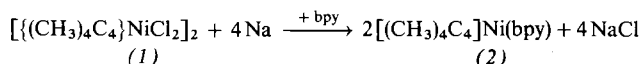


## 2,2'-Bipyridin(tetramethylcyclobutadien)nickel(0)

Von Udo Griebisch und Heinz Hoberg<sup>[\*]</sup>

Nickel(0) ist zur Komplexbildung und Synthese cyclischer Alkene gleichermaßen geeignet<sup>[1]</sup>. Instabile Cyclobutadiene wurden zuerst an Nickel(II) koordiniert<sup>[2]</sup>; in jüngster Zeit gelang auch die Synthese des Bis(tetraphenylcyclobutadien)-nickel(0)<sup>[3]</sup>. Von den bisher unbekannten Monocyclobutadien-nickel(0)-Komplexen, die im Hinblick auf die Nickel-katalysierte Cyclooctatetraen-Synthese interessieren<sup>[4]</sup>, konnten wir jetzt ein Methylhomologes, das durch 2,2'-Bipyridin (bpy) stabilisierte 2,2'-Bipyridin(tetramethylcyclobutadien)nickel(0) (2), herstellen.

Aus Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid (1)<sup>[2]</sup> erhält man (2) mit Natrium in Gegenwart von bpy in 63 % Ausbeute.



(2) kristallisiert in kupferglänzenden Blättchen und löst sich in organischen Lösungsmitteln wie Ether, Tetrahydrofuran oder Benzol mit intensiv blauer Farbe. (2) ist diamagnetisch, thermisch erstaunlich beständig, schmilzt bei 225°C (Zers.) und läßt sich bei 130°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimieren. Das Massenspektrum liefert neben dem Molekülion *m/e* = 322 ein charakteristisches Fragmention *m/e* = 214 (bpy-Ni). Die kryoskopisch in Benzol ermittelte relative Molekülmasse von 330 (ber. 323) beweist die monomere Struktur.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt neben den Aromatenbanden von bpy charakteristische Banden bei 1515 (s, C=C) und 1370 sowie 1435 (C-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-Benzol) weist neben den Signalen der bpy-Protonen nur ein Signal (δ = 1.53) für die 12 Methylprotonen von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub> auf. Dies deutet auf eine η<sup>4</sup>-Koordination des C<sub>4</sub>-Ringes an das Nickelatom. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-Benzol) treten für die C-Atome in (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>4</sub> nur zwei Signale auf. „Gated-decoupled“ konnte das Signal bei δ = 82.23 bzw. 8.48 den Ring- bzw. den Methyl-C-Atomen zugeordnet werden<sup>[5]</sup>.

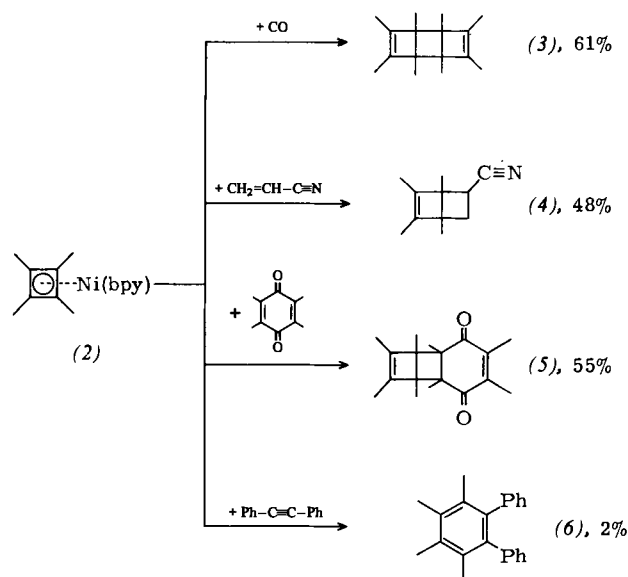
Das Cyclobutadien-Gerüst in (2) läßt sich nur schwer hydrieren. Auch nach Zugabe von Katalysatoren wie Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, Raney-Nickel, PtO<sub>2</sub> oder Pt-Aktivkohle wird in THF bei 65°C (24 h, 1 atm) kein H<sub>2</sub> aufgenommen. Erst Lithium in flüssigem Ammoniak bewirkt partielle Hydrierung; die Hydrolyse des Produktes ergibt Tetramethylcyclobuten.

Tetramethylcyclobutadien wird aus (2) durch Liganden (L) wie 2,2'-Bipyridin oder Triphenylphosphan [(2):L = 1:5] bei 20°C in THF (8 Tage) nicht verdrängt, wohl aber durch CO (20°C, 1 atm THF), und zwar unter Bildung des Dimers (3) (siehe Schema 1).

Mit Dienophilen (Acrylnitril, Durol, Tolan) reagiert das Tetramethylcyclobutadien-System von (2) bereits bei 20°C in THF (3 h) zu den Diels-Alder-Addukten [(4), (5)] oder deren Valenzisomeren [(6)] (siehe Schema 1).

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 7.75 g (32.6 mmol) (1)<sup>[2]</sup> und 5.07 g (32.5 mmol) 2,2'-Bipyridin in 700 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren 1.50 g (65 mmol) Natrium (Kugeln, φ ca. 1 mm) gegeben, wobei sich die Lösung sofort intensiv blau färbt. Nach ca. 24 h wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden vom Lösungsmittel befreit und im Hochva-



Schema 1. Reaktionen von (2). Die Strukturen der Produkte (3)–(6) wurden spektroskopisch (MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR) ermittelt, die Ausbeute wurde durch GC bestimmt. (3) liegt nur in der *syn*-Form vor. Von (4) gibt es zwei Isomere (94 %, 6 %); vermutlich ist das *exo*-Isomer das Hauptprodukt. (5) bildet nur ein Isomer (GC).

kuum getrocknet. Der Rückstand ist praktisch analysenreines (2). Ausbeute 6.55 g (20.5 mmol, 63 %) (2), das sich aus Toluol/Hexan = 1:1 umkristallisieren läßt.

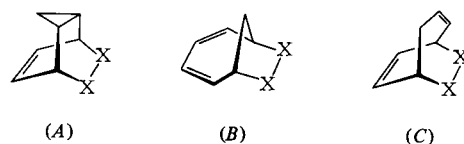
Eingegangen am 6. Oktober 1978 [Z 109b]

- [1] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. 1. Academic Press, New York 1974.
- [2] R. Criegee, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959); vgl. auch A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977).
- [3] H. Hoberg, R. Krause-Göing, R. Mynott, Angew. Chem. 90, 138 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 123 (1978).
- [4] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Justus Liebigs Ann. Chem. 560, 93 (1948); vgl. auch P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. 2, Kap. 2, S. 94. Academic Press, New York 1975.
- [5] Wir danken Dr. R. Mynott für die <sup>13</sup>C-NMR-Aufnahmen (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15).

## Norcaradien- und Cycloheptatrien-endoperoxide<sup>[\*\*]</sup>

Von Waldemar Adam und Metin Balci<sup>[\*]</sup>

Cycloheptatrien ist ein faszinierendes Substrat für Cycloadditionen. So könnte sein Norcaradien-Valenzisomer [2+4]-Addukte vom Typ (A) ergeben, während aus Cycloheptatrien das ungewöhnliche [2+6]-Addukt (B) und „normalere“ [2+4]-Addukte (C) entstehen könnten. Wir berichten hier über Synthese, Isolierung und Charakterisierung der Endoperoxide (1), (2) und (3) – Typ (A), (B) bzw. (C) – die



[\*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975–1980), Dr. M. Balci, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] Cyclische Peroxide, 77. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC-1), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health unterstützt (GM-21119-03, GM-00141-04 und RR-8102-06).

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dr. U. Griebisch, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

wir durch Oxygenierung von Cycloheptatrien mit Singulett-Sauerstoff erhielten. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, daß alle drei möglichen Diels-Alder-Addukte bei einer Cycloaddition im Cycloheptatriensystem beobachtet wurden. – Verbindung (3) wurde bei der Photooxygenation von Cycloheptatrien in Gegenwart von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen isoliert<sup>[1a]</sup>; (2) und (3) wurden als Zwischenstufen der Photooxygenierung von Cycloheptatrien mit Singulett-Sauerstoff postuliert<sup>[1b]</sup>.

Cycloheptatrien wurde in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator photooxygeniert (Bestrahlung mit 150 W-Natriumlampe). Durch Tieftemperaturchromatographie an Silicagel bei  $-50$  bis  $-60^\circ\text{C}$  (Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan } 1:1$ ) ließen sich (1), (2) und (3) in 3,5, 37 bzw. 40 % Ausbeute isolieren. Die Strukturzuordnung dieser instabilen Endoperoxide basiert auf  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten (Tabelle 1). Die folgenden chemischen Reaktionen bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen.

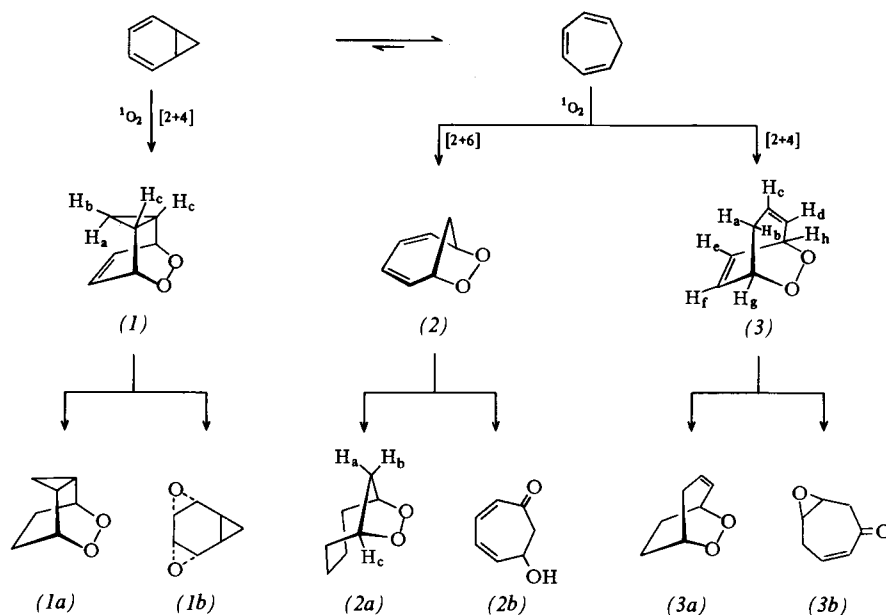


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen vom Typ (1) bis (3).  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen (Ausnahme: (2b) in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ).

(1): Instabil, $\text{Fp}=64^\circ\text{C}$ , Ausb. 3,5 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=0.0-0.3$ (m, 1H), $0.4-0.8$ (m, 1H), $1.4-1.8$ (m, 2H), $4.6-4.9$ (m, 2H), $6.0-6.3$ (dd, 2H); $J_{AB}=-5.9$ Hz, $J_{BC}=6.5$ Hz, $J_{AC}=4$ Hz; IR: $3070, 3040, 3000, 2900, 1530, 1440, 1370\text{ cm}^{-1}$
(1a): $\text{Fp}=98^\circ\text{C}$ , Ausb. 85 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=0.45-1.0$ (m, 2H), $1.05-2.2$ (m, 6H), $4.0-4.4$ (br, s, 2H); IR: $3030, 2945, 2860, 1465, 1350, 1300\text{ cm}^{-1}$
(1b): $n_D^{20}=1.5062$ , Ausb. 100 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=0.25-0.55$ (m, 1H), $0.7-1.0$ (m, 1H), $1.1-1.5$ (m, 2H), $2.95$ (s, 4H); IR: $2980, 1455, 1435, 1420, 1235\text{ cm}^{-1}$ ; MS (70 eV): $m/e=124$
(2): Instabil, $n_D^{20}=1.5316$ , Ausb. 37 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=2.7-2.9$ (q, 2H), $4.3-4.6$ (m, 2H), $5.7-5.8$ (m, 4H); IR: $3030, 2950, 1630, 1440, 1385, 1295\text{ cm}^{-1}$
(2a): Halbfest, Ausb. 72 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=0.9-2.0$ (m, 8H), $2.1-2.8$ (m, 2H), $4.2-4.6$ (br. d, $J_{BC}=7.01$ Hz, 2H); $J_{AB}=11.66$ Hz, $J_{AC}\leq 1.3$ Hz; IR: $2940, 1450, 1265, 1260\text{ cm}^{-1}$
(2b) [1a]: Flüssig, Ausb. 90 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=2.4-3.5$ (AB, 2H), $3.95$ (s, 1H), $4.3-4.7$ (m, 1H), $5.4-6.6$ (m, 4H); IR: $3590, 3360, 3010, 1710, 1650, 1575\text{ cm}^{-1}$
(3): Instabil, $n_D^{20}=1.5249$ , Ausb. 40 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=1.3-3.0$ (AB, 2H), $4.2-4.7$ (m, 2H), $5.2-6.7$ (m, 4H); $J_{AB}=-18.6$ Hz, $J_{AC}\approx J_{BC}=3$ Hz, $J_{AG}=2.3$ Hz, $J_{BG}=3.99$ Hz, $J_{CD}=10.6$ Hz, $J_{EF}=9.3$ Hz; IR: $3070, 3040, 2940, 2890, 1650, 1415\text{ cm}^{-1}$
(3a): $\text{Fp}=32-33^\circ\text{C}$ , Ausb. 30 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=1.2-2.4$ (m, 4H), $2.2-3.1$ (AB, $J_{AB}=16.6$ Hz, 2H), $4.1-4.5$ (m, 2H), $5.5-5.9$ (m, 2H); IR: $3045, 2970, 1650, 1460, 1420, 1345\text{ cm}^{-1}$
(3b): $n_D^{20}=1.5269$ , Ausb. 82 %; $^1\text{H-NMR}$ : $\delta=2.2-3.5$ (m, 6H), $5.5-6.5$ (m, 2H); IR: $3030, 3010, 2960, 1690, 1580, 1440\text{ cm}^{-1}$

