

Übergangsmetallkomplexe

V⁺. ÜBER EINE EINFACHE SYNTHESE DES PHENYL-CYCLOOCTATETRAENS UND
DESSEN LIGANDEN-EIGENSCHAFTEN GEGENÜBER NULLWERTIGEM NICKEL

WOLFGANG GAUSING⁺⁺, GÜNTHER WILKE^{*}, C. KRÜGER⁺⁺⁺ UND L.K. LIU⁺⁺⁺
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr (BRD)
(Eingegangen den 2. Juli 1980)

Summary

Butyl- and phenylcyclooctatetraene can be prepared in good yield by reaction of 2 equivalents of an organolithium complex with cyclooctatetraene followed by oxidation. In the case of phenylcyclooctatetraene, the intermediate dilithium salt could be isolated. The crystal structures of the 2:1 and 1:1 complexes formed by phenylcyclooctatetraene with zerovalent nickel have been determined by X-ray methods.

Zusammenfassung

Butyl- und Phenylcyclooctatetraen lassen sich durch Umsetzung von Cyclooctatetraen mit 2 Äquivalenten Lithiumorganyl und anschließender Oxidation in guten Ausbeuten darstellen. Im Falle der Synthese des Phenylcyclooctatetraens konnte als Zwischenprodukt der Substitutions-

⁺ IV. Mitteilung: W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **160**, 139 (1978).

⁺⁺ Teil der Dissertation, siehe Ref. [1].

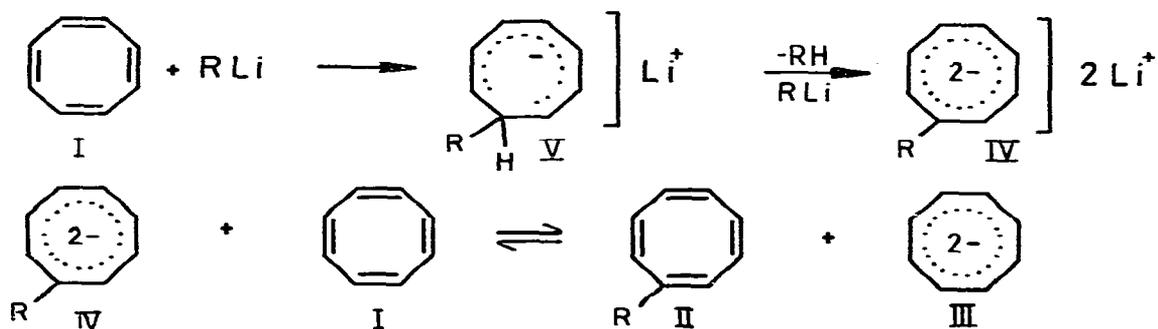
⁺⁺⁺ Röntgenstrukturanalysen.

reaktion das entsprechende Dilithiumsalz isoliert werden. Phenylcyclooctatetraen bildet mit nullwertigem Nickel 2:1- und 1:1-Komplexe, deren Strukturen röntgenographisch aufgeklärt wurden.

Einführung

Cope und Mitarbeiter [2,3] untersuchten in den Jahren 1950 und 1951 die Reaktionen von Alkalimetallorganylanen mit Cyclooctatetraen (COT, I) und erhielten u.a. substituierte Cyclooctatetraene (RCOT, II). Die Autoren setzten jeweils 2 Äquivalente COT mit einem Äquivalent Metallorganyl um und erhielten bei anschließender Hydrolyse eine Mischung aus substituierten und unsubstituierten Cyclooctatrienen und Cyclooctatetraenen. Durch fraktionierte Destillation und selektive AgNO_3 -Komplexbildung konnten die substituierten Cyclooctatetraene in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Cope et al. formulierten die Reaktion im Sinne einer Metallalkyl-Addition an die Doppelbindungen des COT und eines anschließenden teilweisen Metallhydrid-Transfers auf ein weiteres COT-Molekül. Nachdem Katz [4] die Existenz des aromatischen COT-Dianions (III) nachgewiesen hatte, schlug Schröder [5] vor, diese Reaktionsfolge über das intermediäre Auftreten eines substituierten COT-Dianions (IV) zu formulieren, welches durch Deprotonierung des im ersten Schritt gebildeten Cyclooctatrienylanions (V) erhalten wird.

(IV) kann nun in einer Folgereaktion zum Teil seine Elektronen auf freies COT übertragen. Bei der Hydrolyse liefern (IV) und (III) dann die entsprechenden Cyclooctatriene.



