

(η^5 -Cyclopentadienyl)methylnickel-Komplexe mit Ein- und Mehrfach-Doppelbindungssystemen

Herbert Lehmkuhl*, Friedhelm Danowski¹⁾, Reinhard Benn⁺),
Richard Mynott⁺) und Gerhard Schroth⁺)

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

Eingegangen am 26. Februar 1986

(η^5 -Cp)methylnickel-Komplexe mit verschiedenartigen C=C-Bindungssystemen in 1-Alkenen (4), in Olefinen mit interner Doppelbindung (2, 3), α,ω -Alkadienen (5) sowie in Cycloalkenen (6) und Cycloalkapolyenen sechs- (7, 8), acht- (9) und zwölfgliedriger Ringe (10–12) wurden durch Umsetzung von Nickelocen (1) mit Methyllithium in Gegenwart dieser Olefine erhalten. Olefine mit mehreren C=C-Bindungen sind im Normalfall nur einfach komplexiert. Bei 1,3-Cyclohexadien werden zusätzlich, bei 1,5-Cyclooctadien ausschließlich die Komplexe 13, 14 erhalten, bei denen an jede C=C-Bindung ein CpNi-methyl koordiniert ist. Thermolyse der η^2 -1,3-Alkadien-Verbindungen 15–17 führt unter Ethanabspaltung zu zweikernigen (CpNi)₂- η^4 -Alkadien-Komplexen 18–20.

(η^5 -Cyclopentadienyl)methylnickel Complexes with Single and Multiple Double-Bond Systems

The reaction of nickelocene (1) with methyllithium in the presence of a variety of olefins has been studied and complexes have been isolated involving 1-alkenes (4), olefins with internal double bonds (2, 3), α,ω -alkadienes (5), as well as cycloalkenes (6) and the cycloalkapolyenes with six- (7, 8), eight- (9), and twelve-membered rings (10–12). Single complexation is generally observed also when more than one C=C bond is present. In the case of 1,3-cyclohexadiene an additional complex is formed in which each C=C bond is coordinated to a CpNi-methyl moiety, and in the case of 1,5-cyclooctadiene this is the only type of complex isolated (13, 14). Thermolysis of the η^2 -1,3-alkadiene compounds 15–17 results in elimination of ethane to give the binuclear (CpNi)₂- η^4 -alkadiene complexes 18–20.

Wir haben kürzlich über Synthesen und Eigenschaften von η^2 -Ethylen-, η^2 -1-Alken- und η^2 -1,3-Alkadien-Komplexen des (η^5 -Cyclopentadienyl)organynickels berichtet²⁾. Die Koordinationsgeometrie ist ähnlich derjenigen der (η^1,η^2 -4-Alkenyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen. Bezüglich der Mittelpunkte von Cp-Ring, komplexierter C=C-Bindung und C-1-Atom des Organylrestes ist das Nickelatom trigonal koordiniert. Die C=C-Bindung steht senkrecht zur Koordinationsebene³⁾. In Lösung bedingt die Rotation des Alkens um die Koordinationsbindungsachse temperaturabhängige NMR-Spektren. Für (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)methylnickel wurde die Aktivierungsenthalpie ΔH^* dieser Rotation zu 14,8 kcal · mol⁻¹ bestimmt²⁾.

Die bisher untersuchten offenkettigen 1,3-Alkadiene²⁾ komplexieren mit nur einer der beiden Doppelbindungen. Aus dem Wert für die Kopplungskonstante ³J_{2,3-H} von 10,5 Hz

⁺) NMR-Spektroskopische Untersuchungen.

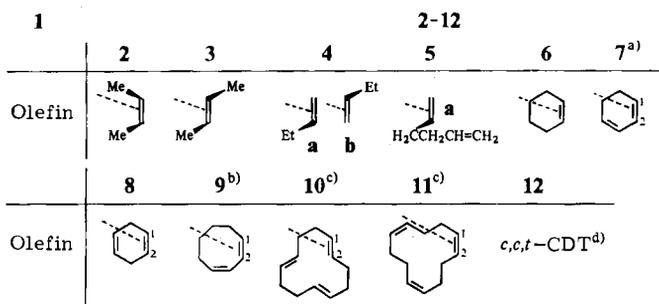
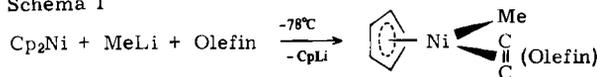
beim (η²-Butadien)(η⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**15**) wird geschlossen, daß das Alkadien bevorzugt als *s-trans*-Konformer gebunden ist²⁾.

Nach Tolman⁴⁾ nimmt die Fähigkeit zur Koordination von Alkenen an Ni(0) in der Reihe CH₂=CH₂ > CH₂=CHAlkyl > Alkyl-CH=CH-Alkyl ab. Uns interessierte die Komplexierungsfähigkeit von Alkenen mit interner (*Z*)- oder (*E*)-konfigurierter C=C-Bindung, von Cycloalkenen oder -alkadienen an den (Cp)organylnickel(II)-Rumpf. Als Organylgruppe wurde der Methylrest gewählt, um über Metall-β-H-Eliminierung des Alkylmetalls verlaufende Reaktionen^{2,3)} zu vermeiden. Wir hatten schon früher festgestellt⁵⁾, daß die Umsetzung von Nickelocen (**1**) mit Isopropylmagnesiumhalogenid und den fünf- bis achtgliedrigen 1,3-Cycloalkadienen bei Raumtemperatur zur Bildung von (η³-Cycloalkenyl)(η⁵-cyclopentadienyl)nickel-Komplexen führt und hatten dies mit einer intermediären Bildung von CpNi-Hydrid durch β-H-Eliminierung des CpNi-Isopropyls erklärt.

