

**Preliminary communication**

---

**STABILISIERUNG VON  $\eta^1, \eta^2$ -4-ALKENYLNICKEL-KOMPLEXEN**

HERBERT LEHMKUHL, CHRISTIAN NAYDOWSKI, REINHARD BENN\* und ANNA RUFINSKA\*

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

(Eingegangen den 5. Juni 1981)

**Summary**

*cis*-Addition products of allylmagnesium halides to 3,3-dimethylcyclopropene react with nickelocene to the  $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^1, \eta^2$ -2(*Z*)-(2-alkenyl)-3,3-dimethylcyclopropylnickel-complexes (2–7), which are stable towards Ni- $\beta$ -H-elimination because of *trans* position of Ni and the  $\beta$ -H atom at the rigid cyclopropane ring. The C=C bond of the alkenyl chain is complexed to Ni. The corresponding (1-alkenyl)cyclopropylnickel compound isomerizes by opening of the three-membered ring followed by new ring closure to the  $\eta^3$ -cyclopentenylnickel-complex 8.

---

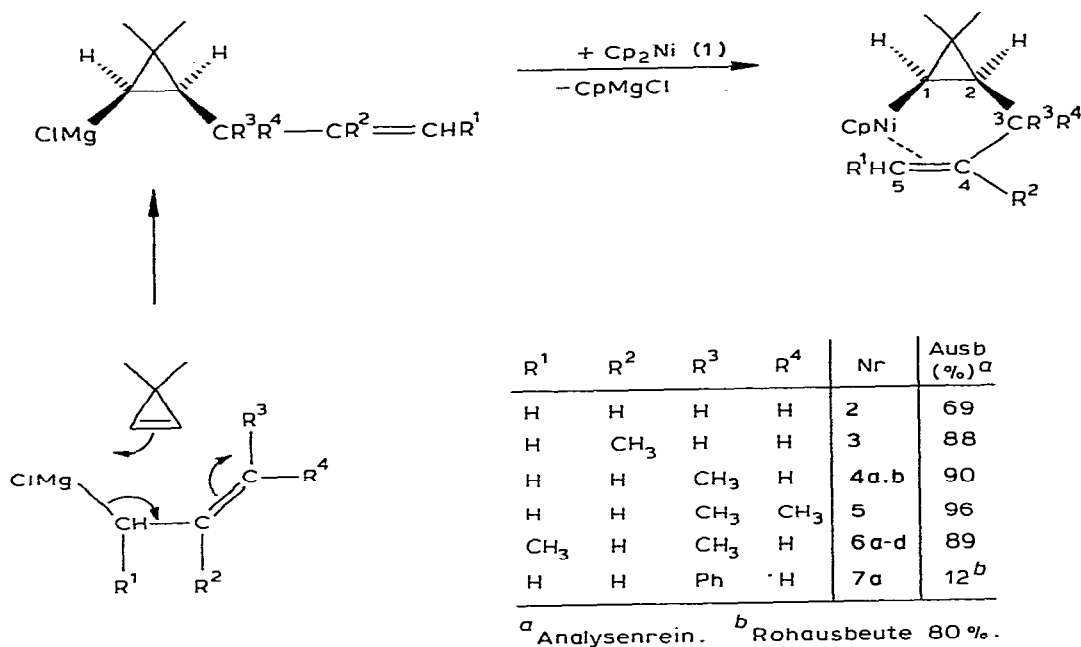
Es wurde kürzlich über  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^1, \eta^2$ -alkenylnickel-Verbindungen berichtet [1,2]. Diese Verbindungen sind relativ stabil, isomerisieren jedoch bei Darstellung und Aufarbeitung bereits teilweise in Cyclopentadienyl- $\eta^3$ -allylnickel-Komplexe. Für diese Isomerisierung wurde ein Mechanismus über CpNiH-Diolefin-Komplexe als Zwischenstufen angenommen [2], die aus den Alkenylverbindungen nach Dekomplexierung der C=C-Bindung durch  $\beta$ -H-Eliminierung entstehen können. Es konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung durch Disubstitution am  $\beta$ -C-Atom verhindert werden kann [1,2].

Entsprechend der *cis*-Addition von Hydridometallverbindungen an C—C-Mehrfach-Bindungen, kann bei der Rückreaktion für den Übergangszustand der Metall- $\beta$ -H-Eliminierung eine ekliptische Konformation mit *syn*-Stellung von Metall und  $\beta$ -H angenommen werden. Wir haben versucht, die Einstellung dieser Konformation im Alkylrest durch Einbindung von C-1 und C-2 in ein starres Cyclopropansystem zu verhindern und so gegen Isomerisierung über  $\beta$ -H-Eliminierung stabile Alkenylnickel-Komplexe erhalten.

