

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 7

S. 1755—2018

GERHARD N. SCHRAUZER und HELMUT THYRET

Chinonkomplexe des Nickels mit Cyclooctadien-(1.5), Cyclooctatrien-(1.3.5) und mit Cyclooctatrienon^{1,2)}

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Oktober 1962)

Darstellung und Eigenschaften von Cyclooctatrien-(1.3.5)-durochinon-nickel(0), Cyclooctatrienon-durochinon-nickel(0) (und von Cyclooctatrienon-eisentricarbonyl) werden mitgeteilt. Im Vergleich zum Cyclooctatrien besitzt das Cyclooctatrienon eine höhere Elektronenaffinität; der stärkere Anteil an Elektronen-Rückgabebindungen im Cyclooctatrienon-Komplex läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen. — Ein „Bis-trimethylchinon-nickel(0)“ ist nicht mehr existenzfähig; es lassen sich jedoch Komplexe vom Typ Olefin-Ni⁰-Chinon in einfacher Weise durch Reaktion von Nickelcarbonyl mit Trimethylchinon oder 2.5- bzw. 2.6-Dimethyl-chinon in Gegenwart von Cyclooctadien-(1.5) darstellen. Die neuen Komplexe sind stark polar und gut wasserlöslich. ¹H-NMR-Messungen ergeben, daß die „Sandwich“-Struktur auch in der wäßrigen Phase vorliegt, und daß die Liganden in den Durochinon-Komplexen bei Raumtemperatur nicht um die Molekülhauptachse rotieren. Die Dimethylchinon-Komplexe stehen an der Grenze der Existenzbereiche von Ni⁰- und Ni^{II}-Verbindungen.

Wie wir vor kurzem zeigen konnten³⁻⁵⁾ bildet sich bei der Reaktion von Durochinon (Tetramethylchinon) mit Nickelcarbonyl ein π -Komplex mit Doppelkegelstruktur, Bis-durochinon-nickel(0). Andere Chinone, wie z. B. *p*-Benzochinon, Toluchinon, die Xylochinone, Naphthochinon und eine Reihe von *o*-Chinonen, wirken dagegen auf Nickelcarbonyl oxydierend ein; an Stelle von π -Komplexen erhält man Nickelsalze von Hydrochinonen bzw. Chinhydrone^{3,4)}. Bei der Reaktion von Nickelcarbonyl mit Durochinon in Gegenwart von bestimmten cyclischen Olefinen gewinnt man in

1) V. Mitteil. über Komplexe vom Typ des Bis-durochinon-nickels(0).

2) IV. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, *Angew. Chem.* **74**, 488 [1962].

3) G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6420 [1960].

4) G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, *Z. Naturforsch.* **16b**, 353 [1961].

5) G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, *Z. Naturforsch.* **17b**, 73 [1962].

bildung von 1672 nach 1661/cm. Die Elektronen-Rückgabebindung macht sich somit trotz der nichtebenen Struktur des Cyclooctatrienonmoleküls noch eindeutig bemerkbar. Besonders aufschlußreich sind auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Während bei Komplexen mit symmetrischen Cycloolefinen als Zweitliganden⁶⁾ jeweils nur ein Signal der 12 Durochinonprotonen beobachtet wird, spaltet dieses im Cyclooctatrienonkomplex in zwei Signale mit gleicher Intensität auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclooctatrienonkomplexes beobachtet man sogar eine fünffache Aufspaltung. Es handelt sich hier um Abschirmungseffekte durch die asymmetrischen Zweitliganden. Aus dem Verhalten des Durochinon-Protonensignals darf geschlossen werden, daß die Komplexliganden bei Raumtemperatur keine Drehungen um die Molekülhauptachse ausführen, da sonst die Aufspaltungseffekte verschwinden müßten.

