

Preliminary communication

TETRAPHENYLCYCLOBUTADIEN ALS LIGAND IN NICKEL(I)-KOMPLEXEN

HEINZ HOBERG*, WOLFGANG RICHTER und CHRISTIAN FRÖHLICH

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

(Eingegangen den 3. April 1981)

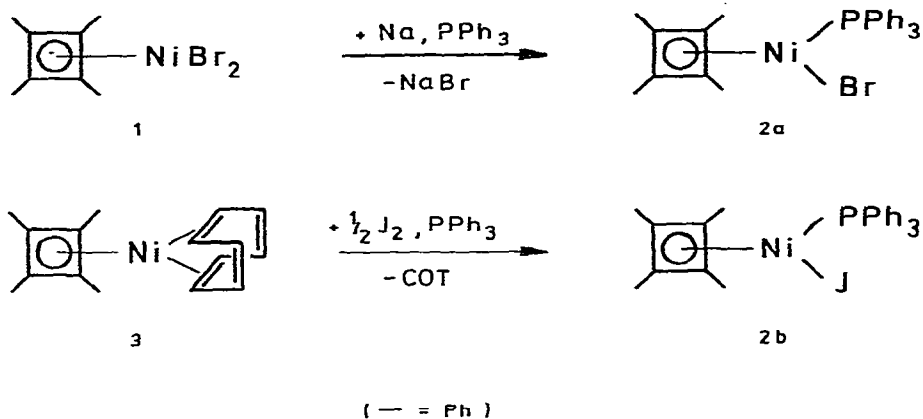
Summary

Tetraphenylcyclobutadiene can be bonded to nickel(I) to give stable complexes. The preparation is achieved either by reduction of tetraphenylcyclobutadienenickel dibromide or by oxidation of a tetraphenylcyclobutadienenickel(0) complex. The properties and some reactions of these novel compounds are described.

Seit 1959 ist bekannt, dass die äusserst reaktiven Cyclobutadiene, mit Ausnahme der Stammverbindung C_4H_4 , mit Nickel(II) stabile Komplexe bilden [1]. In neuerer Zeit ist gezeigt worden, dass in gleicher Weise auch Nickel(0) wirkt. Die Herstellung derartiger Verbindungen gelingt z.B. durch Reduktion der entsprechenden Nickel(II)-Komplexe mit Natrium in Gegenwart chelatisierender Liganden [2]. Bei Umsetzung von Tetraphenylcyclobutadien-nickeldibromid (1) mit Triphenylphosphan und Natrium [3] (Molverhältnis 1/2/2) erhielten wir anstelle des erwarteten Tetraphenylcyclobutadien $(PPh_3)_2Ni^0$ nur Bis(tetraphenylcyclobutadien)-nickel(0) [4]. Im Verlauf der Reaktion trat kurzzeitig eine intensive Violettfärbung auf, die auf eine Zwischenstufe, möglicherweise einen Ni^I -Komplex, hindeutete. Dies veranlasste gezielte Versuche zur Herstellung derartiger Ni^I -Komplexe.

Darstellung

Verwendet man bei der Reduktion von 1 in Tetrahydrofuran nur ein Moläquivalent Natrium, so lässt sich nach Abtrennung von NaBr das erwähnte Intermediat in Form des Tetraphenylcyclobutadien (PPh_3) -nickel(I)bromid (2a) in 46% Ausbeute isolieren. Ein alternativer Weg zur Synthese von Ni^I -Komplexen beruht auf der partiellen Oxidation von Ni^0 -Verbindungen [5]. So entsteht das zu 2a analoge Jodid 2b durch Einwirkung von Jod auf Tetra-



phenylcyclobutadien(h^4 -cyclooctatetraen)nickel(0) [2b] (3) [2b] in Gegenwart eines einzähligen Phosphans praktisch quantitativ.

