

η^1, η^2 -4-Alkenyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Komplexe

Herbert Lehmkuhl*, Christian Naydowski¹⁾, Reinhard Benn*),
Anna Ruffińska*), Gerhard Schroth*), Richard Mynott**) und Carl Krüger***)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 12. November 1982

η^1, η^2 -4-Alkenylnickel-Komplexe wie **1** isomerisieren bei 70°C über einen β H-Eliminierungsmechanismus zu den entsprechenden isomeren η^3 -Allylnickel-Komplexen wie z. B. **2**, **3**. Einbindung der Atome C-1 und C-2 des Alkenylliganden in einen aromatischen Ring in **10** oder in ein Cyclopropylsystem in **11** – **17** erhöht die Stabilität gegen β H-Eliminierung. ¹H-NMR- und Kristallstrukturuntersuchungen (an **17**) beweisen die Molekülstruktur von **11** – **17**. Durch PMe₃ wird die C=C-Bindung aus der Koordination mit Ni verdrängt. Es entstehen die 1:1-Komplexe **18** – **22**. Analoge η^1, η^2 -Alkenylnickel-Verbindungen mit um ein Glied kürzerer oder längerer Kette sind nicht stabil. Die 3-Alkenylkomplexe lagern sich – abhängig von der Substitution an der C=C-Bindung – in den η^3 -Cyclopentenyl-Komplex **26** bzw. die offenkettige (η^3 -3-Vinylallyl)nickel-Verbindung **28** um. Aus 5-Alkenylnickel entstehen die Kohlenwasserstoffe **29** – **31**, deren Bildung diskutiert wird.

η^1, η^2 -4-Alkenyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel Complexes

η^1, η^2 -4-Alkenylnickel complexes such as **1** isomerize at 70°C through a β H-elimination mechanism to give the corresponding η^3 -allylnickel compounds. Incorporation of the atoms C-1 and C-2 of the alkenyl ligand into an aromatic ring (in **10**) or into a cyclopropyl system (in **11** – **17**) increases the stability with respect to β H-elimination. ¹H NMR investigations and a crystal structure determination (of **17**) establish the molecular structure of **11** – **17**. Reaction with PMe₃ results in displacement of the C=C bond from nickel and formation of the 1:1 complexes **18** – **22**. Analogous η^1, η^2 -alkenyl compounds having chains one member shorter or longer are not stable: the 3-alkenyl compounds rearrange (dependent on the substituents at the C=C bond) to η^3 -cyclopentenyl (**26**) or to an open chain vinyl-substituted η^3 -allylnickel complex **28**, while the 5-alkenylnickel system gives the hydrocarbons **29** – **31**, the formation of which is discussed.

Alkenylmetallverbindungen werden bei metallkatalysierten Umwandlungen von Alkadienen in homogener Phase unter Cyclisierung, Doppelbindungsisomerisierung oder Mischdimerisierung mit Alkenen als Zwischenstufen postuliert. Verschiedene kinetische und thermodynamische Parameter, wie das Geschwindigkeitsverhältnis von Metall- β H-Eliminierung zu intramolekularer M – C-Addition an die C=C-Bindung im Alkenylmetall sowie Stabilitätsunterschiede zwischen Alkenyl- und Cycloalkylsystem in Abhängigkeit von der Ringgröße steuern dabei die Produktbildung.

*) ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

***) ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

****) Röntgenstrukturanalyse.

durch geminale Disubstitution am β C-Atom die Isomerisierung über β H-Eliminierung⁵⁾.

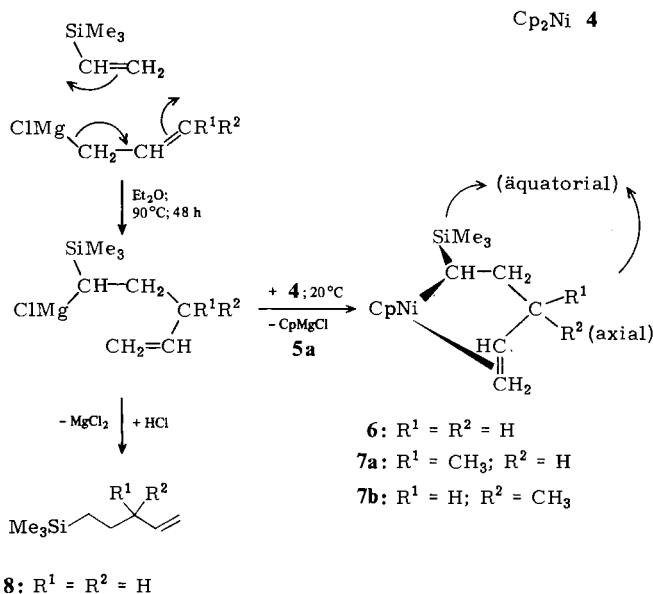
Wir haben jetzt weitere Möglichkeiten der thermodynamischen und/oder kinetischen Stabilisierung der Alkenyl-Nickel-Bindung untersucht.

α -Trimethylsilylsubstituierte Alkenylnickel-Komplexe

Von verschiedenen Alkylübergangsmetall-Verbindungen ist bekannt, daß eine SiMe_3 -Gruppe am α -C-Atom die Metall-C_{Alkyl}-Bindung thermodynamisch gegenüber homolytischem Bindungsbruch stabilisiert. So steigt z. B. die mittlere Bindungsdissoziationsenergie beim Übergang von Verbindungen $\text{M}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ in solche des Typs $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ bei Ti von 44 auf 64⁸⁾ und bei Zr von 54 auf 75⁸⁾ kcal·mol⁻¹. Als Ursache diskutiert man eine Überlappung gefüllter Orbitale der M-C-Bindung mit leeren d-Orbitalen geeigneter Symmetrie am Si.

Zur Synthese α -trimethylsilylsubstituierter η^1, η^2 -Alkenyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Komplexe benutzen wir folgenden Weg: 2-Alkenylmagnesiumhalogenide addieren sich regioselektiv mit Mg \rightarrow C-2 an (Trimethylsilyl)ethylen⁹⁾, die Magnesiumverbindungen reagieren mit Nickelocen (**4**) in Ausbeuten von 83 bzw. 92 % zu den Komplexen **6** bzw. **7**.

Schema 2



Bezüglich des Alkenylnickel-Chelatringes kann die Me_3Si -Gruppe an C-1 eine quasi-äquatoriale (a) oder eine quasi-axiale Position (b) einnehmen^{5,6)}. Analoges gilt in **7** für die CH_3 -Gruppe an C-3. Nach NMR-Untersuchungen befindet sich die Me_3Si -Gruppe in beiden Verbindungen nur in der quasi-äquatorialen Position, während die CH_3 -Gruppe in **7** beide Stellungen einnimmt. Die beiden Diastereomeren **7a** und **b** entstehen

im Verhältnis 59:41. **6** und **7** sind rote, viskose, nicht unzersetzt destillierbare Öle. **6** lagert sich in 0.3 M THF-Lösung bei 70°C mit einer Halbwertszeit von 4.3 h in ein Gemisch mehrerer, nicht identifizierter η^3 -Allyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Komplexe um und ist damit wesentlich weniger stabil gegen β H-Eliminierung als **1**.

Nimmt man die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Komplexierungsverschiebungen von **1** gegenüber 1-Penten und von **6** im Vergleich zu Trimethyl-4-pentenylsilan (**8**) als ungefähres Maß für die Stärke der Komplexierung der C=C-Bindung an Nickel, so sollte diese bei **1** und **6** vergleichbar sein, s. Tab. 1.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ der olefinischen Protonen bzw. C-Atome in **6** und **8**

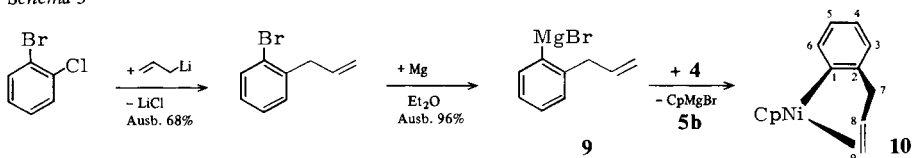
Proton, C-Atom	δ_6	δ_8	$\delta_6 - \delta_8$	$\delta_1 - \delta_{1\text{-Penten}}^{\text{D}}$
4-H	4.98 ^{a)}	5.83 ^{c)}	-0.85	-0.69
5-H (<i>E</i>) ^{e)}	2.88 ^{a)}	4.92 ^{c)}	-2.04	-1.93
5-H (<i>Z</i>) ^{e)}	2.65 ^{a)}	4.97 ^{c)}	-2.32	-2.22
C-4	80.2 ^{b)}	139.5 ^{d)}	-59.3	-58.7
C-5	45.1 ^{b)}	114.7 ^{d)}	-69.6	-69.0

^{a)} ^1H -NMR: 400 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta \equiv 3.60$); 297 K. – ^{b)} ^{13}C -NMR: 25.2 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.43$); 308 K. – ^{c)} ^1H -NMR: 80 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$. – ^{d)} ^{13}C -NMR: 25.2 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$. – ^{e)} Die *Z*- bzw. *E*-Stellung gilt bezüglich des Substituenten höchster Priorität. – ^{f)} Lit.⁵⁾

o-(2-Alkenyl)-substituierte Phenylnickel-Komplexe

Als nächstes wurde versucht, die Aktivierungsenergie der β H-Eliminierung dadurch zu erhöhen, daß wir den CpNi-Rest an ein in *o*-Stellung alkenylsubstituiertes Phenyl banden. Zur Synthese benutzten wir den in Schema 3 gezeigten Weg.

Schema 3



10 wurde in Form roter Nadeln mit 11% Ausbeute erhalten. Die ^1H -NMR-Komplexierungsverschiebungen $\delta_{10} - \delta_9$ betragen -0.74 (8-H), -1.18 (9-H, *E*) und -2.12 (9-H, *Z*) und zeigen an, daß die C=C-Bindung an Ni komplexiert ist.

Verglichen mit Allylbenzol sind die ^{13}C -NMR-Komplexierungsverschiebungen für **10** mit -49.8 für C-8 und -63.0 ppm für C-9 von gleicher Größenordnung wie bei anderen (η^5 -Cyclopentadienyl)- η^1, η^2 -4-alkenylnickel-Komplexen, s. Lit.⁵⁾ sowie Tab. 1 und 3.

Nach Erhitzen einer 0.18 M Lösung von **10** in THF (17 h, 70°C) zeigte das ^1H -NMR-Spektrum einer filtrierten Probe keine Änderung.

2-Alkenylsubstituierte Cyclopropylnickel-Komplexe

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung von η^1, η^2 -Alkenylnickel-Komplexen gegenüber einer Isomerisierung ergibt sich aus einer Betrachtung der Übergangszustände

bei der Metall- β H-Eliminierung. Die meisten Additionen von Hydridometallen an C–C-Mehrfachbindungen erfolgen *cis*-ständig. Dementsprechend kann bei der Rückreaktion für den Übergangszustand der Metall- β H-Eliminierung eine koplanare Anordnung von Metall und β -Wasserstoff angenommen werden, s. Abb. 1.

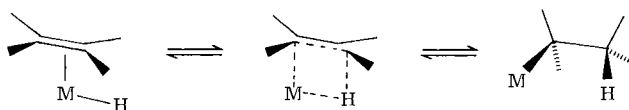


Abb. 1. Übergangszustand der *cis*-Addition von Hydridometall an eine C=C-Bindung und der Metall- β H-Eliminierung

Verhindert man am Alkylmetall die Einstellung der ekliptischen *syn*-Konformation von Metall und einem β H-Atom durch Einbinden von C-1 und C-2 in ein starres Ringsystem und fixiert Metall und einziges β H-Atom in einer *trans*-Konfiguration, dann sollten derartige Alkylmetall-Bindungen gegen β H-Eliminierung stabil sein.

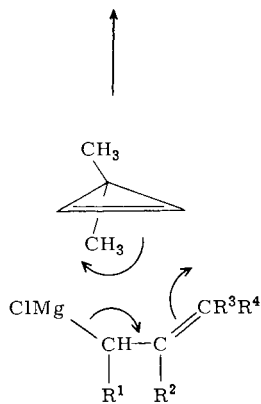
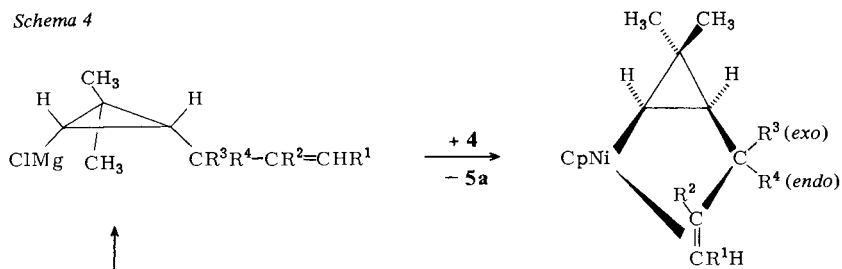
Wir konnten zeigen, daß dieses Prinzip der konformativen Stabilisierung gegen β H-Eliminierung bei den [*cis*-3-(2-Alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl](η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen realisierbar ist¹⁰. Zur Synthese benutzten wir die *cis*-stereoselektive Addition von 2-Alkenylmagnesiumhalogeniden an 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen zu den entsprechenden *cis*-3-(2-Alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropylmagnesiumhalogeniden¹¹, deren anschließende Umsetzung mit Nickelocen (**4**) zu den Komplexen **11**–**17** führt. **11**–**16** lassen sich durch Destillation zwischen 40 und 80 °C/0.0001 Torr als rote Öle in guten Ausbeuten analysenrein gewinnen, **17** ist nicht unzersetzt destillierbar und wurde durch wiederholte Extraktion mit Pentan und anschließende Kristallisation von **5** getrennt.

In den ¹H-NMR-Spektren von **11**–**17** sind die Signallagen der olefinischen Protonen durch Komplexierung an Nickel deutlich zu höherem Feld verschoben. Aus einem Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Olefinprotonen unkomplexierter Alkenylgruppen in den 1:1-Komplexen **18**–**22** von **11**–**14** und **17** mit Trimethylphosphan ergeben sich Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ von -1.36 bis -2.69 . In den IR-Spektren von **11**–**17** sind die Banden der C=C-Valenzschwingung langwellig zu 1460 – 1480 cm^{-1} verschoben.

Die Konformationen in **14** und **12a** wurden durch NOE-Experimente bestimmt⁶. Aus der Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Parameter aller Komplexe **11**–**17** kann auf gleiche Konformationen im chelatisierenden Alkenylliganden geschlossen werden.

Bei **12**, **15**, **16** und **17** sind durch unterschiedliche Konfiguration an C-1 des Alkenylrestes Diastereomere zu erwarten. Bei **16** und **17** lassen sich nur die *a*-Isomeren mit Vinyl- bzw. Phenylsubstituenten in *exo*-Position bezüglich des bicyclischen Ringsystems (gebildet aus Cyclopropylring und Alkenylnickelchelatrium), s. Abb. 2, ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Bei **12** entstehen die beiden Diastereomeren *a* (*exo*-Form) und *b* (*endo*-Form) im Verhältnis 86:14. Bei **15** erhöht sich die Zahl der möglichen Isomeren auf vier durch *Z*- bzw. *E*-Stellung der CH₃-Gruppe an der C=C-Bindung. Eine Kristallstrukturanalyse von **17** bestätigte die durch die ¹H-NMR-Untersuchungen gewonnene Vorstellung der Molekülstruktur (Abb. 2).

Schema 4



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]
11	H	H	H	H	57
12a	H	H	CH ₃	H	81
b	H	H	H	CH ₃	
13	H	H	CH ₃	CH ₃	96
14	H	CH ₃	H	H	88
15a	CH ₃	H	CH ₃	H	89
b	CH ₃	H	H	CH ₃	
16a	H	H	CH=CH ₂	H	57
17a	H	H	Ph	H	(80) ^a 9

a) Ausb. an Rohprodukt

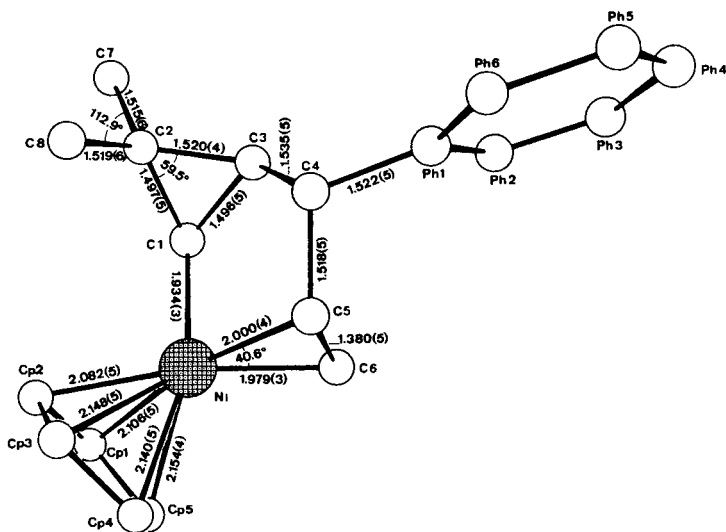


Abb. 2. Molekülstruktur von 17a

17 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die in Abb. 2 wiedergegebene Struktur entspricht der mit üblichen Methoden mit über 99proz. Wahrscheinlichkeit bestimmten absoluten Konfiguration des Moleküls. Wesentliche intramolekulare Atomabstände sowie Bindungswinkel sind in Tab. 2 und Abb. 2 enthalten¹²⁾.