Cyclooctatrienon bildet auch einen Eisentricarbonylkomplex, den wir zu Vergleichszwecken darstellten. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgt, daß das Cyclooctatrienon nicht wie im Nickelkomplex gebunden ist, sondern wahrscheinlich über das der Carbonylgruppe benachbarte 1.3-Diensystem (vgl. Formel III; hier sind die Bindungsverhältnisse nur angenähert wiedergegeben. Insbesondere wurde die Wechselwirkung der beiden der Methylengruppe benachbarten $2p$ -Orbitals nicht explizit eingezeichnet). Aus der Verschiebung der Carbonylbande des Cyclooctatrienons von 1672 nach 1650/cm ist wiederum die Wirkung schwacher Elektronenrückgabebindungen zu erkennen.

B. TRIMETHYLCHINON- UND XYLOCHINON-NICKEL(0)-KOMPLEXE DES CYCLOOCTADIENS-(1.5)

Bei der Reaktion von Trimethyl-, 2.5- oder 2.6-Dimethyl-*p*-benzochinon mit Nickelcarbonyl in Gegenwart von Cyclooctadien-(1.5) erhält man rote, kristalline „Sandwich“-Komplexe, die denen des Durochinons in vieler Hinsicht ähneln⁷⁾. Wegen der höheren Elektronenaffinität dieser Chinone beobachtet man jedoch eine noch stärkere Ladungstrennung und eine etwas geringere Stabilität als bei der analogen Verbindung des Durochinons. So beträgt das Dipolmoment von Cyclooctadien-(1.5)-trimethylchinon-nickel(0) nach einer orientierenden Messung 4.78 Debye (die Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln bereits so wenig löslich, daß eine genauere Messung der Dipolmomente der übrigen Komplexe nicht mehr möglich war). Sie lösen sich in Wasser sehr gut mit roter Farbe auf und lassen sich z. B. durch Methylenchlorid unverändert wieder ausschütteln. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclooctadien-(1.5)-trimethylchinon-nickels wurde sowohl in Chloroform als auch in Wasser aufgenommen. Außer kleinen Verschiebungen der Signale tritt keine Änderung in den Spektren auf, was bedeutet, daß die „Sandwich“-Struktur auch in Wasser erhalten bleibt. Die Chinon-CO-Bande erleidet bei der Komplexbildung wiederum die für diese Verbindungsklasse charakteristische langwellige Verschiebung (vgl. Tab. 1).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁶⁾ stehen in Einklang mit der geforderten symmetrischen Struktur. Magnetische Messungen an den festen Komplexen ergaben allerdings

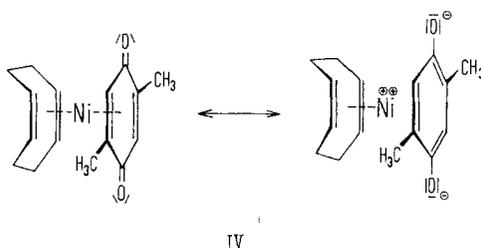
⁶⁾ Die NMR-Spektren sind im Versuchsteil tabellarisch wiedergegeben.

⁷⁾ Cyclooctadien-(1.5)-[2.5-dimethyl-*p*-benzochinon]-nickel(0) wurde bereits kurz beschrieben; vgl. I. c.⁵⁾

Tab. 1. Carbonylfrequenzen von Cyclooctadien-Ni-Chinon-Komplexen

Chinonkomponente	C=O-Frequenz des freien Chinons	C=O-Frequenz im Komplex
Durochinon	1629	1553
Trimethylchinon	1650	1574
2.5-Dimethyl-chinon	1664	1580
2.6-Dimethyl-chinon	1654	1570
<i>dl</i> - α -Tocochinon ²⁾	1647	1533

Momente zwischen 1 und 2.75 B. M. Wie an anderer Stelle näher begründet wird⁸⁾, ist der Paramagnetismus wahrscheinlich Folge eines intermolekularen Elektronenübergangs vom Nickelatom zum Chinonmolekül. Die Bindung Nickel-Chinon kann offenbar nicht mehr allein durch kovalente Bindungen beschrieben werden; vielmehr müssen auch polare Strukturen mitberücksichtigt werden:



Die stark paramagnetischen Komplexe der Dimethylchinone dürften zumindest im festen Zustand strenggenommen nicht mehr als Nickel(0)-Komplexe bezeichnet werden, da in ihnen der polare Bindungsanteil bereits sehr groß ist. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Nickelkomplex des 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylens, bei dem ein Moment von 2.11 B. M. aufgefunden wurde⁹⁾. Man hat es hier somit mit Komplexen zu tun, die genau an der Grenze der Existenzbereiche von Ni⁰- und Ni^{II}-Komplexen liegen.

