

Preliminary communication

**DURCH NICKEL(0) AUSGELÖSTE DIMERISIERUNG VON
 DIPHENYLKETEN**

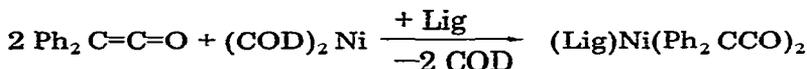
HEINZ HOBERG* und JOACHIM KORFF

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mulheim a.d. Ruhr, Postfach 01 13 25
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. März 1978)

Kürzlich haben wir berichtet, dass Diphenylketen, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (I) in Gegenwart von Triphenylphosphan an Nickel(0) zu Komplexen vom Typ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ (II) fixiert werden kann, und dass II beim Lösen in Toluol unter Decarbonylierung reagiert [1].

Wir stellten nun fest, dass I auch bei Anwesenheit von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMED) bzw. Pyridin an Nickel(0) angelagert wird, wobei jedoch nicht die II analogen ($\text{Ni/I} = 1/1$) sondern die Komplexe III bzw. IV ($\text{Ni/I} = 1/2$) isoliert werden konnten.



(III) Lig = TMED

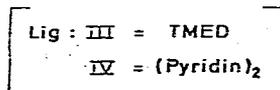
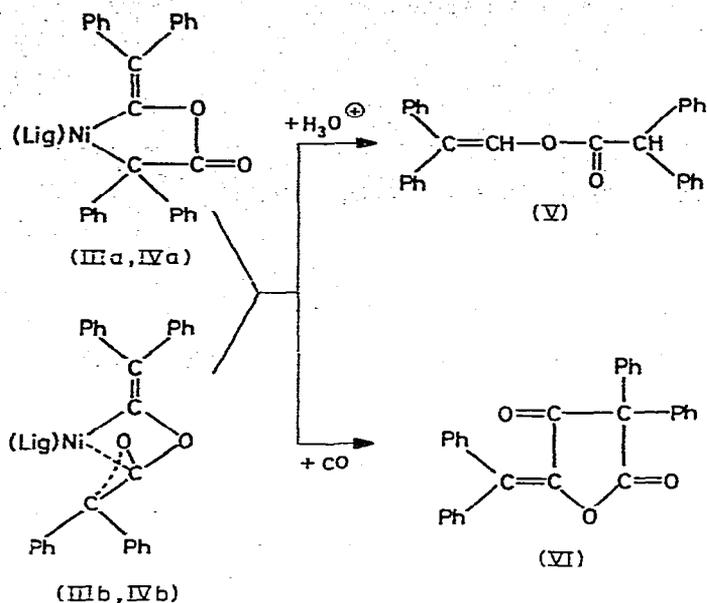
(IV) Lig = (Pyridin)₂

In III bzw. IV ist Diphenylketen nicht monomer, sondern als Dimerisationsprodukt gebunden. Das MS-Spektrum liefert dafür einen Hinweis. Während bei II als Thermolyseprodukt I (*m/e* 194) auftritt, wird für III bzw. IV jeweils *m/e* 388 beobachtet, welches dem dimeren I entspricht. Bei der Protolyse von III bzw. IV wird V und nicht, wie bei II z. B. Diphenylessigsäure [2] gebildet.

Das nach Einwirkung von CO (1 atm) auf III bzw. IV durch "Insertion" [3] entstehende Lacton VI stützt die Struktur gemäss IIIa bzw. IVa (Schema 1). Auch die Raman-Linien sind mit diesen Strukturen vereinbar. Da das IR-Spektrum jedoch zwischen 1620 und 2800 cm^{-1} keine Banden zeigt, ist die für IIIa bzw. IVa geforderte lokalisierte C=O-Gruppe auszuschliessen. Wir vermuten daher, dass III bzw. IV mit delokalisiertem C—C—O-System gemäss IIIb bzw. IVb vorliegen.

Weitere Untersuchungen sind im Gange, um den Reaktionsablauf der Bildung von III bzw. IV aufzuklären.

SCHEMA 1



Experimentelles

(TMED) $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{CCO})_2$ (III). Zu einer Suspension von 10.8 g (39.3 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [4] in 45 ml TMED wurden unter Rühren bei -20°C 15.3 g (78.9 mmol) Diphenylketen in 20 ml Diethylether innerhalb 1 h getropft. Nach ca. 3 h wurde auf RT erwärmt und noch 3 d gerührt. Der rotbraune Feststoff wurde abgetrennt, zweimal mit 30 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Erhalten: 15.9 g (28.2 mmol, 72%) III; rotbraun; Fp. 120°C (Zers.) Analyse: Gef: C, 72.08; H, 6.40; N, 5.13; Ni, 10.60 ; $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$ (563.4) ber.: C, 72.49; H, 6.44; N, 4.97; Ni, 10.42%. IR (KBr) und Raman: 1603, 1585, 1569, 1529 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e 388, 360, 116 (TMED).

Hydrolyse von III zu V. 7.0 g (12.4 mmol) III wurden in 50 ml Diethylether suspendiert, mit ca. 100 ml 1 N H_2SO_4 versetzt, kräftig gerührt und mit Diethylether extrahiert. Die etherische Phase liefert: 3.6 g (9.2 mmol, 74%) V, Fp. 96°C . Analyse: Gef.: C, 86.30; H, 5.75; O, 8.12. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (390.5) ber.: C, 86.13; H, 5.68; O, 8.19%. IR (KBr): 1740 cm^{-1} (C=O). Raman: 1635 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.78–2.68 (m, 20 H, Aromaten-H), 2.37 (s, 1 H, Vinyl-H), 5.05 ppm (s, 1 H, Ph_2CH). MS (70 eV): m/e 390 (M^+).

Umsetzung von III mit CO zu VI. In eine gerührte Suspension von 2.5 g (4.4 mmol) III in 30 ml Toluol wurde bei 20°C CO eingeleitet. Nach ca. 8 h wurden 491 Nml (21.9 mmol) CO aufgenommen. Nach Abziehen des Toluols wurde

der Rückstand (3.0 g) aus Toluol/Hexan (1/1) umkristallisiert. Erhalten: 0.7 g (1.7 mmol, 39%) VI; Fp. 183°C. Analyse: Gef.: C, 83.64; H, 5.03; O, 11.20. $C_{29}H_{20}O_3$ (416.5) ber.: C, 83.63, H, 4.84; O, 11.53%. IR (KBr): 1810, 1681, 1625 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e 416 (M^+), 194, 165.

$(Pyridin)_2Ni(Ph_2CCO)_2$ (IV). Zu einer Suspension von 2.9 g (10.5 mmol) $(COD)_2Ni$ [4] in 20 ml Pyridin wurde bei $-5^\circ C$ 6.1 g (31.4 mmol) Diphenylketen in 20 ml Diethylether innerhalb von 20 Min getropft und noch weitere 4 d bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich die Lösung allmählich braun färbte. Der Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet. Erhalten: 4.9 g (8.0 mmol, 76%) IV; braun; Fp. 138°C. Analyse: Gef.: C, 75.70; H, 5.02; N, 4.62; Ni, 9.4. $C_{38}H_{30}N_2O_2Ni$ (605.4) ber.: C, 75.39; H, 4.99; N, 4.63; Ni, 9.7%. IR (KBr) und Raman: 1596, 1576, 1563, 1520 cm^{-1} .

Hydrolyse von IV zu V. 8.7 g (14.4 mmol) IV wurden, wie bei III $\xrightarrow{H_2O}$ V ausgeführt, hydrolysiert. Erhalten: 2.4 g (6.2 mmol, 43%) V.

Umsetzung von IV mit CO zu VI. 6.0 g (9.9 mmol) IV wurden, wie bei III \xrightarrow{CO} VI beschrieben, mit CO umgesetzt. Erhalten: 2.8 g (6.7 mmol, 68%) VI.

Literatur

- 1 H. Hoberg und J. Korff, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 255.
- 2 H. Hoberg und J. Korff, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 255; J. Korff, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1977.
- 3 J.J. Eisch und J.E. Galle, J. Organometal. Chem. 96 (1975) C23.
- 4 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem., 699 (1966) 1.