(Cp)methylnickel-Komplexe von Olefinen mit interner C=C-Bindung

Die Umsetzung von Nickelocen (**1**) mit Methylolithium und (*Z*)- oder (*E*)-2-Buten führt bei -78 °C in THF innerhalb einiger Stunden zu den Komplexen **2** bzw. **3** (s. Schema 1). Weiteres Reaktionsprodukt ist Cyclopentadienyllithium.

Schema 1



^{a)} **7** ist durch 17% **13** verunreinigt. — ^{b)} Laut ¹³C-NMR bei -90 °C 2 Rotamere **a** und **b** im Verhältnis 90 : 10. — ^{c)} Die Ausgangskomponenten wurden im Verhältnis 3 : 3 : 1 umgesetzt. — ^{d)} (1*Z*,5*Z*,9*E*)-1,5,9-Cyclododecatrien.

Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Extraktion des Rückstands mit Pentan bei -78 °C konnten **2** bzw. **3** vom ungelösten Cyclopentadienyllithium getrennt und in 35 bzw. 76% Ausbeute isoliert werden. **2** bildet dunkelrote, nadelförmige Kristalle, die bei -60 °C zu einem viskosen Öl zerfließen. **3** entsteht als rotes Öl. Beide Verbindungen zersetzen sich bei ca. 20 °C unter Bildung eines Nickelspiegels.

Bei den (η²-Propen)organylnickel-Komplexen erfolgte die Zuordnung der bei ca. -60 °C beobachtbaren Rotameren **a** und **b** (analog **4a**, **b**) ¹H-NMR-spektroskopisch mittels NOE-Differenzspektroskopie²⁾. Neben den olefinischen Protonen zeigen auch die Methylprotonen des Propens (δ ≈ 1.50 in **a** und ≈ 1.27 in **b**) charakteristische Werte.

Bei **2** ist nur ein Rotamerer beobachtbar. Aus dem δ-Wert von 1.52 für die Protonen beider chemisch äquivalenter Methylgruppen im komplexierten (*Z*)-2-Buten schließen wir

auf das Isomere mit *exo*-Stellung dieser Gruppen. In **3** führt die Rotation des (*E*)-2-Butens um die Koordinationsbindungsachse zu identischen Strukturen. Die bei -80°C bestimmten δ -Werte von 1.48 (*exo*-CH₃) und 1.21 (*endo*-CH₃) entsprechen der Erwartung. Die Kopplung zwischen beiden olefinischen Protonen 2- und 3-H beträgt 12.5 Hz (s. Tab. 1).

Führt man die Umsetzung von **1** und Methylolithium mit einem neunfachen Überschuß einer Mischung von 1-, (*Z*)- und (*E*)-2-Buten im Verhältnis 8 : 44 : 48 durch, so isoliert man bei -78°C und vollständigem Umsatz von **1** in 58% Ausbeute ein Gemisch der (η^2 -Buten)methylnickel-Komplexe **4**, **2** und **3** im Verhältnis 56 : 32 : 12.

Man kann daraus folgern, daß die isomeren Butene in der Reihe 1-Buten > (*Z*)-2-Buten > (*E*)-2-Buten langsamer komplexieren. Eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung zwischen den Komplexen **4**, **2** und **3** kann dabei ausgeschlossen werden, da **3** selbst bei 20°C innerhalb 48 h nicht mit 1-Buten zu **4** und (*E*)-2-Buten reagiert.

Der im Vergleich zu den 2-Butenen für Ni(0)-Systeme⁴⁾ schwächere Komplexpartner Cyclohexen bildet bei -78°C in 68% Ausbeute Verbindung **6** (s. Schema 1) als rotes viskoses Öl, das sich bei ca. 20°C unter Bildung eines Nikkelspiegels zersetzt.

Mit 2,3-Dimethyl-2-buten, einem tetrasubstituierten Ethylenderivat, konnte bei analoger Reaktionsführung kein definierter Komplex erhalten werden.

Berechnet man für die Alkenkomplexe des CpNiCH₃ die mittleren ¹³C-NMR-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ der beiden olefinischen C-Atome in den Rotameren **a**, so erhält man folgende Ordnung abnehmender Koordinationsfähigkeit mit positiver werdendem $\Delta\delta$ -Wert:

CH₂=CHSiMe₃ (-74.9) > CH₂=CH₂ (-71.4) > CH₂=CHVinyl (-64.7) > CH₂=CHPh (-64.5) > CH₂=CHMe (-60.5) > CH₂=CHEt (-60.1) > CH₂=CHCMe₃ (-59.5) > CH₂=CMe₂ (-59.1) > (*E*)-MeCH=CHMe (-56.3) > (*Z*)-MeCH=CHMe (-52.1) > Cyclohexen (-51.6).

Diese Reihe entspricht im Wesentlichen der für Bis(ligand)(η^2 -alken)nickel(0)-Komplexe gefundenen⁴⁾. Im Unterschied dazu haben die 2-Butene und Cyclohexen mit Isobuten die Plätze getauscht.

Bei der Umsetzung von **1** und Methylolithium mit offenkettigen 1,3-Alkadienen werden unabhängig vom angewandten Molverhältnis (ber. 1 : 1 : 1) nur 1 : 1-Komplexe zwischen CpNi-Methyl und 1,3-Alkadien erhalten²⁾. Bei der Reaktion mit Butadien sank lediglich die Ausbeute bei einem Molverhältnis von 2 : 2 : 1 auf 40%, bezogen auf **1**. Andere CpNi-Methyl enthaltende Komplexe wurden jedoch nicht gefunden. Ähnlich wie die 1,3-Diene verhält sich auch 1,5-Hexadien, das Verbindung **5** mit nur einer koordinierten C=C-Bindung bildet. Auch bei einem Molverhältnis 1 : MeLi : Dien von 2 : 2 : 1 entsteht nur **5**, die Ausbeute sinkt allerdings von 46 auf 25%.

Cycloolefin-Komplexe des Cyclopentadienylmethylnickels

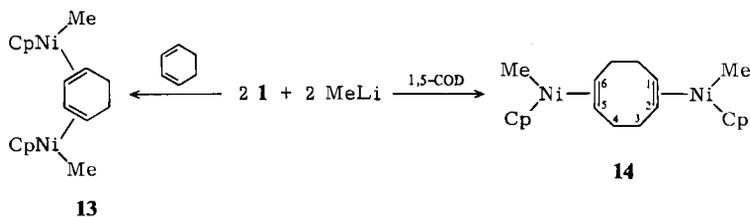
Die Reaktion von **1** und Methylolithium mit den cyclischen Verbindungen 1,3-Cyclohexadien und -octadien sowie den nicht konjugierten Cycloolefinen 1,4-Cy-

clohexadien und den isomeren 1,5,9-Cyclododecatrienen führt zu den Komplexen **7–12**, in denen ebenfalls nur eine C=C-Bindung koordiniert ist.

Die mittleren Koordinationsverschiebungen $\overline{\Delta\delta}$ ($^{13}\text{C-NMR}$) der komplexierten Atome C-1 und -2 im Liganden betragen -59.6 (**7**), -52.5 (**8**), -54.5 (**9**), -56.1 (**10a**) und -54.7 (**11a**).

Die η^2 -1,3-Cyclohexadien-Verbindung **7** ist zu ca. 17% durch einen Komplex **13** verunreinigt, in dem beide C=C-Bindungen des Cyclohexadiens an je ein CpNi-Methyl koordiniert sind. **13** wird alleiniges Produkt, wenn von einem Molverhältnis der Reaktanten **1**, Methylolithium und 1,3-Cyclohexadien von 2 : 2 : 1 ausgegangen wird (s. Schema 2). Beim 1,3-Cyclooctadien konnte, auch bei entsprechender Reaktionsführung, kein analoger 1 : 2-Komplex zwischen dem Cycloolefin und CpNi-Methyl erhalten werden. Umgekehrt verhielt sich dagegen das isomere 1,5-Cyclooctadien, bei dem stets nur der 1 : 2-Komplex **14** isoliert wurde und zwar unabhängig davon, ob man von einem Verhältnis der Reaktionspartner wie 1 : 1 : 1 oder 2 : 2 : 1 ausging.

Schema 2



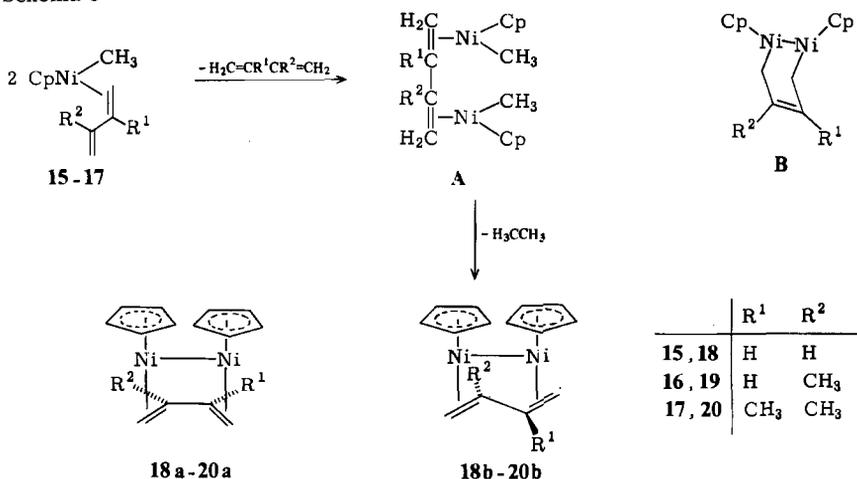
Es gibt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Hinweise dafür, daß bei der Thermolyse des η^2 -Butadien-Komplexes **15** des CpNi-Methyls²⁾ oberhalb ca. 20°C eine den 1 : 2-Komplexen **13** und **14** analoge Zwischenstufe A auftritt, bei der an beide C=C-Bindungen des Butadiens je eine CpNi-Methylgruppe gebunden ist (s. Schema 3). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz; 193 K) des $(\eta^2\text{-Butadien})\text{CpNi-Methyls}$ beobachtet man nach Erwärmen einer Probe in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und erneutem Abkühlen zwischen den Resonanzlinien der an Nickel gebundenen Methylgruppe beider Rotamere **a** und **b** bei -0.79 und $-0.86^2)$ ein neues Ni-CH₃-Signal bei -0.81 sowie die Resonanzsignale von nichtkomplexiertem Butadien. Isolierbare Endprodukte der Thermolyse bei 40°C sind bei den η^2 -1,3-Alkadien-Komplexen des Butadiens, Isoprens und 2,3-Dimethylbutadiens **15–17** die $(\eta^4\text{-1,3-Alkadien})\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl-nickel})$ -Verbindungen **18¹⁶⁾–20** als grüne, stechend riechende Feststoffe.

Ihre Massenspektren zeigen neben den Molekül-Ionen ($m/z = 300$ (**18**), 314 (**19**) oder 328 (**20**)) als charakteristisches Bruchstück das $(\text{CpNi})\frac{1}{2}$ -Ion ($m/z = 246$). Da die Fragmentierung derjenigen analoger Bis $(\eta^5\text{-cyclopentadienylnickel})$ -Komplexe des Typs $(\text{CpNi})_2(\text{CO})_2^{6-8)}$ und $(\text{CpNi})_2(\text{Alkin})^{9-13)}$ gleich und **18–20** diamagnetisch sind, schließen wir auf analoge Strukturen, bei denen die beiden CpNi-Gruppen über eine Ni–Ni-Wechselwirkung miteinander verknüpft sind.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist zu erkennen, daß das Verhältnis Alkadien/Cp 1 : 2 beträgt und daß Signale für an Ni gebundene Methylgruppen fehlen. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **18** und **20** zeigen, daß diese als ein Gemisch von zwei Isomeren vorliegen. Nach Thermolyse des Isoprenkomplexes **16** war die Probe zwar mit weiteren Verbindungen verunreinigt, aber die Signale des Isomerenpaares **19** waren durch Vergleich mit den Spektren von **18** und **20**

leicht zu identifizieren. Das Verhältnis der Isomeren betrug 4 : 1 (**18**), 3 : 1 (**19**) bzw. fast 1 : 1 (**20**).

Schema 3



In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren werden keine Signale beobachtet, die mit nichtkomplexierten C=C-Bindungen vereinbar wären. Gegen eine Beschreibung der Komplexe als 1,2-Dinickelacyclo-4-hexen-Derivat **B** sprechen die ¹J_{C,H}-Kopplungskonstanten der Atome C-1 und C-4 des Alkadien-Liganden¹⁹⁾, die bei **18–20** zwischen 155 und 159 Hz liegen. Die Spektren von **18** und **20** deuten auf eine symmetrische Struktur hin, worin das 1,3-Alkadien mit je einer C=C-Bindung an jeweils einen CpNi-Rumpf gebunden ist.

Das Auftreten von Isomeren erklären wir durch unterschiedliche Konformationen des Alkadiens in der *s-cis* bzw. *s-trans*-Form in den Komplexen **a** und **b**. Ein Vergleich der NMR-Daten der Tab. 5 zeigt, daß bei **18–20** die Hauptkomponente **a** das Alkadien in der gleichen konformer Form enthält. Die Kopplungskonstante ³J_{2,3-H} von nur 4 Hz in **18a** deutet auf komplexiertes *s-cis*-Butadien.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen mit trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — NMR-Untersuchungen: Bruker WP-80, AH-200 und WH-400 (¹H-NMR), Bruker WM-300 (¹³C-NMR).

Darstellung der (Alken)(η⁵-cyclopentadienyl)methylnickel-Komplexe. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von Nickelocen (**1**) und Alken in THF wurde bei -78°C eine äquivalente Menge Methyllithium in Ether getropft. Man hielt die Mischung bei der im Einzelfall angegebenen Temp. bis zum vollständigen Farbumschlag von Grün nach Dunkelrot, destillierte bei ca. $-30^{\circ}\text{C}/0.0001$ Torr die flüchtigen Bestandteile ab, extrahierte den Rückstand mit Pentan und trennte unlösliches CpLi durch Filtrieren ab. Vom Filtrat wurde bei -30°C i. Vak. das Lösungsmittel vollständig abgezogen. In Einzelfällen wurden Pentanextraktion und Filtrieren zur weiteren Reinigung nochmals wiederholt, in den meisten Fällen waren die Produkte nach einmaliger Extraktion analysenrein.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe 2–6 (n. b. = nicht bestimmt)

Proton	¹ H-NMR-Verschiebungen (δ-Werte)						
	2 ^{a)}	3 ^{a)}	6 ^{j)}	4a ^{a)}	4b ^{a)}	5a ^{j)}	5b ^{j)}
1-H	1.54 ^{b)}	1.23 ^{c)}	3.84	3.30 ^{l)} 2.39 ^{h)}	2.27 3.70	3.32 ^{l)} 2.41 ^{h)}	n. b. 3.71
2-H	3.38	4.03 ^{d)}	3.84	3.37 ^{h)}	4.15	3.32	4.14
3-H	3.38	3.20 ^{e)}	2.24	2.04 ⁱ⁾ 1.32	n. b.	2.2	n. b.
4-H	1.54	1.50	1.39	1.09	0.92	2.2	n. b.
5-H	—	—	1.39	—	—	5.81	n. b.
6-H	—	—	2.24	—	—	5.0	n. b.
Ni–Cp	5.20	5.23	5.24	5.27	5.29	5.26	5.27
Ni–CH ₃	–0.98	–0.94	–1.00	–0.95	–1.02	–0.95	–1.02

^{a)} 400 MHz; [D₈]THF (δ = 3.60); 193 K. — ^{b)} ³J_{1,2-H} = 5.3 Hz. — ^{c)} ³J_{1,2-H} = 6.2 Hz. — ^{d)} ³J_{2,3-H} = 12.5 Hz. — ^{e)} ³J_{3,4-H} = 6.1 Hz. — ^{f)} 1-H(Z). — ^{g)} 1-H(E). — ^{h)} ³J_{1-H(Z),2-H} = 12.8, ³J_{1-H(E),2-H} = 6.9, ³J_{2,3-H} = 4.3, ³J_{2,3-H'} = 5 Hz. — ⁱ⁾ ²J_{3,3-H'} = –13.5 Hz. — ^{j)} 200 MHz; [D₈]THF (δ = 3.60); 193 K.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe 2–6

C-Atom	¹³ C-NMR-Verschiebungen ^{a)} (δ-Werte)					
	2	3	6	4a	4b	5a
C-1	19.9 (q) ^{o)}	19.4 (q)	75.7 (d) ^{e)}	52.9 (t)	52.5 (t)	53.4 (t)
C-2	72.7 (d) ^{d)}	75.1 (d)		80.9 (d)	75.9 (d)	77.9 (d)
C-3		und 64.3 (d)	29.9 (t) ^{l)}	33.2 (t)	26.1 (t)	} 39.3, 37.5
C-4		25.2 (q)	21.7 (t) ^{h)}	17.2 (q)	16.5 (q)	
C-5	—	—	—	—	—	138.2 (d)
C-6	—	—	—	—	—	114.9 (t)
Ni–Cp	93.4 (d)	93.2 (d)	94.6 (d)	94.1 (d)	93.2 (d)	93.4 (d)
Ni–CH ₃	–18.5 (q)	–22.7 (q)	–17.1 (q)	–19.1 (q)	–22.4 (q)	–18.5 (q)
¹ J _{C,H} [Hz] ^{b)}						
C-1	127	126	158	155		155
C-2	156	153		153		153
C-3		149	127	128		} je 130 ^{h)}
C-4		126	126	127		
Cp	175	173	173	175		173
CH ₃	133	132	132	133		133

^{a)} 75.4 MHz; [D₈]Toluol (δ = 20.54); 193 K. — ^{b)} Fehler: ±2 Hz. — ^{c)} Isochron mit Signal von C-4. — ^{d)} Isochron mit Signal von C-3. — ^{e)} Isochron mit Signal von C-2. — ^{f)} Isochron mit Signal von C-6. — ^{g)} Isochron mit Signal von C-5. — ^{h)} C-5,H: 151; C-6,H: 156 Hz.

η²-(Z)-2-Buten(η⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**2**): Aus 3.34 g (23.1 mmol) **1**, 4.67 g (83.4 mmol) (Z)-2-Buten und 30 mmol Methylolithium in 100 ml THF bei –60°C wurden 1.57 g (8.1 mmol, 35%) **2** als aus Pentan bei –78°C kristallisierender Feststoff erhalten; Schmp. ca. –60°C.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von 7–11, 13

Proton	7 ^{b)}	¹ H-NMR-Verschiebungen ^{a)} (δ-Werte)				
		8 ^{c,d)}	9 ^{c)}	10 ^{e)}	11a ^{e)}	13 ^{b)}
1-H	3.40	3.74	3.13	3.15	3.3	3.15
2-H	3.54	3.74	4.03	3.76	3.3	4.18
3-H	6.19	2.83	5.99			4.18
4-H	5.44	5.47				3.15
5-H	1.90	5.47		5.0 ⁰⁾	5.3 ⁰⁾	2.22
	1.5					
6-H	2.12	2.83				2.22
	2.49					
NiCp	5.13	5.14	5.13	5.17	5.13	5.15
NiCH ₃	-0.93	-0.98	-0.89	-0.89	-0.95 ⁸⁾	-0.89

a) [D₈]THF (δ = 3.58). — b) 400 MHz; 193 K. — c) 200 MHz; 193 K. — d) 1,4-Cyclohexadien¹⁴⁾: δ = 5.65 (1-, 2-, 4-, 5-H), 2.63 (3-, 6-H). — e) 80 MHz; 243 K. — 0) Ähnliche Lagen für 6-, 9-, 10-H. — 8) 11b: -0.98.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe 7–9, 13 und 14

C-Atom	¹³ C-NMR-Verschiebungen (δ-Werte und ¹ J _{C,H} -Kopplungskonstanten [Hz])					
	7 ^{a)}	8 ^{a)}	9a ^{a)}	9b ^{a)}	13 ^{a)}	14
C-1	62.9 (d)	72.0 (d) ^{e)}	75.6 (d), 73.4 (d)	81.2 (d), 71.7 (d)	66.8 (d) ^{h)}	78.0 (d)
C-2	69.2 (d)					
C-3	130.7 (d)	30.2 (t) ^{d)}	128.5 (d), 127.2 (d)			37.0 (t)
C-4	123.1 (d)	122.9 (d) ^{e)}				
C-5	21.3 (t)		31.9 (t) ⁰⁾ 21.5 (t) ⁸⁾		24.2 (t) ^{j)}	
C-6	27.3 (t)					
Ni–Cp	94.2 (d)	94.8 (d)	94.8 (d)	94.6 (d)	94.0 (d)	94.1 (d)
Ni–CH ₃	-15.5 (q)	-17.6 (q)	-18.3 (q)	-18.5 (q)	-16.1 (q)	-18.9 (q)
¹ J _{C,H} ^{b)}						
C-1	162	160	160	156	160	152
C-2	160				164	
C-3	159	128				130
C-4	162	158				
C-5	128				127	156
C-6	127					
Cp	174	172	174	173	174	174
CH ₃	134	133	132	132	133	134

a) 75.4 MHz; [D₈]Toluol (δ = 20.54); 193 K. — b) Fehler: ±2 Hz. — c) Isochron mit Signal von C-2. — d) Isochron mit Signal von C-6. — e) Isochron mit Signal von C-5. — 0) Isochron mit Signal von C-8. — 8) Isochron mit Signal von C-7. — h) Isochron mit Signal von C-4. — i) Isochron mit Signal von C-3. — j) Isochron mit Signal von C-6. — k) Isochron mit Signal von C-1, -5, -6. — l) Isochron mit Signal von C-3, -7, -8.

Tab. 5. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^{a)} der Komplexe 18–20

C-Atom	18a	18b	19a	19b	20a	20b
C-1	40.04	28.27	44.12	32.90	42.67	39.52
C-2	55.15	53.59	72.61	71.89	75.99	73.42
C-3	55.15	53.59	58.75	58.01	75.99	73.42
C-4	40.04	28.27	38.74	27.20	42.67	39.52
CH ₃ an C-2, -3	—	—	28.82	28.47	27.76	24.55
Ni—Cp	88.14	89.96	88.40	^{c)}	89.11	88.28
Ni—Cp	88.14	89.96	88.25	^{c)}	89.11	88.28
¹ J _{C,H} ^{b)}						
C-1	156	157	155	^{c)}	155	156
C-2	159	158	—	—	—	—
C-3	159	158	158	^{c)}	—	—
C-4	156	157	156	^{c)}	155	156
CH ₃	—	—	126	^{c)}	129	127
Cp	173	173	173	^{c)}	172	172
			173	^{c)}		

^{a)} 75.4 MHz; [D₈]Toluol ($\delta = 20.43$). — ^{b)} In Hz; Fehler: ± 2 Hz. — ^{c)} Überlagert oder nicht bestimmt.

Tab. 6. Elementaranalysen der Komplexe 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11–13, 18 und 19

	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			
		C	H	Ni	
2	C ₁₀ H ₁₆ Ni (195.0)	Ber.	61.61	8.27	30.12
		Gef.	61.44	8.49	30.10
3	C ₁₀ H ₁₆ Ni	Gef.	61.66	8.36	29.81
6	C ₁₂ H ₁₈ Ni (221.0)	Ber.	65.22	8.21	26.57
		Gef.	65.63	7.77	26.72
5	C ₁₂ H ₁₈ Ni	Gef.	65.48	7.66	26.71
8	C ₁₂ H ₁₆ Ni (219.0)	Ber.	65.82	7.37	26.81
		Gef.	65.42	7.79	26.68
9	C ₁₄ H ₂₀ Ni (247.0)	Ber.	68.07	8.16	23.77
		Gef.	69.22	8.16	22.22
11	C ₁₈ H ₂₆ Ni	Gef.	71.89	8.36	19.68
12	C ₁₈ H ₂₆ Ni (301.1)	Ber.	71.80	8.70	19.50
		Gef.	72.16	8.13	19.61
13	C ₁₈ H ₂₄ Ni ₂ (357.8)	Ber.	60.42	6.76	32.82
		Gef.	60.68	6.31	32.82
18	C ₁₄ H ₁₆ Ni ₂ (301.7)	Ber.	55.74	5.35	38.92
		Gef.	55.88	5.49	38.93
19	C ₁₅ H ₁₈ Ni ₂ (315.7)	Ber.	57.06	5.75	37.19
		Gef.	56.88	5.73	36.98

η^2 -(*E*)-2-Buten(η^5 -cyclopentadienyl)methylnickel (3): Aus 4.20 g (22.3 mmol) 1, 5.52 g (98.5 mmol) (*E*)-2-Buten und 30 mmol Methylithium bei -78°C wurden 3.31 g (17.0 mmol; 76%) 3 als rotes, viskoses Öl isoliert.

Tab. 7. Massenspektren^{a)} der Komplexe **2**, **3**, **5**, **9**, **18**–**20**^{b)}

	Verdampfungs- Temp. [°C]	<i>m/z</i> (rel. Intensitäten in %)
2	25	194 (4, M ⁺), 138 (20, CpNiMe), 123 (32, CpNi), 58 (15, Ni ⁺), 56 (55), 41 (100), 39 (42)
3	–20	194 (8, M ⁺), 138 (29), 123 (46), 58 (10), 56 (56), 41 (100)
5	0	220 (39, M ⁺), 154 (14), 142 (24), 140 (76), 123 (100), 97 (21)
9	0–50 (Zers.)	246 (1.5, M ⁺), 188 (15, Cp ₂ Ni), 138 (6), 123 (25), 108 (54, COD), 93 (50), 79 (100), 39 (32)
18	70	300 (18, M ⁺), 246 (75, (CpNi) ₂), 188 (100), 123 (61), 97 (14), 58 (32)
19	70	314 (8, M ⁺), 246 (70), 188 (100), 123 (80), 97 (22), 58 (45)
20	90	328 (10, M ⁺), 246 (40), 188 (98), 123 (100), 97 (20), 58 (45), 39 (30)

^{a)} 70 eV. — ^{b)} Die anderen Komplexe zersetzen sich vor bzw. bei der Verdampfung.

*η*²-1-Buten(*η*⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**4**): Bei der Umsetzung von 5.04 g (26.8 mmol) **1**, 33 mmol Methyllithium und einem Gemisch der isomeren Butene [17.9 mmol 1-Buten, 102.5 mmol (*Z*)-2-Buten und 110.0 mmol (*E*)-2-Buten] erhielt man bei –78°C 3.01 g (15.4 mol; 58%) einer Mischung aus **2**, **3** und **4** im Molverhältnis 32 : 12 : 56 als rotes Öl (¹H-NMR).

*η*²-Cyclohexen(*η*⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**6**): Aus 3.99 g (21.2 mmol) **1**, 8.11 g (98.9 mmol) Cyclohexen und 30.4 mmol Methyllithium wurden bei –78°C 3.21 g (14.5 mmol; 69%) **6** als Öl erhalten.

*η*⁵-Cyclopentadienyl(1,2-*η*-1,5-hexadien)methylnickel (**5**): Aus 3.70 g (19.7 mmol) **1**, 1.73 g (21.1 mmol) 1,5-Hexadien und 31.3 mmol Methyllithium in 100 ml THF bei –78°C wurden nach Aufarbeiten bei –30°C 1.98 g (9.0 mmol; 46%) **5** als rotes Öl erhalten.

Elementaranalysen und NMR-Daten der Komplexe **2**–**6** s. Tab. 6, 1, 2.

1,2-*η*-1,3-Cyclohexadien(*η*⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**7**): Aus 4.35 g (23.1 mmol) **1**, 9.05 g (113.1 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 35.3 mmol Methyllithium in 100 ml THF bei –78°C wurden 3.08 g eines roten, viskosen Öls erhalten, das aus **7** (83 mol-%) und **13** (17 mol-%) (¹H-NMR; Elementaranalyse) bestand.

Ber. C 64.55 H 7.42 Ni 28.35 Gef. C 64.21 H 7.25 Ni 28.32

μ-(1,2-*η* : 3,4-*η*-1,3-Cyclohexadien)bis(*η*⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**13**): Aus 4.12 g (21.9 mmol) **1**, 0.875 g (10.94 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 21.8 mmol Methyllithium in 100 ml THF bei –78°C wurden 1.61 g (4.5 mmol; 41%) **13** als rotes, viskoses Öl erhalten.

NMR-Daten von **7** und **13** s. Tab. 3 und 4, Elementaranalyse s. Tab. 6.

1,2-*η*-1,4-Cyclohexadien(*η*⁵-cyclopentadienyl)methylnickel (**8**): Aus 3.50 g (18.6 mmol) **1**, 0.740 g (9.3 mmol) 1,4-Cyclohexadien und 18.7 mmol Methyllithium in 80 ml THF bei –78°C wurden nach Aufarbeitung und zweimaliger Extraktion mit Pentan bei –30°C nach

Kristallisation (-78°C) aus 20 ml Pentan 1.00 g (4.6 mmol; 49%) **8** in Form dunkelroter Nadeln isoliert. Das Produkt enthielt ca. 8% 1,4-Cyclohexadien (^{13}C -, ^1H -NMR).

1,2-\eta-1,3-Cyclooctadien($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ (**9**): Aus 3.98 g (21.2 mmol) **1**, 1.15 g (10.3 mmol) 1,3-Cyclooctadien und 24.0 mmol Methylolithium in 100 ml THF wurden bei -78°C und Aufarbeitung bei -60°C 0.98 g (3.9 mmol; 38%) **9** erhalten (^1H - und ^{13}C -NMR). Bei einer Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 : 1 entstanden aus 22.0 mmol 1,3-Cyclooctadien 4.17 g (16.7 mmol; 76%) **9**.

NMR-Daten und Elementaranalysen von **8** und **9** s. Tab. 3, 4, 6.

1,2-\eta-(1*E*,5*E*,9*E*)-1,5,9-Cyclododecatrien($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ (**10**): Das aus 5.4 g (28.6 mmol) **1**, 28.6 mmol Methylolithium und 9.5 mmol (*all-E*)-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) erhaltene Produkt **10** war mit 40 mol-% CDT verunreinigt (^{13}C -NMR; Elementaranalyse). — ^{13}C -NMR $\langle 75.4$ MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 20.49$); 243 K): $\delta = 93.6$ (d, Cp, $^1J_{\text{C,H}} = 173$ Hz), 84.7 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 152$ Hz) und 72.5 (d, 148 Hz) (C-1 und -2), 132.5 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 148$ Hz), 132.2 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 148$ Hz), 129.2 (d) und 129.0 (d) (C-5, -6, -9, -10), 40.4 (t), 35.8 (t), 34.5 (t), 33.5 (t), 31.6 (t), 31.4 (t) (C-3, -4, -7, -8, -11, -12), -26.1 (q, NiCH_3 , $^1J_{\text{C,H}} = 132$ Hz).

Ber. C 76.30 H 9.36 Ni 14.34 Gef. C 76.03 H 9.24 Ni 14.63

1,2-\eta-(1*Z*,5*Z*,9*Z*)-1,5,9-Cyclododecatrien($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ (**11**): Es wurden aus 3.9 g (20.7 mmol) **1**, 21.0 mmol Methylolithium und 6.93 mmol (*all-Z*)-1,5,9-Cyclododecatrien bei -78°C und Aufarbeitung bei -30°C 180.2 mg (0.6 mmol; 9%) **11** erhalten. — ^{13}C -NMR $\langle 75.4$ MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta = 20.54$); 193 K): **11a**: $\delta = 93.8$ (d, Cp, $^1J_{\text{C,H}} = 172$ Hz), 75.8 (d, C-1, -2, $^1J_{\text{C,H}} = 152$ Hz), 34.0 (t, C-3, -12), 30.9 (t, C-4, -11), 28.1 (t, C-7, -8), -18.6 (q, NiCH_3 , $^1J_{\text{C,H}} = 133$ Hz); **11b**: $\delta = 93.9$ (d, Cp), 75.4 (d, C-1, -2), -18.5 (q, NiCH_3).

^1H -Daten und Elementaranalyse, s. Tab. 3 und 6.

\eta^2-(1*Z*,5*Z*,9*E*)-1,5,9-Cyclododecatrien($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ (**12**): Aus 3.35 g (17.8 mmol) **1**, 18.75 mmol Methylolithium und 20.0 mmol *c,c,t*-CDT in 100 ml THF bei -78°C wurden nach Abziehen des THF i. Vak. bei -30°C , Extraktion des Rückstands mit Pentan, Filtrieren und Abziehen des Pentans i. Vak. bei -30°C 3.8 g (12.6 mmol; 71%) **12** als braunrotes Öl erhalten. — ^1H -NMR $\langle 200$ MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 1.73$); 243 K): **12a**: $\delta = 5.43$ (m, 5-, 6-H), 5.3 (m, 9-, 10-H), 5.13 (s, Cp), 3.3–3.4 (1-, 2-H), -0.95 (s, Ni-CH_3). — **12b**: -0.98 (s, NiCH_3); **12a/b** = 84 : 16. — Laut ^{13}C -NMR-Spektrum liegen mehrere Isomere vor. Eine Aussage, ob CpNi-CH_3 an eine (*Z*)- oder (*E*)-C=C-Bindung komplexiert ist, war nicht möglich. Elementaranalyse s. Tab. 6.

\mu-(1,2-\eta : 5,6-\eta-1,5-Cyclooctadien)*bis*($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ (**14**): Aus 5.66 g (30.0 mmol) **1**, 30 mmol Methylolithium und 32.6 mmol 1,5-Cyclooctadien in 120 ml THF bei -35°C entstand innerhalb von 4 d eine rote Lösung mit einem feinkristallinen roten Feststoff. Die Kristalle wurden bei -30°C abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Nach Trocknen bei $-10^\circ\text{C}/0.0001$ Torr blieben 1.22 g (3.16 mmol) **14**. Das Filtrat engte man bei -30°C auf ca. 70 ml ein, gab 100 ml Ether zu und filtrierte die ausgefallenen Kristalle ab. Nach dem Trocknen wurden 0.62 g (1.61 mmol) **14** isoliert; Gesamtausb. 4.77 mmol (32%). — ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 4.

\mu-(1,2-\eta : 3,4-\eta-1,3-Butadien)*bis*($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dinickel}$ (*Ni-Ni*) (**18**): Eine 0.6 M Lösung von **15**²⁾ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde im abgeschmolzenen Glasrohr 10 h bei 40°C gehalten, filtriert und das Filtrat trockengezogen. Das Produkt war geringfügig durch **15** verunreinigt (MS). — ^1H -NMR: s. Lit.¹⁵⁾. — ^{13}C -NMR: s. Tab. 5.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(1,2- η :3,4- η -isopren)dinickel(Ni–Ni) (**19**): Mit einer Lösung von **16**²⁾ wurde wie bei **15** beschrieben verfahren. – ¹H-NMR (<400 MHz; [D₈]THF (δ = 3.58); 300 K): δ = 5.13 und 5.09 (2s, Cp, Cp'), 4.76 (m, 3-H), 2.72 [m, (Z)-1-H], 2.56 [m, (Z)-4-H], 2.29 [m, (E)-1-H], 2.26 [m, (E)-4-H], 1.64 (s, CH₃). – ¹³C-NMR: s. Tab. 5.

Elementaranalysen von **18** und **19** s. Tab. 6.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(1,2- η :3,4- η -2,3-dimethyl-1,3-butadien)dinickel(Ni–Ni) (**20**): Mit einer Lösung von **17**²⁾ wurde wie bei **15** beschrieben verfahren.

CAS-Registry-Nummern

1: 1271-28-9 / **2**: 102505-97-5 / **3**: 102572-06-5 / **4**: 102505-98-6 / **5**: 102505-99-7 / **6**: 102506-00-3 / **7**: 102506-01-4 / **8**: 102506-02-5 / **9**: 102506-03-6 / **10**: 102506-04-7 / **11**: 102572-07-6 / **12**: 102572-08-7 / **13**: 102506-05-8 / **14**: 102506-06-9 / **15**: 88381-58-2 / **16**: 88381-59-3 / **17**: 88381-60-6 / **18a**: 102572-91-8 / **18b**: 102572-09-8 / **19a**: 102506-07-0 / **19b**: 102572-10-1 / **20a**: 102506-08-1 / **20b**: 102572-11-2 / *t,t,t*-CDT: 676-22-2 / *c,c,c*-CDT: 4736-48-5 / *c,c,t*-CDT: 2765-29-9 / Ni: 7440-02-0 / Methyllithium: 917-54-4 / 1-Buten: 106-98-9 / (Z)-2-Buten: 590-18-1 / (E)-2-Buten: 624-64-6 / Cyclohexen: 110-83-8 / 1,5-Hexadien: 592-42-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / 1,4-Cyclohexadien: 628-41-1 / 1,3-Cyclooctadien: 1700-10-3 / 1,5-Cyclooctadien: 111-78-4

- ¹⁾ Die Arbeit enthält Teile der Dissertation von F. Danowski, Ruhruniversität, Bochum 1984.
- ²⁾ H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, P. Mynott und S. Pasynkiewicz, Chem. Ber. **117**, 3231 (1984).
- ³⁾ H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, Chem. Ber. **116**, 2447 (1983).
- ⁴⁾ C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2780 (1974).
- ⁵⁾ H. Lehmkuhl, A. Ruffinska, C. Naydowski und R. Mynott, Chem. Ber. **117**, 376 (1984).
- ⁶⁾ E. O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. **91**, 1725 (1958).
- ⁷⁾ M. Casarin, D. Ajò, G. Granozzi, E. Tondello und S. Aime, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 869.
- ⁸⁾ P. W. Jolly in Comprehensive Organometallic Chemistry (Edit. G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel), Bd. 6, S. 198ff., Pergamon Press, 1982.
- ⁹⁾ Lit. 8, S. 136ff.
- ¹⁰⁾ M. Dubeck, J. Am. Chem. Soc. **82**, 502 (1960).
- ¹¹⁾ E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Organomet. Chem. **64**, 271 (1974).
- ¹²⁾ P. L. Stanghellini, R. Rossetti, O. Gambino und G. Cetini, Inorg. Chim. Acta **7**, 445 (1983).
- ¹³⁾ J. F. Tilney-Bassett und O. S. Mills, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4757 (1959).
- ¹⁴⁾ NMR-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.
- ¹⁵⁾ P. W. Jolly und R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. **19**, 257 (1981).
- ¹⁶⁾ H. Lehmkuhl und C. Naydowski, J. Organomet. Chem. **277**, C18 (1984); **18** entsteht auch, neben anderen Produkten, bei der Umsetzung von **1** mit Vinylolithium.

[50/86]