

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN

VII* DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN KATIONISCHER CYCLOPENTADIENYL-DIOLEFIN-NICKEL-KOMPLEXE

A. SALZER, T. L. COURT** und H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zurich (Schweiz)

(Eingegangen den 22. September 1972)

SUMMARY

The preparation of the compounds $[C_5H_4RNi(\text{diene})]BF_4$ ($R=H, CH_3, t-C_4H_9$; diene = norbornadiene, 1,5-cyclooctadiene) starting from either $[Ni_2(C_5H_4R)_3]BF_4$ or $Ni(C_5H_4R)_2/\text{diene}/\text{propionic anhydride}/HBF_4$ is described. The NMR spectra of the new complexes point to the influence of the substituents R as well as the positive charge of the metal on the positions and splittings of the proton signals.

ZUSAMMENFASSUNG

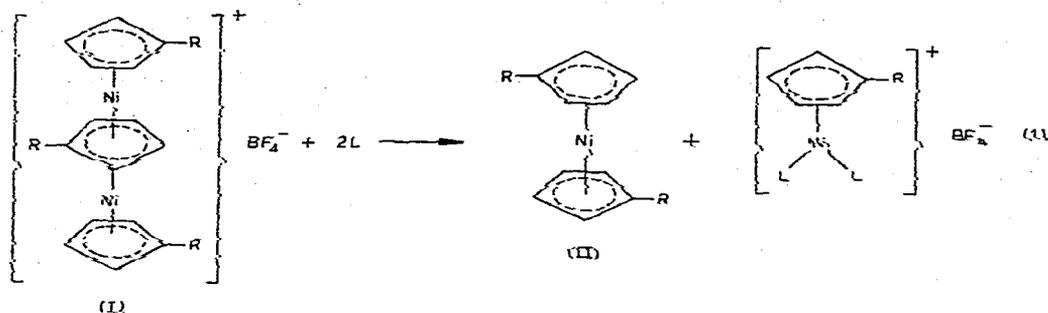
Die Darstellung der Verbindungen $[C_5H_4RNi(\text{dien})]BF_4$ ($R=H, CH_3, t-C_4H_9$; dien = Norbornadien, 1,5-Cyclooctadien) wird ausgehend von $[Ni_2(C_5H_4R)_3]BF_4$ oder von dem System $Ni(C_5H_4R)_2/\text{dien}/\text{Propionsäureanhydrid}/HBF_4$ beschrieben. Die NMR-Spektren der neuen Komplexe weisen auf den Einfluss sowohl der Substituenten R als auch der positiven Ladung des Metalls auf die Lage und die Aufspaltung der Protonensignale hin.

1. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Reaktionen von Metalldicyclopentadienyl-Komplexen mit Carbokationen² hatten wir kürzlich über die erstmalige Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $[Ni_2(C_5H_4R)_3]X$ ($R=H, CH_3, t-C_4H_9$; $X=BF_4, PF_6$) berichtet^{1,3}. Für die hier vorliegenden zweikernigen Kationen hatten wir eine "Tripeldecker-Sandwich-Struktur" postuliert. Als Stütze für diesen Vorschlag werteten wir u.a. die Tatsache, dass die Komplexe $[Ni_2(C_5H_4R)_3]BF_4$ mit einer Reihe von Lewis-Basen L, wie z.B. $P(n-C_4H_9)_3, P(C_6H_5)_3, P(OCH_3)_3, P(OC_2H_5)_3, P(OC_6H_5)_3, As(C_6H_5)_3, \text{Pyridin}, 2,2'\text{-Dipyridyl}$ und $1,2-C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2$ exakt nach Gl. (1) reagierten^{1,4}.

* Für VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Nottingham (England).



Ia, IIa: R = H
 Ib, IIb: R = CH₃
 Ic, IIc: R = t-C₄H₉

Bei diesen Umsetzungen wird quasi das "obere Stockwerk" des Tripeldecker-Sandwiches abgetragen und es bilden sich die auf anderem Wege zum Teil nur schwierig zugänglichen, kationischen Monocyclopentadienyl-nickel-Komplexe $[C_5H_4RNiL_2]^+$.

Nach der Auswertung der ersten Ergebnisse^{1,3,4} interessierte es uns nun, ob auch π -Donoren, wie z.B. Diolefine, mit den Verbindungen (Ia)–(Ic) zu einer Umsetzung gemäss Gl. (1) befähigt sind. Kationische Diolefin-nickel-Komplexe des Typs $[C_5H_4RNi(dien)]^+$ waren im Gegensatz zu entsprechenden Verbindungen des Palladiums^{5,6} und Platins⁶ bisher nicht bekannt und beanspruchten daher auch aus diesem Grund unsere Aufmerksamkeit.

