

REAKTIONEN VON NICKEL(0)-KOMPLEXEN MIT *p*-CHINONEN. BILDUNG PHOSPHINSUBSTITUIERTER RADIKALANIONEN

E. UHLIG *, R. FISCHER,

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, DDR-6900 Jena (D.D.R.)

und R. KIRMSE

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-701 Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen den 19. April 1982)

Summary

(dipy)Ni(COD) react with duroquinone (Dch) or anthraquinone (Ach) to yield the complexes (dipy)Ni(η^4 -Dch) or (dipy)Ni(η^4 -Ach). Chloranil (CA), however, reacts as an oxidant and depending on the temperature (dipy)Ni^{II}-(CA²⁻) or following an oxidative addition (dipy)Ni^{II}(Cl)(CAH⁻)(THF) are formed.

By substitution of (Cy₃P)₂Ni(C₂H₄) the complexes (Cy₃P)Ni(η^4 -Dch) or (Cy₃P)₂Ni(η^4 -Ach) are obtained, whereas a 1,1-coupling of quinone and the coordinated phosphine proceeds during the reaction between *p*-benzoquinone of chloranil and (Cy₃P)₂Ni(C₂H₄). By ESR studies it was demonstrated that with Ni(Cy₃P...Ch)₂ or Ni(Cy₃P...CA)₂, resp., complexes are obtained, in which radical anions, which are derived from the product of this 1,1-coupling, are coordinated to low-spin nickel (II). There is a significant difference between (Cy₃P)₂Ni(C₂H₄) and the analogous platinum or palladium complexes, which are substituted by *p*-benzoquinone while an oxidative addition proceeds with chloranil.

Zusammenfassung

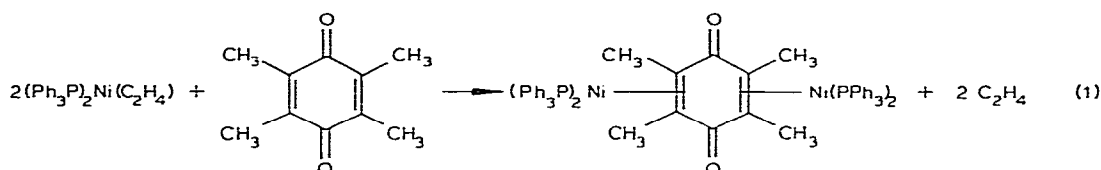
(dipy)Ni(COD) reagiert mit Durochinon (Dch) und Anthrachinon (Ach) unter Bildung der Komplexe (dipy)Ni(η^4 -Dch) bzw. (dipy)Ni(η^4 -Ach). Chloranil (CA) wirkt dagegen als Oxidationsmittel; je nach den Bedingungen entstehen (dipy)Ni^{II}(CA²⁻) oder im Anschluss an eine oxydative Addition (dipy)-Ni^{II}(Cl)(CAH⁻)(THF).

Durch Substitution von (Cy₃P)₂Ni(C₂H₄) werden (Cy₃P)Ni(η^4 -Dch) bzw. (Cy₃P)₂Ni(η^4 -Ach) erhalten. Dagegen erfolgt im Zuge der Reaktion von (Cy₃P)₂Ni(C₂H₄) mit *p*-Benzochinon bzw. Chloranil eine 1,1-Kopplung zwischen dem koordinierten Phosphin und dem Reagenz. Durch ESR-spektroskopische Unter-

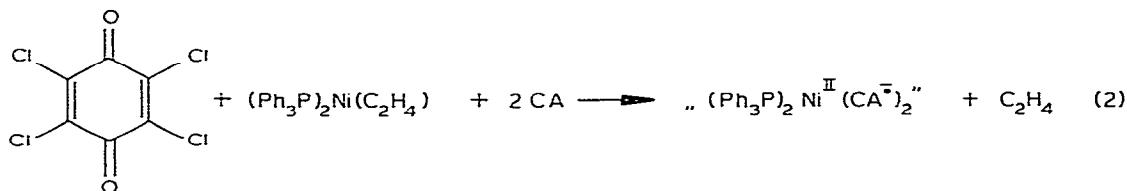
suchungen konnte der Nachweis erbracht werden, dass mit $\text{Ni}(\text{Cy}_3\text{P}\cdots\text{Ch})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{Cy}_3\text{P}\cdots\text{CA})_2$ Komplexe erhalten werden, in denen Radikalanionen dieser Kopplungsprodukte an spingepaartes Nickel(II) gebunden sind. $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ unterscheidet sich damit signifikant von analogen Platin- und Palladiumkomplexen, die mit *p*-Benzochinon unter Substitution, mit Chloranil unter oxidativer Addition reagieren.

Einleitung

Die Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Chinonen (z.B. Durochinon, Anthrachinon) verläuft im einfachsten Fall unter Substitution des Ethens (Gl. 1):



p-Benzochinon und Chloranil dagegen wirken als Oxidationsmittel (Gl. 2), wenn es auch bisher nicht gelang, die Reaktionsprodukte strukturell eindeutig zu charakterisieren [1]:

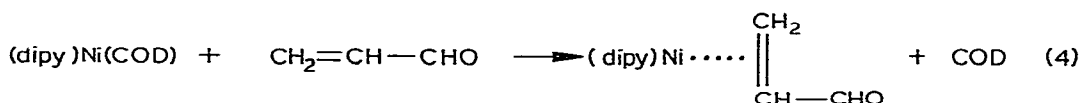
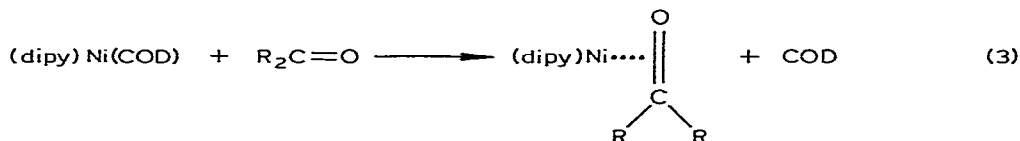


Wir konnten zeigen [2–4], dass der Verlauf von Reaktionen zwischen Gemischtligandkomplexen des Nickel(0) mit Hetero-olefinen bzw. -allenen in starkem Masse von den Redoxpotentialen der Partner abhängt. Das war der Anlass, die Umsetzungen von Chinonen mit $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bzw. $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ zu untersuchen, die stärker reduzierend wirken als $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen des $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{COD})$

$(\text{dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ reagiert mit Carbonylverbindungen, deren polarographisches Halbstufenpotential positiver als -2.0 V ist, unter Substitution [5]. Die Koordination erfolgt im Normalfall "side-on" über die $>\text{C}=\text{O}$ - (Gl. 3), bei α,β -ungesättigten Species dagegen über die $>\text{C}=\text{C}<$ -Funktion (Gl. 4).



