

- L. Mock in A. P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions*, Vol. 2, Academic Press, New York 1977, S. 141; d) A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2544; e) R. W. Hoffmann, W. Barth, R. Schüttler, B. Mayer, *ibid.* 119 (1986) 3297.
- [7] R. S. Atkinson, M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 2619, zit. Lit.
- [8] H. Sauter, H.-G. Hörster, H. Prinzbach, *Angew. Chem. 85* (1973) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12* (1973) 991.
- [9] I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc. 103* (1984) 303.
- [10] Aus der Elementaranalyse (gef. C 50.16, H 2.12, N 41.37; (CN), ber. C 46.14, N 53.86) kann man lediglich schließen, daß das Verhältnis C:N (1.4:1) ungefähr dem erwarteten entspricht; möglicherweise sind noch andere Stoffe eingebaut oder eingeschlossen. Das aus 1 bei höherer Temperatur gebildete braune Paracyan (CN), [11] ist ebenfalls schwierig zu analysieren [11b]. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Diisocyanmethan  $\text{CH}_2(\text{NC})_2$ , genau wie 3, bei  $-30^\circ\text{C}$  polymerisiert [12].
- [11] a) T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.* 59 (1959) 841; b) L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* 1954, 931.
- [12] R. Neidlein, *Angew. Chem. 76* (1964) 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3* (1964) 382.
- [13] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drent, *Org. Magn. Res.* 6 (1974) 45.
- [14] B. E. Mann in R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1983, S. 96, zit. Lit.
- [15] D. Herison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* 8 (1964) 19.
- [16] NBS Library Compilation, disk library number 55, Finnigan Corporation, San José, CA, USA 1984.
- [17] a) Siehe [1], S. 859; b) W. Reichen, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2618; c) C. Wentrup, U. Stutz, H. J. Wollweber, *Angew. Chem.* 90 (1978) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17* (1978) 688, zit. Lit.
- [18] P. A. Kraakman, E. T. J. Nibbering, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 43 (1987) 5109, zit. Lit.

## Photochemische Reduktion von $\text{N}_2$ zu $\text{NH}_3$ in wässriger Lösung in Gegenwart von $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ -Partikeln sowie des Anions $[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{N}_2]^\ominus$ als Katalysator

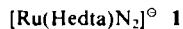
Von Mirza M. Taqui Khan\*, Ramesh C. Bhardwaj und C. Bhardwaj

Die Reduktion von koordiniertem Distickstoff zu Ammoniak bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ist in den letzten Jahren häufig untersucht worden<sup>[1-3]</sup>. In allen Fällen verlief die Reduktion zu  $\text{NH}_3$  oder  $\text{N}_2\text{H}_4$  jedoch entweder stöchiometrisch oder erforderte hohe Anteile an Reduktionsmitteln wie Natriumdihydropaphthylid<sup>[4]</sup>, Aluminium<sup>[5]</sup>,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{V}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ta}^{\text{IV}}$ <sup>[6,7]</sup> oder mußte elektrochemisch<sup>[8]</sup> bewerkstelligt werden. Geringe Ausbeuten an Ammoniak und Hydrazin wurden kürzlich durch einen Protonierungs/Elektrolyse-Cyclus unter Anwendung von  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  gewonnen<sup>[9,10]</sup>. Außerdem wurde über die Umsetzung von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von Ruthenium auf Aktivkohle mit 32 Gew.-% Kalium bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur berichtet<sup>[11]</sup>. Auf diese Weise wurden 0.011 mmol  $\text{NH}_3$  pro Gramm Katalysator und Tag gewonnen<sup>[11]</sup>. Die Photoreduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  gelang auch mit  $\text{TiO}_2$  oder Fe-dotiertem  $\text{TiO}_2$ <sup>[12]</sup> oder mit einer Galliumphosphid-Photokathode<sup>[13]</sup> und einer oxidierbaren Anode. Alle diese Photoreduktionen verlaufen über einen komplizierten, nur wenig verstandenen Mechanismus und verbrauchen große Mengen Anodenmaterial.

Eine wirklich katalytische Reduktion von Distickstoff bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur gelang jedoch bisher nicht. Ein offensichtliches Hindernis bestand in der mangelnden Verfügbarkeit von Redox-Elektronen,

deren Potential zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff ausreicht. Solche Elektronen ließen sich bisher nur mit großem Energieaufwand in Form von elektrischem Strom oder aber mit großem Aufwand an teuren Reduktionsmitteln erzeugen<sup>[2]</sup>. Das Problem könnte möglicherweise durch ein photokatalytisch wirksames System gelöst werden, das Photoelektronen zur Reduktion von koordiniertem Distickstoff zur Verfügung stellt.

Wir berichten hier über die photochemische Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  bei 1 atm  $\text{N}_2$  und  $30^\circ\text{C}$  in wässriger Lösung. Diese Reaktion gelingt in Gegenwart von Partikeln des Halbleiter-Systems  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$  (Anregung durch sichtbares Licht;  $\lambda = 505 \text{ nm}$ ) und unter Katalyse durch den anionischen Distickstoff-ruthenium(II)-Komplex 1



Hedta = Trianion der Ethylenediamintetraessigsäure

Die Ausbeute an Ammoniak betrug etwa 6.8 mol pro mol Katalysator 1 und Stunde. In Abwesenheit von 1 bewirkten die  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ -Teilchen die Photolyse des Wassers<sup>[14]</sup>. In Abwesenheit von  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$  fand keine Reduktion von Distickstoff statt. 1 wurde nach 24 h unverändert zurückgewonnen; das wurde durch Elementaranalyse, Elektronen- und Schwingungsspektren des Komplexes sowie durch Cyclovoltammogramme vor und nach den  $\text{N}_2$ -Reduktionsexperimenten belegt.

Die Experimente zur photokatalytischen Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  wurden in einer wasserummantelten Glaszelle in wässriger Lösung bei  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Zunächst wurden 100 mg  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ -Pulver in einer 100-mL-Glaszelle in 25 mL einer wässrigen Lösung von 1 suspendiert. Anschließend wurde das System mit 505-nm-Licht, entsprechend der Bandlücke des Photokatalysators von 2.2 eV, bestrahlt. Dazu diente eine 250-W-Xenonlampe mit 505-nm-Filter.  $\text{CO}_2$ -freier Stickstoff wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $150 \text{ mL min}^{-1}$  eingeleitet; das reichte aus, um während der gesamten Versuchsdauer eine vollständige Sättigung der Lösung mit  $\text{N}_2$  zu gewährleisten. Während der Reaktion wurde das  $\text{N}_2$ -Gas durch Röhren gleichmäßig in der Lösung verteilt. Der größte Teil des gebildeten Ammoniaks ging in Lösung, bevor es in die mit Salzsäure beschickten Fallen entwich. Die Gesamtmenge an produziertem Ammoniak – in der Reaktionszelle und in den Fallen – wurde spektrophotometrisch nach Nessler bestimmt. In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeit der Ammoniakkonzentration des  $\text{N}_2$ -Komplexes 1 – aufgetragen. Die Ammoniakkonzentration erreicht nach etwa 12 h ein Maximum; die Reaktion dauert mit leichten Abnahmen der Ausbeute bis zu 24 h. Nach Absorption des Ammoniaks besteht das Gas in den Fallen aus  $\text{O}_2$  neben  $\text{N}_2$  im Überschuß. Die Gase wurden bei maximaler  $\text{NH}_3$ -Produktion (nach ca. 7 h) eine Stunde lang aufgefangen. Der  $\text{O}_2$ -Gehalt der Mischung wurde durch Absorption in einer bekannten Menge von alkalischem Pyrogallol bestimmt; er beträgt etwa 0.7 mol pro mol  $\text{NH}_3$ . Dieser Befund bestätigt die Stöchiometrie der Reaktion:

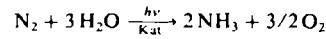


Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks von der Konzentration des  $\text{N}_2$ -Komplexes 1. Man erkennt, daß für kleine Katalysatorkonzentrationen die  $\text{NH}_3$ -Bildung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich des Katalysa-

\* Prof. Dr. M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj  
Coordination Chemistry and Catalysis Group  
Central Salt & Marine Chemicals Research Institute  
Bhavnagar-364 002 (Indien)

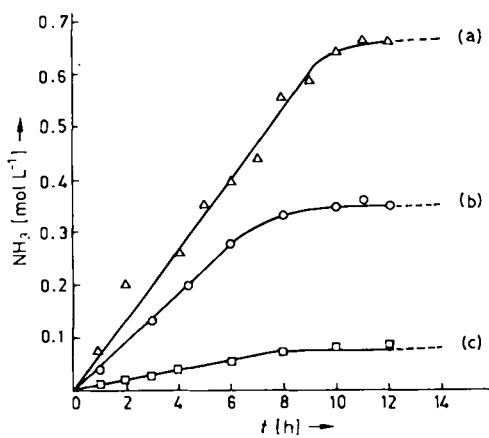


Abb. 1. Konzentration an gebildetem  $\text{NH}_3$  gegen die Zeit für unterschiedliche Konzentrationen an  $[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{N}_2]^{\ominus}$  1: (a)  $7.82 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $3.91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $1.96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Bedingungen siehe Text.

tors abläuft. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion pseudo-erster Ordnung wurde aus der Steigung der Geraden in Abbildung 2 zu  $2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

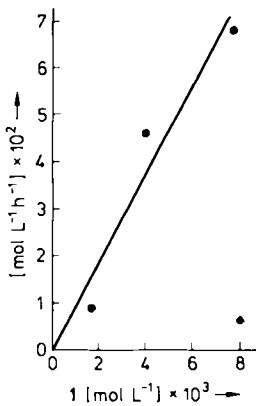
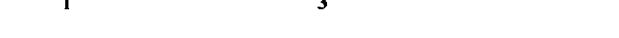
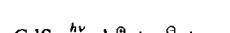
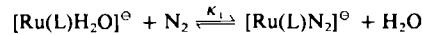


Abb. 2. Konzentration an gebildetem  $\text{NH}_3$  pro Stunde gegen die Konzentration an  $[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{N}_2]^{\ominus}$  1. Bedingungen siehe Text.

Um zu sichern, daß das gebildete  $\text{NH}_3$  aus dem eingesetzten  $\text{N}_2$  stammt, wurden die Experimente mit isotopenmarkiertem  $\text{N}_2$  ( $^{15}\text{N}_2$ -Gehalt 25%) wiederholt. Das erhaltene  $\text{NH}_3$  wurde in  $\text{HNO}_3$  absorbiert, das entstandene  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sorgfältig getrocknet und massenspektrometrisch analysiert. Die Signale bei  $m/z$  44 und 45 im Verhältnis 3:1 entsprechen der Bildung von  $^{14}\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ . Die Reaktion zeigte in  $\text{D}_2\text{O}$  keinerlei Isotopeneffekte.

Ausgehend von der Abhängigkeit 1. Ordnung bezüglich des Distickstoff-Komplexes 1 wird folgender Mechanismus für die photokatalytische Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  vorgeschlagen (die Photolyse von Wasser ist nicht gesondert aufgeführt):



L = Hedta

Bei der Bestrahlung des  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ -Systems in wässriger Lösung wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben, so daß ein „Loch“ ( $\text{h}^{\oplus}$ ) im Valenzband zurückbleibt. Die Löcher fangen anschließend die Elektronen ein, die bei der Photooxidation des Wassers zu  $2\text{H}^{\oplus}$  und  $1/2\text{O}_2$  durch  $\text{RuO}_2$  entstehen.  $\text{RuO}_2$  fungiert also hier als „Loch-Fänger“. Um die Elektronen im Leitungsband konkurrieren nun 1 und  $\text{H}^{\oplus}$ . Aufgrund des negativen Potentials für das Redoxpaar  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^I$  ( $-0.46 \text{ V}$ ) ist 1 ein stärkeres Oxidationsmittel als das Proton und reagiert somit bevorzugt mit den Elektronen.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das Elektron auf den Komplex 1 übertragen, wobei als Zwischenstufe die Verbindung 3 entsteht, in der das zusätzliche Elektron sowohl am Metall-Ion als auch am Distickstoffliganden lokalisiert sein kann. Schnelle Protonierung und nachfolgender Elektronentransfer auf 3 führen zu Ammoniak als Endprodukt und zum Komplex 2, der sich in einem vorgelagerten Schritt mit weiterem Distickstoff zu 1 umsetzt und so den Katalysezyklus weiterführt. Das Fehlen eines Deuterium-Isotopeneffekts schließt einen gekoppelten Protonentransfer im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Die elektrochemische Reduktion von 1 in Gegenwart von  $\text{N}_2$  bei pH 4 bis 7 und einer auf  $-0.20$  bis  $-0.40 \text{ V}$  eingeregelt Spannung (entsprechend dem Redoxpotential des Paars  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^I$ ) führt in 3 h zur Bildung von  $5 \times 10^{-4} \text{ mol NH}_3$ . Die Ausbeute sinkt dann jedoch rapide<sup>[15]</sup>. Das bestätigt nochmals die Rolle des Metall-Ions beim Elektronentransfer auf das  $\text{N}_2$ -Molekül.

Bei einem Blindversuch ohne 1 (siehe oben) entwickeln sich durch Photolyse von Wasser ausschließlich Wasserstoff und Sauerstoff<sup>[14]</sup>. Dieser Befund zeigt, daß 1 bei der Aktivierung von  $\text{N}_2$  und dessen Reduktion zu  $\text{NH}_3$  eine entscheidende Rolle spielt. Bei Wiederholung des Versuchs in Gegenwart von  $\text{H}_4\text{edta}$  wurde wiederum nur Wasser photolysiert; dies schließt die Bildung von  $\text{NH}_3$  durch Zersetzung von  $\text{H}_4\text{edta}$  aus. Zum gleichen Schluß führen die Ergebnisse der Versuche mit  $^{15}\text{N}_2$ : Die Produkte wiesen das gleiche Isotopenverhältnis wie der eingesetzte Stickstoff auf. Die Zusammensetzung des Komplexes 1 änderte sich selbst bei einer Versuchsdauer von 12 h nicht, wie Elementaranalyse und Spektrophotometrie bestätigten. Bei Experimenten in Gegenwart von 1 und Stickstoff, jedoch ohne den Photokatalysator, entwickelte sich selbst nach 48 h kein Ammoniak. Demnach ist das Redox-Elektron aus der Anregung des Photokatalysators unentbehrlich für die Reaktion. Der photokatalytische Zyklus ist in Abbildung 3 dargestellt.

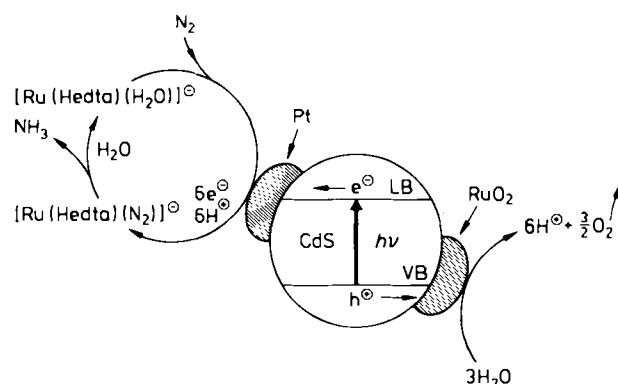
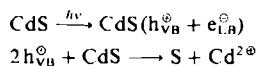


Abb. 3. Mechanismus der photokatalytischen Ammoniaksynthese. LB = Leitungsband, VB = Valenzband.

Die Verminderung der  $\text{NH}_3$ -Ausbeute nach 12 h könnte auf die Photokorrosion des Halbleiters zurückzuführen sein:

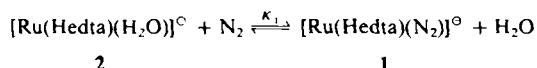


Folglich findet eine Photokorrosion nur dann statt, wenn die Geschwindigkeit des Elektronentransfers nicht mit der der Lochbildung im Einklang ist. Eine solche Situation könnte teilweise durch unvollständiges Einfangen der Löcher durch die  $\text{RuO}_2$ -Partikel auf dem Halbleiter herbeigeführt werden. Sie dürfte jedoch hauptsächlich auf eine Vergiftung von CdS durch das im System entstehende  $\text{O}_2$  zurückzuführen sein<sup>[16]</sup>.

Zusammenfassend halten wir eine effiziente Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  bei Normaldruck und Raumtemperatur für möglich, sofern mit geeigneten Photokatalysatoren gearbeitet und das Stickstoffmolekül durch Koordination an ein passendes Metallatom aktiviert wird.

### Experimentelles

1:  $[\text{Ru}^{III}(\text{Hedta})\text{Cl}]^{\ominus}$  wurde mit Wasserstoff auf Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre zu  $[\text{Ru}^{II}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]^{\ominus}$  2 reduziert<sup>[17]</sup>.  $\text{CdS}/\text{Pt}/\text{RuO}_2$  wurde auf bekanntem Weg<sup>[18]</sup> erzeugt. 2 zeigt LMCT-Signale bei 283, 332 und 296 nm. Leitet man  $\text{N}_2$  durch die verdünnte ( $\approx 10^{-4}$  M) Lösung von 2, so werden die Signale von 2 schwächer, während ein neues Signal bei 221 nm erscheint. Dieses Signal diente als Grundlage für die Bestimmung der Komplexbildungsconstanten von 1. Für das Gleichgewicht gilt:



Ausgehend von der Löslichkeit molekularen Stickstoffs in Wasser bei 25°C von  $7.81 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> wurde die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von 1 bei 25°C zu  $\log K_1 = 2.90 \pm 0.02$  berechnet.

Im IR-Spektrum von 1 findet sich eine Bande bei 2040 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{M}-\text{N}_2)$ ). Das Differential-Puls-Polarogramm (DPP) von 1 weist ein einziges Signal bei -0.48 V für das Redoxpaar  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^I$  auf. Das Cyclovoltammogramm von 1 zeigt reversible Signale bei -0.24 und -1.0 V für  $\text{Ru}^{III}/\text{Ru}^{II}$  bzw.  $\text{H}^{\oplus}/\text{H}$ . Das Signal für  $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^I$  kann nicht beobachtet werden, weil sich die Kurven für Kathoden- und Anodenpotential in diesem Bereich überkreuzen.

Eingegangen am 7. Januar, veränderte Fassungen am 27. November 1987 und am 7. April 1988 [Z 2040]

### CAS-Registry-Nummern:

$\text{NH}_3$ : 7664-41-7 /  $\text{N}_2$ : 7727-37-9 /  $\text{CdS}$ : 1306-23-6 / Pt: 7440-06-4 /  $\text{RuO}_2$ : 12036-10-1 /  $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{N}_2)]^{\ominus}$ : 76058-13-4.

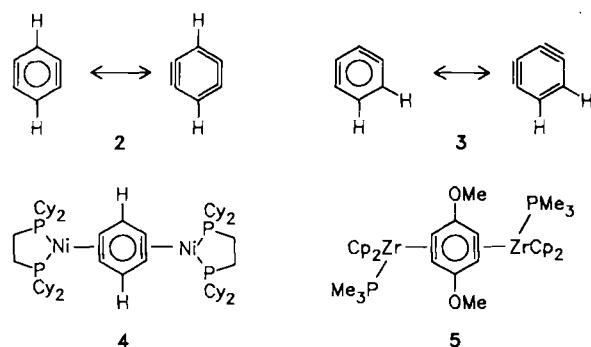
- [1] M. M. Taqui Khan, A. E. Martell: *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Vol. I. Academic Press, New York 1974.
- [2] M. E. Volpin, V. B. Shur: *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation*. Academic Press, New York 1980.
- [3] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589.
- [4] E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 361.
- [5] E. E. van Tamelen, B. J. Akermark, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4492; N. H. Liu, N. Shanpach, J. G. Palmer, G. N. Schrauzer, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2772.
- [6] N. T. Denisov, E. M. Burbo, N. I. Shuvalova, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* 23 (1982) 874; E. M. Burbo, M. I. Lebedeva, N. T. Denisov, *ibid.* 27 (1986) 1504.
- [7] N. T. Denisov, N. I. Shuvalova, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* 26 (1985) 1493.
- [8] C. R. Dickson, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1978) 8007.
- [9] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature (London)* 317 (1985) 651.
- [10] C. J. Pickett, K. S. Ryder, J. Talarmin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1453.
- [11] K. Aika, *Angew. Chem.* 98 (1986) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 558.
- [12] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7189.
- [13] M. Koizumi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1682.

- [14] M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1690.
- [15] M. M. Taqui Khan, G. Ramachandraiah, unveröffentlicht.
- [16] K. Kalayanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 987.
- [17] A. A. Diamantis, J. V. Dubrawski, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1142.
- [18] J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, L. Hilaire, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 168.

### Stabilisierung von 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol durch Komplexierung an zwei Nickel(0)-Zentren

Von Martin A. Bennett\*, James S. Drage, K. David Griffiths, Nicholas K. Roberts, Glen B. Robertson und Wasantha A. Wickramasinghe

1,2-Didehydrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4$  1, ist eine sehr kurzlebige Verbindung und kann nur spektroskopisch in einer Argonmatrix bei 8 K oder in der Gasphase bei verminderter Druck beobachtet werden<sup>[1]</sup>; es bildet jedoch stabile  $\eta^2$ -Übergangsmetallkomplexe<sup>[2-4]</sup>. Rechnungen ergaben kürzlich<sup>[5]</sup>, daß die Ringöffnung von 1,2,4,5- und 1,2,3,4-Tetrahydrobenzol 2 bzw. 3 zu  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  energetisch viel günstiger ist als die entsprechende Ringöffnung von 1,2-Didehydrobenzol zu  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  und  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Wir berichten hier über die Stabilisierung von 2 im Dinickel(0)-Komplex 4<sup>[6]</sup>. Jüngst beschrieben Buchwald et al. Synthese und strukturelle Charakterisierung des vergleichbaren Zirconium-Komplexes 5<sup>[7]</sup>.



Läßt man durch Ultraschall aktiviertes Zinkpulver bei 45°C auf eine Mischung aus  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol in THF in Gegenwart einer Spur 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) einwirken, so erhält man eine 10/1-Mischung der isomeren 2-Chlor-4-fluorphenyl- und 2-Chlor-5-fluorphenylnickel(II)-Komplexe 6 bzw. 7<sup>[8,9]</sup> (Schema 1). Austausch der  $\text{PPh}_3$ -Liganden in 6 und 7 gegen  $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$  ( $\text{Cy}$  = Cyclohexyl) in siedendem Toluol ergibt die isomeren Chlorfluorphenylnickel(II)-Komplexe 8 bzw. 9<sup>[10]</sup>, die sich durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit  $\text{KC}_8$  zum 4-Fluor-1,2-didehydrobenzolnickel(0)-Komplex 10 reduzieren lassen<sup>[11-13]</sup>.

Im letzten Syntheseschritt nutzten wir die Tatsache, daß 1,2-Didehydrobenzol, entstanden aus der Reaktion von Chlorbenzol mit dem stark basischen, jedoch wenig nucleo-

[\*] Dr. M. A. Bennett, Dr. J. S. Drage, K. D. Griffiths [\*],

Dr. N. K. Roberts, Dr. G. B. Robertson [\*],

Dr. W. A. Wickramasinghe [\*]

Research School of Chemistry, Australian National University  
Canberra, A.C.T. 2601 (Australien)

[+] Röntgenstrukturanalyse