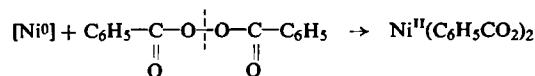


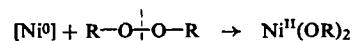
Reduktive Spaltung von Bindungen mit Komplexen nullwertiger Übergangsmetalle

Von *H. Schott* und *G. Wilke* [**]

An Komplexen von Nickel(0) — im folgenden als $[Ni^0]$ symbolisiert — haben wir beobachtet, daß die Nickelatome bestimmte Bindungen sehr leicht zu spalten vermögen. So reagieren z.B. Äthylenbis(triphenylphosphin)nickel und Benzoylperoxid in benzolischer Lösung spontan nach:



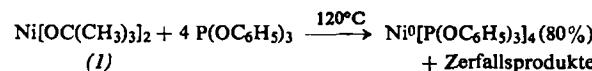
Ebenfalls unter O—O-Spaltung reagieren Dialkylperoxide, z. B. Di-tert.-butylperoxid oder Ascaridol.



Aus Di-tert.-butylperoxid und Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel konnte so erstmals ein einfaches, reines Nickelalkoholat dargestellt werden. (Die durch Umsetzung von Nickelhalogeniden mit Alkalimetallalkoholaten erhaltenen Präparate sind stets durch basische Produkte verunreinigt^[11].)

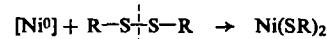
Das blaue Di-tert.-butoxonickel (I) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Es zersetzt sich oberhalb ca. 100 °C unter Abscheidung von Nickel, wie das auch beim komplexen Nickel-aluminium-äthanolat beobachtet wurde [2]. Aus 75% der tert.-Butoxy-Gruppen entsteht dabei tert.-Butanol, während der Rest in Verbindungen mit überwiegend niedrigerer C-Zahl, u. a. Butan, Buten, Propan, Propen, Aceton, Methan und CO₂ zerfällt.

Zersetzt man (1) in Gegenwart geeigneter Elektronendonoren, so entstehen wiederum Komplexe des nullwertigen Nickels, z. B.



Unter ähnlichen Bedingungen erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Butadien Katalysatoren, die die Bildung von Cycloocta-1,5-dien oder Cyclododeca-1,5,9-trien vermitteln.

Analog zur O—O-Spaltung verläuft die Reaktion von Nickel(0)-Komplexen mit organischen Disulfiden, z.B. Di-benzyldisulfan oder Di- β -naphthyl-disulfan.



Möglicherweise geht auch die Synthese des Bis(trityl)nickel [3] auf eine solche Bindungsspaltung zurück, jedoch ist zu berücksichtigen, daß in diesem Fall auch die in der Lösung bereits vorliegenden Tritylradikale mit dem Nickel(0) reagieren können.



Bei den beschriebenen reduktiven Spaltungen zeigen die verschiedenen Ni^0 -Verbindungen recht unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. Während die $\text{O}-\text{O}$ -Spaltung mit allen bekannten Ni^0 -Verbindungen — einschließlich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — möglich ist, sind für die Darstellung des Bis(trityl)nickels nur solche geeignet, die olefinische Liganden — z. B. Cycloocta-1,5-dien — enthalten. Weitere Beispiele für die Spaltung von Bindungen durch Nickel(0) sind die von *Fischer* und *Bürger*^[4] gefundene Bildung von π -Allynickelbromid aus Tetracarbonyl-

nickel und Allylbromid (Spaltung einer C—Br-Bindung) sowie die von Herrmann^[5] beschriebene Darstellung eines Nickel(I)-phosphids aus einem Nickel(0)-Komplex und Tri-phenylphosphin (Spaltung einer P—C-Bindung), die über ein nicht isolierbares Phenylnickeldiphenylphosphid verläuft.

Mit Di-tert.-butylperoxid reagieren auch andere Übergangs-metall(0)-Komplexe. *Hagihara* und *Yamazaki*^[6] erhielten aus Di-tert.-butylperoxid und Dibenzolchrom Tetra-tert.-butoxochrom. Wir fanden, daß sowohl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als auch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Di-tert.-butylperoxid Alkoholate, Tri-tert.-butoxoeisen bzw. -kobalt, ergeben.

Typische Arbeitsvorschrift: 8 ml Di-tert.-butylperoxid werden in 120 ml Toluol bei 110 °C mit einer Äthylengesättigten Lösung von 8 g Äthylenbis(triphenylphosphin)nickel in 250 ml Toluol umgesetzt (5 Std.). Danach wird filtriert und der Rückstand mit Toluol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.3 g (87%) $\text{Ni}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$. Im Filtrat findet man 7 g (98%) Triphenylphosphinoxid.

Eingegangen am 24. Oktober 1966 [Z 79]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

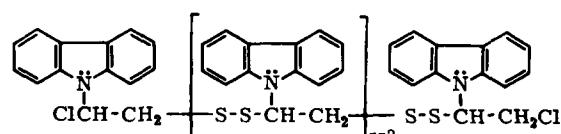
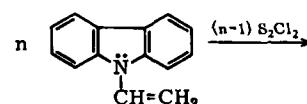
- [*] Dr. H. Schott und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
 - [1] *W. L. German u. Th. W. Brandon*, J. chem. Soc. (London) 1942, 526.
 - [2] *H. Meerwein u. E. Geschke*, J. prakt. Chem. (2) 147, 206 (1936).
 - [3] *G. Wilke u. H. Schott*, Angew. Chem. 78, 592 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 581 (1966).
 - [4] *E. O. Fischer u. G. Bürger*, Z. Naturforsch. 16b, 77 (1961).
 - [5] *G. Herrmann*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.
 - [6] *N. Nagihara u. H. Yamazaki*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3160 (1959).

Neue Reaktion von *N*-Vinylcarbazol mit Dischweifeldichlorid

Von J. Pielichowski [*]

Dischwefeldichlorid reagiert bekanntlich mit Olefinen zu Bis(β-chloralkyl)sulfid und Schwefel^[1,2]. Bei der Reaktion von *N*-Vinylcarbazol mit Dischwefeldichlorid tritt fast keine Ausscheidung von Schwefel ein, es entwickelt sich aber gasförmiges Chlor.

Das Dischwefeldichlorid verursacht hier eine Polykondensation zu einem Polymeren mit einem Molekulargewicht von ca. 1300 (ebullioskopisch). Das Polymere enthält zwei Schwefelatome auf ein Molekül *N*-Vinylcarbazol und wenig (ca. 2 %) Chlor, wahrscheinlich in den Endgruppen. Der Reaktionsablauf hängt weitgehend von der Konzentration der beiden Reagentien ab.



Die Struktur des Polymeren geht aus seinem IR-Spektrum nach polarographischer Reduktion (in Dimethylformamid) der Disulfid-Gruppen ($\nu_{\text{S-S}} = 400-500 \text{ cm}^{-1}$ ³¹) zu Sulfid-