

*Journal of Organometallic Chemistry*, 152 (1978) 255–264  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## Herstellung und Eigenschaften von Diphenylketen-Ni-Komplexen

Heinz Hoberg<sup>†)</sup> und Joachim Korff

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d.  
Ruhr, Postfach O1 13 25 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Februar 1978)

### Summary

Diphenylketene and Ni(O) compounds react to give complexes of the type 4 in the presence of triphenylphosphane, 2,2'-bipyridyl or a combination of triphenylphosphane and pyridine. On dissolving in e.g. toluene, decarbonylation of the ketene occurs and  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{CO})$  (5) is formed via a proposed diphenylcarbene intermediate (6).

### Zusammenfassung

In Gegenwart von Triphenylphosphan, 2,2'-Bipyridyl bzw. der Kombination aus Triphenylphosphan und Pyridin bildet Diphenylketen mit Ni(O)-Verbindungen Komplexe vom Typ 4. Beim Lösen in z. B. Toluol erfolgt Decarbonylierung des Ketens zu  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{CO})$  (5) über eine mutmaßliche Diphenylcarben-Zwischenstufe (6).

---

Verschiedene Übergangsmetalle reagieren mit Ketenen, insbesondere mit Diphenylketen (1), wodurch sowohl isolierbare Keten-Metall-Komplexe<sup>1)</sup>, andererseits aber auch instabile Addukte entstehen, welche unmittelbar unter Decarboxylierung<sup>2)</sup> bzw. Deoxygenierung<sup>3)</sup> des Ketens abreagieren.

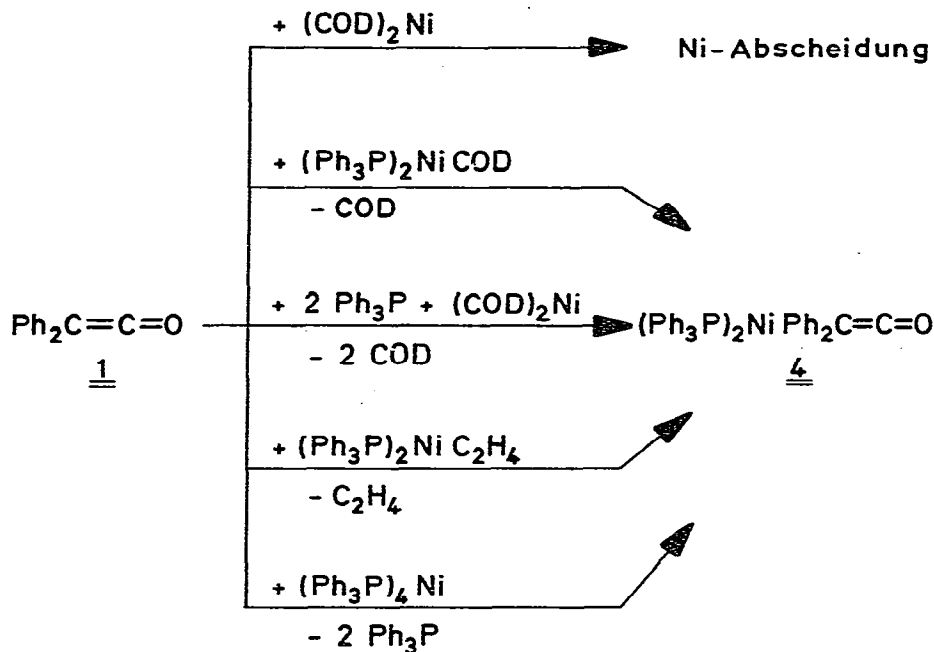
Im Rahmen unserer Untersuchungen, die Ni-katalysierte Reaktion zwischen Ketenen und Alkinen<sup>4)</sup> aufzuklären, galt es zunächst, das noch nicht bekannte Verhalten zwischen 1 und Ni(O)-Verbindungen zu testen. Hierüber wird jetzt berichtet.

Die Einwirkung von 1 auf in Diethylether suspendiertes Bis-(cyclooctadien)nickel,  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ , (2) führt auch noch bei  $0^\circ\text{C}$  zur Ni-Abscheidung. Definierte Reaktionsprodukte wurden bisher noch nicht isoliert. Wesentlich übersichtlicher ist die Reaktion, wenn 1 statt mit 2 z. B. mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{COD})$  (3) im Molverhältnis 1 : 1 bei  $0^\circ\text{C}$  umgesetzt wird. Nach Vermischen wird die gelbe Lösung sofort orange. Der nach 18 h abgetrennte COD-freie Niederschlag hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{Ni}$ , was der Formel  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$  (4) entspricht. Die gleiche Verbindung 4 ist auch aus 1 und verschiedenen anderen Ni(O)-Triphenyl-phosphan-Komplexen zugänglich (Schema 1).

Das in 4 zur Fixierung von 1 an Ni erforderliche Phosphan läßt sich teilweise oder ganz durch N-Basen ersetzen, wobei gelbes  $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Pyridin})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$  oder tiefvioletttes  $(\text{Bipyridyl})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ <sup>5)</sup> anfällt<sup>x)</sup>.

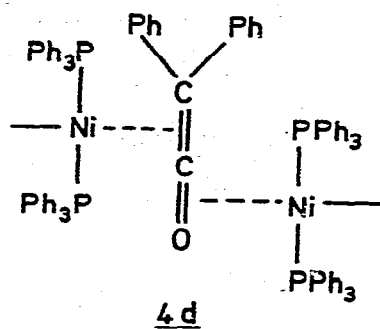
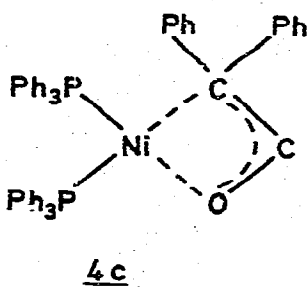
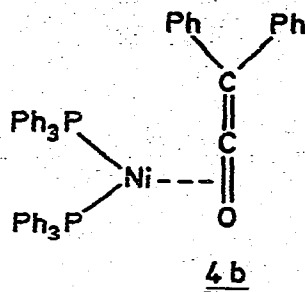
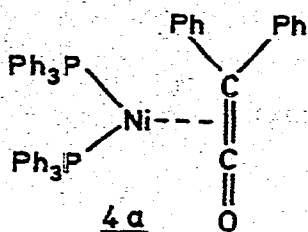
x) Bei unmittelbarer Umsetzung von 1 mit z. B.  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  in Gegenwart von Pyridin bzw. N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin erfolgt hingegen eine Dimerisation des Ketens unter Bildung stabiler Ni-Komplexe<sup>6)</sup>.

Schema 1



Mit CO von 1 wird bei RT komplexiertes 1 aus 4 vollständig unter Bildung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  verdrängt. Die Bindungsart von 1 in 4 ist noch unbekannt. Mehrere Wechselwirkungen entsprechend den Formeln 4a - 4d sind möglich (Formelbild 1).

Im IR-Bereich von 1620 bis  $2800 \text{ cm}^{-1}$  hat 4 keine Absorptionen. Die Bindungsbeziehung 4a ist somit sicher auszuschließen, zumal die strukturgesicherten Mangan-<sup>7)</sup> bzw. Platin-Keten-Komplexe<sup>8)</sup> bei  $1780$  bzw.  $1740 \text{ cm}^{-1}$  starke Banden aufweisen. Die im Raman-Spektrum bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$  auftretende intensive Bande ist der symm.  $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$ -Schwingung des komplexierten 1 zuzuordnen (unkomplexiertes 1 absorbiert bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$  <sup>9)</sup>), was auf eine an Ni fixierte  $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppe gemäß 4a - 4d hindeutet. Für das Vorliegen einer noch intakten Diphenylketen-Einheit in 4 spricht



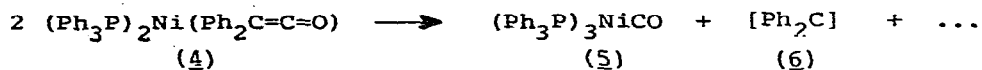
auch das MS-Spektrum durch das Auftreten des Molekülions von 1 bei  $m/e = 194$ .

Das mikrokristallin bzw. amorph anfallende 4 ließ sich wegen seiner Instabilität in Lösung weder in einer für eine Röntgenstrukturanalyse notwendigen Kristallform gewinnen, noch eignet sich 4 für eine vaporimetrische Molmassen-Bestimmung sowie für die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums.

