

## DIPHOSPHAN-TETRAPHENYLNICKELACYCLOPENTADIEN

HEINZ HOBERG \* und WOLFGANG RICHTER

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

(Eingegangen den 13. März 1980)

### Summary

Reaction of 1,2-bis(diorganophosphino)ethanenickel dibromide (I) with 1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadiene (II) at  $-30^{\circ}\text{C}$  yields diphosphanickelacyclopentadiene (III) which at elevated temperatures isomerizes to diphosphanecyclobutadienenickel(0) (IV). The thermodynamic and kinetic parameters of the rearrangement were determined. The structural and conformational analyses of III were carried out by means of  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR and Raman spectroscopy. The reactions of III and IV with  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  and  $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$  have been examined and the observed reactivities  $\text{III} \gg \text{IV}$  are discussed.

### Zusammenfassung

Aus 1,2-Bis(diorganophosphino)ethan-nickeldibromid (I) erhält man mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (II) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  das Diphosphanickelacyclopentadien (III), welches bei erhöhter Temperatur ins Diphosphanecyclobutadien-nickel(0) (IV) isomerisiert. Die thermodynamischen und kinetischen Parameter der Umlagerung wurden bestimmt. Die Struktur- und Konformationsanalyse von III erfolgte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR- und Raman-Spektroskopie. Ferner wurden Reaktionen von III bzw. IV mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  und  $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$  untersucht und die gefundene Reaktivitätsabstufung  $\text{III} \gg \text{IV}$  diskutiert.

### Einleitung

Metallverbindungen werden als Zwischenstufen der durch Übergangsmetalle katalysierten Cyclooligomerisation von Alkinen [1], neuerdings [2] auch bei der COT-Synthese aus Acetylen [3], bzw. Cyclo-cooligomerisation von Alkinen mit Nitrilen [4] postuliert.

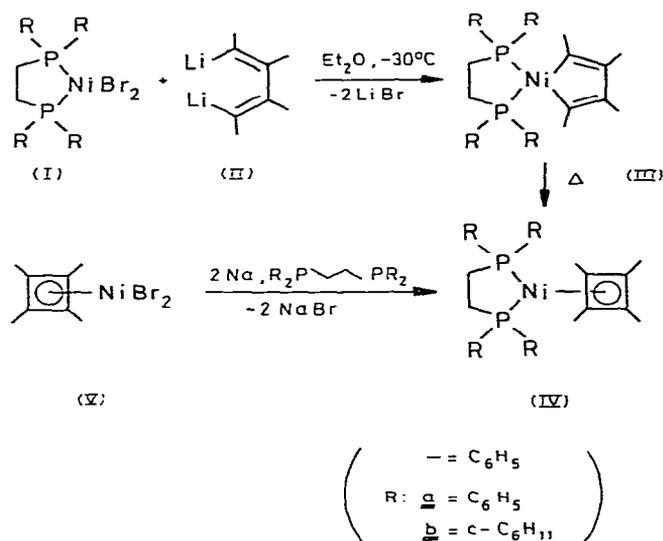
In stöchiometrischen Reaktionen sind Metallacyclopentadiene verschiedener

Übergangsmetalle wie z.B. beim Co [5] oder Pt [6] wiederholt hergestellt und charakterisiert worden, jedoch wurde bislang ein Nickelacyclopentadien nicht isoliert \*. Wir berichten über Herstellung, Charakterisierung, Eigenschaften sowie Reaktionen von Tetraphenyl-nickelacyclopentadienen, welche durch 1,2-Bis(R<sub>2</sub>-phosphino)ethane (R = Aryl, Alkyl) als Liganden am Nickelatom stabilisiert sind.

### Darstellung

Gibt man zu einer Suspension von 1,2-Bis(R<sub>2</sub>-phosphino)ethannickel-dibromid (I) in Diethylether unter kräftigem Rühren bei -30°C die äquimolare Menge einer etherischen Lösung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (II), so beobachtet man, dass die anfänglich rote Suspension allmählich orange-gelb wird. Nach 5 Tagen bei -30°C wird analysenreines Nickelacyclopentadien (III) abfiltriert (Schema 1).

SCHEMA 1



Wird die Reaktion von I mit II bei 20°C in Diethylether durchgeführt, so enthält der Niederschlag neben III ca. 6% Octaphenylcyclooctatetraen.

III ist eine gegen Luft und Feuchtigkeit nur mässig empfindliche Verbindung, die unter Luftabschluss um ca. 125°C rot wird und sich bei ca. 215°C zersetzt.

III ist in Dichlormethan, Toluol bzw. THF gut löslich. Während eine Lösung von III in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20°C über mehrere Tage unverändert bleibt, erfolgt bei +30°C schon nach ca. 1 Stunde eine Farbvertiefung unter gleichzeitiger Ausscheidung einer roten, schwerlöslichen Verbindung. Letztere erwies sich als identisch mit dem aus Tetraphenylcyclobutadien-nickeldibromid (V) durch Enthalogenierung mit Natrium [8] in Gegenwart von 1,2-Bis(R<sub>2</sub>-phosphino)-

\* Die Ergebnisse unserer vorliegenden Untersuchungen machen deutlich, dass es sich bei der von Eisch et al. [7] angegebenen Nickelverbindung um den Tetraphenylcyclobutadien-Nickel(0)-Komplex IVa handelt. Eine Korrektur ist somit erforderlich!

ethan hergestellten Komplex IV. IV ist der zu III valenzisomere Tetraphenylcyclobutadien-nickel(0)-Komplex und stellt somit das stabile Endprodukt der Umsetzung  $I + II \rightarrow III \rightarrow IV$  dar.

Die Umlagerung  $IIIa \rightarrow IVa$  wurde mittels Differentialthermoanalyse \* quantitativ verfolgt, wobei wir folgende Daten erhielten:  $\Delta H = -47.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_A = 175.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $k_{130} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . Die hohe Aktivierungsenergie von  $175.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  steht im Einklang mit der Voraussage, dass Umlagerungen dieser Art symmetrieverbotene Prozesse darstellen [9].

### Spektroskopische Charakterisierung

Die Massenspektren liefern die Molekülionen  $m/e$  812 IIIa bzw. 836 IIIb.

Obwohl die IR-Spektren von III und IV im gesamten Spektralbereich von  $400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  deutliche Unterschiede aufweisen, ergibt sich daraus kein spezifischer Nachweis für das  $h^4\text{-}[C_4(C_6H_5)_4]\text{-}$ , bzw. Nickelacyclopentadien-System.

Signifikanter als die IR-Spektren unterscheiden sich jedoch die Raman-Spektren von III und IV (Tabelle 1). Die beobachteten Linien bei  $1530 \text{ cm}^{-1}$  (IIIa) und  $1525 \text{ cm}^{-1}$  (IIIb) bzw.  $1345 \text{ cm}^{-1}$  (IVa) und  $1335 \text{ cm}^{-1}$  (IVb) dürften näherungsweise als Ringschwingungen des Tetraphenylnickelacyclopentadiens bzw. des  $h^4$ -Tetraphenylcyclobutadiens zu beschreiben sein.

Eine Gegenüberstellung der NMR-Daten von III und IV wäre zwar wünschenswert, lässt sich jedoch wegen der extremen Schwerlöslichkeit von IV nicht verwirklichen. Im folgenden werden deshalb nur die NMR-Spektren von III diskutiert.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen für die vier Phenylreste am Metallacyclopentadienring je zwei Signale (IIIa 6.36 und 6.67 bzw. IIIb 6.78 und 7.0 ppm) im Intensitätsverhältnis 1/1 auf. Tetraphenylcyclobutadien-Metall-Komplexe liefern hingegen infolge Äquivalenz der Phenylgruppen nur unaufgelöste Multipletts [10].

