

**Preliminary communication**

---

**$\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL- $\eta^2$ -OLEFIN-ALKYLNICKEL**

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

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

(Eingegangen den 3. Dezember 1981)

**Summary**

The  $\eta^5$ -cyclopentadienyl- $\eta^2$ -ethylenealkylnickel complexes II (ethyl), IV (methyl) and V (trimethylsilylmethyl) have been prepared by treatment of nickelocene (I) with the appropriate alkylmagnesium halides and ethylene. Other alkylmagnesium halides (propyl, butyl and their isomers) also react with I and ethylene with formation of II. I reacts with isopropylmagnesium halide and propene to give a mixture of the isomeric propyl complexes IIIa and IIIb. The  $^1\text{H}$  NMR spectra are temperature dependent indicating the presence of conformers in IIIa and IIIb as well as olefin rotation in II–VI.

---

Die überraschende thermische Stabilität von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^1, \eta^2$ -4-alkenylnickel-Komplexen [1–3] kann auf die starre Konformation [2–4] im Alkenylnickel-Ring und die koordinative Absättigung des Nickels zurückgeführt werden. Erst bei 40–60°C isomerisieren diese Verbindungen, offenbar über Cp-nickelhydrid-Dien-Zwischenstufen, mit vom Substitutionsgrad und -ort an der C=C-Bindung abhängiger Geschwindigkeit in  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^3$ -allylnickel-Komplexe.

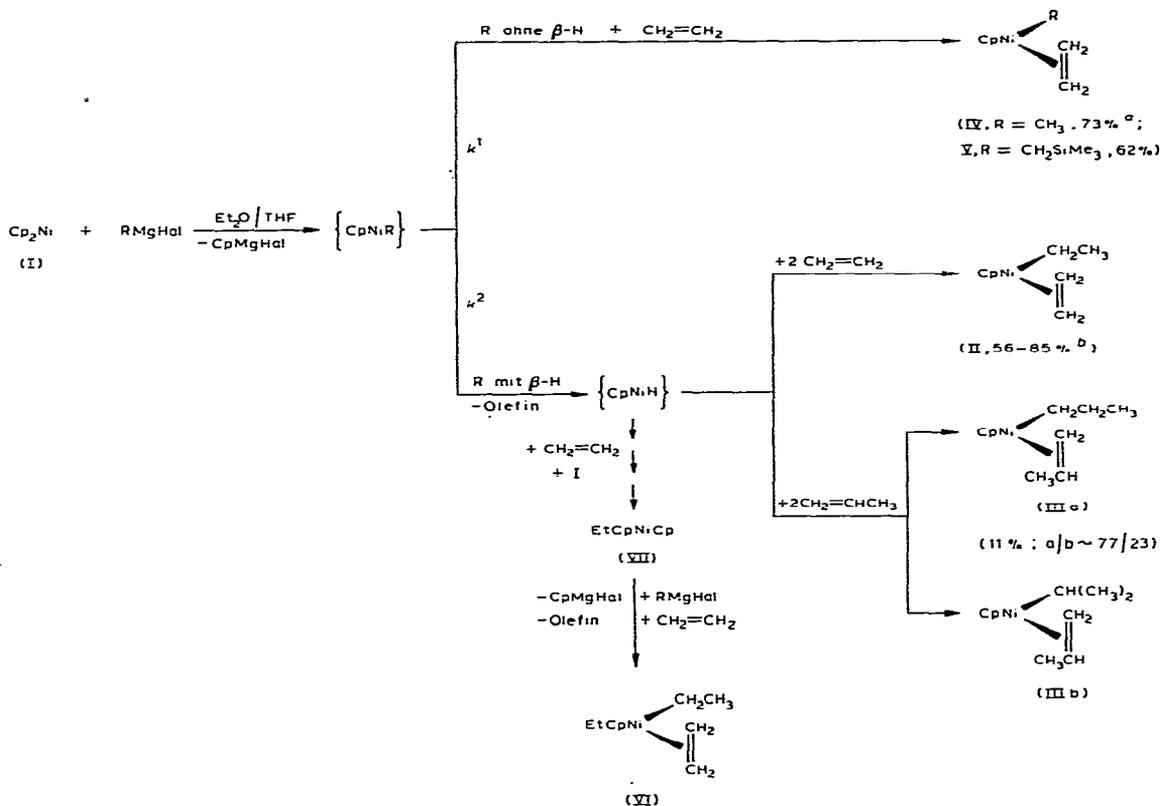
Um den stabilisierenden Einfluss von starrer Konformation, die keine *syn*-Ni- $\beta$ -H-Eliminierung zulässt, und koordinativer Absättigung getrennt kennenzulernen, mussten Alkyl- und Olefin-Funktion voneinander gelöst werden. Wir versuchten deshalb,  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^2$ -olefinalkylnickel-Komplexe darzustellen.

Bei der Bildung von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^3$ -allyl- bzw. - $\eta^1, \eta^2$ -alkenylnickel aus Nickelocen (I), Alkylmagnesiumhalogenid und Alkadien werden CpNi-alkyle als instabile Zwischenstufen [1, 2, 5] angenommen, die dann über die rasche Eliminierung von CpNiH und dessen Addition an das Alkadien abreagieren.

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

Führt man die Umsetzung von I mit Ethylmagnesiumbromid (Verhältnis 1/1.1) bei Gegenwart von Ethylen (20–40 bar) durch, so kann die Ethylnickelverbindung als  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^2$ -ethylen-ethylnickel (II) abgefangen werden, s. Reaktionsschema 1. Die Umsetzungen von n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl- und t-Butylmagnesiumhalogenid mit I und Ethylen führen ebenfalls zu II.

Man kann daraus schliessen, dass bei Alkylresten mit  $\beta$ -H auch bei Anwesenheit eines grossen Überschusses an Ethylen die Ni- $\beta$ -H-Eliminierung schneller abläuft als die Komplexierung des CpNi-alkyls mit Ethylen ( $k^2 \gg k^1$ ). Über bisher nicht nachweisbare CpNi-hydrid-Zwischenstufen entsteht dann infolge des hohen Ethylenüberschusses und unabhängig vom startenden Alkylmagnesiumhalogenid CpNi-ethyl, das sich durch Komplexierung mit Ethylen zu II stabilisiert.



Schema 1. R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. <sup>a</sup>Ausbeuten an Reinsubstanz. <sup>b</sup>Ausbeute  $\Sigma$  II + VI.

In Übereinstimmung mit diesem Schema wird aus iso-Propylmagnesiumchlorid, I und Propen ein Gemisch der  $\eta^2$ -Propen-n-propyl- und -i-propylnickel-Komplexe IIIa und IIIb erhalten, s. Reaktionsschema.

Bei Abwesenheit von  $\beta$ -H-Atomen (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) werden diejenigen Nickelverbindungen erhalten, deren Alkylrest dem der startenden Magnesiumverbindung entspricht, z.B.  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^2$ -ethylen-methyl- (IV) und -trimethylsilylmethylnickel (V), s. Reaktionsschema.

Bei der Umsetzung von  $\beta$ -H-Atome enthaltenden Alkylmagnesiumhalogeniden mit I und Ethylen entsteht ausser II noch in unterschiedlichen Mengen

$\eta^5$ -Ethylcyclopentadienyl- $\eta^2$ -ethylen-ethylnickel (VI). Das Verhältnis VI/II nimmt mit steigender Zahl der  $\beta$ -H-Atome im Alkylmagnesiumhalogenid ab: VI/II = 1.5 (i-Butyl), 1.2 (n-Propyl), 0.41 (Ethyl), 0.3 (i-Propyl) und 0.08 (t-Butyl). Die Gesamtausbeuten an II und VI betragen 56–85%.

Wir interpretieren die Bildung von Ethylcyclopentadienylnickel-Derivaten so: Durch  $\beta$ -H-Eliminierung intermediär gebildetes CpNi-hydrid ethyliert zusammen mit Ethylen [6] Nickelocen. Das gemäss Reaktionsschema entstehende Ethylcyclopentadienyl-cyclopentadienylnickel (VII) kann dann mit Alkylmagnesiumhalogenid und Ethylen zu VI bzw. zu mehrfach ethylierten Nickelocenen reagieren. In den Reaktionsmischungen konnten ein- bis dreifach ethylsubstituierte Nickelocene massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

II–VI sind orangefarbene, viskose, stechend riechende Öle. II, IV und VI lassen sich bei 30–50°C (Bad)/0.0001 Torr unter geringer Zersetzung destillieren. Ihre Lösungen in THF oder Toluol sind thermisch empfindlich und lassen sich nur unterhalb ca. –20°C längere Zeit unzersetzt halten.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von II–VI sind temperaturabhängig. Für die Protonen des komplexierten Ethylens beobachtet man bei –78°C das Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spinsystems, dagegen oberhalb 0°C nur ein Singulett (80 MHz). Neben der Olefinrotation kann bei III auch die Existenz von Konformeren nachgewiesen werden. Weitere Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen sowie die fehlende Aufspaltung der Signale der C-Atome des Ethylens in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren [7] von z.B. IV zwischen –60 und –110°C lassen auf eine trigonal planare Anordnung der drei Liganden um das Nickel schliessen.

TABELLE 1

ELEMENTARANALYSEN (in Klammern ber. Werte),  $^1\text{H-NMR}$ - UND MS-DATEN VON II–VI

Nr	Elementaranalysen (%)			$^1\text{H-NMR}$ -Daten <sup>a</sup>			MS-Daten <sup>b</sup>
	C	H	Ni	Olefin-Teil NiCH			Molekülion
II				3.47	2.34	0.10	180
VI				3.21	2.39	0.00	208
IV <sup>c</sup>	57.66 (57.57)	7.19 (7.24)	35.08 (35.17)	3.52 <sup>d</sup>	2.48	–0.95	166
V <sup>e</sup>	55.12 (55.26)	8.29 (8.43)	24.38 (24.55)	3.60	2.57	–1.54 <sup>f</sup>	238
III	63.15 (63.22)	8.77 (8.68)	28.02 (28.09)	IIIa: 3.27	2.29	0.18	208
				IIIb: 3.3	2.22	–0.48	

<sup>a</sup>400 MHz; THF- $d_6$ ; –78°C. <sup>b</sup>70 eV. <sup>c</sup>Molmasse (kryosk. Benzol): 175 (166.89). <sup>d</sup> $^3J(\text{cis})$  8.5 Hz;  $^3J(\text{trans})$  13.5 Hz;  $^2J(\text{A, X})$  0.5 Hz. <sup>e</sup>Si Gef. 11.68 (11.74). <sup>f</sup>80 MHz.

## Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) C36.
- 2 H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 3 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) C41.
- 4 R. Benn, J. Klein, A. Ruffińska und G. Schroth, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 1595.
- 5 H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 744.
- 6 Nach D.W. Bridge, E. Dudek und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1752, 1758 reagiert I bei 70°C (36 h) nicht mit Ethylen zu VII.
- 7 R. Mynott,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen.