

**Preliminary communication**

---

**OXYDATIVE ADDITION VON  $\alpha,\omega$ -DIHALOGENIDEN AN  
BIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-ETHEN-NICKEL**

B. HIPLER und E. UHLIG

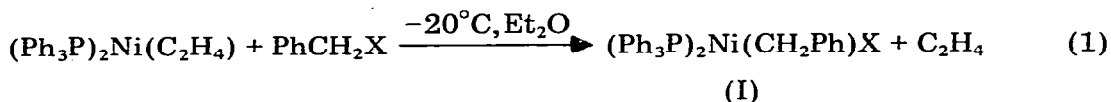
*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena (D.D.R.)*

(Eingegangen den 18. August 1980)

**Summary**

The oxidative addition of  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*p*-xylene to  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  affords the blue violet binuclear nickel(II) complex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClNiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_2$ . On the other hand no organonickel compound, but  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$  and 1,2,5,6-dibenzocyclooctadiene are obtained by the reaction of  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xylene with  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ . In ether oxidative addition of 1,2-dibromoethane is not observed.

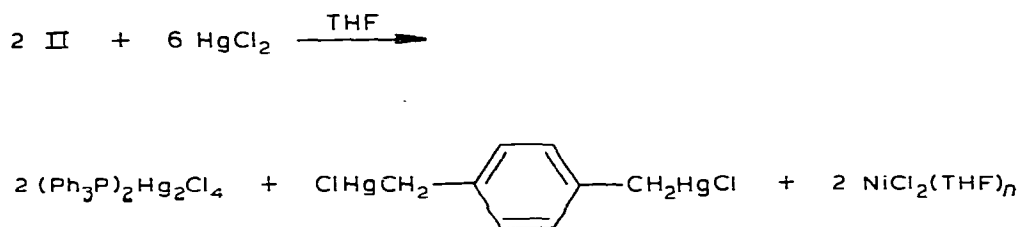
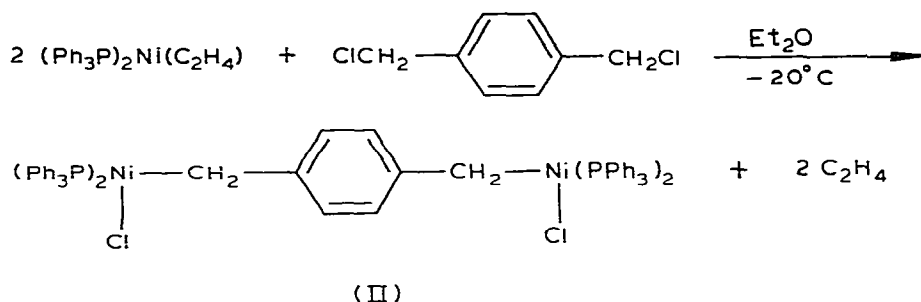
Wie bekannt reagieren Nickel(0)-Komplexe  $\text{NiL}_m$  mit Arylhalogeniden unter oxydativer Addition zu Nickel(II)-Verbindungen  $\text{L}_n\text{Ni}(\text{Ar})\text{X}$  [1]. Dagegen ergibt die gleiche Umsetzung, wenn Alkylhalogenide eingesetzt werden, nur in Ausnahmefällen stabile Verbindungen des Typs  $\text{L}_n(\text{Alk})\text{X}$  [2,3]. Im Rahmen von Arbeiten über binucleare nickelorganische Verbindungen erinnerten wir uns der Tatsache, dass  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit Benzylhalogeniden gemäss Gl. 1 reagiert [4]



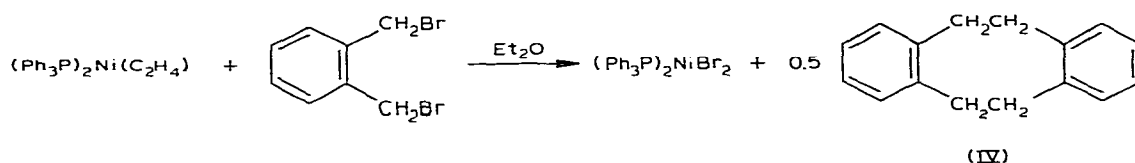
(X = Cl, Br)

und setzten daher diesen Komplex mit Xylylendihalogeniden als den bifunktionellen Derivaten der Benzylhalogenide um.

Die Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit *p*-Xylylendichlorid führt zum binuclearen Komplex II, der die von I her bekannte blau-violette Farbe zeigt. Die Bildung von *p*-ClHgCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>HgCl bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid in THF und von *p*-Xylen bei der Hydrolyse mit etherischer Salzsäure beweisen das Vorhandensein einer *p*-Xylylenbrücke zwischen den beiden Nickelatomen von II.