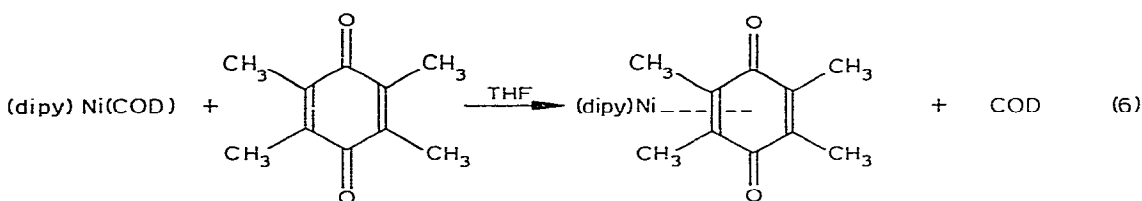
p-Chinone enthalten das gleiche Strukturelement wie die α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen. Die aus diesem Grunde zu erwartende Analogie beider Verbindungsklassen in bezug auf die Bindung an elektronenreiche Zentralatome konnte durch eine Reihe von Kristallstrukturanalysen bestätigt werden: *p*-Chinone koordinieren über die C=C-Gruppierung, wobei in Abhängigkeit von den Zweitliganden eine η^2 - [6,7] oder eine η^4 -Funktion [8,9] wahrgenommen wird.

p-Chinone können in Eielektronenschritten zu substituierten Hydrochinonen reduziert werden (Gl. 5). Die als Zwischenprodukte auftretenden Radikalanionen



$\text{Ch}^{\cdot -}$ sind jedoch nur in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, DMF, Ethanol, u.a. hinreichend stabil, in Dichlormethan, Benzen und THF unterliegen sie der Disproportionierung [10,11].

Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^1$ der *p*-Chinone, die die LUMO-Energie widerspiegeln [12] und damit als Richtwerte für Ablaufen oder Ausbleiben von Substitutionsreaktionen an Nickel(0)-Komplexen dienen können [5,13] sind durchweg positiver als die von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen [5] (Tab. 1) *. Eine Sonderstellung nimmt dabei das Chloranil ein: $E_{1/2}^1$ übertrifft $E_{1/2}^1$ von (dipy)Ni(COD) um ~ 0.5 V! Damit wird verständlich, dass Chloranil mit (dipy)-Ni(COD) nicht wie Durochinon und Anthrachinon unter Substitution (Gl. 6), sondern unter Oxidation reagiert.



Der dunkelbraune Nickel(II)-Komplex des Tetrachlorhydrochinons (II) wird allerdings nur erhalten, wenn Umsetzung, Isolierung und Trocknung bei -78°C und unter Vermeidung eines Überschusses an Chloranil vorgenommen werden.

Andernfalls entsteht ein grünes Produkt, das in seiner Zusammensetzung von Ansatz zu Ansatz etwas schwankt. Hauptbestandteil ist nach Elementaranalyse, magnetischem Moment (μ_{eff} 2.97 BM) und ESCA-Daten (Ni $2p_{3/2}$ 855.8 eV; Cl $2p$ 200.8 und 198.4 eV; N $1s$ 399.6 eV. Vergleich: (dipy)NiCl₂ $\rightarrow$ Ni $2p_{3/2}$ 855.8 eV; Cl $2p$ 198.2 eV; N $1s$ 399.6 eV. CA $\rightarrow$ Cl $2p$ 201.0 eV [15]) die Verbindung (dipy)Ni^{II}Cl(CAH⁻)(THF). Unter schärferen Bedingungen kann also im Zuge der Umsetzung von (dipy)Ni(COD) mit Chloranil eine der C-Cl-Bindungen gespalten werden. Wir diskutieren den in Schema 1 gezeigten Mechanismus.

Im ersten Schritt entsteht durch Eielektronenübertragung das Ionenpaar I, das sich bei tiefer Temperatur durch die Eliminierung von COD und den Übergang eines weiteren Elektrons als Nickel(II)-Species II stabilisiert. Bei höherer

* Die in Tab. 1 angegebenen Halbstufenpotentiale sind nur qualitativ vergleichbar, da sie bei unterschiedlichen Bedingungen gemessen wurden.

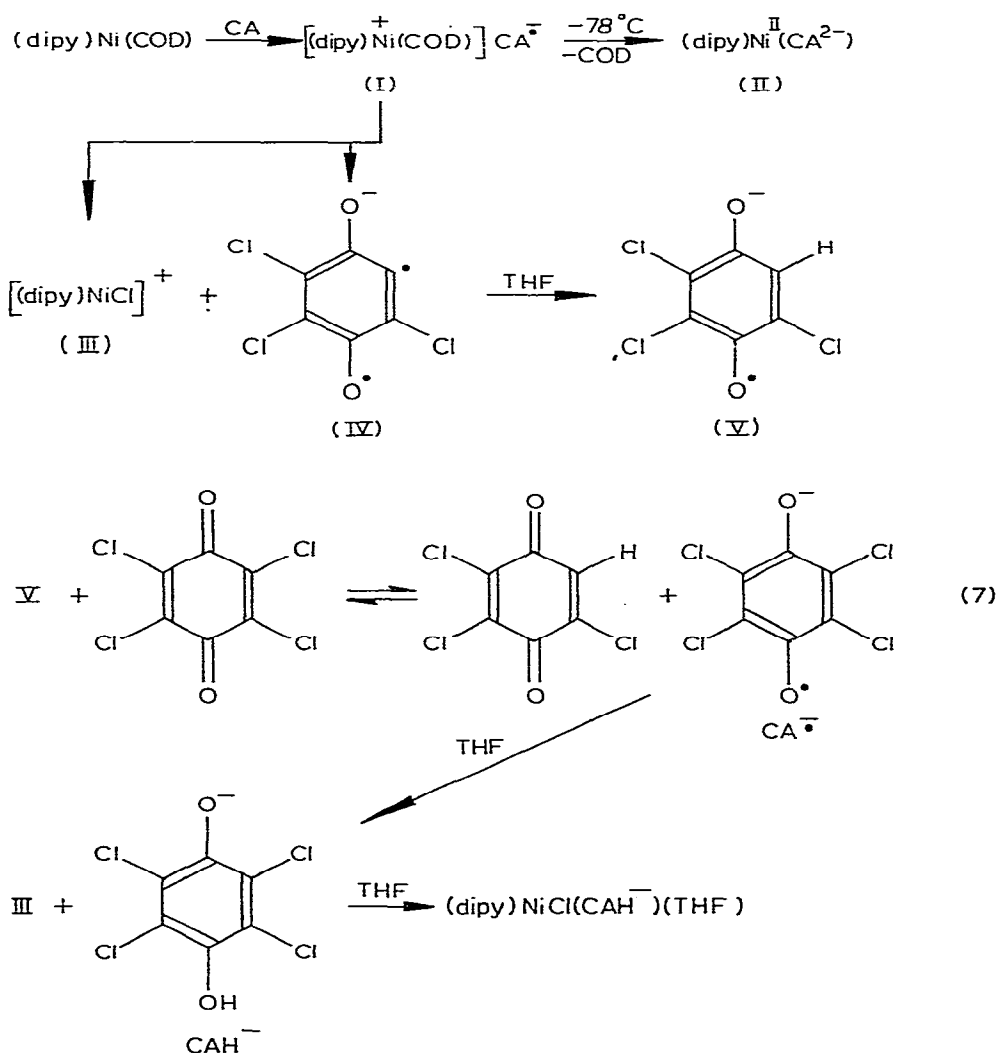
TABELLE 1

POLAROGRAPHISCHE HALBSTUFENPOTENTIALE VON *p*-CHINONEN UND NICKEL(0)-KOMPLEXEN

	$E_{1/2}^1$ ^a (V)	$E_{1/2}^2$ ^a (V)		$E_{1/2}$ ^b (V)
CA [12]	+0.01	-0.71	(Ph ₃ P) ₂ Ni(C ₂ H ₄) [14]	+0.16
<i>p</i> -OC ₆ HCl ₃ O [12]	-0.08	-0.078	(Cy ₃ P) ₂ Ni(C ₂ H ₄) [14]	-0.20
<i>p</i> -OC ₆ H ₄ O [12]	-0.51	-1.14	(dipy)Ni(COD) [14]	-0.55
Deh [12]	-0.84	-1.45		
Ach [12]	-0.94	-1.45		

