

### Preliminary communication

---

## $\eta^1, \eta^2$ -ALKENYLNICKEL-KOMPLEXE; STABILITÄT UND KETTENLÄNGE

HERBERT LEHMKUHL\*, ANNA RUFINSKA, REINHARD BENN\*,  
GERHARD SCHROTH\* und RICHARD MYNOTT\*\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr  
(F.R.G.)*

(Eingegangen den 29. Januar 1980)

### Summary

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^1$ - $\eta^2$ -alk-4-enylnickel complexes have been prepared by treatment of nickelocene either with the appropriate alkenylmagnesium halide or with isopropylmagnesium bromide and an alkadiene.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR results indicate that the C=C bond is complexed to the nickel atom. The cyclopentadienylalk-3-enylnickel compounds do not isomerize to the corresponding cyclopentadienyl- $\eta^3$ -allylnickel complexes, if  $\beta$ -H-elimination is suppressed by substituting  $\beta$ -H by methyl. Cyclopentadienylalk-5-enylnickel compounds isomerize readily to the alk-4-enylnickel complexes.

---

Bisher gibt es nur vereinzelte Beispiele von Alkenylmetallverbindungen, in denen ein Übergangsmetall  $\sigma$ - und gleichzeitig über das C=C-Bindungssystem  $\pi$ -artig an den Alkenylliganden gebunden ist. Dabei werden Alk-4-enyl-übergangsmetall-Komplexe als Zwischenstufen bei der katalysierten 1,3-Dien-Olefin-Oligomerisation postuliert [1]. Beim Nickel sind unseres Wissens  $\eta^1, \eta^2$ -Cyclooct-4-enyl-Verbindungen [2–4],  $\eta^3$ -3-Methylallylnorborn-2-ylnickel(II)-azetat [5] sowie das kürzlich beschriebene dimere  $\eta^5$ -Nona-1,8-dien-5-ylnickel-fluorophosphat [6] aus dieser Verbindungsklasse bekannt. Die Komplexierung des C=C-Teils im Alkenylrest scheint die Metall–C- $\sigma$ -Bindung zu stabilisieren [6]. Eine Abhängigkeit zwischen Komplexstabilität und Kettenlänge des chelatisierenden Alkenylliganden wurde, ausser für Al- [7] und Zn-alkenylverbindungen [8], bei denen die Wechselwirkung zwischen Metall und C=C-Bindung jedoch sehr schwach ist [9], bisher nicht festgestellt.

Wir haben gefunden, dass sich  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^1, \eta^2$ -alk-4-enylnickel-Komplexe auf zwei verschiedenen Synthesewegen (1) und (2) in guten Ausbeuten darstellen lassen und diese Verbindungen, verglichen mit Cyclopentadienylalkylnickel, erstaunlich stabil sind.

\* $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen.

\*\* $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen.



TABELLE 1

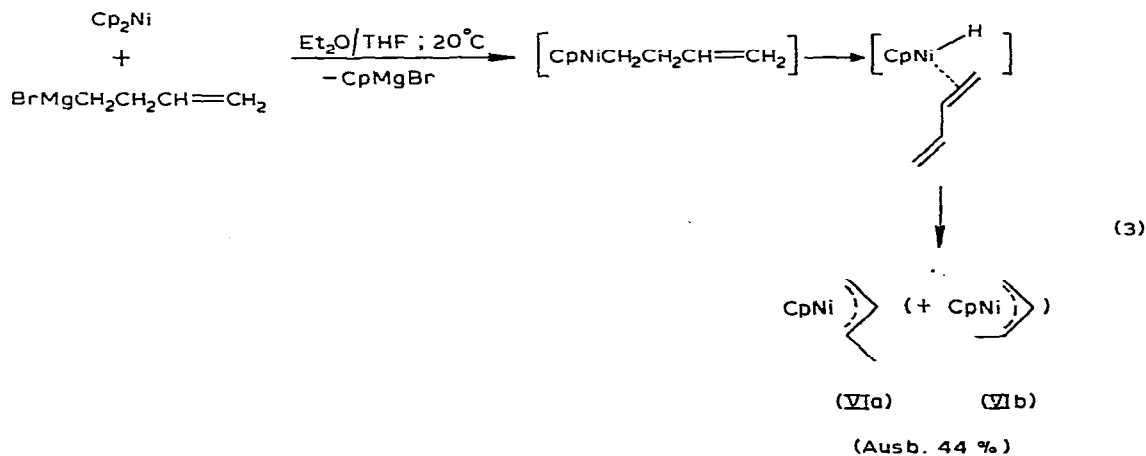
CHEMISCHE VERSCHIEBUNG ( $\delta$ , ppm) DER OLEFINISCHEN PROTONEN SOWIE VON C(4) UND C(5) IN II BZW. III UND VERGLEICH MIT DEN ENTSPRECHENDEN WERTEN IN PENT-1-EN BZW. 3-METHYL-PENT-1-EN

	Chemische Verschiebung ( $\delta$ , ppm)				
	in II <sup>a</sup>	in Pent-1-en	in IIIa <sup>a</sup>	in IIIb <sup>a</sup>	in 3-Me-pent-1-en
H an C(4)	4.99	5.68 <sup>b</sup>	4.60	4.81	5.70 <sup>b</sup>
H an C(5)	2.95	4.88 <sup>b</sup>	2.92	2.82	4.88 <sup>b</sup>
(cis)					
H an C(5)	2.70	4.92 <sup>b</sup>	2.63	2.73	4.91 <sup>b</sup>
(trans)					
C(4)	80.3	139.0 <sup>c</sup>	84.9	87.2	144.7 <sup>c</sup>
C(5)	45.5	114.5 <sup>c</sup>	43.0	45.6	112.5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> In THF-d<sub>8</sub>: <sup>1</sup>H-NMR: 270 MHz; in Toluol-d<sub>8</sub>: <sup>13</sup>C-NMR: 25.2 MHz. Genauigkeit der <sup>13</sup>C-NMR-Messung und Reproduzierbarkeit:  $\pm 0.05$  ppm. <sup>b</sup> In CCl<sub>4</sub>. <sup>c</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

Versucht man entsprechend Reaktion (1) analoge Alkenylverbindungen mit kürzerer oder längerer Kette darzustellen, so isomerisieren die primär gebildeten Nickelkomplexe mit Alk-3-enyl- bzw. Alk-5-enylrest bereits unter den Reaktionsbedingungen bei 20°C. Diese Isomerisierungen verlaufen wahrscheinlich über intermediär durch  $\beta$ -H-Eliminierung gebildete CpNi-hydrid-Diolefin-Komplexe [10].

Cyclopentadienyl-but-3-enylnickel lagert sich in eine Mischung aus *syn* (a) und *anti* (b) Cyclopentadienyl- $\eta^3$ -1-methylallylnickel (VI) um\*.

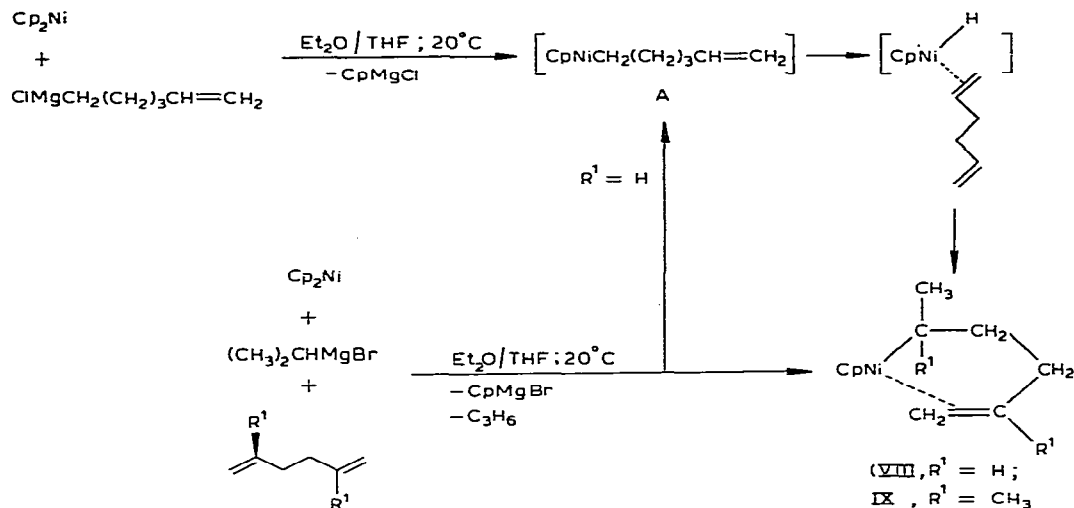


Wenn allerdings durch Dimethylsubstitution am  $\beta$ -C-Atom keine Möglichkeit zur  $\beta$ -H-Eliminierung gegeben ist, dann sind Cyclopentadienyl- $\eta^1, \eta^2$ -alk-3-enylnickel-Komplexe, z.B. VII stabil. Der Syntheseweg zu VII ist die Umsetzung von Nickelocen mit Isopropylmagnesiumbromid und 2,2-Dimethyl-*exo*-methylen-cyclopropan:

\*Brown und Mertis [11] haben beim stabileren Cyclopentadienyl- $\eta^1$ -but-3-enylnickel-Triphenylphosphin eine ähnliche Isomerisierung in VI durch Erhitzen auf 75°C oder durch Photolyse erreichen können.



## C40



Wir danken den Herren Dr. R. Rienäcker, Dr. A. Germer und Dipl.-Chem. P. Bentz für die Überlassung der Olefine.

## Literatur

- 1 A.C.L. Su, *Advan. Organometal. Chem.*, **17** (1979) 269.
- 2 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, **699** (1966) 1.
- 3 K.W. Barnett, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 477.
- 4 G. Parker, A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) 131.
- 5 M.C. Gallazzi, L. Porri und G. Vitulli, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 131.
- 6 R. Taube, U. Schmidt und H. Schwind, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **458** (1979) 273.
- 7 G. Hata, *Chem. Commun.*, (1968) 7.
- 8 J. St. Denis, J.P. Oliver und J.B. Smart, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C32; J. St. Denis, J.P. Oliver, T.W. Dolzine und J.B. Smart, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 315.
- 9 M.J. Albright, J. St. Denis und J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **125** (1977) 1.
- 10 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**.
- 11 J.M. Brown und K. Mertis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1993.