

## SYNTHESEN EINIGER ALKYL-SUBSTITUIERTER CYCLOBUTADIEN-NICKEL(II)-CHLORIDE

H. A. BRUNE, H. P. WOLFF, W. SCHWAB und H. HÜTHER

Abteilung für Organische Chemie der Universität Ulm\*

(Received in Germany 5 May 1971; Received in the UK for publication 19 May 1971)

**Zusammenfassung**—Die Synthesen einiger partiell- und tetra-alkylierter Cyclobutadien-nickel(II)-chloride werden beschrieben.

**Abstract**—The syntheses of some partially and tetra-alkylated cyclobutadiene-nickel(II)-chlorides are reported.

IM RAHMEN von Studien an Metallkomplexen des Cyclobutadiens berichteten wir kürzlich über Untersuchungen der Substituenten-Einflüsse auf Struktur- und Bindungsverhältnisse in Cyclobutadien-eisentricarbonyl-Komplexen.<sup>1-4</sup> Im Verlaufe dieser Arbeiten haben wir auch die entsprechenden Nickel-Komplexe dargestellt. Über ihre Synthesen soll hier zusammenfassend berichtet werden.

**Synthesen.** Hexa-1,5-diin (**1a**) und alkylierte Hexa-1,5-diine (**1b–1f**) lassen sich thermisch bei Temperaturen über 350° (vgl. Versuchsteil) im Stickstoff-Strom zu 3,4-Bismethylen-cyclobut-1-en (**2a**) und in 1-bzw. 1,2-Stellung alkylierten 3,4-Bismethylen-cyclobut-1-enen (**2b–2f**) cyclisieren. Diese lagern bei –78° in absol. Äther zwei Moleküle Chlorwasserstoff unter Bildung eines Gemisches hinsichtlich der Stellung der Alkylgruppen strukturisomerer di-, tri- bzw. tetra-alkylierter trans-3,4-Dichlor-cyclobut-1-ene (**3a–3f**)\* an.

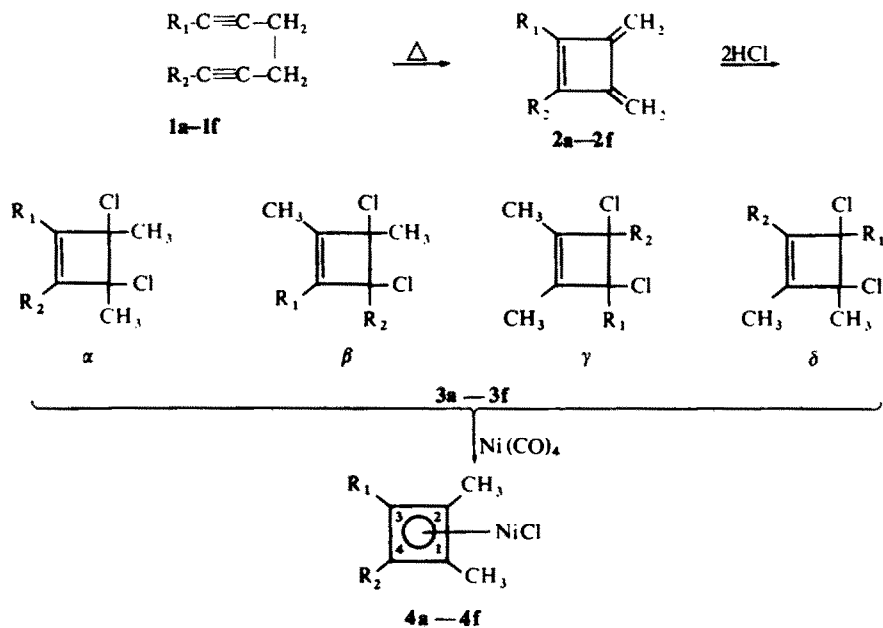
Aus den Isomerengemischen **3a–3f** entstehen analog der Darstellung des Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorids<sup>5</sup>—mit Nickeltetracarbonyl in thiophenfreiem Benzol die alkylierten Cyclobutadien-nickel(II)-chloride **4a–4f**.

**Eigenschaften.** **4a–4f** bilden schwarz-violette Kristalle und sind im festen Zustand an der Luft beständig. In Lösung (CHCl<sub>3</sub>) sind sie merklich assoziiert, doch sinkt die Assoziationstendenz offensichtlich mit wachsender Zahl und Grösse der Alkylgruppen. Während für Tetramethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid ein osmometrisch bestimmtes Mol-Gewicht von rund 2000<sup>5</sup> angegeben wird, beobachtet man für **4c–4f** nur noch Werte um 500 (vgl. Versuchsteil). Demgegenüber sind das jeweils nur partiell alkylierte Dimethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid und Trimethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid offenbar so stark assoziiert (16er Schale des Monomeren), dass sie in indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.\* In Lösungsmitteln mit

\* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe/Germany.

\* **3a–3f** entstehen jeweils in den möglichen Isomeren  $\alpha$ - $\delta$ ; für **3b**, **3e** und **3d** sind  $\beta$  und  $\gamma$  identisch und  $\alpha$  und  $\delta$  identisch, für **3e** und **3f** jeweils  $\beta$  und  $\delta$  (ausserdem ist Spiegelbildisomerie gegeben). Trennung der Isomeren ist bei **3a** und **3b** möglich; die höher alkylierten Verbindungen lagern sich dagegen auf der Trennsäule ineinander um. Für die nachfolgende Komplexbildung wurde daher das Isomerengemisch eingesetzt.

\* Aus diesem Grunde gelang es nicht, **4a** und **4b**—im Gegensatz zu **4c–4f**—durch Umkristallisation oder auf anderem Wege vollständig zu reinigen.



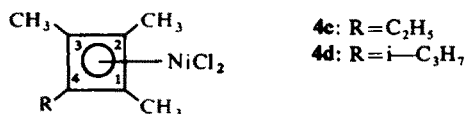
- a:**  $R_1 = R_2 = H$   
**b:**  $R_1 = CH_3; R_2 = H$   
**c:**  $R_1 = CH_3; R_2 = C_2H_5$   
**d:**  $R_1 = CH_3; R_2 = i-C_3H_7$   
**e:**  $R_1 = R_2 = C_2H_5$   
**f:**  $R_1 = R_2 = i-C_3H_7$

starken Donator-Eigenschaften (Pyridin, DMSO u. a.) lösen sie sich, werden jedoch zersetzt.

Auch in konzentrierter wässriger Chlorwasserstoffsäure† können **4a** und **4b**—ebenso auch die tetra-alkylierten Komplexe—gelöst werden; doch lassen sie sich aus diesen Lösungen unverändert zurückgewinnen. Offensichtlich besetzt in diesen Lösungen ein Chlorid-Anion unter Aufspaltung der zwischenmolekularen Chlorid-Brücken<sup>6</sup> eine weitere Koordinationsstelle am Nickel, das dadurch eine aufgefüllte 18er Konfiguration gewinnt.

Es gelang bisher jedoch nicht, dieses komplexe Anion—etwa durch Salzbildung mit einem geeigneten Kation—unmittelbar nachzuweisen.

Die Protonenresonanz-Spektren der Verbindungen **4c** und **4d** (vgl. Versuchsteil) ermöglichen eine Aussage über die Bindungsverhältnisse in dem an das Nickel komplex-gebundenen Cyclobutadien.



† Lösung erfolgt ebenso in konz. wässriger Bromwasserstoff- bzw. Jodwasserstoffsäure, doch tritt hierin Austausch der Halogenidionen ein.

Die Methylgruppen-Signale erscheinen als zwei klare Singulett mit Halbwertsbreiten von 0.8 Hz (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ) im Intensitätsverhältnis 1:2. Diese scharfe Singulett-Struktur bleibt auch in Lösungen der Komplexe in stark anisotropen Lösungsmitteln erhalten; es können unter den verschiedensten Aufnahmebedingungen keine Anzeichen (Aufspaltung oder Vergrößerung der Halbwertsbreiten) beobachtet werden, die Hinweise dafür geben, dass das Signal der relativen Intensität 2 aus zwei zufällig exakt zusammenfallenden Signalen besteht. Aus diesem Ergebnis muss die magnetische Äquivalenz der an C(1) und C(3) gebundenen Methylgruppen gefolgert werden. Auf Grund einer in früheren Arbeiten<sup>3,4</sup> ausführlich diskutierten Beweisführung enthalten damit die beiden Moleküle **4c** und **4d**—im zeitlichen Mittel, bezogen auf die Zeitskala der Protonenresonanz-Spektroskopie—eine durch C(2) und C(4) hindurchgehende und senkrecht auf der Eben des Vierrings stehende Symmetrieebene (bei quasi-freier Rotation des Vierrings gegen das Zentralmetall). Durch diese Symmetrieebene werden auch die beiden von C(2) ausgehenden Bindungen C(2)–C(1) und C(2)–C(3) bzw. die von C(4) ausgehenden Bindungen C(4)–C(3) und C(4)–C(1) ununterscheidbar. Damit scheidet für den Vierring die zeitlich stationäre Struktur eines cyclischen Diens mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen zugunsten einer höher-symmetrischen Elektronenverteilung aus. Diese Struktur-Eigenart des komplex-gebundenen Cyclobutadiens wurde bereits an seinen Eisentricarbonyl-Komplexen nachgewiesen und dort ausführlich diskutiert.<sup>1-4</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

**1,2-Dimethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4a).** 2.0g (13m Mol) **3a** ( $\gamma^*$ ; Darstellung vgl. l.c.<sup>7</sup>) wurden in 20 ml  $\text{O}_2$ -freiem Benzol gelöst und dazu in einer Reinst-Stickstoff-Atmosphäre unter intensivem Rühren mit einer Injektionsspritze bei  $38^\circ$  2.0 ml (15 mMol) Nickeltetracarbonyl gegeben. Die an der Bildung dunkelroter Nadeln erkennbare Komplexbildung setzte unmittelbar nach der Zugabe des Carbonyls ein. Der Fortgang der Reaktion wurde mit einem Blaswzähler an der Menge des bei der Reaktion frei werdenden Kohlenoxids beobachtet. Nachdem die CO-Entwicklung auf etwa 1/5 des Anfangswertes abgenommen hatte, wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel mit dem nicht umgesetzten Nickel-tetracarbonyl, im Vakuum in eine Kühlfalle abgezogen. Der Rückstand wurde mit Benzol/Äther (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine weitere Reinigung der Verbindung (Umkristallisation, Chromatographie) konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Vermutlich enthielt sie geringe Mengen elementaren Nickels, so dass die Analysenwerte einheitlich zu niedrig ausfielen, Ausbeute: 1.1 g (41%). ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Ni}$  (209.7) Ber: C, 34.33; H, 3.84; Cl, 33.81. Gef: C, 32.86; H, 3.64; Cl, 32.17%);  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (konz.  $\text{DCI/D}_2\text{O}$ , vgl. S. 4; TMS als ext. Standard): Singulett bei  $\tau = 3.35$  und 8.89 ppm im Intensitätsverhältnis 1:3; IR-Spektrum (Nujol): keine charakteristischen Banden.

**Trimethyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4b).** Aus 1.5 g (9 mMol) **3b** (Isomerengemisch: Darstellung vgl. l. c.<sup>8</sup>) und 2.0 ml Nickel-tetracarbonyl analog der Synthese von **4a**. Ausbeute 0.7 g (35%). Infolge Schwerlöslichkeit ebenfalls—wie **4a**—keine vollständige Reinigung durchführbar; daher nicht voll befriedigende Analyse. ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}$  (223.8) Ber: C, 37.57; H, 4.51; Cl, 31.69. Gef: C, 36.36; H, 4.31; Cl, 30.10%);  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\text{DCI/D}_2\text{O}$ ; TMS ext. Standard): Methylgruppen als Singulett bei  $\tau = 8.58$  und 8.69, ppm im Intensitätsverhältnis 1:2; das Signal des olefinischen Protons war wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindung nicht eindeutig identifizierbar. IR-Spektrum: vgl. **4a**.

\* Die Reaktion kann völlig analog auch mit den anderen Isomeren von **3a** oder unmittelbar mit dem Isomerengemisch durchgeführt werden. Die Isomeren unterscheiden sich lediglich hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit in ihrem Verhalten gegenüber Nickel-tetracarbonyl.

*Trimethyl-äthyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4c).* Zu einer Lösung von 7.7 g (40 mMol) **3c** (Isomerenmisch; Darstellung vgl. l. c.<sup>9</sup>) in 150 ml thiophenfreiem, trockenem Benzol wurden 5.2 ml (40 mMol) Nickeltetraacarbonyl zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde mit einem Blasenähler an der CO-Entwicklung verfolgt und nach Absinken der Gasentwicklung auf 1/5 des Anfangswertes (etwa 5 Stunden) abgebrochen. Anschliessend wurde das Lösungsmittel mit dem nicht umgesetzten Nickeltetraacarbonyl im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit siedendem Chloroform extrahiert und die rotviolette Lösung durch eine Fritte (G 3) vom Unlöslichen getrennt. Der Rückstand (NiCl<sub>2</sub>) wurde weiter so lange mit Chloroform extrahiert, bis das Filtrat nahezu farblos war. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem nun verbliebenen Rückstand konnten zunächst 3.0 g nicht umgesetztes **3c** (Umsatz 61%) durch Destillation im Siedebereich 48–58°/3.5 Torr zurückgewonnen werden. Durch Umkristallisation des nach der Destillation verbliebenen Rückstandes wurde **4c** in schwarz-violetten Kristallen rein erhalten. Ausbeute 3.3 g (bezogen auf umgesetztes **3c**). Löslich in Aceton, Wasser; mässig löslich in Chloroform, Benzol; schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Ni (251.8) Ber: C, 42.92; H, 5.60; Cl, 28.16. Gef: C, 43.04; H, 5.62; Cl, 28.08%); Mol-Gewicht (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>): 461; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; TMS inn. Std.) τ = 8.91 (s; Int. 3); 8.89 (s; Int. 6); Methylgruppen; 8.83 (tr; J = 6.9 Hz; Int. 3); CH<sub>3</sub> der Äthylgruppe; 8.54 (qu; J = 6.9 Hz; Int. 2); CH<sub>2</sub> der Äthylgruppe; IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): Neben den für die Alkylgruppen spezifischen keine weiteren charakteristischen Banden.

*Trimethyl-isopropyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4d).* 6.4 g (31 mMol) **3d** (Isomerenmisch; Darstellung vgl. l. c.<sup>10</sup>) und 4.0 ml (31 mMol) Nickeltetraacarbonyl in 110 ml Benzol wurden 3.5 Stunden am Sieden gehalten. 2.13 g **3d** (Siedebereich 62–67°/4 Torr; Umsatz 67%) wurden zurückgewonnen. Nach Umkristallisation aus Benzol wurden 2.16 g (39% bezogen auf umgesetztes **3d**) als schwarz-violettes Kristallpulver erhalten, dessen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu **4c** erkennbar erhöht war. (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Ni (265.9) Ber: C, 45.18; H, 6.07; Cl, 26.67. Gef: C, 44.96; H, 5.89; Cl, 26.55%); Mol-Gewicht (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>): 477 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS inn. Std.): τ = 8.92 ppm (s; Int. 3); 8.87 (s; Int. 6); Methylgruppen; 8.87 (d; J = 7.1 Hz; Int. 6); CH<sub>3</sub> der Isopropylgruppe; 7.68 (sept; J = 7.1 Hz; Int. 1); CH der Isopropylgruppe; IR-Spektrum: vgl. **4c**.

*1,2-Dimethyl-3,4-diäthyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4e).* 7.7 g (37 mMol) **3e** (Isomerenmisch; Darstellung vgl. l. c.<sup>9</sup>) und 5.8 ml (45 mMol) Nickeltetraacarbonyl in 150 ml Benzol wurden 3.5 Stunden am Sieden gehalten. 3.3 g nicht umgesetztes **3e** (Siedebereich 40–54°/0.3 Torr; Umsatz 57%) wurden zurückgewonnen. **4e** war in Benzol bereits so gut löslich, dass es daraus nicht mehr umkristallisiert werden konnte. Mit Petroläther wurde es daraus wiederholt als rot-violettes Pulver umgefällt. Ausbeute 3.73 g (66% bezogen auf umgesetztes **3e**). (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Ni (265.9) Ber: C, 45.18; H, 6.07; Cl, 26.67. Gef: C, 45.50; H, 6.22; Cl, 26.09%); Mol-Gewicht (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>): 497; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; TMS inn. Std.): τ = 8.93 (s; rel. Int. 3); Methylgruppen; 8.89 (tr; J = 7.1 Hz; Int. 3); CH<sub>3</sub> der Äthylgruppen; um 8.54 (kompl. Mult. mit der Grobstruktur eines doppelten Quartetts; Int. 2); magnetisch nicht äquivalente Methylenprotonen der Äthylgruppen (die geminale Kopplungskonstante konnte als Folge der komplexen Signalstruktur nicht ermittelt werden; vgl. dazu l. c.<sup>9</sup>).

*1,2-Dimethyl-3,4-diisopropyl-cyclobutadien-nickel(II)-chlorid (4f).* 3.5 g (15 mMol) **3f** (Isomerenmisch; Darstellung vgl. l. c.<sup>10</sup>) und 2.0 ml (15 mMol) Nickeltetraacarbonyl in 100 ml Benzol wurden 2.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wurden 1.4 g nicht umgesetztes **3f** (Siedebereich 18–25°/0.05 Torr; Umsatz 58%) zurückgewonnen. Wegen seiner guten Löslichkeit in Benzol und anderen Lösungsmitteln konnte **4f** ebenfalls nicht umkristallisiert werden, sondern wurde mehrmals aus Benzol mit Petroläther als rotviolette Pulver ausgefällt. Ausbeute 0.71 g (28%, bezogen auf umgesetztes **3f**). (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Ni (293.9) Ber: C, 49.04; H, 6.86; Cl, 24.13. Gef: C, 49.17; H, 6.84; Cl, 23.52%); Mol-Gewicht (Osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>): 571; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS inn. Std.): τ = 8.83 (d; J = 6.8 Hz; rel. Int. 3); eine der beiden nicht-äquivalenten Methylgruppen innerhalb jeder Isopropylgruppe; 8.76 (s; Int. 3); Methylgruppen; 8.59 (d; J = 7.0 Hz; Int. 3); zweite Methylgruppe jedes Isopropylrestes (zur Frage der Nicht-Äquivalenz und der unterschiedlichen vicinalen Kopplungskonstanten vgl. l. c.<sup>10</sup>); 7.56 (kompl. Mult. als Folge der Kopplung zu zwei Methylgruppen mit verschiedenen Kopplungskonstanten, erscheint durch Zusammenfallen einiger Linien wie ein verbreitertes Septett; Int. 1); CH der Isopropylgruppen.

*Danksagung*—Der Badischen Anilin- & Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein, danken wir für Nickel-tetraacarbonyl; der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gilt unser Dank für grosszügige Förderung.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Chem. Ber.* **101**, 1485 (1968)
- <sup>2</sup> H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Z. Naturf.* **23b**, 1184 (1968)
- <sup>3</sup> H. A. Brune, H. Hüther, R. Wolff und I. Körber, *Organ. Magn. Res.* **1**, 351 (1969)
- <sup>4</sup> H. A. Brune, H. Hanebeck und H. Hüther, *Tetrahedron* **26**, 3099 (1970)
- <sup>5</sup> R. Criegee und G. Schröder, *Liebigs Ann.* **623**, 1 (1959)
- <sup>6</sup> J. D. Dunitz, H. C. Mez, C. S. Mills und H. M. M. Shearer, *Helv. Chim. Acta* **45**, 647 (1962)
- <sup>7</sup> R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968)
- <sup>8</sup> H. A. Brune, W. Eberius und H. P. Wolff, *J. Organometal. Chem.* **12**, 485 (1968)
- <sup>9</sup> H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Tetrahedron* **27**, (1971) im Druck
- <sup>10</sup> H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, *Z. Naturf.* **26b**, (1971) im Druck