Trifft dieser Mechanismus zu, so sollten sich substituierte Cyclooctatetraene wesentlich vorteilhafter durch Umsetzung von Metallalkyl mit COT im Verhältnis 2:1 und nachfolgende Oxidation des gebildeten Dianions darstellen lassen.

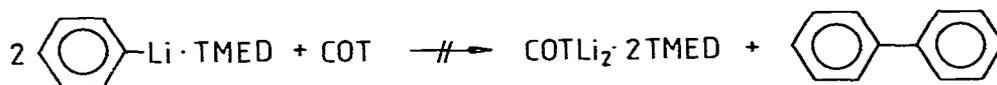
Zur Synthese substituierter Cyclooctatetraene

Daß die obige Annahme richtig ist, zeigte das Ergebnis einer Umsetzung mit Lithiumbutyl. Durch Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium-Tetramethylethyldiamin (BuLi·TMED) wurde eine orangegelbe Lösung erhalten, die nach Oxidation mit CdCl_2 [6] und anschließender fraktionierter Destillation das erwünschte Butylcyclooctatetraen (IIa) in 76 %-iger Ausbeute lieferte.

Einen direkten Nachweis des substituierten COT-Dianions (IV) als Zwischenstufe erbrachte die Umsetzung mit Phenyllithium (ØLi). Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten $\text{ØLi} \cdot \text{TMED}$ in Benzol ergab nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile ein rotbraunes Öl, welches aus TMED/Ether bei -78°C kristallisierte. Das 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Kristallisats war vergleichsweise komplex, ließ jedoch auf das Vorliegen einer Mischung von $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{TMED}$ (IIIa) und einer weiteren Komponente schließen. Eine Klärung des Sachverhaltes ergab sich durch die Darstellung des $\text{ØCOTLi}_2 \cdot 2 \text{TMED}$ (IVb) in kristalliner Form aus ØCOT , Lithiummetall und TMED in Ether. Ein Vergleich der ^1H -NMR- und IR-Spektren zeigte eindeutig, daß das aus der Umsetzung von COT mit ØLi erhaltene Kristallisat eine Mischung aus $\text{ØCOTLi}_2 \cdot 2 \text{TMED}$ (IVb) und $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{TMED}$ (IIIa) darstellt. Miller, De Kock und Brault [7] berichteten kürzlich ebenfalls über die Synthese substituierter COT-Dianionen auf analogem Wege.

Die Bildung der beiden Dianionen läßt sich leicht anhand der von Schröder [5] vorgeschlagenen Reaktionsfolge verstehen und kann wohl als wesentliche Stütze seiner Vorstellungen angesehen werden. Offensichtlich vermag also die Elektronenübertragung von (IVb) auf un-

umgesetztes COT mit der Addition des $\emptyset\text{Li}$ an COT unter den angewandten Reaktionsbedingungen zu konkurrieren. Das hierbei freigesetzte $\emptyset\text{COT}$ könnte nun mit $\emptyset\text{Li}$ eine erneute Reaktion eingehen [8], wobei Dianionen der Diphenylcyclooctatetraene erhalten würden. Einen Hinweis hierauf lieferte die Oxidation des Kristallisats mit CdCl_2 : neben COT und $\emptyset\text{COT}$ im Verhältnis 1:2,5 wurden auch geringe Mengen zweier isomerer Kohlenwasserstoffe erhalten, die das richtige - massenspektrometrisch bestimmte - Molekulargewicht für zweifach phenylsubstituierte Cyclooctatetraene besitzen. Oxidierte man einen entsprechenden Reaktionsansatz, ohne die gebildeten Dianionen zu isolieren, so erhielt man neben 1,8 % der Isomeren des Diphenylcyclooctatetraens sowie 19,1 % COT eine 59,9 %-ige Ausbeute an $\emptyset\text{COT}$, während keine nennenswerten Mengen von Biphenyl nachgewiesen werden konnten. Hierdurch ist eine ebenfalls denkbare Bildung des COT-Dianions durch Oxidation von $\emptyset\text{Li}$ auszuschließen [2].



Auf der Basis der beiden Teilschritte - Reaktion von COT mit zwei Äquivalenten $\emptyset\text{Li}\cdot\text{TMED}$ und Oxidation mit CdCl_2 - läßt sich $\emptyset\text{COT}$ somit leicht in präparativem Maßstab gewinnen⁺⁾ .

