

Permethylmetallocene, III¹⁾**Decamethylnickelocen: der Neutralkomplex, das Monokation, das Dikation und ihre Additionsreaktionen**²⁾

Ulrich Kölle*, Fouad Khouzami und Heiko Lueken

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. Juli 1981

Decamethylnickelocen (**1**) existiert, im Unterschied zum unsubstituierten Nickelocen (**2**) und ähnlich wie das permethylierte Manganocen³⁾, in drei verschiedenen stabilen Ladungsstufen, nämlich als 20-Elektronen-Neutralkomplex, als 19-Elektronen-Monokation und als 18-Elektronen-Dikation. – Mit einer großen Anzahl von Elektrophilen RX reagiert **1** zu den neuartigen, permethylierten (Cyclopentadienyl)(*exo*-R-cyclopentadien)nickel-Kationen [**3**]^{+ 2)}, die in den meisten Fällen als Hexafluorophosphate aus Wasser gefällt werden können (z. B. R = H, CCl₃, C₆H₅CO, C₆H₅CH₂). Derselbe Kationentyp wird aus [**1**]²⁺ mit Nucleophilen (H⁻, CN⁻) und aus [**1**]⁺ durch Addition neutraler Radikale ((CH₃)₂(CN)C•, C₆H₅•) gebildet. Aus den ¹H-NMR-Spektren der diamagnetischen Salze [**3**]X muß auf eine *exo*-Konfiguration des Restes R in allen Kationen [**3**]⁺ geschlossen werden. Die Kationen [**3**]⁺ sind schwach elektrophil und addieren Nucleophile wie das Hydrid- und das Cyanid-Ion zu neutralen (Cyclopentadienyl)(cyclopentenyl)nickel-Komplexen **4**. Aus [**3k**]⁺ (R = CN) läßt sich mit Basen (tBuOK) aus der Methylgruppe an C-1 des Cyclopentadienrings ein Proton abstrahieren, wodurch neutrales (η^{1-3-4} -Cyan-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylenecyclopentenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4e**) entsteht. Die stereochemischen und mechanistischen Aspekte der obigen Reaktionen werden diskutiert.

Permethylmetallocenes, III¹⁾**Decamethylnickelocene: the Neutral Sandwich Complex, the Monocation, the Dication, and their Addition Reactions**²⁾

Decamethylnickelocene (**1**) unlike its unsubstituted analog nickelocene (**2**) and similar to the permethylated manganocene³⁾ exists in three stable differently charged forms, i. e. as the neutral sandwich complex with 20 valence electrons, as the 19-electron monocation, and as the 18-electron dication. – **1** reacts with a wide variety of electrophiles RX to yield novel permethylated (cyclopentadienyl)(*exo*-R-cyclopentadiene)nickel cations, [**3**]^{+ 2)}, which in most cases are isolable as the hexafluorophosphate salts from water (e. g. R = H, CCl₃, C₆H₅CO, C₆H₅CH₂). The same type of cation is obtained from addition of nucleophiles (H⁻, CN⁻) to [**1**]²⁺ or of neutral radicals ((CH₃)₂(CN)C•, C₆H₅•) to [**1**]⁺. Addition of R from the *exo* side follows in all cases from the ¹H NMR spectra of the diamagnetic salts [**3**]X. The latter are weakly electrophilic but in some cases react with strong nucleophiles like hydride or cyanide to give the neutral (cyclopentadienyl)(cyclopentenyl)nickel complexes **4**. From [**3k**]⁺ (R = CN) base (tBuOK) abstracts a proton from a methyl group at C-1 of the cyclopentadiene ligand to form neutral (η^{1-3-4} -cyano-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylenecyclopentenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4e**). The stereochemical and mechanistic aspects of the above reactions are discussed.

Die von den unmethylierten Grundkörpern oft beträchtlich abweichenden Eigenschaften permethylierter Metallocene wurden von *Bercaw* für Permethyltitanocen⁴⁾, von *Smart* und *Robbins* für Permethylmanganocen³⁾ und von uns kürzlich auch für das permethylierte Cobaltocen^{1,2)} und Nickelocen²⁾ aufgezeigt. Die Reaktivitätsunterschiede zwischen permethyliertem und unmethyliertem Cobaltocen sind hierbei mehr gradueller Natur: Decamethylcobaltocen reagiert in den für Cobaltocen charakteristischen oxidierenden Additionsreaktionen schneller als der unmethylierte Grundkörper. Demgegenüber zeigt Decamethylnickelocen (**1**) ein auch qualitativ von Nickelocen (**2**) abweichendes Reaktionsverhalten. Typischerweise reagiert **2** mit Elektrophilen in Gegenwart eines Zwei- bzw. Vierelektronenliganden unter Verdrängung eines Cyclopentadienylringes. *Werner* und *Dernberger*⁵⁾ konnten zeigen, daß eine Reaktion dieses Typs auch mit **1** durchgeführt werden kann. Vermöge seiner Methylgruppen wird **1** ein gegenüber **2** stärkeres Reduktionsmittel²⁾ und damit ein potenterer Partner gegenüber Elektrophilen. In der Mehrzahl der Fälle findet eine Addition des Elektrophils an das Metallozen zu stabilen Kationen vom Typ $[3]^+$ statt²⁾, von denen im Falle von **2** ein Vertreter ($R = H$) zwar als Zwischenprodukt bei der Bildung des Tripeldecker-Kations $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht in Substanz isoliert werden konnte⁶⁾. Ohne die Methylgruppen scheinen die Kationen $[3]^+$ bei Raumtemperatur nicht stabil zu sein.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen **1** und **2** ist die Existenz eines stabilen Dikations $[1]^{2+}$. Das Nickelicenium-Dikation $[2]^{2+}$ ist lediglich elektrochemisch bei tiefer Temperatur in Acetonitril nachgewiesen worden⁷⁾ und wurde vor kurzem durch elektrochemische Oxidation in einer sauren Aluminiumchlorid/Pyridiniumsalz-Schmelze erzeugt, wo es sich bei Raumtemperatur etwa eine Stunde lang hält⁸⁾. Gegenüber Nucleophilen scheint es extrem empfindlich zu sein.

Damit eröffnet sich auch im Nickelocensystem eine an metallorganischen Komplexen häufig durchführbare Reaktion: die Addition von Nucleophilen an den π -Liganden eines edelgaskonfigurierten Komplexkations⁹⁾.

Wir beschreiben im folgenden Darstellung und Eigenschaften der drei Ladungsstufen von **1** sowie Reaktionen, die für die jeweilige Ladungsstufe als typisch angesehen werden können.

Ergebnisse

A. Decamethylnickelocen, Monokation und Dikation

Der Neutralkomplex **1** entsteht in glatter Reaktion aus $NiBr_2 \cdot 1,2$ -Dimethoxyethan und $C_5Me_5Li^{2,5)}$. Er ist mäßig luftempfindlich und, im Gegensatz zu Decamethylcobaltocen, in Pentan gut löslich. Auch unter Luftausschluß tritt bei Raumtemperatur langsame Zersetzung ein; Proben, die einige Zeit gelegen haben, lassen sich nicht mehr rückstandsfrei sublimieren.

Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential zwischen -0.7 und $+0.3$ V (gesätt. Kalomelektrode, Dichlormethan²⁾) sollten **1** in das Monokation überführen. Als geeignet erwiesen sich $CuCl$ in Wasser oder Hexachlorethan in Toluol. Das Kation kann als olivbraunes Hexafluorophosphat aus Wasser gefällt und aus Methylenchlorid/Ether umgefällt werden. Es zersetzt sich bei Raumtemperatur in wenigen Tagen unter Grünfärbung.

Die magnetische Suszeptibilität von **1** (Faraday-Methode, s. Exp. Teil) zeigt zwischen 30 und 295 K Curie-Weiss-Verhalten ($\chi_{\text{mol}} = C/(T - \Theta)$). Aus der Curie-Weiss-Geraden ergibt sich ein magnetisches Moment von 2.76 ± 0.05 BM und ein Θ -Wert von -5 K. Es liegen somit im festen Zustand zwei ungepaarte Elektronen vor.

Eine frisch hergestellte Probe von $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ folgt dem Curie-Weiss-Gesetz zwischen 40 und 295 K. Das magnetische Moment wird zu 1.81 ± 0.05 BM entsprechend einem ungepaarten Elektron gefunden. Auffallend ist der negative Θ -Wert von -31 K und ein komplizierter Verlauf der Suszeptibilitätskurve unterhalb von 40 K. Genauere Aussagen über die Ursache dieser Effekte können erst nach einer Kristallstrukturbestimmung gemacht werden.

Das diamagnetische Dikation $[\mathbf{1}]^{2+}$, das aus **1** mit Oxidationsmitteln mit einem Potential größer $+0.4$ V entsteht, wurde zuerst mit Brom in Methylchlorid bei 0°C als schwerlösliches Tribromid erhalten und durch das Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 2.20$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert. Bequemer entsteht es als Tetrafluoroborat aus **1** mit Borfluorwasserstoffsäure/Propionsäureanhydrid oder mit wäßrigen Mineralsäuren an der Luft. Aus der sauren wäßrigen Lösung kann es als schwerlösliches Bis(hexafluorophosphat) oder Tetraphenylborat gefällt werden.

