

Preliminary communication

Ni–C-ADDITION AN KOMPLEXIERTES ALKEN

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

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

(Eingegangen den 21. Dezember 1982)

Summary

The isolable η^2 -ethylene-cyclopropyl- (1) and -phenylnickel (3) complexes react by addition of the organometal bond to the complexed ethylene to give 1/1 insertion products which can be trapped, in the presence of an excess of ethylene, as the η^2 -ethylene complexes 2 and 4. At 20°C the η^2 -methylene-cyclopropanemethylnickel complex 5 reacts with addition of CH_3Ni to the $\text{C}=\text{C}$ bond followed by ring opening to give the η^1, η^2 -3-methyl-3-butenylnickel compound 6, which then isomerizes at 40°C into the 1,2-dimethylallylnickel complex 7.

Die Addition einer Organyl–Metall-Bindung an komplexiertes Alken ist ein Elementarschritt bei organometall-katalysierten Oligo- bzw. Polymerisationen von Olefinen. Ein direkter Nachweis dieses Reaktionsschrittes liegt unseres Wissens [2] bisher nicht vor, da entweder in reaktiven Systemen keine Vorkomplexierung des Alkens an Metall feststellbar [3] bzw. das primäre Reaktionsprodukt zu instabil [4,5] war oder die wenigen bisher bekannten η^2 -Alkenorganylmetall-Komplexe nicht unter Alkeninsertion reagierten [5].

Bei η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -alkenorganylnickel-Verbindungen sind uns jetzt direkte Nachweise gelungen.

Das in der voranstehenden Arbeit [6] beschriebene η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-cyclopropylnickel (1) reagiert bei 20°C unter Addition der Cyclopropyl–Nickel-Bindung an das komplexierte Ethylen zum Komplex A, der mit überschüssigem Ethylen (50 bar) als η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-cyclopropylethylnickel (2) abgefangen und identifiziert werden kann, s. Reaktionsschema 1 und Tab. 1. Innerhalb 24 h beträgt der Umsatz an 1 70%. Durch Öffnung des Cyclopropyl-

*Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation [1].

**¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.

TABELLE 1

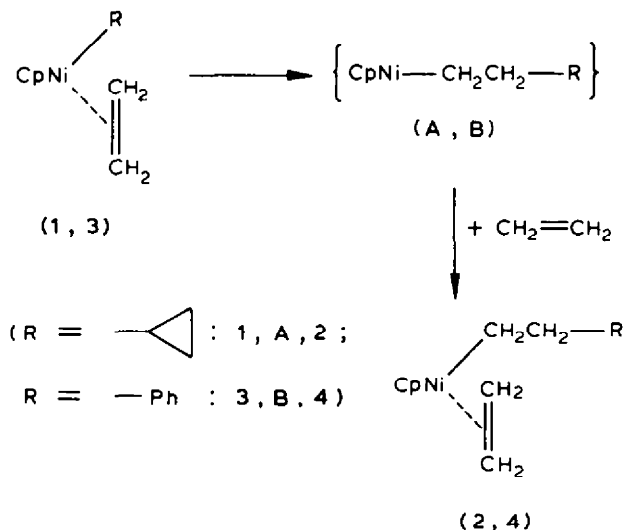
¹H-NMR-DATEN VON 2–4 IN THF-d₆ (δ ≡ 3.60 ppm)

Proton	¹ H-NMR-Chemische Verschiebung (δ, ppm)		
	2 ^{a,b}	3 ^c	4 ^{a,d}
<i>Organylnickel</i>			
1-H	0.14	Ph ^e	0.15
2-H	1.11		2.56
3-H	0.62		Ph ^f
4-H, 5-H	0.30		
4-H', 5-H'	-0.08		
<i>Ethylen</i>			
1-H, 2-H	3.48	3.93	3.54
1-H', 2-H'	2.40	2.90	2.44
<i>Cyclopentadienyl:</i>			
	5.24	5.45	5.39

^a 400 MHz. ^b T 243 K. ^c 80 MHz; 193 K. ^d T 183 K. ^e ortho-H: 7.29; meta- und para-H: 6.8. ^f ortho-H: 7.07; meta-H: 7.18; para-H: 7.1.

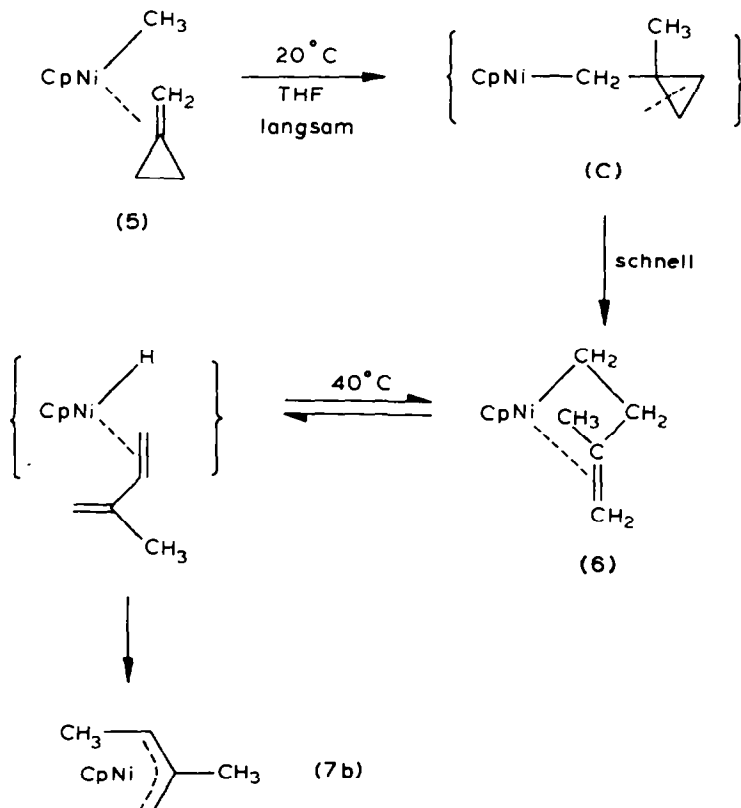
rings vor der Addition entsteht als Nebenprodukt η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -allylnickel (ca. 11%).

