

# ( $\eta^3$ -Allyl)nickel( $\mu, \eta^5$ -2,3-dihydro-1,3-diborolylnickel( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^1$ -allyl)-Tripeldecker-Komplexe<sup>1)</sup>

Gregor Brodt, Thomas Kuhlmann und Walter Siebert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. November 1988

**Key Words:** Trisallyl( $\mu, \eta^5$ -2,3-dihydro-1,3-diborolylnickel / Nickel triple-decker complexes

Die Tetra- und Pentamethyl-Derivate **1a, b** des 2,3-Dihydro-1,3-diborols reagieren mit überschüssigem Bis(allyl)nickel bei tiefer Temperatur unter Bildung der thermolabilen Tris(allyl)nickel-Tripeldeckerkomplexe **2a, b** mit dem 2,3-Dihydro-1,3-diborolylnickel-Liganden in Brückenstellung. **2a** ist reaktiver als **2b** hinsichtlich einer Kondensation zu dem Quadrupeldeckerkomplex **4**. Die spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) zeigen, daß eine Allylgruppe  $\pi$ -statisch an ein Nickel-Atom gebunden ist, während die beiden anderen am zweiten Nickel-Atom einem raschen  $\eta^1, \eta^3$ -Austausch unter Ausbildung eines AMNXY-Spinsystems unterliegen.

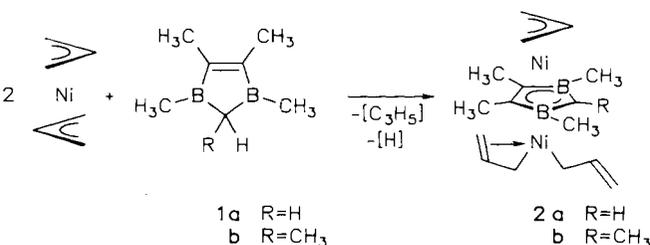
( $\eta^3$ -Allyl)nickel( $\mu, \eta^5$ -2,3-dihydro-1,3-diborolylnickel( $\eta^3$ -allyl)-( $\eta^1$ -allyl) Triple-Decker Complexes<sup>1)</sup>

The tetra- and pentamethyl derivatives **1a, b** of 2,3-dihydro-1,3-diborole react with an excess of bis(allyl)nickel at low temperature to give thermolabile tris(allyl)nickel triple-decker complexes **2a, b** with the 2,3-dihydro-1,3-diborolylnickel ligand in bridging position. **2a** is more reactive than **2b** with respect to a condensation to give the quadruple-decker complex **4**. The spectroscopic data (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR) show that one allyl group is  $\pi$ -statically bound to a nickel atom, whereas the two others at the second nickel atom undergo a fast  $\eta^1, \eta^3$  exchange with formation of an AMNXY spin system.

Alkyl-Derivate des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1** wirken nach Abspaltung von Wasserstoff am Ringatom C-2 als Dreielektronenliganden<sup>2)</sup>. Sie weisen jedoch aufgrund der Boryl-Gruppen bessere Akzeptoreigenschaften auf als die Dreielektronendonoren Cyclopropenyl<sup>3)</sup> und Allyl<sup>4)</sup>, so daß sie stärkere Bindungen zu Metallen ausbilden. Durch Umsetzung von 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborol mit Bis(allyl)nickel bei erhöhter Temperatur konnten wir zeigen, daß ein roter Quadrupeldeckerkomplex<sup>5)</sup> und oligomere Produkte entstehen. Dagegen werden unter milden Reaktionsbedingungen mit **1a** in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ein Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwichkomplex<sup>6)</sup> bzw. der Zweikernkomplex **2a** erhalten<sup>7)</sup>. Nachdem wir kürzlich einen Zugang zu dem langgesuchten Pentamethyl-Derivat **1b**<sup>8)</sup> fanden, berichten wir nun über Synthese und spektroskopische Eigenschaften der diamagnetischen 30-Valenzelektronen-(VE-)Tripeldecker **2a, b**, die wegen ihrer reaktiven Allyl-Liganden zum Aufbau von Oligodecker- und Polydeckerkomplexen geeignet sind.

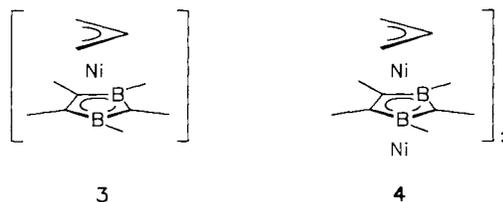
–20°C (**1b**: 20°C) noch zwei Stunden gerührt. Durch Chromatographie lassen sich **2a, b** als orangebraune Öle in 68- bzw. 89proz. Ausbeute gewinnen. Wegen der thermischen Empfindlichkeit kann **2a** nicht durch Destillation isoliert werden, da beim Erhitzen des öligen Rohproduktes Kondensationsreaktionen unter Bildung von oligomeren und polymeren Verbindungen ablaufen. Bei dem sterisch abgeschirmten Pentamethyl-Derivat **2b** erfolgt die Weiterreaktion unter Abspaltung von Bis(allyl)nickel langsamer, so daß hier eine Destillation möglich ist.

Im ersten Reaktionsschritt entstehen aus Ni( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und **1** vermutlich unter Propen-Abspaltung die nicht isolierten 16-VE-Komplexe **3**. Diese besitzen noch hohe Akzeptoreigenschaften am Heterocyclus und reagieren durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als 14-VE-Teilchen zum 30-VE-Tripeldecker **2**.



## Darstellung und Eigenschaften

Eine Bis(allyl)nickel-Lösung in Petroether wird mit **1a** bei –78°C (**1b**: –40°C) versetzt und nach Erwärmen auf



Die Umwandlung von **2a** in den Quadrupeldecker **4a** läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen; unter den Reaktionsbedingungen zerfällt das freigesetzte Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zu Hexadien und Nickel. Bei einer Thermolyse von **2a, b** im Vakuum wird gebildetes Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> aus dem Reaktionsgefäß entfernt und es entstehen schwarze polymere Produkte, die nach EXAFS-Untersuchungen Polydecker-Sandwichkom-

plexe darstellen<sup>7,9)</sup>. Die Leitfähigkeit dieser amorphen Produkte beträgt ca.  $10^{-2}$  S/cm.

### Spektroskopische Untersuchungen

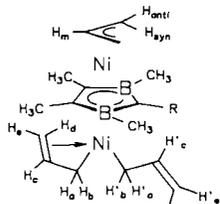
Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigen **2a**, **b** je ein breites Signal bei  $\delta = 21.6$  bzw.  $21.2$ . Die Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -45.9$  bzw.  $-47.2$  im Vergleich zum freien Heterocyclus beweist die bifaciale Koordination des C<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Rings.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a**, **b** erkennt man deutlich zwei verschieden koordinierte Allyl-Gruppen im Verhältnis 1:2. Eine ist  $\pi$ -statisch am Metall komplexiert und zeigt zwei Dubletts bei  $\delta = 2.66$  und  $1.43$  (**2b**:  $\delta = 2.47, 1.44$ ) und ein sechsfach aufgespaltenes Signal bei  $\delta = 4.84$  (**2b**:  $\delta = 4.97$ ). Die Signale des 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Rings liegen bei  $\delta = 2.86, 1.44$  und  $0.45$  (**2b**:  $\delta = 1.76, 1.50$  und  $0.47$ ). Aus der Äquivalenz der C-Me bzw. B-Me-Gruppen des Brückenliganden und der Methylen-Gruppen des  $\pi$ -statisch gebundenen Allyls folgt, daß die beiden koordinierten Ligandensysteme entweder syn- oder antiperiplanar zueinander stehen müssen. Eine Rotation der  $\pi$ -Allyl-Gruppe wie im (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>2</sub> kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie für die Drehung um die Allyl-Metall-Achse – nach qualitativen MO-Rechnungen<sup>10)</sup> symmetrieverboten – wenig wahrscheinlich.

Die Protonen der beiden Allyl-Gruppen am zweiten Nickel-Atom erzeugen ein AMNXY-Spinsystem. Daraus folgt, daß ein schneller  $\pi^1, \pi^3$ -Austausch zwischen den Liganden stattfindet, wodurch eine Äquilibration von H und H' eintritt. Da kein AMM'XX'-Spinsystem vorliegt, kann kein vollständiger  $\pi$ - $\sigma$ -Austausch erfolgen. Die  $\eta^3$ -Allyl-Gruppe ist demnach am Nickel-Atom  $\sigma$ - und  $\pi$ -koordiniert. H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> und H'<sub>a</sub>, H'<sub>b</sub> sind diastereotop, d. h., daß sich ihre chemischen Verschiebungen auch bei freier Rotation des  $\eta^1$ -gebundenen Allyl-Liganden unterscheiden. Die Zuordnung der Signale für die *trans*-olefinischen (H<sub>d</sub>/H'<sub>d</sub>) und *cis*-olefinischen Protonen (H<sub>e</sub>/H'<sub>e</sub>) erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten. H<sub>c</sub>, H'<sub>c</sub> spaltet, wie bei einem AMNXY-Spinsystem erwartet, zu einem Multiplett auf.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR Daten von **2a** und **2b** ( $\delta$ , J [Hz])<sup>a)</sup>

<b>2a</b>	<b>2b</b>	Zuordnung
4.84 (sept, 1)	4.97 (sept, 1)	H <sub>m</sub>
4.32 (m, 2)	4.30 (m, 2)	H <sub>c</sub> , H' <sub>c</sub>
3.52 (d, 2)	3.42 (d, 2)	H <sub>e</sub> , H' <sub>e</sub>
J = 8.1	J = 6.5	
2.86 (s, 1)	1.76 (s, 3)	B <sub>2</sub> CR
2.82 (d, 2)	2.83 (d, 2)	H <sub>a</sub> , H' <sub>a</sub>
J = 14.7	J = 14.3	
2.66 (d, 2)	2.47 (d, 2)	H <sub>syn</sub>
J = 6.6	J = 6.5	
1.76 (m, 2)	1.76 (m, 2)	H <sub>a</sub> , H' <sub>a</sub>
1.44 (s, 6)	1.50 (s, 6)	CCH <sub>3</sub>
1.43 (d, 2)	1.44 (d, 2)	H <sub>anti</sub>
J = 13.2	J = 13.0	
1.32 (m, 2)	1.35 (m, 2)	H <sub>b</sub> , H' <sub>b</sub>
0.45 (s, 6)	0.47 (s, 6)	BCH <sub>3</sub>



<sup>a)</sup> **2a**: 300 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 263 K; **2b**: 20 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR Daten von **2a** und **2b** ( $\delta$ , J [Hz])<sup>a)</sup>

<b>2a</b>	<b>2b</b>	Zuordnung
106.3	107.6 (d, J = 159.7)	C2 ( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )
102 (br.)	101 <sup>b)</sup> (br.)	C4,5 (1 - H)
98.7	98.8 (d, J = 155.4)	C2,2' ( $\eta^1, \eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )
60 (br.)	78 <sup>b)</sup> (br.)	C2 (1 - H)
76.1	76.0 (t, J = 155.9)	C3,3' ( $\eta^1, \eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )
52.4	53.9 (t, J = 158.2)	C1,3 ( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )
31.9	31.8 (t, J = 127.5)	C1,1' ( $\eta^1, \eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )
–	17.2 (q, J = 123.6)	C2-CH <sub>3</sub> (1 - H)
15.9	15.9 (q, J = 125.1)	C4-CH <sub>3</sub> (1 - H)
–1 (br.)	–3 <sup>b)</sup> (br.)	B-CH <sub>3</sub>

<sup>a)</sup> **2a**: 75.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>1</sup>H-entkoppelt; **2b**: 50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, gated-decoupled. – <sup>b)</sup> Werte wurden dem <sup>1</sup>H-entkoppelten Spektrum entnommen.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt für die statische  $\pi$ -Allyl-Gruppe zwei Signale bei  $\delta = 106.3$  und  $52.4$  (**2b**:  $\delta = 107.6$  und  $53.9$ ). Im (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni werden diese bei  $\delta = 112.1$  und  $52.6$  gefunden<sup>10,11)</sup>. Von den fünf <sup>13</sup>C-Resonanzen des Heterocyclus sind drei durch die Bor-Kerne verbreitert und können nur im <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden werden. Daß für die restlichen sechs Kohlenstoff-Atome nur drei Signale auftreten stützt die bereits im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemachten Beobachtungen.

Im EI-Massenspektrum treten die Molpeaks [M<sup>+</sup>] für **2a** bzw. **2b** mit 71 bzw. 52% relat. Intensität auf. Eine sukzessive Abspaltung von Allyl-Gruppen wird beobachtet. Die Basispeaks werden jeweils durch das Ion [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>] hervorgerufen.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Argon durchgeföhrt. – NMR-Spektren: Bruker WH 300, Bruker AC200, Jeol FX 90Q. – Massenspektren: Varian MAT CH7, VC Micromass 7070H. – PE: Petrolether (40–60°C).

( $\eta^3$ -Allyl)nickel( $\mu, \eta^5$ -1,3,4,5-tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)nickel( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^1$ -allyl) (**2a**): 2.00 g (14.3 mmol) (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>3)</sup> werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 50 ml PE und 450 mg (3.80 mmol) **1a** versetzt. Nach Erwärmen auf  $-20^\circ\text{C}$  wird 2 h geröhrt, danach das Lösungsmittel sowie überschüssiges (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni bei  $-20^\circ\text{C}$  i. Vak. entfernt und bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5% H<sub>2</sub>O; PE; 12 × 1 cm): Man erhält 910 mg (68%) **2a** als orangebraunes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: s. Tab. 1. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 21.6$ . – <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 2. – MS (EI): *m/z* (%) = 358 (71) [M<sup>+</sup>], 317 (5) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 276 (77) [M<sup>+</sup> – 2C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 235 (19) [M<sup>+</sup> – 3C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 140 (16) [(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>+</sup>], 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

( $\eta^3$ -Allyl)nickel( $\mu, \eta^5$ -1,2,3,4,5-pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)nickel( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^1$ -allyl) (**2b**): 490 mg (3.50 mmol) (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni, gelöst in 7 ml Et<sub>2</sub>O, werden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 20 ml PE und 100 mg (0.75 mmol) **1b** versetzt. Man läßt auftauen und röhrt 2 h bei  $20^\circ\text{C}$ . Nach Entfernung von PE und überschüssigem (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni wird in PE aufgenommen und chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5% H<sub>2</sub>O; PE; 10 × 2 cm;  $20^\circ\text{C}$ ). **2b** wird als orangebraune Fraktion erhalten, Ausb. 250 mg (89%). – <sup>1</sup>H-NMR: s. Tab. 1. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 21.2$ . – <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 2. – MS (EI): *m/z* (%) = 372 (52.4) [M<sup>+</sup>], 330 (37.5) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 290 (38.2) [M<sup>+</sup> – 2C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 140 (15.6) [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 41 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 93782-57-1 / **1b**: 118298-05-8 / **2a**: 99884-59-0 / **2b**: 118317-78-5 /  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ : 12077-85-9

- <sup>1)</sup> Tripeldecker-Komplexe, 11; 10. Mitteilung: H. Wadepohl, H. Römich, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2103.  
<sup>2)</sup> W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 301 (1980); W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.  
<sup>3)</sup> P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, S. 177, (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.) Pergamon Press, Oxford 1982.  
<sup>4)</sup> G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter,

- H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **78** (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 151.  
<sup>5)</sup> T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1046.  
<sup>6)</sup> T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 965.  
<sup>7)</sup> T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, *Angew. Chem.* **98** (1986) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 105.  
<sup>8)</sup> J.-K. Uhm, H. Römich, H. Wadepohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 306.  
<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, U. Zenneck, *Synthetic Metals* **19** (1987) 757. — <sup>9b)</sup> G. Brodt, T. Kuhlmann, J. Rozière, A. Seigneurin, W. Siebert, Manuskript in Vorbereitung.  
<sup>10)</sup> B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 425.  
<sup>11)</sup> R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **239** (1982) C19.

[315/88]