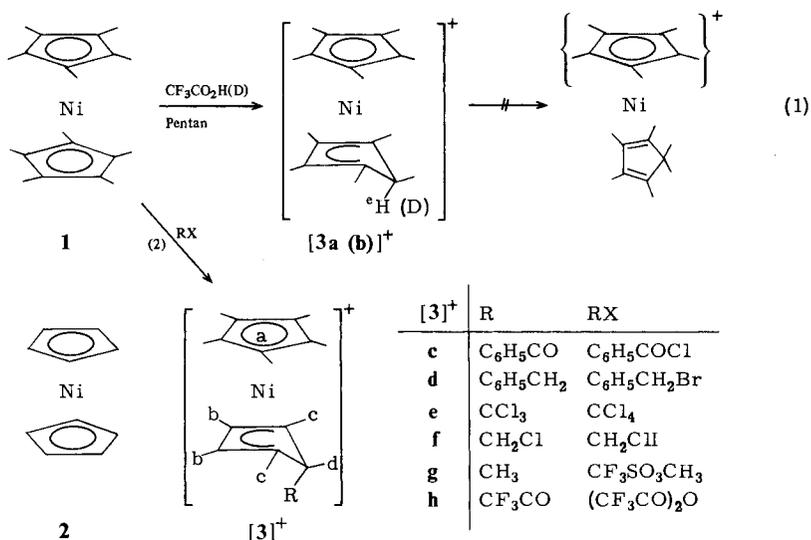
Entgegen einer naheliegenden Vermutung ist das Protonierungsprodukt von $\mathbf{1}^{2+}$, das Kation $[\mathbf{3a}]^+$ (s. u.), kein Zwischenprodukt bei der Oxidation. $[\mathbf{3a}]^+$ läßt sich, einmal gebildet, nicht mehr in $[\mathbf{1}]^{2+}$ überführen. Wir schließen hieraus, daß in Gegenwart von Luftsauerstoff die Oxidation von **1** zu $[\mathbf{1}]^+$ schneller als die Protonierung zu $[\mathbf{3a}]^+$ abläuft. Da das Monokation selbst nicht protoniert wird, kann die Weiteroxidation zum Dikation erfolgen.

In nichtnucleophilen Lösungsmitteln (Nitromethan, Methylchlorid, Trifluoressigsäure) sind die Salze $[\mathbf{1}]\text{X}_2$ relativ beständig, in neutraler wäßriger Lösung sowie in Methanol oder Aceton tritt rasch Zersetzung ein. Thermisch ist das Dikation die stabilste aller drei Ladungsstufen.

B. Addition von Elektrophilen RX an Decamethylnickelocen

Anders als bei **2** führt die Protonierung von **1** nicht zu Pentamethylcyclopentadien und einem (Pentamethylcyclopentadienyl)nickel-Fragment, sondern bleibt auf der Stufe des *exo*-H-Additionsproduktes $[\mathbf{3a}]^+$ stehen (Gl. (1)).

$[\mathbf{3a}]^+$ wird in praktisch quantitativer Ausbeute und rein erhalten, wenn überschüssige Trifluoressigsäure vorsichtig zu einer Lösung von **1** in Pentan bei 0°C gegeben, das Trifluoracetat in Wasser ausgeschüttelt und das Kation als Hexafluorophosphat gefällt wird. Für $[\mathbf{3b}]^+$ wird entsprechend Deuteriotrifluoressigsäure verwendet. In analoger Weise lassen sich eine größere Anzahl verschiedenartiger Elektrophile nach Gl. (2) an **1** addieren, wobei die Additionsprodukte $[\mathbf{3c}]^+ - [\mathbf{3h}]^+$ entstehen. $[\mathbf{3c}]^+ - [\mathbf{3f}]^+$ werden als Hexafluorophosphate aus Wasser gefällt. $[\mathbf{3g}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ist in Wasser schwerlöslich und wurde aus Methylchlorid/Ether umgefällt. Dieselbe Reinigung wurde für $[\mathbf{3h}]\text{CF}_3\text{CO}_2$ angewandt, das sich als nicht hydrolysestabil erwies. Das letztgenannte Salz ist als einziges zersetzlich, so daß keine zutreffende CH-Analyse gelang (vgl. Tab. 4). Als für die Struktur von $[\mathbf{3h}]^+$ beweisend wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. u.) angesehen.



Die Konstitution der Salze [3]X kann eindeutig aus ihren ¹H-NMR-Spektren abgeleitet werden (Tab. 1). Neben dem Singulett der fünf Methylgruppen zwischen $\delta = 1.67$ und 1.83 treten stets drei weitere Signale der Intensität 2:2:1 auf, die den Methylprotonen b, c und d zugeordnet werden müssen. Die relative chemische Verschiebung von CH₃-b und CH₃-c läßt sich in [3a]⁺ mittels einer 3-Hz-Fernkopplung der letzteren zu H_{exo} festlegen. Damit absorbieren die innenständigen Methylgruppen b in [3a]⁺ bei um rund 1 ppm tieferer Feldstärke als die endständigen Methylpro-

Tab. 1. ¹H-NMR-Absorptionen der (*exo*-5-R-Pentamethylcyclopentadien)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-Salze [Ni(C₅Me₅)(C₅Me₅R)]⁺ [3a]X – [3k]X in CD₃NO₂

	R	CH ₃ -a	CH ₃ -b	CH ₃ -c	CH ₃ -d	R
[3a]PF ₆	H	1.75	2.25	1.28 (d)	1.35 (d)	2.81 (m) ^{a)}
[3b]PF ₆ ^{b)}	D	1.70	2.18	1.20 (s)	1.30 (s)	
[3c]PF ₆	C ₆ H ₅ CO	1.75	2.02	1.33	1.84	7.1 – 7.7 (m)
[3d]PF ₆	C ₆ H ₅ CH ₂	1.67	1.66	1.32	1.63	2.51 (CH ₂), 6.60 bis 7.50 (m, Ph)
[3e]PF ₆	CCl ₃	1.83	2.26	1.52	2.15	
[3f]PF ₆	CH ₂ Cl	1.80	2.25	1.28	1.58	3.28
[3g]CH ₃ SO ₃	CH ₃	1.76	2.24	1.33	1.42	0.75
[3h]CF ₃ CO ₂	CF ₃ CO	1.79	2.16	1.37	1.82	
[3i]PF ₆	C(CH ₃) ₂ CN	1.81	2.31	1.15	1.87	1.46
[3j]PF ₆	C ₆ H ₅	1.75	2.20	1.23	1.84	≈7.2 (m)
[3k]PF ₆	CN	1.77	2.27	1.41	1.74	

a) $J_{H_{exo}-CH_3c} = 3.4$, $J_{H_{exo}-CH_3d} = 6.8$ Hz. – b) In CD₂Cl₂.

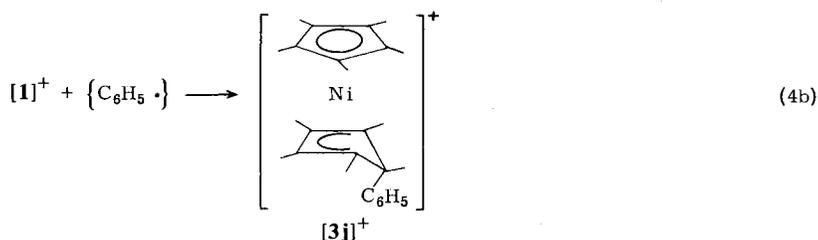
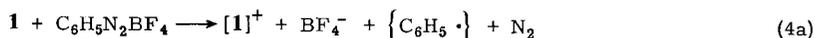
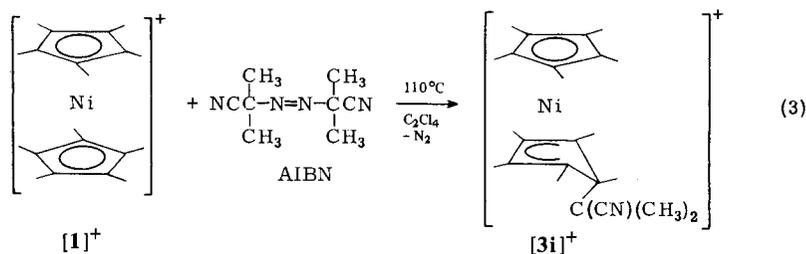
tonen c, und diese Differenz wird in ähnlicher Größe in allen Kationenkomplexen [3]⁺ (mit Ausnahme von [3d]) beobachtet. Die Abfolge der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in [3]⁺ ist damit dieselbe wie die der Protonen im (Cyclopentadien)(cyclopentadienyl)nickel-Kation⁶⁾ und in neutralen (Cyclopentadien)(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen¹⁰⁾. Mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten an [3a]⁺ wurde H-e bei $\delta = 2.81$ (Quartett bei Einstrahlung von CH₃-c) lokalisiert, um bei 0.25 ppm höherer Feldstärke als das *exo*-Proton im Cyclopenta-

dienring des protonierten Nickelocens¹¹⁾. Aus der relativen Hochfeldlage des H-e-Signals und aus der Tatsache, daß im Methylderivat $[3g]^+$ das Signal für CH_3 -d nur um 0.07 ppm von dem des Dubletts in $[3a]^+$ abweicht, muß auf eine *exo*-Stellung des Wasserstoffs H-e in $[3a]^+$ geschlossen werden. Aus dem gleichartigen Gang der chemischen Verschiebungen der Methylsignale aller Komplexkationen $[3]^+$ (Tab. 1) folgt diese Anordnung für alle Reste R. Damit ist gezeigt, daß die Addition eines Elektrophils an den π -Liganden eines 20-Elektronen-Komplexes stets von der *exo*-Seite her erfolgt.

C. Radikaladditionen an das Decamethylnickelocenium-Monokation

Derselbe kationische Komplexotyp $[3]^+$, der aus **1** mit Elektrophilen RX entsteht, sollte sich aus $[1]^+$ durch Addition neutraler Radikale R^\cdot bilden. Die Radikaladdition an einen Übergangsmetall-Sandwich-Komplex mit 19 Valenzelektronen ist zuerst von *Herberich* und *Schwarzer*¹²⁾ am Cobaltocen durchgeführt worden. Dieses erwies sich als ein äußerst wirksamer Radikalfänger z. B. gegenüber den durch thermischen Zerfall von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) entstehenden Isobutyronitril-Radikalen.

Wir versuchten, diese Reaktion auf das kationische 19-Elektronen-System $[1]^+$ zu übertragen. Nach Gl. (3) reagiert $[1]Cl$, welches aus dem Neutralkomplex und Hexachlorethan frisch bereitete worden war, mit AIBN bei dessen Zersetzungstemperatur im inerten Lösungsmittel Tetrachlorethylen zu $[3i]^+$, dem Additionsprodukt des Isobutyronitril-Radikals an $[1]^+$ (isoliert als Hexafluorophosphat aus Wasser). Die Ausbeute an isoliertem Produkt liegt mit über 80% ähnlich hoch wie bei Cobaltocen. Geringe Mengen des Dikations, die ebenfalls entstehen, lassen sich leicht durch Umlösen der Hexafluorophosphate aus Methylenchlorid/Ether entfernen.



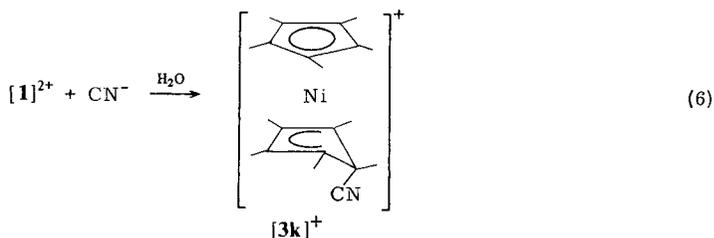
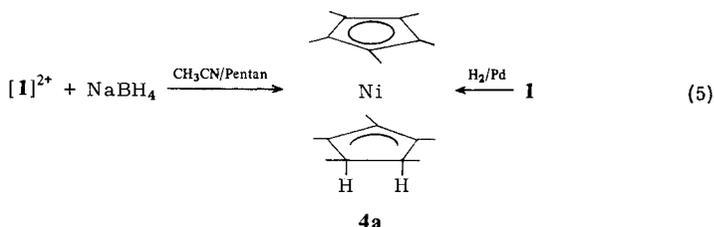
Ebenfalls unter diesen Reaktionstyp läßt sich die Umsetzung von **1** mit Phenyl diazonium-Salzen nach Gl. (4) einordnen. Werden die Reaktanden bei 0°C in Tetrahydrofuran zusammengegeben, so setzt spontane Stickstoffentwicklung ein und $[3j]PF_6$ läßt

sich mit 85% Ausbeute isolieren. Arylhalogenide besitzen keine ausreichende Reaktivität, um mit **1** direkt nach Gl. (2) zu reagieren. Die Diazoniumsalze hingegen wirken gegenüber Metallocenen als Oxidationsmittel¹³. In einer Redoxreaktion (4a) wird sowohl das Radikal R[•] als auch die additionsfähige Spezies, hier [1]⁺, erzeugt, die in einem zweiten Schritt, (4b), vermutlich schnell, kombinieren. Eine mechanistische Alternative zum Schritt (4b) wird unten diskutiert.

Auch für [3i]⁺ und [3j]⁺ folgt aus den ¹H-NMR-Spektren die *exo*-Addition des Restes R, die damit auch für den Reaktionstyp der Radikaladdition an den 19-Elektronen-Komplex gezeigt ist.

D. Addition von Nucleophilen an das Decamethylnickelocenium-Dikation

Die Umsetzung von [1]²⁺ mit Nucleophilen wie Aminen, Phosphanen oder Lithiumalkylen, welche sich in vielen Fällen an kationische, edelgaskonfigurierte π -Komplexe zu Komplexen gleicher Valenzelektronenzahl addieren⁹, führt zumeist in Redoxreaktionen zu bislang nicht näher untersuchten paramagnetischen Produkten. Im Sinne einer Addition verliefen hingegen die Reaktionen von [1]²⁺ mit dem Hydrid- und dem Cyanid-Ion nach Gl. (5) und (6).



Die Reaktion des Dikations mit Natriumtetrahydroborat im Zweiphasensystem Acetonitril/Pentan läuft über die Stufe des Monoadditionsproduktes [3a]⁺, dessen rasche Entstehung an seiner grünen Farbe erkennbar ist, unter langsamerer Addition eines zweiten Hydrid-Ions zum (Cyclopentadienyl)(cyclopentenyl)nickel-Komplex **4a** weiter. Die Addition von Hydrid an [3a]⁺ zu **4a** kann dabei an der zunehmenden Rotfärbung der Pentanphase und der Entfärbung der Acetonitril-Lösung verfolgt werden. **4a** ist auch aus **1** durch katalytische Hydrierung zu erhalten, was ganz den Verhältnissen am Nickelocen¹⁴) entspricht.

Die Bildung des Neutralkomplexes **4a** über [3a]⁺ aus dem Dikation [1]²⁺ beweist die *exo*-Stellung der beiden eintretenden Wasserstoffatome. Da dasselbe Produkt **4a** bei der katalytischen

Hydrierung erhalten wird, muß auch diese am Decamethylnickelocen stereospezifisch von der *exo*-Seite her erfolgen, gegensätzlich zu der von *Barnett, Mango und Reilly*¹⁴⁾ postulierten *cis-endo*-Hydrierung des Nickelocens (2). Den *endo*-Angriff leiten die Autoren aus einer nicht zuzuordnenden Linienverbreiterung des Hochfeldsignals für die Methylenprotonen im (Cyclopentadienyl)(cyclopentenyl)nickel her. Die relative chemische Verschiebung für H_{exo} und H_{endo} kehrt sich damit gegenüber der Reihenfolge – H_{exo} bei höherem, H_{endo} bei tieferem Feld –, die für zahllose strukturell ähnliche Komplexe gesichert ist, um. Angesichts dieser Tatsache und unseres oben angeführten Befundes erscheint die Annahme einer *endo*-Hydrierung des Nickelocens kaum mehr gerechtfertigt.

Die Cyanidaddition wird am besten mit Kaliumcyanid in Wasser, und zwar mit dem wasserlöslichen $[1](BF_4)_2$, durchgeführt. Sie erfolgt dann so rasch, daß der sonst in alkalisch-wäßrigem Medium stattfindende nucleophile Abbau von $[1]^{2+}$ nicht konkurrieren kann. Das *exo*-Cyan-Kation $[3k]^+$ wurde, wie üblich, als Hexafluorophosphat gefällt.

E. Eigenschaften der methylierten (Cyclopentadienyl)(*exo*-R-cyclopentadien)nickel-Kationen $[3]^+$

a) Elektrochemisches Verhalten

Die vor kurzem von uns gemachte Beobachtung, daß Komplexkationen vom Typ $[Ni(C_5H_5)(Diölefin)]^+$ elektrochemisch leicht und reversibel zu den entsprechenden Neutralkomplexen reduziert werden können¹⁵⁾, veranlaßte uns, auch das elektrochemische Verhalten der Salze $[3]X$ zu untersuchen. In Dichlormethan an der Pt-Elektrode finden wir für die beiden untersuchten Beispiele, $[3a]^+$ und $[3g]^+$, jeweils eine reversible Einelektronenreduktion bei $E_{1/2} = -0.96$ V ($[3a]^{+/0}$) bzw. -1.03 V ($[3g]^{+/0}$) (gesätt. Kalomelektrode) (Abb. 1). Die Potentialwerte liegen rund 0.5 V kathodischer als die der oben zitierten Diölefin-Komplexe. Die Reversibilität der Reduktion bedeutet, daß die neutralen, methylierten 19-Elektronen-Komplexe 3 zumindest auf der elektrochemischen Zeitskala (Durchlaufgeschwindigkeit bei der cyclischen Voltammetrie 50–100 mV/s) stabil sind.