Tab. 2. Bindungswinkel in **17a**

Bindungswinkel (°)			
C1-Ni-C5	85.6(2)	Ni-C1-C2	123.6(2)
C1-Ni-C6	89.7(2)	Ni-C1-C3	113.2(2)
C5-Ni-C6	40.6(2)	C2-C1-C3	61.0(2)
C1-Ni-Cp1	105.3(2)	C1-C2-C3	59.5(2)
C1-Ni-Cp2	98.3(2)	C1-C2-C7	116.7(3)
C1-Ni-Cp3	124.9(2)	C1-C2-C8	121.7(3)
C1-Ni-Cp4	161.5(2)	C3-C2-C7	115.7(3)
C1-Ni-Cp5	139.9(2)	C3-C2-C8	120.6(3)
C5-Ni-Cp1	167.5(3)	C7-C2-C8	112.9(3)
C5-Ni-Cp2	146.9(2)	C1-C3-C2	59.5(2)
C5-Ni-Cp3	114.4(2)	C1-C3-C4	114.4(3)
C5-Ni-Cp4	107.0(2)	C2-C3-C4	120.1(3)
C5-Ni-Cp5	129.7(2)	C3-C4-C5	107.9(3)
C6-Ni-Cp1	131.5(3)	C3-C4-CPh1	115.4(3)
C6-Ni-Cp2	169.2(2)	C5-C4-CPh1	109.9(3)
C6-Ni-Cp3	139.4(2)	C4-C5-C6	122.0(3)
C6-Ni-Cp4	108.7(2)	C4-C5-Ni	111.5(2)
C6-Ni-Cp5	105.5(2)	C6-C5-Ni	68.9(2)
		C5-C6-Ni	70.6(2)

Die Koordinationsgeometrie des zentralen Nickelatoms ist stark verzerrt trigonal planar, wobei ein Cyclopentadienylrest (Schwerpunkt D1), eine π -gebundene olefinische Doppelbindung C5-C6 (Mittelpunkt D2) sowie ein über Atom C1 σ -gebundener Dreiring je eine Koordinationsstelle besetzen. Als stärkste Abweichung von idealer trigonaler Geometrie ergibt sich hierbei der Winkel D1-Ni-D2 zu 141.8° , während D1-Ni-C1 130.7° beträgt. Als Folge der Spannung des cyclischen Systems C1-C6 ist der Winkel D2-Ni-C1 auf 87.5° reduziert. Diese hier gefundene Koordinationsgeometrie stimmt nahezu überein mit derjenigen eines durch Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)nickel mit Dimethylketen erhaltenen Reaktionsproduktes¹³⁾.

Der Abstand des zentralen Nickels zum Cp-Mittelpunkt D1 (1.767 \AA) entspricht, wie auch die zugehörigen Ni-C-Abstände (Mittelwert $2.126 \pm 0.03 \text{ \AA}$), denjenigen in bekannten anderen (η^5 -Cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen^{13,14)}. Wie oft bei Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen zu beobachten, ist auch im vorliegenden

Beispiel eine erhöhte thermische Bewegung des planaren Fünfringes zu registrieren ($\pm 0.018 \text{ \AA}$). Hieraus kann geschlossen werden, daß die gefundenen Abstände in diesem Molekülteil als geringfügig verfälscht erscheinen. Mit $1.934 (3) \text{ \AA}$ liegt die $\sigma\text{Ni}-\text{C1}$ -Bindung zwischen den für $\text{Ni}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ (1.975 \AA)¹⁵ und $\text{Ni}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ ¹⁶) bekannten Werten (1.90 \AA).

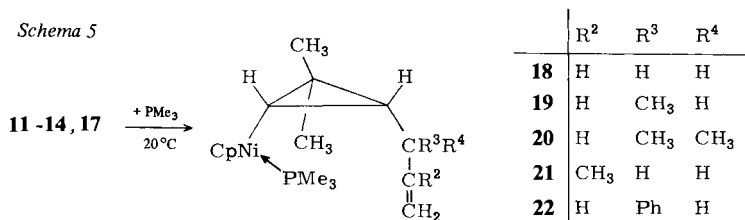
Der sich mit C1 anschließende Cyclopropyl-Ring C1 – C2 – C3 bildet mit der aus den Atomen Ni, C1, C3 und C4 gebildeten Ebene einen Diederwinkel von 65° . Hier fällt besonders auf, daß der Dreiring ungleiche Bindungsabstände aufweist, wobei die dem an Metall gebundenen Atom C1 gegenüberliegende Bindung C2 – C3 mit 1.520 \AA länger als normal ist, während beide anderen Bindungen (C1 – C2 $1.497 (5)$, C1 – C3 $1.496 (5) \text{ \AA}$) deutlich verkürzt sind. Aus diesem Abstandsmuster läßt sich ableiten, daß das Übergangsmetall als π -Donor mit dem $1a_2^1$ -Orbital (antibindend) und besonders dem nicht gefüllten $4e'$ -Orbital des Cyclopropylringes in Wechselwirkung steht¹⁷).

Mit 1.380 \AA ist die am Nickel π -gebundene Doppelbindung C5 – C6 in üblicher Weise gegenüber der Länge nicht-komplexierter C = C-Bindungen aufgeweitet. Eine durch Einbindung in das Ringsystem Ni-C1 bis C6 erzeugte Spannung äußert sich in geringfügig voneinander abweichenden Ni – C-Abständen (Ni – C5 $2.000 (4)$, Ni – C6 $1.979 (3) \text{ \AA}$). Der Abstand vom Metall zum bindungshalbierenden Punkt D2 beträgt 1.866 \AA . Der am tetraedrischen Atom C4 befindliche Phenylrest weist einen gemittelten C – C-Abstand von $1.38 (2) \text{ \AA}$ auf. Die Einstellung der Ebene dieses Ringes relativ zum zentralen Teil des Moleküls wird durch Packungskräfte im Kristallgitter bestimmt. Genaue Betrachtung aller intermolekularer Abstände ergab jedoch keine außergewöhnlichen Kontakte.

Im Gegensatz zu **1** und **6** ist **11** gegen βH -Eliminierung und damit verbundener Isomerisierung stabil. Eine 0.3 M Lösung in THF zeigte nach 24 Tagen bei 70°C keine Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

11 – **14** und **17** reagieren mit Trimethylphosphan unter Bildung der 1:1-Addukte **18** – **22**, in denen die C = C-Bindung nicht mehr an Ni komplexiert ist. Die $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen entsprechen denen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Tab. 3).

Schema 5



Die Reaktivität gegenüber PMe_3 hängt von Substitutionsort und -grad innerhalb der Alkenylkette ab: In 0.25 M THF-Lösungen von **11** – **14** und **17** und PMe_3 (1:1) erhält man innerhalb 1 h bei 20°C folgende Umsätze: **13** (27%), **12b** (16%), **11** (9%), **12a** (5%), **17a** (5%) und **14** (3%). Zur vollständigen Verdrängung der komplexierten C = C-Bindung durch PMe_3 benötigt man bei 20°C 12 – 37 Tage. Lediglich bei **13** wird nach 99 h offenbar eine Gleichgewichtsmischung aus **13** und **20** im Verhältnis 25:75 erhalten, deren Zusammensetzung sich nicht mehr ändert.

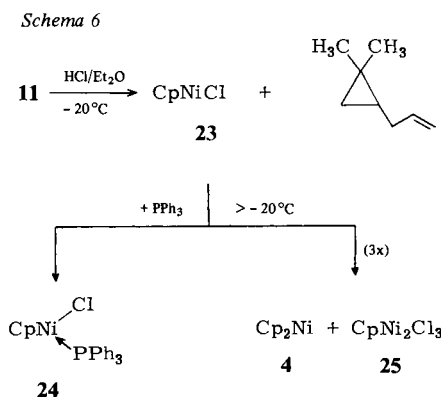
Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ der olefinischen Protonen bzw. C-Atome in **11**, **14**, **18** und **21**

Proton, C-Atom	$\delta_{11}^{\text{a)}}$	Kohlenwasserstoff	$\delta_{18}^{\text{c)}}$	$\Delta\delta$ $\delta_{11} - \delta_{18}$	$\delta_{14}^{\text{a)}}$	Kohlenwasserstoff	$\delta_{21}^{\text{c)}}$	$\Delta\delta$ $\delta_{14} - \delta_{21}$
2'-H	4.58	5.85 ^{d)}	5.94	-1.36	-	-	-	-
3'-H(<i>E</i>)	3.30	4.91 ^{d)}	4.87	-1.57	3.33	4.75 ⁽¹⁾	4.69	-1.36
3'-H(<i>Z</i>)	2.77	5.03 ^{d)}	5.02	-2.25	2.74	4.80 ⁽¹⁾	4.77	-2.03
C-2'	82.6	139.1 ^{b)}	-	-56.5	102.5	146.1 ^{b)}	-	-43.6
C-3'	52.0	114.3 ^{b)}	-	-62.3	53.6	109.9 ^{b)}	-	-56.3

a) ^1H -NMR: 400 MHz; [D_8]THF; TMS; 300 K. ^{13}C -NMR: 25.2 MHz; [D_8]Toluol ($\delta \equiv 20.43$); 308 K. - b) ^{13}C -NMR: 25.2 MHz; [D_8]Toluol; 308 K. - c) ^1H -NMR: 80 MHz; [D_8]THF ($\delta \equiv 3.60$); 308 K. - d) ^1H -NMR: 80 MHz; [D_8]THF.