^a In Acetonitril, Leitelektrolyt (NEt₄)ClO₄, 25° C, gegen S.C.E. ^b In THF, Leitelektrolyt (NH₄)PF₆, 20° C, gegen S.C.E.

SCHEMA 1

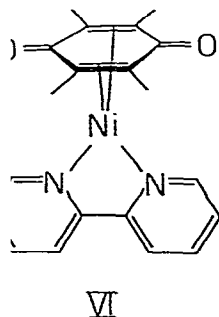


Temperatur gewinnt eine "innere" oxidative Addition des Ionenpaares I an Bedeutung; das sehr instabile Radikal IV entreisst dem THF ein Proton [16] und ergibt dabei das vom Trichlor-*p*-benzochinon abgeleitete Radikalanion V. Kochi et al. [17] haben V als Produkt der Reaktion von $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ und Chloranil ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Zwischen V und überschüssigem Chloranil stellt sich ein Redoxgleichgewicht (Gl. 7) ein, das weitgehend auf der rechten Seite liegt (Tab. 1). Das Radikalanion $\text{CA}^\cdot$ stabilisiert sich durch Protonenaufnahme aus dem Lösungsmittel (vgl. dazu [10]) und anschliessende Bildung des schwerlöslichen Komplexes $(\text{dipy})\text{NiCl}(\text{CAH}^-)(\text{THF})$. Eine oxidative Addition des Chloranils ist schon von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ her bekannt [18]. Wegen der hohen Stabilität der $\text{Pt}-\text{C}-\sigma$ -Bindung bleiben jedoch Folgereaktionen des dabei gebildeten Platin(II)-Komplexes, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{Cl}_3\text{O}_2)$, aus.

Die Halbstufenpotentiale von $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ und *p*-Benzochinon liegen nicht beieinander (Tab. 1). Damit ist die Voraussetzung für einen problemlosen Ablauf einer Redoxreaktion, nämlich eine Differenz der Redoxpotentiale von wenigstens 120 mV, nicht erfüllt [19]. Andererseits bestehen keine Einschränkungen für eine Substitution. Wir erhielten bei der Umsetzung von $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ mit *p*-Benzochinon in THF eine graue, amorphe und im Gegensatz zu $(\text{dipy})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CA}^{2-})$ pyrophore Substanz, deren Analysendaten hinsichtlich des Gehaltes an Chinon bzw. seiner Folgeprodukte von Ansatz zu Ansatz schwanken: $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_x$ ($1 < x < 2$; 1,4 häufigster Wert von x).

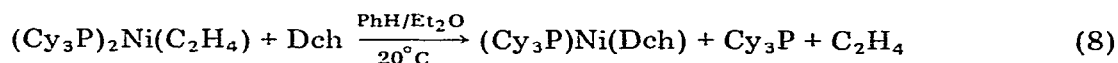
Struktur der Komplexe $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{Dch})$ und $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{Ach})$

Unser Vorschlag für die Art der Bindung des Durochinons im Komplex $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{Dch})$ (VI) geht von der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung aus (1570 cm^{-1}). Sie ist im Vergleich zum freien Liganden (1640 cm^{-1}) um 70 cm^{-1} bathochrom verschoben und erscheint in der gleichen Position wie bei $\text{Ni}(\text{Dch})_2$ [20]. Für diesen Komplex ist die η^4 -Koordination des Chinons über die olefinischen Doppelbindungen durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen [8]. Im Komplex $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{Ach})$ beträgt die bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ nur 45 cm^{-1} ($1680 \rightarrow 1635\text{ cm}^{-1}$). Wahrscheinlich ist die vom Nickel(0) auf den Anthrachinonliganden übertragene negative Ladung nicht nur über die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierungen [21], sondern auch über die annellierte aromatischen Ringe delokalisiert. Von den verschiedenen Möglichkeiten, die es für Anthrachinon als π -Akzeptorligand gibt, erscheint uns die η^4 -Koordination über das chinoide Bauelement (Struktur VI) auch in Anbetracht der für $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Ach})$ gewonnenen Daten am wahrscheinlichsten. Offensichtlich sind Nickel(0)-Rümpfe mit ihrer hohen π -Donatorstärke erforderlich, um Anthrachinon als π -Akzeptorligand zu fixieren. Analoge Versuche mit Platin(0) blieben erfolglos [9,18].

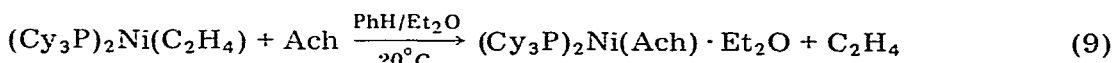


Reaktionsprodukte von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Durochinon und Anthrachinon

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bildet bei der Umsetzung mit Durochinon einen Zweikernkomplex (Gl. 1). Eine Substitution des Ethens erfolgt auch bei der Reaktion mit $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, sie ist jedoch mit einer partiellen Eliminierung des Phosphins verbunden und ergibt als Endprodukt einen Einkernkomplex (Gl. 8). Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}$ -

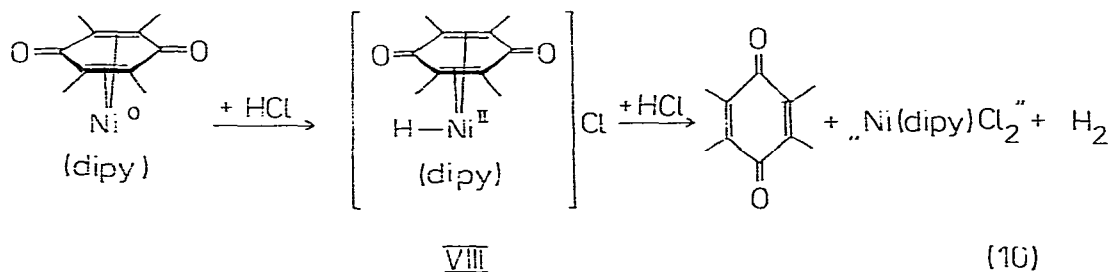


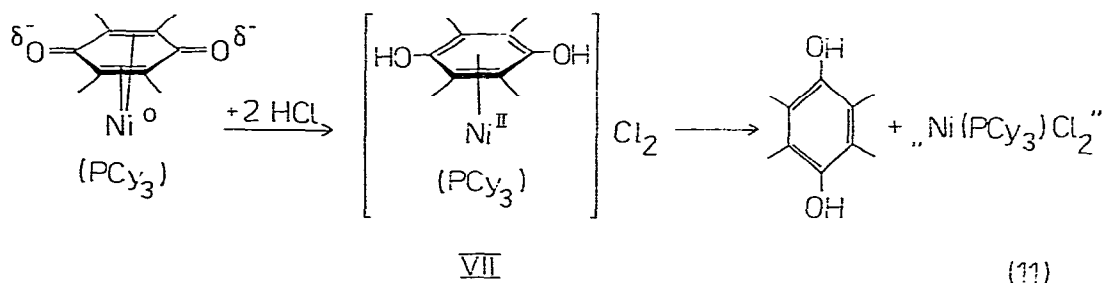
(C_2H_4) ist nicht trivial. In olefinhaltigen Komplexen der Elemente der Nickeltriade dominiert die Koordinationszahl 3, und im Falle des voluminösen und stark basischen Tricyclohexylphosphins als Zweitliganden deutet sich eine gewisse Bevorzugung des Verbindungstyps $(\text{R}_3\text{P})\text{M}(\text{Olefin})_2$, dem die Species $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Dch})$ zugerechnet werden muss, gegenüber dem Typ $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{Olefin})$ an [2,22]. Eine Erklärung allein auf dieser Basis befriedigt jedoch nicht, da der gemäss Gl. 9 gebildete Anthrachinonkomplex wiederum zwei Mol Phosphin enthält.



Die bathochrome Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzfrequenz um 65 cm^{-1} bei $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Dch})$ ($\nu(\text{C}=\text{O})\ 1575\text{ cm}^{-1}$) bzw. 50 cm^{-1} bei $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{Ach})\text{Et}_2\text{O}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})\ 1630\text{ cm}^{-1}$) spricht wieder für eine η^4 -Koordination der Chinone. $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{Ach}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ist in THF soweit löslich, dass ein ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Die beim freien Anthrachinon beobachteten Multipletts zwischen 8.2. bzw. 8.5. ppm ($\text{H}^1, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8$) bzw. 7.7 und 8.0 ppm ($\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^6, \text{H}^7$) [23] bleiben im Komplex erhalten und sind in ihrer Lage nur wenig verändert ($8.2\text{--}8.6\text{ ppm} \rightarrow \text{H}^1, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8$; $7.2\text{--}7.7\text{ ppm} \rightarrow \text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^6, \text{H}^7$). Allgemein führt die Koordination von $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierungen an elektronenreiche Zentralatome zu einer deutlichen Hochfeld-Verschiebung der Signale von unmittelbar an diese $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierungen gebundenen Wasserstoffatomen [7,8, 24–26]. Man kann daher aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{Ach}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ schliessen, dass die Bindung des aromatischen Liganden über den mittleren chinoiden und nicht über einen der äusseren benzoiden Ringe erfolgt.

Unterschiede treten bei der Zersetzung von $(\text{dipy})\text{Ni}(\text{Dch})$ und $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Dch})$ mit Chlorwasserstoff in Ether auf. Im ersten Fall (Gl. 10) wird Durochinon, im zweiten Durohydrochinon abgeschieden (Gl. 11) und eine kurzzeitig auftretende Blaufärbung zeigt die Bildung eines metallhaltigen Zwischenproduktes an.





Protonen greifen die am stärksten basische Position eines Komplexes an. Das können in Durochinonkomplexen des Nickels die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen sein [27]. Die Protonierung verschiebt das Redoxpotential eines Chinons zu positiven Werten [12] und initiiert damit die Oxidation des Zentralatoms. Nickel(II) ist ein schwacher π -Donator, der protonierte Komplex spaltet daher Durohydrochinon ab.

Bei (dipy)Ni(Dch) ist offenbar das Zentralatom selbst der Ort höchster Basizität (Die π -Donatorwirkung des Zentralatoms ist in dreifachkoordinierten Elementenkomplexen grösser als in vierfachkoordinierten [25]!). Mit Chlorwasserstoff bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Hydridkomplex VIII (vgl. [28]), der unter Eliminierung von Durochinon und Wasserstoff abreagiert.

Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit *p*-Benzochinon und Chloranil

Komplexe des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ergeben mit *p*-Benzochinon (*p*-Ch) und Durochinon unter Substitution des Ethens die mono- bzw. bi-nuklearen Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{p-Ch})$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Dch})\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ [6,18]. Ähnlich verhalten sich die Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [25,26]. Im Falle der vergleichbaren Nickel(0)-Species reagiert, wie oben gezeigt, nur das Durochinon in dieser Weise, die Umsetzungen mit *p*-Benzochinon nehmen dagegen einen völlig anderen Verlauf: Mit den Substrat $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ entsteht in Benzol spontan eine grauschwarze, amorphe Substanz mit einem Verhältnis der konstitutiven Bestandteile Nickel, PCy_3 und *p*-Ch von 1/2/2. Das magnetische Moment μ_{eff} (20°C) beträgt 3.13 BM; ein ESR-Signal mit $g_0 = 2.0046$ zeigt aber, dass der Paramagnetismus nicht von ungepaarten Elektronen am Zentralatom, sondern von organischen Radikalanionen herrührt. Dabei kann es sich jedoch nicht um die vom *p*-Benzochinon durch Einelektronenreduktion abgeleitete Species *p*-Ch $^{\cdot-}$ handeln; denn im IR-Spektrum wird die für diesen Fall zu erwartende C=O-Valenzschwingung bei 1500–1520 cm^{-1} [29] nicht beobachtet.

Der Verlauf der Reaktion zwischen $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und *p*-Benzochinon konnte im Anschluss an die ESR-spektroskopische Charakterisierung eines Zwischenproduktes, die allerdings eine spezielle Aufnahmetechnik [30] erforderte, weitgehend aufgeklärt werden. In verdünnten Lösungen traten unmittelbar nach Reaktionsbeginn eine Rotfärbung und ESR-Signale auf, die sich verstärkten und nach 20 Minuten maximale Intensität erreichten. Das gesamte ESR-Spektrum bestand aus 24 aufgelösten Linien (Fig. 1), die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten a_0 sind in Tab. 2 angegeben.

