

Preliminary communication

BINUKLEARE ORGANONICKEL(II)-VERBINDUNGEN

B. HIPLER, E. UHLIG* und J. VOGEL

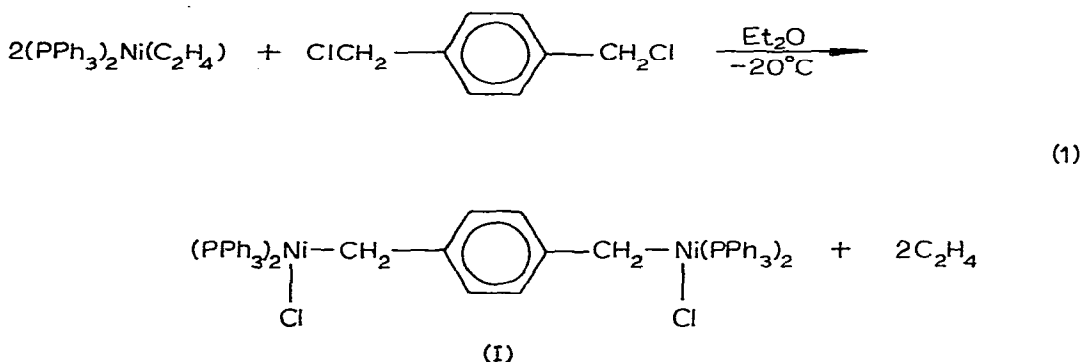
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Str. 2, 69 Jena (D.D.R.)

(Eingegangen den 14. Juli 1981)

Summary

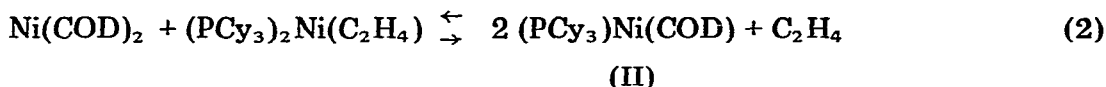
The oxidative addition of α,α' -dichloro-*p*-xylene to $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Ni}(\text{COD})_2$ affords the nickel(II) complex $[(\text{PCy}_3)\text{NiCl}]_2(p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)$. By the reaction of α,α' -dibromo-*o*-xylene or α,α' -dibromo-2,3-dimethylnaphthalene and $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ or $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ binuclear complexes but no metallacycles are obtained. With nickel(II) or nickel(I) halide complexes organodilithium compounds react either by partial substitution of the halide (formation of $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}]_2(p\text{-C}_6\text{H}_4)$ from $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ and *p*-dilithiobenzene) or by reduction. Some of the new violet complexes are paramagnetic.

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über die Bildung binuklearer Nickel(II)-Verbindungen durch oxydative Addition von *p*-Xylylendichlorid an $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (Gl. 1). Eingedenk der Beobachtung, dass oxyda-

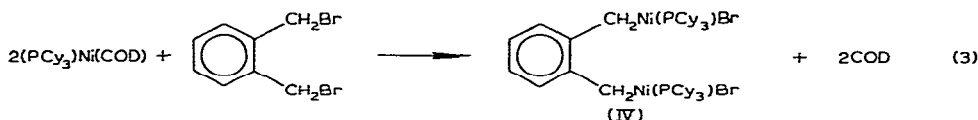


tive Additionen an Nickel(0)-Verbindungen in ihrem Ablauf stark vom Ligandensatz beeinflusst werden [2,3], setzten wir als weiteres Substrat Bis(tricyclohexylphosphin)ethen-nickel ein.

Während die Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Benzylchlorid $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ ergibt [4], entsteht aus Nickel(0)-Olefin-Komplexen in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin (PCy_3) der Komplex $(\text{PCy}_3)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ mit einem Verhältnis Nickel(II) zu Phosphin gleich 1/1 [5]. Ein Überschuss von PCy_3 in der Reaktionsmischung muss vermieden werden, da sonst in einer Folgereaktion unter Beteiligung von Benzylchlorid $(\text{PCy}_3)_2\text{NiCl}_2$ gebildet wird (vgl. [4]). Wir benutzten daher für die folgenden Umsetzungen ein äquimolares Gemisch von $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Als Lösungsmittel hat sich ein Benzol/Ether-Gemisch bewährt, das eine ausreichende Löslichkeit der beiden Nickel(0)-Komplexe gewährleistet. In der Lösung stellt sich wahrscheinlich das Gleichgewicht 2 ein (vgl. [6]), und $(\text{PCy}_3)\text{Ni}(\text{COD})$ (II) ist als die reagierende Species anzusehen.