Das Norcaradienaddukt (1) ergab bei der Reduktion mit Diazen in Methanol bei  $0^\circ\text{C}$  das Peroxid (1a)<sup>[2]</sup>. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ\text{C}$  ging (1) in das bisher unbekannte<sup>[3]</sup> Isomer (1b) des Norcaradienepoxids über.

Behandlung des stark gespannten [2+6]-Cycloaddukts (2) mit Methanol bei  $30^\circ\text{C}$  ergab das Umlagerungsprodukt (2b). Aus diesem Grund mußte die Reduktion mit Diazen im nicht-protonischen Solvens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei ca.  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt werden<sup>[4]</sup>; dabei entstand das neue bicyclische Peroxid (2a).

Schließlich führte die Reduktion des [2+4]-Cycloaddukts (3) mit Diazen in Methanol bei  $0^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup> zum erwarteten bicyclischen Peroxid (3a). Beim Erhitzen in Toluol auf  $180^\circ\text{C}$  im geschlossenen Rohr wandelte sich (3) in das Epoxyenon (3b) um.

Die Spektren (siehe Tabelle 1) und die chemischen Reaktionen sind mit den angegebenen Strukturen der Endoperoxide in Einklang. (1) ist das erste [2+4]-Cycloaddukt des unsubstituierten Norcaradiens und (2) ist das erste gesicherte [2+6]-

Cycloaddukt, das mit Singulett-Sauerstoff erhalten wurde. Die Photooxygenierung von Cycloheptatrien eröffnet demnach einen leichten Zugang zu ungewöhnlichen bicyclischen Peroxiden, die auf anderen Wegen nur schwierig zu synthetisieren sind.

Eingegangen am 2. Oktober 1978 [Z 108]

- [1] a) A. Mori, H. Takeshita, Chem. Lett. 1978, 395; b) A. S. Kende, J. Y.-C. Chu, Tetrahedron Lett. 1970, 4837.
- [2] W. Adam, H. J. Eggelte, Angew. Chem. 89, 762 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 713 (1977).
- [3] E. Vogel, H. J. Altenbach, E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973).
- [4] W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. 42, 3987 (1977).

## Neuartiges Beispiel einer Dichromverbindung mit superkurzer CrCr-Vierfachbindung<sup>[\*\*]</sup>

Von F. Albert Cotton, Brian E. Hanson und Gary W. Rice<sup>[\*]</sup>

Die erste Verbindung, die nach heutiger Ansicht eine Vierfachbindung enthält,  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , ist seit 1844 be-

[\*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. B. E. Hanson, Dr. G. W. Rice  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, Texas 77843 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.