

NEUARTIGER ZUGANG ZU TETRAMETHYLCYCLOBUTADIEN-NICKEL(II)-KOMPLEXEN

H. HOBERG * und H.J. RIEGEL

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. September 1981)

Summary

The $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] - \text{AlCl}_3$ σ -Komplex (I), which is formed by cyclodimerisation of 2-butyne and AlCl_3 , reacts with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in CH_2Cl_2 by transfer of the $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]$ -moiety to give $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] \text{NiCl}_2$. If the reagents for I, 2-butyne and AlCl_3 , are treated with CH_2Cl_2 in the presence of $\text{Ni}(\text{CO})_4$, a $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] \text{Ni}^{\text{II}}$ - (arene) sandwich complex is formed. Special features of this novel reaction sequence are described.

Zusammenfassung

Der durch Cyclodimerisation von 2-Butin an AlCl_3 entstehende $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] - \text{AlCl}_3$ σ -Komplex (I), reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in CH_2Cl_2 unter Übertragung des $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]$ -Gerüsts zu $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] \text{NiCl}_2$. Werden die Edukte für I, 2-Butin und AlCl_3 , in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in CH_2Cl_2 umgesetzt, so wird ein $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4] \text{Ni}^{\text{II}}$ [Aromaten] Sandwich-Komplex gebildet. Besonderheiten dieser neuartigen Reaktionsfolge werden aufgezeigt.

Einleitung

An Übergangsmetallen können bekanntermassen Alkine über Metallacyclopentadiene [1] zu Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexen reagieren [2].

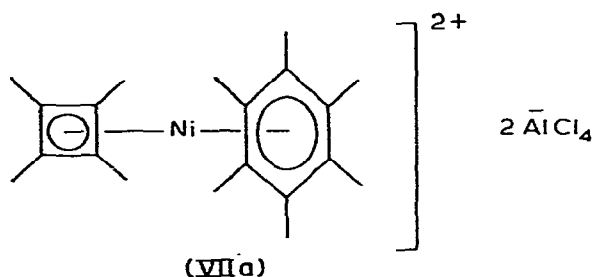
Im Rahmen unserer Untersuchungen, Cyclobutadien-Komplexe sowohl vom Nickel(0) [3], Nickel(I) [4] als auch Nickel(II) [5] darzustellen, suchten wir nach einem neuartigen Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Wir liessen uns von der Tatsache leiten, dass disubstituierte Alkine wie z.B. 2-Butin an Lewis-Säuren, insbesondere AlCl_3 , cyclooligomerisieren [6]. Als Zwischenstufe dieser Reaktion ist der AlCl_3 σ -Komplex (I) kristallin isoliert [7] und eindeutig als (Ia) charakterisiert [8].

Bisher wurde I als $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]$ -Quelle eingesetzt. Eine vereinfachte Reaktionsführung zur Gewinnung von III sollte sich ergeben, wenn nicht I, sondern 2-Butin (VI), das Edukt für I, in einem Eintopfverfahren mit IV und II umgesetzt wird.

Liessen wir auf eine Suspension von AlCl_3 (IV) in CH_2Cl_2 bei -20°C zunächst $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (II) und dann 2-Butin (VI) (Molverhältnis: IV/II/VI = 1/1/2) einwirken, so löste sich das AlCl_3 unter Rotfärbung allmählich auf. Beim Erwärmen auf 20°C erfolgt wiederum CO-Entwicklung, wobei hellbraune Kristalle entstehen, die jedoch weder III noch V entsprechen. Das Atomverhältnis liefert die Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{Ni}$ (VII); die Ausbeute beträgt 5%. Die Protolyse liefert in der wässrigen Phase wiederum III, während die organische Phase zusätzlich noch Hexamethylbenzol VIII (III/VIII = 1/1) liefert. Letzteres ist offenbar aus VI durch AlCl_3 -Katalyse entstanden [12].

Das Vorliegen einer Nickel(II)-Spezies in VII folgt nicht nur aus dem Ni/Al/Cl-Atomverhältnis von 1/2/8, sondern lässt sich auch durch die Produkte der Solvolyse mit Elektronendonatoren wie THF belegen. Hierbei wird das in VII komplexgebundene AlCl_3 unter Ausbildung des Donator-Acceptor-Komplexes $\text{Cl}_3\text{Al} \leftarrow \text{THF}$ abgelöst; III und VIII lassen sich so unmittelbar nachweisen.

