

NICKEL(II)-KOMPLEXE DES UNSUBSTITUIERTEN CYCLOBUTADIENS

CHRISTIAN FRÖHLICH und HEINZ HOBERG *

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

(Eingegangen den 22. Juni 1981)

Summary

cis- and *trans*-3,4-Dichlorocyclobutene (I) react with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and AlCl_3 to give $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ (II), while the bromo- and iodo-substituted cyclobutenes (III) without AlCl_3 yield the complexes $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiX}_2$ (IVa, X = Br; IVb, X = I). Properties of II and IV are discussed and the presence of a C_4H_4 ring attached to nickel is likely from the results obtained.

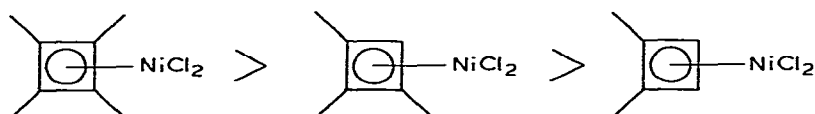
Zusammenfassung

3,4-Dichlorocyclobutan (*cis* oder *trans*) (I) reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und AlCl_3 zu $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ (II). Dagegen erhält man aus Brom- bzw. Jod-substituierten Cyclobutenen (III) ohne AlCl_3 die Komplexe $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiX}_2$ (IVa, X = Br; IVb, X = J). Eigenschaften von II und IV werden diskutiert sowie Hinweise für das Vorliegen eines an Nickel fixierten C_4H_4 -Ringes gegeben.

Einleitung

Thermisch instabile alkylierte und arylierte Cyclobutadiene lassen sich mithilfe von Übergangsmetallen [1] wie z.B. Nickel der Oxidationsstufe 0, 1 und 2 in Form stabiler π -Komplexe isolieren [2].

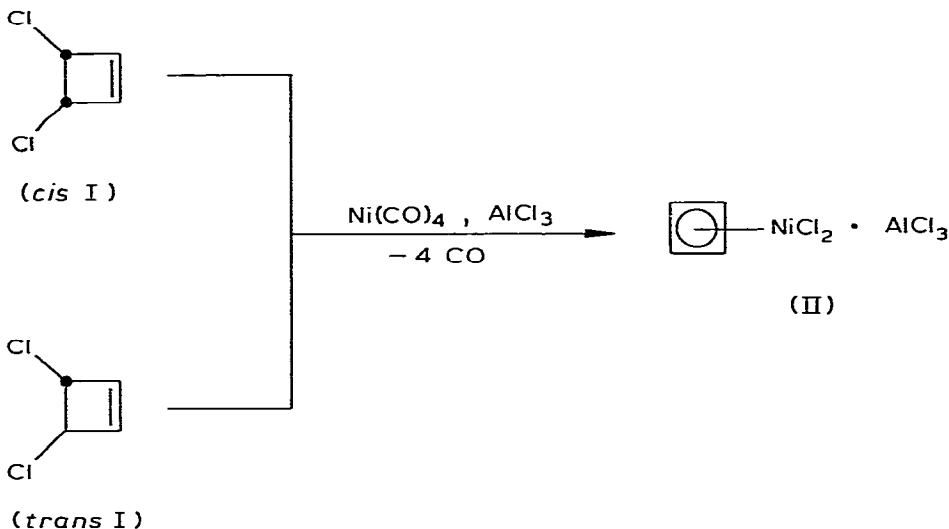
Das am C_4 -Ring unsubstituierte $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiX}_2$ (X = Halogen) konnte unseres Wissens bisher noch nicht hergestellt werden, obschon hierzu mehrfach Versuche unternommen wurden [3]. Die Stabilität von Nickeldichlorid-Komplexen methylierter Cyclobutadiene hängt offenbar vom Substitutionsgrad ab [4]:



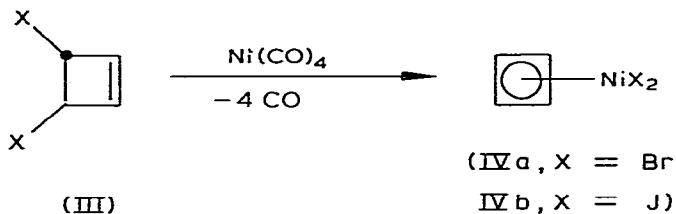
Herstellung der Cyclobutadien-Nickel(II)-Komplexe

(a) In Anlehnung an die Synthese des Tetramethylcyclobutadiennickeldichlorids [2] erhielten wir aus 3,4-Dichlorcyclobuten (*cis* bzw. *trans*) (I) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei 40°C lediglich ein NiCl_2 -haltiges Polymer.

In Gegenwart von Aluminiumtrichlorid (Molverhältnis: $\text{I}/\text{AlCl}_3/\text{Ni}(\text{CO})_4 = 1/1/2$) reagieren *cis*-I und *trans*-I gleichermassen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ schon bei -30°C unter CO-Entwicklung, wobei $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ (II) als roter, unlöslicher Feststoff in 94% Ausbeute entsteht [5].



(b) Aus den seit kurzem leicht zugänglichen *trans*-3,4-Dibrom- (IIIa) und -Dijödcyclobutenen (IIIb) [6] und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erhält man bei -20°C violette Lösungen, aus denen sich nach drei Tagen jeweils feinkristalline, unlösliche Niederschläge (IVa: 20%, violett; IVb: 86%, rot-braun) abscheiden.



Eigenschaften von II und IV

Während II unter Inertgas über Monate bei 20°C unverändert bleibt, zersetzen sich die AlCl_3 -freien IVa und IVb unter diesen Bedingungen innerhalb einiger Tage. Bei raschem Aufheizen erfolgt oberhalb 100°C Zersetzung. Bemerkenswert ist, dass durch Anreiben mit einem Glasstab bereits bei 20°C explosionsartiger Zerfall ausgelöst wird.

Physikalische Untersuchungen im gelösten Zustand (z.B. ^1H - und ^{13}C -NMR;

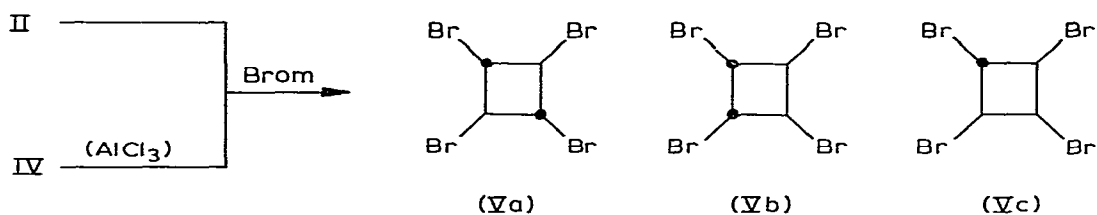
Bestimmung der Molmassen zur Ermittlung des Assoziationsgrades etc.) sind wegen der sehr geringer Löslichkeit in Toluol, Dichlormethan oder Hexan nicht möglich. In nukleophilen Solventien wie z.B. Tetrahydrofuran, Pyridin oder Dimethylformamid sind die Verbindungen nicht stabil.

II und IV sind ebenso wie die Nickel(II)-Komplexe der substituierten Cyclobutadiene diamagnetisch [1]. Das Halogen lässt sich im Gegensatz zu I und III in wässriger Phase als Halogenid-Ionen nachweisen.

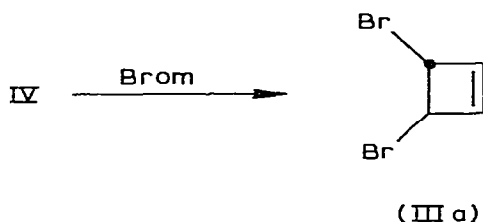
Strukturhinweise

Das IR-Spektrum von II (KBr) weist oberhalb von 1100 cm^{-1} nur zwei Banden (3110 und 1325 cm^{-1}) auf. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Cyclobutadien-eisentricarbonyl, für das eine Schwingungsanalyse vorliegt [7], macht durch die Ähnlichkeit der in Frage kommenden Bandenlagen die Cyclobutadien-Struktur wahrscheinlich. Die in den IR-Spektren (KBr), von IV beobachtete Aufspaltung dieser Banden wird durch Komplexierung mit AlCl_3 aufgehoben und dürfte wohl auf Kristalleffekte zurückzuführen sein.

Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe können bekanntlich durch Brom unter Erhalt der cyclischen C_4H_4 -Einheit abgebaut werden [8]. So reagiert II zu den drei isomeren 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutanen (Va, Vb und Vc).



In Gegenwart einer katalytischen Menge AlCl_3 geben auch IVa und IVb mit Brom diese perbromierten Cyclobutane, während ohne AlCl_3 nur partielle Bromierung zum *trans*-3,4-Dibromcyclobuten (IIIa) erfolgt. Diese Befunde sind



deutliche Hinweise für das Vorliegen eines Cyclobutadien-Liganden in II und IV.

Experimentelles

Herstellung von $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ (II)

Bei -78°C werden 16.9 g (13.7 ml, 137 mmol) *cis*- [9] oder *trans*-3,4-Dichlorcyclobutan (I) [6], 40 g (30 ml, 234 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 18.2 g (137 mmol) AlCl_3 in 500 ml Dichlormethan suspendiert. Beim langsamen Erwärmen des

Reaktionsgemisches setzt bei etwa -40°C CO-Entwicklung ein. Die Mischung wird innerhalb von 10 Std. auf 20°C erwärmt, der rote Niederschlag abfiltriert, 2 mal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen und im HV getrocknet. Der Komplex muss bei -78°C abgefüllt werden (Vorsicht!).

Ausbeute: 40.6 g (128.7 mmol, 94% bzgl. auf I); Zers.: ca. 120°C . Analyse: Gef.: C, 15.23; H, 1.51; Al, 8.65; Cl, 56.13; Ni, 18.41. $\text{C}_4\text{H}_4\text{AlCl}_5\text{Ni}$ (315.0) ber.: C, 15.25; H, 1.28; Al, 8.57; Cl, 56.27; Ni, 18.64%; Chlorid-Bestimmung (nach Volhard): 55.9%.

Herstellung von $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NiX}_2$ (IVa, IVb)

Eine Mischung aus 50 mmol *trans*-3,4-Dihalogencyclobuten (IIIa, IIIb) [6] und 17.1 g (100 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 250 ml Toluol wird langsam von -78°C auf 20°C erwärmt. Bei etwa -20°C färbt sich die Lösung unter CO-Entwicklung tief-violett, wobei allmählich ein Niederschlag entsteht, der nach drei Tagen abfiltriert, zunächst 2 mal mit je 50 ml Toluol und dann 2 mal mit je 50 ml Pentan nachgewaschen und schliesslich bei 0°C im Vakuum getrocknet wird. Umfüllung bei -78°C (Vorsicht!).

Ausbeute: 2.7 g (10 mmol, 20%) IVa (X = Br), 15.7 g (43 mmol, 84%) IVb (X = J). Analyse: IVa: Gef.: C, 17.63; H, 1.61; Br, 58.93; Ni, 21.69. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{Ni}$ (270.6) ber.: C, 17.75; H, 1.49; Br, 59.06; Ni, 21.70; Bromid-Bestimmung (nach Volhard): 58.4%. IVb: Gef.: C, 13.14; H, 1.32; J, 69.39; Ni, 15.94. $\text{C}_4\text{H}_4\text{J}_2\text{Ni}$ (364.6) ber.: C, 13.18; H, 1.11; J, 69.61; Ni, 16.10. Jodid-Bestimmung (nach Volhard): 69.2%.