Von beiden Diastereomeren **12** ist **b** mit dem Methylsubstituenten in der sterisch stärker gehinderten *endo*-Position reaktiver als das *exo*-Isomere **a**, das gleiche Reaktivität wie **17a** mit einem Phenylsubstituenten in *exo*-Position besitzt. Die Geschwindigkeit der Bildung der PMe_3 -Komplexe ist von der Phosphan-Konzentration abhängig. In 0.25 M THF-Lösungen von **11** erreicht man bei 3 bzw. 10fachem PMe_3 -Überschuß innerhalb 1 h Umsätze von 34 bzw. 60%. Damit muß Trimethylphosphan am Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes beteiligt sein.

Bei der Umsetzung von **11** mit Chlorwasserstoff (1:1) in Ether wird selektiv die Cyclopropyl-Nickel-Bindung gespalten. Das intermediär entstehende und oberhalb ca. -20°C instabile (Cyclopentadienyl)nickelchlorid (**23**) läßt sich als Triphenylphosphan-Komplex **24** abfangen.

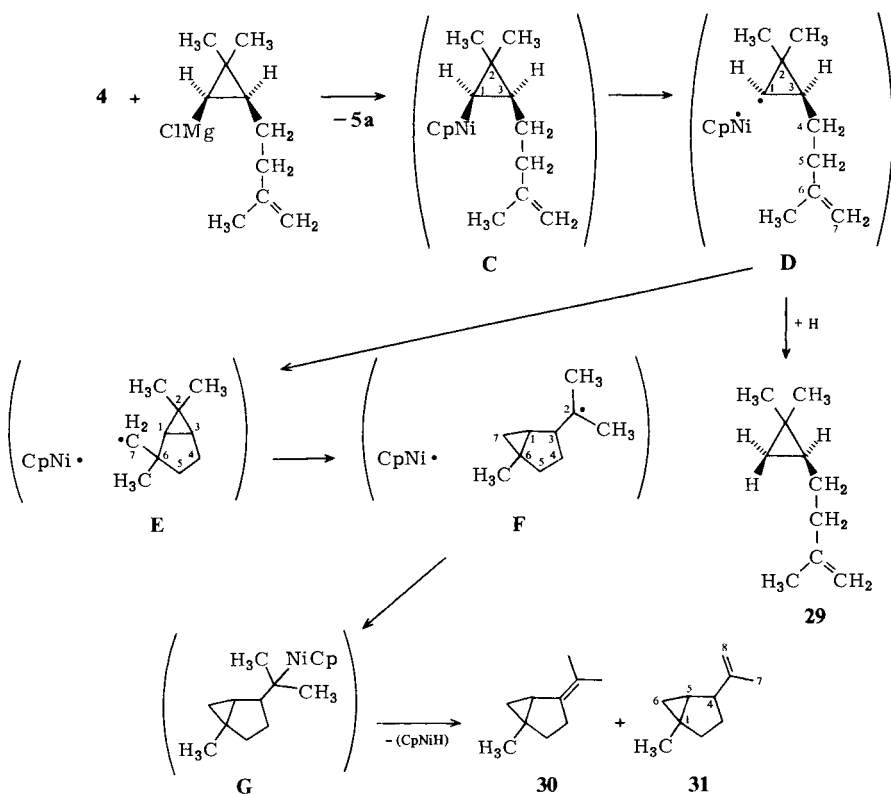


Oberhalb -20°C disproportioniert das gelbe **23** beim Aufnehmen in Toluol in lösliches **4** und einen braunen, unlöslichen Feststoff der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}_2\text{Cl}_3$ (**25**).

Ohne Beteiligung eines Übergangsmetalls lagern sich Vinylcyclopropane erst zwischen 320 und 450 °C in Cyclopentene um¹⁸⁾. Offenbar kommt es durch Wechselwirkung des Nickels mit der C=C-Bindung in **A** zu einer Vergrößerung der Ringspannung im Cyclopropan, die zum Bruch der C-2 – C-3-Bindung führt. Wir haben anfänglich¹⁰⁾ eine Bindungsspaltung zwischen C-1 und C-3 angenommen, mit der zwar die Bildung von **26**, jedoch nicht die später beobachtete von **28** erklärt werden kann. Das intermediär entstehende Pentadienylnickel-System kann U- oder W-Konformation einnehmen. Die U-Konformation ist offenbar bevorzugt, wenn R¹ und R² H-Atome sind, und reagiert unter Cyclisierung zu **26**, während bei raumerfüllenden Substituenten (R¹ = R² = CH₃) die W-Form stärker populiert zu sein scheint und zum offenkettigen η^3 -Allylnickel-Komplex **28** reagiert.

Die Strukturen **26** und **28** wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch identifiziert. **26** reagiert mit Chlorwasserstoff (1:1) in Ether unter selektiver Ablösung von Cyclopentadien zum dimeren (η^3 -Cyclopentenyl)nickelchlorid (**27**). Dies entsprach unserer Erfahrung, wonach bei η^3 -Allyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Komplexen selektiv die Cp – Ni-Bindung, bei η^1, η^2 -Alkenyl(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen dagegen die Alkenyl – Ni-Bindung protolytisch gespalten wird.

Schema 8



Beim Versuch zur Darstellung von Alkenylnickel-Komplexen mit sechsgliedriger Alkenylkette beobachteten wir andere Umlagerungs- bzw. Zerfallsmechanismen. Setzt man **4** mit dem Additionsprodukt von 3-Methyl-3-butenylmagnesiumchlorid an 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen um, so gelingt es nicht, ein nickelorganisches Reaktionsprodukt zu isolieren. Man erhält jedoch mit 70% Ausbeute die Kohlenwasserstoffe **29**, **30** und **31** im Verhältnis 10:56:34, die nach Isolierung anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR sowie der Massen-Spektren identifiziert wurden.

Offenbar kommt es bei der primär entstehenden 5-Alkenylnickel-Verbindung **C** wiederum nicht zu ausreichender Stabilisierung durch intramolekulare Komplexierung der C=C-Bindung an Nickel. Hier weicht das System unter homolytischem Bruch der Ni-C-Bindung aus. Die Bildung von **30** und **31** läßt sich durch Annahme einer Folge von intramolekularen Radikallagerungen aus dem primär gebildeten **D** erklären, das außerdem durch Einfangen eines H-Atoms zu **29** reagieren kann. **D** kann weiter zu **E** cyclisieren, entsprechend einem Reaktionstyp, der bei der Bildung von Cyclopentylmethyl- aus 5-Hexenyl-Radikalen bekannt ist¹⁹⁾. Anschließend würde ein Angriff der Radikalstelle an C-7 auf C-1 unter Bildung eines neuen Dreirings zwischen C-6, C-7 und C-1 und Spaltung der Bindung zwischen C-1 und C-2 zu **F** führen. Erfolgen diese homolytischen Spaltungen und Umlagerungen noch innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs, so hat **F** die Möglichkeit, das CpNi-Fragment zur nickelorganischen Verbindung **G** einzufangen, deren βH -Eliminierung dann **30** und **31** ergeben würde, s. Schema 8.

Diskussion

Wir nehmen an, daß für die Stabilisierung der $[\eta^1, \eta^2\text{-cis-3-(2-Alkenyl)cyclopropyl}]$ nickel-Komplexe **11** – **17** gegen βH -Eliminierung außer den bereits besprochenen kinetischen auch thermodynamische Ursachen maßgebend sind, da die Ringspannung beim Übergang vom Cyclopropan- zum -propen-System beträchtlich ansteigt. Beim unsubstituierten Cyclopropan beträgt diese Zunahme ca. $27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Differenz der Bindungsdissoziationsenthalpien von Ni-H und Ni-C müßte größer als $56\text{--}58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein, um negative Werte für die Reaktionsenthalpie der Ni- βH -Eliminierung zu erreichen, wenn man für $D_{\text{C-H}}$ (Cyclopropan) $100\text{--}102$ ²⁰⁾, für D_{H_2} 104 ²¹⁾ und für die Hydrierungsenthalpie von Cyclopropen $54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²²⁾ annimmt. Dementsprechend weichen nicht ausreichend durch Komplexierung stabilisierte (1-bzw. 3-Alkenyl)cyclopropylnickel-Komplexe der Metall- βH -Eliminierung aus und lagern sich durch Öffnung des Dreirings bzw. homolytischen Bruch der Ni-C-Bindung um.

Wir danken Frau *M. Bellenbaum* für die Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organomagnesium- und Organonickel-Verbindungen wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Ether, Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden nach Vortrocknen über CaCl_2 und anschließend Natrium in Destillationsapparaturen mit Kreislauf des Lösungsmittels über einer Kalium-Natriumlegierung getrocknet. Die für NMR-Untersuchungen benötigten Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $[\text{D}_8]\text{THF}$ und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

wurden über Natriumtetraethylaluminat getrocknet. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim. – NMR-Untersuchungen: Bruker WP-80-FT (^1H - und ^{31}P -NMR), Bruker WH-400-FT (^1H - und ^{13}C -NMR) und Varian XL-100-FT (^{13}C -NMR).

Nickelocen (**4**) wurde nach Lit.²³⁾ dargestellt, mit Pentan extrahiert und anschließend bei 0.0001 Torr sublimiert. Die α -trimethylsilylsubstituierten 4-Alkenylmagnesiumhalogenide wurden durch Addition von Allyl- bzw. 2-Butenylmagnesiumhalogenid an Trimethylvinylsilan in Ether (Autoklav, 90°C, 48 h)⁹⁾ dargestellt. Die *cis*-3-Alkenyl-2,2-dimethylcyclopropylmagnesiumhalogenide erhielten wir entspr. Lit.¹¹⁾.

2-Allylphenylmagnesiumbromid: 1-Allyl-2-brombenzol wurde analog Lit.²⁴⁾ durch Umsetzung von 1-Brom-2-chlorbenzol mit Allyllithium erhalten und aus dem destillierten Rohprodukt (Ausb. 68%) durch präp. GC (4 m 20proz. SF 96, \varnothing 40 mm, 900 ml/min N_2 , 120°C) in 98.6proz. Reinheit isoliert. Nun wurden 0.343 g (14.1 mmol) Mg in 2 ml Ether mit 3 ml einer Lösung von 1.977 g (10.0 mmol) 1-Allyl-2-brombenzol in 13 ml Ether aktiviert. Die restliche Halogenidlösung wurde innerhalb 20 min zugetropft; Ausb. 96%.

*Isomerisierung von (η^5 -Cyclopentadienyl)- η^1, η^2 -4-pentenylnickel (**1**) und von **6***: Jeweils 0.3 M Lösungen von **1** und **6** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C gehalten. Die Abnahme der Konzentration an **1** bzw. **6** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch mittels Integration der Resonanzlinien der $=\text{CH}_2$ -Protonen bestimmt. Als interner Bezug diente das THF-Signal bei $\delta = 3.60$. Beim Auftragen von $\log [\mathbf{1}]$ bzw. $\log [\mathbf{6}]$ gegen die Zeit ergaben sich Geraden mit negativer Steigung.

Die Identifizierung der aus **1** gebildeten Isomeren erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch⁷⁾: (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -*syn*-1-ethylallyl)nickel (**2a**), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -*anti*-1-ethylallyl)nickel (**2b**), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -*syn*-1,*anti*-3-dimethylallyl)nickel (**3ab**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -*anti*-1,*anti*-3-dimethylallyl)nickel (**3bb**).

*Darstellung der Komplexe **6** und **7**. Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung von 20–40 mmol **4** in einer Mischung von 50 ml Ether und 20 ml THF ließ man bei 20°C eine ca. 1 M etherische Lösung von 20–40 mmol des entsprechenden 1-(Trimethylsilyl)-4-pentenylmagnesiumhalogenids tropfen. Nach einer weiteren h wurden von der dunkelroten Lösung die Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert; der Rückstand wurde mit 100 ml Pentan gerührt, dann wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Diese Operation wurde wiederholt. Nach Trocknen des Filtrats bei 20°C/0.0001 Torr blieben **6** bzw. **7** als dunkelrote, viskose Öle zurück.

*(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -1-(trimethylsilyl)-4-pentenyl]nickel (**6**)*: Aus 3.5 g (18.5 mmol) **4** in 40 ml Ether und 15 ml THF mit 30 ml 0.6 M etherischer Lösung von 1-(Trimethylsilyl)-4-pentenylmagnesiumchlorid (18 mmol). Ausb. 3.96 g (14.9 mmol, 83%). – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 4. – MS (70 eV, 10°C): $m/e = 264$ (42%, M^+), 198 (86), 156 (100), 130 (46), 73 (56, SiMe_3), 59 (47). $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NiSi}$ (265.1) Ber. C 58.89 H 8.36 Ni 22.14 Si 10.59
Gef. C 58.85 H 8.40 Ni 22.11 Si 10.46

*(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -3-methyl-1-(trimethylsilyl)-4-pentenyl]nickel (**7**)*: Aus 7.0 g (37.0 mmol) **4** in 50 ml Ether und 20 ml THF und 50 ml 0.91 M etherischer Lösung von 3-Methyl-1-(trimethylsilyl)-4-pentenylmagnesiumchlorid (45.5 mmol) wurden 9.56 g (34.2 mmol, 93%) **7** als Gemisch der Isomeren **a** und **b** im Verhältnis 59:41 in Form eines roten, viskosen Öls erhalten. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 4. – MS (70 eV, 10°C): $m/e = 278$ (51%, M^+), 212 (95), 156 (100), 73 (68, SiMe_3), 59 (35).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NiSi}$ (279.1) Ber. C 60.24 H 8.66 Ni 21.03 Si 10.05
Gef. C 60.38 H 8.73 Ni 21.07 Si 9.86

Tab. 4. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **6**, **7a** und **b**

Proton ^{a)} bzw. C-Atom ^{b)}	Chemische Verschiebung δ		
	6	7a	7b
Cp	5.25	5.27	5.25
1-H ^{c)}	1.56	1.35	1.58
2-H	0.89	0.65	1.12
2-H ^{c)}	0.34	0.37	0.0
3-H	1.96	CH ₃ : 0.97	2.11
3-H ^{c)}	2.11	2.47	CH ₃ : 1.33
4-H	4.98 ^{e)}	4.90 ^{e)}	4.63 ^{h)}
5-H(<i>E</i>) ^{d)}	2.88	2.82	2.89
5-H(<i>Z</i>) ^{d)}	2.65	2.66	2.59
Si(CH ₃) ₃	0.06	0.05	0.05
C-1	12.63	9.40	7.33
C-2	26.71	33.65	34.54
C-3	35.47	38.23	42.47
3-CH ₃	—	21.82	—
3-CH ₃ ^{c)}	—	—	21.73
C-4	80.24	87.32	84.80
C-5	45.09	45.34	43.25
SiCH ₃	0.27	0.29	0.23
Cp	92.51	92.45	92.49

a) ^1H -NMR: 400 MHz, [D₈]THF ($\delta \equiv 3.60$), 297 K. — b) ^{13}C -NMR: 25.2 MHz, [D₈]Toluol ($\delta \equiv 20.43$), 308 K. — c) Die quasi-axialen Positionen im Chelatring sind mit (') bezeichnet. — d) Die *Z*- bzw. *E*-Positionen gelten bezüglich des Substituenten höherer Priorität. — e) $^3J_{4,5(\text{Z})} = 13.2$; $^3J_{4,5(\text{E})} = 8.1$ Hz. — f) $^3J_{4,5(\text{Z})} = 13.3$; $^3J_{4,5(\text{E})} = 8.1$ Hz.

(η^1, η^2 -2-Allylphenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel (**10**): 1.052 g (5.5 mmol) **4** in 10 ml Ether und 5 ml THF und 12 ml einer 0.51 M etherischen Lösung von 6.1 mmol 2-Allylphenylmagnesiumbromid wurden 40 h bei 20 °C gerührt. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel i. Vak. rührte man den Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan, filtrierte und ließ aus dem Filtrat bei -78 °C nicht umgesetztes **4** auskristallisieren. Die bei -78 °C abgetrennte Mutterlauge wurde auf 15 ml eingengt und 3 d bei -26 °C gehalten. Die ausgefallenen roten Kristalle wurden abgetrennt und aus 10 ml Pentan umkristallisiert. Ausb. 140 mg (0.58 mmol, 11 %), rote Nadeln. — ^1H -NMR (80 MHz, [D₈]THF ($\delta \equiv 3.60$)): $\delta = 6.7 - 7.05$ (aromat. H), 5.43 (s, CpH), 3.50 (m, 7-H), 2.85 (m, 7-H'), 5.23 (m, 8-H), 3.60 (m, 9-H (*E*)), $^3J_{8,9(\text{E})} = 8$ Hz), 2.83 (m, 9-H (*Z*)), $^3J_{8,9(\text{Z})} = 13$ Hz). — ^{13}C -NMR (25.2 MHz, [D₈]Toluol ($\delta = 20.43$), 223 K): $\delta = 148.7$ (C-1), 150.7 (C-2), 40.1 (C-7), 78.3 (C-8), 52.6 (C-9), 93.4 (Cp). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 240$ (35 %, M⁺), 176 (39), 174 (100), 115 (30), 58 (38).

C₁₄H₁₄Ni (241.0) Ber. C 69.77 H 5.85 Ni 24.36 Gef. C 69.78 H 5.91 Ni 24.28

2-Allylphenylmagnesiumbromid: ^1H -NMR (80 MHz, [D₈]THF): $\delta = 6.8 - 7.5$ (aromat. H), 3.41 (d, 7-H, 7-H'), 5.97 (m, 8-H), 4.95 (m, 9-H (*Z*)), 4.78 (m, 9-H (*E*)).

(η^1, η^2 -*cis*-3-(2-Alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Komplexe **11**–**16**. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von ca. 40 mmol **4** in 50 ml Ether und 20 mmol THF tropfte man bei 20 °C innerhalb 4 h 50 ml einer ca. 0.8 M etherischen Lösung von ca. 40 mmol *cis*-3-(2-Alkenyl)-2,2-dimethylcyclopropylmagnesiumchlorid. Nach weiteren 48 h wurde das rote Reaktionsgemisch bei 20 °C i. Vak. eingengt, den Rückstand rührte man mit 150 ml Pentan, filtrierte und destillierte das Filtrat fraktionierend. Zwischen 40 und 90 °C/0.0001 Torr sublimierten bzw. destillierten **11**–**16**. ^1H -NMR-Daten s. Lit.⁶⁾; ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 5.

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **11** – **14** und **17a**

C-Atom	Chemische Verschiebungen ^{a)} δ und Multiplizitäten					
	11	12a	12b^{d)}	13	14	17a
C-1	23.13 (d)	20.21 (d)	19.31	17.94 (d)	21.76 (d)	20.71 (d)
C-2	21.36 (s)	22.17 (s)	21.67	23.33 (s)	21.23 (s)	23.38 (s)
2-CH ₃ ^{b)}	27.96 (q)	28.24 (q)	29.36	28.65 (q)	27.91 (q)	28.27 (q)
2-CH ₃ ^{c)}	23.76 (q)	24.93 (q)	28.66	27.90 (q)	23.40 (q)	23.76 (q)
C-3	29.29 (d)	35.01 (d)	39.25	42.87 (d)	28.26 (d)	35.06 (d)
C-1'	31.66 (t)	38.46 (d)	41.04	43.72 (s)	37.50 (t)	50.03 (d)
C ^{b)} an C-1'	–	24.19 (q)	–	37.98 (q)	–	146.50 (s)
C ^{c)} an C-1'	–	–	19.70	30.15 (q)	–	–
C-2'	82.55 (d)	87.89 (d)	88.15	92.35 (d)	102.51 (s)	85.06 (d)
2'-CH ₃	–	–	–	–	29.18 (q)	–
C-3'	51.98 (t)	49.43 (t)	50.71	48.65 (t)	53.55 (t)	50.98 (t)
Cp	92.33 (d)	92.19 (d)	92.73	92.61 (d)	93.07	92.28 (d)

^{a)} 25.2 MHz, [D₈]Toluol ($\delta \equiv 20.43$), 308 K. – ^{b)} *exo*-ständig. – ^{c)} *endo*-ständig. – ^{d)} Die Multiplizitäten und deshalb die Zuordnungen sind nicht gesichert, da **12b** nur zu ca. 14% vorlag.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-*cis*-3-(2-propenyl)cyclopropyl]nickel (**11**): Aus 7.87 g (41.7 mmol) **4** und 50.4 mmol der entsprechenden Magnesiumverbindung erhielt man durch Sublimation 5.55 g (23.8 mmol, 57%) **11** vom Schmp. 42°C. – MS (70 eV, 30°C): $m/e = 232$ (60%, M⁺), 166 (86), 150 (79), 124 (77), 98 (38), 84 (19), 58 (100), 41 (25), 39 (23).

C₁₃H₁₈Ni (233.0) Ber. C 67.01 H 7.78 Ni 25.19 Gef. C 67.11 H 7.69 Ni 25.08

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-*cis*-3-(1-methyl-2-propenyl)cyclopropyl]nickel (**12a** und **b**): Aus 7.57 g (40.0 mmol) **4** und 45.8 mmol entsprechender Magnesiumverbindung wurden 7.97 g (32.2 mmol, 81%) eines Gemisches der Diastereomeren **12a** und **b** im Verhältnis 86:14 erhalten. – MS (70 eV, 20°C): $m/e = 246$ (65%, M⁺), 180 (94), 164 (75), 150 (23), 140 (52), 138 (51), 124 (58), 123 (61), 112 (23), 98 (37), 58 (100), 41 (43), 39 (36).

C₁₄H₂₀Ni (247.0) Ber. C 68.07 H 8.16 Ni 23.76 Gef. C 68.12 H 8.11 Ni 23.81

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -*cis*-3-(1,1-dimethyl-2-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]nickel (**13**): Aus 7.34 g (38.8 mmol) **4** und 40.9 mmol entsprechender Magnesiumverbindung. Ausb. 9.75 g (37.3 mmol, 96%), dunkelrotes, viskoses Öl. – MS (70 eV, 70°C): $m/e = 260$ (61%, M⁺), 194 (92), 191 (44), 178 (29), 164 (26), 154 (31), 152 (40), 150 (39), 140 (50), 138 (63), 136 (38), 126 (94), 124 (67), 123 (80), 112 (25), 98 (40), 58 (100), 41 (58), 39 (33).

C₁₅H₂₂Ni (261.1) Ber. C 69.01 H 8.49 Ni 22.48 Gef. C 68.99 H 8.45 Ni 22.39

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-*cis*-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropyl]nickel (**14**): Aus 7.90 g (41.8 mmol) **4** und 50.0 mmol entsprechender Magnesiumverbindung. Ausb. 9.10 g (36.8 mmol, 88%), dunkelrote, schuppenartige Kristalle. – MS (70 eV, 50°C): $m/e = 246$ (65%, M⁺), 180 (100), 164 (50), 140 (75), 124 (53), 98 (42), 58 (41), 41 (17), 39 (15).

C₁₄H₂₀Ni (247.0) Ber. C 68.07 H 8.16 Ni 23.76 Gef. C 68.02 H 8.10 Ni 23.68

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-*cis*-3-(1-methyl-2-butenyl)cyclopropyl]nickel (**15**): Aus 6.84 g (36.2 mmol) **4** und 49.4 mmol entsprechender Magnesiumverbindung wurden 8.46 g (32.4 mmol, 89%) eines Gemisches von **15a** (*Z*)-Butenyl), **15a** (*E*), **15b** (*Z*) und **15b** (*E*) im Verhältnis 22:37:36:5⁶⁾ als dunkelrotes, viskoses Öl erhalten. – MS (70 eV, 70°C): $m/e = 260$

(67%, M⁺), 194 (100), 178 (23), 166 (30), 164 (36), 154 (42), 150 (45), 140 (36), 138 (53), 136 (34), 126 (70), 124 (54), 123 (66), 112 (22), 100 (30), 98 (41), 84 (19), 69 (53), 58 (97), 41 (83), 39 (34).

C₁₅H₂₂Ni (261.1) Ber. C 69.01 H 8.49 Ni 22.48 Gef. C 68.96 H 8.52 Ni 22.42

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -cis-3-(1-ethenyl-2-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]nickel (**16**): Aus 13.6 g (72.0 mmol) **4** und 85 mmol entsprechender Magnesiumverbindung wurden durch Destillation bei 70–80°C (Bad)/0.0001 Torr 10.7 g (41.3 mmol, 57%) **16a** als rotes Öl erhalten. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF, TMS): δ = 5.74 (m, 2'-H), 5.26 (s, Cp), 4.88 (m, 3'-H (Z)), 4.79 (m, 3'-H (E)), 4.48 (m, Ethenyl-1-H, komplexiert), 3.27 (d, Ethenyl-2-H (E), komplexiert), 2.78 (d, Ethenyl-2-H (Z), komplexiert), 2.89 (m, 1'-H), 1.34 (s, 2-CH₃), 0.82 (s, 2-CH₃), 0.35 (d, 1-H), 0.14 (m, 3-H). – MS (70 eV, 0°C): *m/e* = 258 (62%, M⁺), 192 (100), 176 (42), 164 (28), 150 (74), 138 (30), 136 (28), 124 (60), 123 (57), 58 (86), 41 (35), 39 (28).

C₁₅H₂₀Ni (259.0) Ber. C 69.55 H 7.78 Ni 22.66 Gef. C 69.26 H 8.06 Ni 22.47

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^1, η^2 -2,2-dimethyl-cis-3-(1-phenyl-2-propenyl)cyclopropyl]nickel (**17**): Es wurde ausgehend von 7.61 g (40.3 mmol) **4** und 44.2 mmol entsprechender Magnesiumverbindung wie in der allgemeinen Vorschrift verfahren, jedoch nicht destilliert. Das aus dem Pentanextrakt gewonnene Rohprodukt enthielt laut ¹H-NMR ca. 80% **17**. Zur Gewinnung eines analytisch reinen Produktes wurden Extraktion mit Pentan, Filtrieren und Eindampfen des Filtrates insgesamt viermal wiederholt, dann wurde in ca. 25 ml Pentan aufgenommen und die Lösung bei –26°C gehalten. Nach 2 Monaten waren 1.2 g (3.8 mmol, 9%) **17** in Form roter Nadeln auskristallisiert, Schmp. 57°C. – MS (70 eV, 70°C): *m/e* = 308 (32%, M⁺), 242 (100).

C₁₉H₂₂Ni (309.1) Ber. C 73.83 H 7.17 Ni 18.99 Gef. C 73.98 H 7.15 Ni 18.89

Umsetzung von **11**–**14** und **17** mit Trimethylphosphan unter Standardbedingungen: Die Lösung von je 0.50 mmol **11**–**14** bzw. **17** in 1 ml [D₈]THF wurde mit 1 ml einer 0.5 M Lösung von PMe₃ in [D₈]THF versetzt. Nach 1 h kühlte man auf –78°C und füllte 0.6 ml für ³¹P-NMR-Messungen ab. Von der restlichen Menge wurde überschüssiges Trimethylphosphan i. Vak. abgezogen und nach Lösen des Rückstandes in [D₈]THF das Verhältnis von **11**–**14** und **17** zu den PMe₃-Komplexen ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

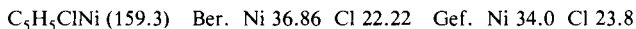
Tab. 6. ¹H-NMR-Daten der PMe₃-Komplexe **18**–**22**

Proton	Chemische Verschiebungen $\delta^a)$				
	18	19a	20	21	22
1-H	–0.30	–0.45	–0.31	–0.15	0.6
2-CH ₃ ^{b)}	0.96	1.02	1.00	1.01	1.01
2-CH ₃ ^{c)}	0.95	1.08	0.95	0.95	0.76
3-H	0.08	–0.02	0.10	0.31	0.4
1'-H	2.19	CH ₃ : 1.05	CH ₃ : 1.18	2.15	Ph: 7.2
1'-H	1.8	1.7	CH ₃ : 1.12	1.7	3.02
2'-H	5.94	6.14	7.08	CH ₃ : 1.75	6.11
3'-H (E) ^{d)}	4.87	4.93	4.82	4.69	5.00
3'-H (Z) ^{d)}	5.02	5.09	4.87	4.77	4.95
Cp-H	5.18	5.19	5.25	5.21	5.26

a) 80 MHz, [D₈]THF ($\delta \equiv 3.60$), 308 K. – b) CH₃-Gruppe in *exo*-Position. – c) CH₃-Gruppe in *endo*-Position. – d) Z- bzw. E-Position bezüglich des Substituenten höherer Priorität.

Protolyse von **11**: Zu einer Lösung von 0.659 g (2.8 mmol) **11** in 6 ml Ether wurden bei –20°C 1.5 ml einer 1.86 M etherischen Lösung von Chlorwasserstoff (2.8 mmol) getropft. Die rote Lö-

sung entfärbte sich sofort, und es fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei -20°C i. Vak. enthielt das Kondensat 2.8 mmol (100%) 1,1-Dimethyl-2-(2-propenyl)cyclopropan (GC). Der gelbe, thermisch empfindliche Rückstand entsprach in seiner analytischen Zusammensetzung annähernd (Cyclopentadienyl)nickelchlorid (**23**).

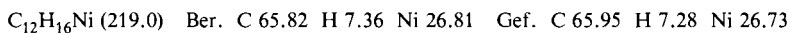


Beim Suspendieren von **23** in Toluol bei 20°C entstanden eine grüne Lösung von **4** und ein brauner Feststoff, bei dem es sich wahrscheinlich um **25** handelt.

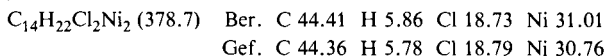
In einem analogen Versuch wurde nach Reaktion mit HCl bei -20°C eine äquivalente Menge Triphenylphosphan zugesetzt. Innerhalb 20 h bildete sich ein feinkristalliner, roter Niederschlag von **24**, der abfiltriert und bei $20^\circ\text{C}/0.0001$ Torr getrocknet wurde.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)nickelchlorid (**24**)^{25,26}: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 7.5 - 7.2$ (Ph), 4.98 (s, Cp).

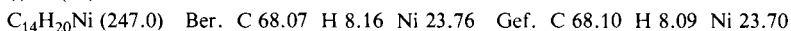
(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -4,4-dimethylcyclopentenyl)nickel (**26**): Aus 6.39 g (33.8 mmol) **4** in 60 ml Ether und 20 ml THF und 42 ml 0.6 M etherischer Lösung von *cis*-3-Ethenyl-2,2-dimethylcyclopropylmagnesiumchlorid (25.2 mmol) wurden durch Destillation bei 40°C (Bad)/0.0001 Torr 4.02 g (18.3 mmol, 73%) **26** als violette Flüssigkeit erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, TMS, 300 K): $\delta = 5.24$ (s, Cp), 5.36 (t, 2-H, $J_{1,2} = J_{2,3} = 3.0$ Hz), 3.86 (m, 1-H), 3.75 (m, 3-H), 1.17 (s, 4-CH₃), 1.06 (d, 5-H, $^3J_{1,5} = 1.3$, $^2J_{5,5'} = -16.2$ Hz), 0.90 (s, 4-CH₃), 0.83 (dd, 5-H', $^3J_{1,5'} = 3.2$, $^4J_{3,5'} = 1.3$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \equiv 20.43$), 308 K): $\delta = 88.64$ (d, Cp), 82.69 (d, C-2), 74.49 (d, C-3), 60.35 (d, C-1), 47.31 (t, C-5), 42.72 (s, C-4), 30.80 (q, 4-CH₃), 29.94 (q, 4-CH₃). – MS (70 eV, 20°C): $m/e = 218$ (100%, M^+), 203 (17), 152 (98), 150 (65), 136 (61), 124 (50), 123 (33), 97 (16), 58 (58), 41 (11), 39 (18).



Protolyse von **26**: Zu 1.92 g (8.7 mmol) **26** in 10 ml Ether tropfte man bei 0°C 8 ml einer 1.88 M etherischen Lösung von Chlorwasserstoff. Nach Abziehen des Ethers bei 0°C i. Vak. verblieben 1.61 g (4.2 mmol, 96%) *Di- μ -chloro-bis*[(η^3 -4,4-dimethylcyclopentenyl)nickel] (**27**) als feines orangefarbenes Pulver. – MS (70 eV, 50°C): $m/e = 376$ (1%, M^+), 340 (2.6), 246 (2), 244 (2), 95 (99), 79 (100).



Umsetzung von **4** mit 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(2-methyl-1-propenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid: Aus 5.48 g (29.0 mmol) **4** in 125 ml Ether und 25 ml 0.46 M etherischer Lösung von 11.5 mmol Magnesiumverbindung wurden durch Destillation bei 40°C (Bad)/0.0001 Torr 1.38 g (5.57 mmol, 48%) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -1,1-dimethyl-*syn*-3-(2-methyl-1-propenyl)allyl)nickel (**28**) als grünes, viskoses Öl erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, TMS, 308 K): $\delta = 5.46$ (m, 1'-H), 5.06 (m, 2-H), 5.04 (s, Cp), 3.43 (t, 3-H, $^3J_{2,3} = 10$, $^3J_{3,1'} = 10$ Hz), 1.56 (s, 2'-CH₃), 1.50 (s, 2'-CH₃), 1.29 (s, 1-CH₃, *syn*), 0.95 (s, 1-CH₃, *anti*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \equiv 20.43$), 213 K): $\delta = 131.16$ (s, C-2'), 129.96 (C-1'), 90.49 (d, C-2), 89.23 (s, Cp), 67.79 (s, C-1), 53.66 (d, C-3), 29.99 (1-CH₃, *syn*), 26.85 (2'-CH₃, *E*), 23.54 (1-CH₃, *anti*), 18.65 (2'-CH₃, *Z*). – MS (70 eV, 20°C): $m/e = 246$ (78%, M^+), 180 (100), 164 (40), 140 (52), 124 (30), 123 (35), 98 (30), 68 (44).



Umsetzung von **4** mit 2,2-Dimethyl-*cis*-3-(3-methyl-3-butenyl)cyclopropylmagnesiumchlorid: 5.1 g (27.0 mmol) **4** in 20 ml Ether und 15 ml THF und 80 ml 0.35 M etherischer Lösung von 28.0 mmol Magnesiumverbindung wurden 60 h bei 20°C gehalten. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. rührte man den Rückstand mit 150 ml Pentan, filtrierte und zog i. Vak. alle flüchtigen

gen Bestandteile ab. Der Rückstand enthielt keine Cp-haltigen Nickelkomplexe. In den vereinigten Kondensaten wurden 6.6 mmol (24%) **31**, 2.1 mmol (8%) **29** und 10.4 mmol (39%) **30** nachgewiesen (GC) und durch präp. GC (6 m 10proz. FFAP, Ø 12 mm, 500 ml/min N₂, 60°C) in 97.7-, 85.0- und 99.8proz. Reinheit isoliert.

1,1-Dimethyl-2-(3-methyl-3-butenyl)cyclopropan (29): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃ (δ ≡ 7.25), 308 K): δ = 4.65 (m, 2H, 4'-H), 2.07 (m, 2H, 2'-H), 1.46 (m, 3'-CH₃), 1.5 (m, 2H, 1'-H), 1.04 (1-CH₃), 1.02 (1-CH₃), 0.50 (m, 2-H), 0.38 (m, 3-H), -0.09 (m, 3-H).

4-Isopropenyl-1-methylbicyclo[3.1.0]hexan (31): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ (δ ≡ 7.24)): δ = 4.81 (m, CH=(Z)), 4.66 (m, CH=(E)), 2.73 (m, 4-H; ³J_{4,5} = 4.2, ⁴J_{4,8(Z)}} = -1.5, ⁴J_{4,8(E)}} = -1.1 Hz), 1.73 (7-H), 1.7/1.6 (m, 2-H₂), 1.6/1.0 (m, 3-H₂), 1.18 (s, 1-CH₃), 0.98 (m, 5-H; ³J_{5,6} = 7.8, ³J_{5,6'} = 3.8 Hz), 0.44 (m, 6'-H), 0.20 (m, 6-H, ²J_{6,6'} = -4.9 Hz). - ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): δ = 148.33 (s, C = Isopropenyl), 108.15 (t, CH₂=), 47.10 (d, C-4), 33.98 (t, C-2), 27.27 (d, C-5), 26.80 (t, C-3), 23.06 (s, C-1), 22.07 und 21.76 (je q, 1-CH₃ und CH₃-7), 11.45 (t, C-6).

4-Isopropyliden-1-methylbicyclo[3.1.0]hexan (30): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ (δ ≡ 7.24)): δ = 2.34 (m, 3-H), 1.85-1.6 (mehrere m, 3-, 2-H), 1.74 (s, CH₃ an C=C), 1.59 (s, CH₃ an C=C), 1.57 (m, 5-H), 1.22 (s, 1-CH₃), 0.57 (m, 6-H), 0.51 (m, 6-H'); ³J_{5,6} = 8.1, ³J_{5,6'} = 3.6, ²J_{6,6'} = -4.2 Hz. - ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): 137.41 (s, C-4), 118.79 (s, C = Isopropyliden), 33.23 (t, C-2), 28.93 (d, C-5), 26.75 (t, C-3), 26.71 (s, C-1), 22.02, 21.03 und 20.91 (je q, 1-CH₃ und 2 CH₃ Isopropyliden), 18.11 (t, C-6).

Tab. 7. Atomlageparameter von **17a**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
NI	0.0608(1)	0.2096(1)	0.1405(1)	0.057	0.051	0.058	0.005	-0.005	0.002
C1	-0.1360(5)	0.2889(2)	0.1948(2)	0.047	0.057	0.067	0.001	-0.005	-0.001
C2	-0.0827(6)	0.3315(2)	0.2705(1)	0.054	0.064	0.057	-0.002	0.007	0.005
C3	-0.0596(6)	0.3838(2)	0.1958(1)	0.046	0.054	0.057	0.006	-0.001	0.004
C4	0.1672(5)	0.3984(2)	0.1601(1)	0.045	0.064	0.046	0.000	-0.004	0.007
C5	0.2130(6)	0.3209(2)	0.1061(2)	0.056	0.059	0.057	0.008	0.006	0.014
C6	0.0629(8)	0.2929(2)	0.0519(1)	0.095	0.057	0.050	0.013	-0.010	0.002
C7	-0.2742(8)	0.3574(3)	0.3212(3)	0.076	0.075	0.089	-0.006	0.033	-0.001
C8	0.1181(6)	0.3047(3)	0.3166(2)	0.068	0.091	0.056	-0.009	-0.009	0.015
CP1	-0.074(1)	0.0810(2)	0.1538(5)	0.075	0.055	0.210	-0.003	-0.001	0.009
CP2	0.055(1)	0.1033(2)	0.2179(3)	0.141	0.058	0.102	0.015	0.052	0.023
CP3	0.2703(8)	0.1129(2)	0.1945(2)	0.096	0.064	0.084	0.014	-0.004	0.024
CP4	0.2744(9)	0.1001(2)	0.1154(2)	0.089	0.066	0.074	0.023	0.016	0.011
CP5	0.065(1)	0.0777(2)	0.0908(3)	0.147	0.057	0.101	0.020	-0.039	-0.016
CPH1	0.1977(5)	0.4865(2)	0.1176(1)	0.058	0.055	0.039	-0.002	0.003	-0.001
CPH2	0.0450(8)	0.5198(2)	0.0658(2)	0.085	0.064	0.062	-0.014	-0.011	0.005
CPH3	0.0831(9)	0.5971(2)	0.0245(2)	0.122	0.070	0.059	0.006	-0.020	0.007
CPH4	0.2725(9)	0.6434(3)	0.0339(2)	0.132	0.063	0.073	-0.010	0.017	0.006
CPH5	0.4230(9)	0.6134(2)	0.0848(3)	0.087	0.071	0.105	-0.018	0.020	0.002
CPH6	0.3884(6)	0.5349(2)	0.1263(2)	0.069	0.062	0.073	-0.007	0.005	-0.003

Tab. 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **17a**^{a)}

$a = 6.1166(7)$, $b = 14.961(2)$, $c = 17.331(2)$ Å
 $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$
 $V = 1586.035$ Å³, $d_c = 1.294$ g cm⁻³, $Z = 4$, orangefarbene Nadeln
 $\mu = 12.159$
Kristallabmessungen $0.8 \times 0.4 \times 0.14$ mm
Raumgruppe $P2_12_12_1$
Gesamtzahl Reflexe 4844 (Enraf Nonius CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator,
 $\lambda = 0.71069$ Å)
beobachtete Reflexe 2968
Schweratommethode, verfeinerte Parameter 269 (Full matrix least squares)
 $R = 0.0395$, $R_w = 0.04008$

a) Verwendete Rechner-Programme siehe Inorg. Chem. **14**, 3053 (1975).

- 1) Die Arbeit enthält Teile der Dissertation von C. N., Universität Bochum 1982.
- 2) H. Lehmkuhl und Y.-L. Tsieng, Chem. Ber. **116**, 2437 (1983), vorstehend.
- 3) H. Lehmkuhl, Y.-L. Tsieng, E. Janssen und R. Mynott, Chem. Ber. **116**, 2426 (1983).
- 4) H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber. **116**, 176 (1983).
- 5) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 317; J. Organomet. Chem. **188**, C36 (1980).
- 6) R. Benn, J. Klein, A. Ruffińska und G. Schroth, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1595 (1981).
- 7) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 744.
- 8) M. F. Lappert, D. S. Patil und J. B. Pedley, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 830.
- 9) H. Lehmkuhl, K. Hauschild und M. Bellenbaum, unveröffentlicht.
- 10) Vorläufige Mitteilung: H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem. **216**, C41 (1981).
- 11) H. Lehmkuhl und K. Mehler, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1841.
- 12) Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, CSD 50294, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 13) 13a) M. Sato, K. Ichibori und F. Sato, J. Organomet. Chem. **26**, 267 (1971). – 13b) M. R. Churchill, B. de Boer und J. J. Hackbarth, Inorg. Chem. **13**, 2089 (1974).
- 14) J. Dunitz und P. Seiler, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 2255 (1980).
- 15) 15a) C. Krüger und B. L. Barnett, J. Organomet. Chem. **77**, 407 (1974). – 15b) L. F. Dahl und C. H. Wei, Inorg. Chem. **2**, 713 (1963).
- 16) M. R. Churchill und Th. A. O'Brian, J. Chem. Soc. A **1969**, 266.
- 17) F. H. Allan, Acta Crystallogr. Sect. B **36**, 81 (1980).
- 18) J. Chucho, Bull. Soc. Chim. Belg. **90**, 535 (1981), s. dort weitere Lit.
- 19) 19a) D. J. Carlsson und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7047 (1968). – 19b) J. F. Garst, Acc. Chem. Res. **4**, 400 (1971). – 19c) R. A. Sheldon und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4395 (1970). – 19d) M. Julia und M. Maumy, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 2415.
- 20) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 23, Thieme, Stuttgart 1960.
- 21) Handbook of Chemistry and Physics, 60th Ed., F 223, CRC Press, Boca Raton 1980.
- 22) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh, Chem. Rev. **69**, 279 (1969).
- 23) J. F. Cordes, Chem. Ber. **95**, 3084 (1962).
- 24) R. E. Merrill und E. Neghishi, J. Org. Chem. **39**, 3452 (1974).
- 25) M. van Akker und F. Jellinek, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86**, 897 (1967).
- 26) Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova und N. A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR **181**, 372 (1968); engl. 640.

[341/82]