

*Journal of Organometallic Chemistry*, 363 (1989) 387–391  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09432

## Alkinkomplexe des $\eta^5$ -Cyclopentadienylnickelmethyls und deren Thermolyse

Herbert Lehmkuhl \*, Friedhelm Danowski, Gerlinde Mehler,

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

Joanna Popławska und Stanislaw Pasynekiewicz

*Faculty of Chemistry, Warsaw Technical University, Koszykowa 75, PL-00-662 Warszawa (Poland)*

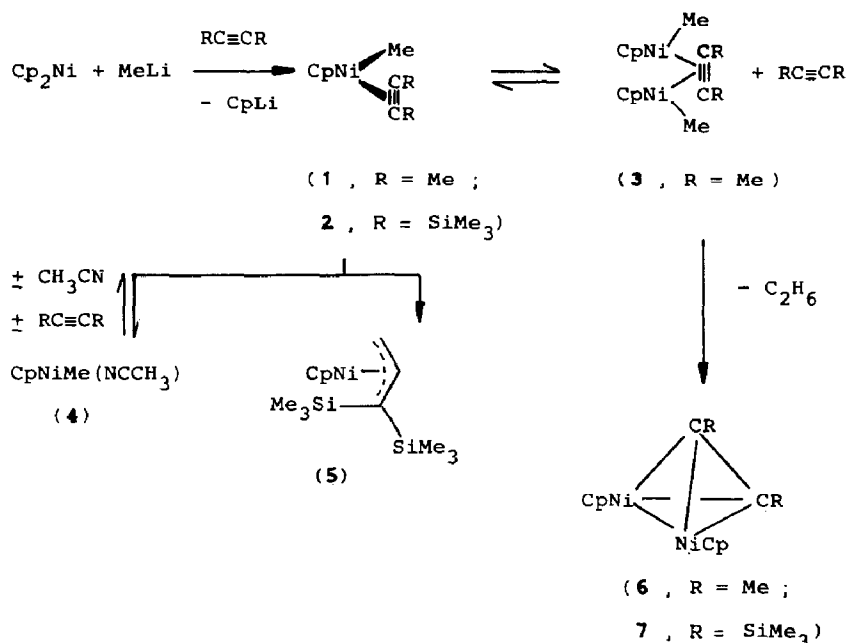
(Eingegangen den 22. August 1988)

### Abstract

$\text{Cp}_2\text{Ni}$  reacts at  $-78^\circ\text{C}$  with  $\text{MeLi}$  and  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  to give thermolabile complexes of the type  $\text{CpNiMe}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (1),  $\text{SiMe}_3$  (2)). 2-Butyne dissociates from 1 above  $-30^\circ\text{C}$  and ethane is liberated to give  $(\text{CpNi})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (6) via  $(\text{CpNiMe})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (3), which is present in only small concentrations. 2 is more stable and reacts above  $0^\circ\text{C}$  to give both the known compound  $(\text{CpNi})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  (7) and the [bis(1,1-trimethylsilyl)- $\eta^3$ -allyl]nickel compound 5 as a result of the addition of the  $\text{Me-Ni}$  bond to the  $\text{C}\equiv\text{C}$  bond of the coordinated alkyne in 2 followed by various rearrangements. The alkyne can be displaced from 1 and 2 in an equilibrium reaction with acetonitrile to give  $\text{CpNiMe}(\text{MeCN})$  (4).

### Zusammenfassung

$\text{Cp}_2\text{Ni}$  reagiert bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{MeLi}$  und  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  zu den thermolabilen Komplexen vom Typ  $\text{CpNiMe}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (1),  $\text{SiMe}_3$  (2)). Aus 1 dissoziiert oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  2-Butin ab, und über das nur in geringer Konzentration auftretende  $(\text{CpNiMe})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (3) bildet sich durch Ethanabspaltung  $(\text{CpNi})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (6). 2 ist stabiler und reagiert erst oberhalb  $0^\circ\text{C}$  zu einem Teil zum bekannten  $(\text{CpNi})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  (7) und zum anderen Teil durch Addition der  $\text{Me-Ni}$ -Bindung an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des koordinierten Alkins in 2 und anschließende Umlagerungen zur [Bis(1,1-trimethylsilyl)- $\eta^3$ -allyl]nickel-Verbindung 5. Aus 1 und 2 ist in einer Gleichgewichtsreaktion das Alkin durch Acetonitril zu  $\text{CpNiMe}(\text{MeCN})$  (4) verdrängbar.



