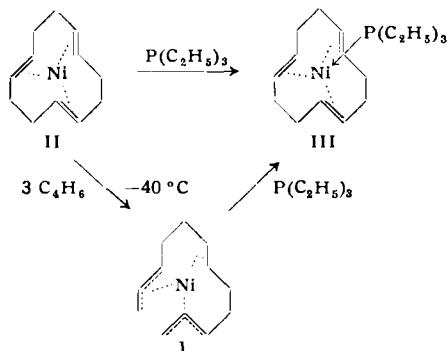


mit Butadien-(1,3) unter Aufnahme von drei Molekülen Butadien pro Nickelatom bei gleichzeitiger Verdrängung von Cyclododecatrien. Überschüssiges Butadien wird bei -40°C im Vakuum abgezogen und das abgespaltene Cyclododecatrien im Hochvakuum bei 20°C entfernt. Das zurückbleibende rotbraune Öl erstarrt unterhalb von 0°C und wird bei tiefer Temperatur aus flüssigem Butadien umkristallisiert. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf $\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}$. Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt keine für freie Doppelbindungen typische Banden. Folgende Umsetzungen charakterisieren die Verbindung: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert n-Dodecan neben metallischem Nickel. — 2. Der Komplex reagiert bei 20°C mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Cyclododecatrien. — 3. Mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man eine kristallisierte Komplexverbindung III, die mit dem aus II und $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ direkt gewonnenen Produkt identisch ist. — 4. Butadien wird bei Zimmertemperatur durch katalytische Mengen des Komplexes zu Cyclododecatrien trimerisiert.



Die für I vorgeschlagene Struktur ist folgendermaßen zu interpretieren: 3 Butadien-Moleküle haben sich unter Bildung einer trans-Doppelbindung und zweier endständiger π -Allyl-Gruppierungen zu einer C_{12} -Kette zusammengelagert. Sowohl die beiden π -Elektronen der Doppelbindung als auch die 6 π -Elektronen der sechs als sp^2 -Hybride* vorliegenden Allyl-C-Atome sind am Nickelatom des Komplexes anteilig geworden. Elektronenondonatoren wie Butadien, CO oder $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bewirken eine Elektronenwanderung, die zum Ringschluß führt. Wasserstoff dagegen lagert sich an die ungesättigten Systeme an und verhindert dadurch den Ringschluß bzw. die Elektronenwanderung. Es entsteht n-Dodecan.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 154]

¹⁾ G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, Angew. Chem. 73, 33 [1961]. — ²⁾ G. Wilke, ebenda 72, 581–82 [1960]. — ³⁾ Ein π -Allylsystem wurde in der oben erwähnten Form erstmals von R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 [1960], für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ angegeben.

Bis- π -allyl-nickel

Von Priv.-Doz. Dr. G. WILKE
und Dipl.-Chem. B. BOGDANOVIĆ

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

In dem „Zwischenprodukt“ der voranstehenden Zuschrift erreicht das Nickel eine abgeschlossene Elektronschale mit 18 Außen elektronen. Am Beispiel des all-trans-Cyclododecatrien-(1,5,9)-nickel(0)¹⁾ wurde erstmals gezeigt, daß Nickel auch reine Olefinkomplexe mit 16 Außen elektronen aufzubauen vermag. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob das zweifache π -Allylnickel-System des genannten Zwischenprodukts auch losgelöst vom restlichen Kohlenwasserstoffgerüst in Form des Bis- π -allyl-nickel mit 16 Außen elektronen synthetisiert werden kann²⁾.

Mit diesem Ziel wurde wasserfreies Nickelbromid in Äther mit Allylmagnesiumchlorid umgesetzt. Bei -10°C setzte augenblicklich eine Reaktion ein und man erhielt eine gelborange-farbige Lösung. Äther und Reaktionsprodukt wurden im Vakuum in eine auf -80°C gekühlte Vorlage abgezogen. Bereits mit den ersten Äthermengen ging eine hellgelbe Verbindung über. Vom Kondensat wurde der Äther bei 200 mm Hg an einer Tief temperatur kolonne (Kp 3 bis 5 °C) abdestilliert. Im Rückstand reichertete sich eine kristallisierte Verbindung an, die im Hochvakuum bei -80°C von restlichem Äther befreit und dann bei tiefer Temperatur aus Pentan umkristallisiert wurde. Die gelborange-farbigen Kristallnadeln, deren Zusammensetzung auf $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ stimmt, schmelzen bei etwa $+1^{\circ}\text{C}$. Sie entzünden sich an der Luft sofort, während sie von Wasser nur sehr langsam angegriffen werden. Die Verbindung ist in Kohlenwasserstoffen leicht löslich.

Das Massenspektrum³⁾ des flüchtigen Stoffes zeigt die für $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ zu erwartenden Molekülpeaks 140 und 142 im Intensitätsverhältnis 2,5:1 entsprechend der Isotopenzusammensetzung von

^{59}Ni und ^{60}Ni . Im IR-Spektrum des Komplexes sind keine für freie Doppelbindungen charakteristischen Banden zu erkennen. Das Protonenresonanzspektrum³⁾ steht im Einklang mit der Struktur eines Bis- π -allylnickels, es zeigt drei im Verhältnis 1:2:2 stehende Signale, die den beiden an die mittleren C-Atome gebundenen H-Atomen sowie den zu diesen in syn- bzw. anti-Stellung stehenden H-Atomen der CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind⁴⁾. Die Formel I soll keine endgültige Aussage über die räumliche Anordnung der Liganden machen.

Folgende Umsetzungen charakterisieren das Bis- π -allyl-nickel: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert Propan neben metallischem Nickel. — 2. I reagiert mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Diallyl. — 3. Mit 1 Mol $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man ein noch nicht identifiziertes rotgefärbtes Reaktionsprodukt, während mit überschüssigem Phosphin Diallyl neben $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{Ni}$ entsteht. — 4. Butadien reagiert bei Zimmertemperatur mit I und wird katalytisch zu Cyclododecatrien trimerisiert. — Das Verhalten des Bis- π -allyl-nickels bei diesen Reaktionen weist eine klare Analogie zur Reaktionsweise des oben besprochenen Zwischenkomplexes bei gleichartigen Umsetzungen auf.

Eingegangen am 26. Oktober 1956 [Z 155]

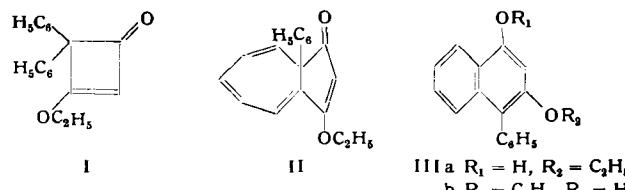
¹⁾ G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 [1960]. — ²⁾ Die Dimeren von π -Allyl-nickelbromid bzw. -jodid wurden kürzlich von E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 [1961] bzw. Chem. Ber. 94, 2409 [1961], beschrieben. — ³⁾ Dr. D. Henneberg sowie Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums bzw. des NMR-Spektrums. — ⁴⁾ NMR-Spektren vergleichbarer π -Allylverbindungen findet man bei W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettteries u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 [1961].

Ungewöhnliche Substitutionsreaktion an einem Phenylkern mit nachfolgender Ringerweiterung

Von Doz. Dr. E. F. JENNY, Dr. K. SCHENKER
und Prof. Dr. R. B. WOODWARD

Forschungslaboratorien der Pharma-wiss. Abteilung der CIBA A.-G.,
Basel, und Department of Chemistry, Harvard University,
Cambridge, Mass. (USA)

Aus der Reaktion von Äthoxyacetylen und Diphenylketen isolierten Nieuwenhuis und Arens¹⁾ ein gelbliches Produkt A vom Fp 160 °C und der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, dem sie die Struktur I zuschrieben. Wir fanden, daß das chemische und physikalische Verhalten der Verbindung A mit der Formel I nicht zu vereinbaren ist. Dieser Verdacht wurde später von Arens²⁾ selbst ausgesprochen.



Wir erhielten aus Diphenylketen und Äthoxyacetylen in Nitro methan oder Petroläther bei -25°C neben der Verbindung A jeweils etwa gleich viel eines isomeren Körpers B vom Fp 93 °C. Dagegen entstanden unter diesen Bedingungen keine Naphthole. Nach Analyse, UV- und IR-Spektren ist die Substanz B höchstwahrscheinlich das Cyclobutenon-Derivat I. Beim gelindem Erwärmen lagert sie sich unter Rotfärbung in das α -Naphthol IIIa um.

Auf Grund der Protonenresonanz-, UV- und IR-Spektren sowie des chemischen Verhaltens der Verbindung A und ihrer Tetra- und Hexahydro-Derivate postulierten wir für A die Struktur eines 1-Äthoxy-3-oxo-3a-phenyl-3,3a-dihydroazulens (II)³⁾. Die chemische Strukturaufklärung von II gründeten wir auf den Nachweis des Fünf- und Siebenrings sowie der Anordnung der Substituenten:

Fünfring: II wurde mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert und dieser zum ungesättigten Keton IV hydrolysiert, dessen katalytische Hydrierung zum gesättigten Fünfringketon V führte (IR 1737 cm^{-1}).

