

Preliminary communication

$(\eta^2\text{-1,3-ALKADIEN})(\eta^5\text{-CYCLOPENTADIENYL})\text{METHYLNICKEL-KOMPLEXE}$

HERBERT LEHMKUHL, FRIEDHELM DANOWSKI, REINHARD BENN*,
 ANNA RUFÍŃSKA*, GERHARD SCHROTH* und RICHARD MYNOTT*

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

(Eingegangen den 19. Juli 1983)

Summary

The $(\eta^2\text{-1,3-alkadiene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylnickel}$ complexes II—IV (alkadiene = butadiene, isoprene, 2,3-dimethylbutadiene) have been prepared in 40—75% yield by treating nickelocene (I) with methyllithium and the alkadiene at -78°C . The alkadiene adopts a *s-trans* conformation and, in the case of isoprene, the less substituted C=C bond complexes to nickel.

Es gibt eine Vielzahl ausführlich untersuchter Übergangsmetall-Komplexe mit η^4 -gebundenem Butadien. Im Gegensatz dazu ist über η^2 -Butadien- oder analoge η^2 -1,3-Alkadien-Verbindungen nur wenig bekannt.

Beim $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)]_2$ [1] und $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)]$ [2] wird aus dem Auftreten einer Schwingungsbande im IR-Spektrum bei 1608 bzw. 1605 cm^{-1} auf das Vorhandensein einer nichtkomplexierten C=C-Bindung geschlossen. Das $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ -Kation [3] bzw. Bis(tricyclohexylphosphan)(isopren)nickel [4] zeigen zwei Banden bei 1518 und 1626 bzw. 1495 und 1600 cm^{-1} jeweils für die komplexierten und freien C=C-Bindungen.

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren von [1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan](butadien)palladium [5] deuten auf einen raschen Austausch zwischen komplexierter und nichtkomplexierter Doppelbindung, der bei -100°C eingefroren wird.

Wir haben kürzlich berichtet, dass elektronisch und koordinativ ungesättigtes η^5 -Cyclopentadienylalkylnickel durch η^2 -Komplexierung von Alkenen beträchtlich stabilisiert wird [6—8], und erwarteten für Butadien oder andere

*NMR-spektroskopische Untersuchungen.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN VON II-IV

Proton	Chemische Verschiebung (ppm) bzw. Kopplungskonstanten (Hz)				
	IIa ^b	IIb ^b	IIIa ^b	IIIb ^b	IVa bzw. IVb ^c
1-H (Z) ^a	3.39	2.43	3.66	2.35	} 3.17; 3.17
1-H (E)	2.42	3.70	2.33	3.37	
2-H	3.93	4.76	3.98	4.78	} CH ₃ : 1.54; 1.92; 1.99; 2.12
3-H	5.60		CH ₃ : 1.80	CH ₃ : 2.03	
4-H (Z)	5.37		5.14	4.58	} 5.1; 4.51
4-H (E)	4.94		4.84	4.69	
Ni-CH ₃	-0.79	-0.86	-0.76	-0.92	-0.82; -0.85
Ni-Cp	5.24	5.23	5.17	5.35	5.31; 5.28
³ J(1-H (Z), 2-H)	12.8	13.3	13.3	13.7	
³ J(1-H (E), 2-H)	7.4	8.1	7.8	8.3	
³ J(2-H, 3-H)	10.5	9.8			
³ J(4-H (Z), 3-H)	16.9				
³ J(4-H (E), 3-H)	10.0				
² J(4-H (Z), 4-H (E))	2.0				

^a Die Bezeichnungen (Z) und (E) gelten bezüglich des Substituenten höchster Priorität. ^b 400 MHz; THF-d₆ (δ ≃ 3.60 ppm), 193 K. ^c 80 MHz, THF-d₆ (δ ≃ 3.60 ppm).

TABELLE 2

¹³C-NMR-DATEN^a DER KOMPLEXE II-IV (δ in ppm)

C-Atom	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
C-1	50.60 (t)	50.41 (t)	46.91 (t)	45.03 (t)	^b	^b
C-2	75.71 (d)	64.66 (d)	76.32 (d)	66.94 (d)	90.62 (s)	87.63 (s)
2-CH ₃	—	—	—	—	32.70 (q)	29.71 (q)
C-3	144.24 (d)	141.82 (d)	147.94 (s)	144.60 (s)	147.65 (s)	142.38 (s)
3-CH ₃	—	—	~20.5 (q)	24.86 (q)	~20.7 (q)	23.33 (q)
C-4	111.00 (t)	114.03 (t)	~111.0 (t)	109.80 (t)	113.72 (t)	108.33 (t)
Ni-CH ₃	-17.97 (q)	-21.06 (q)	-16.76 (q)	-14.27 (q)	-16.57 (q)	-13.60 (q)
Ni-Cp	94.19 (d)	93.60 (d)	94.38 (d)	93.33 (d)	94.34 (d)	94.14 (d)

