

Preliminary communication

Elektrochemische Synthese von metallorganischen Nickelverbindungen

H. LEHMKUHL und W. LEUCHTE

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 20. April 1970)

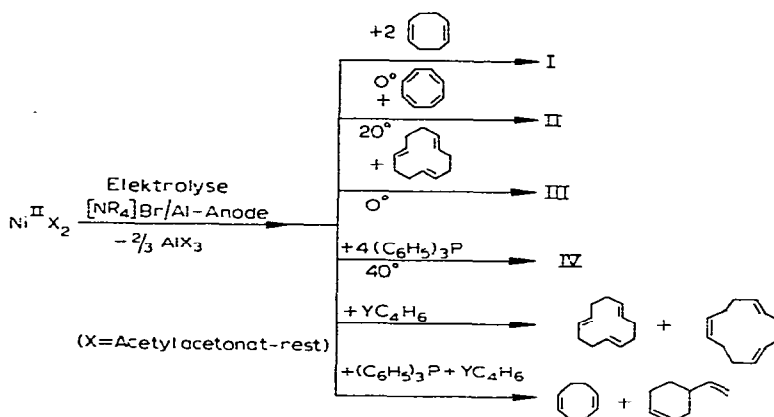
Ausser bestimmten Kombinationen typischer Ziegler-Katalysatoren auf der Basis von Titan-, Chrom- oder Nickel-Verbindungen^{1,2,3} besitzen insbesondere π -Olefin-Komplexe des nullwertigen Nickels Bedeutung als Katalysatoren zur Oligomerisation von Olefinen, insbesondere von Butadien^{1,2}

Das als Matrize zur Komplexierung der Olefine dienende atomare Nickel wird normalerweise durch Reduktion von Nickelsalzen mit Hilfe metallorganischer Verbindungen über die primäre Bildung instabiler Alkylnickel-Verbindungen und deren Zerfall erhalten⁴.

Wir haben gefunden, dass sich Übergangsmetall-organische Verbindungen durch elektrochemische Reduktion geeigneter Übergangsmetallsalze in aprotischen Lösungsmitteln bei Gegenwart der zu komplexierenden Olefine oder anderer Liganden in z.T. hohen Ausbeuten erhalten lassen. Für die Darstellung der Nickel-komplexe eignen sich besonders Lösungen von Nickelacetylacetonat in Pyridin, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan. Diesen nicht oder nur schwach leitenden Lösungen müssen Tetraalkylammonium-halogenide als Leitsalze zugesetzt werden. So erhält man Bis[cyclooctadien-1,5]nickel(0) I⁵, Cyclooctatetraennickel(0) II⁵ oder all-*trans*-Cyclododecatrien-1,5,9-nickel(0) III⁵ durch Elektrolyse von Nickelacetylacetonat/Tetrabutylammoniumbromid in Pyridin bei Gegenwart der entsprechenden Olefine. Zweckmässigerweise verwendet man Anoden aus Aluminium. In diesem Fall entsteht als Nebenprodukt Aluminiumacetylacetonat.

Leitet man in THF-Lösungen von Nickelacetylacetonat während der Elektrolyse Butadien ein, so werden Katalysatorlösungen erhalten, die Butadien in ein Gemisch isomerer Cyclododecatriene-1,5,9 umwandeln, und zwar entsteht die all-*trans* Verbindung zu 96%, das *trans, trans, cis*-Isomere zu 3–4% und die *trans, cis, cis*-Verbindung zu ~ 0.1%. In Pyridin als Lösungsmittel erhält man eine davon etwas verschiedene Produktverteilung. Die elektrochemisch hergestellten Katalysatorlösungen scheinen weitgehend ähnliche Eigenschaften wie die mittels metallorganischer Verbindungen gewonnenen zu besitzen*.

*Yamazaki und Murai geben an, bei der elektrolytischen Reduktion von Tetrakis[pyridin]nickel-perchlorat bzw. -chlorid mit Butadien in Äthanol oder Dimethoxyäthan einen nicht näher identifizierten Nickel-Komplex erhalten zu haben, der bei der Zersetzung n-Hexadecatetraen gab. Mit Bis[triphenylphosphin]nickel-chlorid erhielten die Autoren Octatrien-1,3,7⁶.



Bei Gegenwart von Triphenylphosphin ($\text{Ni}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = 1/1$) entsteht, entsprechend den Ergebnissen von Wilke u. Mitarb.⁷, kein Cyclododecatrien sondern ein Gemisch aus Cyclooctadien-1,5 (56%) und 4-Vinylcyclohexen-1 (44%). Bei einem Verhältnis von $\text{Ni}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ von 1/4 und bei Abwesenheit von Butadien erhält man Tetrakis[triphenylphosphin]nickel(0) IV, das sich mit einer Stromausbeute von über 80% isolieren lässt.

