

Preliminary communication

η^2 -PROPEN-ALKYLNICKEL-KOMPLEXE

HERBERT LEHMKUHL*, STANISLAW PASYNKIEWICZ*, REINHARD BENN** und ANNA RUFINSKA**

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

(Eingegangen den 22. September 1982)

Summary

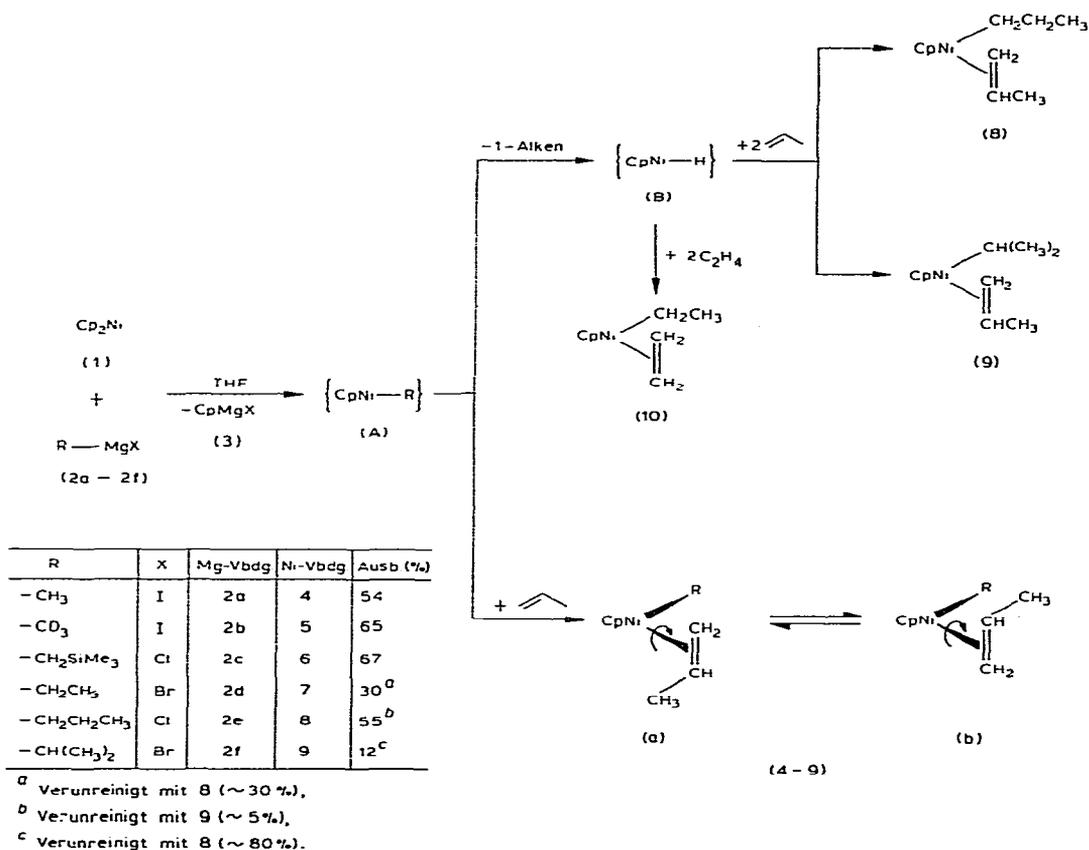
The η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -propenealkylnickel complexes 4–9 (alkyl = CH_3 , CD_3 , CH_2SiMe_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) have been prepared by treating nickelocene (1) with the appropriate organomagnesium halides 2a–2f and propene at -20 to -10°C . Temperature dependent ^1H -NMR spectra result from rotation of the propene molecule around the nickel–olefin axis; in the case of 4 and 8, two rotamers a and b can be distinguished below ca. -60°C . The decomposition pathways for 4 and 8 are discussed.

Die kürzlich erstmals beschriebenen η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-alkylnickel-Komplexe [1] sind ausgezeichnete Modellverbindungen für metallorganische Katalysatoren zur Oligomerisation von Olefinen [2]. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen auf entsprechende η^2 -Propen-alkylnickel-Komplexe [3] ausgedehnt und zu ihrer Synthese Nickelocen (1) mit den Organomagnesiumhalogeniden 2a–2f entweder zwischen -20 und -10°C in Propen-gesättigter THF-Lösung oder bei 20°C mit Propen unter Druck umgesetzt. Die Verbindungen 4–9 sind rotbraune, luftempfindliche, im Vakuum flüchtige Öle und liessen sich in den im Reaktionsschema 1 angegebenen Ausbeuten nach Abdampfen des THF durch Extraktion der Rückstände mit Pentan oder flüssigem Propen isolieren.

Bei der Darstellung der Ethylverbindung 7 entstehen als Nebenprodukte 8 (ca. 30%) und in geringer Menge die η^2 -Ethylen-ethylnickel-Verbindung 10. Wir nehmen für das primär entstehende, koordinativ ungesättigte Cyclopentadienyl-alkylnickel A zwei Reaktionsmöglichkeiten an: 1. Besetzung der freien

*Forschungstipendiat der Max-Planck-Gesellschaft Nov. 1981–Juli 1982.

** ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen.



SCHEMA 1

Koordinationsstelle am Nickel durch Propen führt zu den Komplexen 4–9, oder 2. Wechselwirkung des β-H-Atoms im Alkylrest mit Nickel führt zur Bildung einer Cyclopentadienylnickelhydrid-Spezies B, die mit dem im Überschuss vorhandenen Propen überwiegend zu 8 neben wenig 9 reagiert, s. Reaktionsschema 1. Nach Abspaltung von Ethylen aus dem Cyclopentadienylethyl-nickel kann es auch zur Bildung von 10 kommen.

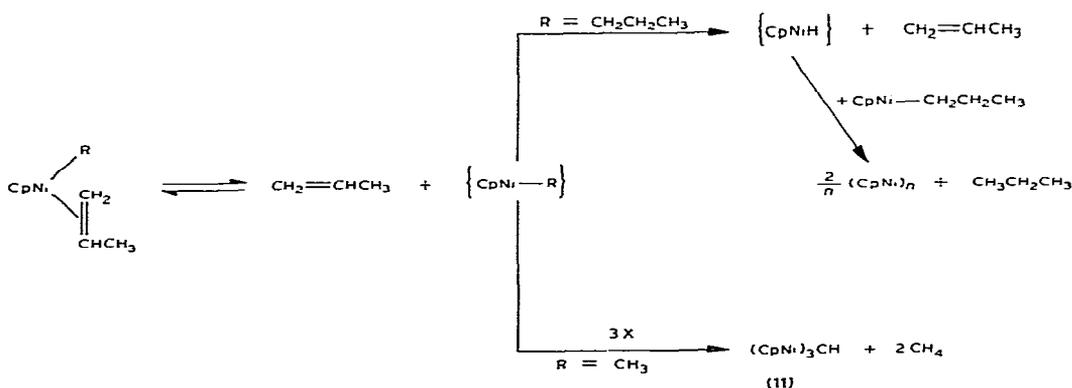
Infolge Rotation des Propens um die Koordinationsbindungsachse beobachtet man temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren für 4–9. Bei 4 und 8 werden unterhalb ca. –60°C zwei Rotamere a und b im Verhältnis 9/1 unterscheidbar, s. Tab. 1. Die C–C-Valenzschwingungsbande des komplexierten Propens in 8 ist auf 1500 cm⁻¹ (–20°C) langwellig verschoben. Die vicinalen Kopplungen der olefinischen H-Atome sind durch Komplexierung auf 6.6–8.3 für die *cis*- und auf 12.0–13.5 Hz für die *trans*-ständigen Protonen erniedrigt. Lösungen von 4–9 sind unterhalb –10°C und bei Gegenwart von überschüssigem Propen auch bei 20°C längere Zeit stabil. Beim Zerfall von 4 zwischen 20 und 80°C entstehen Methan und Propen im Verhältnis von ca. 1/2 neben ca. 4–6% Ethan und 1–2% Butenen; aus 8 werden Propan und Propen im Verhältnis 1 bis 2/9 bis 8 freigesetzt. Wir schliessen daraus, dass nach Abdissoziation des Propens die Alkylnickel-Spezies A unterschiedlich zerfallen, je nachdem ob

TABELLE 1

 $^1\text{H-NMR-DATEN VON 4-9}$

Nr.	Temperatur (K)	Chemische Verschiebung δ (THF- d_8 ^a , 400 MHz)								
		Cp	Propen			Alkyl				
			1-CH(Z) ^b	1-CH(E) ^b	2-CH	CH ₃	1-CH	1'-CH	2-CH	3-CH
4a	213	5.25	3.34	2.42	3.47	1.50	0.95	—	—	—
4b	213	5.21	2.30	3.71	4.33	1.27	—	—	—	—
5 ^c	213	5.26	3.4	2.40	3.4	1.47	—	—	—	—
6a	213	5.30	3.40	2.59	3.52	1.53	-0.99	-2.13	—	0.08
7a	203	5.22	3.31	2.29	3.3	1.49	0.17	-0.05	0.80	—
8a	213	5.23	3.27	2.29	3.32	1.50	0.19	-0.19	{ 1.31 1.23 }	0.81
8b	213	5.23	2.20	3.68	4.24	1.31	0.26	-0.03	—	—
9a	200	5.16	3.3	2.22	3.3	1.48	-0.48	—	{ 0.97 0.88 }	—

^a $\delta \equiv 3.60$. ^b Stellung bezüglich CH₃. ^c 80 MHz.



Schema 2

β -H-Atome vorhanden sind oder nicht. Die hauptsächlichen Zerfallswege zeigt Reaktionsschema 2. Aus dem Rückstand einer Thermolyse von 4 wurde ein in Toluol löslicher schwarzer Feststoff der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Ni}_3$ entsprechend 11 isoliert [4].

Tris(η^5 -cyclopentadienylnickel)methan (11) (384.4): Gef.: C, 50.58; H, 4.22; Ni, 45.12. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Ni}_3$ ber.: C, 49.99; H, 4.20; Ni, 45.82%.

Bibliographie

- 1 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C1.
- 2 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffńska, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 3 Die von C. Naydowski synthetisierten Komplexe 8 und 9 sind in Lit. 1 und in der Dissertation, Universität Bochum 1982, beschrieben.
- 4 11 entspricht dem *Tris(η^5 -cyclopentadienylnickel)phenylmethan*, das bei der Thermolyse von Cyclopentadienylbenzylnickel entsteht, ist jedoch im Gegensatz zu 11 nicht unzerstört verdampfbar, s. T.I. Voyevodskaya, I.M. Pribytkova und Yu.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 187.