

## BIS(TETRAPHENYLCYCLOBUTADIEN)PALLADIUM(0)

HEINZ HOBERG \* und CHRISTIAN FRÖHLICH

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. März 1980)

### Summary

Tetraphenylcyclobutadienepalladium dichloride reacts with 1,2,3,4-tetra-phenyl-1,4-dilithiumbutadiene or with sodium with abstraction of halide to give the sandwich compound bis(tetraphenylcyclobutadiene)palladium(0). The structure of the latter is elucidated by spectroscopic methods and its reactions with  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$ , K and  $\text{HNO}_3$  are described.

### Zusammenfassung

Aus Tetraphenylcyclobutadien-palladiumdichlorid (I) entsteht mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (II) oder mit Natrium durch Enthalogenie- rung die Sandwichverbindung Bis(tetraphenylcyclobutadien)palladium(0) (III). Die Strukturzuordnung erfolgt mit Hilfe spektroskopischer Methoden. Die Reaktionen von III mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$ , K und  $\text{HNO}_3$  werden beschrieben.

### Einleitung

Untersuchungen von Criegee haben gezeigt, dass instabile Cyclobutadiene an Übergangsmetalle als  $h^4$ -Ligand fixiert werden können [1]. In jüngster Zeit erlangen Verbindungen dieser Art in zunehmender Weise Bedeutung [2].

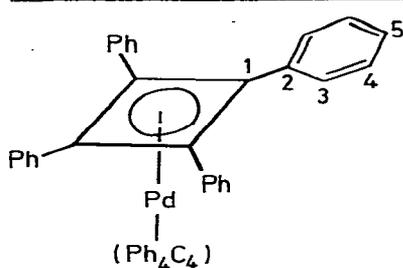
Im Rahmen unserer Bemühungen, einen Einblick in den Reaktionsverlauf der durch Nickel(II) katalysierten Cyclooctatetraen (COT)-Synthese [3] zu erhalten, haben wir schon mehrere substituierte Mono(cyclobutadien)nickel(0)-Komplexe [4] wie auch das Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0) [5] hergestellt und deren Reaktivität beschrieben.

Wir haben nun auch das Palladium in die Untersuchungen einbezogen, um auch hier den Einfluss des ungeladenen Palladiums auf das fixierte Cyclobuta- diensystem zu prüfen. Im folgenden berichten wir über eine einfache Methode zur Herstellung von Bis(tetraphenylcyclobutadien)palladium(0) und führen einige Reaktionen dieses neuartigen Komplexes an.



TABELLE 1

$^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTRUM (25.2 MHz, Varian XL-100A-15) in TETRAHYDROFURAN- $d_8$  BEI  $34^\circ\text{C}$ ,  
BEZUGSSIGNAL  $\beta\text{-CD}_2$  ( $\delta(\text{TMS})$  25.3)

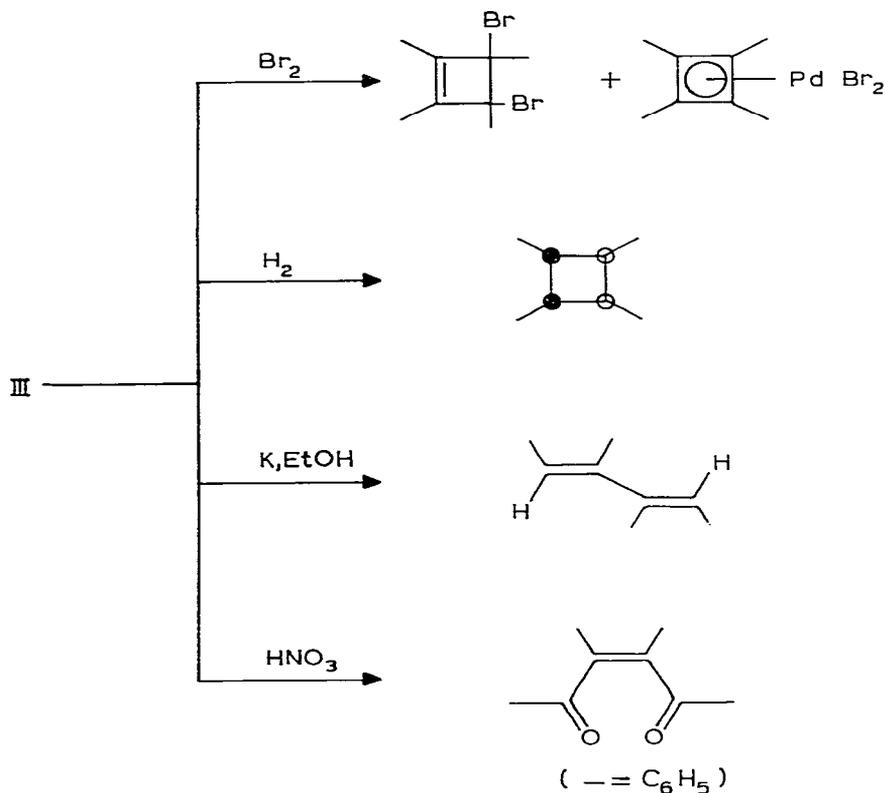


Signal	1	2	3, 4	5
$\delta$ (ppm)	94.6	132.6	128.5 128.7	126.7

Verbindung III. Darüber hinaus sprechen die ermittelten Signale nach Lage und Intensität für die vorgeschlagene Struktur, woraus sich die in Tab. 1 aufgeführte Zuordnung ergibt.

Die Reaktivität von III ist wie beim entsprechenden Nickel-Sandwich [5] ebenfalls sehr gering, So lässt sich das Tetraphenylcyclobutadien aus III weder mit Triphenylphosphan (Toluol,  $80^\circ\text{C}$ , 48 Stdn.) noch mit Kohlenmonoxid (Toluol,  $80^\circ\text{C}$ , 48 Stdn.) verdrängen.

SCHEMA 1. Reaktionen von III.



Dagegen wird jedoch durch Umsetzung von III mit katalytisch angeregtem Wasserstoff (Pt-Aktivkohle, THF, 20°C, 1 bar) das [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>]-Gerüst hydriert, wobei als Hauptkomponente ein Tetraphenylcyclobutan entsteht, welches auch bei der UV-Belichtung von *trans*-Stilben gebildet wird [7].

Durch Einwirkung von Brom auf III lässt sich anhand der Reaktionsprodukte belegen, dass am zentralen Palladium-Atom zwei [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>]-Ringe fixiert sind. So führt die Bromierung mit elementarem Brom in Dichlormethan bei -78°C zu Tetraphenylcyclobutendibromid und Tetraphenylcyclobutadien-palladiumdibromid im erwarteten Molverhältnis von 1/1.

III nimmt in THF bei 20°C rasch vier Äquivalente Kalium auf, aus dem bei der Ethanolyse das offenkettige Tetraphenylbutadien entsteht.

Mit Salpetersäure in THF wird aus dem in III vorliegenden [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>]-Gerüst das 1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1-4-dion gebildet (Schema 1).

## Experimentelles

### *Bis(tetraphenylcyclobutadien)palladium(0) (III)*

(a) *Aus I und II.* 3.0 g (5.6 mmol) I [8] und 2.3 g (11.2 mmol) II [9] in 100 ml Toluol werden bei 20°C zwei Tage gerührt, wobei allmählich eine Farbänderung von orange-rot nach dunkelbraun eintritt. Nach Zugabe von 400 ml Toluol wird noch ca. 1/2 Stde. auf 110°C erhitzt, heiss filtriert und das Filtrat auf 0°C abgekühlt, die nach 5 Tagen ausgeschiedenen Kristalle werden dann abfiltriert. Erhalten: 810 mg (0.99 mmol, 17.7%) III, blaue Nadeln. Analyse: Gef.: C, 82.06; H, 4.95; Pd, 12.88. C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>Pd (819.34) ber.: C, 82.09; H, 4.92; Pd, 12.99%.

(b) *Aus I und Natrium in Gegenwart von COT.* 5.0 g (9.4 mmol) I [9], 1.1 ml (9.4 mmol) COT und 432 mg (18.8 mmol) Natrium (Kugeln,  $\phi$  ca. 1 mm) werden in 150 ml Diethylether zwei Tage bei 0°C kräftig gerührt. Dann wird der Ether abgezogen und durch ca. 1 l Toluol ersetzt, auf 110°C erwärmt und wie voranstehend aufgeführt, weiterbehandelt. Erhalten: 1.8 g (2.2 mmol, 47%) III.

(c) *Aus I und Natrium.* Ansatz: 2.0 g (3.75 mmol) I, 172.5 mg (6.5 mmol) Natrium und 50 ml Diethylether. Reaktionszeit: 6 Tage (bei 20°C). Durchführung und Aufarbeitung: wie unter (b) beschrieben. Erhalten: 490 mg (0.6 mmol, 32%) III.

### *Reaktionen von III*

(a) *Hydrierung mit Wasserstoff.* Auf eine gerührte Suspension von 241.3 mg (0.295 mmol) III in 50 ml Tetrahydrofuran lässt man in Gegenwart einer kleinen Menge des Katalysators (10% Pt auf Aktivkohle) bei 20°C Wasserstoff (1 bar) einwirken. Nach ca. vier Tagen sind unter Aufhellung der Reaktionslösung ca. 25 ml (1.1 mmol) Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der viskose Rückstand (228 mg) mit Hilfe der GC/MS-Kopplung analysiert: Tetraphenylcyclobutan (Vergleichspräparat Lit. 7). Zusammensetzung: 48% *cis-trans-cis*-1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan und 22% Tetraphenylbutan (Vergleichspräparat Lit. 9).

(b) *Bromierung.* Eine Suspension von 121.2 mg (0.148 mmol) (III) in 40 ml

Dichlormethan wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 52.1 mg (0.33 mmol) Brom versetzt und ca. 5 Stdn, gerührt, bis eine klare rote Lösung entstanden ist. Nach Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ml Diethylether aufgenommen und der unlösliche orange-rote Feststoff abgetrennt. Erhalten: 83.3 mg (0.134 mmol, 90.5%) Tetraphenylcyclobutadienpalladiumdibromid. Analyse: Gef.: Br, 25.29; Pd, 16.88.  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{PdBr}_2$  (622.69) ber.: Br, 25.67; Pd, 17.09%. IR-Spektrum: identisch mit Vergleichspräparat [10]. Das Filtrat wurde vom Diethylether befreit, der Rückstand bestand aus 68.3 mg (0.132 mmol, 89.2%) Tetraphenylcyclobutendibromid, Fp.  $173^{\circ}\text{C}$  (Lit.:  $173\text{--}174^{\circ}\text{C}$ ) [11]. IR-Spektrum: identisch mit Vergleichspräparat [11].

(c) *Umsetzung mit Kalium.* Zu einer gerührten Suspension von 114.2 mg (0.139 mmol) III in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  21.7 mg (0.558 mmol) Kalium gegeben. Unter Farbänderung von rotbraun über rot nach tiefgrün löst sich innerhalb von 24 Stdn. das Metall allmählich auf. Die Reaktionslösung wird nun in eine Lösung aus 1 ml Ethanol und 10 ml THF eingehebert, mit Wasser versetzt und mit Diethylether ausgeschüttelt, die etherische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Erhalten: 85.2 mg, ca. 81% Tetraphenylbutadien (GC).

(d) *Umsetzung mit  $\text{HNO}_3$ .* Zu 108.9 mg (0.133 mmol) III in 50 ml Tetrahydrofuran wurden bei  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 30 Min. 10 ml einer 10%-iger  $\text{HNO}_3$ -Lösung (THF) getropft, wobei eine gelbe Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 ml 2 N NaOH eingehebert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Rückstand: 98 mg (viskos), 55% 1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-dion (GC). Vergleichspräparat [12].

## Literatur

- 1 R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem., 623 (1959) 1.
- 2 A. Efraty, Chem. Rev., 77 (1977) 691.
- 3 W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem., 560 (1948) 1.
- 4 (a) U. Griebisch und H. Hoberg, Angew. Chem., 90 (1978) 1014; Angew. Chem. Int. Ed., 17 (1978) 950; (b) H. Hoberg und C. Fröhlich, Angew. Chem., 92 (1980) 131; Angew. Chem. Int. Ed., 19 (1980) 145.
- 5 (a) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und J.C. Sekutowski, Angew. Chem., 89 (1977) 179; Angew. Chem. Int. Ed., 16 (1977) 183; (b) H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott, *ibid.*, 90 (1978) 138; bzw. 17 (1978) 123; (c) H. Hoberg und C. Fröhlich, J. Organometal. Chem., 168 (1979) C52.
- 6 H.F. Ebel und A. Lüttringhaus, Methoden der Organische Chemie, Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 429, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 7 H. Shechter, W.J. Link und G.V.D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1601.
- 8 (a) L. Malatesta, G. Santarella, L.M. Vallarino und F. Zingales, Angew. Chem., 72 (1960) 34; (b) A.T. Blomquist und P.M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2329.
- 9 L.I. Smith und H.H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 1184.
- 10 P.M. Maitlis und M.L. Games, Can. J. Chem., 42 (1964) 183.
- 11 H.H. Freedman und G.A. Doorakian, Tetrahedron, 20 (1964) 2181.
- 12 L.M. Vallarino und G. Santarella, Gazz. Chim. Ital., 94 (1964) 252.