Die Komplexe sind im kristallisierten Zustand an trockener Luft einige Zeit unverändert haltbar, an feuchter Luft tritt unter Abspaltung von Cyclooctadien langsame Zersetzung ein. Die roten wäßrigen Lösungen sind jedoch in der Kälte beständig. Auf Zusatz von Säuren entfärben sie sich rasch unter Bildung von Ni^{II}-Ion, dem entsprechenden Hydrochinon und unter Freisetzung des Cyclooctadiens; stabile Hydrohalogenide konnten auch hier nicht erhalten werden.

Die Nickel-Chinon-Komplexe besitzen bei Alkin- und Olefinpolymerisationsreaktionen nach bisherigen Erfahrungen nur geringe katalytische Aktivität. Obwohl einige von ihnen Phenylacetylen bereits bei Raumtemperatur zu amorphen Produkten polymerisieren, bedarf es zur cyclischen Trimerisierung von z. B. Diphenylacetylen oder von Hexafluorbutin-(2) Temperaturen von oberhalb 100°. Intermediäre Alkin-nickel(0)-chinon-Komplexe konnten nicht gefaßt werden, und die Ausbeuten an Trimerisierungsprodukt waren nur etwa stöchiometrisch. Die Reaktion von Butadien mit katalytischen Mengen der Komplexe führte auch bei Variation der Versuchsbedingungen nur zu kleinen Ausbeuten an Cyclooctadien-(1.5).

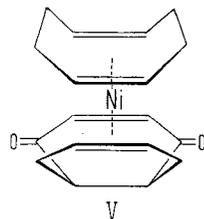
⁸⁾ G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, Theoret. chim. Acta [Berl.] **1**, 172 [1963].

⁹⁾ G. N. SCHRAUZER, S. EICHLER und D. A. BROWN, Chem. Ber. **95**, 2755 [1962].

C. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG STRUKTURANALOGER VERBINDUNGEN

Wie bereits eingangs erwähnt, entstehen bei der Reaktion von *p*-Xylochinonen mit Nickelcarbonyl ähnlich wie mit *p*-Benzochinon Ni^{II}-Salze von Hydrochinonen bzw. Chinhydronen. Uns interessierte daher, festzustellen, ob das Trimethylchinon noch einen Ni⁰-Komplex bildet. Unter verschiedenen Bedingungen mit Nickelcarbonyl umgesetzt, reagierte Trimethylchinon zwar rasch unter Entbindung von Kohlenoxid, doch entstand dabei stets graubraunes, unlösliches und paramagnetisches ($\mu_{\text{gef.}} = 3.05 \text{ B. M.}$) Ni^{II}-Trimethylhydrochinonat.

Im Gegensatz zu den 2.5- und 2.6-Isomeren reagierte 2.3-Dimethyl-*p*-benzochinon mit Nickelcarbonyl in Gegenwart von Cyclooctadien-(1.5) nicht mehr unter Bildung eines Nickel(0)-Komplexes, sondern ergab das Ni^{II} Salz des 2.3-Dimethylhydrochinons, obwohl die Redoxpotentiale von 2.5- und 2.3-Dimethylchinon gleich groß ($\epsilon = 0.59 \text{ V}$) sind. Im 2.3-Dimethyl-*p*-benzochinon liegt ein unsubstituiertes Butendion-(1.4)-System vor. Da in ihm keine Methylgruppen zur Erniedrigung der COULOMB-Terme der olefinischen Kohlenstoffatome beitragen, wird deren π -Donatorwirkung zu schwach und reicht zur Komplexbildung nicht mehr aus. Ein analoges Butendion-(1.4)-System liegt auch im *endo*-4a.5.8.8a-Tetrahydro-naphthochinon (dem Diels-Alder-Addukt von Butadien an *p*-Benzochinon) vor. Die Reaktion mit Nickelcarbonyl führte hier ebenfalls zur Oxydation des Nickels. In Gegenwart von Cyclooctadien-(1.5) entstand eine äußerst zersetzliche, rotviolette kristalline Verbindung — wahrscheinlich V —, die noch nicht näher untersucht wurde.



Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG und Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für die jederzeit wohlwollend gewährte Unterstützung dieser Arbeit. Der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG und der Firma HOFFMANN LA ROCHE AG sind wir für die Überlassung wertvoller Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Nickelkomplexe

Alle Nickelkomplexe wurden durch Reaktion von Nickelcarbonyl mit dem Chinon in Gegenwart des überschüssigen Zweitliganden dargestellt. Die allgemeine Vorschrift zur Durchführung dieser einfachen Umsetzung wurde bereits an anderer Stelle gegeben⁵⁾.

1. Cyclooctatrien-(1.3.5)-durochinon-nickel(0) (I) bildet braunrote, luftstabile Kristalle vom Zers.-P. 151–152°, die in organischen Lösungsmitteln gut und in Wasser mäßig löslich sind.

NiC₁₈H₂₂O₂ (228.9) Ber. C 65.60 H 6.74 Ni 17.62 Gef. C 64.74 H 6.70 Ni 18.00

Die Dipolmomente haben wir in trockenem, luftfreiem Benzol gemessen (Dipolmeter Typ DM-01 der Firma K. Slevogt, Weilheim). Es wurden zwei voneinander unabhängige Bestimmungen ausgeführt.

	α_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta_D \mu_{12}^2$
a)	0.004731	0.02463	0.0033
b)	0.004370	0.02456	0.0033

Es ergibt sich im Mittel:

$a = 5.414$ $a_n = 0.698$
 $P_{02} = 291.8$ $\mu = 3.77 \pm 0.09 \text{ D}$

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von Chinonkomplexen des Nickels bei 60 MHz*)

Komplex	Lösungsmittel	Protonentyp					
		-CH ₃	-CH ₂ -	-C-H Ni	CH=CH (Olefin)	CH=CH (Olefin)	C-H (Chinon)
Bis-Durochinon-Ni	CH ₂ Cl ₂	8.40					
COT-Durochinon-Ni ^{a)}	DCCl ₃	7.88 (3)			6.13 (1)	3.98 (1)	
COD-Durochinon-Ni ^{b)}	DCCl ₃	7.85 (3)	7.65 (2)		6.32 (1)		
Trien-Durochinon-Ni ^{c)}	CCl ₄	8.07 (3) 7.97 (3)	7.58 (2)		6.34 (2)	4.20 (1)	
BCHD-Durochinon-Ni ^{d)}	CCl ₄	7.73 (6)	8.40 (1)	6.17 (1)	5.60 (2)		
DCP-Durochinon-Ni ^{e)}	CCl ₄ , DCCl ₃	7.95 (12)	8.03 (2) 7.85 (2)	7.79 (4)	6.59 (1) 6.29 (1) 5.92 (1) 5.74 (1)	4.06 (2)	
Trienon-Durochinon-Ni ^{f)}	HCCl ₃	8.09 8.04 8.00 (12) 7.87 7.75	7.04 (1) 6.72 (1)				
COD-Trimethylchinon-Ni ^{b)}	CDCl ₃	7.89 (3) 7.84 (6) 7.97 (3) 7.96 (6)	7.58 (8)		6.26 (4)		4.10 (1)
COD-2,5-Dimethyl-chinon-Ni ^{b)}	H ₂ O		7.57 (8)		6.38 (4)		3.71 (1)
COD-2,6-Dimethyl-chinon-Ni ^{b)}	CHCl ₃	7.90 (6)	7.52 (8)		6.25 (4)		3.80 (2)
	CHCl ₃	7.91 (6)	7.57 (8)		6.29 (4)		3.76 (2)