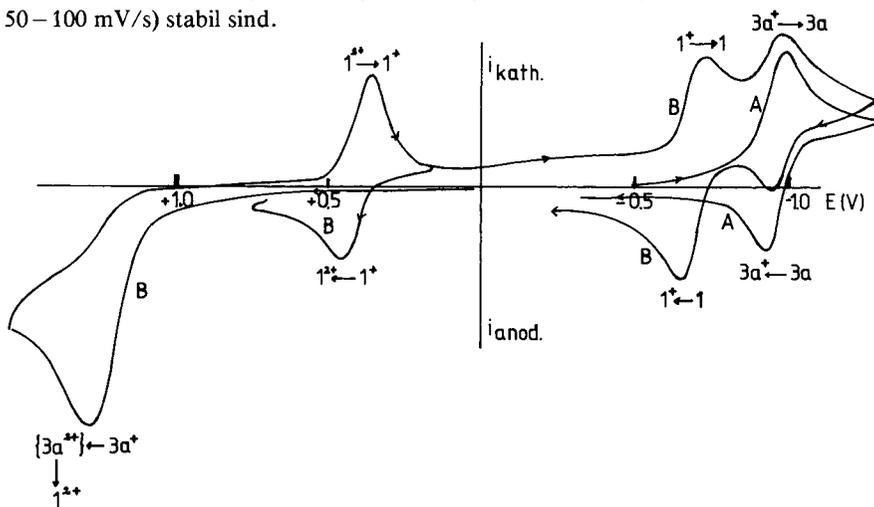
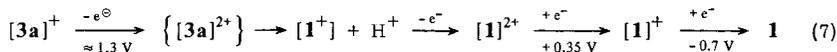


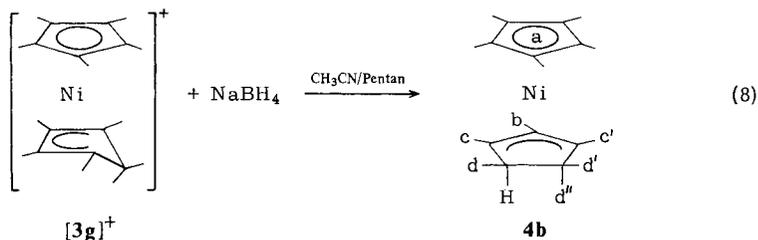
Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm von $[3a]PF_6$ an einer Pt-Elektrode. Grundelektrolyt 0.1 M Bu_4NPF_6 in CH_2Cl_2 , Durchlaufgeschwindigkeit 100 mV/s. Spur A: nur kathodisch; Spur B: anodisch-kathodisch

Anodisch findet man für $[3a]^+$ eine irreversible Oxidation mit einem Peakpotential von +1.3 V. Beim anschließenden kathodischen Durchlauf treten die Reduktionspeaks für $[1]^{2+/+}$ (ca. +0.35 V²⁾ und $[1]^{+/0}$ (ca. -0.7 V²⁾ auf. Diese Beobachtungen entsprechen dem Reaktionsschema (7). Präparativ ließ sich eine solche oxidative Deprotonierung $[3a]^+ \rightarrow [1]^+$ nicht durchführen, vermutlich deshalb, weil das Dikation $[3]^{2+}$ in dem protischen bzw. polaren Medium, welches die hierzu notwendigen starken Oxidationsmittel (Ce^{IV}-Salze oder Permanganat) benötigen, sofort unter Spaltung der Nickel-Dien-Bindung reagieren würde.



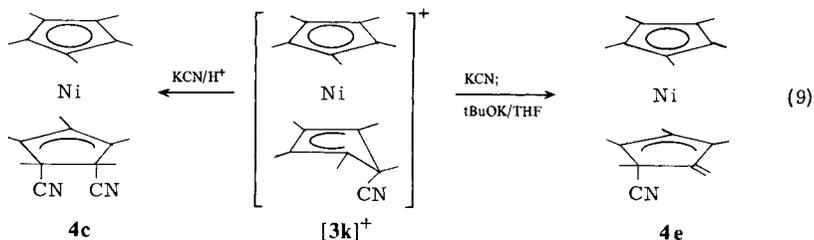
b) Reaktionen

Gegenüber Nucleophilen zeigen die Kationen $[3]^+$ schwach elektrophile Eigenschaften. Die Hydridaddition an das *exo*-Wasserstoff-Derivat $[3a]^+$ wurde oben erwähnt und wurde außer über $[1]^{2+}$ auch an $[3a]^+$ direkt durchgeführt. Neben $[3a]^+$ konnte auch das Kation $[3g]^+$ mit einer *exo*-Methylgruppe mit Natriumtetrahydroborat zum neutralen (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentenyl)nickel-Komplex **4b** umgesetzt werden (Gl. (8)).



Die Konstitution von **4b** stützt sich vornehmlich auf die Analyse und das Massenspektrum (s. Exp. Teil). Im ¹H-NMR-Spektrum sind im Verschiebungsbereich von 0.2 bis 1.9 ppm außer dem Singulett des Pentamethylcyclopentadienyl-Ringes noch weitere sechs Methylsignale zu erwarten. Die Zuordnung der beobachteten Absorptionen zu den verschiedenen Methylgruppen in Tab. 2 ist anhand des Vergleiches der Verschiebungswerte von **4b** mit denen von **4a** vorgenommen worden. Danach erscheinen die nicht äquivalenten Methylgruppen c, c' und d, d' als isochron, und das nicht aufgespaltene Signal bei höchstem Feld muß der *exo*-Methylgruppe d'' zugeordnet werden.

Eine Überraschung brachte der Versuch, an das *exo*-Cyan-Kation $[3k]^+$ ein weiteres Cyanid-Ion zu **4c** zu addieren, Gl. (9).



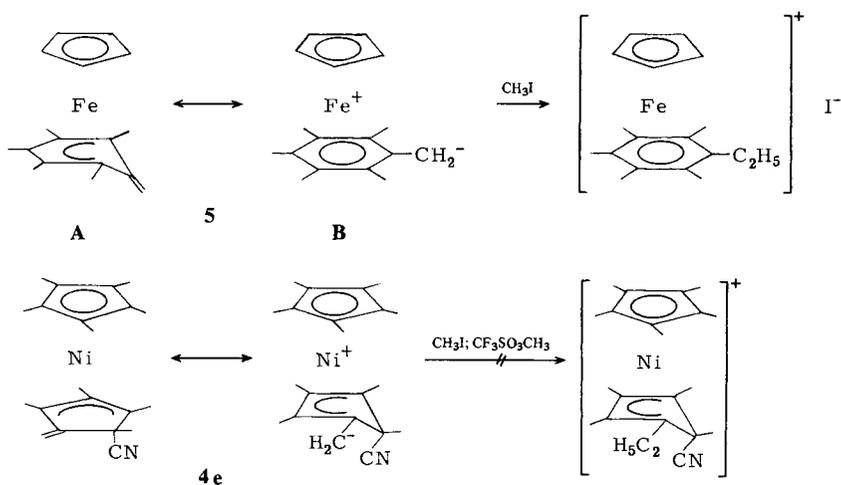
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -pentamethylcyclopentenyl)nickel-Komplexe **4** in C_6D_6

	R ¹	R ²				
4a	H	H				
b	H	CH ₃				
c	CN	CN				
d	H	CN				

	CH ₃ -a	CH ₃ -b	CH ₃ -c,c'	CH ₃ -d,d'	R ¹	R ²
4a	1.80	1.73	0.98	0.82 (d) $J_{\text{CH}_3\text{-d},\text{d}'\text{-H}_{\text{exo}}} = 6.6 \text{ Hz}$		1.06 (q) ^{a)}
4b	1.82	1.76	0.97	0.88 (s) 0.88 (d) $J_{\text{CH}_3\text{-d-H}_{\text{exo}}} = 6.0 \text{ Hz}$		0.27
4c	1.37	1.36	1.00 ^{b)}	0.89 ^{b)}		
4d	1.56	1.55	0.97 1.07 ^{b)}	0.61 (d), 0.75 (d) $J_{\text{CH}_3\text{-d-H}_{\text{exo}}} = 7.3 \text{ Hz}$ $J_{\text{CH}_3\text{-d}'\text{-H}_{\text{exo}}} = 0.8 \text{ Hz}$	1.60 ^{a)}	
4e^{d)}	1.46	1.60 ^{c)} 1.29 1.02 0.88				4.38 (=CH ₂), $J_{\text{gem.}} = 4.5 \text{ Hz}$