Das bei -78°C isolierbare η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylenphenylnickel (3) reagiert bereits bei ca. -30°C zur 2-Phenylethylnickel-Verbindung B, die mit Ethylen η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-2-phenylethylnickel (4) bildet, s. Schema 1.



Beim η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -exomethylencyclopropan-methylnickel (5) [7] erfolgt bei 20°C eine Addition der Methyl-Nickel-Bindung an die C=C-Bindung des komplexierten Alkens zum Komplex C. Dieser ist direkt nicht beobachtbar, da er sich rasch unter bei Cyclopropylmethylmetall-Verbindungen bekannter Ringöffnung [8–10] zwischen C(2) und C(3) in η^5 -Cyclopentadienyl- η^1, η^2 -3-methyl-3-butenylnickel (6) umlagert. Bei 40°C isomerisiert 5 über 6 zu η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -1(*anti*),2-dimethylallylnickel (7b), s. Reaktionsschema 2. 7 entsteht auch aus in situ erzeugtem Cyclopentadienylnickelhydrid und Isopren [11],

so dass für die Isomerisierung von 6 zu 7 Metall- β -H-Eliminierung und inverse Addition der Hydrido-Nickel-Bindung an Isopren angenommen werden kann. 2, 4, 6 und 7b wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert, s. Tab. 1. Bei 6 betragen die $^1\text{H-NMR}$ -Komplexierungsverschiebungen beider Olefinprotonen gegenüber 2-Methyl-1-buten 1.66 und 1.81 ppm und sind mit denen anderer η^1, η^2 -Alkenylnickel-Komplexe vergleichbar [12,13].



η^5 -Cyclopentadienyl- η^1, η^2 -3-methyl-3-butenylnickel (6): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$ ($\delta \equiv 3.60$ ppm), T 243 K): δ 5.20 (s, Cp), -1.13 (m, 1-H), 0.58 (m, 1-H'), 2.12 (m, 2-H), 2.36 (m, 2-H'), 1.72 (s, CH_3 an C(3)), 2.96 (m, 4-H (Z bezüglich Substituenten höchster Priorität)), 2.81 (m, 4-H (E)) ppm.

η^5 -Cyclopentadienyl- η^2 -ethylen-phenylnickel (3): Analog Lit. 6 wurden aus 23.4 mmol Nickelocen, 27.9 mmol PhLi und Ethylen in THF bei -78 bis maximal -60 °C 1.48 g (6.4 mmol, 27%) 3 als roter Feststoff erhalten. Gef.: C, 68.32; H, 6.20; Ni, 25.35. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Ni}$ (228.95) ber.: C, 68.19; H, 6.16; Ni, 25.64%.

Literatur

- 1 C. Naydowski, Dissertation Universität Bochum, 1982.
- 2 Bei Bis(trimethylphosphan)bis(ethylen)ethyltantal liess sich bei der Reaktion mit Ethylen der entsprechende Butyltantal-Komplex $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Die Autoren nehmen jedoch an, dass der Butylrest nicht durch Ta-Et-Addition an komplexiertes Ethylen, sondern durch oxidative Kupplung beider Ethylene zum Tantalacyclopentan und anschließende β -H-Übertragung aus der Ethylgruppe gebildet wird: J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht und R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5099.

- 3 siehe z.B. 3a, G. Fink und R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.*, 94 (1981) 25; 3b, G.T. Crisp, S. Holle und P.W. Jolly, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) xxx.
- 4 R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4717.
- 5 R.B.A. Pardy, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) C29.
- 6 H. Lehmkuhl, C. Naydowski und M. Bellenbaum, *J. Organometal. Chem.*, 246 (1983) C5.
- 7 F. Danowski, Mülheim a. d. Ruhr, hat 5 nach der in Lit. 6 beschriebenen Methode in 80% Ausb. dargestellt. 5: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; THF- d_6 ; 203 K): δ 5.24 (Cp, s), 3.53 (1-H, m (Alken)), 2.27 (1-H' (Alken)), -0.57 (Ni-CH $_3$, s) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, Toluol- d_8 , 193 K): δ 94.26 (Cp, d), 41.43 (C(1), t (Alken)), 66.53 (C(2), s (Alken)), 12.76 (C(3), t (Alken)), 8.93 (C(4), t (Alken)), -14.39 (Ni-CH $_3$, q) ppm [14]. Gef.: C, 62.39; H, 7.34; Ni, 30.39. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ni}$ (192.9) ber.: C, 62.26; H, 7.31; Ni, 30.43%.
- 8 J.D. Roberts und R.H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2509.
- 9 K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 497, Thieme Stuttgart 1973, s. dort weitere Lit.
- 10 H. Lehmkuhl und S. Fustero, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 1361.
- 11 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 744.
- 12 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 13 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 R. Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse.