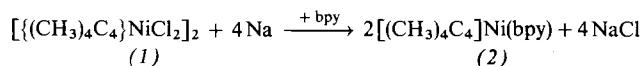


2,2'-Bipyridin(tetramethylcyclobutadien)nickel(0)

Von Udo Griebsch und Heinz Hoberg^[*]

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

Aus Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid (1)^[2] 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/10⁻³ 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 Molekulmasse 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—CH₃) cm⁻¹. Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) weist neben den Signalen der bpy-Protonen nur ein Signal ($\delta=1.53$) für die 12 Methylprotonen von (CH₃)₄C₄ auf. Dies deutet auf eine η^4 -Koordination des C₄-Ringes an das Nickelatom. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) treten für die C-Atome in (CH₃)₄C₄ nur zwei Signale auf. „Gated-decoupled“ konnte das Signal bei $\delta=82.23$ bzw. 8.48 den Ring- bzw. den Methyl-C-Atomen zugeordnet werden^[5].

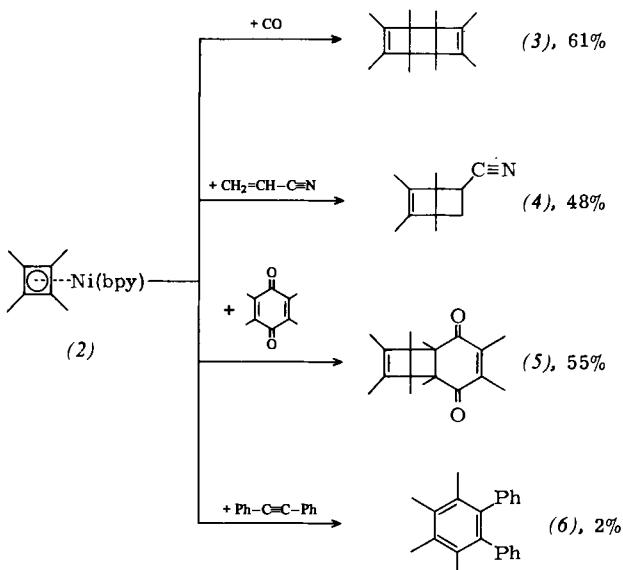
Das Cyclobutadien-Gerüst in (2) lässt sich nur schwer hydrieren. Auch nach Zugabe von Katalysatoren wie Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, Raney-Nickel, PtO₂ oder Pt-Aktivkohle wird in THF bei 65°C (24 h, 1 atm) kein H₂ aufgenommen. Erst Lithium in flüssigem Ammoniak bewirkt partielle Hydrierung; die Hydrolyse des Produktes ergibt Tetramethylcyclobuten.

Tetramethylcyclobutadien wird aus (2) durch Liganden (L) wie 2,2'-Bipyridin oder Triphenylphosphoran [(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)^[2] 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, ¹H-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.

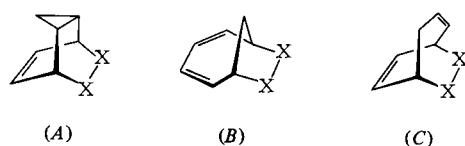
Eingegangen am 6. Oktober 1978 [Z 109b]

- [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. Toepe, 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 ¹³C-NMR-Aufnahmen (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15).

Norcaradien- und Cycloheptatrien-endoperoxide^[**]

Von Waldemar Adam und Metin Balci^[*]

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. Griebsch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1