Auf Grund der vorstehenden Befunde schlagen wir für VII die Struktur [13] eines Sandwich-Komplexes [14] gemäss VIIa vor, wofür auch der Diamagnetismus spricht. Die Ausbeute des Sandwich-Komplexes VII lässt sich auf 41%



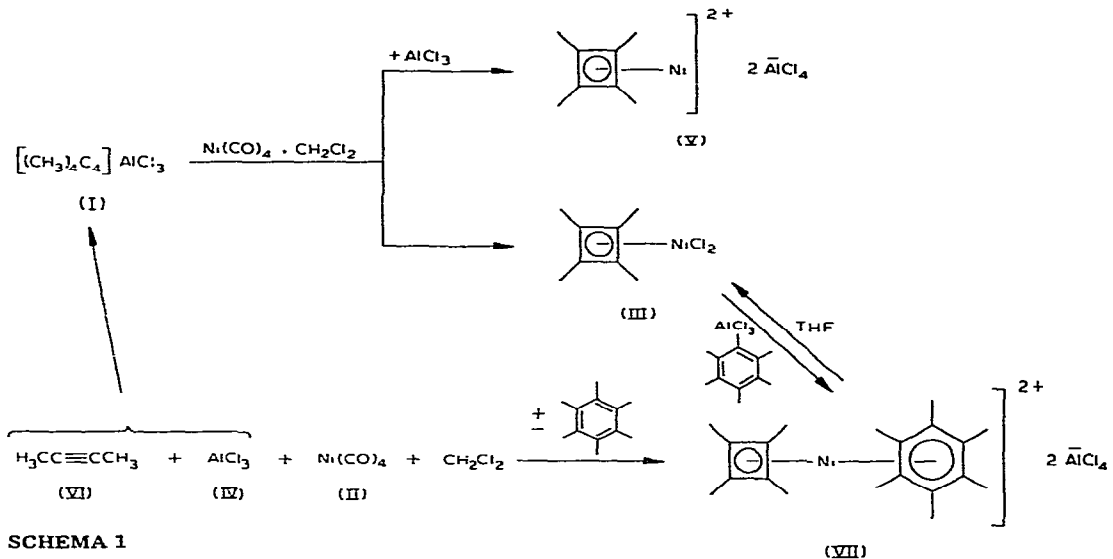
steigern, wenn II mit IV und VI unter Zusatz von Hexamethylbenzol (VIII) umgesetzt werden.

Als Nickel(0)-Quelle zur Gewinnung von VII eignet sich nicht nur $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (II), sondern auch $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit 40% Ausbeute. Eine weitere Variante zur Darstellung von VII ergibt sich auch bei der Umsetzung des Criegee-Komplexes III mit VIII und AlCl_3 (IV) (80% Ausbeute).

Das Schema 1 fasst die unterschiedlichen Reaktionswege zur Gewinnung von III, V und VII zusammen.

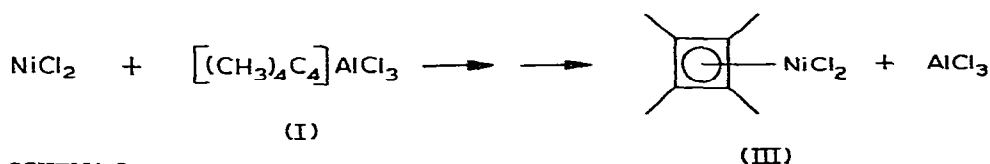
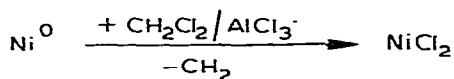
Zum Mechanismus

Die vorstehenden Ergebnisse lassen erkennen, dass es grundsätzlich möglich ist aus 2-Butin unter Zusatz von AlCl_3 und CH_2Cl_2 die Tetramethylcyclobutadien-Nickelkomplexe III, V und VII darzustellen. Die Cyclodimerisation des Alkins erfolgt hierbei jedoch nicht am Nickel, sondern an der Lewis-Säure AlCl_3 .



Es stellt sich nun noch die Frage, ob die Übertragung des in I vorgegebenen Tetramethylcyclobutadiens unter Ausbildung der Nickelkomplexe unmittelbar an der Nickel(0)-Spezies und anschliessend die Oxidation, oder ob zunächst die Oxidation des Nickel(0) zu Nickel(II) und dann erst die Fixierung erfolgt. Zur Entscheidung setzen wir hierzu ein in CH_2Cl_2 lösliches Nickel(II)-Salz das (DPPE) NiCl_2 (IX) (DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) mit 2-Butin und AlCl_3 um.