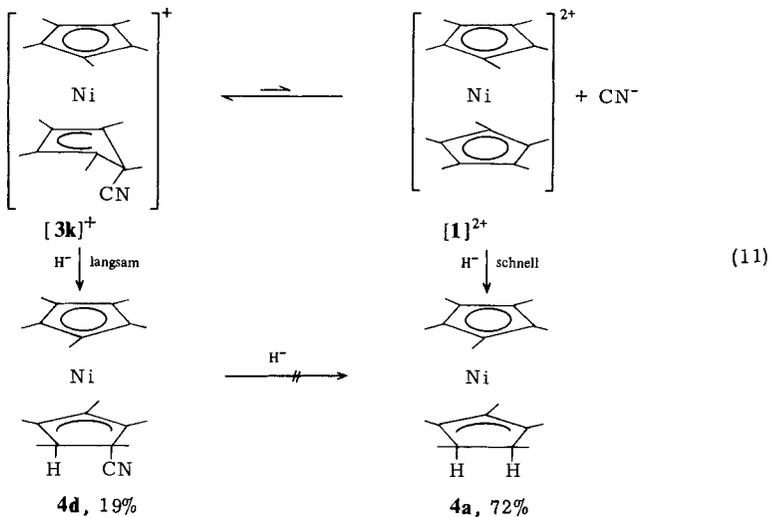
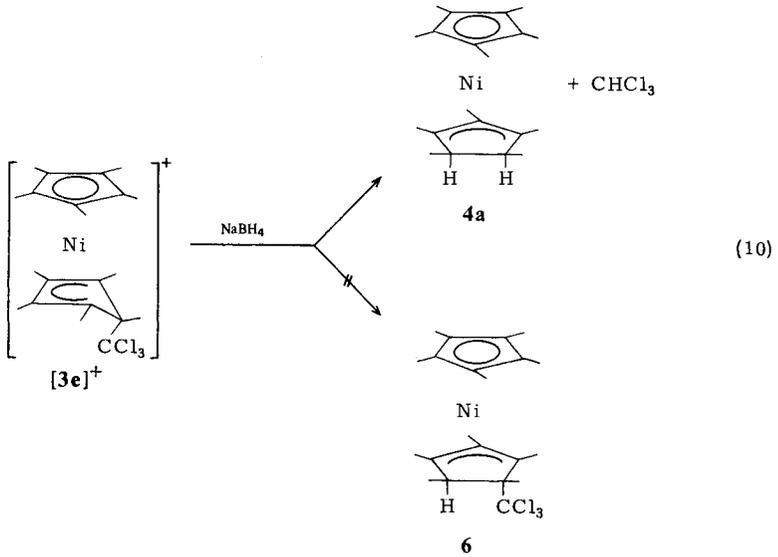
a) Durch Doppelresonanz gesichert. – b) Relative Zuordnung unsicher. – c) Keine Zuordnung der vier Singulets gleicher Intensität möglich. – d) Formel s. in Gleichung (9).

Neben dem dunkelroten Neutralkomplex **4c** entstand stets eine zweite, rotviolette Neutralverbindung, die sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid von **4c** abtrennen ließ und anhand ihres Massenspektrums und der $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen (olefinisches Dublett bei $\delta = 4.38$, Tab. 2) sowie einer CN-Valenzschwingung im Infrarotspektrum bei 2218 cm^{-1} als **4e** identifiziert wurde. **4e** ist das Hauptprodukt der Reaktion von $[1]^{2+}$ oder $[3\mathbf{k}]^+$ in Acetonitril/Pentan mit überschüssigem Kaliumcyanid. Seine Bildung kann unterdrückt werden, wenn der Lösung etwas HCl zugesetzt wird. Alternativ kann **4e** aus $[3\mathbf{k}]^+$ durch Behandeln mit einer Base, vorteilhaft Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran, erhalten werden. Es ist dies die bislang einzige gelungene Deprotonierung an einer Methylgruppe einer der kationischen Nickelkomplexe. In allen anderen Fällen trat mit den verwendeten Basen nucleophiler Abbau der Komplexkationen ein.



Versuche, aus **4e** die Cyanidgruppe anionisch abzuspalten (Ag^+ , Tl^+), um so zum Deprotonierungsprodukt von $[1]^{2+}$ zu gelangen, waren erfolglos.

Auch eine elektrophile Alkylierung der exocyclischen Methylengruppe, wie sie von *Astruc* und Mitarbb.¹⁶⁾ an (Cyclopentadienyl)(6-methylencyclohexadienyl)eisen (**5**) gefunden wurde, ließ sich bei **4e** weder mit Methyljodid noch mit Trifluormethansulfonsäure-methylester realisieren. Offenbar besitzt die zwitterionische Grenzformel **B** im Nickelkomplex wenig Gewicht; eine Folge der von Nickel außerordentlich begünstigten η^5/η^3 -Koordination und dem Gewinn an Resonanzenergie, den der Eisenkomplex beim Übergang von der η^5 -Cyclohexadienyl- in die η^6 -Benzolstruktur erfährt.



Ebenfalls entgegen den Erwartungen verliefen die Umsetzungen des *exo*-Trichlor-methyl-Kations $[3e]^+$ und des *exo*-Cyan-Kations $[3k]^+$ mit Natriumtetrahydroborat nach Gl. (10) bzw. (11). Im ersteren Falle wurde das Hydridadditionsprodukt **6** nicht beobachtet; es bildete sich ausschließlich **4a**, und in der Reaktionslösung ließ sich gas-chromatographisch Chloroform nachweisen.

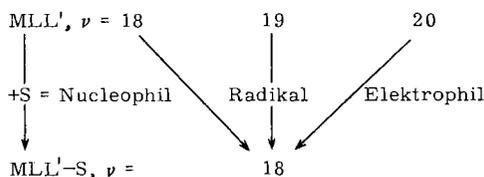
Im zweiten Falle wurde neben überwiegend **4a** (72%) ein geringer Anteil (19%) des Hydridadditionsproduktes **4d** erhalten. Da **4d**, einmal gebildet, unter den Reaktionsbedingungen nicht mit weiterem Natriumtetrahydroborat zu **4a** reagierte, muß die Reaktionsverzweigung im Kation $[3k]^+$ ansetzen. Schließt man eine nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom aus, so bleibt einzig die Annahme, daß $[3k]^+$ mit geringen Anteilen des Dikations $[1]^{2+}$ im Gleichgewicht steht und dieses sehr viel rascher Hydrid zu addieren vermag als jenes.

Diskussion

A. Reaktionsmöglichkeiten

Eine Zusammenfassung der Additionsmöglichkeiten an π -Komplexen unterschiedlicher Valenzelektronenzahl, die jeweils zu einem 18-Elektronen-Komplex führen, gibt Schema 1. Neben **1** sind drei weitere Sandwich-Komplexe bekannt, welche in drei verschiedenen Ladungsstufen die Valenzelektronenzahlen 18, 19 und 20 erreichen. Ihre Additionsreaktionen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Schema 1. Additionsmöglichkeiten an π -Komplexen unterschiedlicher Valenzelektronenzahl



Tab. 3. Additionen, die an Sandwich-Komplexe $[ML_2]^{n+}$ in verschiedenen Ladungsstufen durchgeführt worden sind []

M	L		n	
Fe	C_6Me_6	$[2]^{17)}$	1	0
Co	C_5H_5	$[1]^{18)}$	$[0]^{12)}$	$[-1]^{20)}$
Co	$C_5H_5BC_6H_5$	$[1]^{19)}$	0	$[-1]^{21)}$
Ni	C_5Me_5	$[2]$	$[1]$	$[0]$

Die Addition von Nucleophilen an das 18-Elektronen-Kation ist in allen drei Systemen bekannt¹⁷⁻¹⁹⁾. Für die Radikaladdition an einen 19-Elektronen-Komplex war die Reaktion zwischen Cobaltocen und AIBN¹²⁾ bis jetzt das einzige Beispiel. Die Addition von Elektrophilen an ein 20-Elektronen-System ist für die Anionen-Komplexe des Cobalts, elektrochemisch erzeugtes Cobaltocenat, das in situ reagiert²⁰⁾, und für das in Lösung stabile Bis(borinato)cobaltat²¹⁾ durchgeführt worden. Unsere eigenen Versuche, diesen Reaktionstyp auf Bis(hexamethylbenzol)eisen auszudehnen (Umsetzung mit CH_3I , $CF_3SO_3CH_3$), führten bislang stets unter Oxidation zum Monokation.

polaren Medien, in denen die Kationen $[8a]^+$ rasch abgebaut werden, nach derselben Stöchiometrie abläuft, wie beispielsweise in Pentan, läßt sich folgern, daß $[8a]^+$ kein Zwischenprodukt bei dieser Reaktion darstellt.