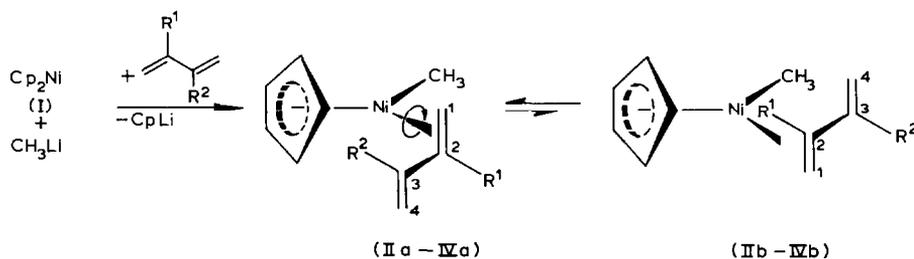
^a 75.4 MHz; Toluol-d₈ (δ ≃ 20.48 ppm); 193 K. ^b 51.74 (t) bzw. 51.34 (t).

TABELLE 3

ELEMENTARANALYSEN DER KOMPLEXE II-IV

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))		
		C	H	Ni
II	C ₁₀ H ₁₄ Ni (192.93)	62.36 (62.26)	7.26 (7.31)	30.32 (30.43)
III	C ₁₁ H ₁₆ Ni (206.96)	63.96 (63.84)	7.84 (7.79)	28.19 (28.37)
IV	C ₁₂ H ₁₈ Ni (220.99)	65.07 (65.22)	8.28 (8.21)	26.43 (26.57)

1,3-Alkadiene durch Komplexierung nur einer der beiden angebotenen C=C-Bindungen ebenfalls die Bildung verhältnismässig stabiler 18-Elektronensysteme. Tatsächlich lassen sich die $(\eta^2\text{-}1,3\text{-Alkadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-methylnickel-Verbindungen II-IV}$ aus Nickelocen (I), Methylithium und Alkadien bei -78°C darstellen und bei Aufarbeitung unterhalb -40°C in 40–75% Ausbeute isolieren. Es sind rote, viskose, bis etwa 0°C stabile Öle. Nach NMR-Untersuchungen sind die 1,3-Alkadiene η^2 -gebunden. Die Komplexierungsverschiebungen der an der komplexierten C=C-Bindung beteiligten Atome betragen -1.4 bis -2.7 ppm für die Protonen 1-H und 2-H sowie -62 und -74 ppm für die Atome C-1 und C-2 und sind mit denen entsprechender η^1, η^2 -Alkenyl- [9,10] bzw. η^2 -Alken-alkylnickel-Verbindungen [6–8] vergleichbar. In Lösung sind NMR-spektroskopisch zwei Isomere a und b beobachtet, die sich durch Rotation des Alkadiens um die Koordinationsbindungsachse ineinander umlagern können. Bei III ist nur die weniger substituierte C=C-Bindung des Isoprens komplexiert. Die thermische Stabilität sinkt in der Reihenfolge $\text{II} > \text{III} > \text{IV}$.



Verbindung	R ¹	R ²	Ausbeute (%)	a / b ^a
II	H	H	60	95 / 5
III	H	CH ₃	75	83 / 17
IV	CH ₃	CH ₃	40	50 / 50

^aBei 193 K (¹H- und ¹³C-NMR).

SCHEMA 1

Die Kopplungskonstanten $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H})$ betragen für IIa 10.5 und für IIb 9.8 Hz und sind damit ähnlich dem Wert für unkomplexiertes, überwiegend in der *s-trans*-Form vorliegendes Butadien [11]. Demnach ist das Dien in IIa und IIb bevorzugt als *s-trans*-Konformer gebunden. Es ist anzunehmen, dass dies auch für die Komplexe III und IV gilt. Allerdings lassen sich unterhalb -80°C im ¹³C-NMR-Spektrum selektiv Linienverbreiterungen, insbesondere an C-1, C-4 und der Methylgruppe an C-3, beobachten. Dies interpretieren wir mit einer hinreichend verlangsamten Umwandlung von Konformeren bezüglich der Rotation um die C-2–C-3-Bindung des Diens. Gestützt wird diese Annahme durch Beobachtung von Kern-Overhauser-Effekten von Protonen (in IIa) bzw. Substituenten (in III) an C-3 mit dem Proton 2-H.

Literatur

- 1 P.E. Slade, Jr. und H.B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1277.
- 2 A. Sen und J. Halpern, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1073.
- 3 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2063.
- 4 P.W. Jolly und B. Büssemeier, unveröffentlichte Arbeiten, B. Büssemeier, Dissertation Universität Bochum 1973.
- 5 P.W. Jolly, R. Mynott und K.P. Schick, unveröffentlichte Arbeiten, K.P. Schick, Dissertation Universität Bochum 1982.
- 6 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C1.
- 7 H. Lehmkuhl, S. Pasynkiewicz, R. Benn und A. Ruffńska, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C27.
- 8 H. Lehmkuhl, C. Naydowski und M. Bellenbaum, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C5.
- 9 H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 10 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 R.T. Hobgood, Jr. und J.H. Goldstein, *J. Molecular Spectr.*, 12 (1964) 76.