Es entsteht auch hierbei der Criegee-Komplex III in 18% Ausbeute. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass offensichtlich die eingesetzte Nickel(0)-Verbindung (z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder $(\text{COD})_2\text{Ni}$) zunächst durch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ zu Nickel(II) oxidiert wird und dieses dann in einer noch nicht ermittelten Reaktionsfolge das $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]$ -Gerüst von I unter Ausbildung von z.B. III übernimmt. Als Reaktionsfolge schlagen wir demnach Schema 2 vor.



SCHEMA 2

Experimentelles

Darstellung von III, isoliert als $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiJ}_2$

(a) aus $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{AlCl}_3$ (I), $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und CH_2Cl_2 . Zu 5.98 g (24.4 mmol) I

[7] in 100 ml Methylenchlorid werden bei -20°C 4.17 g (24.4 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (II) gegeben. Die orange gefärbte Lösung wird innerhalb von 24 h auf 20°C erwärmt, wobei unter CO-Entwicklung Farbvertiefung nach dunkelrot eintritt. Nach ca. 5 Tagen wird das Lösungsmittel abgezogen, der dunkelrote Rückstand mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Zur wässrigen Phase werden ca. 5 g (30 mmol) Kaliumjodid gegeben, die nach einem Tag bei 0°C ausgeschiedene dunkelviolette Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 0.51 g (1.19 mmol; 4.9%) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiJ}_2$. IR-Vergleich, Vergleichspräparat [11].

(b) aus (DPPE) NiCl_2 (IX), AlCl_3 und 2-Butin. Zu einer Suspension von 3.35 g (6.35 mmol) (DPPE) NiCl_2 (IX) [15] in 60 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 20°C im Verlauf von ca. 2 Stdn. zunächst 1.7 g (12.7 mmol) AlCl_3 . Unter Farbvertiefung (hellrot-dunkelrot) entsteht eine homogene Lösung, zu der dann 1.1 g (22 mmol) 2-Butin gegeben werden. Es wird nun ca. 48 Stdn. auf 30°C erwärmt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit ca. 25 ml Wasser hydrolysiert. Die nach Zugabe von 900 mg (5.4 mmol) Kaliumjodid bei 0°C ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert. Erhalten: 0.49 g (1.2 mmol; 18.4%) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiJ}_2$.

Darstellung von V

Zu 11.84 g (49.04 mmol) (I) in 125 ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C 6.55 g (49.0 mmol) AlCl_3 gegeben und kräftig gerührt, wobei nach ca. 2 Stdn. eine homogene Lösung entsteht. Hierzu werden dann 42.7 g (250 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegeben und innerhalb von 24 Stdn. auf 20°C erwärmt. Unter CO-Entwicklung erfolgt allmähliche Kristallisation. Die nach ca. 5 Tagen ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Erhalten: 10.47 g (20.75 mmol; 42%), Fp.: 182°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 19.08; H, 2.24; Al, 11.01; Cl, 56.06; Ni, 11.52. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{Ni}$ (504.48) ber.: C, 19.05; H, 2.40; Al, 10.70; Cl, 56.27; Ni, 11.64%.

Hydrolyse von V

1010.9 mg (2.0 mmol) V werden durch ca. 20 ml Wasser hydrolysiert. Die nach Zugabe von ca. 900 mg (5.4 mmol) Kaliumjodid bei 0°C ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Erhalten: 778.1 mg (1.85 mmol; 92.5%) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiJ}_2$.

Darstellung von VII

(a) Ohne Zusatz von Hexamethylbenzol VIII. Zu einer Suspension von 3.4 g (25.5 mmol) AlCl_3 in 60 ml CH_2Cl_2 bei -20°C werden zunächst 4.3 g (25.5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und dann 2.75 g (51 mmol) 2-Butin in 40 ml CH_2Cl_2 gegeben, wobei allmählich eine homogene Lösung entsteht. Nach Erwärmen auf 20°C erfolgt unter CO-Entwicklung Ausscheidung von Kristallen, die nach 5 Tagen abgetrennt wurden. Erhalten: 0.86 g (1.29 mmol; 5.1%), beige-braun, F.: 295°C (Zers.) Analyse: Gef.: C, 36.06; H, 4.42; Al, 7.95; Cl, 42.25; Ni, 8.75. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{Ni}$ (666,76) ber.: C, 36.03; H, 4.54; Al, 8.09; Cl, 42.54; Ni, 8.81%.

