

Darstellung von η^3 -Allyl-1-Norboryl-Komplexen des Nickels und Palladiums

Herbert Lehmkuhl^a, Vladimir Dimitrov^{b,*,1}

^a Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, BG-1113 Sofia, Bulgaria

Eingegangen den 20. Oktober 1995; in revidierter Form den 26. Januar 1996

Abstract

$[\eta^3\text{-Allyl-NiCl}]_2$ reacts at -78°C with 1-norLi (**2**) (1-nor = 1-norboryl = bicyclo[2.2.1]heptane-1-yl) to give the highly unstable η^3 -allyl-Ni(1-nor) which decomposes rapidly under formation of nickel. The phosphane complexes of nickel and palladium of the type η^3 -allyl-NiCl·PPh₃ (**1**) and η^3 -allyl-PdCl·P(Cy)₃ (**4**) react with 1-norLi to give the compounds η^3 -allyl-Ni(1-nor)·PPh₃ (**3**) and η^3 -allyl-Pd(1-nor)·P(Cy)₃ (**5**) respectively, which were isolated and characterized by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR.

Zusammenfassung

$[\eta^3\text{-Allyl-NiCl}]_2$ reagiert bei -78°C mit 1-norLi (**2**) (1-nor = 1-Norboryl = Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl) zum äußerst instabilen η^3 -Allyl-Ni(1-nor), das sich sofort unter Nickelabscheidung zersetzt. Die Phosphan-Komplexe des Nickels und Palladiums vom Typ η^3 -Allyl-NiCl·PPh₃ (**1**) und η^3 -Allyl-PdCl·P(Cy)₃ (**4**) reagieren mit 1-norLi zu den entsprechenden Verbindungen η^3 -Allyl-Ni(1-nor)·PPh₃ (**3**) und η^3 -Allyl-Pd(1-nor)·P(Cy)₃ (**5**), die isoliert und durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR charakterisiert wurden.

Keywords: η^3 -Allyl-1-norboryl complexes; Nickel; Palladium; Alkyl; Phosphine; Nuclear magnetic resonance (NMR); Allyl

1. Einleitung

Die außergewöhnliche Stabilität homoleptischer Organübergangsmetall-Verbindungen, die 1-Norboryl-Reste σ -gebunden tragen, wurde bislang mehrmals gezeigt und untersucht [1–3]. Wir haben neulich die stabilisierende Wirkung des 1-Norboryl-Restes für die Darstellung einer Reihe von η^5 -Cyclopentadienyl-nickel-1-norboryl-Komplexen mit Alkenen [4] und Alkinen [5] ausgenutzt. Es interessierte uns im folgenden, ob eine stabile η^3 -Allyl-nickel-Verbindung des Typs η^3 -Allyl-Ni(1-nor) dargestellt und isoliert werden kann. Bekanntlich ist z.B. das η^3 -Allyl-methylnickel äußerst instabil und disproportioniert bei -60°C zu Bis(η^3 -allyl)nickel und Dimethylnickel, das sofort unter Abscheidung metallischen Nickels zerfällt [6].

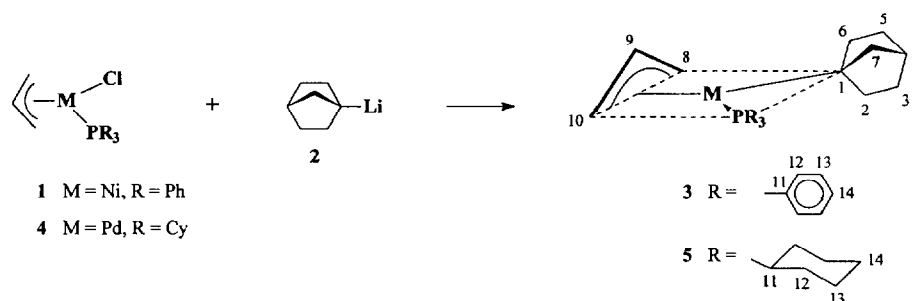
2. Ergebnisse und Diskussion

η^3 -Allyl-nickelchlorid reagiert in Ether oder THF mit 1-Norboryllithium (**2**) bei -78°C zu einer dunkelroten Lösung, aus der sich metallisches Nickel ausscheidet und keine definierte Verbindung isolieren liess. Bei ¹H-NMR-Untersuchungen eines Reaktionsgemisches aus $[\eta^3\text{-Allyl-NiCl}]_2$ und **2** in THF-*d*₆ bei -78°C konnte keine Verbindung des Typs η^3 -Allyl-nickel-1-norboryl nachgewiesen werden, jedoch konnte Norbornan als Zersetzungsprodukt identifiziert werden. Auch liefert die Zugabe von PPh₃ zu der Reaktionslösung aus $[\eta^3\text{-Allyl-NiCl}]_2$ und **2** bei -78°C keinen stabilen Phosphan-Komplex des η^3 -Allyl-nickel-1-norboryls sondern mehrere phosphorhaltige Produkte (nach ³¹P-NMR), die nicht identifiziert werden konnten. Demzufolge ist bei -78°C das wahrscheinlich zunächst gebildete η^3 -Allyl-nickel-1-norboryl sehr instabil, und die rasche Zersetzung erfolgt über eine homolytische Spaltung der Ni–Norboryl-Bindung.

Eine vorgelagerte Addukt-Bildung zwischen η^3 -Al-

* Corresponding author.

¹ Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung von 1989–1990 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.



Schema 1.

lyl-NiCl und PPh₃ in Ether, die den bekannten Phosphan-Komplex **1** ergibt (Schema 1) und die nachfolgende Umsetzung mit **2** bei -60°C führt zu einer schnellen Reaktion unter Bildung einer gelben Lösung, aus der das η^3 -Allyl-nickel(1-nor)·PPh₃ (**3**) als gelbe feinkristalline Substanz isoliert werden kann. **3** ist bei Raumtemperatur kurzzeitig haltbar, jedoch ist die Verbindung in Lösungen instabil und zersetzt sich schnell zwischen -10°C und Raumtemperatur.

Auf analoge Weise wurde aus η^3 -Allyl-PdCl·P(Cy)₃ (**4**) und **2** der entsprechende 1-Norbornylpalladium-Komplex **5** als farblose kristalline Substanz erhalten (Schema 1). **5** ist bei Raumtemperatur stabil und über mehrere Tage hinweg haltbar. In Lösungen findet bei Raumtemperatur innerhalb 3 Tagen eine merkliche Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Palladium statt.

Die NMR-Untersuchungen der Komplexe **3** und **5** (s. Tabelle 1 und Experimenteller Teil) zeigen eine statische π -Allyl-Bindung mit Ni bzw. Pd.

3. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. NMR-Untersuchungen: Bruker AM-200 FT, WM-300 FT, WH-400 FT und AVANCE DRX-250; bei den ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Daten dienten folgende Lösemittelrest-Signale als interner Standard: THF-*d*₈ ($\delta = 3.58$), Benzol-*d*₆ ($\delta = 7.15$) bzw. THF-*d*₈ ($\delta = 67.4$), Benzol-*d*₆ ($\delta = 128.0$). 1-Norbor-

nyllithium wurde aus 1-Norbornylchlorid durch Umsetzung mit Li-Sand in *n*-Hexan dargestellt und durch eine Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan gereinigt [7].

3.1. (η^3 -Allyl)(1-norbornyl)(triphenylphosphan)nickel (**3**)

Zu einer aus 0.78 g (2.88 mmol) [η^3 -Allyl-NiCl]₂ und 1.51 g (5.76 mmol) PPh₃ hergestellten Suspension von η^3 -Allyl-NiCl·PPh₃ in 250 ml Et₂O wurden 0.59 g (5.79 mmol) 1-Norbornyllithium bei -60°C in fester Form gegeben. Man beobachtete einen Farbumschlag von Braun nach dunkel Gelb und hielt die Reaktionsmischung 3 h bei -40°C . Alle weiteren Operationen — wenn nicht anderes erwähnt — führte man bei einer Temperatur unter -20°C . Nach Filtrieren engte man das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene ein, und der dunkle Rückstand wurde mit ca. 100 ml vorgekühltem Pentan gewaschen. Der hinterbleibende gelbe Feststoff wurde aus 300 ml Et₂O umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Es wurden 1.05 g (40%) (η^3 -Allyl)(1-norbornyl)(triphenylphosphan)nickel als gelbe Kristalle erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 243 K): $\delta = 7.57$ (m, 12-H_(Phenyl)), 7.42 (m, 13,14-H_(Phenyl)), 5.03 (m, 9-H, ³J_{(9-H-³¹P)}} = 1.0 Hz), 3.49 (m, 10-H_{(syn)}}, ³J_{10-H(syn),9-H}} = 7.3 Hz, ⁴J_{10-H(syn),8-H}} = 2.6 Hz, ²J_{10-H(syn),10-H(anti)}} = 2.2 Hz, ³J_{10-H(syn)-³¹P}} = 2.4 Hz), 2.37 (dd, 10-H_{(anti)}}, ³J_{10-H(anti),9-H}} = 13.6 Hz, ⁴J_{10-H(anti),8-H(anti)}} = 0.8 Hz, ³J_{10-H(anti)-³¹P}} = 5.1 Hz), 2.20 (m, 8-H_{(syn)}}, ³J_{8-H(syn),9-H}} = 7.4 Hz, ²J_{8-H(syn),8-H(anti)}} = 0.8 Hz, ³J_{8-H(syn)-³¹P}} = 4.9 Hz), 1.69 (dd, 8-H_{(anti)}}, ³J_{8-H(anti),9-H}} = 14.1 Hz, ³J_{8-H(anti)-³¹P}} = 3.5 Hz), 1.60–0.80 (mehrere m, Norbornyl), 0.70 (d, 7-H_a), 0.53 (d, 7-H_b). ³¹P-NMR (121.5

Tabelle 1

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **3** und **5** (für die Nummerierung der C-Atome siehe Schema 1)

Verb.	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
3 ^a	33.5 (14.4) ^c	39.9 (3.0) ^c	32.2 [128] ^d	35.4 [137] ^d	47.7 (7.7) ^c	61.6 (21.8) ^c	112.0 [153] ^d	64.9 (3.9) ^c	136.8 (37.9) ^c	134.6 (12.4) ^c	128.9 (9.4) ^c	130.4 (1.6) ^c
5 ^b	— (10.5) ^c	[129] ^d (14.9) ^c	[128] ^d	[137] ^d	[130] ^d	[157] ^d (34.2) ^c	[153] ^d	[156] ^d	— (44.5) ^c	[162] ^d (15.3) ^c	[161] ^d (10.4) ^c	[161] ^d 26.1

^a 75.5 MHz, THF-*d*₈, 243 K. ^b 62.9 MHz, THF-*d*₈, 300 K. ^c J_{(³¹P-¹H)}} in Hz. ^d J_{(¹³C-¹H)}} in Hz.

MHz, THF- d_8 , 243 K): $\delta = 36.3$. Gef.: C, 72.32; H, 7.09; Ni, 12.50; P, 6.49. $C_{28}H_{31}NiP$ (457.2). Ber.: C, 73.55; H, 6.83; Ni, 12.84; P, 6.77%.

3.2. (η^3 -Allyl)(1-norbornyl)(tricyclohexylphosphan)palladium (5)

Zu einer Lösung aus 337.4 mg (0.73 mmol) η^3 -Allyl-PdCl · P(Cy)₃ in 60 ml THF wurden 82.0 mg (0.80 mmol) 1-Norbornyllithium bei -50°C in fester Form gegeben. Man hielt die Reaktionslösung 1 h bei -50°C und weitere 2 h bei -30°C . Bei ca. 0°C wurde THF vollständig i.Vak. abgesaugt und der hellgelbe Rückstand bei RT und 10^{-3} Torr getrocknet. Der Rückstand wurde in 70 ml Et₂O aufgenommen und filtriert. Das Filtrat engte man i.Vak. bis zur Trockene ein, und der Rückstand wurde bei 10^{-3} Torr getrocknet. Es wurden 320 mg (84%) (η^3 -Allyl)(1-norbornyl)(tricyclohexylphosphan)palladium als Rohprodukt (enthält nach $^1\text{H-NMR}$ in Benzol- d_6 bis ca. 10% η^3 -Allyl-PdCl · P(Cy)₃) erhalten. Das Rohprodukt wurde zweimal aus je 50 ml Et₂O kristallisiert und i.Vak. getrocknet. Man erhielt 250 mg (66%) (η^3 -Allyl)(1-norbornyl)(tricyclohexyl-phosphan)palladium als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Benzol- d_6 , 300 K): $\delta = 5.17$ (m, 9-H), 3.63 (m, 10-H_(syn)), $^3J_{10\text{-H(syn),9\text{-H}} = 6.0$ Hz), 3.40 (dd, 8-H_(syn)), $^3J_{8\text{-H(syn),9\text{-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{8\text{-H(syn)-}^{31}\text{P}} = 2.0$ Hz), 2.81 (dd, 10-H_(anti)), $^3J_{10\text{-H(anti),9\text{-H}} = 12.6$ Hz, $^3J_{10\text{-H(anti)-}^{31}\text{P}} = 8.8$ Hz), 2.56 (d, 8-H_(anti)), $^3J_{8\text{-H(anti),9\text{-H}} = 13.8$ Hz), 2.43 (m, 4-H), 2.25–0.80 (mehrere m, H_(Cyclohexyl), H_(Norbornyl)). $^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta = 39.3$. Gef.: C, 63.53; H, 9.06; P, 6.15; Pd, 19.88. $C_{28}H_{49}PPd$ (523.1). Ber.: C, 64.29; H, 9.44; P, 5.92; Pd, 20.34%.

Literatur

- [1] B.K. Bower und H.G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2512.
- [2] V. Dimitrov, K.-H. Thiele und D. Schenke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 527 (1985) 85.
- [3] V. Dimitrov, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 321.
- [4] H. Lehmkuhl und V. Dimitrov, in Vorbereitung.
- [5] H. Lehmkuhl und V. Dimitrov, *J. Organomet. Chem.*, diese Ausgabe.
- [6] B. Bogdanovic, H. Bönemann und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 591.
- [7] V. Dimitrov, K.-H. Thiele und A. Zschunke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494 (1982) 144.