

$(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Komplexe}$

Herbert Lehmkuhl*, Anna Ruffńska, Christian Naydowski¹⁾
und Richard Mynott

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

Eingegangen am 28. März 1983

Durch Umsetzung von Nickelocen (1) mit Isopropylmagnesiumchlorid (2) und den fünf- bis achtgliedrigen 1,3-Cycloalkadienen 3–6 werden die $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Komplexe}$ 7–10 erhalten. Aus mechanistischen Untersuchungen mit 1,4-Cyclohexadien (11) folgt, daß die homolytische Spaltung der Ni–C-Bindung in primär gebildeten $(\eta^1\text{-3-Cycloalkenyl})\text{nickel-Komplexen}$ rascher als deren Isomerisierung über $\beta\text{-H-Eliminierung}$ zu den $\eta^3\text{-Cycloalkenyl-Formen}$ sein muß.

$(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel Complexes}$

Reaction of nickelocene (1) with isopropylmagnesium chloride (2) and the five- to eight-membered 1,3-cycloalkadienes 3–6 leads to the $(\eta^3\text{-cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel complexes}$ 7–10. Mechanistic investigations of the reaction involving 1,4-cyclohexadiene (11) indicates that the homolytic cleavage of the Ni–C bond in an initially formed $(\eta^1\text{-3-cycloalkenyl})\text{nickel complex}$ occurs faster than isomerization, via $\beta\text{-elimination}$, to the $\eta^3\text{-cycloalkenyl form}$.

Bei unseren Arbeiten über $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-allyl})\text{-}$ und $(\eta^1, \eta^2\text{-alkenyl})\text{nickel-Komplexe}$ synthetisierten wir diese Verbindungen aus Nickelocen (1), Isopropylmagnesiumchlorid (2) und Alkadien^{2–4)}. Allgemeines Syntheseprinzip war dabei, daß wir durch Austausch eines Cyclopentadienylrestes gegen eine $\beta\text{-H-Atome}$ enthaltende Alkylgruppe zwischen Ni und Mg über $(\text{Cyclopentadienyl})\text{alkylnickel in situ}$ $(\text{Cyclopentadienyl})\text{hydridonickel}$ erzeugten, welches sich dann mit seiner Nickel-Wasserstoff-Bindung an eine C=C-Bindung des Alkadiens anlagerte. In einigen Fällen beobachteten wir die Bildung des bekannten $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{nickels}$ (7)⁵⁾ als Nebenprodukt, insbesondere bei Einsatz wenig reaktiver Alkadiene. 7 ist einziges isolierbares nickelorganisches Reaktionsprodukt, wenn 1 mit 2 bei Abwesenheit von Alkenen oder Alkadienen umgesetzt wird.

Wir haben jetzt versucht, die Addition von in situ erzeugtem $(\text{Cyclopentadienyl})\text{hydridonickel}$ an eine C=C-Bindung in 1,3-Cycloalkadienen zur Synthese von $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Komplexen}$ mit Ringen von 5–8 Gliedern auszunutzen.

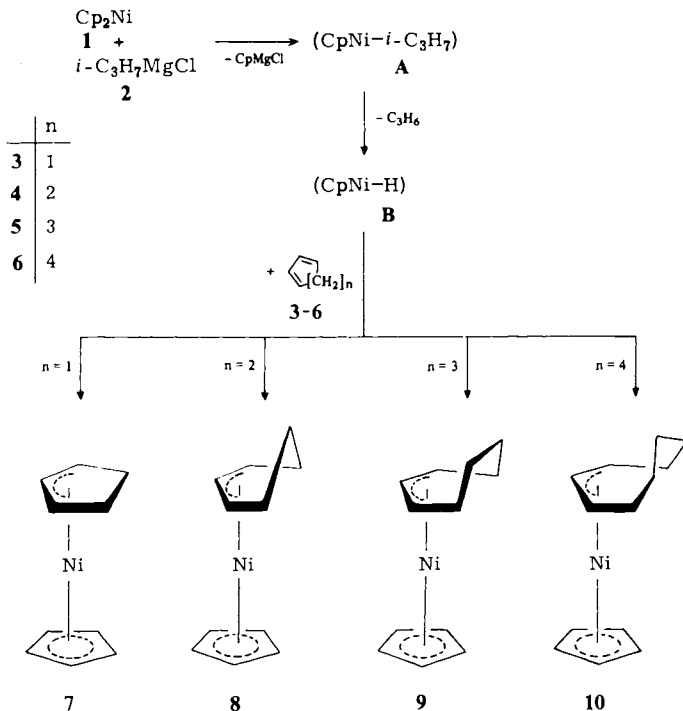
Bei der analogen Reaktion von in situ hergestelltem $\text{Bis}(\text{cyclopentadienyl})\text{hydridotitan}$ mit 1,3-Cyclopentadien bis 1,3-Cyclooctadien werden keine $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{titan-Verbindungen}$ erhalten. Martin und Jellinek⁶⁾ führen dies auf die Instabilität solcher $(\eta^3\text{-Allyl})\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{titan-Komplexe}$ zurück, die Substituenten in *anti*-Positionen an den Atomen C-1 und/oder C-3 des Allylteils besitzen. Aus dimerem $(1,5\text{-Cyclooctadien})\text{rhodiumchlorid}$ mit 2 intermediär er-