Der Nachweis einer ^{31}P -Kopplung verdeutlicht das Vorhandensein einer PCy_3 -Gruppierung in dem gebildeten Radikal. Man wird zwangsläufig an das

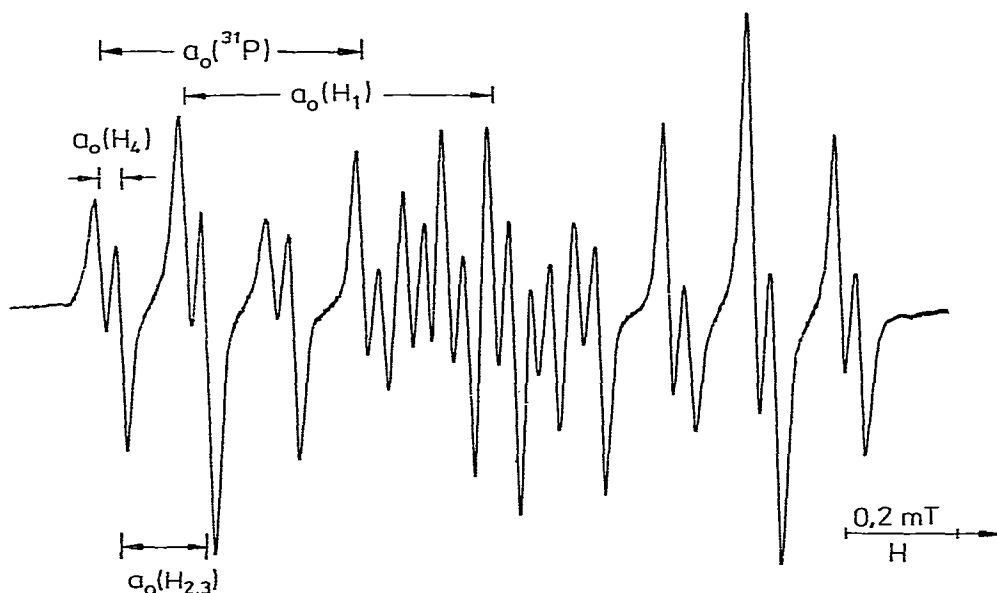


Fig. 1. X-Band-ESR-Spektrum des Komplexes XII, aufgenommen in Benzol bei T 295 K.

Phosphabetain IX erinnert, das bei der Umsetzung von *p*-Benzochinon mit tertiären Phosphinen entsteht [31] und unter oxidierenden Bedingungen das Radikal X ergibt. Die ESR-Parameter von X [32] weichen nur wenig von den Parametern des von uns gefundenen Radikals ab (Tab. 2), allerdings mit einer Ausnahme: Wir fanden eine weitere Hyperfeinstrukturkopplungskonstante a_0 (H(4)). Sie verursacht die Dublettstruktur der Resonanzlinien und weist von ihrem Betrag her auf eine Wechselwirkung der ungepaarten Spindichte mit einem OH-Proton hin [33,34]. Das in einer Lösung von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und *p*-Benzochinon erscheinende ESR-Spektrum kann dem Radikalanion XI zugeordnet werden, das formal durch Reduktion von IX entsteht.

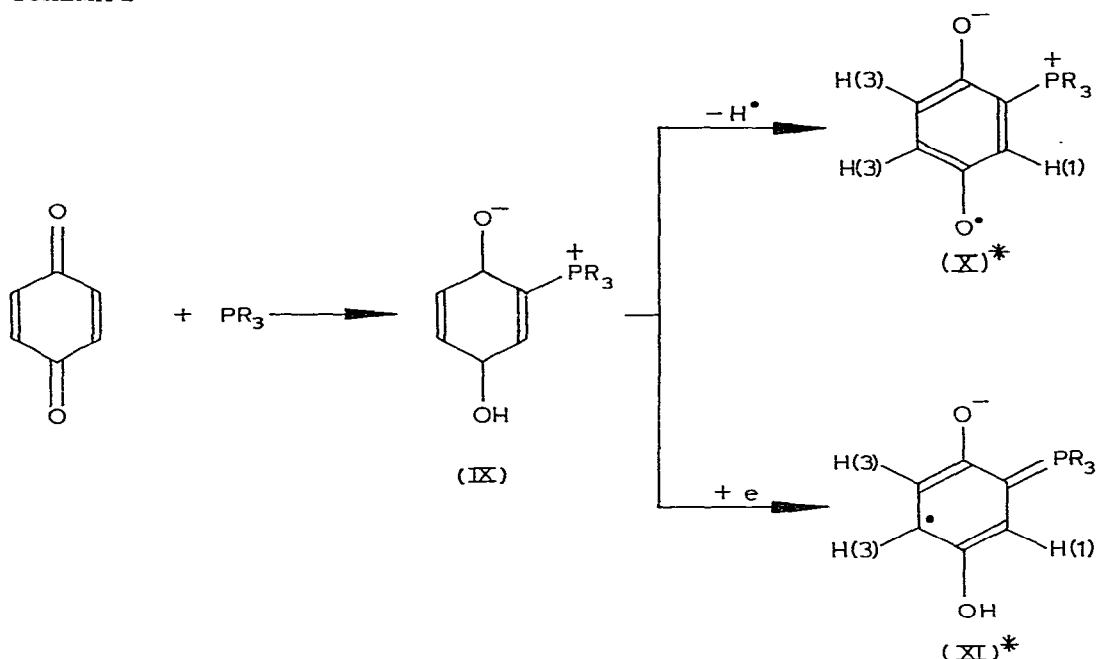
TABELLE 2

ESR-PARAMETER DER RADIKALE X [32], XI, XV [35] UND XVI IN BENZOL BEI T 295 K (Kopplungskonstanten in mT)

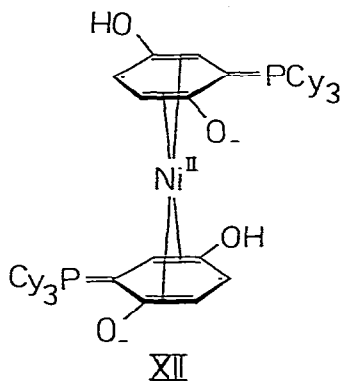
	X ^e	XI ^a	XV ^d	XVI
g_0	f	2.0049 ± 0.0003	2.0050 ± 0.0001	2.0052 ± 0.0003
$a_0(\text{H}(1))$	0.525 ± 0.005	0.542 ± 0.002	—	—
$a_0(\text{H}(2))$	0.160 ± 0.005	0.150 ± 0.002	—	—
$a_0(\text{H}(3))$	0.160 ± 0.005	0.150 ± 0.002	—	—
$a_0(\text{H}(4))$	—	0.038 ± 0.002	—	—
$a_0(\text{P})$	0.490 ± 0.005 ^c	0.465 ± 0.002	0.242 ± 0.005	0.210 ± 0.002
$a_0(^{13}\text{C})$	—	b	—	0.400 ± 0.002
$a_0(^{35,37}\text{Cl})$	—	—	—	0.17 ± 0.02
				0.008 ± 0.002

^a Die Zuordnung der a_0 -Werte erfolgte in Anlehnung an [32]. ^b Für das Radikal XI sind Werte von $a_0(^{13}\text{C})$ wegen des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig ableitbar. ^c In CH_2Cl_2 : 0.500 ± 0.05 . ^d In CH_2Cl_2 (R = Ph). ^e R = n-Bu. ^f Keine Angabe.

SCHEMA 2



Die ESR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit *p*-Benzochinon ergab keinen Hinweis auf Nickel(I)-Intermediate, auch ein Einfluss des Radikalfängers Nitrosodurol wurde nicht beobachtet. Wir diskutieren für das lösliche Zwischenprodukt die Struktur XII. Nicht unattraktiv



erscheint zunächst auch ein Strukturvorschlag, der davon ausgeht, dass die Kombination von Nickel(II) mit zwei Radikalen XI, die im Ring über jeweils fünf π -Elektronen verfügen, eine Species ergeben kann, die die Edelgasregel befolgt. Wegen der zu erwartenden, aber experimentell nicht bestätigten Spinkopplung, verliert dieser Strukturvorschlag jedoch an Überzeugungskraft.

Starke Wasserstoffbrücken, die zwischen Molekülen des Typs XII ausgebildet

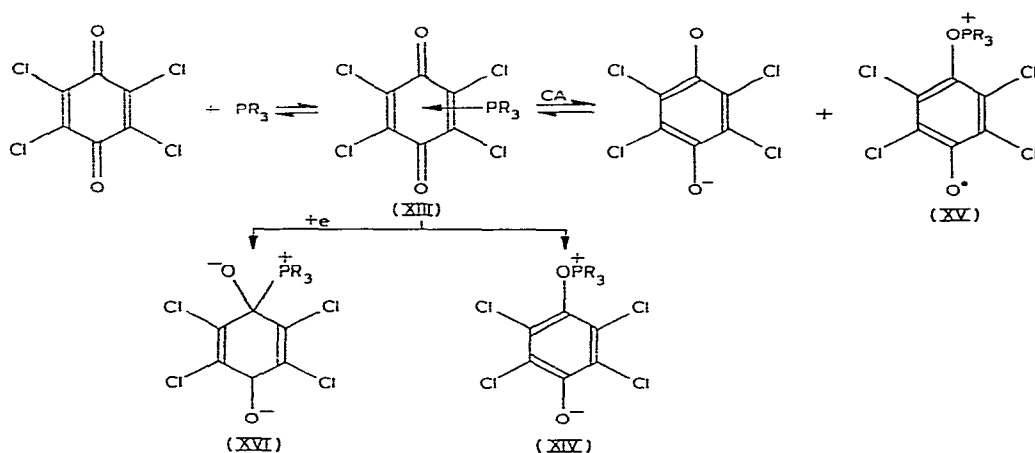
* Es ist jeweils nur eine der mögliche mesomeren Grenzformeln angegeben.

werden, können zur Erklärung der geringen Löslichkeit des Endproduktes der Reaktion von *p*-Benzochinon und $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in allen organischen Solvenzen herangezogen werden. Die Übereinstimmung der für das gelöste Zwischenprodukt und den Feststoff gemessenen g_0 -Werte verdeutlicht die Übereinstimmung der Koordinationssphären beider Substanzen.

Auch Chloranil reagiert mit tertiären Phosphinen [31]. Über einen CT-Komplex XIII als Zwischenprodukt entsteht ein O-phosphiniertes Zwitterion XIV. In einer Nebenreaktion oxydiert überschüssiges Chloranil den CT-Komplex zu einem Radikalkation XV, dessen ESR-Parameter von Lucken et al. [11] bestimmt wurden.

Bei Kenntnis dieser Sachlage und der mit *p*-Benzochinon gemachten Erfahrungen überrascht es nicht, dass $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ auch mit Chloranil unter Substitution des Ethens und Verknüpfung der organischen Komponenten in einem Radikalanion reagiert. Aus Benzol fällt eine braune, amorphe Substanz XVII aus, mit einem Verhältnis der konstitutiven Bestandteile Nickel, CA und PCy_3 von 1/2/2, einem magnetischen Moment von 3.24 BM (20°C) und einem ESR-Signal von $g_0 = 2.0064$. Sie ist hinreichend luftstabil, so dass ESCA-Unter-

SCHEMA 3



suchungen möglich waren. Danach liegt Nickel(II) vor ($\text{Ni } 2p_{3/2}$ 856.1 eV), die C—Cl-Bindungen haben sich gegenüber Chloranil nicht verändert ($\text{Cl } 2p$ 201.0 eV) und der Phosphor nimmt eine Phosphoniumfunktion wahr ($\text{P } 2p$: XIV ($\text{R} = \text{Ph}$) 133.1 eV, XVII 133.2 eV).

Wiederum gelang es, in verdünnten Lösungen von $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und Chloranil ein Reaktionsprodukt ESR-spektroskopisch zu charakterisieren. Neben der ^{31}P -Hyperfeinstruktur wurden noch sehr schwache Wechselwirkungen mit $^{35,37}\text{Cl}$ -Kernen und bei hoher Verstärkung zwei verschiedene ^{13}C -Kopplungen beobachtet (Fig. 2, Tab. 2). Eine Zuordnung der letzteren konnte jedoch nicht getroffen werden, da sich wegen der Linienüberlappungen das Intensitätsverhältnis nicht genau bestimmen liess.

Das in XVII enthaltene Radikalanion ist formal auf reduktivem Wege aus einem 1,1-Addukt von Tricyclohexylphosphin und Chloranil entstanden. XIV als Derivat des Tetrachlorhydrochinons kommt dafür wohl nicht in Frage, eher

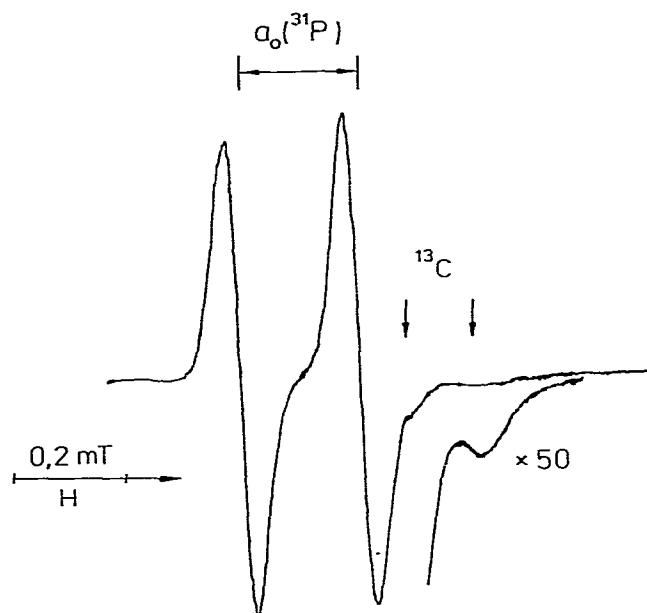
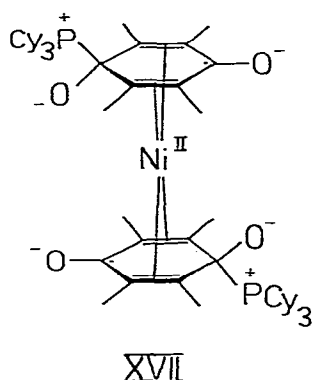


Fig. 2. X-Band-ESR-Spektrum des Komplexes XVII, aufgenommen in Benzol bei T 295 K.

schon der CT-Komplex XIII. Wir diskutieren daher für das gelöste Zwischenprodukt der Reaktion von $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Chloranil die Struktur XVII. Auch in diesem Fall spricht der nur geringfügige Unterschied zwischen den g_o -Werten für eine Analogie der Koordinationssphäre von gelöstem Zwischen- und festem Endprodukt.