Bromierungen

IIa mit Brom: Eine Suspension aus 14.4 g (45.7 mmol) II und 8.2 g (51.3 mmol) Brom in 250 ml Dichlormethan wird ca. 6 Wochen bei 20°C gerührt. Danach wird nicht umgesetztes IIa abfiltriert (11.4 g), das rot-braune Filtrat mit 100 ml 1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ geschüttelt, neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittel verbleibende braune, viskose Rückstand (3.0 g) wurde mithilfe der präparativen GC (Säule: 0.9 m, DC 710, 7.5% Chromosorb A; Gas: N_2 , 1.4 bar, 145 ml/min; Temperatur: $40-145^{\circ}\text{C}$, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Aufgabemenge: 50 μl /Zyklus) aufgetrennt [10].

Ausbeute: 1.84 g (5.0 mmol, 9.8%) isomere 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutane (V); davon 1.33 g *all-trans* (Va), 191 mg *trans-cis-trans* (Vb) und 321 mg *trans-cis-cis* (Vc). Die Zuordnung der Isomeren erfolgte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Vergleich zu denen authentischer Produkte [8]. Durch GC-MS-Kopplung wurden darüber hinaus noch Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_3\text{Cl}$ (5%) und $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2$ (0.9%) nachgewiesen.

IVa mit Brom: Eine Suspension aus 1.5 g (5.8 mmol) IVa und 3.1 g (19.6 mmol) Brom in 50 ml Dichlormethan wird drei Tage bei 20°C gerührt und dann wie vorstehend aufgearbeitet. Der organische, flüssige Rückstand (0.6 g) wird über Kieselgel 60 mit Hexan/ CCl_4 (2/3) chromatographiert.

Ausbeute: 265 mg (1.3 mmol, 22%) *trans*-3,4-Dibromcyclobuten (IIIa) [6].

IVa mit Brom und AlCl_3 (kat.): Durchführung wie voranstehend: eingesetzt: 2.9 g (10.7 mmol) IVa 6.4 g (40 mmol) Brom und ca. 30 mg AlCl_3 ; erhalten: 710 mg (1.9 mmol, 17%) isomere 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutane (V), davon 490 mg *all-trans* (Va), 142 mg *trans-cis-trans* (Vb) und 78 mg *trans-cis-cis* (Vc).

Literatur

- 1 A. Efraty, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 691.
- 2 Nickel(II): R. Criegee und G. Schröder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **623** (1959) 1; Nickel(I): H. Hoberg, W. Richter und C. Fröhlich, *J. Organometal. Chem.*, **213** (1981) C49; Nickel(0): U. Griebisch und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 1014; *Int. Ed.* **17** (1978) 949; H. Hoberg und C. Fröhlich, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 131; *Int. Ed.* **19** (1980) 1145; H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) 355; H. Hoberg und C. Fröhlich, *ibid.*, **209** (1981) C69.
- 3 P.M. Maitlis und W. Eberius in *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. II, S. 380. Academic Press, New York, 1971; W. Eberius, *Dissertation 1967*, Karlsruhe, Zitat S. 5.
- 4 H.A. Brune, W. Eberius und H.P. Wolf, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 485; H.A. Brune, H.P. Wolf, W. Schwab und H. Hüther, *Tetrahedron*, **27** (1971) 463; W. Eberius, *Dissertation 1967*, Karlsruhe.
- 5 C. Fröhlich, *Dissertation 1980*, Bochum.
- 6 H. Hoberg und C. Fröhlich, *Synthesis*, im Druck.
- 7 D.C. Andrews und G. Davison, *J. Organometal. Chem.*, **36** (1972) 349.
- 8 D.J. Severn und E.M. Kosower, *Tetrahedron Lett.*, **17** (1968) 2119.
- 9 R. Pettit und J. Henery, *Org. Synth.*, (1970) 36.
- 10 G. Schomburg und H. Kötter, *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr*.