zeugtes (1,5-Cyclooctadien)hydridorhodium^{7,8)} addiert sich dagegen glatt an die 1,3-Cycloalkadiene **4**–**6** zu den entsprechenden $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{rhodium-Komplexen}$. Mit Cyclopentadien (**3**) entstehen andere Produkte⁷⁾. Bei der Reaktion von (1,5-Cyclooctadien)iridiumchlorid mit **2** und **4** bzw. **5** erhält man die Komplexe von (1,5-Cyclooctadien)hydridoiridium mit den 1,3-Cycloalkadienen⁹⁾. Deren strukturdynamisches Verhalten deutet jedoch auf das Vorliegen von Gleichgewichten mit den entsprechenden $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{iridium-Verbindungen}$ ⁹⁾, die direkt nicht beobachtbar sind.

$(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Komplexe 7–10}$

Nickelocen (**1**), Isopropylmagnesiumchlorid (**2**) und die 1,3-Cycloalkadiene **3**–**6** reagieren bei 20°C in THF oder THF-Ether-Mischungen zu den $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Verbindungen 7–10}$, s. Schema 1 und Tab. 1. Das bekannte **7**⁵⁾ und **10** sind sublimierbare Feststoffe, **8** und **9** fallen als rote, bei 60–80°C (Bad) und 10^{-3} Torr destillierbare Öle an, die bei 20°C zu Feststoffen mit wachsartiger Konsistenz erstarren. In Nebenreaktionen entstehen aus den Cycloalkadienen Cycloalkene. Bei **6** beträgt bei 70% Umsatz (20°C, 72 h) die Ausbeute an isoliertem **10** 33%. Vom umgesetzten **6** wurden 21% zu Cycloocten hydriert. Bei **3**–**5** verlaufen die Reaktionen schneller, innerhalb 48 h erzielt man quantitative Umsätze, die Ausbeuten an **7**–**9** betragen 45–65%.

Schema 1



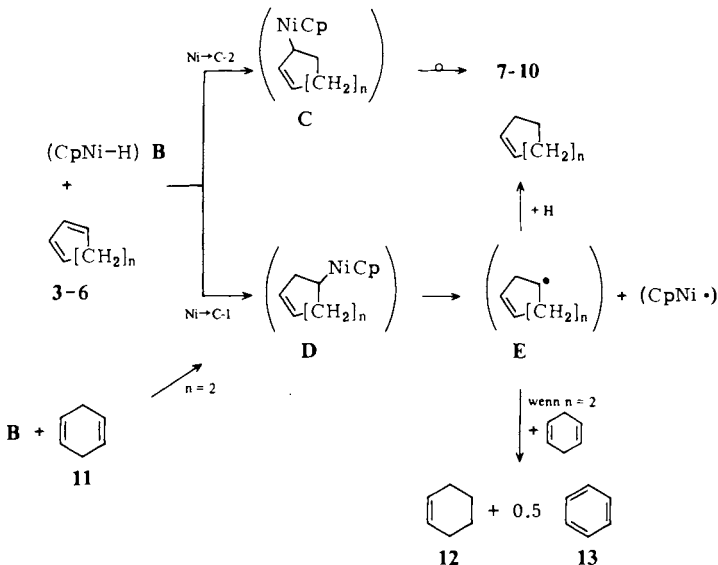
Tab. 1. Bedingungen, Umsätze und Ausbeuten der Reaktion von 1 mit 2 und den Cycloalkadienen 3–6 und 11 bei 20°C

Cycloalkadien	Zeit [h]	Umsatz 3–6, 11 [%]	Ausb. [%]	
			Cycloalken ^{a)}	Ni-Verbindung ^{b)}
3	40	100	3	65 (7)
4	48	97	19 (12) ^{c)} (10)	45 (8)
11	48	18	51 (12) ^{c)} (29)	0 (8)
5	24	n. best.		50 (9)
6	72	70	21	23 (10)

a) Bezogen auf umgesetztes Cycloalkadien. – b) Bezogen auf eingesetztes 1. – c) Weiteres Reaktionsprodukt: Benzol; Ausb. in Klammern.

Wir deuten die Bildung der Cycloalkene so: Das intermediär durch β -H-Eliminierung aus $\text{CpNi-}i\text{-C}_3\text{H}_7$ (**A**) entstehende CpNi-H (**B**) kann sich in zwei verschiedenen Richtungen an das 1,3-Cycloalkadien addieren, s. Schema 2. Allein die Addition des Nickels an Atom C-2 führt über die $(\eta^1\text{-2-Cycloalkenyl})\text{nickel-Zwischenstufe C}$ zu den stabilen $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})\text{-Komplexen 7–10}$. Die Anlagerung des Nickels an Atom C-1 führt dagegen zur unstabilisierten (3-Cycloalkenyl)nickel-Verbindung **D**, deren Ni- β -H-Eliminierung zu **B** und dem 1,3-Cycloalkadien zurück oder zu **B** und dem 1,4-Cycloalkadien führen würde. **D** kann jedoch offenbar auch durch Homolyse der Ni–C-Bindung und anschließende Wasserstoffabstraktion durch das 3-Cycloalkenyl-Radikal zum Cycloalken reagieren. Die Ni- β -H-Eliminierung aus **D** zum 1,3-Cycloalkadien hat zumindest im Fall von $n = 2$ nur ganz untergeordnete Bedeutung. Setzt man nämlich an Stelle von 4 das 1,4-Isomere 11 unter sonst gleichen Bedingungen, s. Tab. 1, mit 1 und 2 um, so

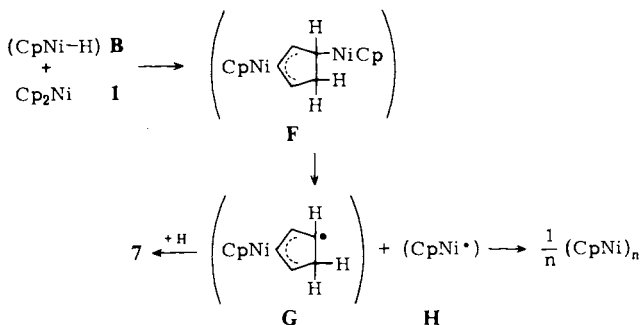
Schema 2



wird kein **8** erhalten. Statt dessen wird bei einem Umsatz an 1,4-Cyclohexadien (**11**) von nur 18% die Bildung von Cyclohexen (**12**) zur Hauptreaktion (51%). Daneben entstehen Benzol (**13**) (29%) und nur geringe Mengen an **4** (0.1%). Die Benzolbildung kann durch Wasserstoffabstraktion aus **11** durch das 3-Cyclohexenyl-Radikal **E** ($n = 2$) erklärt werden, s. Schema 2. Aus dem Verhalten von **11** kann geschlossen werden, daß aus der Zwischenstufe **D** ($n = 2$) die homolytische Ni–C-Bindungsspaltung wesentlich rascher als eine Ni- β -H-Eliminierung zu **4** abläuft. Aufgrund des im Vergleich zu **4** wesentlich geringeren Umsatzes, s. Tab. 1, kann man annehmen, daß die Addition von **B** an **11** wesentlich langsamer als an **4** erfolgt.

Bei der Umsetzung von **1** und **2** mit **11** ist einziges isolierbares nickelorganisches Reaktionsprodukt durch Hydrierung von **1** entstandenes **7**. Für dessen Bildung nehmen wir an, daß primär durch Addition von **B** an **1** **F** entsteht, s. Schema 3. Homolytische Spaltung der neuen Ni–C-Bindung in **F** würde zum Radikal **G** und dem CpNi-Fragment **H** führen. Durch anschließende Wasserstoffabstraktion durch **G** kann dann **7** entstehen. Die CpNi-Fragmente **H** assoziieren offenbar zu $(\text{CpNi})_n$ -Clustern, die entweder direkt oder als Folge von Fragmentierungen mit $n = 1-4$ massenspektrometrisch nachgewiesen wurden. Das Molekülion des bekannten¹⁰⁾ $(\text{CpNi})_6$ -Clusters ($m/e = 738$ für ^{58}Ni) tritt jedoch nicht auf. **7** bildet sich auch aus **1** und **2** bei Abwesenheit eines Cycloalkadiens; die Ausbeute an **7** betrug dann 40%, bezogen auf die in Schema 3 angegebene Stöchiometrie.

Schema 3



Über die Bildung eines Derivates von **7**, des $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-4,4-dimethylcyclopentenyl})\text{nickels}$ (**14**) haben wir an anderer Stelle berichtet^{3,11)}.

Der η^3 -gebundene Cycloalkenyl-Fünfring in **7** (und **14**) kann als eben angesehen werden^{12,13)}. Für die Sechs-, Sieben- und Achtringe in **8–10** werden aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten die im Schema 1 dargestellten Konformationen angenommen. Für **10** wurde dies durch $^1\text{H-NMR-NOE}$ -Experimente gesichert.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **10** ist die Signallage des Atoms C-6 im Vergleich zu Cycloocten um 4 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies deutet auf eine *gauche*-Konformation von C-6 und C-1 bzw. C-3 in **10**. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **7–10** und **14** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sowohl die Signallagen der Atome C-2 als auch die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C-2}, ^1\text{H})$ sind von der Ringgröße abhängig. Die Signallagen von C-2 sind mit abnehmender Ringgröße zu höherem Feld verschoben. Wahrscheinlich als

Darstellung der $(\eta^3\text{-Cycloalkenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel-Komplexe 7-10}$. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von ca. 50 mmol **1** in 65 ml Ether und 20 ml THF läßt man nach Zugabe von 50 mmol 1,3-Cycloalkadien **3-6** bei 20°C 28 ml einer 1.81 M etherischen Lösung mit 51 mmol **2** innerhalb von ca. 4 h tropfen. Nach den in Tab. 1 angegebenen Zeiten werden die flüchtigen Bestandteile bei 20°C i. Vak. in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert. Die Destillate werden gaschromatographisch analysiert. Den Rückstand erhitzt man bei 10^{-4} Torr auf 60-80°C, dabei destillieren **8** und **9** als rote Öle. **7** und **10** sublimieren als Feststoffe bei 30-50°C/ 10^{-4} Torr.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{nickel (7)}$: Aus 10.2 g (54.0 mmol) **1**, 62 mmol **2** und 4.3 g (63 mmol) frisch destilliertem **3** wurden 6.65 g (34.8 mmol, 65%) **7** erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.¹³⁾. - $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. - MS (70 eV; Verdampfungstemp. 0°C): $m/e = 190$ (38%, M^+), 124 (100, CpNiH), 97 (9), 58 (35, Ni^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Ni}$ (190.9) Ber. C 62.91 H 6.33 Ni 30.75 Gef. C 63.00 H 6.29 Ni 30.58

$(\eta^3\text{-Cyclohexenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel (8)}$: Aus 10.06 g (53.2 mmol) **1**, 68.7 mmol **2** und 4.8 g (59.0 mmol) **4** wurden 4.92 g (24.0 mmol, 45%) **8** als dunkelroter, wachsartiger Feststoff erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.¹³⁾. - $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. - MS (70 eV; Verdampfungstemp. 20°C): $m/e = 204$ (28%, M^+), 136 (100), 124 (27), 97 (6), 58 (31, Ni^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Ni}$ (204.9) Ber. C 64.46 H 6.88 Ni 28.64 Gef. C 64.46 H 6.90 Ni 28.67

$(\eta^3\text{-Cycloheptenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel (9)}$: Aus 8.5 g (45.2 mmol) **1**, 50.7 mmol **2** und 4.9 g (50.7 mmol) **5** wurden 4.92 g (22.5 mmol, 50%) **9** als roter, wachsartiger Feststoff erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.¹³⁾. - $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. - MS (70 eV; Verdampfungstemp. 60°C): $m/e = 218$ (68%, M^+), 152 (100), 124 (88), 97 (11), 91 (24), 58 (38, Ni^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ni}$ (219.0) Ber. C 65.82 H 7.36 Ni 26.81 Gef. C 65.74 H 7.28 Ni 26.96

$(\eta^3\text{-Cyclooctenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel (10)}$: Aus 7.6 g (40.3 mmol) **1**, 45.2 mmol **2** und 4.9 g (44.7 mmol) **6** wurden bei mehrmaliger Sublimation (50°C, 10^{-3} Torr) 2.1 g (9.0 mmol, 23%) **10** in Form violetter Kristalle erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.¹³⁾. - $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. - MS (70 eV; Verdampfungstemp. 10°C): $m/e = 232$ (37%, M^+), 166 (100), 138 (41), 136 (46), 124 (72), 112 (33), 97 (20), 58 (68, Ni^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Ni}$ (233.0) Ber. C 67.02 H 7.79 Ni 25.20 Gef. C 67.12 H 7.73 Ni 25.12

*Umsetzung von **1** mit **2** und 1,4-Cyclohexadien (**11**):* Zu einer Lösung von 8.0 g (42.3 mmol) **1** und 4.3 g (52 mmol) **11** in 65 ml Ether und 20 ml THF wurden im Verlauf von 4 h 28 ml einer 1.81 M etherischen Lösung von 50.6 mmol **2** getropft. Nach insgesamt 48 h wurden die flüchtigen Bestandteile bei 20°C i. Vak. in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat enthielt 42.7 mmol **11**, 4.7 mmol Cyclohexen (**12**), 2.7 mmol Benzol (**13**) [GC-Bedingungen: 81 m Squalan (Glas, \varnothing 0.25 mm); 40°C; 1.05 bar H_2 ; FID]. Der Rückstand wurde mit 200 ml Pentan extrahiert, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Beim Erhitzen des Rückstands bis 120°C/ 10^{-3} Torr sublimierte **7** ab ($^1\text{H-NMR}$).

*Protolyse von **7** zu **15**:* Zu 1.25 g (6.5 mmol) **7** in 10 ml Ether gab man bei -20°C unter Rühren 6 ml (11.5 mmol) einer 1.92 M etherischen HCl-Lösung. Nach 48 h bei -30°C wurde der rote, kristalline Niederschlag abfiltriert, dreimal mit wenig kaltem Ether gewaschen und 5 h bei -30°C/ 10^{-3} Torr getrocknet. Man erhielt 0.74 g (2.3 mmol, 70%) *Di- μ -chloro-bis($(\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{dinickel (15)}$)* als rotes Pulver. Im abdestillierten Lösungsmittel wurden 5.1 mmol (78%) **3** gaschromatographisch nachgewiesen [GC-Bedingungen: 134 m Squalan (Glas, \varnothing 0.25 mm); 20-100°C, temperaturprogrammiert: 4°C/min; 1.75 bar H_2 ; FID]. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ $\delta \equiv 2.08, 308 \text{ K}$): $\delta = 5.25$ (2-H), 3.78 (1-H, 3-H), 1.43 (4-H, 5-H), -0.27 (4-H,

5-H'); $^3J_{4-H,5-H} \approx 8$ Hz. – MS (70 eV; Verdampfungstemp. 80 °C): $m/e = 324$ (13%), 322 (21), 284 (33), 218 (43), 67 (100).

$C_{10}H_{14}Cl_2Ni_2$ (322.6) Ber. C 37.23 H 4.37 Cl 21.98 Ni 36.40
Gef. C 37.06 H 4.41 Cl 21.91 Ni 36.48

- 1) Die Arbeit enthält Teile der Dissertation C. Naydowski, Ruhr-Univ. Bochum 1982.
- 2) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 744.
- 3) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem. **216**, C41 (1981).
- 4) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 317.
- 5) **7** wurde erstmals von Fischer und Werner aus $Ni(CO)_4$ und Cyclopentadien erhalten: E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **92**, 1423 (1959). – Weitere Lit. zur Darstellung von **7** durch Reduktion von **1**: – ^{5a)} mit H_2 : K. W. Barnett, F. D. Mango und C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3387 (1969). – ^{5b)} mit Na-amalgam in Ethanol: Ethyl Corp. (Erf. J. C. Wollensack), US-Pat. 3088960 (7. Mai 1963) [Chem. Abstr. **59**, 10127b (1963)]. – ^{5c)} mit Ethylen: D. W. McBride, E. Dudek und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1964**, 1752. – elektrochemisch: S. P. Gubin, S. A. Smirnova und L. I. Denisovich, J. Organomet. Chem. **30**, 257 (1971). – ^{5d)} aus Ni-Atomen und Cyclopentadien: P. L. Timms, Chem. Commun. **1969**, 1033. – ^{5e)} aus $NiBr_2$, NaCp und (2-Cyclopentenyl)magnesiumbromid: M. Dubeck und A. H. Filbey, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1257 (1961).
- 6) H. A. Martin und F. Jellinek, J. Organomet. Chem. **12**, 149 (1968).
- 7) J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. **108**, 1074 (1975).
- 8) H.-O. Stühler, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 340 (1980).
- 9) J. Müller, H. Menig und P. V. Rinze, J. Organomet. Chem. **181**, 387 (1979).
- 10) M. S. Paquette und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6622 (1980).
- 11) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, Chem. Ber. **116**, 2447 (1983).
- 12) E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **95**, 595 (1962).
- 13) R. Benn, J. Klein, A. Ruffińska und G. Schroth, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1595 (1981).

[113/83]