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE RAMANLINIEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON III UND IV  
(Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>

IVa	IVb	IIIa	IIIb
		1530	1525
1345	1335	1210	1205
1180	1185	950	950
		860	860
		805	805
525	(520)		
425	(410)		
		190	190

<sup>a</sup> Bei den in Klammern stehenden Wellenzahlen treten nur schwache Ramanlinien auf.

\* Wir danken W. Scheidt (MPI f. Kohlenf. Mülheim/Ruhr) für die Messungen.

TABELLE 2

 $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTREN (25.2 MHz) DER KOMPLEXE IIIa, IIIb IN  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  BEI  $-30^\circ\text{C}$ 

		IIIa (R = $\text{C}_6\text{H}_5$ )		IIIb (R = cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )	
		Signal	Inten- sität	Signal	Inten- sität
	1	168.4	1	1	165.5
	2	157.3	1	2	157.8
	3	151.9	1	3	155.4
	4	141.8	1	4	143.0
	5	130.3	2	5	130.6
	6	129.9	2	6	128.3
	8	126.3	2	8	127.4
	9	126.0	2	9	126.4
	7	124.0	1	7	123.8
	10	122.2	1	10	122.7

Auch die  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von IIIa bzw. IIIb bestätigen durch Signale nach Anzahl, Lage und Multiplizität die angegebene Metalla-Struktur, während das  $h^4$ - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4]$ -System vergleichbarer Cyclobutadien-cycloalken-nickel(0)-Komplexe lediglich die Hälfte der hier beobachteten Signale liefert [8]. (Tabelle 2).

Wie für Verbindungen des Typs III zu erwarten, beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal (IIIa 42.4 ppm, IIIb 55.3 ppm; ext. Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Lsgm.:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Eine Information über die geometrische Anordnung von III (tetraedrisch oder quadratisch-planar) lässt sich aus den Kopplungen der  $\text{C}_\alpha$ -Atome des Nickelacyclopentadien-Ringes mit den Phosphoratomen ermitteln. Die an IIIa und IIIb in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführten Messungen ergaben jeweils zwei unterschiedliche  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungswerte in der Größenordnung  $\pm 72$  Hz und  $\mp 16$  Hz und weisen darauf hin, dass das Nickelatom in III quadratisch-planar koordiniert vorliegt [11]. Eine tetraedrische Geometrie sollte sich hingegen nur durch einen ( $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungswert anzeigen.

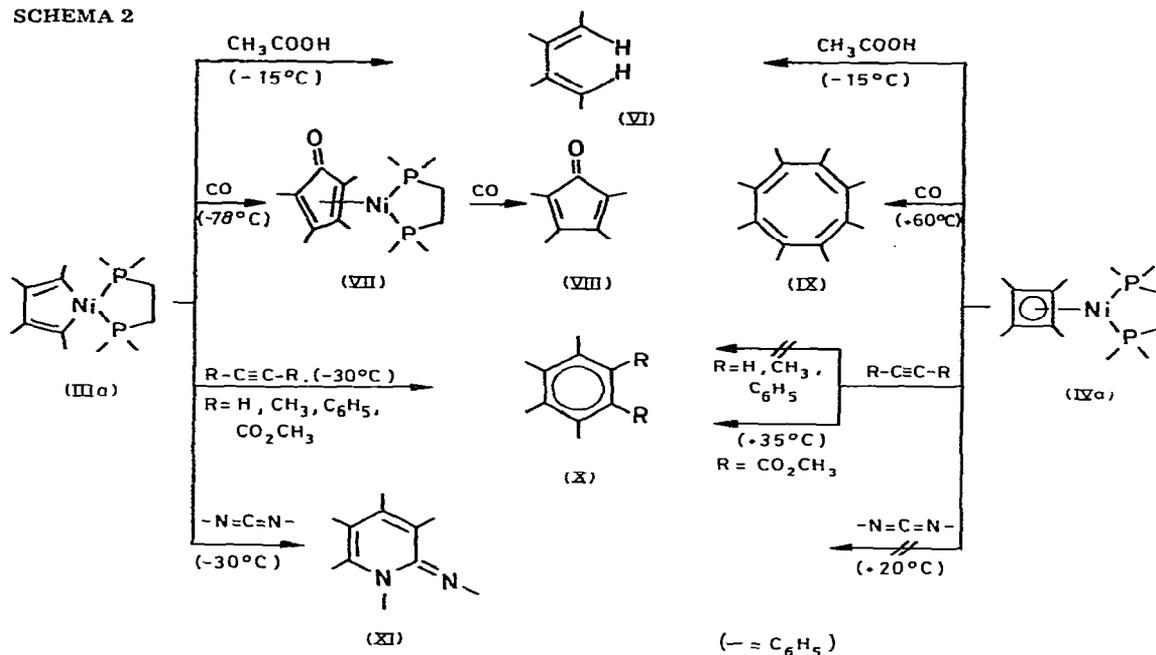
### Reaktivitätsvergleich zwischen IIIa und IVa