Charakterisierung

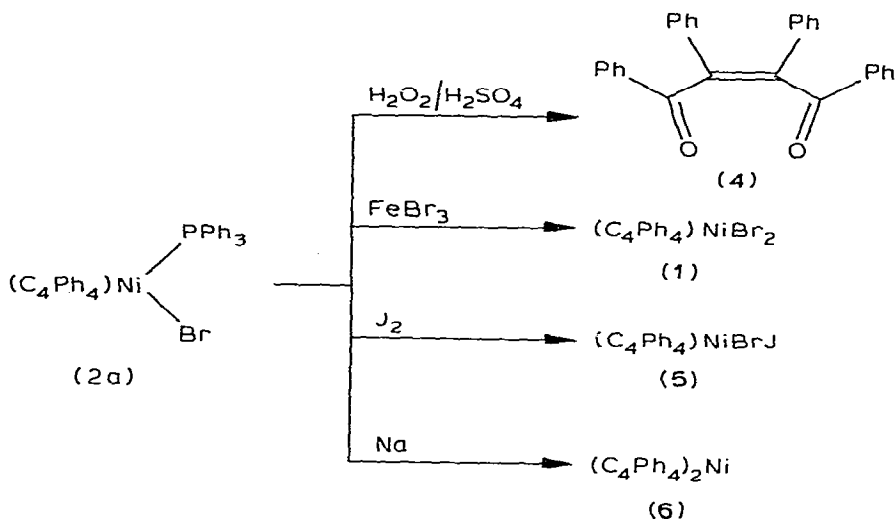
Die Komplexe 2a und 2b fallen unmittelbar in Form violetter, sehr luftempfindlicher Kristalle an. Die Löslichkeit hängt vom Halogen ab und ist für X = Br (2a) erheblich grösser als für X = J (2b). Die thermische Stabilität ist beträchtlich; so zersetzt sich 2a erst bei 192°C und 2b bei 212°C. Die IR-Spektren sind praktisch identisch und weisen neben der PPh_3 -Gruppe zusätzliche Aromatenbanden auf. Das MS-Spektrum lässt im wesentlichen nur die Thermolyseprodukte PPh_3 (m/e 262), C_4Ph_4 (m/e 356) und C_2Ph_2 (m/e 178) erkennen. Aus den vaporimetrisch bestimmten Molmassen (2a: 768, ber. 757.4; 2b: 811, ber. 804.4) geht hervor, dass die Komplexe in Lösung monomer vorliegen. Demgemäss zeigen sie den erwarteten Paramagnetismus. Für 2a wird ein magnetisches Moment von 2.46 BM ermittelt, was auf eine beträchtliche Spin-Bahn-Kopplung hinweist (ber. Wert für reines Spin-Moment: 1.73 BM).

Reaktionen

Verbindungen vom Typ 2 mit einem ungepaarten Elektron zeigen gegenüber Oxidationsmitteln eine ausgeprägte Reaktivität, wobei das Nickel in den zweiwertigen Zustand überführt wird.

Die Umsetzung mit einem starken Oxidans (30%-iger $H_2O_2/2 N H_2SO_4$) führt unter oxidativer Spaltung einer C—C-Bindung des Tetraphenylcyclobutadiens zum *cis*-Dibenzoylstilben (4). Bei der Reaktion mit milderem Oxidationsmitteln wie $FeBr_3$ oder Jod wird dagegen das komplexierte Tetraphenylcyclobutadien nicht angegriffen. Im ersten Fall wird der Ausgangskomplex 1 zurückgebildet, während mit Jod der gemischt halogenierte Tetraphenylcyclobutadien-Nickel(II)-Komplex 5 entsteht.

Die Reduktion mit Natrium in Tetrahydrofuran liefert die Sandwich-Verbindung Bis(tetraphenylcyclobutadien)-Nickel(0) (6) in 46% Ausbeute. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Enthalogenerung von 1 in Gegenwart geeigneter Liganden über die Stufe von Cyclobutadien-Nickel(I)-Komplexen abläuft.



Experimentelles

Herstellung von 2a. Eine Suspension von 5.3 g (9.2 mmol) 1 [6] und 2.5 g (9.5 mmol) PPh₃ in 150 ml Tetrahydrofuran wird 12 Std. bei 20°C gerührt, wobei sich das Phosphan-Addukt von 1 bildet, das filtriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet wird. Erhalten: 5.8 g (6.9 mmol; 75%) 1·PPh₃.