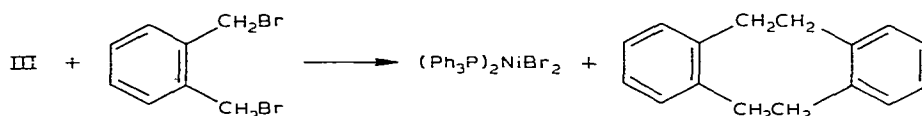
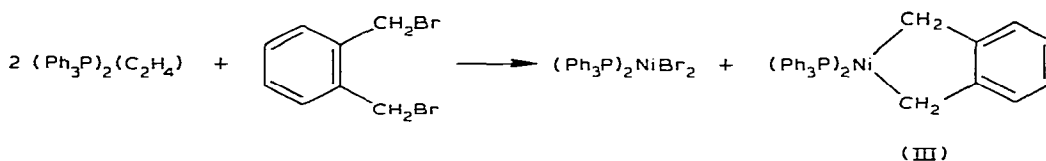


Neuere Arbeiten an ligandstabilisierten Nickelacyclen [5, 6, 7] liessen erwarten, dass die Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit *o*-Xylylendibromid im Molverhältnis 2/1 den Komplex III ergibt. Es konnten jedoch lediglich grüne Kristalle von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$  isoliert (63% des eingesetzten Nickels) und in der Mutterlauge 1,2,5,6-Dibenzocyclooctadien (IV) massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Man gewinnt diese Verbindung in 66% Ausbeute, wenn man  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit der äquimolaren Menge an *o*-Xylylendibromid umsetzt.



Baker et al. [8] erhielten IV in geringen Mengen aus *o*-Xylylen-dibromid mit Natrium in siedendem Dioxan neben 1,2,5,6,9,10-Tribenzocyclododecatrien, *o*-Xylen und  $\alpha,\beta$ -Di(*o*-tolyl)-ethan. Cava et al. [9] und Vögtle et al. [10] beschreiben die Darstellung von IV neben Benzocyclobuten und *o*-Xylen durch Pyrolyse von 1,3-Dihydroisothianaphthen-2,2-dioxid. Bei der von uns durchgeführten Reaktion ergab sich kein Hinweis auf die Bildung von Benzocyclobuten.

Wahrscheinlich entsteht aus *o*-Xylylendibromid mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  intermediär der Nickelacyclus III (vgl. Ref. 7), der mit überschüssigem Dibromid unter Eliminierung und C—C-Verknüpfung weiterreagiert. Analog verhält sich  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridylnickelacyclopentan gegenüber Alkylhalogeniden [6].



1,2-Dibromethan addiert in Ether nicht an  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ . Es können lediglich Zersetzungsprodukte des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  nachgewiesen werden, die schon Herrmann [11] beschrieben hat. Die Arbeiten zur oxydativen Addition bifunktioneller Aryl- und Alkylhalogenide an Nickel(0)-Komplexe werden fortgesetzt.

#### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Argon in ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von II: In eine gerührte Lösung von 0.82 g (4.68 mmol) *p*-Xylylendichlorid in 100 ml Ether werden bei  $-30^\circ\text{C}$  innerhalb von zwei Stunden 5.75 g (9.36 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  eingetragen. Aus der blauvioletten Reaktionsmischung scheiden sich sofort Kristalle von gleicher Farbe ab. Man rührt noch eine Stunde, ohne dass die Temperatur über  $-15^\circ\text{C}$  ansteigt, und reinigt die blauvioletten Kristalle durch Extraktion mit Ether bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$ . 5.2 g (85%). Molmasse kryoskopisch in Benzol 1110 g/mol. Ber.: C, 71.62; H, 5.11; Cl, 5.28; Ni, 8.75; P, 9.23.  $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{P}_4$  (1341.6). Gef.: C, 71.36; H, 5.02; Cl, 5.13; N, 8.74; P, 9.32%.

Die Umsetzung von II mit Quecksilber(II)-chlorid in THF ergab neben  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Hg}_2\text{Cl}_4$  nadelförmige Kristalle von *p*- $\text{HgClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgCl}$  (576.3. Ber. Cl, 12.31 (gef. 12.24); Hg, 69.61 (68.32%). Fp.  $185^\circ\text{C}$ . Versuche zur Darstellung dieser Verbindung aus  $[\text{p-CrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cr}]^{4+}$  und Quecksilber(II)-chlorid in Methanol/Wasser blieben erfolglos [12].

Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit *o*-Xylylendibromid: In eine gerührte Lösung von 0.97 g (3.65 mmol) *o*-Xylylendibromid in 80 ml Ether wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde 2.24 g (3.65 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$  eingetragen. Aus der grünen Lösung fielen sofort dunkelgrüne Kristalle von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$  (98%) aus. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 30 Minuten gerührt, die Mutterlauge nach der Filtration eingedampft und anschliessend mit wenig Benzol aufgenommen. Bei Zusatz von Ether fielen 0.25 g farbloser Kristalle von 1,2,5,6-Dibenzocyclooctadien aus, die aus Ethanol umkristallisiert wurden. 65%. Fp.  $108^\circ\text{C}$  ( $108.5^\circ\text{C}$  [8]). MS (75 eV): *m/e* 208 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ), 193 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ ), 178 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ), 104 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ).

## Literatur

- 1 T. Tsou und J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6319 und dort zit. Literatur.
- 2 P. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 109.
- 3 K. Jacob und R. Niebuhr, *Z. Chem.*, 15 (1975) 32; E. Bartsch, E. Dinjus und E. Uhlig, *Z. Chem.*, 15 (1975) 317.
- 4 E. Bartsch, E. Dinjus, R. Fischer und E. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 5.
- 5 R. Grubbs und A. Miyashita, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 371.
- 6 S. Takahashi, Y. Suzuki, K. Sanogashira und N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 839.
- 7 P. Binger, M. Doyle, C. Krüger und Y. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1171.
- 8 W. Baker, R. Banks, D. Lyon und F. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1945) 27.
- 9 M. Cava und A. Deana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4266.
- 10 F. Vögtle und L. Rossa, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 534.
- 11 G. Herrmann, Dissertation TH Aachen 1963.
- 12 M. Pohl und J. Espenson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 235.