Die orangefarbene Lösung von 4 in Toluol wird bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam dunkelbraun. Nach 18 h kann  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiCO}$  (5) in ca. 34 % kristallin abgetrennt werden. Die Bildung von 5 läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. So erscheint unmittelbar nach Auflösung von 4 in Toluol (10proz. Lösung) bei  $1920\text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die der CO-Schwingung von 5 entspricht und kontinuierlich zunimmt. Im gleichen Maße wird eine Intensitätsabnahme

im Bereich von  $1610\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Man kann daher vermuten, daß eine Decarbonylierung zu 5 stattfindet, bei der nach



auch ein Diphenylcarben (6) gebildet wird. Ob das hiernach postulierte 6 unmittelbar Folgereaktionen eingeht oder mit noch vorhandenem Ni - es erfolgt keine Ni-Abscheidung - zunächst zu einem Carben-Ni-Komplex abgefangen wird, müssen weitere Versuche zeigen.

Die Decarbonylierung von 4 tritt nach Zugabe von  $\text{Ph}_3\text{P}$  im Molverhältnis = 1 : 2 nicht mehr ein.

Hinweise für das Auftreten einer Carben-Zwischenstufe ergeben sich aus dem Auftreten eines Gemisches von Tetraphenylethylen (7), Tetraphenylethan (8) und Diphenylmethan (9) (s. Tabelle 1, a).

Tabelle 1      Reaktionsprodukte in % bei der Decarbonylierung von 4

Solvens	Temp. in °C (Zeit in h)	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
a Toluol	1. 20; (96) 2. 80; (24)	46.8	4.7	2	-
b Cyclohexen	1. 20; (24) 2. 80; (24)	51.2	6.4	2.4	-
c Toluol	1. 80; (24) 2. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	43	3	1	2
d Toluol	1. 20; (24) 2. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10	6	9	35
e Ethanol	20; (24)	9	7	9	38

Während 7 durch Kombination von zwei  $\text{Ph}_2\text{C}$ -Fragmenten<sup>10)</sup> entstanden sein kann, ließe sich die Bildung von 8 und 9 durch H-Abstraktion von 6 aus dem Solvens<sup>11)</sup> verstehen. Mit Cyclohexen<sup>12)</sup> konnte "Diphenylcarben" nicht abgefangen werden (Tabelle 1, b). Die Decarbonylierung von 4 scheint nach 24 h bei 80 °C vollständig zu sein: Nach Zugabe von Ethanol entsteht nur sehr wenig Diphenyllessigsäureethylester (10) (Tabelle 1, c). Aus 4 erhält man bei 20 °C nach 24 h ca. 35 %, bei sofortiger Reaktion mit Ethanol 38 % 10 (Tabelle 1, d, e), während 1 mit Ethanol in Abwesenheit von Ni rasch und quantitativ 10 ergibt.

#### Experimentelles

Bis-triphenylphosphan-nickel-diphenylketen (4).

Zu einer gerührten Suspension von 23.1 g (84.0 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ <sup>13)</sup> in 150 ml Ether wurde bei 0 °C innerhalb 1 h eine Lösung von 44.1 g (168.3 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  und 16.3 g (84.0 mmol) Diphenylketen in 200 ml Ether getropft. Es erfolgt Verfärbung von gelb nach orange. Nach Erwärmen auf RT wurde 18 h gerührt, der Feststoff abfiltriert und im HV getrocknet.

Erhalten: 64.0 g (82.3 mmol, 98 %) 4, orange, Fp. 96 °C (Zers.).

Analyse: Gef.: C, 77.40; H, 5.18; Ni, 7.60; P, 7.90;  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{Ni}$  (777.5) ber.: C, 77.24; H, 5.19; Ni, 7.55; P, 7.97%.  
IR (KBr): 1610, 1580, 1235  $\text{cm}^{-1}$ . - Raman: 1240  $\text{cm}^{-1}$ . - MS (70 eV): m/e = 332, 262, 194.

Wie vorstehend beschrieben läßt sich 4 auch aus den im Formelbild 1 angegebenen Ni-Verbindungen in analoger Weise herstellen. -

## Triphenylphosphan-bis-pyridin-nickel-diphenylketen.

Zu einer gerührten Suspension von 9.9 g (12.7 mmol) 4 in 100 ml Ether wurden bei RT 40 ml Pyridin gegeben. Es erfolgt sofort Farbänderung von orange nach gelb. Nach 16 h wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und im HV getrocknet.

Erhalten: 7.2 g (10.7 mmol, 84 %), gelb, Fp. 97 °C (Zers.).

Analyse: Gef.: C, 74.80; H, 5.01; N, 4.09; P, 4.10; Ni, 8.5;  $C_{42}H_{35}N_2OPNi$  (673.4) ber.: C, 74.91; H, 5.24; N, 4.16; P, 4.60; Ni, 8.72%. IR (KBr): 1600, 1560  $cm^{-1}$ . - Raman: 1240  $cm^{-1}$ . - MS (70 eV): m/e = 262, 194.

## Bipyridyl-nickel-diphenylketen.

Zu einer gerührten Suspension von 1.2 g (1.5 mmol) 4 in 50 ml Ether wurden bei RT 0.4 g (2.6 mmol) 2,2'-Bipyridyl gegeben, wobei sofort Farbänderung nach violett erfolgte. Nach 2 d wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und im HV getrocknet.

Erhalten: 0.5 g (1.2 mmol, 81 %), violett, Fp. 154 °C (Zers.).

Analyse: Gef.: C, 70.48; H, 4.53; N, 6.76; Ni, 14.2;  $C_{24}H_{18}N_2ONi$  (409.1) ber.: C, 70.46; H, 4.44; N, 6.85; Ni, 14.20%. IR (KBr): 1550, 1600  $cm^{-1}$ . - MS (70 eV): m/e = 194, 156. -

Umsetzung von 4 mit CO.

In eine gerührte Suspension von 7.7 g (9.9 mmol) 4 in 70 ml Toluol wurden bei 20 °C CO eingeleitet. Nach ca. 12 h wurden 508 Nml (22.7 mmol) aufgenommen. Nach Zugabe von ca. 10 ml Ethanol wurde 1 h gerührt, das Lösungsmittel bis auf ca. 20 ml abgezogen und der ausgeschiedene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 5.5 g (8.6 mmol, 87 %)  $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2^{14}$ .

Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und im HV destil-

liert.

Erhalten: 1.65 g (7.3 mmol, 74 %) Diphenylelessigsäureethylester.

Decarbonylierung von 4.

a) in Toluol

In ca. 800 ml Toluol wurden bei RT 25.7 g (33.1 mmol) 4 gelöst. Nach 4 d wurden ca. 600 ml Toluol abgezogen und zum Rückstand 50 ml Hexan und 50 ml Ether gegeben und dann auf 0 °C gekühlt. Nach ca. 24 h wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert.

Erhalten: 9.9 g (11.3 mmol, 34 %)  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiCO}^{15}$ .

Vom Filtrat wurde der Ether abdestilliert und dann ca. 24 h auf 80 °C erwärmt. Nach Abziehen des gesamten Lösungsmittels wurde der Rückstand im HV destilliert und das Destillat gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 2.57 g (7.75 mmol, 46.8 %), 7, 0.26 g (0.79 mmol, 4.7 %) 8 und 0.11 g (0.66 mmol, 2.0 %) 9 (vgl. Tabelle 1, a).

b) in Cyclohexen

In ca. 150 ml Cyclohexen wurden 9.1 g (11.7 mmol) 4 gegeben und zunächst 24 h bei RT gerührt und anschließend auf 80 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 24 h gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im HV destilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.99 g (2.99 mmol, 51.2 %) 7; 0.12 g (0.37 mmol, 6.4 %) 8 und 0.05 g (0.3 mmol, 2.4 %) 9 (vgl. Tabelle 1, b). -

Die in Tabelle 1, c und d aufgeführten Reaktionsprodukte wurden analog den vorstehenden Angaben erhalten, jedoch wurden jeweils 10 ml Ethanol bzw. bei e absol. Ethanol eingesetzt.



## Literatur

1. P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1821 (1966).
2. P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira und N. Hagihara, Chem. Communication 1972, 993;  
P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, Nippon Kagaku Zasshi 89, 74 (1968).
3. P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, Tetrahedron Letters 1971, 1105;  
O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Communication 1966, 444.
4. H. Hoberg, in Vorbereitung.
5. Vgl. hierzu: Disseration J. Korff, Ruhr-Universität Bochum 1977.
6. J. Korff und H. Hoberg, J. Organomet. Chem. in Vorbereitung.
7. W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 335 (1974).  
A. D. Redhouse und W. A. Herrmann, Angew. Chem. 88, 652 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 615 (1976).
8. K. Schupp und W. Beck, Z. Naturforschung 28b, 738 (1973).
9. K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

10. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5833 (1973).
11. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carben-Analoge, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
12. Auch das durch Photolyse von Diphenyldiazomethan entstehende Diphenylcarben bildet kein 1,1-Diphenylnorcaran, W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).
13. B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
14. P. W. Jolly und G. Wilke, The organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, Academic Press New York 1974, dort Seite 57.
15. Y. Inoue, M. Hidai und Y. Uchida, Chem. Letters 1972, 1119.