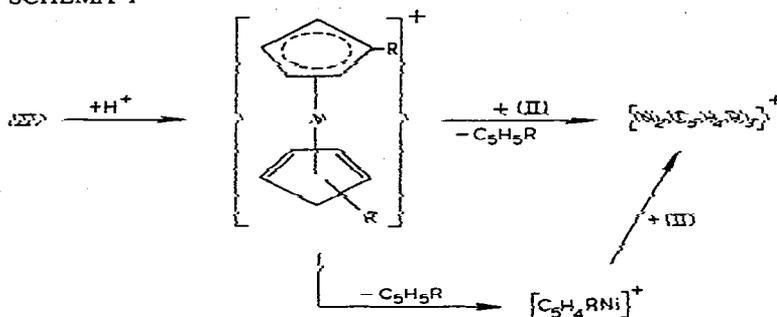
2. ERGEBNISSE

Setzt man (Ia) in Diäthyläther mit Norbornadien (nor-C₇H₈) um und rührt das heterogene Reaktionsgemisch einige Stunden bei Raumtemperatur, so entsteht in quantitativer Ausbeute, bezogen auf Gl. (1), der Komplex $[C_5H_5Ni(nor-C_7H_8)]-BF_4$ (IIIa). Aus der jetzt tiefgrünen ätherischen Lösung kann (IIa) isoliert werden. (Ib) und (Ic) reagieren mit nor-C₇H₈ ganz analog unter Bildung von $[C_5H_4CH_3Ni(nor-C_7H_8)]BF_4$ (IIIb) und $[C_5H_4(t-C_4H_9)Ni(nor-C_7H_8)]BF_4$ (IIIc). Bezieht man die Ausbeute der so erhaltenen Komplexe auf das ursprünglich als Ausgangssubstanz eingesetzte $Ni(C_5H_4R)_2$, so erreicht diese allerdings nur maximal 50%.

Wir suchten daher noch nach einer einfacheren Synthese der Komplexe (IIIa)–(IIIc) und schlossen hier an die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen (Ia)–(Ic) aus dem entsprechenden Nickelocen und HBF₄ in Propionsäureanhydrid an¹. Für den Verlauf dieser Umsetzungen hatten wir das Schema 1 zur Diskussion gestellt. Das danach primär gebildete Cyclopentadienyl-cyclopentadien-nickel-Kation sollte in einem zweiten Schritt entweder direkt mit (II) oder nach vorheriger Spaltung der Dien-Metall-Bindung und Bildung von $[C_5H_4RNi]^+$ —in jedem Fall also im Sinne einer Ion-Molekül-Reaktion, wie sie auch im Massenspektrometer anzunehmen ist⁷—zu dem Endprodukt reagieren.

Nach dem im Schema 1 skizzierten Vorschlag konnte man erwarten, dass die als Zwischenverbindungen postulierten Species $[C_5H_4RNiC_5H_5R]^+$ und $[C_5H_4RNi]^+$ auch mit einem Diolefin, wie z.B. Norbornadien, eine Umsetzung eingehen und sich dabei—im ersteren Fall durch Ligandenverdrängung, im letzteren durch

SCHEMA 1



nucleophile Addition—Komplexbildungen, wie z.B. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{nor-C}_7\text{H}_9)]^+$ bilden. Tatsächlich zeigte sich, dass bei langsamer Zugabe von HBF_4 zu einer Lösung von (IIa) in Propionsäureanhydrid und Norbornadien die Verbindung (IIIa) in sehr guter Ausbeute entsteht. Auf entsprechendem Wege sind auch (IIIb) und (IIIc) sowie bei Verwendung von 1,5-Cyclooctadien die Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_8\text{H}_{12}]\text{BF}_4$ (IVa), $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NiC}_8\text{H}_{12}]\text{BF}_4$ (IVb) und $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NiC}_8\text{H}_{12}]\text{BF}_4$ (IVc) zugänglich. Von anderen Di- bzw. Oligoolefinen, wie z.B. 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,3,5-Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen, konnten ausgehend von (Ia)–(Ic) oder von (IIa)–(IIc) bisher keine Komplexbildungen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{dien})]^+$ erhalten werden. Auch ein durch Umsetzung von (IIIa) und (IVa) mit 1,3-Cyclooctadien und Cyclooctatetraen versuchter Olefinaustausch führte zu keinem Erfolg.

Die Norbornadien-Komplexe (IIIa)–(IIIc) sind dunkelbraune, die 1,5-Cyclooctadien-Komplexe (IVa)–(IVc) grüne mikrokristalline Pulver, die nur wenig luftempfindlich sind und sich erst oberhalb 250° zersetzen. Sie sind in unpolaren Solvenzien nicht, in Nitromethan oder Aceton gut löslich. Leitfähigkeitsmessungen in CH_3NO_2 -Lösungen bestätigen den ionischen Charakter der Verbindungen. (IIIa) reagiert mit Trimethyl- bzw. Triphenylphosphit unter rascher Verdrängung des Diolefinliganden zu den von uns⁴ bereits beschriebenen Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$); analog konnte auch die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Ni}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{BF}_4$ erhalten werden.



Eine Umkehrung dieser Reaktion ist bisher nicht gelungen.

Die Aussagen der NMR-Spektren der Komplexe (IIIa)–(IIIc) und (IVa)–(IVc) sind in Tab. 1 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Methyl- und die t-Butylgruppe als Substituenten am Cyclopentadienylring einen deutlich unterschiedlichen Einfluss auf die Lage und die Aufspaltung der Ringprotonensignale haben. So bewirkt die Methylgruppe sowohl im Spektrum von (IIIb) als auch in dem von (IVb) eine Aufspaltung der 4 Ringprotonen in zwei Triplets (siehe Fig. 1), während die t-Butylgruppe eine solche Aufspaltung, mit geringerem Unterschied in der chemischen Verschiebung, nur im Fall von (IVc) zeigt. Der Einfluss der CH_3 -Gruppe auf die Lage der Signale der olefinischen Protonen ist ebenfalls wesentlich ausgeprägter als derjenige der t- C_4H_9 -Gruppe. Auf eine ähnlich unterschiedliche Wirkung dieser beiden Substituenten im Fall substituierter Ferrocene und Kobalticinium-Kationen wurde kürzlich auch von Nesmeyanov und Mitarbeitern aufmerksam gemacht⁸.

TABELLE I

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE [C₅H₄RNi(dien)]BF₄

(in Nitromethan-d₃; chemische Verschiebung in ppm; TMS als interner Standard; 60 MHz; s = Singulett, t = Triplett, m = Multipllett)

Verbindung	R = H	R = CH ₃	R = <i>t</i> -C ₃ H ₉
	$H_{a,b,c} = 5.9$ (5H, s) $H_d = 5.3$ (4H, t) $H_e = 3.75$ (2H, m) $H_f = 1.42$ (2H, t)	$H_a = 6.06$ (2H, t) $H_b = 5.65$ (2H, t) $H_c = 1.57$ (3H, s) $H_d = 5.06$ (4H, t) $H_e = 3.78$ (2H, m) $H_f = 1.52$ (2H, t)	$H_{a,b} = 5.75$ (4H, s) $H_c = 1.3$ (9H, s) $H_d = 5.2$ (4H, t) $H_e = 3.65$ (2H, m) $H_f = 1.5$ (2H, t)
	$H_{a,b,c} = 5.86$ (5H, s) $H_d = 5.4$ (4H, m) $H_e = 2.6$ (8H, m)	$H_a = 6.0$ (2H, t) $H_b = 5.65$ (2H, t) $H_c = 1.55$ (3H, s) $H_d = 5.2$ (4H, m) $H_e = 2.6$ (8H, m)	$H_a = 5.85$ (2H, t) $H_b = 5.60$ (2H, t) $H_c = 1.4$ (9H, s) $H_d = 5.4$ (4H, m) $H_e = 2.6$ (8H, m)

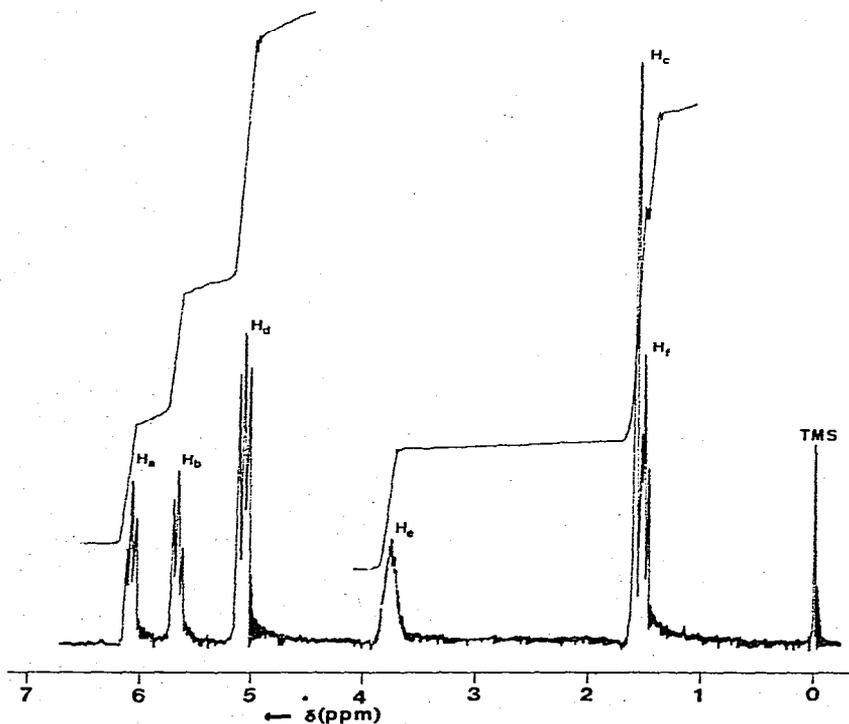


Fig. 1: ¹H-NMR-Spektrum von (IIIb) in Nitromethan-d₃.

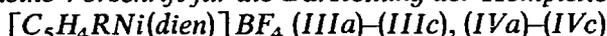
Bei der Diskussion der NMR-Spektren von $[C_5H_5MC_8H_{12}]BF_4$ ($M = Pd, Pt$) haben Johnson, Lewis und White⁶ bereits darauf hingewiesen, dass die Signale sowohl der Cyclopentadienyl- als auch der olefinischen Protonen im Vergleich zu den isoelektronischen, jedoch ungeladenen Komplexen $C_5H_5MC_8H_{12}$ ($M = Rh, Ir$) um ca. 1 ppm (H_{Cp}) bzw. 2 ppm (H_{olefin}) nach tieferem Feld verschoben sind. Eine ganz analoge Relation gilt auch für die NMR-Signale der Verbindungen (IVa) und $C_5H_5-CoC_8H_{12}$ ⁹. Die geringere Abschirmung der Protonen in den kationischen Species dürfte wahrscheinlich auf eine Abnahme des Rückbindungsanteils von dem positiv geladenen Metall zu den π -gebundenen Liganden zurückzuführen sein.

Unsere Untersuchungen, insbesondere über die Reaktionen der Komplexe $[C_5H_4RNi(dien)]BF_4$ mit anionischen und neutralen, nucleophilen Agenzien, werden fortgesetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangskomplexe (IIa)–(IIc) erfolgte nach Literaturangaben^{10,11}. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR-12, zur Aufnahme der NMR-Spektren ein JEOL-C-60-HL Gerät.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe



1 g $Ni(C_5H_4R)_2$ wird in einem 150 ml-Kölbchen in 5 ml Propionsäureanhydrid und 2.5 ml Diolefin (Norborenen bzw. 1,5-Cyclooctadien) gelöst. Die Lösung wird in einem Wasserbad gekühlt und danach unter intensivem Rühren 1.1 ml 50%ige, wässrige HBF_4 langsam zugetropft. Nach weiterem, etwa 10minütigem Rühren wird die Lösung mit 75 ml Diäthyläther versetzt und der ausfallende Niederschlag über eine G3-Fritte filtriert. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Äther gewaschen und danach durch Lösen in wenig Nitromethan und langsames Zutropfen dieser Lösung zu 100 ml Äther gereinigt. Dieses Umfällen muss unter Umständen nochmals wiederholt werden. Nach Filtration und sorgfältigem Waschen mit Äther wird die Festsubstanz mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 85–95%, bezogen auf $Ni(C_5H_4R)_2$.

$[C_5H_5Ni(nor-C_7H_8)]BF_4$ (IIIa). Gef.: C, 47.52; H, 4.24; F, 24.84; Ni, 19.62%. $C_{12}H_{13}BF_4Ni$ ber.: C, 47.60; H, 4.33; F, 25.10; Ni, 19.39%. IR (cm^{-1}): 524 s, 536 m, 660 w, 740 w, 775 s, 795 w, 825 s, 840 s, 940 m, 1040 ss, 1060 ss, 1310 s, 1385 m, 1400 w, 1450 w. Leitfähigkeit bei 25° in Nitromethan: $86.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$[C_5H_4CH_3Ni(nor-C_7H_8)]BF_4$ (IIIb). Gef.: C, 49.02; H, 4.71; F, 23.71; Ni, 18.71%. $C_{13}H_{15}BF_4Ni$ ber.: C, 49.29; H, 4.77; F, 23.98; Ni, 18.53%. IR (cm^{-1}): 524 ss, 536 s, 735 (sh), 780 s, 840 s, 880 w, 950 (sh), 1050–1150 ss, 1320 s, 1355 w, 1390 w, 1410 (sh), 1420 s.

$[C_5H_4(t-C_4H_9)Ni(nor-C_7H_8)]BF_4$ (IIIc). Gef.: C, 53.31; H, 6.04; F, 20.91; Ni, 16.05%. $C_{16}H_{21}BF_4Ni$ ber.: C, 53.55; H, 5.89; F, 21.07; Ni, 16.36%. IR (cm^{-1}):

* Spektren jeweils in KBr. Abkürzungen: w=schwach, m=mittel, s=stark, ss=sehr stark, sh=Schulter.

524 ss, 536 s, 735 m, 785 s, 845 m, 940 w, 1050–1150 ss, 1280 w, 1320 s, 1380 s, 1420 s, 1440 s.

$[C_5H_5NiC_8H_{12}]BF_4$ (IVa). Gef.: C, 49.05; H, 5.27; F, 23.65; Ni, 18.54%. $C_{13}H_{17}BF_4Ni$ ber.: C, 48.97; H, 5.37; F, 23.83; Ni, 18.41%. IR (cm^{-1}): 460 m, 524 s, 536 m, 680 w, 770 s, 790 s, 820 s, 840 s, 870 s, 1035 ss, 1060 ss, 1235 w, 1310 w, 1345 m, 1400 s, 1440 m, 1470 w, 1490 m, 1520 w, 2850 w, 2900 m, 2960 s, 3020 m, 3130 s. Leitfähigkeit bei 25° in Nitromethan: $89.3\ cm^2 \cdot Ohm^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$[C_5H_4CH_3NiC_8H_{12}]BF_4$ (IVb). Gef.: C, 50.35; H, 5.84; F, 22.68; Ni, 17.78%. $C_{14}H_{19}BF_4Ni$ ber.: C, 50.52; H, 5.75; F, 22.83; Ni, 17.64%. IR (cm^{-1}): 524 s, 685 w, 790 m, 840 s, 870 m, 915 w, 980(sh), 1050–1150 ss, 1240 w, 1310 w, 1340 m, 1360 m, 1390 w, 1455 s, 1480 s, 2840 m, 2890 s, 2960 s, 3110 s.

$[C_5H_4(t-C_4H_9)NiC_8H_{12}]BF_4$ (IVc). Gef.: C, 54.30; H, 6.53; F, 20.02; Ni, 15.75%. $C_{17}H_{25}BF_4Ni$ ber.: C, 54.46; H, 6.72; F, 20.26; Ni, 15.66%. IR (cm^{-1}): 524 ss, 795 w, 825 s, 870 w, 920 m, 1060–1120 ss, 1270 w, 1310 w, 1370 s, 1435 w, 1465 m, 1485 m, 2900 m, 2970 s, 3010(sh), 3100 m.

Darstellung von $[C_5H_4CH_3Ni(P(OC_6H_5)_3)_2]BF_4$ aus (IIIb)

320 mg (1 mMol) (IIIb) werden in 50 ml Äther suspendiert und zu dieser Suspension langsam 1 ml Triphenylphosphit in 25 ml Äther unter kräftigem Rühren zugegeben. Man rührt bei Raumtemperatur noch 5 Stunden und filtriert dann das Festprodukt über eine G3-Fritte ab. Umfällen aus Aceton/Äther, mehrfaches Auswaschen mit Äther und längeres Trocknen am Hochvakuum führt zu einem hellgrünen, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 87%, bezogen auf (IIIb). (Gef.: C, 60.09; H, 4.84. $C_{42}H_{37}O_6BF_4NiP_2$ ber.: C, 59.64; H, 4.37%).

DANK

Frau M. Mahrer danken wir für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen, Herrn cand. chem. H. Neukomm für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 949; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930.
- 2 H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer und T. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 461.
- 3 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 2 (1972) 239.
- 4 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 2 (1972) 249.
- 5 P. M. Maitlis, A. Efraty und M. L. Games, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 284.
- 6 B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. A. White, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1738.
- 7 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1525.
- 8 A. N. Nesmeyanov, N. S. Kochetkova, E. V. Leonova, E. I. Fedin und P. V. Petrovskii, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 173.
- 9 R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.
- 10 R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York und London, 1965, p. 71.
- 11 F. H. Köhler, *Dissertation Technische Universität, München*, 1970.