

Preliminary communication

KUPPLUNG UND ETHYLENINSERTION BEI VINYL—NICKEL-BINDUNGEN

HERBERT LEHMKUHL* und CHRISTIAN NAYDOWSKI

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

(Eingegangen den 31. August 1984)

Summary

CpNi-vinyl, which is formed as an intermediate in the reaction of nickelocene with vinylolithium, in the presence of ethylene reacts in part via reductive coupling of two vinyl groups to give the binuclear $(\text{CpNi})_2(\eta^4\text{-butadiene})$ and in part via ethylene insertion into the vinylnickel bond to give the $\eta^1, \eta^2\text{-3-butenyl}$ complex, which isomerizes at elevated temperatures to the $\eta^3\text{-1-methylallyl}$ compound.

Vinylverbindungen mehrerer Übergangsmetalle $\text{CH}_2=\text{CHM}$ zeigen besondere Reaktivität gegenüber Ethylen. Bei $\text{M} = \text{Cp}_2\text{Ti}$ [1] beobachtet man bei -10 bis 0°C , bei $\text{M} = \text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe}$ [2] zwischen -80 und 20°C sowie bei $\text{M} = \text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}$ [3] bei ca. 120°C die Insertion eines Ethylenmoleküls in die Vinylmetall-Bindung, und man isoliert die entsprechenden $\eta^3\text{-1-Methylallylmetall-Komplexe}$. Beim Eisen- und Ruthenium-Komplex erfolgt die Ethylenreaktion nach Abdissoziation eines Phosphanliganden.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-ethylen})\text{-organynickel-Komplexe}$ [4] haben wir auch versucht, als Vorstufe einer Ethyleninsertion einen $\text{Cp}(\eta^2\text{-ethylen})\text{vinylnickel-Komplex C}$ zu isolieren. Unter sehr verschiedenartigen Bedingungen zwischen -78 und 20°C und Ethylen drucken von 1 bis 50 bar konnten wir aus Reaktionsmischungen von Nickelocen mit Vinylolithium oder -magnesiumhalogenid in Tetrahydrofuran anstelle von $\text{C}(\eta^1, \eta^2\text{-3-Butenyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel (2)}$ sowie die bekannten Verbindungen **3** [5] als Gemisch der *anti, syn*-Isomeren **a** und **b** und **4** [4] erhalten, s. Schema 1. Oberhalb 20°C entstehen Mischungen von **3** und **4**, die kein **2** mehr enthalten. Ausser den pentanlöslichen **2—4** liess sich aus den Reaktionsmischungen durch Extraktion mit Ether Bis($\eta^5\text{-cyclopentadienylnickel})(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ (**1**) isolieren. **2—4** wurden als nicht auftrennbare Gemische durch ^1H -

Wir nehmen an, dass primär aus Nickelocen und Vinylithium entstehendes koordinativ und elektronisch ungesättigtes CpNi-vinyl A, s. Schema 1, entweder durch Komplexierung an Ethylen zu C oder durch Dimerisation zu B seine Koordination und Elektronenzahl aufzufüllen versucht. B reagiert dann allerdings unter den Reaktionsbedingungen durch reduktive C–C-Verknüpfung beider Vinylreste zu 1 [7]. Unter ähnlichen Bedingungen muss auch das komplexierte Ethylen in C in die Vinyl–Ni-Bindung insertieren, und es entsteht über D Komplex 2. Oberhalb 20°C lagert sich 2 nach Dekomplexierung zu D durch β -H-Eliminierung über E und durch inverse Ni–H-Addition an Butadien in 3 um. 4 kann durch Substitution von Butadien in E durch Ethylen und anschließende Ni–H-Addition an Ethylen entstehen.

2 (Ausb. 2, 3a, 3b und 4: 19% im Verhältnis 43/31/19/6; 20°C): $^1\text{H-NMR}$ [8,9] (400 MHz; THF- d_8 ($\delta \equiv 3.58$); 223 K) δ 5.23 (s, Cp), 3.95 (m, 3-H), 3.12 (d, 4-H(Z)); $^3J(3\text{-H},4\text{-H(Z)})$ 12.4 Hz), 2.85 (d, 4-H(E)); $^3J(3\text{-H},4\text{-H(E)})$ 7.1 Hz), 2.17 (m, 2-H), 2.06 (m, 2-H'), 0.50 (m, 1-H), –1.09 (m, 1-H').

3a und 3b: s. Lit. [5c]. 4: s. Lit. [4,10].

1 (Ausb. 16%; –30°C): $^1\text{H-NMR}$ [8] (400 MHz; THF- d_8 ($\delta \equiv 3.58$); 300 K) δ 5.12 (s, Cp), 4.77 (2-H, 3-H; $^3J(2\text{-H},3\text{-H})$ ca. 4 Hz) [11], 2.58 (1-H(Z), 4-H(Z); $^3J(1\text{-H(Z)},2\text{-H}) = ^3J(4\text{-H(Z)},3\text{-H}) = 11.4$ Hz), 2.24 (1-H(E),4-H(E); $^3J(1\text{-H(E)},2\text{-H}) = ^3J(4\text{-H(E)},3\text{-H}) = 6.2$ Hz). Die Kopplungskonstanten resultieren aus einer vorläufigen Spektrensimulation. MS (70 eV; Verdampfungstemp. 80°C) $m/e = 300$ (10%, M^+), 246 (45%, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6$), 188 (100%, Cp_2Ni^+), 123 (82%, CpNi), 97, 72, 58, 42, 39, 27. Gef.: C, 55.88; H, 5.49; Ni, 38.93. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Ni}_2$ (301.7) ber.: C, 55.74; H, 5.35; Ni, 38.92%.

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, E. Janssen und R. Schwickardi, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 171.
- 2 H. Lehmkuhl und G. Mehler, unveröffentlichte Arbeiten.
- 3 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 176.
- 4 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth, R. Mynott und S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.*, 117 (1984) im Druck.
- 5 (a) E.O. Fischer und G. Bürger, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2409; (b) W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601; (c) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 744.
- 6 F. Danowski, Dissertation, Universität Bochum, in Vorbereitung, 1984.
- 7 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7, berichten über Versuche, aus Zirconocendichlorid und Vinylithium $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{vinyl})_2$ zu erhalten. Die Autoren erhielten stattdessen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}1,3\text{-butadien})$, das Produkt einer reduktiven Kupplung zweier Vinylgruppen. P. Czisch, G. Erker, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Organometallics*, 3 (1984) 945, beobachten eine analoge Reaktion beim Methyl- bzw. Benzyl(β -styryl)zirconocen.
- 8 NMR-Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.
- 9 C. Naydowski, Dissertation, Universität Bochum, 1982.
- 10 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C1.
- 11 Aus dem niedrigen Wert der Kopplungskonstanten $^3J(2\text{-H},3\text{-H}) \approx 4$ Hz schliessen wir auf das Vorliegen einer *s-cis* Konformation des komplexierten Butadiens, vgl. dagegen Lit. 4.