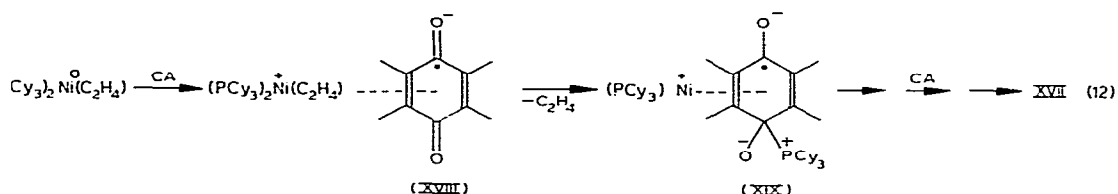


Die Schemata 2 und 3 bringen die konstitutiven Zusammenhänge zwischen den einzelnen in den Systemen Tricyclohexylphosphin/*p*-Benzochinon bzw. Chloranil verifizierbarer Species zum Ausdruck. Sie sind jedoch nicht so zu interpretieren, dass die in den Reaktionsprodukten XII und XVII nachweisbaren Radikalanionen XI und XVI auf dem Wege über das Phosphabetain IX oder den CT-Komplex XIII entstehen müssen. So gelang es z.B. nicht, den Komplex XII aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und IX herzustellen. Die Halbstufenpotentiale

TABELLE 3
ANALYSENDATEN

Verbindung	Summenformel	Molmasse	gef.	H	N	Ni	P	Cl
			C	(ber.)	(%)			
(dipy)Ni(Deh)	$C_{20}H_{20}N_2NiO_2$	379.1	65.31 (63.36)	5.62 (5.32)	7.28 (7.39)	15.50 (15.49)	—	—
(dipy)Ni(Ach)	$C_{24}H_{16}N_2NiO_2$	423.1	69.47 (68.13)	4.02 (3.81)	6.32 (6.62)	13.75 (13.87)	—	—
(dipy)Ni(CA ²⁻) (THF)	$C_{20}H_{16}Cl_4N_2NiO_3$	532.9	—	—	4.92 (5.26)	10.87 (11.02)	—	25.55 (26.61)
(dipy)NiCl(CAH ⁺) (THF)	$C_{20}H_{17}Cl_5N_2NiO_3$	569.3	—	—	5.53 (4.92)	10.17 (10.31)	—	30.75 (31.14)
(PCy ₃)Ni(Deh)	$C_{28}H_{45}NiPO_2$	503.3	67.32 (66.81)	8.74 (9.01)	—	11.56 (11.66)	6.05 (6.15)	—
(PCy ₃) ₂ Ni(Ach)(Et ₂ O)	$C_{54}H_{84}NiO_3P_2$	901.8	73.57 (71.92)	9.28 (9.39)	—	6.50 (6.51)	6.90 (6.88)	—
Ni(Cy ₃ P ... Ch) ₂ (XII)	$C_{48}H_{74}NiO_4P_2$	835.7	70.68 (68.98)	8.49 (8.92)	—	7.04 (7.04)	7.30 (7.42)	—
Ni(Cy ₃ P ... CA) ₂ (XVII)	$C_{48}H_{66}Cl_8NiO_4P_2$	1111.3	53.23 (51.88)	5.64 (5.98)	—	5.21 (5.28)	5.35 (5.58)	25.46 (25.53)

on $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und Chloranil (Tab. 1) zwingen im Gegenteil zu der Annahme, dass zunächst durch einen Einelektronenübergang das Radikalanion $^{\bullet}\text{A}^-$ entsteht. CA^- sollte dann im Ionenpaar XVIII mit komplex gebundenem



tricyclohexylphosphin zum Radikalanion XVI abreagieren, das am Zentralatom koordiniert bleibt. Das Intermediat XIX muss schliesslich auf einem Weg, dessen Triebkraft und Elementarschritte unbekannt bleiben, mit weiterem Chloranil den Komplex XVII ergeben.

Der spezielle Einfluss des Zentralatoms Nickel auf den Kopplungsvorgang zwischen einem tertiären Phosphin und einem Chinon kommt besonders in der Reaktion zum Ausdruck, die zur Bildung von XII führt. Auf Grund der Halbzufenpotentiale (Tab. 1) ist ein einfacher Elektronenübergang von $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ zum freien *p*-Benzochinon nicht zu erwarten. Möglich ist aber, wie Gl. 8 zeigt, die Substitution des Ethens durch das Chinon. In dem zu erwartenden Komplex $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(p\text{-Ch})$ sind offensichtlich die elektronischen Verhältnisse so gelagert, dass ein Elektronenübergang vom Zentralatom zum Chinon erfolgen kann (vgl. [35]). Damit ist der Anschluss an die Reaktionsfolge (Gl. 12) hergestellt.

Ähnlich *p*-Benzochinon und Chloranil reagiert Maleinsäureanhydrid mit $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ unter Bildung eines Nickel(II)-Komplexes mit Radikalanionen als Liganden [36]. Maleinsäureanhydrid gleicht insofern den beiden Chinonen, als es einer nukleophilen Substitution durch tertiäre Phosphine zugänglich ist [37]. Wir untersuchen z. Z. das Verhalten weiterer Substrate mit diesem Reaktionsmuster gegenüber Komplexen des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$.

Der Übergang eines Elektrons von Zentralatom zum Chinon bzw. zum Maleinsäureanhydrid ($E_{1/2} -0.798 \text{ V}$ [5]) ist offenbar eine notwendige Voraussetzung für die 1,1-Kopplung dieser Reagenzien mit einem tertiären Phosphin innerhalb der Koordinationssphäre. Er unterbleibt im Falle der schwächer reduzierenden Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Pd}$ und Pt) [38], und die Umsetzung bleibt daher, wie schon erwähnt, auf der Stufe des einfachen Substitutionsproduktes stehen [6,25,39].

Experimentelles

Alle Präparationen wurden in Argonatmosphäre durchgeführt.

(dipy)Ni(Dch). Aus 2.2 g (6.8 mmol) *(dipy)Ni(COD)* und 1.15 g (7.0 mmol) Durochinon in 100 ml THF bei -78°C und anschliessendem Erwärmen auf Raumtemperatur. 2.5 g (96%) dunkelblaue, luftempfindliche, diamagnetische Kristalle. Das Durochinon kann durch Reaktion mit Jod in THF oder mit Chlorwasserstoff in Ether eliminiert werden.

(dipy)Ni(Ach). Aus 2.7 g (8.4 mmol) *(dipy)Ni(COD)* und 1.8 g (8.6 mmol) isopropyltem Anthrachinon in 100 ml THF bei -78°C . Über eine zwischen-

zeitlich gebildete blaugrüne Lösung werden feine, dunkelbraune, schwach paramagnetische ($\chi_g = 0.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 19°C) Kristalle erhalten. 3.4 g (96%). Mit Jod in THF kann Anthrachinon eliminiert werden.

(*dipy*)Ni(CA^{2-})(THF). Aus 2.2 g (6.8 mmol) (*dipy*)Ni(COD) und 1.7 g (6.8 mmol) Chloranil in 100 ml bei -78°C . Der spontan ausfallende, braune, amorphe Niederschlag wird über eine gekühlte Doppelmantelfritte abgesaugt, mit Ether gewaschen und in der Kälte getrocknet. 3.5 g (97%). $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1435 cm^{-1} (vgl. [29]). Bei der Acidolyse mit $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ entsteht Tetrachlorhydrochinon (85%, Fp. $234-236^\circ \text{C}$).

(*dipy*)NiCl(CAH^-)(THF). Aus (*dipy*)Ni(COD) und Chloranil im Molverhältnis 1/2 in THF bei -78°C und Abtrennen des amorphen, grünen Reaktionsproduktes. Die Substanz ist nicht analysenrein.

(PCy_3)Ni(Dch). Aus 2.2 g (3.4 mmol) (Cy_3P) $_2$ Ni(C_2H_4) und 0.6 g (3.7 mmol) Durochinon in Ether bei Raumtemperatur. 1.5 g (90%) dunkelgrüne, diamagnetische, luftempfindliche Kristalle. Aus der Mutterlauge konnten 62% des eliminierten Tricyclohexylphosphins als CS_2 -Addukt isoliert werden. Bei der Zersetzung von (PCy_3)Ni(Dch) mit $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ entsteht Durohydrochinon.

(PCy_3) $_2$ Ni(Ach)(Et_2O). Aus 1.8 g (2.8 mmol) (PCy_3) $_2$ Ni(C_2H_4) in 20 ml Benzol und einer Suspension von 0.55 g (2.6 mmol) Anthrachinon in 100 ml Ether. Zwischenzeitlich entsteht eine grüne Lösung, aus der sich dunkelgrüne, diamagnetische Kristalle abscheiden. 2.0 g (84%). In Benzol wird wegen der Abspaltung des Kristallethers kryoskopisch die halbe Molmasse (516 ± 20) gefunden. TG und DTA ergaben Stufen bzw. Piks bei 108°C (endotherm, Abspaltung von Et_2O), 176°C (endotherm, qualitativer Nachweis des unter Vakuumbedingungen absublimierenden Tricyclohexylphosphins), 196°C (endotherm), 240°C (exotherm, Zersetzung).

Ni($\text{Cy}_3\text{P} \cdots \text{Ch}$) $_2$ (XII). Aus 2.5 g (3.9 mmol) (PCy_3) $_2$ Ni(C_2H_4) in 30 ml Benzol und 0.9 g (7.9 mmol) *p*-Benzochinon in 70 ml Ether bei Raumtemperatur. 3.1 g (97%); grauschwarze, amorphe Substanz. Keine Bande im IR-Spektrum zwischen 2000 und 1500 cm^{-1} , unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Ni($\text{Cy}_3\text{P} \cdots \text{CA}$) $_2$ (XVII). Aus 1.7 g (2.6 mmol) (PCy_3) $_2$ Ni(C_2H_4) und 1.3 g (5.3 mmol) Chloranil in 100 ml Benzol bei Raumtemperatur. Aus einer roten Mutterlauge fällt eine braune, amorphe Substanz aus. 2.7 g (Ausbeute fast quantitativ). Keine Bande im IR-Spektrum zwischen 2000 und 1500 cm^{-1} , unlöslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer vom Typ "E-112" (Varian, USA) im X-Band bei 295 K unter hochauflösenden Bedingungen. Zum Erfassen der Startphase der Reaktion wurden Benzollösungen der Reaktanten nach dem Überschichtungsprinzip in Proberöhrchen eingefroren und in dieser Form in den Resonator gebracht. Spektren wurden mit Beginn des Auftauens der Lösung aufgenommen.

Dank

Wir danken Dr. V. Nefedov (Moskau) für die ESCA-Untersuchungen, Frau A. Kühnlenz und Frau L. Plake danken wir für die organischen Elementaranalysen.

Literatur

- 1 E. Uhlig und R. Münzberg, *Z. Chem.*, 13 (1973) 142.
- 2 E. Uhlig und D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 3.
- 3 E. Uhlig, *Comments Inorg. Chem.*, 1 (1981) 169.
- 4 E. Uhlig und W. Poppitz, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 5 E. Dinjus, J. Gorski, H. Matschiner, E. Uhlig und D. Walther, *Z. anorg. allg. Chem.*, 436 (1977) 39.
- 6 R. Vigg, *Acta Crystallogr.*, B. 33 (1977) 3708.
- 7 M.J. Chetcuti, J.A. Herbert, J.A.K. Howard, M. Pfeffer, J.L. Spencer, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 284.
- 8 G.G. Aleksandrov und J.T. Strutshkov, *J. Strukt. Chim.*, 14 (1973) 1067.
- 9 M.J. Chetcuti, J.A.K. Howard, M. Pfeffer, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 276.
- 10 A.J. Kriukov, E.P. Platova und W.A. Krasnova, *J. obshtsh. Chim.*, 48 (1978) 2583.
- 11 E.A.C. Lucken, F. Ramirez, V.P. Catto, D. Rhum und S. Dershowitz, *Tetrahedron*, 22 (1966) 637.
- 12 M.E. Peover, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4540.
- 13 C. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2780.
- 14 A. Rusina und D. Walther, *Privatmitteilung*.
- 15 W. Nefedov, *Privatmitteilung*.
- 16 M.J.S. Gynare, M.F. Lappert, S.J. Miles und P.P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1978) 192.
- 17 I.H. Elson, D.G. Morrell und J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) C7.
- 18 S. Cenini, R. Ugo und G. La Monica, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 416.
- 19 A.A. Vleck, *Wissenschaftliche Beiträge Friedrich-Schiller-Universität Jena 1981, Internationales Döbereiner-Kolloquium*, S. 136.
- 20 G.N. Schrauzer und H. Thyret, *Z. Naturforsch.*, B, 17 (1962) 73.
- 21 G. Schrauzer und H. Thyret, *Theoret. Chim. Acta*, 1 (1963) 172.
- 22 G. Wilke, K. Fischer und K. Jonas, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 620; *Int. Ed.*, 12 (1973) 565.
- 23 H. Hörmann und I.A. Siddiqui, *Liebigs Ann. Chem.*, 714 (1968) 174.
- 24 C.A. Tolman und W.C. Seidel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2774.
- 25 H. Minematsu, S. Takahashi und N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 389.
- 26 M. Hiramatsu, T. Fujinami und S. Sakai, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) 409.
- 27 M. Brookhart und G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1974) 205.
- 28 P. Foley, G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1402.
- 29 S.C. Kessel und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1883.
- 30 E. Dinjus, D. Walther, R. Kirmse und J. Stach, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 215.
- 31 F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5614.
- 32 E.A.C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5123.
- 33 H. Fischer, *Mol. Phys.*, 9 (1965) 149.
- 34 R. Livingstone und H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1245.
- 35 G.N. Schrauzer und H. Thyret, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1755.
- 36 E. Dinjus, O. Reitmann, E. Uhlig, R. Kirmse und J. Stach, *Z. Chem.*, 20 (1980) 68.
- 37 R. Hudson und P. Chopard, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2178.
- 38 G. Rechberger, G. Gittner und V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, 108 (1977) 57.
- 39 H. Minematsu, Y. Nonaka, S. Takahashi und N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 395.