Die elektrochemische Methode ist auf die Darstellung organischer Verbindungen anderer Übergangsmetalle, beispielsweise des Titans, Eisens, Chroms oder Kobalts, übertragbar. Über die hierfür notwendigen Bedingungen wird demnächst berichtet werden.

VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Schutzgas durchgeführt.

Bis[cyclooctadien-1,5]nickel(0) (I)

Eine Lösung von 12 g (46.5 mMol) Nickel(II) acetylacetonat, 2.5 g Tetrabutylammoniumbromid und 16 g (148 mMol) Cyclooctadien-1,5 in 70 ml Pyridin wird bei 0° zwischen 2 Elektroden aus Aluminium elektrolysiert. Strombedingungen: 30 mA bei je 20 cm^2 Elektrodenfläche; 18 Volt. Während der Elektrolyse ändert sich die Farbe des Elektrolyten von blau über grün nach braungelb. Nach Durchgang der Hälfte der benötigten Strommenge beginnen aus der Lösung zitronengelbe Kristalle auszufallen, die nach insgesamt 2.14 Ampere-Stunden bei 0° abfiltriert und mit einer Benzol-Äther-Lösung (4/1) gewaschen und getrocknet werden. Das Rohprodukt ist 96%ig.

Ausbeute: 7.9 g, entsprechend 70% d. Th. Gewichtsverlust der Aluminiumanode: 0.72 g, entsprechend 100% d. Th.

Cyclooctatetraennickel(0) (II)

10.2 g (40 mMol) Nickel(II) acetylacetonat, 3 g Tetrabutylammoniumbromid und 16 g (154 mMol) Cyclooctatetraen werden in 166 g Pyridin bei 20° und zwischen 2 Aluminiumelektroden elektrolysiert. Der Elektrolyt ändert seine Farbe von blau nach

dunkelrot. Nach insgesamt 1.77 Ampere-Stunden werden die Kristalle bei 20° filtriert und mit Benzol gewaschen. Ausbeute: 3.4 g, entsprechend 63% d. Th. Durch Einengen der Mutterlauge können noch weitere 1.7 g isoliert werden. Gesamtausbeute: 5.1 g, entsprechend 93% d. Th.

Katalysator zur Butadien-Trimerisierung

Eine Lösung von 12 g (46.5 mMol) Nickel(II) acetylacetonat und 5 g Tetrabutylammoniumbromid in 100 ml THF wird mit Butadien gesättigt und bei ca. 20° zwischen 2 Aluminiumelektroden mit je 20 cm² wirksamer Elektrodenfläche und einem Abstand von 3 cm elektrolysiert. Strombedingungen: 30 mA, 60 V. Nach Durchgang von 46.5 mFaraday leitet man bei 20°, entsprechend der Aufnahme, Butadien in die Elektrolysenzelle ein. Nach Durchgang von insgesamt 100 mFaraday destilliert man im Vakuum, zuletzt bei 60°/0.001 mm, alles Flüchtige in eine gekühlte Vorlage. Bei der anschließenden Fraktionierung erhielten wir in einem typischen Versuch 21.5 g einer bei 100–110°C/15 mm siedenden Mischung folgender Cyclododecatrien-1,5,9-Isomere:

t, t, t : 96.5% *t, t, c* : 3.4% *t, c, c* : 0.1%

Tetrakis[triphenylphosphin]nickel (IV)

Eine Lösung von 7.0 g (27.3 mMol) Nickel(II) acetylacetonat, 28.6 g (109 mMol) Triphenylphosphin und 2 g Tetrabutylammoniumbromid in 50 ml THF wird bei 40° zwischen 2 Aluminiumelektroden elektrolysiert. Strombedingungen: 60 V, 40 mA bei 3 cm Elektrodenabstand, angewandte Strommenge: 55 mFaraday. Es resultiert eine dunkelbraune Lösung, aus der rotbraune, glitzernde Kristalle ausfallen. Nach dem Filtrieren, Waschen mit absol. Methanol und Trocknen erhält man 25 g (IV). Ausbeute: 83% d. Th.

LITERATUR

- 1 G. Wilke, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 397; H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke, *Makromolekulare Chemie*, 69 (1963) 18.
- 2 G. Wilke, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10; B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1; B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 3 H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt und E. Scharf, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 318.
- 4 B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143, 145.
- 5 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 6 N. Yamazaki und S. Murai, *Chem. Commun.*, (1968) 147.
- 7 G. Wilke, E.W. Müller und M. Kröner, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 33; W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 161.

J. Organometal. Chem., 23 (1970) C30–C32