a) COT = Cyclooctatetraen; b) COD = Cyclooctadien-(1,5); c) Trien = Cyclooctatrien; d) BCHD = Bicycloheptadien; e) DCP = Dicyclopentadien; f) Trienon = Cyclooctatrien.
*) τ -Werte, bezogen auf inneren Standard TMS.

2. *Cyclooctatrienon-durochinon-nickel(0)* (II) wurde in dunkelroten Kristallen vom Zers.-Punkt 123—125° isoliert. Die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist gering, wesentlich besser jedoch in Wasser.

NiC₁₈H₂₀O₃ (242.9) Ber. Ni 17.11 Gef. Ni 16.93

3. *Cyclooctadien-(1.5)-trimethylchinon-nickel(0)*: Die roten, luftbeständigen Kristalle (Zers.-P. 118—120°) lösen sich in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nur mäßig, in Wasser dagegen ausgezeichnet.

NiC₁₇H₂₂O₂ (316.9) Ber. Ni 18.51 Gef. Ni 18.85

Cyclooctadien-(1.5)-[2.5-dimethyl-*p*-benzochinon]-nickel(0) wurde bereits an anderer Stelle⁵⁾ beschrieben.

4. *Cyclooctadien-(1.5)-[2.6-dimethyl-*p*-benzochinon]-nickel(0)*: Braunrote Kristalle vom Zers.-P. 109—110°.

NiC₁₆H₂₀O₂ (302.9) Ber. Ni 19.37 Gef. Ni 19.75

5. Die ¹H-NMR-Messungen wurden bei 60 MHz und zur Kontrolle auch teilweise bei 40 MHz vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

6. *Cyclooctatrienon-eisentricarbonyl* (III): 1.5 g *Cyclooctatrienon* und 1.2 g Fe₃(CO)₁₂ wurden in 50 ccm wasserfreiem Benzol 4 Stdn. in Stickstoffatmosphäre auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und mit Diäthyläther eluiert. Durch Abziehen des Äthers erhielt man den reinen Komplex in Form intensiv gelber Nadeln mit 50-proz. Ausb., bez. auf eingesetztes Cyclooctatrienon. Die Substanz ist sauerstoffempfindlich und wird zweckmäßig unter Luftausschluß in der Kälte aufbewahrt.

FeC₁₁H₈O₄ (260.0) Ber. C 50.81 H 3.10 Gef. C 51.79 H 2.67

Zers.-P. 94°. IR-Carbonylbande 1650/cm; Fe—CO: 2056, 1980 und 1949/cm. Im ¹H-NMR-Spektrum treten bei 60 MHz in DCCl₃ zwei Signale bei τ = 4.45 und 3.75 mit der relativen Intensität von je 1 auf, die den Protonen der freien Doppelbindung angehören. Während im Nickel-Durochinon-Komplex die Protonen der freien Doppelbindung nur ein Signal bei τ = 4.60 hervorrufen, weisen sie im Eisenkomplex auf Grund struktureller Verschiedenheiten eine unterschiedliche chemische Verschiebung auf. Umgekehrt spalten im Nickelkomplex die Protonen der Methylengruppe auf, während sie im Eisenkomplex ein einziges Signal bei τ = 8.77 (rel. Intensität 2) ergeben. Im Bereich der Protonen der komplexgebundenen Doppelbindungen sind 3 Signale bei τ = 7.65, 7.02 und 6.66 (rel. Intensität 1 : 1 : 1) aufzufinden, die in komplizierter Weise aufgespalten sind. Ein weiteres Signal mit der rel. Intensität 1 findet sich noch bei τ = 9.14. Wir behalten uns die endgültige Zuordnung der Signale vor.