; J. Organomet. Chem. **40**, 393 (1972); M. I. Bruce, B. L. Goodall, A. D. Redhouse und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1228; R. J. Hoare und O. S. Mills, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2138, 2141.

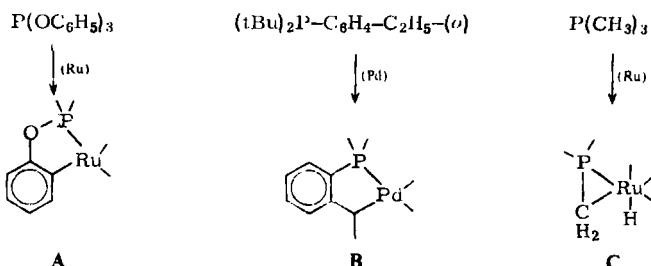
¹¹⁾ E. W. Ainscough, S. D. Robinson und J. J. Levison, J. Chem. Soc. A **1971**, 3413; A. J. Cheney und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 754, 860; J. J. Hough und E. Singleton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 371.

¹²⁾ H. Alper und A. S. Chan, Chem. Commun. **1971**, 1203; J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4905 (1973).

¹³⁾ A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw und R. M. Slade, J. Chem. Soc. A **1971**, 3833.

¹⁴⁾ D. F. Gill, B. E. Mann und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 270; G. Bombieri, L. Caggiani, L. Cattalini, E. Forcellini, F. Gasparrini, R. Graziani und P. A. Vigato, Chem. Commun. **1971**, 1415.

¹⁵⁾ J. Chatt und J. M. Davidson, J. Chem. Soc. **1965**, 843.



Die Metallierung einer reinen Alkylkette, von jedem aktivierenden Zentrum über mehrere Bindungen bzw. gesättigte Zentren entfernt, ist hingegen neu. Wenn auch der konformative Anteil der Fünfringbildung von Bedeutung ist, eröffnet sich der prinzipielle Aspekt, primäre Amine in γ -Stellung substituieren¹⁶⁾ oder gar freie Alkane metallieren und damit unter milden Bedingungen einer Weiterreaktion zuführen zu können.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Homogenkatalyse mit metallorganischen Verbindungen“ gefördert. Den *Chemischen Werken Hüls* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für die freundliche Überlassung von Chemikalien, den *Farbwerken Hoechst* für die Ausführung der Mikroanalysen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Komplexverbindungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Elektronenspektren wurden mit einem Cary 14 aufgenommen. ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian T-60 und ¹³C-NMR-Spektren mit einem Bruker HX 90/4-15 mit Akkumulations- und FT-Einheit 1080 der Fa. Nicolet.

Glyoxalbis(diisopropylmethylinim) (1): 11.5 g (100 mmol) 3-Amino-2,4-dimethylpentan (Chemische Werke Hüls AG) werden bei 0°C in 200 ml Methylenchlorid mit 75 ml einer 40proz. wässr. Glyoxallösung (\approx 50 mmol) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete farblose Kristallbrei (Hauptmenge 1) wird abgesaugt, die Mutterlauge nach dem Abscheiden des Wassers im Rotationsverdampfer eingeengt und weiteres Produkt gewonnen. Umkristallisation aus Petroläther (40–80°C) und Abkühlen auf –20°C ergibt 7.6 g (70%) farbloser Kristalle von 1 mit Schmp. 49°C.

C₁₆H₃₂N₂ (252.4) Ber. C 76.12 H 12.78 N 11.1 Gef. C 75.7 H 12.9 N 11.0

Dibromo/glyoxalbis(diisopropylmethylinim)-N,N'Nickel (2): 2.1 g (9.8 mmol) Nickelbromid (aus der Umsetzung von Nickeltetraacarbonyl und Brom in Äther bei –20°C als völlig wasserfreies, karamelsfarbenes Pulver erhalten) und 2.7 g (10.7 mmol) 1 bilden unter dreitägigem Rühren bei Raumtemp. in 40 ml Benzol violette, nadelförmige Kristalle in quantitat. Ausb. (bez. auf Ni). Umkristallisation aus Methylenchlorid ergibt reines 2 mit Schmp. 190°C (Zers.).

C₁₆H₃₂Br₂N₂Ni (471.0) Ber. C 40.8 H 6.9 N 6.0 Ni 12.5 Gef. C 41.0 H 7.0 N 5.9 Ni 11.0

¹⁶⁾ Herr Dr. H.-H. Lindner, Deutsche Forschungsgemeinschaft, leitete uns diesen Hinweis eines Gutachters weiter.

Bromo(3,8-diisopropyl-2,9-dimethyl-4,7-diaza-4,6-decadienyl-N,N')nickel(II) (3): Zu einer Suspension von 2.8 g (6 mmol) **2** in 80 ml Äther wird bei -15°C langsam eine äther. Lösung von 6 mmol *o*-Tolylmagnesiumbromid getropft, wobei sofortige Blaufärbung zu beobachten ist. Nach 30 min wird zur Trockne eingeengt (goldbraun glänzender, blauvioletter Rückstand), mit 75 ml Toluol versetzt, mit stickstoffgesättigtem Wasser zweimal ausgeschüttelt und dann die Toluollösung eingeengt. Umkristallisieren des in ca. 50% Ausb. erhaltenen Produkts aus Äthanol/Petroläther liefert stark metallisch glänzende Kristalle mit Schmp. 94°C.

C₁₆H₃₁BrN₂Ni (390.1) Ber. C 49.3 H 8.0 N 7.2 Br 20.5
Gef. C 49.0/48.8 H 8.0/8.2 N 7.0/6.8 Br 21.8/20.4

[404/75]