Der vorstehende Ni-P-Komplex wird in 150 ml THF suspendiert, mit 165.5 mg (7.2 mmol) Natrium versetzt und zwei Tage bei -25°C gerührt, wobei eine rotviolette Suspension entsteht. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand portionsweise mit 1 l Toluol (50°C) extrahiert. Nach Einengen das Extraktes auf 100 ml und Zugabe der gleichen Menge Pentan kristallisiert der Ni^I-Komplex 2a bei -20°C. Erhalten: 2.9 g (3.8 mmol; 56%), Fp.: 192°C (zers.). Analyse: Gef.: C, 72,66; H, 4,74; Br, 10,36; Ni, 7,81; P, 4,16.

C₄₆H₃₅BrNiP (757.4) ber.: C, 72,95; H, 4,66; Br, 10,55; Ni, 7,75; P, 4,09%.

Herstellung von 2b. Zu einer Lösung aus 1.8 g (3.5 mmol) 3 [2b] und 1.0 g (3.8 mmol) PPh₃ in 50 ml Toluol werden bei 20°C 459 mg (1.8 mmol) Jod in 50 ml Toluol getropft. Die braun-grüne Suspension wird dann 10 Stunden bei 40°C gerührt, wobei sich unter Violett-Färbung der Lösung feinkristalline, rote Kristalle bilden, die abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und bei 1 Torr getrocknet werden. Erhalten: 2.6 g (3.2 mmol; 92%). Fp.: 212°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 69,06; H, 4,85; J, 15,30; Ni, 7,07; P, 3,75.

C₄₆H₃₅JNiP (804.4) ber.: C, 68,69; H, 4,39; J, 15,78; Ni, 7,30; P, 3,85%.

Reaktionen von 2a. Mit H₂O₂/H₂SO₄: 189.4 mg (0.25 mmol) 2a wurden mit 20 ml einer Mischung aus 2 ml 30%-iger H₂O₂ und 18 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (167 mg) besteht zu 28% aus *cis*-Dibenzoylstilben (4) [7] (GC-Vergleich).

Mit FeBr₃: Zu einer Lösung von 320.8 mg (0.42 mmol) 2a in 50 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei 20°C innerhalb 1 Stunde 140.7 mg (0.48 mmol) Eisentribromid in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach beendetem Zutropfen waren blaue Kristalle ausgefallen, die abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und bei 1 Torr getrocknet wurden. Erhalten: 78.1 mg (0.15 mmol; 36%) 1 [6].

Mit Jod: In gleicher Weise wie voranstehend wurden 612.1 mg (0.81 mmol) 2a mit 205.7 mg (0.81 mmol) Jod umgesetzt. Die anfallenden graublauen Kristalle wurden abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und bei 1 Torr getrocknet. Erhalten: 342 mg (0.55 mmol; 68%) Tetraphenylcyclobutadien-NiBrJ (5). Analyse: Gef.: Br, 12.81; J, 20.34; Ni, 9.34. $C_{28}H_{20}BrJNi$ (622.0) ber.: Br, 12.85; J, 20.40; Ni, 9.44%.

Reduktion mit Natrium: Eine Lösung von 602 mg (0.80 mmol) 2a in 50 ml Tetrahydrofuran wurde mit 18.4 mg (0.80 mmol) Natrium versetzt und 24 Stunden bei 20°C gerührt, wobei eine rot-braune Suspension entstand. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand portionsweise mit 200 ml Toluol (100°C) extrahiert. Aus dem Extrakt bildeten sich bei -20°C blaue Kristalle. Erhalten: 140.7 mg (0.18 mmol; 46%) Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0) (6) (IR-Vergleich) [4].

Literatur

- 1 R. Criegee und G. Schröder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 1; vgl. auch A. Effraty, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 691.
- 2 (a) U. Griebisch und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 1014; *Int. Ed.*, 17 (1980) 949; (b) H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 131; *Int. Ed.*, 19 (1980) 1145; (c) H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 355; (d) H. Hoberg und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C69.
- 3 W. Richter, Dissertation, Bochum 1979.
- 4 (a) H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 138; *Int. Ed.*, 17 (1978) 123; (b) H. Hoberg und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) C52.
- 5 K. Sattler, Diplomarbeit, Bonn 1980.
- 6 H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2194.
- 7 L.M. Vallarino und G. Santarellio, *Gazz. Chim. Ital.*, 94 (1964) 252.