2-Alkenylmagnesiumhalogenide addieren sich *cis*-stereoselektiv an 3,3-Dimethylcyclopropen zu den entsprechenden *Z*-Cyclopropanderivaten [3]. Diese

\*<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

0022-328X/81/0000—0000/\$ 02.50, © 1981, Elsevier Sequoia S.A.



SCHEMA 1

reagieren mit Nickelocen (1) in Et<sub>2</sub>O/THF in guten Ausbeuten zu den η<sup>5</sup>-Cyclopentadienylnickel-Komplexen 2–7 (Schema 1), in denen Ni und β-H in ekliptischer *anti*-Konformation festgelegt sind (<sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J(1-CH,2-CH) ~ 7–8 Hz).

2, 3, 5 und 7 sind kristallin, 4 und 6 rote, viskose Öle. 2–6 lassen sich zwischen 40 und 80°C/10<sup>-3</sup> Torr unzersetzt destillieren. 7 wurde durch mehrmalige Kristallisation gereinigt.

Die C=C-Bindungen sind an Ni komplexiert (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, IR). Die <sup>1</sup>H-NMR-Komplexierungsverschiebungen liegen zwischen –1.3 und –2.2 ppm. Die C=C-Valenzschwingungsbanden sind langwellig auf 1470–1480 cm<sup>-1</sup> verschoben. Bei 4 entstehen zwei Stereoisomere im Verhältnis 86/14, die sich durch *exo* (a)- oder *endo* (b)-Stellung des Methylsubstituenten an C-3 im Chelating unterscheiden. Bei 6 erhöht sich die Zahl der Isomeren durch die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung einer Methylgruppe an C-5 auf vier. Das Verhältnis der *cis*–*trans*-Isomeren ist 58/42, das der *exo*–*endo*-Isomeren 59/41. Bei 7 tritt nur das *exo*-Isomere a auf.

Aus detaillierten <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen [4] (Bestimmung der H,H-Kopplungen, NOE-Messungen) ergibt sich der in Fig. 1 gezeigte Strukturvorschlag.

Versucht man aus dem Additionsprodukt von Vinylmagnesiumhalogenid an Dimethylcyclopropen [3] durch Umsetzung mit 1 analoge 3-Alkenylnickel-Komplexe entsprechend Schema 2 darzustellen, erhält man durch Öffnung der C-1–C-2-Bindung und anschließende C-1–C-4-Verknüpfung nach Doppelbindungsisomerisierung η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-η<sup>3</sup>-4,4-dimethylcyclopentenylnickel (8).

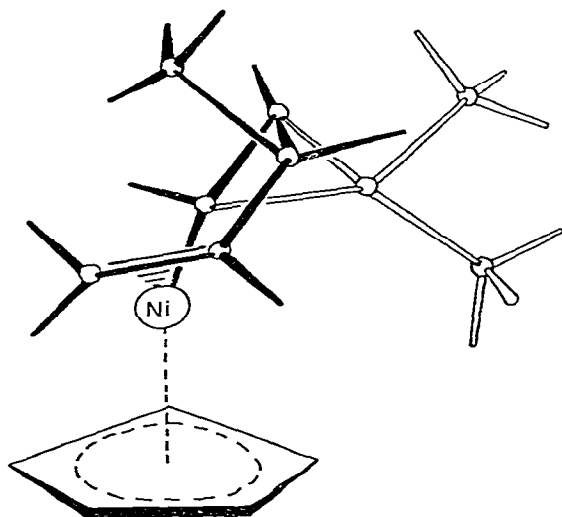
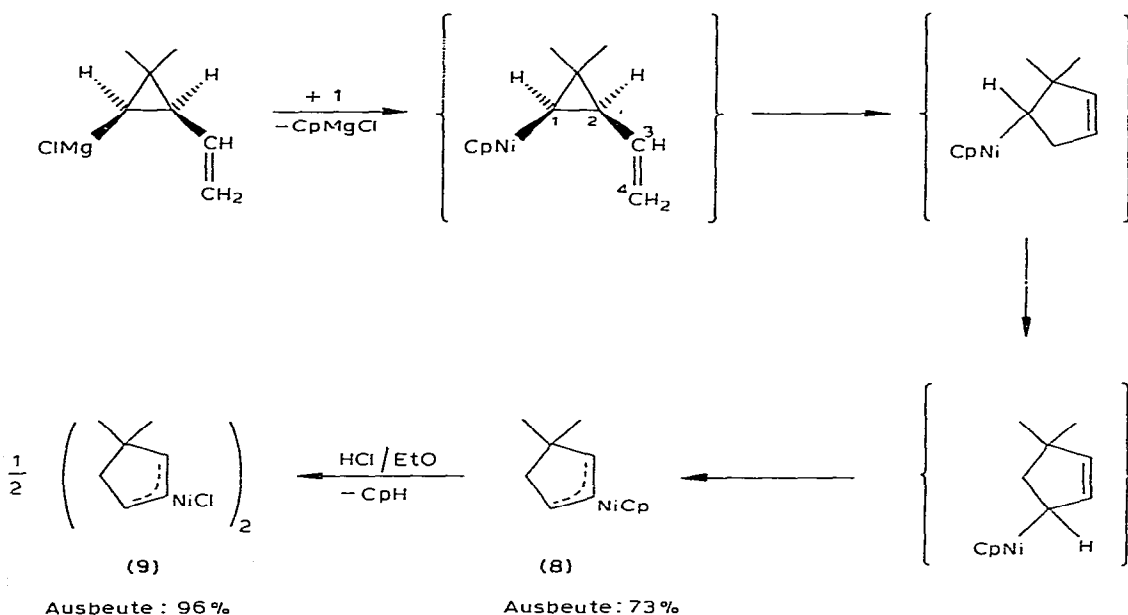