Ein unmittelbarer Reaktivitätsvergleich zwischen IIIa und IVa lässt sich nur bedingt realisieren. Einerseits ist IVa in allen gebräuchlichen Solventien praktisch unlöslich, andererseits ist das gut lösliche IIIa nur unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  ohne Isomerisierung handhabbar. Dennoch führten wir einige orientierende Umsetzungen durch, um Anhaltspunkte ihrer Reaktivität zu erhalten. Im Schema 2 sind die bisher erzielten Ergebnisse zusammengefasst.

So liefern sowohl IIIa als auch IVa bei der Protolyse mit Essigsäure ( $-15^\circ\text{C}$ ) das *E,E*-Tetraphenyl-1,3-butadien (VI) in hohen Ausbeuten. Dieses Resultat bedeutet, dass sich IIIa und IVa hier gleichartig verhalten. Aus der Bildung von VI kann somit, entgegen anderslautenden Literaturangaben [12], nicht auf das Auftreten einer Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe geschlossen werden.

Ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von IIIa und IVa ergibt sich jedoch bei Einwirkung von Kohlenmonoxid. In Toluol gelöstes IIIa nimmt schon bei

SCHEMA 2



$-78^\circ\text{C}$  rasch ein Moläquivalent CO unter Bildung von VII auf, worauf weiteres CO dann das zunächst noch komplexierte Tetracyclopentadienon (VIII) verdrängt. Im Gegensatz hierzu reagiert in THF suspendiertes IVa erst bei  $+60^\circ\text{C}$  mit CO unter Ablösung von "Tetracyclobutadien", welches sofort dimerisiert und als Oktacyclooktatetraen (IX) anfällt.

Eine bemerkenswerte Reaktionsabstufung zeigt sich auch bei Umsetzung mit Alkinen. So werden in Toluol aus IIIa und den symmetrischen Alkinen,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), schon bei  $-30^\circ\text{C}$  die entsprechenden Benzolderivate X gebildet. In Toluol suspendiertes IVa reagiert hingegen erst bei  $+35^\circ\text{C}$ , und zwar nur noch mit dem besonders reaktiven Dienophil Acetylendicarbonsäuredimethylester zum entsprechenden Benzolderivat X ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

Hervorgehoben sei, dass aus IIIa und Diphenylcarbodiimid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , schon bei  $-30^\circ\text{C}$  das Dihydropyridinderivat XI entsteht, während IVa diese Cyclisierungsreaktion nicht eingeht.

Dieser hier erstmals ermittelte drastische Reaktivitätsunterschied zwischen IIIa und IVa liefert einen guten Hinweis auf das Auftreten von Metallverbindungen des Typs III als Zwischenstufe bei nickelkatalysierten Cyclisierungsreaktionen.

Insbesondere sei in diesem Zusammenhang auf die erst kürzlich aufgefundene Dihydropyridin-Synthese aus Alkinen und Carbodiimiden hingewiesen [13].

## Diskussion

Die voranstehenden Ergebnisse machen deutlich, dass Nickelacyclopentadiene III erheblich reaktiver sind als die dazu isomeren Cyclobutadien-Nickel(0)-

Komplexe (IV). Dies lässt sich auf der Basis eines einfachen Modells folgendermassen deuten: III enthält formal ein Nickel(II) mit einer 16-Elektronenkonfiguration. Somit besitzen Verbindungen dieses Typs freie Koordinationsstellen, die den Angriff eines Nucleophils ermöglichen. Hingegen zeigen Verbindungen vom Typ IV mit Nickel(0) eine 18-Elektronenkonfiguration. Eine Reaktion ist hierbei nur möglich, wenn durch partielle Ablösung eines Liganden (erhöhte Temperatur) eine Koordinationsstelle zur Wechselwirkung mit dem Reaktionspartner frei wird.

## Experimentelles

### Herstellung von III und IV

#### *1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-tetraphenyl-nickelacyclopentadien (IIIa).*

Zu einer Suspension von 3.3 g (5.35 mmol) Ia [14] in 70 ml Diethylether wurde unter Rühren innerhalb von 4 Stunden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 2.2 g (5.94 mmol) II [15] und 180 ml Diethylether getropft. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde der Ansatz zur Vervollständigung der Umsetzung für 2 Tage auf  $-15^{\circ}\text{C}$  erwärmt und dann erneut abgekühlt.

Der orange-gelbe Niederschlag wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  abfiltriert, mehrmals mit kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Filtrat enthielt 96% der erwarteten Menge Bromid. Erhalten: 4.1 g (5.04 mmol, 94.2%) IIIa, orange-gelb. Analyse: Gef.: C, 79.38; H, 5.28; Ni, 7.3; P, 7.9.  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{NiP}_2$  (813.6) ber.: C, 79.72; H, 5.45; Ni, 7.22; P, 7.61%. Diamagnetisch, MS (70 eV):  $m/e$  812 ( $M^+$ ).

#### *1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan-tetraphenyl-nickelacyclopentadien (IIIb).*

Analog zu der für IIIa angegebenen Arbeitsvorschrift stellten wir IIIb dar: 2.2 g (3.32 mmol) Ib in 50 ml Diethylether, 1.7 g (4.59 mmol) II in 120 ml Diethylether. Erhalten: 2.37 g (2.83 mmol, 82.5%) IIIb orange-gelb. Analyse: Gef.: C, 77.0; H, 8.20; Ni, 6.8; P, 7.27.  $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{NiP}_2$  (837.8) ber.: C, 77.42; H, 8.18; Ni, 7.01; P, 7.39%. Diamagnetisch, MS (70 eV):  $m/e$  836 ( $M^+$ ).

*1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-tetraphenylcyclobutadien-nickel(0) (IVa).* A. aus V. Zu einer Suspension von 1.5 g (2.61 mmol) V [16] in 70 ml THF wurden 1 g (2.51 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan gegeben und bei Raumtemperatur 60 Stunden gerührt. Zu der nun violett gefärbten Suspension fügte man unter weiterem Rühren 119.4 mg (5.19 mmol) Na-Kugeln ( $\phi$  ca. 1 mm). Innerhalb von 7 Tagen färbte sich die Suspension allmählich ziegelrot. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und in 300 ml Ethanol aufgenommen, um NaBr herauszulösen. Nach 24 Stunden wurde erneut filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und im HV getrocknet. Erhalten: 1.5 g (1.83 mmol, 72.8%) IVa, ziegelrot, Schmp.:  $215^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 79.52; H, 5.35; Ni, 7.2; P, 7.56.  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{NiP}_2$  (813.6) ber.: C, 79.92; H, 5.45; Ni, 7.22; P, 7.61%. Diamagnetisch, MS (70 eV):  $m/e$  712, 398, 356, 178.

B. aus IIIa. 0.5 g (0.61 mmol) IIIa wurden für 30 Min. auf  $160^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei eine Farbänderung von orange-gelb nach rot eintrat. Erhalten: 0.5 g (0.61 mmol, 100%) IVa, ziegelrot.

*1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan-tetraphenylcyclobutadien-nickel(0) (IVb).* IVb wurde analog zu der für IVa beschriebenen Darstellung gemäss A und B erhalten. IVb: rot, Schmp.  $210^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 77.83; H,

8.14; Ni, 6.8; P, 7.17.  $C_{54}H_{68}NiP_2$  (837.8) ber.: C, 77.42; H, 8.18; Ni, 7.01; P, 7.39%. MS (70 eV):  $m/e$  836 ( $M^+$ ).

#### Umsetzungen von IIIa und IVa

**VI aus IIIa bzw. IVa und Essigsäure.** Zu 267.8 mg (0.33 mmol) IIIa in 20 ml  $CH_2Cl_2$  wurden unter Rühren bei  $-15^\circ C$  1.05 g (1 ml, 17.49 mmol) Essigsäure in 10 ml  $CH_2Cl_2$  innerhalb einer Stunde getropft, wobei eine orange-rote Lösung entstand. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand (290 mg) über Kieselgel 60 (Hexan/Toluol 5/2) chromatographiert. Erhalten: 99 mg (0.276 mmol, 83.6%) VI, Schmp.:  $182^\circ C$ . (Lit. 15, Schmp.:  $182.5-183^\circ C$ ). In analoger Weise lieferte die Protolyse von IVa ebenfalls bei  $-15^\circ C$  nach 14 Stunden 85.3% VI, Schmp.:  $181-183^\circ C$ .

**VII aus IIIa und CO (Molverhältnis 1/1).** In eine Suspension von 1.8 g (2.21 mmol) IIIa in 40 ml Toluol wurden bei  $-78^\circ C$  innerhalb von 2 Stunden 52.2 ml  $N$  (2.33 mmol) CO eingeleitet, wobei aus der orange-braunen Suspension eine tiefgrün gefärbte Lösung entstand, es wurde auf  $-25^\circ C$  abgekühlt und die dabei anfallenden Kristalle abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Toluol fällt VII analysenrein an. Erhalten: 1.1 g (1.18 mmol, 53%)  $VII \cdot x$  Toluol, grün, Schmp.:  $252^\circ C$ . Analyse: Gef.: C, 79.16; H, 5.4; Ni, 6.3; P, 6.72.  $C_{62}H_{52}NiOP_2$  (933.8) ber.: C, 79.75; H, 5.61; Ni, 6.29; P, 6.63%. IR (KBr):  $1585\text{ cm}^{-1}$  (C=O). MS (70 eV):  $m/e$  456, 384.

**VIII aus VII und CO.** In eine Lösung aus 671.2 (0.72 mmol)  $VII \cdot x$  Toluol und 50 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 32.9 ml  $N$  (1.47 mmol) CO eingeleitet, wobei sich die tiefgrüne Lösung karminrot färbte. Aus der zur Trockne eingedampften Reaktionslösung konnte durch fraktionierte Kristallisation (EtOH/Toluol 2/1) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethandicarbonyl-nickel(0) [17] (199.2 mg, 0.39 mmol, 54.2%) abgetrennt und durch Chromatographieren der Mutterlauge (Kieselgel 60, Toluol/Hexan 5/2) analysenreines VIII isoliert werden. Erhalten: 252.5 mg (0.66 mmol, 91.7%) VIII, karminrot, Schmp.:  $216-219^\circ C$  (Lit. 18,  $217-218^\circ C$ ).

**IX aus IVa und CO.** Eine Suspension von 1.3 g (1.60 mmol) IVa in 60 ml THF nahm bei  $60^\circ C$  innerhalb von 3 Tagen unter Aufhellung 68 ml  $N$  (3.03 mmol) CO auf. Der während der Reaktion entstandene farblose Niederschlag IX wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Im Filtrat befinden sich 634 mg (1.24 mmol, 77.5%) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-dicarbonyl-nickel(0) [17]. Erhalten: 456 mg (0.64 mmol, 80%) farbloser IX. MS (70 eV):  $m/e$  712 ( $M^+$ ).

**X aus IIIa und Alkinen.** A. 2-Butin. Zu einer Suspension von 2.7 g (3.32 mmol) IIIa in 70 ml Toluol wurden bei  $-30^\circ C$  unter Rühren 0.9 g (1.3 ml, 16.64 mmol) 2-Butin pipettiert. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei  $-30^\circ C$  wurde mit 150 ml 2  $N$  HCl hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (1.1443 g) wurde über Kieselgel 60 (Hexan/Toluol 2/1) chromatographiert. Erhalten: 990.3 mg (2.41 mmol, 72.7%) X (R =  $CH_3$ ), Schmp.:  $232-234^\circ C$  (Lit. 19, Schmp.  $233-235^\circ C$ ).

In analoger Weise wurden die anderen in Schema 1 aufgeführten Benzolderivate X erhalten: R = H: 73.3%, Schmp.  $191-192^\circ C$  (Lit. 20, Schmp.  $190-191^\circ C$ ).

R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 68.9%, Schmp. 256°C (Lit. 21, Schmp. 258°C). R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 88.0%, IR-Vergleich (Sadtler Standard Grating-Spektrum No. 31338 K).

*XI aus IIIa und Diphenylcarbodiimid.* 1.2 g (1.48 mmol) IIIa in 60 ml Toluol wurden unter Rühren bei -30°C mit 5.69 g (29.66 mmol) Diphenylcarbodiimid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde mit 250 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, das anfallende gelbe Salz (XI) · x H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abfiltriert, (804 mg) mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Durch Behandeln mit 30 ml wässriger 2 N NaOH wurde daraus die Base XI freigesetzt und durch Ausethern abgetrennt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels fällt XI analysenrein an. Erhalten: 460.0 mg (0.84 mmol, 56%) XI, Schmp. 240–242°C (Ethanol), (Lit. 13, Schmp.: 242°C).

## Literatur

- 1 L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup und G.W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3930; A.T. Blomquist und P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 2329; J.P. Collmann und J.W. Kang, *ibid.*, **89** (1967) 844; siehe auch P.W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Vol. 2, Chap. 2, p. 94, Academic Press, New York, 1975.
- 2 G. Wilke, *Pure and Appl. Chem.*, **50** (1978) 677.
- 3 W. Reppe, O. Schichtling, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.*, **560** (1948) 93.
- 4 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1979) 505.
- 5 (a) H. Yamazaki und N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 431; (b) Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *ibid.*, **139** (1977) 157.
- 6 K. Mosley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 169.
- 7 J.J. Eisch und J.E. Galle, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C23; vgl. J.J. Eisch und K.R. Im, *Advan. Chem. Ser.*, **173** (1979) 195.
- 8 H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 145.
- 9 D.L. Thorn und R. Hoffmann, *Nouveau J. de Chimie*, **3** (1979) 39.
- 10 A. Efraty und P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 3744.
- 11 B.L. Shaw et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 431.
- 12 J.J. Eisch und G.A. Damasevitz, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C19.
- 13 H. Hoberg und G. Burkhart, *Synthesis*, (1979) 525.
- 14 G.R. van Hecke und W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1969.
- 15 L.I. Smith und H.H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 1184.
- 16 H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2194.
- 17 J. Chatt und F.A. Hart, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1386.
- 18 K. Ziegler und B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.*, **445** (1925) 276.
- 19 B. Fuchs und S. Yakelevich, *Israel. J. Chem.*, **6** (1968) 514.
- 20 W. Dilthey und G. Hurtig, *Chem. Ber.*, **67** (1934) 2006.
- 21 C.F.H. Allen und L.J. Sheps, *Can. J. Res.*, **11** (1934) 171.