

Preliminary communication

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN
 XX*. NACHWEIS DER STEREOSPEZIFISCHEN RINGPROTONIERUNG
 VON NICKELOCEN

G.K. TURNER, W. KLÄUI, M. SCOTTI und H. WERNER**
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)
 (Eingegangen den 13. Oktober 1975)

Summary

Nickelocene reacts with CF_3COOH to give $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$. Deuteration experiments confirm that the entering proton occupies the *exo*-methylene position, i.e. the attack of the electrophile occurs at one of the ring ligands and not at the metal.

Halbsandwichkomplexe des Typs $\text{C}_n\text{H}_n\text{ML}_3$ (z.B. $n = 5$, $\text{M} = \text{Mn}$; $\text{L} = \text{CO}$ [2]. $n = 6$, $\text{M} = \text{Cr}$, Mo ; $\text{L} = \text{CO}$ [3]. $n = 6$, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L} = \text{PR}_3$ [4]) reagieren mit Brönsted-Säuren bevorzugt unter Protonierung am Metall. Für das (diamagnetische) Ferrocen trifft dies ebenfalls zu; mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ [5] oder HBF_4 in Propionsäureanhydrid [6] entsteht rasch und quantitativ das kationische Species $[\text{HFe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ mit zwei nach wie vor äquivalenten Cyclopentadienylingen. Der im Gleichgewicht damit befindliche, aufgrund von H-D-Austauschexperimenten postulierte [7] Dien-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_6]^+$ liegt offensichtlich nur in sehr geringer Konzentration vor; er ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Im Gegensatz zu Ferrocen wird das (paramagnetische) Nickelocen, und zwar in wasserfreiem HF als Solvens, an einem der Ringliganden protoniert; es bildet sich dabei das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$, das mit Lewis-Säuren wie z.B. BF_3 oder SbF_5 zu Salzen der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}] \text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, SbF_6) reagiert [8]. Sowohl das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ als auch das koordinativ ungesättigte, extrem reaktive 14-Elektronen-Species $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^+$ sind wahrscheinlich Zwischenverbindungen bei der Synthese des Tripeldeckersandwiches $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ aus Nickelocen und HBF_4 [9].

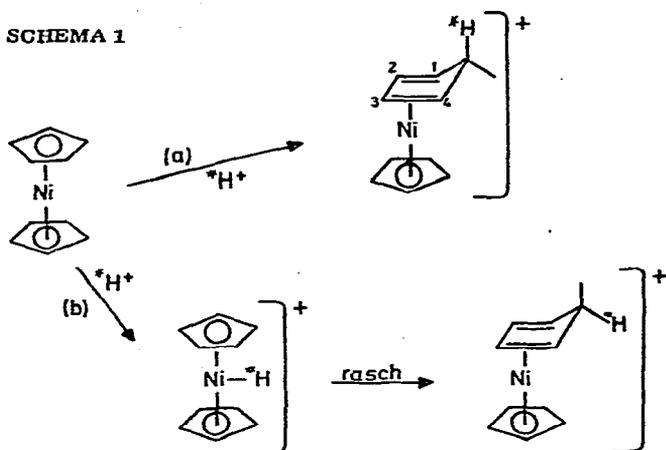
Für die Bildung des in HF bei Raumtemperatur für kurze Zeit stabilen

* Für XX. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Korrespondenzautor; neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-87 Würzburg.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ müssen 2 Möglichkeiten (siehe Schema 1) in Betracht gezogen werden: es kann (a) eine direkte Addition des Protons an einem der Cyclopentadienylliganden, oder (b) ein primärer Angriff von H^+ am Metall und anschliessende Wanderung des Protons an einen Ring erfolgen. Falls (a) zutrifft, so sollte das addierte Proton in der CH_2 -Gruppe des koordinierten Cyclopentadiens eine *exo*-Position, falls (b) zutrifft dagegen eine *endo*-Position einnehmen. Dass ein zunächst am Metall addiertes Proton nach intramolekularer Umlagerung gemäss (b) als H_{endo} vorliegt, haben Lewis et al. [10] am Beispiel der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_6\text{H}_8$ mit Hilfe von Markierungsexperimenten überzeugend belegt.

SCHEMA 1



Wir haben jetzt gefunden, dass Nickelocen bei -18°C auch mit reiner gefrorener Trifluoressigsäure (Smp. -15.3°C) reagiert. In der entstehenden dunkelgrünen Lösung lässt sich das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig charakterisieren [$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$: δ 5.88 ppm, s; $\text{H}_{1,4}$: δ 5.56 ppm, m (br); $\text{H}_{2,3}$: δ 7.26 ppm, m (br); H_{endo} : δ 3.53 ppm, d (br), $^2J(\text{H-C-H})$ 22 Hz; H_{exo} : δ 3.06 ppm, d (br), $^2J(\text{H-C-H})$ 22 Hz]. Die Grösse der geminalen Kopplungskonstante $\text{H}_{\text{endo}}\text{-H}_{\text{exo}}$ und die gefundenen chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit den Werten überein, die für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ in wasserfreiem HF gefunden wurden [8]. Neben $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ entsteht in unverdünnter Trifluoressigsäure stets auch etwas $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ (NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute $\sim 10\%$). Wir führen dies darauf zurück, dass ein geringer Anteil von zunächst gebildetem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^+$ sehr rasch mit noch nicht protoniertem Nickelocen (evt. über $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^+$ als Zwischenstufe) zu dem Tripeldeckersandwich reagiert.

Bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CF_3COOD bildet sich der entsprechende deuterierte Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5\text{D}]^+$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der Cyclopentadienylprotonen sowie der olefinischen Protonen $\text{H}_{1,4}$ und $\text{H}_{2,3}$ in praktisch gleicher Lage wie für das nicht-deuterierte Kation. Im Bereich δ 3-4 ppm ist dagegen anstelle der vier Linien des $\text{H}_{\text{endo}}\text{-H}_{\text{exo}}\text{-AB}$ -Systems nur ein Signal zu beobachten, dessen chemische Verschiebung δ 3.43 ppm derjenigen des *endo*-Methylenprotons entspricht. Wegen der zusätzlich zu der Kopplung mit den olefinischen Ringprotonen auftretenden geminalen

H-D-Kopplung (berechnet 3.4 Hz) ist das Signal etwas verbreitert. Die chemische Verschiebung dieses nicht aufgelösten Multipletts spricht jedoch zweifelsfrei für eine Zuordnung zu H_{endo}, d.h. dass das bei der Reaktion von Nickelocen mit Trifluoressigsäure addierte Proton sich in *exo*-Stellung befindet. Der Angriff des Elektrophils richtet sich also in diesem Fall eindeutig auf einen der Ringliganden und nicht, wie im System Fe(C₅H₅)₂/HX [5,6] oder Fe(C₉H₇)₂/HX [11] auf das Metall.

Dimethylnickelocen und Di-*t*-butylnickelocen werden in CF₃COOH ebenfalls protoniert. Die beobachteten ¹H-NMR-Spektren sind sehr komplex und lassen keinen eindeutigen Schluss zu, welche der möglichen Isomeren von [C₅H₄RNiC₅H₅R]⁺ (R = CH₃, *t*-C₄H₉) entstehen. Neben den Signalen, die den olefinischen Ringprotonen des koordinierten Cyclopentadiens zugeschrieben werden können, erscheinen jeweils auch die zu erwartenden Signale von aliphatischen Ringprotonen im Bereich δ 3-3.5 ppm. Bei der Einwirkung von Trifluoressigsäure auf Dimethylnickelocen werden im NMR-Spektrum zu Anfang auch die Signale von [Ni₂(C₅H₄CH₃)₃]⁺ beobachtet, die jedoch rasch an Intensität verlieren und schliesslich völlig verschwinden, auch unter Bedingungen, bei denen [C₅H₄CH₃NiC₅H₅CH₃]⁺ längere Zeit stabil ist. Bei der Reaktion von Di-*t*-butylnickelocen mit CF₃COOH lässt sich zu keinem Zeitpunkt der entsprechende Tripeldeckersandwich [Ni₂(C₅H₄-*t*-C₄H₉)₃]⁺ nachweisen.

Die Lösungen von Ni(C₅H₅)₂, Ni(C₅H₄CH₃)₂ und Ni(C₅H₄-*t*-C₄H₉)₂ in Trifluoressigsäure zersetzen sich bereits bei -18°C sehr langsam, bei 0°C in 2-3 Stunden und bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten; dabei tritt eine Farbänderung von Gelbgrün nach Rotorange ein. Es entstehen primär diamagnetische, keine π-Cyclopentadienylliganden enthaltende Nickelkomplexe, die sich bei längerem Stehen zu paramagnetischen Species umwandeln. Mit der Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen sind wir zur Zeit beschäftigt und werden in einer späteren Arbeit darüber berichten.

Dank

Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 D.J. Tune und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) im Druck.
- 2 B.V. Lokshin, A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, D.N. Kursanov und I.B. Nemirovskaya, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 347.
- 3 D.N. Kursanov, V.N. Setkina, P.V. Petrovskii, V.I. Zdanovich, N.K. Baranetskaya und I.D. Rubin, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 339; D.A. Young, Ph.D. Thesis, Univ. of California, Los Angeles, 1969.
- 4 M.L.H. Green, L.C. Mitchard und W.E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2929.
- 5 T.J. Gurphey, J.O. Santer, M. Rosenblum und J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5249; T.E. Bitterwolf und A.C. Ling, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 197.
- 6 A. Salzer, Dissertation, Univ. Zurich, 1974.
- 7 M. Rosenblum, *Chemistry of the iron-group metallocenes*, Part I, Interscience Publishers, New York, 1965, p. 47.
- 8 T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 9 A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 949; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930; H. Werner, *Nachr. Chem. Techn.*, 22 (1974) 3.
- 10 B.F.G. Johnson, J. Lewis, und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2084.
- 11 P.M. Treichel und J.W. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 207.