

Insertion von Alkinen in Organonickel-Funktionen zur Herstellung von Vinylnickel-Verbindungen

Hans-Friedrich Klein* und Lutz Reitzel

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Eingegangen am 11. Dezember 1987

Die diamagnetischen Vinylnickel-Verbindungen *trans*-Ni(CR¹=CR²R³)Cl(PMe₃)₂ (**1a**: R¹ = R² = C₆H₅, R³ = CH₃; **2a**: R¹ = C₆H₅, R² = R³ = CH₃; **3a**: R¹ = R² = CH₃, R³ = C₆H₅; **4a**: R¹ = R² = R³ = C₆H₅) und Ni(CR¹=CR²R³)(acac)(PMe₃) (**5**: R¹ = R² = C₆H₅, R³ = CH₃) bilden sich durch Einschlebung von Diphenylethin und 1-Phenylpropin in Methyl- oder Phenylnickel-Einheiten als *Z*-Isomere, die thermisch mit ihren *E*-Isomeren ins Gleichgewicht gebracht werden. 1-Phenylethin und 1-Phenylpropin ergeben selektiv (1-Phenylvinyl)nickel-Verbindungen. Austausch von Halogen liefert die Bromide **1b**, **2b**, **4b**, die Iodide **1c**, **2c**, **4c** und ein Cyanid **1d**. Einwirken von LiR (R = Me, C≡CCMe₃) auf **1a** mit anschließender reduktiver Eliminierung ergibt Olefin RR¹C=CR²R³, während Mineralsäuren oder Iod die Ni–C-Bindungen von **1a** spalten und die entsprechenden Olefine (R = H, I) erzeugen. Eine ergiebige Synthese von Chloro(phenyl)bis(trimethylphosphan)nickel wird ebenfalls beschrieben.

Insertion of Alkynes into Organonickel Functions as a Synthesis of Vinylnickel Compounds

The diamagnetic vinylnickel compounds *trans*-Ni(CR¹=CR²R³)Cl(PMe₃)₂ (**1a**: R¹ = R² = C₆H₅, R³ = CH₃; **2a**: R¹ = C₆H₅, R² = R³ = CH₃; **3a**: R¹ = R² = CH₃, R³ = C₆H₅; **4a**: R¹ = R² = R³ = C₆H₅) and Ni(CR¹=CR²R³)(acac)(PMe₃) (**5**: R¹ = R² = C₆H₅, R³ = CH₃) are formed by insertion of diphenylethyne and 1-phenylpropyne into methyl- or phenylnickel moieties as *Z* isomers, that are thermally equilibrated with their *E* isomers. 1-Phenylethyne and 1-phenylpropyne selectively produce (1-phenylvinyl)nickel compounds. Exchange of halide gives bromides **1b**, **2b**, **4b** and iodides **1c**, **2c**, **4c**, and a cyanide **1d**. Action of LiR (R = Me, C≡CCMe₃) on **1a** followed by reductive elimination yields olefins RR¹C=CR²R³ while mineral acids or iodine cleave the Ni–C bonds of **1a** to give the corresponding olefins (R = H, I). A high-yield synthesis of chloro(phenyl)bis(trimethylphosphane)nickel is also described.

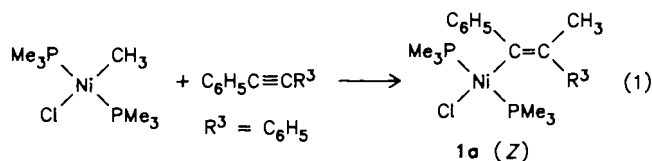
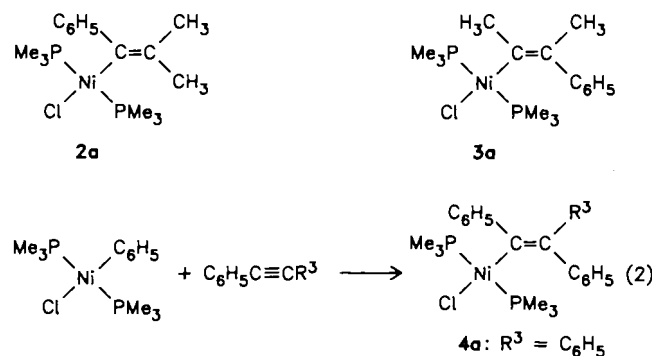
Methylnickel-halogenide mit zwei Trimethylphosphan-Liganden in *trans*-Stellung zueinander sind im kristallinen Zustand und in Lösung bei Abwesenheit von Sauerstoff thermisch stabil¹⁾, in wäßriger Lösung sogar gegen verdünnte Mineralsäuren²⁾. Reaktionen an der Ni–C-Bindung vom Typ der Insertion sind mit CO³⁾ oder Isonitrilen⁴⁾ beschrieben und in jüngster Zeit auch auf Alkine⁵⁾ ausgedehnt worden. Wir berichten hier über unsere Arbeiten zur Insertion von 1-Phenylalkinen und von 1,2-Diphenylethin in Methyl- und Phenylnickel-Verbindungen⁶⁾.

mischen **1a** (*Z* + *E*) über den Schmelzpunkt von **1a** (*E*) hinaus. Bei 140°C kristallisiert **1a** (*Z*) so schnell aus, daß man bei Heizraten > 2°C min⁻¹ keine klare Schmelze erhält.

Für die Reaktion mit 1-Phenylpropin nach Gl. (1), R³ = CH₃, sind 110°C/2 h erforderlich. Neben **2a** entsteht bei umgekehrter Orientierung des Alkins als Nebenprodukt auch **3a**.

Synthesen und Eigenschaften

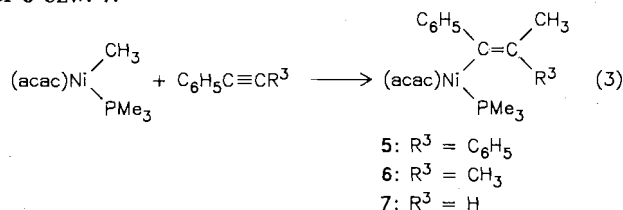
Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel und Diphenylacetylen bilden nach Gl. (1) in Ether bei 20°C im Verlauf eines Tages, in Toluol bei 70°C in 2 h **1a**⁵⁾ mit dem *Z*-Isomeren als Hauptprodukt. Nur bei der höheren Temperatur wird auch das leichter lösliche *E*-Isomer gebildet und durch Kristallisation isoliert.



In CD₂Cl₂ stellt sich bei 20°C im Verlauf einiger Tage das Gleichgewicht ein: **1a** (*Z*/*E* = 53:47), das erwartungsgemäß von **1a** (*Z*) oder **1a** (*E*) ausgehend erreicht wird. Reines **1a** (*Z*) wird erhalten durch Erwärmen von **1a** (*E*) (oder Ge-

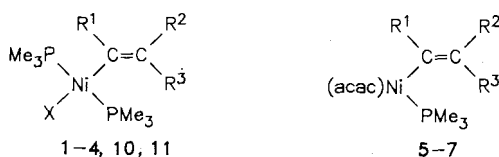
Ebenfalls erhöhte Temperaturen verlangt die Insertion von Phenylalkinen in eine Phenylnickel-Funktion, die nach Gl. (2) nur mit Diphenylacetylen ein einheitliches Produkt **4a** ergibt. Mit 1-Phenylpropin (R³ = CH₃) wird aus beiden Orientierungen eingeschoben und ein Produktgemisch [**1a** und NiCl[C(CH₃)=C(C₆H₅)₂](PMe₃)₂] gebildet. Insertion erreicht man so auch mit beiden Alkinen in die NiCH₃-Funktion von Methyl(2,4-pentandionato)(trimethylphos-

phan)nickel. Bei der Synthese nach Gl. (3) entsteht **5** als Isomerengemisch (*Z/E* = 92:8), im Falle von 1-Phenylpropin oder Phenylacetylen aus der bevorzugten Orientierung nur **6** bzw. **7**.



Tab. 1 gibt charakteristische Eigenschaften der Vinylnickelverbindungen an.

Tab. 1. Eigenschaften der Vinylnickel-Komplexe (Z. = Zersetzung)



X	Komplex			Farbe Kristallhabitus	Schmp. °C	Löslichkeit ^{a)}			
	R ¹	R ²	R ³			Pentan	Ether	Toluol	
<u>1a</u> (Z)	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	orange Prismen	159-62(Z.)	-	+	++
<u>1a</u> (E)	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	rote Prismen	133-35 ^{b)}	-	+	+++
<u>1b</u> (Z)	Br	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	hellbraune Blätt.	175-8(Z.)	-	+	++
<u>1c</u> (Z)	I	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	braune Blättchen	158-61(Z.)	-	++	+++
<u>1d</u> (Z)	CN	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	gelbe Nadeln	(nicht rein isoliert)	-	+	++
<u>2a</u>	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	orange Nadeln	120-2(Z.)	+	+++	+++
<u>2b</u>	Br	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	hellbraune Nadeln	136-8(Z.)	+	+++	+++
<u>2c</u>	I	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	darkbraune Nadeln	137-9(Z.)	+	+++	+++
<u>3a</u>	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	(nicht isoliert, nur NMR-spektroskopisch charakterisiert)		-	+	++
<u>3b</u>	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	gelbe Blättchen		-	+	++
<u>4a</u>	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	orange Prismen	186-8(Z.)	-	++	+++
<u>4b</u>	Br	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	orangerote Prismen	143-5(Z.)	-	++	+++
<u>4c</u>	I	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	braune Blättchen	157-9(Z.)	-	++	+++
<u>5</u>	-	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	gelbbraune Nadeln	93-5(Z.)	++	+++	+++
<u>6</u>	-	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	rotes Öl	c)	+++	+++	+++
<u>7</u>	-	C ₆ H ₅	CH ₃	H	rotes Öl	c)	+++	+++	+++
<u>10</u> (Z)	C ₂ Me ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	gelbe Nadeln	Z > 117	++	+++	+++
<u>11</u> (Z)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	gelbe Nadeln	Z > 25	++	+++	+++

^{a)} Löslichkeit in 10 ml bei 20°C: - < 10 mg, + 10-100 mg, ++ 100-500, +++ > 500 mg. - ^{b)} Siehe Text. - ^{c)} Verunreinigungen ca. 10%.

Die ¹H-NMR-Spektren (30°C, 10% in CD₂Cl₂ oder [D₈]Toluol) und parallel dazu auch die ¹³C-NMR-Befunde ergeben für alle Bis(trimethylphosphan)-Komplexe ein virtuelles Triplett, das starke PP-Kopplung in den Spinsystemen H₂PP'H₂ bzw. ¹³CPP' anzeigt. Gegenüber den Methylnickelverbindungen, die eine solche Resonanz erst bei

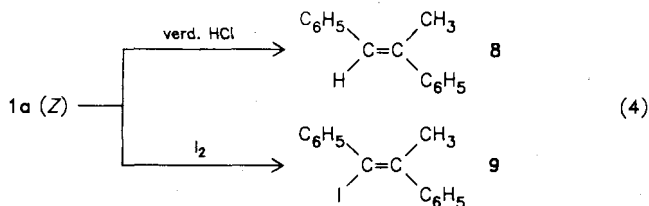
tiefen Temperaturen erkennen lassen, ist der Austausch von Phosphanliganden deutlich langsamer. Die Substituenten der Vinylreste scheinen die quadratisch eben koordinierten Nickelzentren abzuschirmen und die Assoziation von Liganden dort zu behindern.

Dieser sterische Effekt erhöht auch die Beständigkeit der Verbindungen an der Luft im Vergleich mit den Methylnickelhalogeniden. Im kristallinen Zustand lassen sich alle Verbindungen der Tab. 1 kurzzeitig ohne Inertgasschutz handhaben. In Lösung wird aber rasche Zersetzung durch Sauerstoff beobachtet.

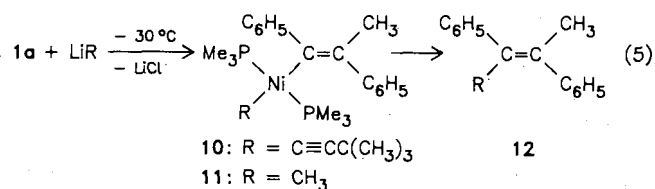
Reaktionen

Ein Austausch von Chlorid in den Verbindungen **1a**, **2a**, **4a** mit NaX (X = Br, I, CN) in Tetrahydrofuran liefert mitunter nach längeren Reaktionszeiten, aber ohne Nebenreaktionen, die Vinylnickelbromide **1b**, **2b**, **4b** und die -iodide **1c**, **2c**, **4c**. Auch nach langem Rühren mit NaCN im Überschuß wird **1a** nur unvollständig in das Cyanid **1d** umgewandelt.

Übliche Methoden einer NiC-Bindungsspaltung durch Säuren oder mit Iod sind erwartungsgemäß an allen Vinylnickelverbindungen der Tab. 1 nach Gl. (4) quantitativ durchführbar. Sie wurden am Beispiel **1a** (Z) überprüft.



Substitution von Chlorid durch LiR nach Gl. (5) gelingt glatt schon bei -30°C. Sie induziert zwar schon bei 20°C die Folgereaktion der reduktiven Eliminierung nach Gl. (5), jedoch lassen sich Diorganonickel-Zwischenstufen abfangen.



Unter Abscheidung von Nickel und Bildung von Ni(PMe₃)₄ werden Olefine gebildet. Dabei erfolgt die Eliminierung umso leichter, je weniger Phenylsubstituenten die Vinylgruppe trägt. Methyl(vinyl)nickel-Komplexe lagern leichter um als Alkynyl(vinyl)nickelverbindungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen wurden unter trockenem Argon gehandhabt; Lösungsmittel und Geräte waren mit den üblichen Methoden entsprechend vorbehandelt. Alkine (Merck-Schuchardt) wurden über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. - Infrarotspektren (4000-400 cm⁻¹): Nujolverreibungen zwischen KBr-Fenstern (Perkin-Elmer).

397). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Varian Anaspect; 300 MHz, Bruker WM 300) und $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, Bruker WM 300): Tetramethylsilan externer Standard. — Massenspektren: Spektrometer Varian MAT-311 A (20°C, Ionenquelle EI, 70 eV), Datensystem SS 100.

trans-(Z)-Chloro(1,2-diphenyl-1-propenyl)bis(trimethylphosphan)nickel (1a)

a) 270 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (1.03 mmol) und 190 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (1.07 mmol) in 20 ml Ether bilden nach 24 h bei 20°C einen gelben Niederschlag. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 10 ml Toluol bei -25°C kristallisiert. Ausb. 330 mg orange Prismen (73%).

b) 960 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (3.67 mmol) und 660 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (3.70 mmol) in 30 ml Toluol werden 2 h bei 70°C gehalten. Die Lösung wird i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 790 mg (49%), Schmp. 159–162°C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{ClNiP}_2$ (439.6) Ber. C 57.38 H 7.11
Gef. C 57.07 H 7.20

trans-(E)-1a: Nach der Kristallisation (Synthese b) wird die Mutterlauge i. Vak. eingengt und erneut zur Kristallisation gekühlt. Ausb. 161 mg **1a** (E) (10%), Schmp. 133–135°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{ClNiP}_2$ (439.6) Ber. C 57.38 H 7.11
Gef. C 57.75 H 7.40

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C). **1a** (Z): δPCH_3 1.01 t (18 H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.5$ Hz, δCH_3 2.19 t (3 H), $^5J(\text{PH})$ 3.4 Hz, δCH (2- C_6H_5) 9.00 d (2 H), $^3J(\text{HH})$ 7.7 Hz. — **1a** (E): δPCH_3 1.26 t (18 H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.3$ Hz, δCH_3 2.84 (3 H), $^5J(\text{PH})$ 1.8 Hz. — **1a** (E + Z): δCH (aromat.) 7.25 m. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): **1a** (Z): δPCH_3 13.50 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28$ Hz, δCH_3 19.24 s. — **1a** (E): δPCH_3 13.87 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 27.6$ Hz, δCH_3 29.60 s.

trans-Chloro(1-phenyl-2-methyl-1-propenyl)bis(trimethylphosphan)nickel (2a): 200 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (0.77 mmol) und 90 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (0.77 mmol) werden in 20 ml Toluol 2 h bei 110°C gehalten. Das Lösungsmittel wird entfernt und der braune Rückstand aus 25 ml Pentan bei -25°C kristallisiert. Ausb. 190 mg orange Nadeln (66%), Schmp. 120–122°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 1.16 t' (18 H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.2$ Hz, δCH_3 (*trans*)* 1.83 t (3 H), $^5J(\text{PH}) = 3.8$ Hz, δCH_3 (*cis*)* 2.42 t (3 H), $^3J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, δCH (aromat.) 7.30 m (5 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 13.89 t', $|^1J(\text{PC}) - ^3J(\text{PC})| = 27$ Hz, δCH_3 (*trans*)* 21.38 s, δCH_3 (*cis*)* 29.72 s. * *cis* und *trans* kennzeichnen die Lage der CH_3 -Gruppe zum Nickelzentrum.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClNiP}_2$ (377.5) Ber. C 50.91 H 7.74
Gef. C 51.62 H 7.97

trans-Chloro(1-methyl-2,2-diphenylvinyl)bis(trimethylphosphan)nickel (3b): 290 mg $\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_2$ (0.90 mmol) werden mit 110 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (0.95 mmol) in 20 ml Toluol 2 h bei 110°C gehalten. Durch langsames Abkühlen erhält man 130 mg **3b** als gelbe Blättchen (33%) sowie 210 mg orange Prismen von **1a** (53%). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 1.21 t' (18 H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.6$ Hz, δCH_3 1.92 s (3 H), δCH (2- C_6H_5), 8.66 d (2 H), $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz, δCH (aromat.) 7.20 m (8 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 13.90 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 27$ Hz, δCH_3 19.26 s.

trans-Chloro(1,2,2-triphenylvinyl)bis(trimethylphosphan)nickel (4a): 300 mg $\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_2$ (0.93 mmol) und 170 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (0.95 mmol) werden in 20 ml Toluol 3 h bei 110°C gehalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rück-

stand mit 30 ml Toluol/Pentan (1:2) aufgenommen. Kristallisation bei -25°C liefert 260 mg orange Prismen (56%). Schmp. 186–188°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 1.05 t' (18 H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.3$ Hz, δCH (2- C_6H_5), 8.44 d (2 H), $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, δCH (aromat.) 7.15 m (13 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 13.31 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28$ Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{ClNiP}_2$ (501.7) Ber. C 62.25 H 6.63
Gef. C 62.42 H 6.74

(Z)-1,2-Diphenyl-1-propenyl(2,4-pentandionato)(trimethylphosphan)nickel (5): Die Lösung von 430 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{PMe}_3)_2$ (1.73 mmol) und 310 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (1.74 mmol) in 20 ml Toluol wird 3 h bei 70°C gehalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 20 ml Pentan bei -25°C kristallisiert. Ausb. 520 mg gelbbraune Nadeln (70%), Schmp. 93–95°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): δPCH_3 0.73 d (9 H), $^2J(\text{PH}) = 10.3$ Hz, δCH_3 (acac) 1.65 s (3 H), 1.90 s (3 H), δCH_3 2.27 s (3 H), δCH (acac) 5.29 s (1 H), δCH (2- C_6H_5) 9.14 d (2 H), $^3J(\text{HH}) = 7.7$ Hz, δCH (aromat.) 7.45 m (8 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6 , 20°C): δPCH_3 12.96 d, $^1J(\text{PC}) = 29$ Hz, δCH_3 20.03 s, δCH_3 (acac) 27.04 s 27.37 s, δCH (acac) 100.11 s, δC (acac) 185.73 s, 186.96 s. — MS: m/z (%) = 426 (9) M, 350 (2) Ni(acac) $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$, 233 (17) Ni(acac) PMe_3 , 191 (6) $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$, 157 (10) Ni(acac), 134 (14) Ni PMe_3 .

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NiO}_2\text{P}$ (427.2) Ber. C 64.67 H 6.84
Gef. C 63.39 H 6.96

(2-Methyl-1-phenyl-1-propenyl)(2,4-pentandionato)(trimethylphosphan)nickel (6): 340 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{PMe}_3)_2$ (1.37 mmol) und 160 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (1.38 mmol) werden in 20 ml Toluol 3 h bei 80°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein rotes Öl zurück, daß sich nicht kristallisieren läßt. Ausb. 480 mg (96%). — MS: m/z (%) = 364 (6) M, 288 (1) Ni(acac) $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$, 233 (10) Ni(acac) PMe_3 , 157 (7) Ni(acac), 134 (12) Ni PMe_3 , 131 (8) $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$.

(2,4-Pentandionato)(1-phenyl-1-propenyl)(trimethylphosphan)nickel (7): Die Lösung von 600 mg $\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{acac})(\text{PMe}_3)_2$ (2.41 mmol) und 250 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ in 20 ml Toluol wird 2 h bei 70°C gehalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Ausb. 830 mg rotes Öl (98%). — MS: m/z (%) = 350 (3) M, 233 (36) Ni(acac) PMe_3 , 157 (5) Ni(acac), 134 (18) Ni PMe_3 , 117 (1) C_6H_5 .

Allgemeine Vorschrift zur Umhalogenierung: Etwa 500 mg Komplex (**1a**, **2a**, **4a**) werden mit einem Überschuß an NaX (X = Br, I, CN) in 30 ml THF bei 20°C gerührt (siehe Tab. 2). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 20 ml Toluol (**1b**, **1c**, **1d**, **4b**, **4c**) bzw. mit 40 ml Pentan (**2b**, **2c**) extrahiert. Dann wird durch Kühlen auf -25°C zum Kristallisieren gebracht.

Tab. 2. Umhalogenierung von Vynilnickelchloriden

	$\text{NiCl}(\text{R})(\text{PMe}_3)_2$		NaX		Reaktionszeit h	Ausb. mg	%	
	mg	mmol	mg	mmol				
<u>1a</u>	470	1,07	1000	9,72	120	<u>1b</u>	340	66
<u>1a</u>	490	1,11	1500	10,01	48	<u>1c</u>	410	70
<u>1a</u>	560	1,27	700	14,28	120	<u>1d</u>	150	27 (60% : <u>1a</u>)
<u>2a</u>	450	1,19	1200	11,66	144	<u>2b</u>	360	72
<u>2a</u>	430	1,14	1700	11,34	72	<u>2c</u>	350	65
<u>4a</u>	470	0,93	1000	9,72	120	<u>4b</u>	380	75
<u>4a</u>	450	0,90	700	4,67	48	<u>4c</u>	350	66

Tab. 3. Alkylierung von Vinylnickelchloriden

NiCl(C ₁₆ H ₁₃)L ₂		LiR		NiR(C ₁₆ H ₁₃)L ₂		
	mg	mmol	mmol		mg	(%)
(Z)	1a	500	1.14	1.20	11	(Z) 430 90
(Z)	1a	480	1.09	1.14	10	(Z) 430 81

Allgemeine Vorschrift zur Substitution von Chlorid mit Lithiumalkylen bzw. Lithiumalkinylen (siehe Tab. 3): Etwa 500 mg **1a** werden in 30 ml THF gelöst. Bei -78°C wird eine äquimolare Menge LiR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$) zugesetzt. Bei 20°C wird das Lösungsmittel entfernt, der gelbe Rückstand mit 10–20 ml Pentan extrahiert. Durch langsames Abkühlen auf -78°C kristallisiert das Produkt.

10 (Z): Schmp. $> 117^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 1.13 t' (18 H), $|^2\text{J}(\text{PH}) + ^4\text{J}(\text{PH})| = 7.4$ Hz, $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.16 s (9H), δCH_3 2.08 t (3 H), $^3\text{J}(\text{PH}) = 3.1$ Hz, δCH ($2\text{-C}_6\text{H}_5$), 8.52 d (2 H), $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.6$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δPCH_3 15.70 t', $|^1\text{J}(\text{PC}) + ^3\text{J}(\text{PC})| = 30$ Hz, δCH_3 18.67 s, $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 32.59 s.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{NiP}_2$ (485.3) Ber. C 66.83 H 8.31
Gef. C 66.42 H 8.44

11 (Z): Schmp. $> 25^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δNiCH_3 -1.02 t (3 H), $^3\text{J}(\text{PH}) = 9.5$ Hz, δPCH_3 0.96 t' (18 H), $|^2\text{J}(\text{PH}) + ^4\text{J}(\text{PH})| = 7.0$ Hz, δCH_3 2.10 t (3 H), $^5\text{J}(\text{PH}) = 3.2$ Hz, δCH ($2\text{-C}_6\text{H}_5$) 8.7 d (2 H), $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.8$ Hz.

Reaktion von **1a** (Z) mit Iod: 300 mg **1a** (Z) (0.68 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Dazu wird eine Lösung von 180 mg I_2 (0.71 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nach 15 h bei 20°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit verd. HCl zersetzt. Die Ether-Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend vom Ether befreit. Zurück bleibt ein farbloses Öl; Rohausb. 200 mg. Umkristallisation aus Methanol liefert 80 mg farblose Kristalle von **9** (37%), Schmp. $170\text{--}171^{\circ}\text{C}$. = MS: m/z 320 (M^+).

Reaktion von **1a** (Z) mit verd. HCl: Die Lösung von 200 mg **1a** (Z) (0.45 mmol) in 30 ml Ether wird mit einem Überschuß an verd. HCl versetzt. Nach 20 h werden die Phasen getrennt. Die obere Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und dann vom Lösungsmittel

befreit. Man erhält ein farbloses Öl; Rohausb. 70 mg. Umkristallisation aus Methanol liefert 40 mg farblose Kristalle von **8** (46%), Schmp. $79.5\text{--}81^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁷⁾ $80\text{--}82^{\circ}\text{C}$). MS: m/z 194 (M^+).

Chloro(phenyl)bis(trimethylphosphan)nickel¹⁰: 1000 mg Ni(PMe_3)₄⁹ (2.75 mmol) werden in 30 ml Ether gelöst. Bei -78°C werden 193 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (1.37 mmol) zugegeben. Man läßt langsam auf 20°C erwärmen und 48 h rühren. Dann wird abfiltriert, der unlösliche Rückstand zweimal mit Ether nachgewaschen. Aus den vereinigten Lösungen kristallisieren bei -78°C 370 mg gelbe Nadeln (83%). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2 , -82°C): δPCH_3 0.91 s (18 H), δCH 7.20 m (5 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClNiP}_2$ (323.4) Ber. C 44.56 H 7.17 Ni 18.15
Gef. C 43.88 H 6.89 Ni 18.07

CAS-Registry-Nummern

(E)-**1a**: 113158-84-2 / (Z)-**1a**: 113088-19-0 / **1b**: 113088-26-9 / **1c**: 113088-27-0 / **1d**: 113088-28-1 / **2a**: 113088-20-3 / **2b**: 113088-29-2 / **2c**: 113088-30-5 / **3a**: 113109-04-9 / **3b**: 113088-21-4 / **4a**: 113088-22-5 / **4b**: 113088-31-6 / **4c**: 113088-32-7 / (E)-**5**: 113158-86-4 / (Z)-**5**: 113088-23-6 / **6**: 113088-24-7 / **7**: 113088-25-8 / **8**: 833-81-8 / **9**: 113088-17-8 / **10**: 113088-33-8 / **11**: 113088-34-9 / NiCl(CH_3)(PMe_3)₂: 38883-63-5 / NiCl(C_6H_5)(PMe_3)₂: 113088-18-9 / Ni(CH_3)(acac)(PMe_3): 42562-13-0 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$: 536-74-3 / Li-C $\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$: 37892-71-0 / Ni(PMe_3)₄: 28069-69-4 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$: 501-65-5 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$: 673-32-5 / Chloro(phenyl)-bis(trimethylphosphan)nickel: 113158-85-3

- ¹ H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2628.
- ² H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92** (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 362.
- ³ J. J. Alexander, *Chem. Met.-Carbon Bond* **2** (1985) 339; E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6442; E. Carmona, J. M. Marin, M. Paneque, M. L. Poveda, *Organomet.* **6** (1987) 1757; M. Bochmann, I. Hawkins, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 361.
- ⁴ H.-F. Klein in *Methoden der organischen Chemie* (Houben, Weyl, Ed.), Bd. XIII/9B, S. 697, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁵ M. Bochmann, I. Hawkins, M. P. Sloan, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 371.
- ⁶ J. Wenninger, *Diplomarbeit*, Techn. Univ. München, 1977.
- ⁷ I. M. Huggins, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3002.
- ⁸ H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1433.
- ⁹ Lit.⁴, S. 644.

[343/87]