

## EIN ZWEIKERNIGER TETRAPHENYLCYCLOBUTADIEN-NICKEL(0)-KOMPLEX MIT CYCLOOCTATETRAEN ALS BRÜCKENLIGAND

CHRISTIAN FRÖHLICH und HEINZ HOBERG \*

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

(Eingegangen den 20. Juni 1980)

### Summary

Tetraphenylcyclobutadiene( $\eta^4$ -cyclooctatetraene)nickel(0) reacts with a variety of reagents, e.g. lithium,  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  or benzonitrile, to give the binuclear complex bis(tetraphenylcyclobutadiene-nickel(0))- $\mu_2$ - $\eta^4$ -cyclooctatetraene, which structure has been assigned using IR, UV,  $^1\text{H}$  NMR and mass spectral methods, also the properties and reactions have been investigated.

### Zusammenfassung

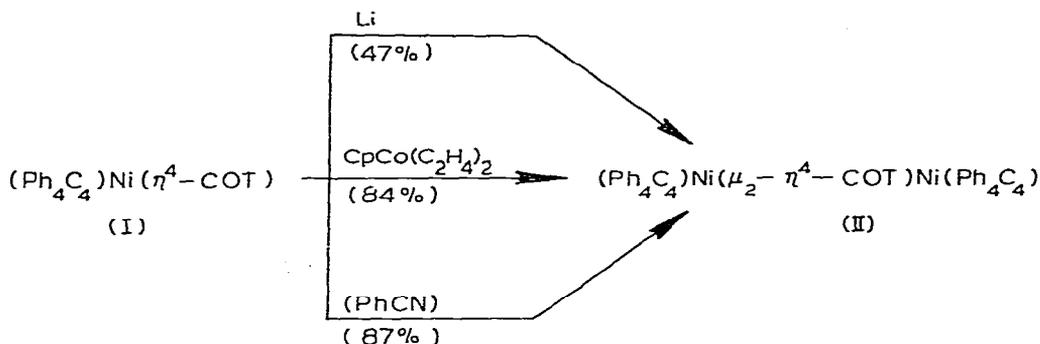
Aus Tetraphenylcyclobutadien( $\eta^4$ -cyclooctatetraen)nickel(0) (I) erhält man mit verschiedenen Reagentien, z.B. Lithium,  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  oder Benzonitril das zweikernige Bis(tetraphenylcyclobutadien-nickel(0))- $\mu_2$ - $\eta^4$ -cyclooctatetraen (II). Die Strukturzuordnung erfolgt mit Hilfe von IR-, UV-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektroskopischen Methoden. Einige Eigenschaften und Reaktionen von II werden aufgeführt.

Vor kurzem berichteten wir über die Herstellung und Eigenschaften von Tetraphenylcyclobutadien( $\eta^4$ -cycloalken)nickel(0)-Komplexen (Cycloalken = 1,5-Cyclooctadien bzw. Cyclooctatetraen (COT)) [1].

Wir wollten nun versuchen, an die freien  $\pi$ -Systeme des in Tetraphenylcyclobutadien( $\eta^4$ -cyclooctatetraen)nickel(0) (I) fixierten COT eine weitere ( $\text{Ph}_4\text{C}_4$ )-Ni-Einheit zu komplexieren.

Wir fanden, dass ausgehend von zwei Mol I unter Austritt von COT der zweikernige Nickelkomplex (II) auf unterschiedlichen Wegen in guten Ausbeuten zugänglich ist.

So wird aus I mit metallischem Lithium (Molverhältnis: I/Li 1/1, THF,  $20^\circ\text{C}$ ) unter Abspaltung von  $(\text{COT})\text{Li}_2$  der neuartige Nickel-Komplex (II) in 47% gebildet.



Eine wesentliche ergiebigere Methode zur Herstellung von II fanden wir bei dem Versuch, aus I mit  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  unter Abspaltung von Ethylen das zwei verschiedene Metalle enthaltende  $\text{CpCo}(\text{COT})\text{Ni}(\text{Ph}_4\text{C}_4)$  herzustellen. Stattdessen erhielten wir wiederum II in 84% Ausbeute.

Der präparativ einfachste Weg zur Gewinnung von II liegt in der Umsetzung von I mit Benzonnitril bei  $100^\circ\text{C}$ . Hierbei übernimmt das Nitril offensichtlich nur eine katalytische Funktion, da I in Abwesenheit des Nitrils unverändert bleibt.

II fällt in kleinen braunen Nadeln an, die noch ein Mol Kirstalltoluol enthalten, und ist diamagnetisch. Die Löslichkeit in Toluol oder THF ist nur sehr gering, obschon die Lösungen intensiv rot gefärbt sind.

Der Komplex ist sowohl thermisch (Fp.  $275^\circ\text{C}$ , Zers.) als auch gegenüber Sauerstoff und Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  erstaunlich stabil.

Im Massenspektrum (Verdampfungstemperatur  $260^\circ\text{C}$ ) lässt sich der Molekülpeak bei  $m/e$  932 nachweisen. Darüber hinaus entspricht das Zersetzungsspektrum weitgehend dem des einkernigen Nickel-Komplexes (I) [1].

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF- $d_6$ ) weist nur ein Signal für die Protonen des COT-Liganden bei  $\delta$  3.92 ppm aus, was auf eine symmetrische Koordination des zentralen Achtringes als Brückenligand an die beiden Nickel-Atome schliessen lässt. Hierin kann das COT entweder in der Wannenform ( $D_{2d}$ -Symmetrie) oder planar ( $D_{8h}$ -Symmetrie) vorliegen.

Eine Entscheidung kann allerdings aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig getroffen werden. Zieht man jedoch zum Vergleich die spektralen Eigenschaften des  $\text{CpCo}(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-COT})\text{CoCp}$  [2], in dem die zentrale  $\text{Co-COT-Co}$ -Einheit angenähert eine  $D_{2d}$ -Symmetrie aufweist [3] heran, so ist für II eine analoge Struktur wahrscheinlich.

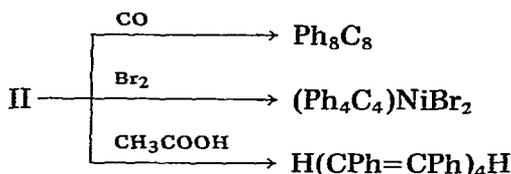
So zeigt II im IR-Spektrum (KBr) Absorptionen bei 1438, 1330, 1085 und  $910\text{ cm}^{-1}$ . Vergleichbare Banden finden sich auch im  $\text{CpCo}(\mu_2\text{-}\eta^4\text{-COT})\text{CoCp}$  und sind dort dem COT zugeordnet worden [2].

Das UV-Spektrum (THF) lässt durch ein Absorptionsmaximum bei 295 nm ( $\lg \epsilon$  4.7) die Tetraphenylcyclobutadien-Gruppe erkennen [1]. Weitere Maxima liegen bei 365 nm (4.7) und 520 nm (4.1).

Die Reaktivität von II ist gering, was besonders Verdrängungsversuche mit Neutralliganden deutlich machen. So ist aus II und COT (Molverhältnis: II/COT 1/10, Toluol,  $100^\circ\text{C}$ , 36 Std.) das einkernige I im Sinne einer Rückreaktion nicht zugänglich.

Ebensowenig gelingt es, aus II das COT mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan (diphos) zu verdrängen, um so  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)\text{Ni}(\text{diphos})$  zu erhalten [4].

Im Unterschied zu I lässt sich das in II fixierte COT nicht durch katalytisch angeregten Wasserstoff (Raney-Nickel, 1 bar, 20° C, 48 Std.) hydrieren.



Erst mit Kohlenmonoxid werden aus II (Toluol, 60° C, 3 Tage) sowohl das COT als auch das Tetraphenylcyclobutadien verdrängt, wobei letzteres unmittelbar dimerisiert und als Octaphenylcyclooctatetraen anfällt.

Einwirkung von Brom auf II bewirkt in Dichlormethan bei -78° C eine Oxidation von Nickel(0) zu Nickel(II) und führt zu Tetraphenylcyclobutadiennickeldibromid.

Durch Essigsäure wird II (Dichlormethan, -40° C) protolysiert, wobei zwei  $(\text{Ph}_4\text{C}_4)$ -Ringe unter Aufnahme von Wasserstoff zum offenkettigen 1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyl-1,3,5,7-octatetraen dimerisieren. Letzteres wurde auch schon bei der Protolyse von I mit Essigsäure (neben 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien) erhalten [5].

## Experimentelles

### Herstellung von II

(a) *Aus I mit  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$*  [6]. Zu 2.0 g (3.86 mmol) Tetraphenylcyclobutadien( $\eta^4$ -COT)Ni<sup>0</sup> (I) [1] in 80 ml Toluol wird bei 40° C eine Lösung von 0.7 g (3.86 mmol)  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  in 40 ml Toluol getropft, wobei unmittelbar unter Entwicklung von Ethylen II kristallin ausfällt. Erhalten: 1.6 g (1.56 mmol, 84%). Analyse:  $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{Ni}_2$  (934.5) Gef.: C, 82.88; H, 5.61; Ni, 11.52.  $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{Ni}_2 \cdot \text{Toluol}$  Ber.: C, 83.06; H, 5.50; Ni, 11.44%.

(b) *Aus I mit Lithium*. 2.1 g (4.05 mmol) I und 56.5 mg (8.1 mmol) Lithiumsand in 50 ml THF werden 5 Tage bei 20° C kräftig gerührt, es entsteht eine rot-braune Suspension. Das THF wird dann durch Diethylether (100 ml) ersetzt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wird zur Entfernung des (COT)-Li<sub>2</sub> mehrfach mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 895 mg (0.6 mmol, 47%) II (IR-Vergleich).

(c) *Aus I mit Benzonitril*. Eine Lösung von 4.3 g (8.29 mmol) I und 0.41 g (0.4 ml, 4 mmol) Benzonitril in 100 ml Toluol wird zwei Tage auf 100° C erwärmt. II fällt allmählich kristallin aus. Erhalten: 3.7 g (3.6 mmol, 87%) II (IR-Vergleich).

### Umsetzungen von II

(a) *Mit Kohlenmonoxid*. Auf eine Suspension von 968.4 mg (0.95 mmol) II in 50 ml Toluol lässt man bei 60° C Kohlenmonoxid (1 bar, 3 Tage) einwirken, unter Entfärbung des Reaktionsgemisches werden 179 ml 1 N (7.99 mmol) aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und

getrocknet. Erhalten: 655 mg (0.92 mmol, 97%) Octaphenylcyclooctatetraen (IR-Vergleich [7], MS ( $m/e = 712$ )).

(b) *Mit Brom.* Zu 660 mg (0.64 mmol) II in 40 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 306 mg (0.1 ml, 1.92 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach einer Reaktionszeit von 5 Std. wird die Lösung auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und das Lösungsmittel abkondensiert. Der blaue Rückstand wird in 20 ml Diethylether aufgenommen, der ungelöste Anteil abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 722 mg (1.26 mmol, 98%) Tetraphenylcyclobutadiennickeldibromid (IR-Vergleich, Vergleichspräparat [8]).

(c) *Mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .* 1.1 g (1.07 mmol) II in 100 ml Dichlormethan werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Rühren tropfenweise mit 10 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Std. wird das Lösungsmittel bei  $20^{\circ}\text{C}$  abkondensiert und der braune Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Der ungelöste Anteil (Nickelacetat) wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand (745 mg) liefert nach Kristallisation aus 40 ml Dichlormethan/Diethylether (1/1) 643 mg (0.9 mmol, 84%) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octaphenyl-1,3,5,7-octatetraen. Fp.:  $241^{\circ}\text{C}$  (unter Gelbfärbung). MS: Molekülpeak bei  $m/e = 714$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Dichlormethan- $d_2$ ):  $\delta$  7.8–7.1 ppm (m, 40 H, arom. H),  $\delta$  6.36 ppm (s, 2 H, vinyl. H). Raman: Banden bei 1568, 1588, 1599, 1617  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 94.21; H, 5.76.  $\text{C}_{56}\text{H}_{42}$  (715.0) Ber.: C, 94.08; H, 5.92%. Molmasse (vaporimetrisch in Benzol): 706.

## Literatur

- 1 H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 145.
- 2 H.P. Fritz und H. Keller, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 152.
- 3 E. Paulus, W. Hoppe und R. Huber, *Naturwiss.*, 54 (1967) 67.
- 4 H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 355.
- 5 C. Fröhlich, Dissertation, Ruhruniversität Bochum, 1980.
- 6 K. Jonas, Habilitationsschrift, Ruhruniversität Bochum, 1978.
- 7 R. Krause-Göing, Dissertation, Ruhruniversität Bochum, 1977.
- 8 H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2194.