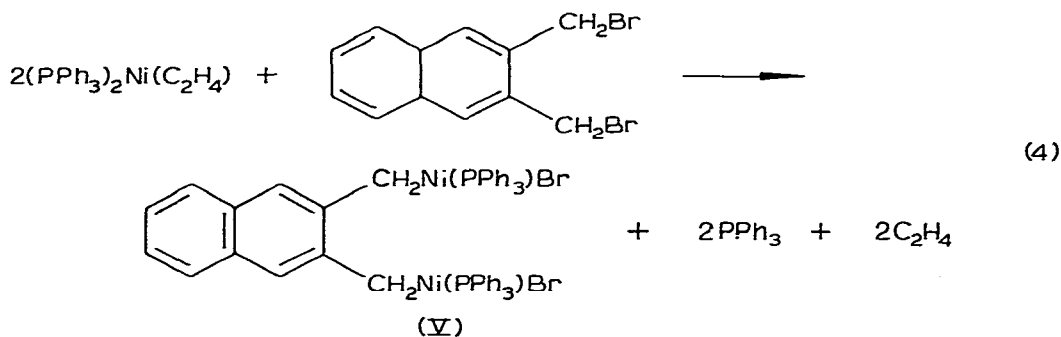


Die Umsetzung mit *p*-Xylylendichlorid ergibt in Analogie zu Gl. 1 einen binuklearen Nickel(II)-Komplex $[(\text{PCy}_3)\text{NiCl}]_2(p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)$ (III). Das Metall/Phosphin-Verhältnis beträgt allerdings wie bei $(\text{PCy}_3)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ 1/1. Bemerkenswerterweise entsteht ein binuklearer Komplex auch bei der oxydativen Addition von *o*-Xylylendibromid an II (Gl. 3).

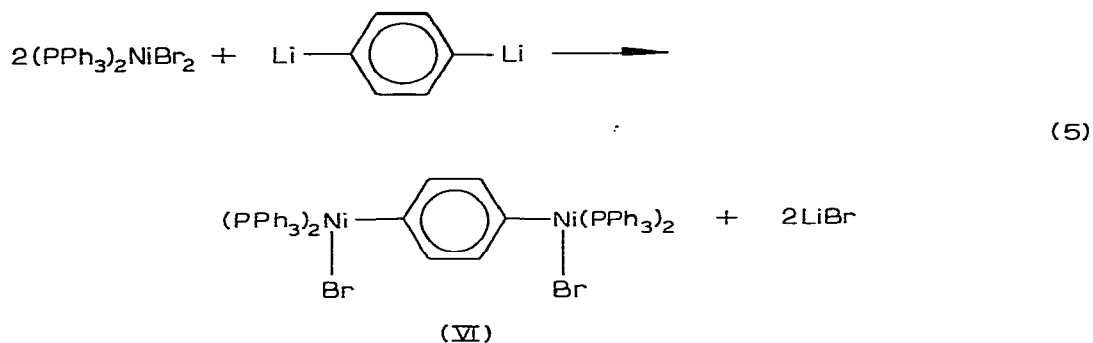


Damit ist der Nachweis für die schon von anderer Seite [7,8] geäußerte Vermutung erbracht, dass der *o*-Xylylenrest nicht nur als Chelat-, sondern auch als Brückenligand fungieren kann.

Unsere Versuche, ausgehend von $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und *o*-Xylylendibromid einen zu IV analogen Komplex zu gewinnen, blieben bisher ohne Erfolg. Als Produkte konnten nur $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ und 1,2,5,6-Dibenzocyclooctadien identifiziert werden [1]. Reaktion 4 zeigt aber, dass auch in Anwesenheit von Triphenylphosphin die Darstellung binuklearer Komplexe mit einer Bindung des Nickel(II) an *o*-ständige Methylengruppen aromatischer Carbo-cyclen möglich ist.



Lappert et al. [8] stellten *o*-Xylylenkomplexe aus den Übergangsmetallhalogeniden und der Digrignard-Verbindung her. Bei unseren Umsetzungen von $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ mit 2,3-Dilithiomethylnaphthalen, dargestellt in Anlehnung an Angaben von Klein et al. [9], in Benzol/Hexan wurde als einziges metallhaltiges Produkt $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ isoliert. Auch die Reaktion von $(\text{PPh}_3)_3\text{NiBr}$ mit 1,4-Dilithiobenzol ergab nur $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$. In beiden Fällen werden also Nickel(II) bzw. Nickel(I) von der lithiumorganischen Verbindung reduziert. Die prinzipielle Möglichkeit der Darstellung von binuklearen Nickel(II)-organoverbindungen mit Hilfe von Dilithiumreagenzien wird aber durch Reaktion 5 belegt.



Die neu dargestellten binuklearen Nickel(II)-organoverbindungen sind violett gefärbt. Wie bei $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ (550 nm), $(\text{PCy}_3)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ (554 nm) und $(\text{dipyl})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ (550 nm) [10] beobachtet man im sichtbaren Spektralbereich ein intensives Absorptionsmaximum (III 540 nm, IV 556 nm). Für die Benzyl-, *p*-Xylylen- und *o*-Xylylenkomplexe kann eine π -Wechselwirkung zwischen Nickel(II) und dem organischen Liganden diskutiert [5] und ein Charge-transfer innerhalb einer solchen Gruppierung als Ursache für die Absorption im sichtbaren Bereich angesehen werden. Dann wirft allerdings der Komplex VI ein interessantes Strukturproblem auf.

Bemerkenswert und ihren Ursachen noch ungeklärt sind die magnetischen Momente der Verbindungen III (2.17 BM), IV (2.62 BM) und VI (2.46 BM, jeweils für ein Nickelatom berechnet und bei 20°C gemessen). Im ESR-Spektrum von III tritt bis 80 K kein Signal auf, das auf ein Radikalanion oder Nickel(I) zurückgeführt werden könnte. Das magnetische Verhalten der Verbindungen III, IV und V wird also von Elektronenstruktur und Umgebung des Zentralatoms bestimmt und kann daher als Hinweis auf eine koordinationspolymere Struktur angesehen werden. Paramagnetisch sind auch $(\text{dipyl})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ [10] und verwandte Komplexe mit substituierten Benzylgruppen [11].

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Argon in ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung von III. 0.85 g (3.1 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 2.0 g (3.1 mmol) $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ wurden in 40 ml Benzol suspendiert, anschliessend mit einer Lösung von 0.54 g (3.1 mmol) *p*-Xylylendichlorid in 20 ml Ether versetzt und kräftig gerührt. Nach drei Stunden konnten 1.6 g (61%) rotvioletter Kristalle

abfiltriert werden. Ber.: C, 61.93; H, 8.74; Cl, 8.31; Ni, 13.77; P, 7.26.

$C_{44}H_{74}Cl_2Ni_2P_2$ (853.3). Gef.: C, 59.08; H, 8.55; Cl, 8.34; Ni, 13.90; P, 7.05%.

Die Darstellung von IV erfolgte analog der von III. Ber.: C, 56.09; H, 7.92; Br, 16.96; Ni, 12.46; P, 6.57. $C_{44}H_{74}Br_2Ni_2P_2$ (942.2). Gef.: C, 56.43; H, 7.59; Br, 18.02; Ni, 12.61; P, 6.10%.

Darstellung von V. 0.48 g (1.53 mmol) 2,3-Bis(bromomethyl)naphthalen werden in 100 ml Ether gelöst und bei -40°C unter Rühren mit 1.88 g (3.06 mmol) $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$ versetzt. Nach einstündigem Rühren bei -10°C bis 0°C können in der Kälte 1.6 g (86%) der rotvioletten, mikrokristallinen Verbindung V abgesaugt werden. Ber.: Br, 16.75; Ni, 12.28; P, 6.49; $C_{48}H_{40}Br_2Ni_2P_2$ (956.0). Gef.: Br, 16.19; Ni, 12.07; P, 6.50%.

Darstellung von VI. Zu einer Lösung von 1.2 g (5.04 mmol) $p\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{Li}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [12] in 50 ml THF wird bei -40°C eine Lösung von 7.5 g (10.08 mmol) $(PPh_3)_2NiBr_2$ in 50 ml THF schnell zugetropft. Die braune Mischung erwärmt man unter Rühren auf Raumtemperatur. Nach einer Stunde engt man im Vakuum auf 50 ml ein und gibt 80 ml Ether zu. Man erhält 5.5 g (77%) der feinkristallinen, rotvioletten Verbindung VI. Ber.: Br, 11.40; Ni, 8.37; P, 8.85. $C_{78}H_{64}Br_2Ni_2P_4$ (1402.5). Gef.: Br, 11.65; Ni, 8.33; P, 8.55%.

Literatur

- 1 R. Hipler und E. Uhlig, J. Organometal. Chem., 199 (1980) C27.
- 2 T.T. Tsou und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6319.
- 3 E. Uhlig und W. Poppitz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 4 E. Bartsch, E. Dinjus, R. Fischer und E. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem., 433 (1977) 5.
- 5 B. Bogdanovic und D. Walther, zit. in P. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Band 1, S. 164 und 392, Academic Press, New York und London, 1974.
- 6 A. Musco, I. Georgii und B. Mann, Inorg. Chim. Acta, 45 (1980) 149.
- 7 R. Victor und R. BenShoshan, J. Organometal. Chem., 80 (1974) C1.
- 8 M. Lappert, T. Martin, J. Atwood und W. Hunter, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 476.
- 9 J. Klein, A. Medlik und A. Meyer, Tetrahedron, 32 (1976) 51.
- 10 A. Bartsch, Dissertation Jena 1975, S. 62.
- 11 K. Jacob, K.-H. Thiele, C. Geyer und G. Welde, Z. Anorg. Allg. Chem., 462 (1980) 177.
- 12 H. Gilman und D.S. Melstrom, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 2957.