Schema 1.

Bei der Fortsetzung der Arbeiten über Synthese und Reaktivität von CpNi-organyl( $\eta^2$ -olefin)-Komplexen [1] haben wir durch Reaktion von Nickelocen mit Methylolithium und 2-Butin oder Bis(trimethylsilyl)acetylen bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF erstmals Alkinkomplexe der CpNi-alkyle erhalten (Schema 1). NMR-Untersuchungen ergaben, daß das Alkin in 1 und 2  $\eta^2$ -gebunden ist und, wie bei den analogen  $\eta^2$ -Alkenverbindungen der CpNi-organyle, senkrecht zur trigonal-planaren Koordinationsebene komplexiert ist. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird bis  $-80^\circ\text{C}$  jeweils nur ein Signal für die dreifach gebundenen C-Atome beobachtet [2].

Die Verbindungen 1 und 2 sind thermolabiler als der ( $\eta^2$ -Ethylen)-Komplex des CpNi-methyls [1]. Aus 1, das bei  $-78^\circ\text{C}$  als langsam kristallisierendes, viskoses, dunkelrotes Öl isoliert wurde, spaltet sich oberhalb ca.  $-30^\circ\text{C}$  2-Butin ab, und über 3 entsteht unter Abspaltung von Ethan das bekannte  $(\text{CpNi})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (6) [3] (siehe Schema 1).

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von 1 in THF- $d_6$ -Lösungen beobachtet man zwischen  $-30$  und  $-10^\circ\text{C}$  außer den für das Edukt 1 und die Produkte 6, 2-Butin ( $\delta = 1.67$ ) und Ethan ( $\delta = 0.78$ ) typischen Resonanzsignalen noch das Auftreten von zwei Singulett geringer Intensität bei  $\delta = -0.97$  ( $\text{NiCH}_3$ ) und  $\delta = 5.26$  (Cp), die wir dem in nur geringer Konzentration intermediär auftretenden 3 zuordnen, in dem nach partieller Abspaltung von Alkin aus 1 zwei CpNi-methyl-Fragmente an ein Alkin koordiniert sind [4\*].

Verbindung 2, die bei  $-78^\circ\text{C}$  als dunkelroter, kristalliner Feststoff in 48% Ausbeute isoliert wurde, ist stabiler als 1. In Lösungen von 2 bildet sich oberhalb  $0^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Alkin und Ethan zu einem Teil das bekannte

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

$(\text{CpNi})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  (**7**) [5]. Daneben entsteht ein neuer CpNi-Komplex, der durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR als [1,1-Bis(trimethylsilyl)- $\eta^3$ -allyl]-Verbindung (**5**) identifiziert wurde. Das Verhältnis von **7** zu **5** (3/1 bei 22.5 °C) kann zugunsten von **5** auf ca. 1/1 verändert werden, wenn man die Abspaltung von Alkin aus **2** dadurch zurückdrängt, daß die Thermolyse in Gegenwart überschüssigen Alkins durchgeführt wird. **5** ist ein Isomeres von **2** und entsteht wahrscheinlich als Folgeprodukt einer primären Ni- $\text{CH}_3$ -Addition an komplexiertes Alkin in **2**.

Durch Acetonitril kann aus **1** und **2** das koordinierte Alkin unter Bildung des Acetonitril-Komplexes **4** verdrängt werden. Ein Zusatz von Acetonitril zu einer THF- $d_8$ -Lösung von **1** ( $1/\text{CH}_3\text{CN} = 1/1.5$ ) bewirkt bei -50 °C noch keine Veränderung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signallagen von **1**. Ab -30 °C verändert sich das Spektrum: Außer **1** beobachtet man jetzt das Auftreten von drei Singulett bei  $\delta = -0.78, 2.15$  und 4.98 im für Komplex **4** berechneten Intensitätsverhältnis von 3/3/5 neben dem Resonanzsignal von nichtkoordiniertem 2-Butin. Bei Zusatz von  $\text{CD}_3\text{CN}$  anstelle von  $\text{CH}_3\text{CN}$  fehlt das Signal bei  $\delta = 2.15$  [6\*]. Das nach ca. 3 h erreichte Verhältnis für 1/4 von 46/54 verändert sich weder mit zunehmender Zeit noch bei Erhöhung der Temperatur auf -20 °C merklich. Wir schließen daraus auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes. Ab -25 °C nehmen allerdings die Konzentrationen von **1** und **4** gleichartig ab, der Anteil an nichtkoordiniertem 2-Butin nimmt zu, und man beobachtet das Anwachsen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von Ethan und **6** neben wenig **3**. Nach 30 min bei Raumtemperatur ist außer Ethan und freiem Alkin nur noch **6** nachweisbar.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **2** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  treten ab ca. 0 °C die Resonanzsignale von **4-d<sub>3</sub>** [7] und nichtkomplexiertem Alkin auf. Bei 3 °C stellt sich ein Gleichgewichtsgemisch von **2/4** im Verhältnis 57/43 ein. Nach 24 h bei 22.5 °C war dieses Verhältnis unverändert. Es lagen jedoch nur noch 8 mol-% **2** und 6 mol-% **4** neben 20 mol-% **5** und 66 mol-% **7** vor.

Ausgehend von Nickelocen ist dessen über **1** verlaufende Umsetzung mit Methyl-lithium und 2-Butin zwischen -40 °C und Raumtemperatur ein präparativ gut zugänglicher Weg für die direkte Synthese von **6** (Ausb. 71% nach Kristallisation aus Hexan). Bisher war **6** aus Nickelocen und dem toxischen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  über  $(\text{CpNi})_2(\text{CO})_2$  und dessen Umsetzung mit 2-Butin bei 110 [3b]-130 °C [3a] dargestellt worden.

## Experimentelles

### *(2,3- $\eta$ -2-Butin)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylnickel (1)*

Zu einer Lösung von 13.5 mmol Nickelocen und 81.5 mmol 2-Butin in 100 ml THF tropfte man bei -78 °C eine frischbereitete Lösung von 23.1 mmol Methyl-lithium in 22 ml Ether. Nach 1 d wurden von der dann rot-braunen Reaktionslösung die Lösemittel bei -78 °C/0.0001 Torr abgezogen, den Rückstand extrahierte man bei dieser Temperatur dreimal mit jeweils 50 ml gekühltem Pentan und filtrierte die vereinigten Extrakte bei -78 °C. Nach Einengen des Filtrats bei dieser Temp. i. Vak. kristallisierte **1** als dunkelroter Feststoff. Bei vollständigem Abziehen des Lösemittels blieb ein viskoses, dunkelrotes Öl zurück, das langsam kristallisierte (Ausb. 30-35%).

$^1\text{H}$ -NMR [2] (200 MHz; THF- $d_8$  ( $\delta = 3.58$ ); 193 K):  $\delta = 5.25$  (s, Cp, 5H), 2.17 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ , 6H), -0.95 (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ , 3H).  $^{13}\text{C}$ -NMR [2] (75.5 MHz; Toluol- $d_8$ ; 193 K):

$\delta = 93.1$  (d, Cp), 60.8 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 10.9 (q,  $\text{CH}_3\text{C}$ ),  $-22.6$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). Gef.: C, 62.15; H, 7.38; Ni, 30.31,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ni}$  (192.9) ber.: C, 62.26; H, 7.32; Ni, 30.42%.

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)methyl[ $\eta^2$ -bis(trimethylsilyl)acetylen]nickel (2)*

Es wurde ähnlich verfahren wie für 1 beschrieben, jedoch wurde nur ein geringer Überschuß an  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  eingesetzt, da sonst dessen Entfernung Schwierigkeiten bereitet. Aus 4.8 g (25.5 mmol) Nickelocen, 5.06 g (29.7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  und 38.0 ml 1.07 M Etherlösung von Methyllithium (40.7 mmol) wurden 3.75 g (12.1 mmol; 48%) 2 als roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  [2] (200 MHz; THF- $d_6$ ; 193 K);  $\delta = 5.27$  (s, Cp, 5H), 0.32 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ , 18H),  $-1.19$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ , 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  [2] (75.5 MHz; Toluol- $d_8$ ; 243 K):  $\delta = 99.05$  (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 92.95 (d, Cp),  $-0.03$  (q,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ),  $-22.95$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). Gef.: C, 54.22; H, 8.48; Ni, 18.87; Si, 18.28.  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NiSi}_2$  (309.3) ber.: C, 54.37; H, 8.47; Ni, 18.98; Si, 18.17%. MS (70 eV;  $10^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (bez. auf  $^{58}\text{Ni}$ ; in Klammern: rel. Intensitäten) = 308 ( $M^+$ ; 18%), 293(20), 228(38), 155(100), 123(16), 97(16), 73(50), 45(17).

*( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[1,1-bis(trimethylsilyl)- $\eta^3$ -allyl]nickel (5)*

0.32 mmol 2 und 0.26 mmol Bis(trimethylsilyl)acetylen in 3 ml Pentan wurden 20 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Abziehen des Pentans und des Alkins i. Vak. wurde der Rückstand in THF- $d_8$  gelöst.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch waren 7 und 5 im Molverhältnis 2.5/3 nachzuweisen.

5:  $^1\text{H-NMR}$  [2] (80 MHz; THF- $d_8$ ; 310 K):  $\delta = 5.69$  (dd, 2-H(*meso*),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}(\textit{syn})) = 6.5$ ,  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}(\textit{anti})) = 11.5$  Hz), 2.92 (d, 3-H(*syn*)), 1.94 (d, 3-H(*anti*)), 0.21 und 0.09 (2 s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  [2] (75.5 MHz; Toluol- $d_8$  ( $\delta = 20.4$ ); 313 K):  $\delta = 105.3$  (d, C(2),  $^1J(\text{C},\text{H}) = 161$  Hz), 89.9 (d, Cp,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 173$  Hz), 56.4 (s, C(1)), 43.3 (t, C(3),  $^1J(\text{C},\text{H}) = 156$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}') = 158$  Hz), 4.3 (q,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 119$ ,  $^1J(\text{C},\text{Si}) = 51.9$  Hz) 1.5 (q,  $\text{CH}_3\text{Si}'$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 119$ ,  $^1J(\text{C},\text{Si}') = 51.9$  Hz).

*[ $\mu$ - $\langle(2,3\text{-}\eta^2,3\text{-}\eta^2)\text{-2-Butin}\rangle$ ]bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dinickel(Ni-Ni) (6)*

Bei  $-40^\circ\text{C}$  wurden zu einer Lösung von 2.3 g (12.2 mmol) Nickelocen und 6.0 g (111 mmol) 2-Butin in 100 ml THF 40 ml einer frischbereiteten 0.4 M Etherlösung von Methyllithium (16.0 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf ca.  $20^\circ\text{C}$  hielt man die Reaktionsmischung 12 h bei dieser Temperatur. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. löste man den Rückstand in 5 ml Hexan und chromatographierte die Lösung über neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Hexan/THF (8/1) als Eluent. Von der dunkelgrünen Hauptfraktion wurden die Lösemittel i. Vak. abgezogen. Den Rückstand löste man in wenig Hexan und hielt die Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$ . Es fielen 1.3 g (4.31 mmol; 71%) 6 als dunkelgrüne Kristalle aus.

$^1\text{H-NMR}$  [2] (200 MHz; Benzol- $d_6$ ; 300 K):  $\delta = 5.20$  (s, Cp, 10H), 2.24 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ , 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  [2] (75.5 MHz; THF- $d_8$ ; 311 K):  $\delta = 100.5$  (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 87.6 (d, Cp,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 173$  Hz), 17.9 (q,  $\text{CH}_3\text{C}$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 129$  Hz). Gef.: C, 56.16; H, 5.40; Ni, 38.42.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Ni}_2$  (301.7) ber.: C, 55.74; H, 5.35; Ni, 38.91%. MS (70 eV;  $40^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (bez. auf  $^{58}\text{Ni}$ , in Klammern: rel. Intensitäten) = 300 ( $M^+$ ; 50%), 246(80), 188(100), 123(32), 58(15).

*Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\mu$ - $\langle 1,2\text{-bis(trimethylsilyl)1,2-}\eta^2 : 1,2\text{-}\eta^2 \text{acetylen}\rangle$ ]dinickel(Ni-Ni) (7)*

0.37 g (1.20 mmol) 2 in 3 ml Pentan wurden 12 h bei Raumtemperatur gehalten. Die dann grüne Lösung wurde auf 1 ml eingengt, und beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  fielen grüne Kristalle von 7 aus.

$^1\text{H-NMR}$  [2] (200 MHz; Toluol- $d_8$ ; 300 K):  $\delta = 5.09$  (s, Cp, 10H), 0.28 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ , 18H).  $^{13}\text{C-NMR}$  [2] (75.5 MHz; Toluol- $d_8$ ; 313 K):  $\delta = 109.6$  (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 86.5 (d, Cp), 1.2 (q,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ). MS (70 eV; 33°C):  $m/z$  (bez. auf  $^{58}\text{Ni}$ ; in Klammern: rel. Intensitäten) = 416 ( $M^+$ ; 40%), 246(100), 188(40), 123(23), (73(35), 45(23)).

## Dank

S.P. und J.P. danken der Max-Planck-Gesellschaft für Forschungsstipendien in den Jahren 1985 (S.P.) und 1987 (J.P.).

## Literatur

- 1 H. Lehmkuhl, T. Keil, R. Benn, A. Ruffińska, C. Krüger, J. Popławska und M. Bellenbaum, Chem. Ber., 121 (1988) 1931; siehe dort weitere Lit.
- 2 NMR-Datensammlung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- 3 (a) J.F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., (1961) 577; (b) E.W. Randall, E. Rosenberg, L. Milone, R. Rosetti und P.L. Stanghellini, J. Organomet. Chem., 64 (1974) 271; (c) R. Rosetti und P. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta, 15 (1975) 149.
- 4 (2,3- $\eta$ :2,3- $\eta$ -2-Butin)bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylnickel] (3):  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz; THF- $d_8$ ; 263 K):  $\delta = 5.26$  (s, Cp),  $-0.97$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ).
- 5 M. Green, J.C. Jeffery, S.J. Porter, H. Razay und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 2475.
- 6 (Acetonitril)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylnickel (4):  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz; THF- $d_8$  +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 248 K):  $\delta = 4.98$  (s, Cp, 5H), 2.15 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 3H),  $-0.78$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ , 3H). Nichtkoordiniertes Acetonitril:  $\delta = 1.96$  (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  [2] (75.5 MHz; THF- $d_8$  +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 248 K):  $\delta = 122.4$  (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 89.4 (d, Cp), 3.9 (q,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $-36.2$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). Nichtkoordiniertes Acetonitril:  $\delta = 117.6$  (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.5 (q,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).
- 7  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Restsignale:  $\delta = 1.93$ ); 276 K):  $\delta = 5.02$  (s, Cp),  $-0.82$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ).