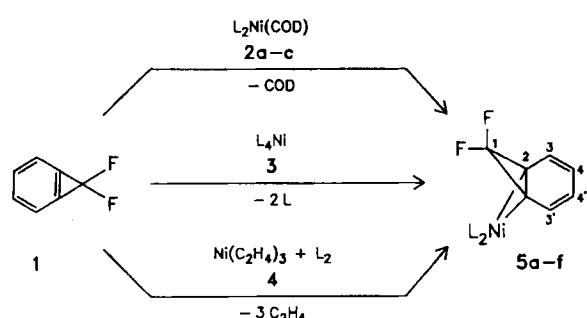


## Nickelkomplexe mit Propellanstruktur\*\*

Von Harald Schwager, Carl Krüger, Richard Neidlein und Günther Wilke\*

Stabilen Komplexen von niedervalenten Übergangsmetallen mit fluorsubstituierten Kohlenwasserstoffen wird schon seit etwa zwanzig Jahren große Aufmerksamkeit geschenkt<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse ist dabei die Art der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen im Vergleich zu denen nicht fluorierter Systeme. Die Beobachtung, daß die Reaktivität von Cyclopropabenzol an Nickel(0) in dramatischer Weise von den weiteren Liganden abhängt, wie z.B. der Übergang von Trimethylphosphan zu Triethylphosphan lehrt<sup>[2]</sup>, lenkte das Interesse auf das Reaktionsverhalten des Difluorcyclopropabenzols **1**<sup>[3]</sup> an Nickel(0)-Verbindungen. Wir berichten hier über einen einfachen Zugang zu der neuartigen Verbindungsklasse der Nickelatricyclo[4.1.1.0<sup>1,6</sup>]octadiene **5** mit Propellanstruktur.

Die Umsetzung von **1** mit den Nickel(0)-Komplexen **2** oder **3** oder mit einem 1:1-Gemisch aus Tris(ethen)nickel(0) **4** und Stickstoffchelatliganden führt in hoher Ausbeute zu den Nickelverbindungen des Typs **5** (Schema 1)<sup>[4,5]</sup>. **5** entsteht unter Verdrängung der Olefin- bzw. der Phosphanliganden und Addition der zentralen Dreiring-doppelbindung von **1** an das Nickelatom. Die Verbindungen **5**<sup>[6]</sup> sind bei Raumtemperatur stabil, zersetzen sich jedoch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff. In Lösung spalten die Komplexe – mit Ausnahme von **5c** und **5d** – schon unterhalb –20°C langsam **1** ab.



Produkt	Ligand	Edukt	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
<b>5a</b>	L = PMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	Pentan	-30	0.1	93
<b>5b</b>	L = PEt <sub>3</sub>	<b>2b</b>	Pentan	-20	3	61
<b>5c</b>	L <sub>2</sub> = dcpe	<b>2c</b>	Toluol	+25	20	68
<b>5d</b>	L = PPh <sub>3</sub>	<b>3</b>	Toluol	+25	6	92
<b>5e</b>	L <sub>2</sub> = TMEDA	<b>4</b>	Et <sub>2</sub> O	-78-+25	1	87
<b>5f</b>	L <sub>2</sub> = bpy	<b>4</b>	Et <sub>2</sub> O	-78-+25	1	84

Schema 1. Synthese von **5a-f** (unsystematisch numeriert). COD = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien; dcpe = Ethylenbis(dicyclohexylphosphan); TMEDA = Tetramethylethyldiamin; bpy = 2,2'-Bipyridyl.

Die Kernresonanzspektren<sup>[7]</sup> sind mit der angegebenen Propellanstruktur vereinbar. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **5a-d** wird jeweils ein Doppeldublett beobachtet, das aus der Kopplung der äquivalenten Phosphoratome mit

den beiden <sup>19</sup>F-Kernen resultiert. Unter Berücksichtigung nur homonuclearer Kopplungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5** zeigen die inäquivalenten Protonen H-3, H-3', H-4 und H-4' das Aufspaltungsbild eines AA'BB'-Systems ( $\delta_A = 5.6-6.5$  und  $\delta_B = 5.3-5.8$ ). Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren geht die Norcaradieteilstruktur des difluorosubstituierten Liganden hervor. Die chemische Verschiebung der an das Nickelatom gebundenen Kohlenstoffatome C-2 ( $\delta = 33-52$ ) (siehe Tabelle 1) spricht für die angegebene Struktur, da für eine Cycloheptatrienpartialstruktur eine chemische Verschiebung von  $\delta \approx 100-120$  zu erwarten wäre. Das C-2-Signal von **5** ist gegenüber dem entsprechenden Signal von **1**<sup>[8]</sup> um mehr als 80 ppm nach hohem Feld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung belegt die durch die Komplexierung verursachte Aufhebung der Aromatizität in **1**. Das C-1-Singulett von **5** wird aufgrund der entschirmenden Wirkung der Fluoratome bei relativ tiefem Feld beobachtet.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten des Nickelatricyclooctadienteils von **5a-e** (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]THF,  $\delta$  bezogen auf TMS, J in Hz) [a]. Numerierung siehe Schema 1.

	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>	<b>5e</b>
Meßtemp. [°C]	-80	-50	+40	-30	-40
$\delta$ (C-1)	103.7 s	102.7 s	103.6 s	102.7 s	113.3 s
J(C-1,F)	284.6	285.3	282.5	287.9	285.5
$\delta$ (C-2)	49.0 s	48.4 s	51.2 s	52.3 s	33.1 s
J(C-2,F)	56.0	54.9	57.0	52.1	45.5
	7.0	6.6	7.1	7.3	18.7
$\delta$ (C-3)	124.1 d	124.2 d	123.4 d	125.4 d	122.1 d
J(C-3,F)	7.3	7.9	8.3	7.1	6.8
	—	—	—	—	1.9
$\delta$ (C-4)	123.0 d	123.2 d	125.9 d	122.8 d	120.4 d

[a] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **5f** ist eine eingehende Analyse nicht möglich; die beobachteten Signale liegen jedoch in den erwarteten Bereichen.

Der aus den NMR-Spektren abgeleitete Strukturtyp wurde im Falle von **5b** durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Die an das Nickelatom gebundenen Kohlenstoffatome haben einen Abstand von 1.514(9) Å, der signifikant länger als eine aromatische CC-Bindung ist.

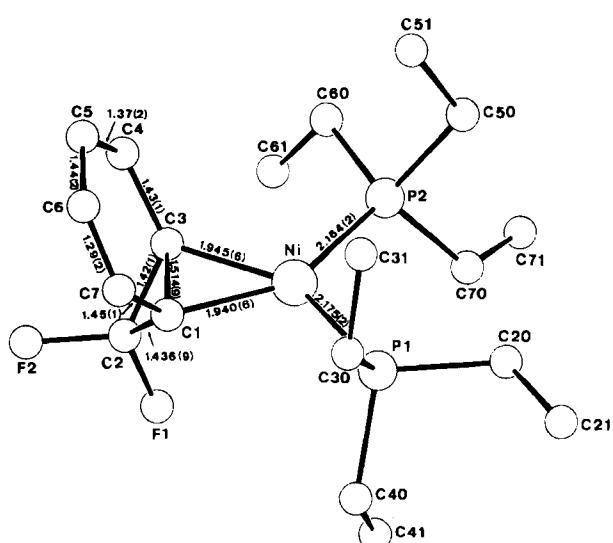


Abb. 1. Struktur von 8,8-Difluor-7,7-bis(triethylphosphan)-7-nickelatricyclo[4.1.1.0<sup>1,6</sup>]octa-2,4-dien **5b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen in Å.

[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. H. Schwager, Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Prof. Dr. R. Neidlein

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[+] Röntgen-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **5b** deutet ebenso wie die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren darauf hin, daß **1** mit Nickel(0)-Komplexen formal im Sinne einer oxidativen Addition reagiert.

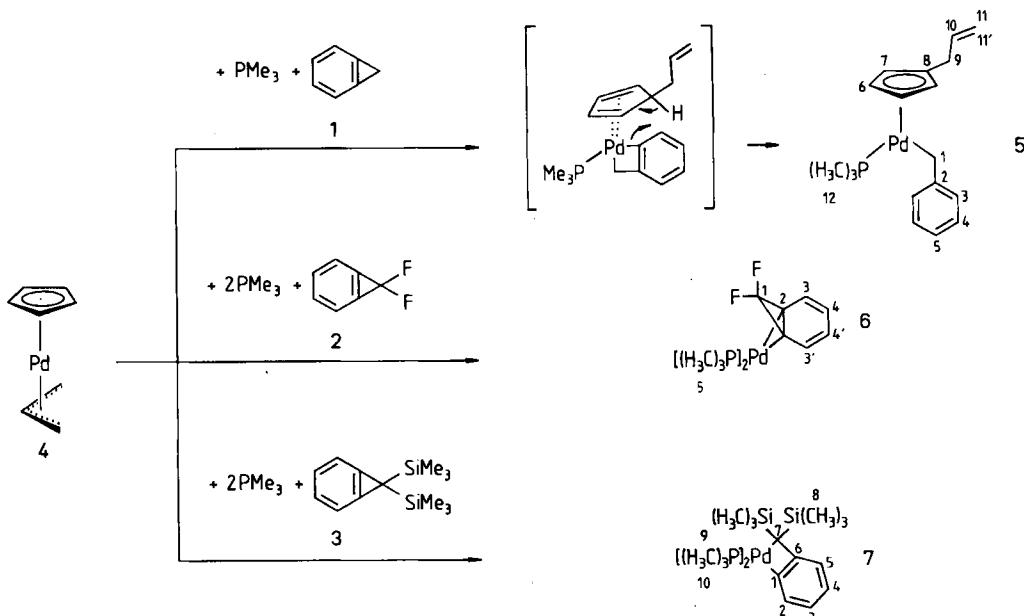
Eingegangen am 31. Juli 1986 [Z 1883]

- [1] C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1647, zit. Lit.
- [2] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) R. Neidlein, A. Rucińska, H. Schwager, G. Wilke, *ibid.* 98 (1986) 643 bzw. 25 (1986) 640.
- [3] a) S. Korte, *Dissertation*, Universität Köln 1968; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimmel, H. Günther, *Angew. Chem.* 80 (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289.
- [4] *Typische Arbeitsvorschrift:* **5a:** Zu einer Lösung von 380 mg (1.19 mmol) **2a** in 50 mL Pentan unter Argon gibt man bei -30°C 0.3 mL (2.0 mmol) **1**. Es fällt sofort ein gelber, mikrokristalliner Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei -20°C gerührt und dann auf -78°C ab-

## Reaktionen von ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium mit Cyclopropabenzolen

Von Harald Schwager, Reinhard Benn und Günther Wilke\*

Über Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen mit Cyclopropabenzol **1**<sup>[1]</sup>, Difluorcyclopropabenzol **2**<sup>[2]</sup> und Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol **3**<sup>[3]</sup> haben wir in jüngster Zeit berichtet<sup>[3-6]</sup>. Diese Umsetzungen führen in Abhängigkeit von den Liganden am Nickel(0) und von der Substitution an der Methanobrücke des jeweiligen Cyclopropabenzols zu einem bismethanoüberbrückten Nickel[13]annulen<sup>[4]</sup>, zu Nickelatricyclooctadienen<sup>[5]</sup> bzw. zu Nickelacyclobutabenzolen<sup>[3,6]</sup>. Gegenüber ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium **4**<sup>[7]</sup> verhalten sich die Cyclopropabenzole sowohl ähnlich als auch völlig anders.



Schema 1. Synthese von **5**, **6** und **7** (unsystematisch nummeriert).

- gekühlt. Der Niederschlag wird über eine gekühlte D<sub>4</sub>-Fritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 374 mg (93%) gelbe Kristalle, korrekte Elementaranalysenwerte. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 27°C):  $\delta$  = 6.21 (m, 1H, H-3, <sup>3</sup>J(3,4) = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J(3,4') = 0.2 Hz, <sup>3</sup>J(3,3') = 2.2 Hz, <sup>4</sup>J(P,3) = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J(F,3) = 4.1 Hz); 5.72 (m, 1H, H-4, <sup>3</sup>J(4,4') = 5.7 Hz, <sup>5</sup>J(P,4) = 1.7 Hz, <sup>5</sup>J(F,4) = 1.8 Hz); 1.26 (d, 9H, PCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P,H) = 6.9 Hz). <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, -20°C):  $\delta$  = -10.8 (dd). MS (CI-NH<sub>3</sub>): *m/z* 337 (M + H<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1659 (m) (C=C) cm<sup>-1</sup>.
- [5] *Typische Arbeitsvorschrift:* **5e:** Zu einer aus 850 mg (3.6 mmol) Cyclododecatriennickel frisch dargestellten Lösung von Tris(ethen)nickel(0) **4** in 30 mL Ether werden bei -78°C 0.54 mL (3.6 mmol) TMEDA und anschließend 0.6 mL (4.0 mmol) **1** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und dann langsam auf -78°C gekühlt; dabei bilden sich gelbe Kristalle, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 27°C):  $\delta$  = 5.89 (m, 1H, H-3); 5.54 (m, 1H, H-4); 2.65 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 2.59 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 2.15 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>-). MS: *m/z* 300 (M<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1659 (w) (C=C) cm<sup>-1</sup>.
  - [6] Die Werte der Elementaranalyse stehen mit den Summenformeln im Einklang.
  - [7] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.
  - [8] B. Halton, H. M. Huegel, D. P. Kelly, P. Mueller, U. Burger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 258.
  - [9] Röntgen-Strukturanalyse: Zelldaten:  $a$  = 11.075(3),  $b$  = 14.599(4),  $c$  = 14.343(2) Å,  $\beta$  = 101.15(2)°,  $V$  = 2275.3 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.23 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 10.09 cm<sup>-1</sup>,  $Z$  = 4, Raumgruppe:  $P2_1/n$ , Gesamtzahl der Reflexe: 5137, davon beobachtet: 2686, verfeinerte Parameter: 217,  $R$  = 0.056,  $R_w$  = 0.064. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Setzt man Cyclopropabenzol **1** mit dem Palladium(II)-Komplex **4** und Trimethylphosphoran um (Schema 1), so erhält man in 79% Ausbeute die Verbindung **5**, ein rotes, bei Raumtemperatur stabiles Öl, das durch Kristallisation bei tiefer Temperatur rein erhalten werden kann. **5** hat laut Elementaranalyse die Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>PdP, d. h. der Allyl- und der Cyclopentadienylrest werden nicht, wie z. B. bei der Reaktion von **4** mit 3,3-Dimethylcyclopropan und Trimethylphosphoran<sup>[8]</sup>, verdrängt. Die NMR-Spektren belegen, daß **5** einen  $\sigma$ -gebundenen Benzylrest enthält. Unter Alkylierung des Cyclopentadienylrestes durch den Allylliganden, Addition eines Cyclopropabenzolmoleküls unter Öffnung einer der beiden CC-Einfachbindungen des Dreiringes sowie Wasserstoffwanderung an das Cyclopropabenzol kann sich der durch ein Trimethylphosphoran stabilisierte Komplex **5'**<sup>[9]</sup> bilden. Ein Metallacyclus tritt allenfalls intermediär auf (Schema 1).

**2** reagiert mit **4** in Gegenwart von Trimethylphosphoran (Schema 1) glatt, unter Erhaltung der Dreiringstruktur und Aufhebung der Aromatizität, zum Palladatricyclooctadien-Komplex **6** mit Propellanstruktur; d. h. unter Verdrängung

[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. H. Schwager, Dr. R. Benn [+] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] NMR-Untersuchungen