Nickel(0)-Komplexe des Phenylcyclooctatetraens

Das auf diesem Wege leicht zugängliche Phenylcyclooctatetraen (IIb) interessierte im Hinblick auf seine Ligandeneigenschaften gegenüber Übergangsmetallatomen. Prinzipiell stehen in diesem Fall sowohl die COT-Ringdoppelbindungen als auch der Phenylring zur Komplexierung

⁺⁾ Zur Darstellung von $\emptyset\text{COT}$ aus Brom-Cyclooctatetraen vgl.

R. Huisgen und Mitarbeiter [9].

zur Verfügung, was z.B. den Aufbau mehrkerniger Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen ermöglichen könnte. Im Folgenden berichten wir über Komplexe mit nullwertigem Nickel. Nickelkomplexe des unsubstituierten Cyclooctatetraens konnten u.a. auf folgenden Wegen erhalten werden [10]: All-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)nickel (CDT_{Ni}, VI) liefert mit überschüssigem COT bei -40°C zunächst ein vergleichsweise instabiles (COT)₂Ni (VII), welches schon bei -20°C unter Abspaltung von COT in das laut Röntgenstrukturanalyse [11] dimere, sandwichartig aufgebaute (COTNi)₂ (VIII) übergeht. Dieser zweikernige COT-Komplex kann auch durch Reaktion von Bis(cyclooctadien-(1.5))-nickel ((COD)₂Ni, IX) mit überschüssigem COT bei Raumtemperatur erhalten werden.

Überschüssiges ØCOT reagiert mit (COD)₂Ni (IX) bei Raumtemperatur sowie mit CDT_{Ni} (VI) bei tiefen Temperaturen unter quantitativer Freisetzung der an Ni gebundenen Liganden zu feinkristallinem, orange-farbenem (ØCOT)₂Ni (X) in Ausbeuten zwischen 75 und 90 %.

Spektroskopische Untersuchungen des neuen Ni-Komplexes lieferten nur geringe Hinweise auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse. Das IR-Spektrum von (X) enthält eine Schwingungsbande bei 1620 cm⁻¹, die freien C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden kann. Die ¹H-NMR-Spektren weisen auf eine Dissoziation der Verbindung in Lösung unter Freisetzung von ØCOT hin. Analoge Aussagen lieferte eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (MG_{gef.} = 205-263; MG_{ber.} = 419). (X) zersetzt sich unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Analyse. Der Aufbau von X konnte schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Fig. 1).

Die Struktur von X zeigt Ähnlichkeit mit der von (COD)₂Ni (IX) [10], d.h. das Ni-Atom ist wie in (IX) tetraedrisch koordiniert und bindet jeweils zwei unsubstituierte Doppelbindungen eines in Wannenform vorliegenden Phenylcyclooctatetraens. Die beiden Phenylgruppen liegen praktisch in der Ebene der unkomplexierten Ringdoppelbindungen; die

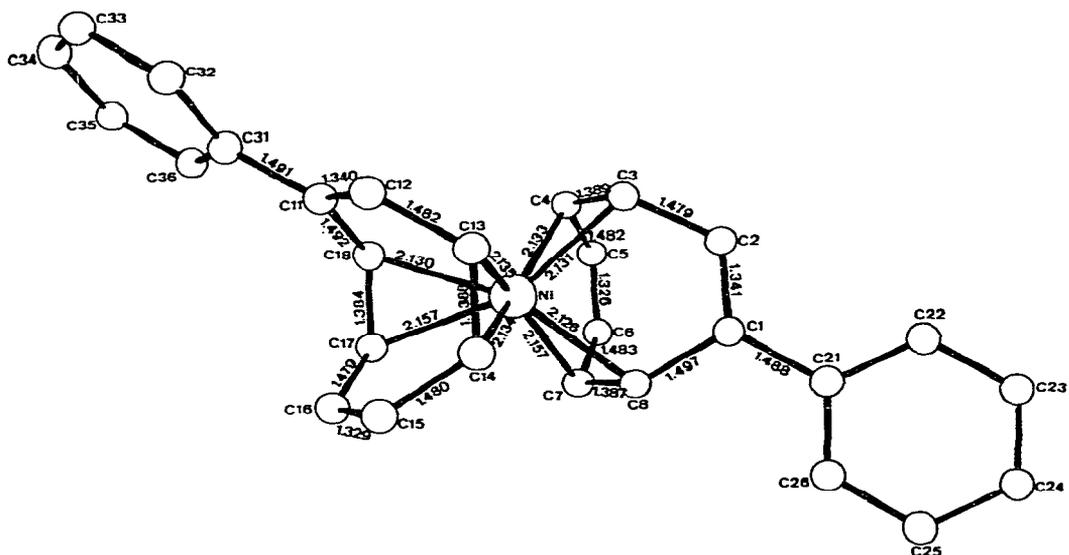


Fig. 1

zwischen C_2 und C_1 bzw. C_1 und C_{21} beobachteten Abstände sind mit dem Vorliegen eines delokalisierten mesomeriestabilisierten Doppelbindungssystems vereinbar.

Unseres Wissens ist (X) der erste einkernige COT-Komplex, bei dem eine Komplexierung des COT-Moleküls in Wannenform eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Ein analoger Aufbau ist für das labile $(COT)_2Ni$ (VII) anzunehmen.

Erwärmt man eine aus $(COD)_2Ni$ hergestellte Lösung von (X) in Toluol auf $60^\circ C$, so läßt sich nach dem Abkühlen neben (X) eine schwarze, kristalline Verbindung (XI) isolieren, die laut Elementaranalyse einem 1:1-Komplex von Nickel und $\emptyset COT$ entspricht. (XI) zerfiel bei der massenspektrometrischen Analyse; die Bruchstückmassen entsprechen im wesentlichen denen des $\emptyset COT$. Das IR-Spektrum der Verbindung enthält keine Absorptionen im Bereich von 1600 bis 2000 cm^{-1} , was auf eine Komplexierung sämtlicher Achtringdoppelbindungen an Nickel hindeutet. Der Aufbau der neuen Verbindung wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt (Fig. 2).

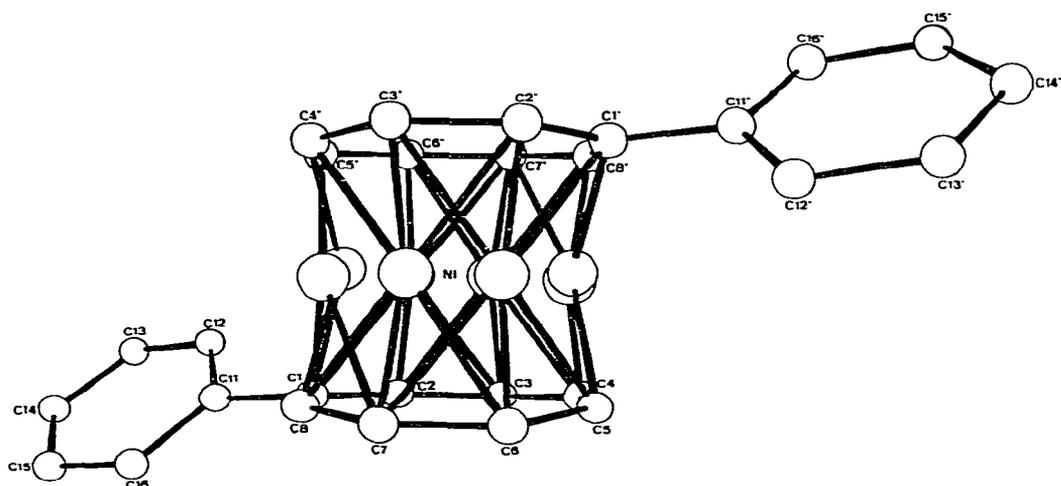


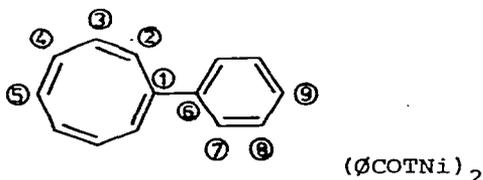
Fig. 2

Wie Fig. 2 entnommen werden kann, ist der Komplex dimer und besitzt einen dem $(\text{COTNi})_2$ (VIII) [11] analogen Aufbau. Ebenso wie in (VIII) werden 2 Nickelatome derart von 2 COT-Ringen gebunden, daß eine sandwichartige Anordnung entsteht. Aufgrund struktureller Unordnung kann jedoch keine genaue Position für die beiden Metallatome angegeben werden. Die beiden Phenylgruppen nehmen den größtmöglichen Abstand voneinander ein und sind jeweils um 41° aus der Ebene der COT-Ringe herausgedreht, wodurch Mesomerieeffekte merklich herabgesetzt werden sollten.

Im Gegensatz zu (VIII) ist (XI) relativ gut löslich, so daß aussagekräftige Kernresonanzspektren erhalten werden konnten. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und denen des freien Liganden gegenübergestellt.

Sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren von (XI) bei Raumtemperatur sind mit der im Festkörper gefundenen Struktur vereinbar, wenn man annimmt, daß es in Lösung zu einer schnellen Rotation der an den Achtring gebundenen Phenylgruppen kommt. Darüber hinaus konnte durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, daß (XI) strukturdynamisch ist. Die Signale

Tabelle 1: NMR-Daten



	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b)}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{e)}$	$^3\text{J}(\text{HH}) \text{ Hz}^{\text{e)}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b)}$	$^1\text{J}(\text{CH}) \text{ Hz}^{\text{b)}$
1		141.2 ^{c)}			102.1 s	
2	5.80 bis 6.40	133.7 ^{d)}	5.19 "d"	$\text{J}_{23}=10.5$	85.5 ^{c)} d	158.9
3		132.2	5.04 "t"	$\text{J}_{34}=10.0$	80.4 d	158.1
4		132.9	4.80 "t"	$\text{J}_{45}=9.5$	79.8 ^{c)} d	156.1
5		132.8	4.67 "t"		74.6 d	158.9
6	-	142.9 ^{c)}			148.4 s	
7	7.40 m	126.8	7.55 m		129.6 d	
8	7.3 m	128.8	7.15 m		128.4 d	
9		128.0	7.20 m		126.8 d	

± 0.05 ± 1.0

- a) in THF- d_8 , 30°C, Bruker WH 270 FT-NMR-Spektrometer bei 270 MHz, Lösungsmittellinien als Referenz
- b) in THF- d_8 , 35°C, Varian XL-100-15A-FT-NMR-Spektrometer bei 25,2 MHz, bezogen auf internes TMS: $\delta_{\text{C}} \pm 0.05$, $^1\text{J}(\text{CH}) \pm 1.0$
- c) Zuordnung evtl. vertauschbar
- d) breit
- e) in THF- d_8 , 30°C, Bruker WH 400 FT-NMR-Spektrometer

der Kohlenstoffatome 1-5 werden bei tiefen Temperaturen breit, jedoch konnten bis -100°C keine definierten Strukturen ausgefroren werden. Die von $(\emptyset\text{COT})_2\text{Ni}$ (X) aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß (X) in Lösung praktisch vollständig unter Abspaltung von $\emptyset\text{COT}$ in (XI) übergeht. Dieser Vorgang ist aber reversibel; in der Tat stehen $(\text{COD})_2\text{Ni}$, $(\emptyset\text{COT})_2\text{Ni}$ und $(\emptyset\text{COTNi})_2$ bei Raumtemperatur miteinander im Gleichgewicht, wie durch folgende Experimente gesichert wurde:

$(\text{COD})_2\text{Ni}$ und 1 Äquivalent COT lieferten ebenso wie $(\text{COTNi})_2$ und 4 Äquivalente COD eine Mischung aus $(\text{COT})_2\text{Ni}$ und $(\text{COD})_2\text{Ni}$; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte in den Ansätzen u.a. COD, COT , $(\text{COD})_2\text{Ni}$ und $(\text{COTNi})_2$ nachgewiesen werden. Offensichtlich besitzen also ein- und zweikernige $\text{COT-Nickelkomplexe}$ in Lösung vergleichbare Stabilitäten wie $(\text{COD})_2\text{Ni}$; die Leichtigkeit ihrer Isolierung wird wahrscheinlich durch Löslichkeitseffekte bedingt. Ähnliche Verhältnisse sind für die Komplexe des unsubstituierten Cyclooctatetraens zu vermuten. Hohe Ausbeuten an (XI) erzielt man dementsprechend durch Verwendung des relativ labilen, gut löslichen COTNi als Ausgangsverbindung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100, Bruker WP 80 FT, Bruker WH 270 FT. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL 100 FT. MS-Spektren: Varian CH-5 und Atlas CH-4.

Darstellung von n-Butylcyclooctatetraen:

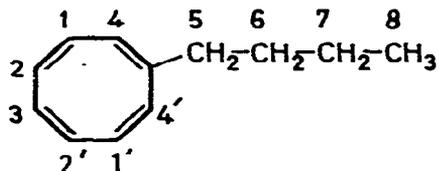
114 ml (171 mmol) einer 1,50 molaren BuLi -Lösung in Hexan versetzt man unter Eiskühlung mit 27 ml (179 mmol) TMEDA und tropft anschließend bei Raumtemperatur 9 ml (80 mmol) COT in 30 ml Hexan zu.

Nach Rühren über Nacht versetzt man portionsweise mit 19,4 g (106 mmol) CdCl_2 . Die schwarzbraune Suspension wird nach 24-stündigem Rühren filtriert, das Filtrat mit 2 n H_2SO_4 gewaschen, mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Die resultierende Lösung engt man bei 0°C im Wasserstrahlpumpenvakuum ein. Das erhaltene gelbe Öl wird bei 15 Torr fraktioniert destilliert. Zwischen 95°C und 100°C gehen 10 g (78,1 % d. Th.) einer gelben Flüssigkeit über.

Reinheit: 97,5 % (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 30°C):

Kerne	(ppm)	Mult.	Protonenzahl
1, 2, 3	5,7	m	5,0
4	5,5	m	1,8
5	1,95	t	1,9
6, 7	1,33	m	4,2
8	0,87	t	3,1



Darstellung von Phenylcyclooctatetraen:

200 ml (304 mmol) einer 1,52 molaren BuLi-Lösung in Benzol werden portionsweise mit 47 ml (312 mmol) TMED versetzt und 45 min bei 60°C gerührt [12]. Anschließend tropft man bei 70°C innerhalb von 2 h 16,6 ml (147,6 mmol) COT in 60 ml Benzol zu und rührt noch 45 min bei 70°C . Die benzolische Lösung versetzt man nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur portionsweise mit 32 g (174,4 mmol) CdCl_2 : Nach 24-stündiger Reaktionszeit wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert, mit 5 n H_2SO_4 gewaschen, mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende dunkelrote Öl wird bei 0,9 Torr destilliert. Zwischen 105°C und 107°C gehen 12,9 g einer orangegelben Flüssigkeit über.

GC-Analyse: 97 % ϕCOT (12,5 g; 47,1 % d.Th.); 1,0 % bzw. 0,5 %

Isomere des $\phi_2\text{COT}$ (MG = 256; Komb. GC/MS)

MS: m/e 180 (M^+), 165 ($\text{M}-15$), 102 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6$)

Darstellung von $\phi\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$:

3,566 g (20,37 mmol) ϕCOT werden in etwa 50 ml Ether und 12 ml (79,66 mmol) TMED) gelöst und bei -78°C mit 290,7 mg (41,58 mmol) Li-Sand versetzt. Man erwärmt innerhalb von 12 h langsam auf Raumtemperatur, filtriert die trübe Lösung und engt auf ein Volumen von ca. 40 ml ein. Bei -78°C fallen gelbe Kristalle aus, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im Ölpumpenvakuum isoliert werden.

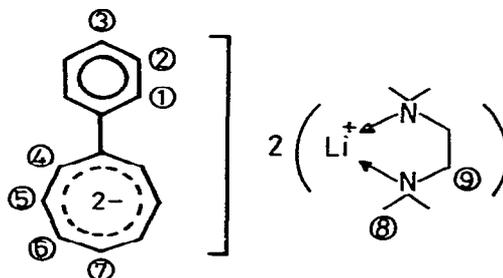
Ausbeute: 6,7 g (77,2 % d.Th.); gef. C 73,56; H 10,25, N 13,16; Li 3,1

$C_{26}H_{44}N_4Li_2$ (426) ber. C 73,24; H 10,33; N 13,15; Li 3,29 %;

IR: charakteristische Schwingungsbanden bei 1480, 1440, 1225, 980, 920, 835 und 790 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 30°C):

Kerne	δ (ppm)	Mult.	Protonenzahl
1	8,20	m	1,7
2	7,53	m	2,0
3	7,09	m	0,9
4	6,85	d	2,0
5 - 7	6,7-6,1	"m"	5,4
8	1,66	s	23,7
9	1,31	s	8,3



$$J_{4,5} = 11\text{ Hz} \pm 1$$

Umsetzung von COT mit 2 Äquivalenten $\emptyset\text{Li}\cdot\text{TMED}$:

a) 100 ml (152 mmol) einer 1,52 molaren BuLi-Lösung in Benzol werden portionsweise mit 23,5 ml (156 mmol) TMED versetzt und 45 min bei 60°C gerührt [12]. Anschließend tropft man bei 70°C innerhalb von 90 min 8,5 ml (75,6 mmol) COT in 30 ml Benzol zu und rührt noch 45 min bei 70°C . Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abdestilliert und das resultierende zähe Öl in 100 ml Ether und 30 ml TMED gelöst. Nach Filtration kühlt man die klare Lösung auf -78°C ab. Die ausgefallenen, gelbbraunen Kristalle werden durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im Ölpumpenvakuum isoliert. Ausbeute: 17,9 g; gef. Li 3,38; $C_{26}H_{44}N_4Li_2$ (426); ber. Li 3,29 %; IR: Identität mit $\emptyset\text{COTLi}_2 \cdot 2\text{ TMED}$ bis auf Intensitätsunterschiede; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 30°C): Signale von $\emptyset\text{COTLi}_2 \cdot 2\text{ TMED}$; zusätzliches Singulett bei $\delta = 6,44$: COT^{2-} .

Oxidation mit CdCl_2 :

Eine etherische Lösung von 4,2 g des Reaktionsproduktes wird mit 2,2 g

CdCl_2 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Vakuumdestillation enthält das Destillat: 0,249 g (2,40 mmol) COT; 1,08 g (5,98 mmol) ØCOT und 16,1 mg (0,06 mmol) der Isomeren des $\text{Ø}_2\text{COT}$; Ausbeute bezogen auf C_8 -Ringe = 8,38 mmol (80,7 % d.Th.).

b) 100 ml (152 mmol) einer 1,52 molaren BuLi-Lösung in Benzol werden entsprechend a) mit 23,5 ml (156 mmol) TMED und 8,5 ml (75,6 mmol) COT umgesetzt. Die resultierende rotbraune benzolische Lösung oxidiert man mit CdCl_2 . Nach Filtration und Vakuumdestillation enthält das Destillat: 1,50 g COT (19,1 % d.Th.); 8,15 g ØCOT (59,9 % d.Th.) und 348 mg der Isomeren des $\text{Ø}_2\text{COT}$ (1,8 % d.Th.).

Darstellung von $(\text{ØCOT})_2\text{Ni}$:

a) aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$

6,0 g (21,8 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ werden in ca. 20 ml Toluol suspendiert. Bei der Zugabe von 9,1 g ØCOT (97 %-ig; 49,0 mmol) geht der Komplex langsam mit orangeroter Farbe in Lösung. Nach 12-stündigem Rühren liegt ein orangeroter Niederschlag vor, der nach Etherzusatz abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 6,9 g (75,5 % d.Th.); gef. C 80,16; H 5,98; Ni 14,14;
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419); ber. C 80,19; H 5,73; Ni 14,08 %

b) aus CDTNi

Einer filtrierten Lösung von 2,9 g (13,12 mmol) CDTNi in 100 ml Ether werden bei -78°C 6,1 g ØCOT (97 %-ig; 32,87 mmol) in 30 ml Ether zugesetzt. Unter Rühren läßt man langsam bis auf RT auftauen. Hierbei bildet sich ein feinkristallines, orangefarbenes Pulver, welches abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 4,8 g (87,3 % d.Th.); gef. C 79,03; H 5,88; Ni 14,38 %;
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419); ber. C 80,19; H 5,73; Ni 14,08 %.

Das Filtrat wurde im Hochvakuum destilliert. Im Destillat waren 2,1 g (99 %) CDT und 1,437 g (24,3 %) \emptyset COT.

Darstellung von $(\emptyset\text{COTNi})_2$:

a) aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$

5,6 g (20,36 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ suspendiert man in ca. 80 ml Toluol und setzt 8,2 g \emptyset COT (97 %-ig; 44,2 mmol) zu. Die resultierende rote Lösung wird 12 h bei 50°C gehalten und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Der dunkelrote, ölige Rückstand wird mit ca. 50 ml Ether versetzt, der gebildete orangerote Niederschlag abfiltriert und mit ca. 100 ml Toluol bei 60°C extrahiert. Die erhaltene klare Lösung kühlt man langsam auf -20°C ab und isoliert die schwarzen Kristalle durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im Ölpumpenvakuum.

Auswaage: 1,3 g (26,7 % d.Th.); gef. C 70,33; H 4,99; Ni 24,48;

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}_2$ (478); ber. C 70,29; H 5,02; Ni 24,68 %.

Aus der Mutterlauge kristallisieren nach längerem Stehen unterhalb -20°C größere Mengen an $(\emptyset\text{COT})_2\text{Ni}$ aus.

b) aus CDTNi

Einer Lösung von 3,847 g (17,40 mmol) CDTNi in 100 ml Toluol tropft man unter gutem Rühren innerhalb von 3 h 2,924 g \emptyset COT (97 %-ig; 15,76 mmol) in 50 ml Toluol zu. Nach 12-stündigem Rühren wird die dunkelrote Lösung im Hochvakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand über Nacht auf 50°C erwärmt. Das Destillat enthält 2,8 g (99 % d.Th.) CDT und 577,7 mg (20,4 %) \emptyset COT. Der schwarze, feinkristalline Rückstand wird mit 60°C warmem Toluol extrahiert. Beim Abkühlen des Filtrats auf -78°C fallen schwarze Kristalle aus, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im Ölpumpenvakuum isoliert werden.

Auswaage: 2,6 g (69,0 % d.Th.); gef. C 70,50; H 4,84; Ni 24,67;

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}_2$ (478); ber. C 70,27; H 5,02; Ni 24,68 %.

Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ mit 1 Äquivalent ØCOT :

Einer Suspension von 6,94 g (25,24 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 4,561 g ØCOT (97 %-ig; 24,58 mmol) zugesetzt, wobei der Komplex teilweise mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Nach jeweils 10-stündigem Rühren bei 50°C und 2-stündigem Rühren bei 60°C wird die klare Lösung auf -78°C abgekühlt. Die ausgeschiedenen orangegelben Kristalle werden auf einer D4-Fritte gesammelt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auswaage: 2,9 g $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (IR; 41,8 % d.Th.); gef. Ni 20,97; $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (275); ber. Ni 21,37 %. Die Mutterlauge wird im Hochvakuum zur Trockne eingeengt. Das Destillat enthält 2,12 g COD (38,9 %) und 68,6 mg (1,5 %) ØCOT . Das resultierende rote Öl wird in Pentan aufgenommen und der ockerfarbene Niederschlag nach Rühren über Nacht abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auswaage: 3,2 g $(\text{ØCOT})_2\text{Ni}$ (IR; 30,3 % d.Th.); gef. Ni 14,08; $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419); ber. Ni 14,08 %.

Umsetzung von $(\text{ØCOTNi})_2$ mit COD-1,5:

Einer Lösung von 2,1 g (19,4 mmol) COD in 10 ml Toluol werden 2,3 g (4,81 mmol) $(\text{ØCOTNi})_2$ zugesetzt. Nach 20-stündigem Rühren liegt ein feinkristalliner Niederschlag vor. Zur Vervollständigung der Kristallisation versetzt man mit 15 ml Ether und kühlt auf -78°C . Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auswaage: 0,8 g $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (IR; 30,2 % d.Th.); gef. Ni 22,01; $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (275); ber. Ni 21,37 %. Das Filtrat wird im Hochvakuum zur Trockne eingeengt. Das Destillat enthält 1,582 g COD (77,5 %). Der feinkristalline Rückstand wird in wenig Pentan aufgenommen, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auswaage: 1,3 g $(\text{ØCOT})_2\text{Ni}$ (IR; 32,3 % d.Th.); gef. Ni 15,24; $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419); ber. Ni 14,08 %.

Dank

Den Herren Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott und G. Schroth danken wir für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

Literatur

- [1] W. Gausing, Dissertation, Bochum, 1979
- [2] A.C. Cope und M.R. Kinter, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3424 (1951)
- [3] A.C. Cope und H.O. Van Orden, J. Amer. Chem. Soc. 74, 175 (1952)
- [4] T.J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784 (1960)
- [5] G. Schröder, Cyclooctatetraen, S. 26, Verlag Chemie, Weinheim (1965)
- [6] T.A. Antkowiak und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5361 (1972)
- [7] J.T. Miller, C.W. De Kock und M.A. Brault, J. Org. Chem. 44, 3508 (1979)
- [8] A.C. Cope und W.R. Moore, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4939 (1955)
- [9] J. Gasteiger, G.E. Gream, R. Huisgen, W.E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971)
- [10] B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966)
- [11] D.J. Brauer und C. Krüger, J. Organomet. Chem. 122, 265 (1976)
- [12] W.N. Smith, Adv. Chem. Ser. 130, 23 (1974)