

### Preliminary communication

## ( $\eta^2$ -Ethylen)-Komplex des Cp<sup>\*</sup>Ni-vinyls und Ethyleninsertion in die Vinyl–Ni-Bindung

Herbert Lehmkuhl <sup>\*</sup> und Thomas Keil

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

(Eingegangen den 18. Januar 1988)

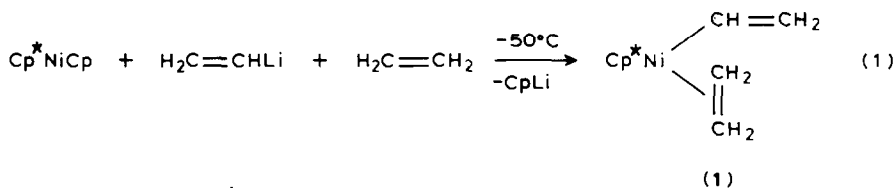
### Abstract

The mixed nickelocene Cp<sup>\*</sup>NiCp (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) reacts chemoselectively with vinylolithium and ethylene to give the  $\eta^2$ -ethylene complex of Cp<sup>\*</sup>Ni vinyl (**1**). The fully characterized **1** reacts in part by ethylene insertion into the vinyl–Ni bond to give Cp<sup>\*</sup>NiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**2**) above –10 °C and also (after dissociation of the coordinated ethylene) couples two vinyl ligands to give [( $\eta^2, \eta^2$ -1,3-butadiene)(Cp<sup>\*</sup>Ni)<sub>2</sub>] (**3**). In the presence of an excess of ethylene the dissociation can be suppressed and **2** is the sole reaction product.

Bei der Umsetzung von Ferrocen mit Alkylolithium werden unter Abspaltung von Alkan ein oder beide Cp-Liganden lithiiert [1]. Ersetzt man Ferrocen durch das elektronenreichere Nickelocen beobachtet man einen völlig anderen Reaktionsverlauf: Cp- und Alkylrest werden zwischen Ni und Li ausgetauscht. Das primär entstehende koordinativ und elektronisch ungesättigte CpNi-organyl lässt sich durch Koordination an eine C=C Bindung in Alkenen als CpNiR( $\overline{C=C}$ ) (**A**) abfangen [2,3]. Bei wiederholten Versuchen zum Nachweis der Bildung entsprechender Komplexe des CpNi-vinyls (R = CH=CH<sub>2</sub>; C=C = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) durch Umsetzung von Cp<sub>2</sub>Ni mit Vinylolithium und Ethylen konnten anstelle der angestrebten Verbindung mehrere verschiedenartige Reaktionsprodukte identifiziert werden [4]. Aus deren Art konnten wir schliessen, dass zwar intermediär CpNi-vinyl und dessen Ethylenkomplex entstehen, diese aber unter den Bindungen ihrer Bildung zwischen –78 und –30 °C bereits weiterreagieren [5,6].

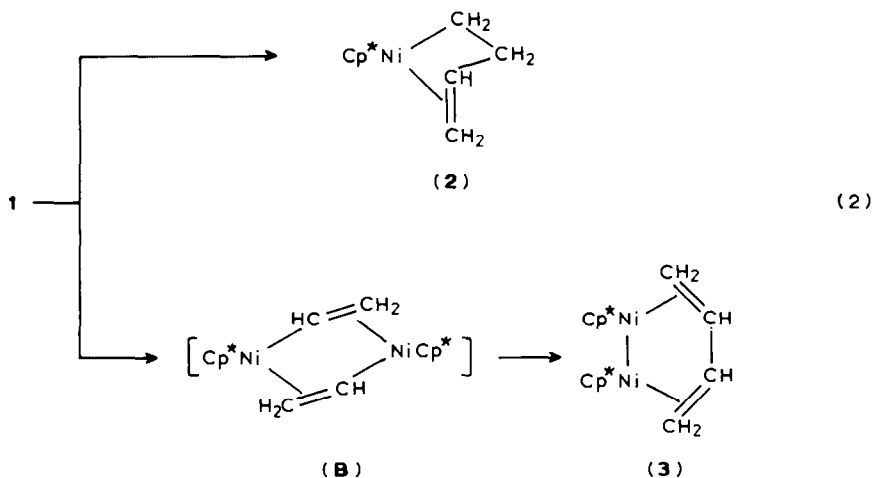
Ersetzt man im Nickelocen einen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest durch einen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden, so lässt sich bei der Umsetzung von Cp<sup>\*</sup>NiCp mit Organylolithium und z.B. Ethylen der unsubstituierte C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest gegen die Organylgruppe chemoselektiv unter Bildung von Cp<sup>\*</sup>NiR( $\overline{H_2C=CH_2}$ ) austauschen [7]. Dies gelingt auch mit Vinylolithium bei

–50 °C. Der Ethylenkomplex **1** kann in 73% Ausbeute als dunkelroter Feststoff isoliert werden.



(Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ; Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

**1** [**8\***] ist in Lösung bis –20 °C über längere Zeit stabil. Als Feststoff zersetzt es sich oberhalb –40 °C zu nicht definierten Produkten. In THF-Lösung reagiert **1** oberhalb –10 °C zum einen Teil durch Insertion des komplexierten Ethylens in die Vinyl-Nickel-Bindung zum ( $\eta^1, \eta^2$ -3-Butenyl)-Komplex **2** [**9\***] und zum anderen Teil nach Abdissoziation des koordinierten Ethylens durch Kupplung von zwei Vinylresten zum Butadien zum ( $\eta^2, \eta^2$ -1,3-Butadien)bis(Cp\*Ni)-Komplex **3** [**10\***].



Drängt man die Dissoziation des Ethylens aus **1** durch Anwesenheit überschüssigen Ethylens zurück, so entsteht **2** als alleiniges Reaktionsprodukt. Sonst werden **2** und **3** in etwa gleichen Anteilen gebildet. Wir nehmen an, dass auf dem Weg zu **3** das dimere (Cp\*Ni-vinyl)<sub>2</sub> (**B**) als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Von dem **1** analogen Cp\*Ni-phenyl(ethylen)-Komplex ist die durch Röntgenbeugung bestimmte Molekülstruktur bekannt [6,11]. Die Mittelpunkte des Cp\*-Liganden und der C=C-Bindung sowie das  $\alpha$ -C-Atom des Organylrestes definieren eine trigonalplanare Koordinationsgeometrie des Ni-Atoms, und das Olefin steht senkrecht zur Koordinationsebene. Bei **1** und **2** sind nach NMR-Untersuchungen die Koordinationsgeometrien ähnlich [12]. Verglichen mit den ausführlich untersuchten CpNi( $\eta^1, \eta^2$ -4-pentenyl)-Komplexen [12,13] mit um ein Glied längerer

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Chelatketten besitzen bei **2** und den analogen Verbindungen mit  $C_5H_5$ -Ligand die  $^1J(C,H)$ -Kopplungskonstanten des  $\alpha$ -C-Atoms um 6-8 Hz grössere Werte [14\*]. Man kann daraus auf eine grössere Spannung im kleineren Chelatring schliessen [12,15]. Gegenüber dem  $(C_5H_5)Ni$ -3-butenyl-Komplex sind bei **2** die olefinischen H-Atome im Alkenylteil stärker abgeschirmt. Verbindung **3** ist diamagnetisch. Wir nehmen daher an, dass beide  $Cp^*Ni$ -Fragmente über eine Ni-Ni-Bindung verknüpft sind. Die  $^3J(2-H,2-H')$  Kopplung im komplexierten Butadien ist klein und beträgt  $3.0 \pm 0.3$  Hz [16]. Das Dienmolekül sollte demnach in einer *s-cis* Konformation koordiniert sein [3,17].

## Literatur

- 1 (a) A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, R.V. Golovnya und O.A. Nesmeyanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 97 (1954) 459; (b) R.A. Benkeser, D. Goggin und G. Schroll, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 4025.
- 2 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, R. Mynott und S. Pasynkiewicz, Chem. Ber., 117 (1984) 3231.
- 3 H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott und G. Schroth, Chem. Ber., 119 (1986) 2542.
- 4 H. Lehmkuhl und C. Naydowski, J. Organomet. Chem., 277 (1984) C18.
- 5 H. Lehmkuhl, Pure & Appl. Chem., 58 (1986) 495.
- 6 H. Lehmkuhl, A. de Meijere, H.D. tom Dieck, Organometallics in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987, S. 185-202.
- 7 H. Lehmkuhl und F. Danowski, unveröffentlicht; F. Danowski, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1984.
- 8 **1** (Ausb. 73%); Gef.: C, 66.98; H, 8.74; Ni, 24.32.  $C_{14}H_{22}Ni$  (249.0) ber.: C, 67.52; H, 8.91; Ni, 23.57%.  $^1H$ -NMR (200 MHz; THF- $d_8$  ( $\delta \equiv 3.58$ ); 193 K):  $\delta$  5.75 (dd, 1H (vinyl)), 5.00 (d, 2H (*E*) (vinyl)),  $^3J(1-H,2-H (*E*) 8.3 Hz), 4.58 (d, 2-H (*Z*) (vinyl)),  $^3J(1-H,2-H (*Z*)) 16.5 Hz), 2.73 (m, H (*exo*) (ethylen)), 2.52 (m, H (*endo*) (Ethylen)), 1.63 (s,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )).  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz; THF- $d_8$ ; 193 K):  $\delta$  154.22 (d, C-1 (vinyl)), 120.70 (t, C-2 (vinyl)), 101.17 (s, C ( $Cp^*$ )), 56.99 (t, C (Ethylen)), 9.18 (q,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )), [16,18].$$
- 9 **2** (Ausb. 85%);  $^1H$ -NMR (200 MHz; Methylcyclohexan- $d_{14}$ ; 293 K):  $\delta$  3.26 (m, 3-H), 3.02 (m, 4-H (*Z*)),  $^3J(3-H,4-H (*Z*)) 12.2 Hz), 1.88 (d, 4-H (*E*)).  $^3J(3-H,4-H (*E*) = 6.7 Hz), 1.71 (s,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )), -0.63 (m, 1-H,  $^3J(1-,2-H)$  5.2,  $^3J(1-H,2-H')$  9.7 Hz), -1.09 (m, 1-H',  $^3J(1-,2-H')$  8.8,  $^3J(1-H'-2-H)$  10.2 Hz). Die Signale von 2-H und 2-H' sind durch Lösungsmittelsignale verdeckt.  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz; THF- $d_8$ ; TMS ( $\delta \equiv 0$ ); 193 K):  $\delta$  98.99 (s, C ( $Cp^*$ )), 58.01 (t, C-4), 46.84 (d, C-3), 28.05 (t, C-2), 9.71 (q,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )), -19.52 (t, C-1) [16].$$
- 10 **3**:  $^1H$ -NMR (200 MHz; Benzol- $d_6$  ( $\delta \equiv 7.0$ ); 293 K):  $\delta$  3.77 (m, 2-H (Butadien)), 2.95 (d, 1-H (*E*) (Butadien)),  $^3J(2-H,1-H (*E*)) 6.5 Hz), 1.30 (d, 1-H (*Z*) (Butadien)),  $^3J(1-H (*Z*),2-H) 12.0 Hz), 1.67 (s,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )).  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz; THF- $d_8$ , TMS ( $\delta \equiv 0$ ); 293 K):  $\delta$  97.47 (s, C ( $Cp^*$ )), 62.37 (d, C-2 (Butadien)), 43.43 (t, C-1 (Butadien)), 10.45 (q,  $CH_3$  ( $Cp^*$ )) [16].$$
- 11 H. Lehmkuhl, T. Keil und C. Krüger, Chem. Ber. in Vorbereitung; T. Keil, Dissertation Universität Essen 1987.
- 12 Vergleiche analoge  $(C_5H_5)Ni$ -Verbindungen: H. Lehmkuhl, A. Ruffinska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem. (1981) 317.
- 13 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, Chem. Ber., 116 (1983) 2447.
- 14  $^1J(1-C, H)$  135, 137 ( $CpNiCH_2(CH_2)_2CH=CH_2$ ); 143 Hz (**2**).
- 15 J. Scholz, M. Schlegel und K.H. Thiele, Chem. Ber., 120 (1987) 1369.
- 16 NMR-Datensammlung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung.
- 17 R. Benn und G. Schroth, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 71.
- 18 Die Elementaranalysen von **1** entsprechen den berechneten Werten.