

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 Br_2 , H_2 , K and 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 Br_2 , H_2 , K und HNO_3 werden beschrieben.

Einleitung

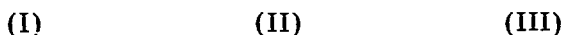
Untersuchungen von Criegee haben gezeigt, dass instabile Cyclobutadiene an Übergangsmetalle als h^4 -Ligand fixiert werden können [1]. In jüngster Zeit erlangen Verbindungen dieser Art in zunehmender Weise Bedeutung [2].

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.

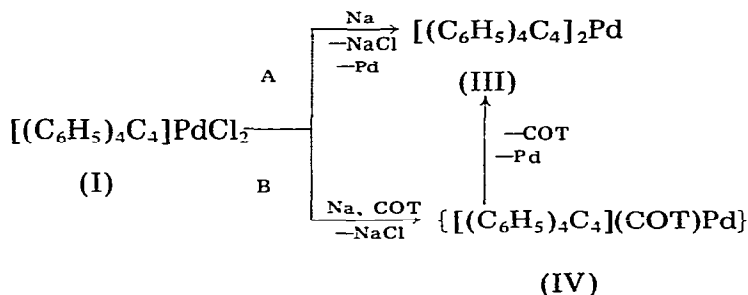
Wir haben nun auch das Palladium in die Untersuchungen einbezogen, um auch hier den Einfluss des ungeladenen Palladiums auf das fixierte Cyclobuta- diensystem zu prüfen. Im folgenden berichten wir über eine einfache Methode zur Herstellung von Bis(tetraphenylcyclobutadien)palladium(0) und führen einige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

Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen

In Anlehnung an die Herstellung von Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0) aus Tetraphenylcyclobutadien-nickeldibromid [5c] versuchten wir, diese Methode auch auf das Tetraphenylcyclobutadien-palladiumdichlorid (I) zu übertragen. Wir stellten fest, dass hierbei aus I mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (II) die Sandwichverbindung Bis(tetraphenylcyclobutadien)-palladium(0) (III) nur in ca. 18% Ausbeute zugänglich ist.



Einen ergiebigeren Weg zur Gewinnung von III fanden wir in der Umsetzung von I mit Natrium in Gegenwart von COT (Molverhältnis I/Na/COT = 1/2/1). Statt des erwarteten Pd-Komplexes IV erhielten wir wiederum III in 47% Ausbeute. Offensichtlich ist das hierbei zunächst entstandene IV unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, im Gegensatz zum Tetraphenylcyclobutadien-cyclooctatetraen-nickel(0)-Komplex [4b], nicht stabil und disproportioniert zu III, COT und Palladium.



Zur Bildung von III gemäss B ist die Zugabe einer äquimolaren Menge COT nicht erforderlich, jedoch verkürzt die Anwesenheit von COT offenbar als Folge der COT-Dianion-Bildung [6] die Reaktionszeit erheblich. Ohne COT wird III in 6 Tagen zu 32% gebildet, während mit COT 47% III bereits in 2 Tagen erhalten wird.

III fällt in kleinen blauen Nadeln an *, ist diamagnetisch und weist eine beträchtliche thermische Stabilität auf (Fp. 318°C (Zers.)).

Das Massenspektrum liefert neben dem Molekilion m/e 818 noch die charakteristischen Fragmentationen 356 $(\text{C}_6\text{G}_5)_4\text{C}_4$, 284 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{Pd}$ und 178 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2$.

Die vaporimetrisch in Benzol bestimmte Mol.-Masse von 809 bestätigt den monomeren Aufbau des Komplexes. IR- und Raman-spektren von III sind weitgehend identisch mit denen der entsprechenden Nickel-Verbindung [5b], was auf einen gleichartigen Aufbau hinweist. So zeigt auch das UV-Spektrum von III (THF) wiederum drei Maxima: 288 nm ($\log \epsilon = 4.7$), 385 (Schulter) und 428 (4.7).

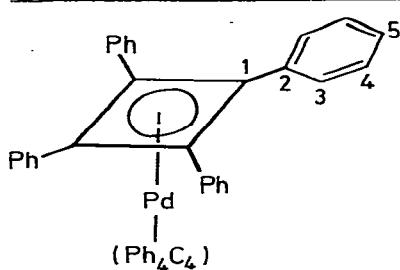
Das ^{13}C -NMR-Spektrum * belegt durch das Auftreten von nur fünf Signalen die Äquivalenz aller Phenylkerne und bestätigt somit die hohe Symmetrie der

* Die Kristallqualität ist trotz zahlreicher Kristallisationsversuche noch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend.

** Wir danken Herrn Dr. R. Mynott für die ^{13}C -NMR-Aufnahme.

TABELLE 1

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

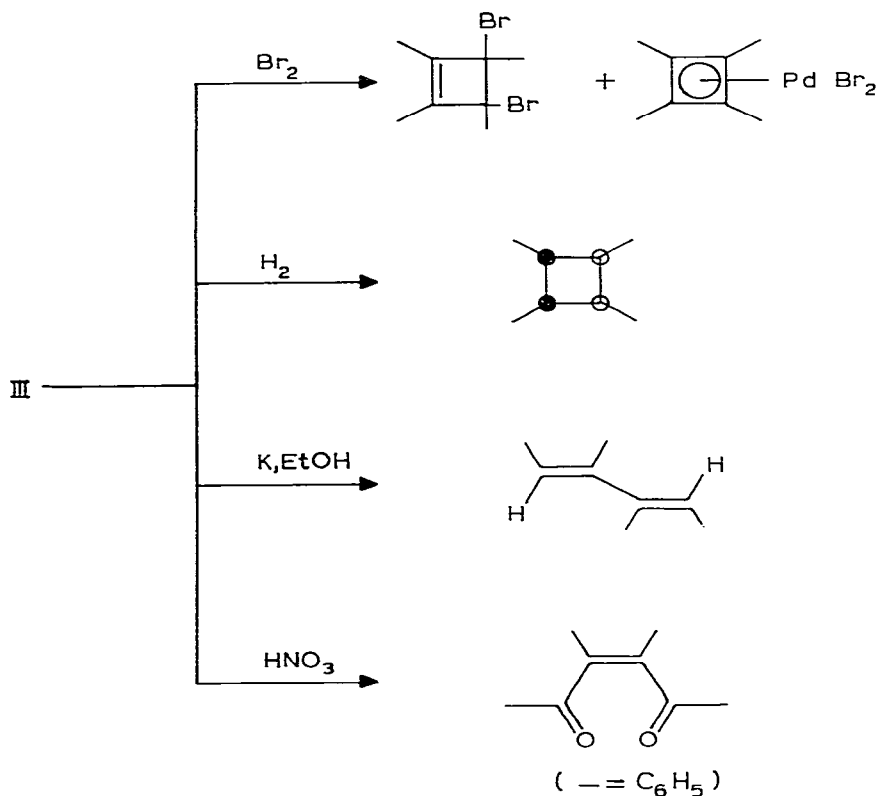


Signal	1	2	3, 4	5
δ (ppm)	94.6	132.6	128.5 128.7	126.7

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°C , 48 Stdn.) noch mit Kohlenmonoxid (Toluol, 80°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 [(C₆H₅)₄C₄]-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 [(C₆H₅)₄C₄]-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 [(C₆H₅)₄C₄]-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. C₅₆H₄₀Pd (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, ϕ 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°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°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°C (Lit.: $173-174^{\circ}\text{C}$) [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°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 eingeebert, 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 HNO_3 .* Zu 108.9 mg (0.133 mmol) III in 50 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20°C innerhalb von 30 Min. 10 ml einer 10%-iger HNO_3 -Lösung (THF) getropft, wobei eine gelbe Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 ml 2 N NaOH eingeebert, mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_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.