Fig. 1. Strukturvorschlag für 4b.



## SCHEMA 2

Bei der Protolyse der Verbindungen 2–7 mit HCl/Ether wird der Alkenylrest als Alken abgelöst, bei Cp- $\eta^3$ -allylnickel-Komplexen, z.B. 8, entstehen Cyclopentadien und die entsprechenden dimeren  $\eta^3$ -Allylnickelchloride, z.B. 9.

Die Elementaranalysen und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 2–9 sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Wir danken Frau M. Bellenbaum für die Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Arbeit.

TABELLE 1

ELEMENTARANALYSEN (in Klammern ber. Werte) UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 2-9

Nr.	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))			<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup> (δ, ppm)		
	C	H	Ni	4-CH	5-CH (cis) <sup>c</sup>	5-CH (trans) <sup>c</sup>
2	67.11 (67.01)	7.69 (7.78)	25.08 (25.19)	4.58	3.30	2.77
3	68.02 (68.07)	8.10 (8.16)	23.68 (23.76)	—	3.33	2.74
4	68.12 (68.07)	8.11 (8.16)	23.81 (23.76)	a: 4.61 b: 4.39	3.19 3.31	2.90 2.89
5	68.99 (69.01)	8.45 (8.49)	22.39 (22.48)	4.39	3.21	2.90
6	68.96 (69.01)	8.52 (8.49)	22.42 (22.48)	cis a: 4.53 trans a: 4.31 cis b: 4.79 trans b: 4.04	3.88 — 3.89 —	— 3.84 — 3.79
7	73.98 (73.83)	7.15 (7.17)	18.89 (18.99)	4.64	3.38	3.09
8 [5] <sup>b</sup>	65.95 (65.92)	7.28 (7.36)	26.73 (26.81)	5.24(s,Cp), 5.36(t,2-CH), 3.86(m,1-CH), 3.75(m,3-CH), 1.17(s,CH <sub>3</sub> an C-4), 1.06(d,5-CH), 0.90(s,CH <sub>3</sub> an C-4), 0.83(dd,5-CH)		
9 <sup>d</sup>	44.36 (44.41)	5.78 (5.86)	30.76 (31.01)	5.39(dd,2-CH), 3.65(m,3-CH), 3.58(m,1-CH), 1.86(s,CH <sub>3</sub> an C-4), 1.32(d,5-CH), 0.53(s,CH <sub>3</sub> an C-4), -0.03(dd,5-CH)		

<sup>a</sup> THF-d<sub>8</sub>. <sup>b</sup> Toluol-d<sub>8</sub>. <sup>c</sup> Stellung bezüglich R<sup>2</sup>. <sup>d</sup> Cl: gef. 18.79, ber. 18.73%.

## Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, J. Organometal. Chem., 188 (1980) C36.
- 2 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem., (1981) 317.
- 3 H. Lehmkuhl und K. Mehler, Liebigs Ann. Chem., (1978) 1841.
- 4 R. Benn, J. Klein, A. Ruffńska und G. Schroth, Z. Naturf., im Druck.
- 5 <sup>13</sup>C-NMR (25.2 MHz; Toluol-d<sub>8</sub>): δ (ppm) 88.6(d,Cp), 82.7(d,C-2), 74.5(d,C-1), 60.4(d,C-3), 47.3(t,C-5), 42.7(s,C-4).