Hydrolyse von VII

401.2 mg (0.60 mmol) VII werden mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit

Ether extrahiert. Erhalten: Die etherische Phase liefert 93.9 mg (0.58 mmol; 96%) Hexamethylbenzol (aus Ethanol/Ether = 10/1). Die wässrige Phase ergibt nach Zugabe von 200 mg (12 mmol) Kaliumjodid 205 mg (0.49 mmol; 81%) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiJ}_2$.

Solvolyse von VII mit Tetrahydrofuran

(a) Zu 60 ml THF bei -40°C werden unter Rühren 1.273 g (1.19 mmol) VII gegeben, danach innerhalb von 12 Stunden auf 60°C erwärmt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle abgetrennt. Erhalten: 361.4 mg (1.64 mmol; 86%) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$ (III), IR-Vergleich, Vergleichspräparat [10]. Die THF-Lösung wird mit ca. 30 ml Wasser versetzt, mit Pentan mehrfach extrahiert, die Pentanlösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol/Ether = 10/1 umkristallisiert. Erhalten: 289 mg (1.78 mmol; 93%) Hexamethylbenzol.

(b) *Unter Zusatz von Hexamethylbenzol VIII.* Zu einer Suspension von 5.62 g (42.5 mmol) AlCl_3 in 60 ml CH_2Cl_2 bei -20°C werden zunächst 3.44 g (21.3 mmol) Hexamethylbenzol VIII, 3.45 g (65 mmol) 2-Butin und anschliessend 3.63 g (21.3 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 40 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach Erwärmen auf 20°C setzt unter CO-Entwicklung allmählich Kristallisation ein. Die Kristalle wurden nach 5 Tagen abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 5.78 g (8.67 mmol; 41%) VII.

(c) *Aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ unter Zusatz von Hexamethylbenzol (VIII).* Zu 5.66 g (42.4 mmol) AlCl_3 in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei -25°C unter Rühren zunächst 3.43 g (63.6 mmol) 2-Butin, danach 3.4 g (21.2 mmol) Hexamethylbenzol (VIII) und schliesslich innerhalb von ca. 4 Stdn. 5.81 g (21.2 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [16] gegeben. Die Reaktionslösung wird nun allmählich erwärmt und noch ca. 3 Stdn. bei 40°C gehalten. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Kristalle wurden nach 8 Tagen abfiltriert. Erhalten: 5.64 g (8.46 mmol; 40%) VII.

(d) *Aus $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$ (III), AlCl_3 und Hexamethylbenzol (VIII).* Eine Suspension aus 3.72 g (27.9 mmol) AlCl_3 , 3.32 g (13.95 mmol) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$ (III) [10] und 2.26 g (13.95 mmol) Hexamethylbenzol (VIII) in 80 ml CH_2Cl_2 wird ca. 12 Tage bei 20°C kräftig gerührt, danach filtriert und der Rückstand zur Entfernung von nichtumgesetzten III und AlCl_3 mit CH_2Cl_2 12 Stdn. extrahiert. Erhalten als in CH_2Cl_2 unlöslicher Rückstand: 7.4 g (11.1 mmol; 80%) VII.

Literatur

- 1 P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 200 (1980) 161; Zur Isomerisierung von Nickelacyclopentadien in Cyclobutadiennickel, vgl. H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 355.
- 2 A. Efraty, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 691.
- 3 U. Griebisch und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 950; H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger and J.C. Sekutowski, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 179, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 183; H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 123; H. Hoberg und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) C52; H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 145; H. Hoberg und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C69; C. Fröhlich und H. Hoberg, *ibid.*, 204 (1981) 131.
- 4 H. Hoberg, W. Richter und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, 213 (1981) C49.

- 5 C. Fröhlich und H. Hoberg, *J. Organometal. Chem.*, 222 (1981) 337.
- 6 W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 518.
- 7 J.B. Koster, G.T. Timmermanns und H. v. Bekkum, *Synthesis*, (1971) 69.
- 8 C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay und J.B. Koster, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 69.
- 9 H. Hogeveen, H. Jorritsma und P.A. Wade, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3915.
- 10 R. Criegée und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 1.
- 11 J.F. Pfrommer, *Dissertation Technische Hochschule, Karlsruhe* 1961.
- 12 H. Schäfer, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 669.
- 13 Die Röntgenstrukturanalyse ist in Vorbereitung.
- 14 E.O. Fischer und H.H. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P18; R.G. Gastinger und K.J. Klabunde, *Transition Met. Chem.*, 4 (1979) 1; P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Chap. IX, P. 489, Academic Press, New York 1975.
- 15 G.R. v. Hecke und W. de W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1969.
- 16 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.