

Preliminary communication

η^5 -CYCLOPENTADIENYL- η^3 -1-VINYLLALLYLNICKEL-KOMPLEXE

HERBERT LEHMKUHL* und CHRISTIAN NAYDOWSKI

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4300 Mülheim a.d. Ruhr
(Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1982)

Summary

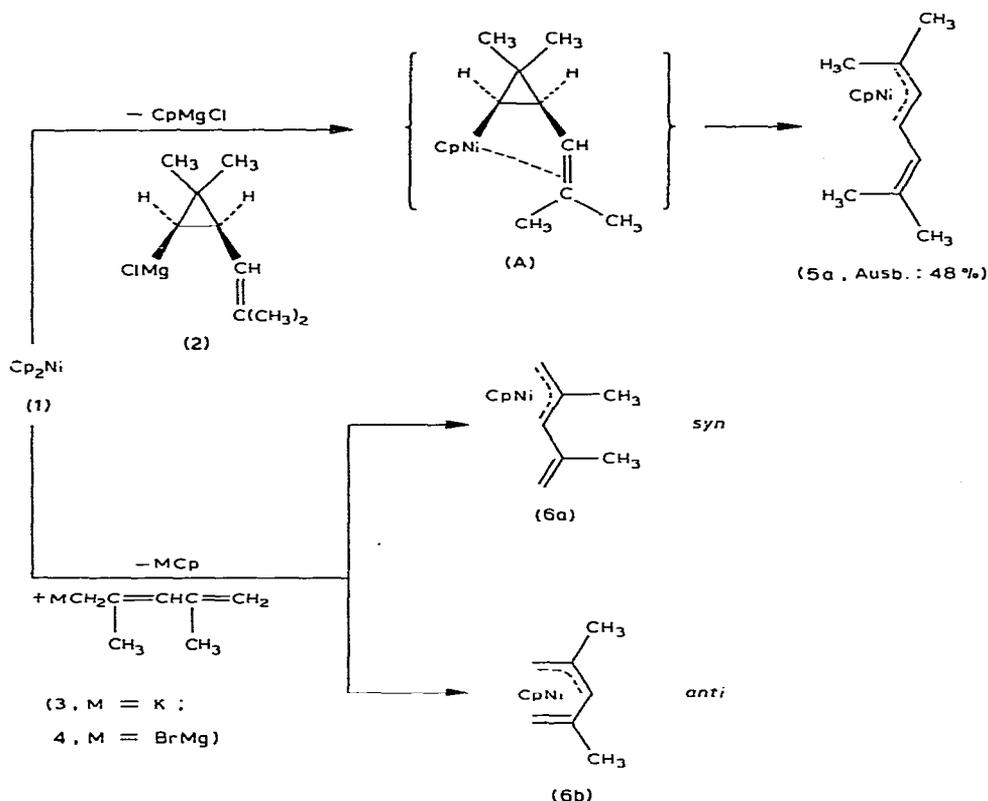
The η^5 -cyclopentadienylpentadienylnickel complexes **5** and **6** contain η^3 -1-vinylallyl groups. There is no evidence of coordination of the vinylic C=C bond to nickel in either the *syn* or the *anti* isomers **6a** and **6b**. ^1H NMR saturation transfer experiments indicate that **6b** exists in an equilibrium between two valence isomers.

Als erste Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen erhielten wir die η^5 -Cyclopentadienyl-1-vinylallylnickel-Komplexe **5** und **6** auf zwei verschiedenen Synthesewegen. Diese Verbindungen sind bindungstheoretisch interessant, da neben einer η^3 -Allyl-Struktur die zusätzliche Koordination der C=C-Bindung an Nickel bzw. die Ausbildung eines delokalisierten Pentadienylsystems möglich ist. In den beiden zuletzt genannten Fällen sollte es sich um 20-Elektronenverbindungen analog dem Nickelocen handeln.

5 entsteht bei der Reaktion von Nickelocen (**1**) mit der Vinylcyclopropylmagnesium-Verbindung **2** [1] durch Dreiringöffnung zwischen C-2 und C-3 im intermediär gebildeten Vinylcyclopropylnickel-Komplex A.

6 wurde durch Umsetzung von **1** mit den 2,4-Dimethylpentadienyl-Verbindungen des Kaliums (**3**) [2] bzw. Bromomagnesiums (**4**) [2] in 25 bzw. 32% Ausbeute erhalten. **5** und **6** sind grüne, im Vakuum destillierbare Öle; im Gegensatz zu **1** sind sie diamagnetisch.

Nach ^1H -NMR-Untersuchungen entsteht **5** nur als *syn*-Isomer (**a**), während bei **6** ein 1/1-Gemisch des *syn*- mit dem *anti*-Isomer (**b**) erhalten wird, s. Reaktionsschema 1. In **6b** sind zwar die Signallagen der olefinischen Protonen an C-5 gegenüber denen in **6a** um -0.82 bzw. -0.69 ppm hochfeldverschoben, s. Tab 1, dies bedeutet jedoch nicht, dass die C=C-Bindung in **6b** an Ni



Schema 1

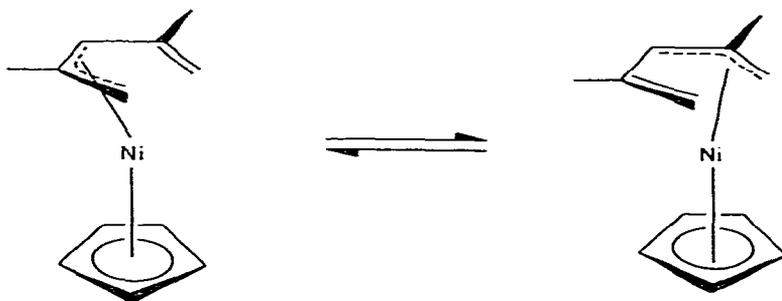
TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN VON 5a, 6a UND 6b

Proton	Chemische Verschiebung δ (ppm)		
	5a ^a	6a ^b	6b ^b
1-CH(<i>syn</i>)	CH ₃ : 1.29	2.51	2.98
1-CH(<i>anti</i>)	CH ₃ : 0.95	1.15	2.13
2-CH	5.06	CH ₃ : 2.22	CH ₃ : 2.04
3-CH(<i>syn</i>)	—	—	4.23
3-CH(<i>anti</i>)	3.43	2.57	—
4-CH	5.46	CH ₃ : 1.96	CH ₃ : 1.79
5-CH(Z) ^c	CH ₃ : 1.50	5.15	4.33
5-CH(E) ^c	CH ₃ : 1.56	5.01	4.32
Cp	5.04	5.17	5.24

^a 80 MHz, THF-*d*₆, TMS ($\delta \equiv 0$), 243 K. ^b 400 MHz, THF-*d*₆, TMS ($\delta \equiv 0$), 300 K. ^c Z- bzw. E-Position bezüglich des Substituenten höchster Priorität.

komplexiert ist. Resonanzsignale von Protonen am α -C in antiständigen Alkylgruppen sind bei η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -1-alkylallylnickel-Komplexen [3] durch Abschirmungseffekte des Nickels gegenüber den Signallagen der Protonen in *syn*-stehenden Alkylgruppen ebenfalls um -0.5 bis -0.7 ppm hoch-



Schema 2

feldverschoben. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an **6b** mit Magnetisierungsübertragung zeigen, dass bei **6b** ein bezüglich der NMR-Zeitskala langsames Gleichgewicht zwischen zwei valenzisomeren Formen entsprechend Reaktionsschema 2 vorliegt.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -1,1-dimethyl-3(syn)-(1'-isobutenyl)allylnickel (**5a**): Gef.: C, 68.10; H, 8.09; Ni, 23.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Ni}$ (247.0) ber.: C, 68.07; H, 8.16; Ni, 23.76%.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -2-methyl-3-(isopropenyl)allylnickel (**6**): War von der Herstellung von **3** bzw. **4** her mit ca. 20% 2,4,7,9-Tetramethyl-1,3,7,9-decatrien verunreinigt. Massenspektrum (70 eV, 10°C): $m/e = 218$ (100%, M^+).

Bibliographie

- 1 Zur Darstellung s. (a) Shell (Erf. J.P. Vlissser), Brit. Pat. 1416804 (5.3.73); Chem. Abstr., 83 (1975) 27684b. (b) O.A. Nesmeyanova, T.Y. Rudashevskaya, A.I. Dyachenko, S.F. Savilova und O.M. Nefedov, Synthesis (1982) 296; (c) H. Lehmkuhl und K. Mehler, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Zur Darstellung s. (a) H. Yasuda, Y. Ohnuma, M. Yamauchi, H. Tani und A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1979) 2036; (b) H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma und A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 54 (1981) 1481.
- 3 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem., (1980) 744.