

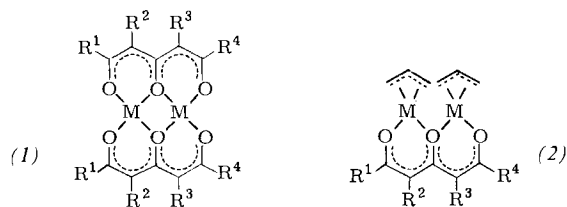
- [3] Setzt man $R_2Si(NCR_3)_2PCl$ mit $LiN(CR_3)_3SiR_3$, $R=CH_3$, 6 d bei Raumtemperatur um, so bilden sich die Rotamere (1a) und (1b) im Verhältnis $\approx 3:7$. Vgl. dazu die ausschließliche Bildung eines Rotamers bei der Umsetzung von $Cl_2Si(NSiR_3)_2PCl$ mit $LiN(CR_3)_3SiR_3$, $R=CH_3$: U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, Chem. Ber. 110, 2905 (1977).
- [4] Aus (1a) wurden beim Erwärmen in Toluol auf $80^\circ C$ nach 1 h ca. 10% und nach 3 h ca. 20% (1b) erhalten.
- [5] Bei (A) ist der Diederwinkel θ als Winkel zwischen der Ebene aus den Atomen $P, N_{exocyclisch}, C$ und einer Ebene durch die Mitte des Ringes (mit R_2Si und P) definiert; (bei A) wäre θ z. B. 0° .
- [6] Vgl. a) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson, W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. 90, 1085, 5206 (1970); b) M.-P. Simonnin, R.-M. Leguan, F. W. Wehrli, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1204; c) E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976).
- [7] Einige Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$ von (1a): $PN_{(e)}$ 171.7, $PN_{(r)}$ 173.7/174.2, $NSi_{(e)}$ 176.4, $NSi_{(r)}$ 173.1/173.3, $N_{(e)}C$ 152.7, $N_{(r)}C$ 147.9/148.0, $N_{(e)}PN_{(r)}$ 82.8, $N_{(e)}SiN_{(r)}$ 83.4, $PN_{(r)}Si$ 94.6, $PN_{(e)}C$ 111.7, $PN_{(e)}Si$ 128.2, $CN_{(e)}Si$ 120.1. $Si_{(e)}PN_{(e)}SiC$ liegen in einer Ebene. (e)=exocyclisch, (r)=im Ring. Dr. C. Krüger, Mülheim, danken wir für die Kristallstrukturanalyse.
- [8] In Analogie zu [6b] wäre bei (1b) für $J(PNC)$, bei einem Diederwinkel von ca. 180° ein negatives Vorzeichen anzunehmen, d. h. die Kopplungskonstante hat den Wert -3.7 Hz.
- [9] O. J. Scherer, P. Klusmann, Angew. Chem. 81, 743 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 752 (1969); N. Kuhn, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1975; vgl. auch [1a].

Mono- und Bis(η^3 -allylnickel)-Derivate einiger 1,3,5-Triketone sowie des 1,8-Dihydroxyanthrachinons

Von Borislav Bogdanović und Miguel Yus^[*]

Die schon lange bekannten Mono- und Dimetall-Derivate von 1,3,5-Triketonen^[1] sind insbesondere im Zusammenhang mit ihren magnetischen Eigenschaften erneut untersucht worden^[2,3]. Nach Röntgen-Strukturuntersuchungen^[3] sind Metallatome in zweikernigen Komplexen dieses Typs (1) mit den Liganden annähernd koplanar und über die beiden mittleren Sauerstoffatome miteinander verbrückt.

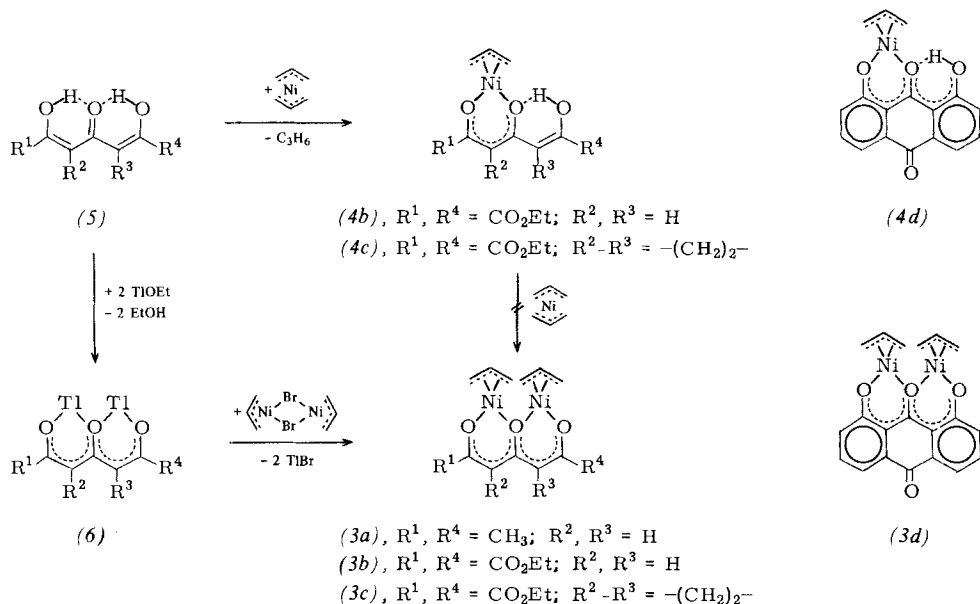
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Organometallpentandionate und ihre katalytischen Eigenschaften^[4] interessierten uns Verbindungen vom Typ (2), in denen zwei Metallatome in nächster Nachbarschaft zueinander fixiert sind und außerdem reaktive η^3 -Allylgruppen tragen.



Im Folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (3a-c) sowie des 1,8-Bis(η^3 -allylnickeloxy)anthrachinons (3d), der ersten metallorganischen Verbindungen, die sehr wahrscheinlich eine Struktur vom Typ (2) haben^[5]. Zum Vergleich haben wir auch die Mono(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (4b, c) sowie 1-(η^3 -Allylnickeloxy)-8-hydroxyanthrachinon (4d) synthetisiert.

In Anlehnung an die Synthese von η^3 -Allylnickelpentandionat^[4b] versuchten wir die Verbindungen (4) und (3) durch Umsetzung der Triketone (5) bzw. des 1,8-Dihydroxyanthrachinons mit Bis(η^3 -allylnickel) im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 darzustellen. Bei -30 bis $0^\circ C$ in Ether entstanden jedoch stets nur die Mono(η^3 -allylnickel)-Derivate (4b, c) der Triketone bzw. 1-(η^3 -Allylnickeloxy)-8-hydroxyanthrachinon (4d) (siehe Tabelle 1, Methode A). Die Mono(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (4b, c) ließen sich auch aus den Monothalliumtriketonaten^[7] und η^3 -Allylnickelbromid^[8] (siehe Tabelle 1, Methode B) darstellen^[9]. Die Synthese von Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonaten (3a-c) bzw. 1,8-Bis(η^3 -allylnickeloxy)anthrachinon (3d) gelang durch Umsetzung der Dithalliumsals (6)^[7] mit η^3 -Allylnickelbromid in CH_2Cl_2 bei -50 bis $-78^\circ C$.

Durch Dekantieren bei $-78^\circ C$ lassen sich die in CH_2Cl_2 löslichen Verbindungen (3a-d) vom Thalliumbromid trennen und durch Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels bei $-78^\circ C$ im Hochvakuum und Zugabe von Ether ausfällen. Die Verbindungen (3a-d) sind luft- und wärmeempfindlich: Die thermische Stabilität nimmt in der Reihe (3d) > (3b) \approx (3c) > (3a) ab.



[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. M. Yus ^[**]
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Neue Adresse: Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Oviedo (Spanien).

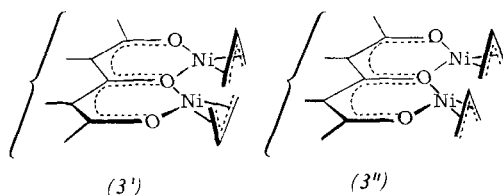
Die 1H -NMR-Spektren der Bis(η^3 -allylnickel)-1,3,5-triketonate (3a-c) (Tabelle 1) zeigen neben den Signalen des jeweiligen Triketonatliganden die charakteristischen Signale der η^3 -Allylgruppen. Das 1H -NMR-Spektrum von (3b), in

Tabelle 1. Angaben zur Synthese und Charakterisierung der Verbindungen (3a-d) und (4b-d).

Verb.	Ausb. [a]	IR-Spektren (KBr) [cm ⁻¹]					'H-NMR-Spektren [τ-Werte]							$\frac{\text{mol CO}}{\text{mol (3) oder (4)}}^{[b]}$	NH ₃ -Reaktion Ausb. [%] [c]
Farbe	[%]	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O(Ester)}}$	ν_{OH}	H _m	H _s	H _a	CH ₃	CH ₂	CH	OH			
(3a) gelb	95 (95)	—	1585 1510	—	—	4.45 m	6.22 d 6.27 d 6.72 d 7.63 d	7.94 d 8.14 d 8.70 d	8.40 s 8.50 s	—	5.16 s 5.28 s 5.47 s	— [d]	7.8	59	
(3b) orange	90 (98)	1715	1620 1585 1545	1265	—	4.19 m 4.02 m	7.01 d 6.88 d 7.05 d	7.93 d 7.76 d 7.94 d	8.70 t 8.70 t	5.80 q 5.75 q	4.31 s 4.23 s	— [e] — [f]	6.6	77	
(3c) rot	95 (100)	1715	1590 1475	1230	—	4.10 m	6.98 d	7.90 d	8.71 t	5.73 q 7.18 s	—	— [e]	8.0	42	
(3d) violett	96 (100)	1655	1590 [g] 1510	—	—				[h]				7.2	15	
(4b) orange- braun	58 (A) [i] 66 (100) (B)	1725	1605 1530	1250	3430				[h]				2.0	10–15	
(4c) orange	90 (A) [j] 70 (98) (B)	1720 1700	1625 1565 1480	1260	3420	4.37 m	7.40 d	8.13 d	9.02 t 9.08 t	7.16 s 5.97 q 6.07 q	—	– 1.36 s [k]	1.8 [l]	75	
(4d) violett	49 (A)	1650	1605 [g] 1595 1515 1485	—	3430				[h]				2.0	10–15	

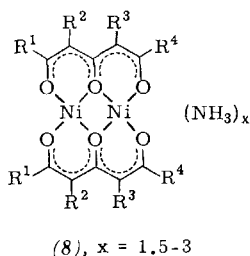
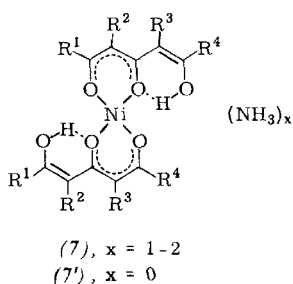
[a] Weg A: (η³-C₃H₅)₂Ni + (5); Weg B: (η³-C₃H₅)₂NiBr₂ + Monothalliumtriketonat. Zahlen in Klammern: Ausbeuten an TiBr. [b] Carbonylierung bei Normaldruck in CH₂Cl₂. [c] Ausbeute an (η³-C₃H₅)₂Ni. [d] In CDCl₃ bei -65 °C (100 MHz). [e] In CDCl₃ bei -20 °C (60 MHz). [f] In CDCl₃ bei -65 °C (60 MHz). [g] In diesem Bereich liegen auch die Absorptionen der aromatischen Gruppen. [h] Wegen geringer Löslichkeit kein ¹H-NMR-Spektrum erhältlich. [i] Weg A: bei -30 °C in Ether; Weg B: bei -30 °C in CH₂Cl₂. [j] Weg A: bei 0 °C in Ether; Weg B: bei 20 °C in Ether. [k] In C₆D₆ bei 20 °C (60 MHz). [l] In THF durchgeführt.

dem bei -65 °C jeweils zwei Signale für *syn*- bzw. *anti*-Protonen (H_s bzw. H_a) erscheinen, läßt sich unter der Annahme der Struktur (3') oder (3'') interpretieren, in denen sich die beiden „inneren“ *syn*- oder *anti*-Protonen von den „äußeren“ unterscheiden.

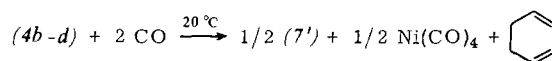


Bei Temperaturerhöhung auf ca. -20 °C koaleszieren die Signale der *syn*- und die der *anti*-Protonen, so daß das ¹H-NMR-Spektrum dem einer symmetrischen η³-Allylgruppe entspricht – ein Phänomen, das auch bei Bis(η³-allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat^[6] beobachtet wird. Das ¹H-NMR-Spektrum von (3a) bei -65 °C zeigt u. a. vier Signale von *syn*-, (mindestens) drei Signale von *anti*- und ein Signal von *meso*-Protonen (H_m) sowie drei Signale von Methinprotonen des Triketonatliganden, ein möglicher Hinweis dafür, daß (3'), (3'') und weitere denkbare Stereoisomere nebeneinander vorliegen^[10].

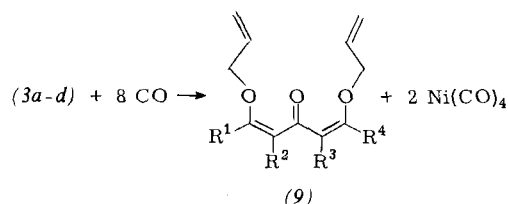
Die Verbindungen (4b-d) und (3a-d) setzen sich bei ca. -30 °C in Ether mit Ammoniak^[4b] zu Bis(η³-allylnickel) und den Ammoniak-Addukten der Mono- bzw. Dinickel-Derivate der Liganden (7) bzw. (8) um (siehe Tabelle 1).



Ein charakteristischer Unterschied in der Reaktivität zwischen den Mono- und Bis(η³-allylnickel)-Derivaten der 1,3,5-Triketone und denen des 1,8-Dihydroxyanthrachinons zeigte sich bei der Carbonylierung: Die Mono(η³-allylnickel)-Verbindungen (4b-d) reagieren bei 20 °C (1 bar) mit ca. 2 mol CO/mol (4) zu Tetracarbonylnickel und Mononickel-bis(triketonaten) (7'); bei (4c) konnte in Ausbeuten von 45% die Bildung von 1,5-Hexadien nachgewiesen werden.



Die Bis(η³-allylnickel)-Derivate (3a-d) reagieren dagegen mit insgesamt ca. 8 mol CO/mol (3), wobei je nach Verbindung zwei Drittel oder sogar die gesamte Menge bereits bei -78 °C aufgenommen wird. Im Sinne einer reduktiven Eliminierung werden dabei Tetracarbonylnickel und der Bis(allylenolether) des jeweiligen Triketons oder des 1,8-Dihydroxyanthrachinons (9) gebildet.



Eingegangen am 7. Oktober 1975, in geänderter Fassung am 23. Mai 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 276a]

- [1] F. Feist, Justus Liebigs Ann. Chem. 257, 276 (1890); M. Dünschmann, H. v. Pechmann, ibid. 261, 175 (1891).
- [2] D. P. Murtha, R. L. Lintvedt, Inorg. Chem. 9, 1532 (1970).
- [3] R. L. Lintvedt, L. L. Borer, D. P. Murtha, J. M. Kuszaj, M. D. Glick, Inorg. Chem. 13, 18 (1974); A. B. Blake, L. R. Fraser, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2554.
- [4] a) B. Bogdanović, Angew. Chem. 77, 1010 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 954 (1965); b) U. Birkenstock, H. Bönemann, B. Bogdanović, D. Walter, G. Wilke, Adv. Chem. Ser. 70, 250 (1968); c) B. Bogdanović, G. Wilke, Brennst.-Chem. 49, 323 (1968); d) B. Bogdanović, B. Henc, H.-G. Karman, H.-G. Nüssel, D. Walter, G. Wilke, Ind. Eng. Chem. 62, (12) 34 (1970).

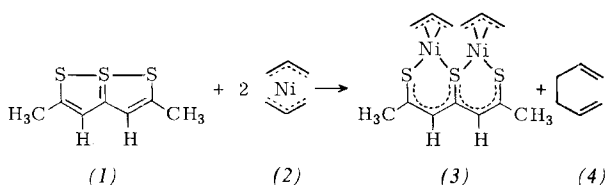
- [5] Für Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat, ein Schwefel-Analogon von (3a), wurde der Strukturtyp (2) durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen [6].
- [6] B. Bogdanović, C. Krüger, O. Kuzmin, Angew. Chem. 91, 744 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).
- [7] Die Mono- und Dithallium-Salze von 1,3,5-Triketonen (5) und 1,8-Dihydroxyanthrachinon wurden nach R. C. Menzies, A. R. P. Walker, J. Chem. Soc. 1936, 1678 dargestellt.
- [8] Diese Methode wurde erstmals von S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1963, 4806 beschrieben.
- [9] Mono(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrionat (4a) ließ sich weder nach Methode A noch B darstellen.
- [10] Bei einer Verdrehung des Moleküls, wie am Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat [6] gefunden, sind jeweils zwei nicht spiegelbildliche Stereoisomere vom Typ (3') und (3'') möglich.

Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat

Von Borislav Bogdanović, Carl Krüger und Oleg Kuzmin^[*]

Wir berichten über Synthese, Charakterisierung und Röntgen-Strukturanalyse von Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat (3), des ersten metallorganischen Derivates eines 1,3,5-Trithiotriketon^[1]. Die Synthese von (3) gelang durch Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen (1)^[2] mit Bis(η^3 -allyl)nickel (2) oder η^3 -Allylnickelchlorid. Sauerstoff-Analoga von (3) haben wir auf anderem Weg erhalten^[3].

(1) reagiert mit (2) im Molverhältnis 1:2,0–2,2 in Ether, Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol bei 0 °C innerhalb von 8–12 h zu intensiv dunkelblauen (in Ether) oder dunkelvioletten (in THF) Lösungen von (3). Aus den etherischen Lösungen kristallisiert (3) bei 0 oder –78 °C in violetten, metallisch glänzenden Kristallen und läßt sich dadurch mit ca. 70% Ausbeute analysenrein gewinnen. Bei der Synthese von (3) in Toluol konnte aus dem Reaktionsgemisch neben (3) die stöchiometrische Menge 1,5-Hexadien (4) isoliert werden.



Bei der Reaktion von (1) mit η^3 -Allylnickelchlorid (Molverhältnis 1:2) in THF bei 0 °C erhält man (3) und Nickelchlorid; durch Filtration der THF-Lösung und anschließende Kristallisation aus Ether läßt sich (3) mit ca. 48% Ausbeute gewinnen. Eine der Verbindungen (3) offenbar analoge, grüne Verbindung entsteht aus 2,5-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen^[2] und Bis(η^3 -allyl)nickel in THF bei 0 °C.

Den Strukturbeweis für (3) (Abb. 1) lieferte die Röntgen-Strukturanalyse^[4]. Beide Nickelatome sind quadratisch-planar koordiniert; geringfügige Abweichungen ergeben sich durch sterische Behinderung der benachbarten, gegensinnig fixierten η^3 -Allyl-Gruppen. Diese Behinderung verursacht eine Verzerrung des als planar bekannten Liganden^[5] mit maximalen Abweichungen von der Ebene durch sämtliche S-Atome von +0.17 Å (C2) und –0.24 Å (C6). S1 steht 0.898(8) Å über, S3 0.752(8) Å unter einer durch Ni1, S2,

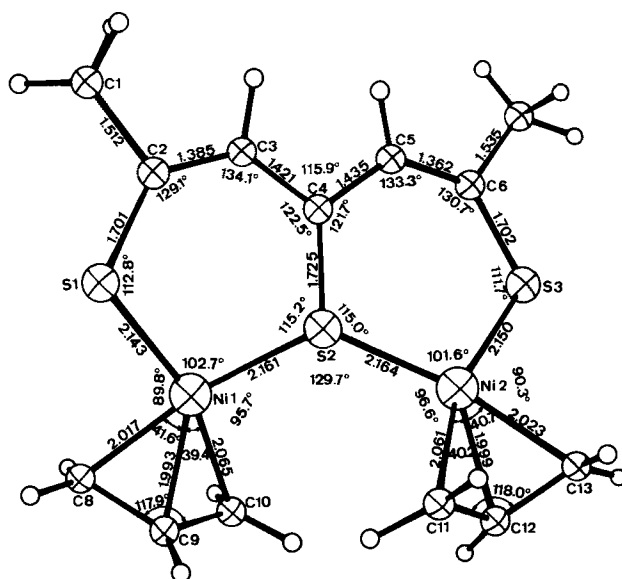


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel in Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithiondiat (3).

ziehungen mehr. Der große Abstand der benachbarten Ni-Atome (3.914(1) Å) zeigt ebenfalls keine Metall-Metall-Bindung an. Abgesehen von beträchtlichen Aufweitungen der Winkel innerhalb des Ringsystems an C2, C3, C5 und C6 (+12 bis 13° gegenüber dem freien Liganden) bleibt die Bindungsgeometrie des Schwefel-Liganden erhalten. Die η^3 -Allylgruppen sind als Folge der Abstoßung (C10, C11) oder eines *trans*-Effektes der verschiedenartigen Schwefelatome S1–S2 bzw. S2–S3 asymmetrisch an die Nickelatome gebunden. Ihre Neigungen zu den jeweiligen S–Ni–S-Ebenen^[6] betragen 121.6 bzw. 128.9°.

Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[7] von (3) in C₆D₆ bei +10 °C zeigt in Übereinstimmung mit den Befunden der Röntgen-Strukturanalyse die Signale zweier äquivalenter, asymmetrischer η^3 -Allylgruppen, und zwar ein Signal für H_{meso} bei τ =5.15 (m) und je zwei Signale für H_{syn} bzw. H_{anti} bei τ =6.98 (d) und 7.17 (d) ($J_{meso, syn}$ =7 Hz) bzw. 7.82 d und 7.96 d ($J_{meso, anti}$ =14 Hz). Die Signale der Methinprotonen bzw. der Methylgruppen der Trithiapentalen-Liganden erscheinen als Singulets bei τ =3.02 bzw. 7.59. Ein analoges Spektrum mit geringfügig veränderten Signallagen erhält man bei –50 °C in THF. Bei Temperaturerhöhung auf 20 °C koaleszieren im 100-MHz-Spektrum jeweils die Signale der *syn*- und der *anti*-Protonen. Infolge der Dynamisierung^[8] erscheinen im 60-MHz-Spektrum von (3) in C₆D₆ bei 20 °C die charakteristischen Signale von symmetrischen η^3 -Allylgruppen, und zwar H_{meso} als Septett bei τ =5.07 und H_{syn} bzw. H_{anti} als scharfe Dubletts bei τ =7.0 bzw. 7.86.

(3) reagiert in Toluol bei 0 bis 20 °C mit Kohlenmonoxid (1 bar) unter Aufnahme von ca. 3 mol CO/mol (3). Durch Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum erhielt man 37% des eingesetzten Nickels als Ni(CO)₄; aus dem Destillationsrückstand ließen sich durch Kristallisation aus THF bei –78 °C 46% der berechneten Menge an (1) zurückgewinnen.

Die Synthese von (3) aus (1) und (2) unter Bildung von 1,5-Hexadien (4) sowie die Reaktion von (3) mit CO zu Ni(CO)₄ und (1) sind C–C-Verknüpfungsreaktionen bzw.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. O. Kuzmin [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Stipendiat der DFG; ständige Adresse: Institut für Petrochemische Synthese der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)