Größere Stabilität auch in koordinierenden Lösungsmitteln besitzen nach Aussagen der Elektrochemie die aus *Decamethylcobaltocen* (**7b**) entstehenden Kationen $[8b]^+$, so daß hier der Reaktionsweg über (13a) und (13e) nicht ausgeschlossen werden kann. In diesem Falle würde $[8b]^+$ dem Redoxpotential $E_{8b}^{+/0}$ zufolge (-0.2 V, CH_2Cl_2 , gesätt. Kalomelektrode, $R = CH_3$ ²⁴) von **7b** ($E_{7b}^{+/0} = -1.48$ V, CH_2Cl_2 ²) zum Neutralkomplex reduziert werden, d. h. Reaktion (13e) lieferte, von links nach rechts ablaufend, die Produkte **8b** und $[7b]^+$.

Für Decamethylnickelocen bestehen alle in Schema (13) aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten. Zunächst muß zwischen den Wegen nach (13a) und (13b) entschieden werden. In der Reaktion (4) zwischen **1** und dem Phenyldiazonium-Kation erweist sich letzteres als Oxidationsmittel und nicht als Elektrophil, da, ebenso wie bei der Gomberg-Bachmann-Hey-Reaktion des Ferrocens¹³, kein Phenylazoderivat gebildet wird. Hier läuft mit Sicherheit als erster Schritt (13b) ab, und dasselbe dürfte für *unpolare* Elektrophile wie die Organylhalogenide zutreffen. Die entstehenden (Phenyl)Radikale können sich alternativ an **1** nach (13c) oder an $[1]^+$ gemäß (13d) addieren. Während die zweite Alternative direkt zum Produkt führt, entsteht im ersten Fall intermediär ein Neutralkomplex **3** mit 19 Valenzelektronen, aus dem wiederum in einem Redoxschritt, (13e), das Endprodukt $[3]^+$ neben **1** gebildet wird. Für die Existenz von **3** haben wir in zwei Fällen ($R = CH_3, H, s. o.$) elektrochemische Hinweise gefunden, und aus dem Redoxpotential für den Elektronenübergang $[3]^{+/0}$ folgt, daß Gl. (13e) von rechts nach links ablaufen muß.

Andererseits ist durch die Umsetzung von $[1]^+$ mit AIBN nach Gl. (3) die Möglichkeit einer Radikaladdition an das 19-Elektronen-Zwischenprodukt direkt bewiesen worden, so daß eine Entscheidung zwischen den Reaktionswegen über (13c) oder (13d) aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden kann.

An welche Spezies sich die im Elektronentransferschritt gebildeten Radikale auch immer addieren – solange (13b) geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Oxidationsvermögen des Elektrophils und dem Reduktionsvermögen des metallorganischen Substrates ansteigen, wie dies für Cobaltocen²³ und auch in einigen Fällen für die oxidierende Addition an d^8 - und d^{10} -Komplexe der Metalle der VIII. Nebengruppe²² beobachtet worden ist.

Vergleicht man nun die Reaktivität des Decamethylnickelocens gegenüber *polaren* Elektrophilen mit der der Cobaltocene **7**, so ist diese Parallelität nicht mehr gegeben. Wie wir feststellen konnten, reagieren Cobaltocen und Decamethylcobaltocen, beide stärkere Reduktionsmittel als **1**, mit Substraten wie Methyl-trifluormethansulfonat oder Protonsäuren nicht, bzw. nicht nach Gl. (13), sondern unter Oxidation des Neutralkomplexes zum Kation²⁵. Es folgt, daß sich gegenüber solchen polaren Elektrophilen **1** nicht als Reduktionsmittel, sondern als Nucleophil im Sinne von Gl. (13a) verhält.

Die Unterscheidung zwischen nucleophiler und reduzierender Potenz metallorganischer Verbindungen, die für die oxidierenden Additionen an das Zentralmetall koordinativ ungesättigter d^8 - und d^{10} -Komplexe von jeher²² und noch immer²⁶ Gegenstand

umfangreicher Untersuchungen ist, wird durch das unterschiedliche Verhalten von Decamethylnickelocen und Cobaltocen gegenüber polaren und unpolaren Elektrophilen zum ersten Male auch für die Additionen an den π -cyclischen Liganden elektronenreicher Sandwich-Komplexe möglich: Nickelocen ist das stärkere Nucleophil, Cobaltocen das stärkere Reduktionsmittel.

Die zunächst qualitativen Befunde sollten sich mit Hilfe kinetischer Messungen, deren Durchführung wir planen, auf eine quantitative Grundlage stellen lassen.

Herrn Prof. Dr. G. E. Herberich danken wir für viele fruchtbare Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für Sachbeihilfen, die zum Aufbau der Apparaturen für die elektro- und magnetochemischen Untersuchungen dienen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in Schlenk-Technik unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. – Schmelzpunkte: Im Siliconbad oder im Al-Block in zugeschmolzenen Kapillaren unter Stickstoff bestimmt, unkorrigiert. – NMR-Geräte: C-60HL (Jeol) bei 60 MHz und WH-270 (Bruker) bei 270 MHz. – Massenspektren: CH-5 DF (Varian) bei 70 eV Anregungsenergie. Die Massenangaben aller nickelhaltigen Fragmente beziehen sich auf das Isotop ^{58}Ni .

Decamethylnickelocen (**1**)^{2,5}: Zu 10.0 g (73.5 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien in 150 ml THF werden unter Rühren bei -75°C 45 ml einer 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Allmählich wird auf Raumtemperatur erwärmt. Ist die entstehende Suspension nach 3 h Rühren noch gelblich gefärbt, wird tropfenweise weiteres Pentamethylcyclopentadien zugegeben, bis die Farbe rein weiß erscheint. Danach werden 11.5 g (37.3 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 1,2$ -Dimethoxyethan (durch Bromieren von Ni-Pulver in 1,2-Dimethoxyethan) zugesetzt, und die Reaktionsmischung wird 12 h bei leichtem Rückfluß gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in 50 ml Toluol aufgenommen, filtriert, das Toluol abgezogen und bei 0.1 Torr (13 Pa) und einer Badtemp. von 120°C sublimiert. Ausb. 11 g (91%) schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 290°C . Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemp. langsam auch unter Schutzgas und wird für Umsetzungen resublimiert. – MS: m/e (≥ 164) = 328 (100%, M^+), 313 (13, $\text{M} - \text{CH}_3$), 193 (16, NiC_5Me_5), 192 (21, $\text{NiC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$), 178 (10, NiC_5Me_4), 164 (12, M^{2+} , $\text{NiC}_5\text{Me}_3\text{H}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ni}$ (329.2) Ber. C 72.97 H 9.18 Gef. C 73.04 H 9.29

Decamethylnickelocenium-hexafluorophosphat ($[\mathbf{1}]\text{PF}_6$): Zu 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden 0.20 g (0.85 mmol) Hexachlorethan gegeben. Nach 10 min Rühren werden 10 ml luftfreies Wasser zugesetzt, die Wasserphase wird abgetrennt und mit NH_4PF_6 $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ als braunes Pulver gefällt. Nach Trocknen i. Vak. wird aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.60 g (84%). Das Salz ist unter Luftausschluß einige Tage bei Raumtemp. stabil und zersetzt sich langsam unter Grünfärbung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{NiP}$ (474.2) Ber. C 50.66 H 6.37 Gef. C 50.48 H 6.38

Decamethylnickelocenium-bis(hexafluorophosphat) ($[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$): Zu 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 5 ml Pentan werden bei 0°C unter Rühren 20 ml eines luftgesättigten Gemisches aus Tetrafluoroborsäure (48proz. wäßrige Lösung) und Propionsäureanhydrid (1:3) gegeben. In die braune Mischung wird 30 min Luft eingeleitet und darauf die Oxidation mit einigen Tropfen konz. HNO_3 vervollständigt. Nach Filtrieren wird bei einer Badtemp. von 40°C im Ölpumpenvak. auf etwa halbes Volumen eingengt, wobei sich das Bis(tetrafluoroborat) auszuschcheiden beginnt. Die Fällung wird durch Zugabe von 50 ml Ether vervollständigt und der Niederschlag abgesaugt. $[\mathbf{1}](\text{BF}_4)_2$ kann aus Methylenchlorid/Ether umgefällt werden. Es ist wasserlöslich und läßt sich als

Tab. 4. Darstellung und Charakterisierung der Nickelkomplexe [3a]X – [3h]X

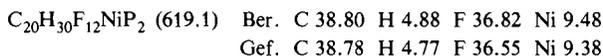
	Name	RX	Mol- verh. RX:1	Reaktions- zeit(min)/ Temp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
[3a]PF ₆	(1,2,3,4,endo-5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadienyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)-nickel-hexafluorophosphat	CF ₃ CO ₂ H	3.8	5/20	91	C ₂₀ H ₃₁ F ₆ NiP (473.1)	Ber. 50.55 6.55 Gef. 50.44 6.48
[3b]PF ₆	(exo-5-Deuterio-1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-1,3-cyclopentadienyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)-nickel-hexafluorophosphat	CF ₃ CO ₂ D	3.8	5/20	95	C ₂₀ H ₃₀ DF ₆ NiP (476.1)	— —
[3c]PF ₆	(exo-5-Benzoyl-1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-1,3-cyclopentadienyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)-nickel-hexafluorophosphat	C ₆ H ₅ COCl	5.6	15/ – 50 bis + 20	93	C ₂₇ H ₃₅ F ₆ NiOP (579.2)	Ber. 55.98 6.09 Gef. 55.72 6.04
[3d]PF ₆	(exo-5-Benzyl-1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-1,3-cyclopentadienyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)-nickel-hexafluorophosphat	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	3.8	20/ – 50 bis + 20	95	C ₂₇ H ₃₇ F ₆ NiP (565.2)	Ber. 57.37 6.60 Gef. 57.14 6.49

Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	RX	Mol- verh. RX:1	Reaktions- zeit(min)/ Temp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
[3e]PF ₆ (Pentamethylcyclopentadienyl)- [1,2,3,4,endo-5-pentamethyl- exo-5-(trichlormethyl)- 1,3-cyclopentadien]nickel- hexafluorophosphat	CCl ₃ Cl	66	10/20	91 ^{a)}	C ₂₁ H ₃₀ Cl ₃ F ₆ NiP (592.5)	Ber. 42.57 5.10 Gef. 42.77 5.16
[3f]PF ₆ [exo-5-(Chlormethyl)-1,2,3,4, endo-5-pentamethyl-1,3-cyclo- pentadien](pentamethylcyclo- pentadien)nickel- hexafluorophosphat	CH ₂ ClI	1.3	10/20	90 ^{b)}	C ₂₁ H ₃₂ ClF ₆ NiP (523.6)	Ber. 48.17 6.16 Gef. 48.24 6.10
[3g]CF ₃ SO ₃ (Hexamethylcyclopentadien)- (pentamethylcyclopentadienyl)- nickel-trifluormethylsulfonat	CF ₃ SO ₃ CH ₃	4	60/20	85 ^{c)}	C ₂₂ H ₃₃ F ₉ NiO ₃ S (493.3)	Ber. 53.56 6.74 Gef. 53.38 6.79
[3h]CF ₃ CO ₂ (Pentamethylcyclopentadienyl)- [1,2,3,4,endo-5-penta- methyl-exo-5- (trifluoracetyl)-1,3-cyclopenta- dien]nickel-trifluoracetat	(CF ₃ CO) ₂ O	18	10/20	88 ^{d)}	C ₂₄ H ₃₀ F ₆ NiO ₃ (539.2)	Ber. 53.46 5.61 Gef. 51.33 6.75 ^{e)}

a) Hexafluorophosphat aus Methylchlorid/Ether umgefällt. — b) Vor der Hexafluorophosphatfällung in Methylchlorid gelöst und filtriert. — c) Der aus der Pentanlösung ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und aus Aceton/Ether umgefällt. — d) Der aus der Pentanlösung ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und aus Methylchlorid/Ether umgefällt. — e) Die Substanz ist hydrolyseempfindlich und zersetztlich und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Die Konstitution folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

ockerfarbenes Hexafluorophosphat aus Wasser fällen. Das Salz ist nach Trocknen analysenrein. **[1]**(PF₆)₂ ist bei Raumtemp. im festen Zustand längere Zeit haltbar. Es löst sich ohne Zersetzung in Nitromethan und Trifluoressigsäure und ist unlöslich in Methylchlorid und Ether. Ausb. 0.80 g (87%). – ¹H-NMR: δ = 2.13 (CD₃NO₂, int. TMS).



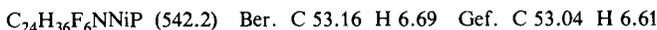
Umsetzungen von Decamethylnickelocen (**1**) mit Elektrophilen

(1,2,3,4,endo-5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-hexafluorophosphat (**[3a]**PF₆): Zu 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird unter Rühren 1 ml Trifluoressigsäure dosiert, wobei **[3a]**CF₃CO₂ als grüner Niederschlag ausfällt. Nach Phasentrennung Pentan/Wasser wird das Kation als Hexafluorophosphat aus Wasser gefällt. Ausb. 0.65 g (91%).

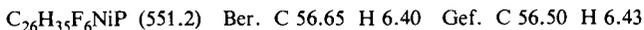
Nach derselben Vorschrift werden die Salze **[3b]**PF₆ – **[3f]**PF₆, **[3c]**CF₃SO₃ und **[3h]**CF₃CO₂ hergestellt. Abweichende Reaktionsbedingungen sowie Ausbeuten und Elementaranalysen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Radikaladditionen

[exo-5-(1-Cyan-1-methylethyl)-1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien](pentamethylcyclopentadienyl)nickel-hexafluorophosphat (**[3i]**PF₆): 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 10 ml Pentan werden mit 0.20 g Hexachlorethan (s. o.) zu **[1]**Cl umgesetzt. Das braune Salz wird abgetrennt, in 30 ml Tetrahydroethylen gelöst, mit 1.0 g (6.1 mmol) AIBN versetzt und langsam erwärmt. Bei 100–110°C setzt Stickstoffentwicklung ein und die Farbe der Mischung ändert sich von braun nach grün. Nach ca. 30 min bei dieser Temp. wird bei 70°C im Wasserstrahlvak. eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und das Kation als Hexafluorophosphat gefällt. Geringe Mengen **1**(PF₆)₂, die bei der Reaktion mitentstehen, können durch Lösen in Methylchlorid, Filtrieren und Füllen im Filtrat mit Ether abgetrennt werden. Ausb. 0.65 g (82%). – IR (KBr): 2215 cm⁻¹ (CN).

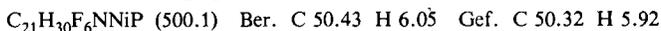


(Pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-exo-5-phenyl-1,3-cyclopentadien)nickel-hexafluorophosphat (**[3j]**PF₆): Zu 0.50 g (1.5 mmol) **1** in 20 ml THF werden bei 0°C unter Rühren 0.30 g (1.56 mmol) Phenyl diazonium-tetrafluoroborat gegeben. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wird eingeeengt, der Rückstand in Aceton gelöst, filtriert, mit 1.6 g (10 mmol) NH₄PF₆ versetzt, durch Zugabe von Ether gefällt und einmal aus Methylchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.70 g (85%).



Nucleophile Additionen

(exo-5-Cyan-1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel-hexafluorophosphat (**[3k]**PF₆): Eine wäßrige Lösung von 0.75 g (1.5 mmol) **[1]**(BF₄)₂ (Rohprodukt aus der Oxidation von **1** mit HBF₄/Propionsäureanhydrid/Luft, s. o.) wird mit Kaliumcyanid im Überschuß versetzt, wobei sie sich sofort grün färbt. Nach 5 min wird mit NH₄PF₆ gefällt und der abgesaugte, getrocknete Niederschlag aus Methylchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.68 g (90%). – IR (CH₂Cl₂): 2300 cm⁻¹ (CN).



(Pentamethylcyclopentadienyl)(η¹⁻³-1,2,3,endo-4,5-pentamethyl-2-cyclopenten-1-yl)nickel (**4a**)

a) *Durch Hydridaddition an [1](PF₆)₂ bzw. [3a]PF₆*: Zu einer Lösung von 0.50 g (0.81 mmol) [1](PF₆)₂ in 10 ml Acetonitril, die mit 10 ml Pentan überschichtet ist, wird unter Rühren 1.0 g (26 mmol) NaBH₄ gegeben. Innerhalb von 2 min färbt sich die Acetonitril-Lösung grün (es entsteht [3a]⁺) und bei weiterem Rühren während ca. 20 min wird die Pentanphase unter Entfärbung des Acetonitrils rot. Sie wird abgetrennt, zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über 5 × 1 cm Al₂O₃ (6% Wasser) filtriert. Das konzentrierte Filtrat wird mit Methanol versetzt, wobei der rote Komplex ausfällt. Er wird bei 80°C/0.05 Torr (6.5 Pa) sublimiert. Ausb. 0.22 g (81%) rote Kristalle vom Schmp. 183–185°C.

Anstelle von [1]²⁺ kann von vornherein ein Salz des Kations [3a]⁺ eingesetzt werden.

b) *Durch Hydrierung von 1*: In einem Autoklaven wird eine Lösung von 0.50 g **1** in 25 ml THF unter einem H₂-Druck von 35 at (35.4 · 10⁵ Pa) mit Pt 2 d bei 60°C gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand wie oben sublimiert. Ausb. 0.32 g (65%), Schmp. 184–185°C. – MS: *m/e* = 330 (94%, M⁺), 315 (99, M – CH₃), 301 (100, M – C₂H₅), 193 (85, NiC₅Me₅), 178 (95, NiC₅Me₄), 165 (22, M²⁺).

C₂₀H₃₂Ni (331.2) Ber. C 72.53 H 9.74 Gef. C 72.47 H 9.60

($\eta^{1-3-1,2,3,4,4,5}$ -Hexamethyl-2-cyclopenten-1-yl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4b**): Zu 0.40 g (0.81 mmol) [3g]CF₃SO₃ in 10 ml Acetonitril, überschichtet mit 10 ml Pentan, werden bei –10°C 0.10 g (2.63 mmol) NaBH₄ gegeben. Dann wird 5 min zwischen –10 und 0°C gerührt. Die danach rote Pentanphase wird abgetrennt, eingeengt und über Al₂O₃ (6% Wasser)/Pentan chromatographiert. Das rote Eluat wird eingeengt und der Rückstand bei 70°C/10⁻² Torr (1.3 Pa) sublimiert. Ausb. 0.21 g (75%) rote Kristalle vom Schmp. 181–183°C. – MS: *m/e* = 344 (100%, M⁺), 329 (97, M – CH₃), 314 (97, M – 2 CH₃), 192 (99, NiC₅Me₄CH₂), 178 (89, NiC₅Me₄), 164 (23, NiC₅Me₃H).

C₂₁H₃₄Ni (345.2) Ber. C 73.06 H 9.92 Gef. C 72.90 H 9.76

($\eta^{1-3-exo-4,5}$ -Dicyan-1,2,3,endo-4,5-pentamethyl-2-cyclopenten-1-yl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4c**): Die Lösung von 0.50 g (1.0 mmol) [1](BF₄)₂ und 1.0 g KCN in 5 ml verd. Salzsäure wird mit 50 ml Pentan überschichtet und 4 h bei Raumtemp. heftig gerührt. Danach wird die rote Pentanphase abgetrennt, die Wasserphase mit 20 ml Pentan/Methylenchlorid (2:1) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet, eingeengt und über 1.5 × 10 cm Al₂O₃ filtriert. Aus dem nach Einengen des Eluats verbleibenden Rückstand sublimiert das Produkt bei 130°C/0.1 Torr (13 Pa). Ausb. 0.27 g (71%), Schmp. 200–202°C. – IR (KBr): 2220 cm⁻¹ (CN). – MS: *m/e* = 380 (24%, M⁺), 365 (9, M – CH₃), 353 (16, M – HCN), 338 (12, M – CH₃, – HCN), 328 (23, M – 2 CN), 313 (8, M – CH₃, – 2 CN), 279 (100, M – (CH₄ + HCN + Ni)).

C₂₂H₃₀N₂Ni (381.2) Ber. C 69.32 H 7.93 Gef. C 69.27 H 8.02

($\eta^{1-3-exo-4}$ -Cyan-1,2,3,endo-4,5-pentamethyl-2-cyclopenten-1-yl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4d**): 0.50 g (1.0 mmol) [3k]PF₆ werden mit 0.30 g (8.0 mmol) NaBH₄ im Zweiphasensystem Acetonitril/Pentan (10 und 10 ml) bei Raumtemp. heftig gerührt. Die rote Pentanphase wird abgetrennt, eingeengt und auf eine Fritte mit Al₂O₃ (1.5 × 10 cm) aufgezogen. Mit Pentan wird zuerst **4a** eluiert (0.24 g, 72%) und danach mit Acetonitril **4d** abgewaschen. Ausb. 70 mg (19%), Schmp. 183–185°C. – IR (KBr): 2215 cm⁻¹ (CN). – MS: *m/e* = 355 (68%, M⁺), 328 (100, M – HCN = Ni(C₅Me₅)₂), 221 (69, NiC₅Me₅H₂CN), 206 (35, NiC₅Me₄H₂CN), 192 (48, NiC₅Me₄CH₂), 178 (49, NiC₅Me₄).

C₂₁H₃₁NNi (356.2) Ber. C 70.81 H 8.77 Gef. C 70.62 H 8.73

($\eta^{1-3-exo-4}$ -Cyan-1,2,3,endo-4-tetramethyl-5-methylen-2-cyclopenten-1-yl)(pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**4e**): 0.70 g (1.4 mmol) [3k]PF₆ werden mit 1.0 g (8.8 mmol) Kalium-*tert*-bu-

tylat im Zweiphasensystem aus 5 ml THF, 10 ml Methylenchlorid und 70 ml Pentan 20 min intensiv gerührt. Die violettrote Oberphase wird abgetrennt, die THF-Phase nochmals mit einer Methylenchlorid/Pentanmischung extrahiert, die vereinigten Auszüge werden getrocknet, eingengt, in Pentan aufgenommen, und das Produkt wird bei -78°C ausgefroren. Ausb. 0.38 g (76%) violettrote Kristalle vom Schmp. $153-155^{\circ}\text{C}$. Zur Analyse wurde eine Probe bei $80^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr (13 Pa) sublimiert. – MS: $m/e = 353$ (77%, M^+), 338 (18, $\text{M} - \text{CH}_3$), 326 (38, $\text{M} - \text{HCN}$), 313 (21, $\text{M} - \text{CH}_2\text{CN}$), 266 (16, $[(\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2)_2] = \text{M}'$), 251 (14, $\text{M}' - \text{CH}_3$), 236 (10, $\text{M}' - 2 \text{CH}_3$), 221 (30, $\text{M}' - 3 \text{CH}_3$), 192 (70, $\text{NiC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$), 134 (100, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$). – IR (KBr): 2218 (CN), 1600 cm^{-1} (exocycl. C=C).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NNi}$ (354.2) Ber. C 71.21 H 8.25 Gef. C 71.41 H 8.33

Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode: Von den in Quarzampullen unter Argon eingeschmolzenen Proben (5–6 mg) wurden die magnetischen Suszeptibilitäten zwischen 4 und 295 K nach der Faraday-Methode mit einer speziellen Probenanordnung in der beschriebenen Meßapparatur²⁷⁾ bestimmt. Um den Einfluß ferromagnetischer Verunreinigungen zu eliminieren, wurden die Messungen an jedem Temperaturpunkt bei 5 verschiedenen Feldstärken (4×10^5 bis $11 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$) durchgeführt und die Suszeptibilitäten für $1/H \rightarrow 0$ bestimmt. Als diamagnetische Korrektur dienten die nach der Inkrementenmethode²⁸⁾ berechneten Werte von $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} = -240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für **1** und $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} = -306 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für $[\text{I}]\text{PF}_6$ (die entsprechenden Werte in SI-Einheiten werden daraus durch Multiplikation mit $4\pi \times 10^{-6}$ erhalten).

¹⁾ II. Mitteil.: U. Kölle und F. Khouzami, Chem. Ber. **114**, 2929 (1981).

²⁾ U. Kölle und F. Khouzami, Angew. Chem. **92**, 658 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 640 (1980).

³⁾ J. C. Smart und J. L. Robbins, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3936 (1978).

⁴⁾ J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5087 (1974).

⁵⁾ H. Werner und Th. Dernberger, J. Organomet. Chem. **198**, 97 (1980).

⁶⁾ T. L. Court und H. Werner, J. Organomet. Chem. **65**, 245 (1974).

⁷⁾ T. Biegler und R. Parsons, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **27**, 314 (1970).

⁸⁾ R. J. Gale und R. Job, Inorg. Chem. **20**, 40 (1981).

⁹⁾ G. S. Davies, M. L. H. Green und D. M. P. Mingos, Tetrahedron **34**, 3047 (1978).

¹⁰⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3753.

¹¹⁾ G. K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, J. Organomet. Chem. **102**, C9 (1975).

¹²⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, Angew. Chem. **82**, 883 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 897 (1970).

¹³⁾ Zur Gomberg-Bachmann-Hey-Reaktion des Ferrocens s. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 14 A1, S. 133 ff. (1974).

¹⁴⁾ K. W. Barnett, F. D. Mango und C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3387 (1969).

¹⁵⁾ U. Kölle und H. Werner, J. Organomet. Chem. **221**, 367 (1981).

¹⁶⁾ D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon und P. Batail, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2240 (1979).

¹⁷⁾ J. F. Helling und D. M. Braitsch, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7207 (1970).

¹⁸⁾ E. O. Fischer und G. E. Herberich, Chem. Ber. **94**, 1517 (1961).

¹⁹⁾ G. E. Herberich, C. Engelke und W. Pahlmann, Chem. Ber. **112**, 607 (1979).

²⁰⁾ N. El Murr und E. Laviron, Can. J. Chem. **54**, 3350 (1976).

²¹⁾ G. E. Herberich, W. Koch und H. Lueken, J. Organomet. Chem. **160**, 17 (1978).

²²⁾ J. K. Stille und K. S. Y. Lau, Acc. Chem. Res. **10**, 434 (1977).

²³⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, J. Organomet. Chem. **34**, C43 (1972).

²⁴⁾ U. Kölle, Inorg. Chim. Acta **47**, 13 (1981).

²⁵⁾ U. Kölle, unveröffentlicht.

²⁶⁾ R. G. Pearson und P. E. Figdore, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1541 (1980).

²⁷⁾ H. Lueken und W. Rohne, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 103 (1975).

²⁸⁾ A. Weiss und H. Witte, Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1973.