

Preliminary communication

EINE VARIANTE ZUR SYNTHESE NEUER η^5 -CYCLOPENTADIENYL- η^2 -ALKEN-ALKYLNICKEL-KOMPLEXE

HERBERT LEHMKUHL*, CHRISTIAN NAYDOWSKI und MARITA BELLENBAUM

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

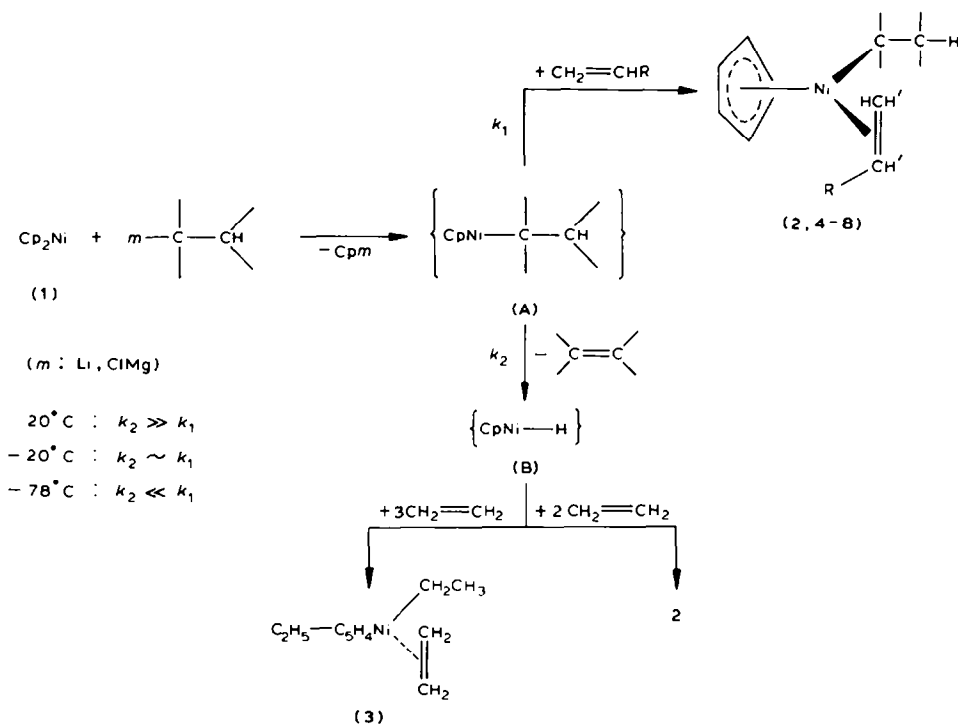
(Eingegangen den 21. Dezember 1982)

Summary

The η^5 -cyclopentadienyl- η^2 -alkenealkylnickel complexes 2, 4–8 (alkene = ethylene; alkyl = ethyl (2), iso- (4) and n-butyl (5), cyclopropyl (6), isopropyl (7); alkene = propene, alkyl = isopropyl (8)) have been prepared by treatment of nickelocene (1) with the appropriate alkylolithium compounds and the alkene between -78 and -30°C in 40 to 80% yield.

Wir haben kürzlich erstmals über η^2 -Ethylen- [1,2] und η^2 -Propen-Komplexe [1–3] des η^5 -Cyclopentadienyl-alkylnickels berichtet. Bei den Synthesen aus Nickelocen (1), Organomagnesiumhalogeniden und Ethylen bei ca. 20°C beobachteten wir, dass bei Organylresten mit β -H-Atomen anstelle entsprechender Alkylnickel-Komplexe stets die Ethylnickelverbindungen 2 und 3 entstanden [1]. Wir interpretierten das so: Unter den Reaktionsbedingungen verläuft die Nickel- β -H-Eliminierung aus dem primär gebildeten, koordinativ ungesättigten Cyclopentadienylalkylnickel A rascher als dessen Komplexierung und koordinative Absättigung mit Ethylen (bei 20°C : $k_2 \gg k_1$) s. Reaktionsschema 1. Über eine bisher direkt nicht nachweisbare Cyclopentadienylhydridonickel-Zwischenstufe B und deren Reaktion mit Ethylen entstehen dann 2 und 3.

Wir haben jetzt gefunden, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von β -H-Eliminierung (k_2) und Komplexierung (k_1) durch Absenken der Reaktionstemperatur zu Gunsten von k_1 verändert werden kann. So entstehen bei -20°C aus 1, Isobutylmagnesiumchlorid und Ethylen neben 2 auch η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylenisobutylnickel (4) [2] ($2/4 \sim 1/1$; ^{13}C -NMR) und die Bildung von 3 wird vollständig unterdrückt. Einer weiteren Absenkung der Reaktionstemperatur sind durch abnehmende Reaktivität der Organomagnesiumhalogenide bei ca. -30°C sehr bald Grenzen gesetzt. Mit Erfolg lassen sich jedoch anstelle der Magnesiumverbindungen Organolithium-Verbindungen [4] einsetzen,



SCHEMA 1. (a) Bei der Aufarbeitung maximal erreichte Temperatur -30°C . (b) 2 und 7 sind bei $20^\circ\text{C}/0.0001$ Torr unzerstört destillierbar. (c) Ausbeute nach Destillation, wobei teilweise Zersetzung eintritt

$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \end{array} \text{---CH}$	R	Nr.	Temp. ^a (°C)	Ausb. (%)
CH_2CH_3	H	2	-78	78 ^b
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	4	-78	38 ^c
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	5	-78	81
Cyclopropyl	H	6	-50	75
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	7	-78	58 ^b
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	8	-78	37 ^c

die in THF oftmals bereits bei -78°C rasch mit Nickelocen reagieren. Wir haben die neue Variante an einigen Beispielen erprobt, wo die bisherige Synthesemethode nicht zu den gewünschten Komplexen oder nur zu Produktgemischen führte.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylenethylnickel (2) wird unter den im Reaktionsschema angegebenen Bedingungen und ohne Verunreinigung durch 3 erhalten. Der n-Butylnickel-Komplex 5 und die Isobutylverbindung 4 sind frei von 3 und enthalten 8 bzw. 15% 2. Die Reaktion des Cyclopropyllithiums mit 1 und Ethylen führt zwischen -50 und -30°C zu η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-cyclopropylnickel (6), das bei der analogen Umsetzung mit Cyclopropylmagnesiumbromid bei 20°C nur zu wenigen Prozent neben mehreren Produkten entstand, bei denen bereits eine Addition der Cyclopropyl-Nickel-Bindung an das komplexierte Ethylen erfolgt war [2,5]. Während die Umsetzung von Isopropylmagnesiumbromid mit 1 und Ethylen bei 20°C nur zu einem Gemisch aus 2 und 3 [1] oder die Reaktion mit 1 und Propen selbst bei -20°C in nur geringer Ausbeute (11%) zu einer Mischung

TABELLE 1
ELEMENTARANALYSEN (in Klammern berechnete Werte), ¹H- [6] UND ¹³C-NMR-DATEN [7] VON 2, 4-8

Nr.	Elementaranalysen (%)			¹ H-NMR-DATEN ^{a,b}			¹³ C-NMR-Daten ^{c,d}			
	C	H	Ni	Cp	Alken-Teil		Ni-CH	Cp	Alken-Teil C(1), C(2)	Ni-C
					1-H	1-H'				
2	59.88 (59.74)	7.86 (7.80)	32.36 (32.45)	5.28(s)	3.47(m)	2.34(m)	0.10 ^e	93.39(d)	50.90(t)	3.55(t) ^f
4	63.28 (63.22)	8.59 (8.68)	28.18 (28.09)	5.31(s)	3.47(m)	2.33(m)	0.03(d) ^e	93.48(d)	50.49(t)	23.47(t) ^g
5	63.28 (63.22)	8.64 (8.68)	27.93 (28.09)	5.28(s)	3.49(m)	2.35(m)	0.08 ^h			
6	62.16 (62.25)	7.45 (7.31)	30.26 (30.43)	5.27(s)	3.59(m)	2.52(m)	-0.77 ^{i,k}	98.72(d)	53.47(t)	-9.92(d) ^e
7	61.48 (61.61)	8.18 (8.28)	30.14 (30.12)	5.20(s)	3.43(m)	2.29(m)	-0.31 (sept) ^{i,m}	92.95(d)	50.35(t)	26.58(d) ⁿ
8	63.22 (63.22)	8.60 (8.68)	27.88 (28.09)	5.16(s)	3.30 ^o	2.22(m) ^p	-0.48 (sept) ^q			

^a 2 [1], 6, 8 [2]: 400 MHz, THF-d₆; δ ≃ 3.60 ppm. ^b 4, 5, 7: 80 MHz; THF-d₆; δ ≃ 3.60 ppm. ^c 4-7: 75.4 MHz; Toluol-d₈. ^d 2: 26.2 MHz; Toluol-d₈; δ ≃ 20.43 ppm. ^e T 193 K. ^f T 308 K. ^g T 193 K. ^h T 243 K. ⁱ T 190 K. ^k 2-H, 3-H: 0.02; 2-H', 3-H': -0.51 ppm. ^l T 243 K. ^m CH₃: 0.92 (d) ppm. ⁿ T 243 K. ^o 1-H (Z-Stellung bez. CH₃), 2-H'. ^p CH₃: 1.48 (m) ppm; ^q T 200 K; Isopropyl-CH₃: 0.97 (d) und 0.87 (d) ppm.

der Propen-Komplexe von n- und Isopropylnickel (Verhältnis 77/23) [1–3] führte, erhielten wir bei Einsatz von Isopropyllithium zwischen -78 und -30°C η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-isopropylnickel (7) in 58% bzw. η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -propen-isopropylnickel (8) in 37% Ausbeute. 7 und 8 sind nicht durch n-Propylverbindungen verunreinigt.

Die analytischen, ^1H - und ^{13}C -spektroskopischen Daten der Komplexe 2 und 4–8 sind in Tabelle 1 dargestellt.

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, **228** (1982) C1.
- 2 C. Naydowski, Dissertation Universität Bochum 1982.
- 3 H. Lehmkuhl, S. Pasynkiewicz, R. Benn und A. Ruffńska, *J. Organometal. Chem.*, **240** (1982) C27.
- 4 Bei Austausch unterschiedlicher Organylreste zwischen zwei Organometallen befindet sich das stärker stabilisierte Carbanion bevorzugt am elektropositiveren Metall, siehe R.E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen und T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 460. Für den Austausch von Cyclopentadienyl- und Organylresten zwischen Metallocenen und Organolithium gibt es in der Literatur einige Beispiele, siehe G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, A.N. Lineva und N.N. Spiridonova, *Z. Obshch. Khim.*, **41** (1971) 2718 (*Chem. Abstr.*, **76** (1972) 153 888q; W. Seidel und P. Scholz, *Z. Chem.*, **18** (1978) 106; K. Jonas und V. Wiakamp, unveröffentlichte Arbeiten; V. Wiakamp, Dissertation Universität Bochum, 1981; B.L. Booth und G.C. Casey, *J. Organometal. Chem.*, **178** (1979) 371.
- 5 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, **246** (1983) C9.
- 6 R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 R. Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse.