

Reaktionen von Nitrosylkomplexen, I

## Über die Bildung von $\mu_3$ -Organoimido(„Organonitren“-Komplexen aus (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel

Jörn Müller\*, Horst Dorner und Frank H. Köhler

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 1. Dezember 1972

Die Umsetzung von Lithiumorganylen  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) mit (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ , in Tetrahydrofuran oder Äther führt unter primärer Carbanion-Addition an das N-Atom des Nitrosylliganden zu dreikernigen, paramagnetischen Organoimido- oder „Organonitren“-Komplexen der Form  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{NR}$ , in denen die Organoimidogruppe eine  $\mu_3$ -Brückenfunktion ausübt. Eine Nebenreaktion, bei der zusätzlich Substitution an den Cyclopentadienylringen eintritt, läßt sich durch Arbeiten bei  $-40^\circ$  weitgehend unterdrücken. Die Eigenschaften sowie die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und massenspektroskopische Untersuchung dieser Komplexe werden beschrieben und interpretiert.

### Reactions of Nitrosyl Complexes, I

#### The Formation of $\mu_3$ -Organoimido(„Organonitrene“) Complexes from (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel

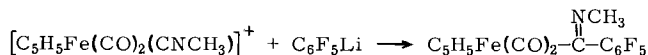
The reaction of organolithium compounds,  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ), with (cyclopentadienyl)nitrosylnickel,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ , in tetrahydrofuran or ether leads, by means of initial carbanion addition to the nitrogen atom of the nitrosyl ligand, to trinuclear, paramagnetic organoimido or „organonitrene“ complexes whose formula is  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3\text{NR}$  and in which the organoimido group acts as a  $\mu_3$ -bridging ligand. A side reaction whereby substitution of the cyclopentadienyl rings occurs can largely be suppressed by working at  $-40^\circ$ . The properties and the i.r.,  $^1\text{H}$  n.m.r., and mass spectroscopic findings on these complexes are described and interpreted.

Metallcarbonyle gehen die sogenannte „Basenreaktion“ ein<sup>1)</sup>. Wie erstmalig durch die Umsetzung der Metallhexacarbonyle mit Lithiumorganylen (die zu Lithiumacylcarbonylmetallaten führt<sup>2)</sup>) gezeigt werden konnte, besteht der einleitende Schritt der „Basenreaktion“ im Angriff des Nucleophils am Carbonylkohlenstoff; die Acylmetallate lassen sich unter Bildung von Carbenkomplexen alkylieren<sup>2)</sup>. Untersuchungen der letzten Jahre haben überdies gezeigt, daß auch Metallisocyanid-Komplexe ähnlichen Reaktionen zugänglich sind. So liefert das Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(methylisocyanid)eisen-Kation mit Pentafluorphenyllithium neben anderen Produkten einen *N*-Methyl-pentafluorbenzimid-Komplex<sup>3)</sup>:

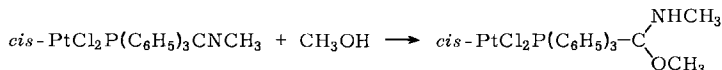
<sup>1)</sup> W. Hieber, *Advan. Organomet. Chem.* **8**, 1 (1970).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76**, 645 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 580 (1964); *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).

<sup>3)</sup> P. M. Treichel und J. P. Stenson, *Inorg. Chem.* **8**, 2563 (1969).



Platin(II)-isocyanid-Komplexe addieren bereits unter milden Bedingungen Alkohole und Amine, was einen neuen Weg zu Carbenkomplexen erschließt, z. B.<sup>4)</sup>:

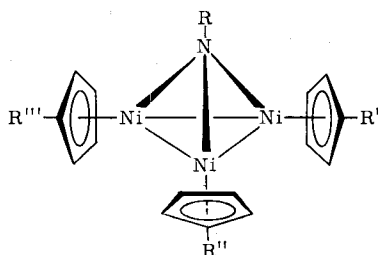


Dagegen sind bisher keine vergleichbaren Reaktionen der komplex gebundenen Nitrosylgruppe bekannt geworden, obwohl die engen Beziehungen zwischen den Ligandeneigenschaften von CO, Isocyaniden und NO solche erwarten lassen. Diese Umstände veranlaßten uns, die Reaktivität von Nitrosylkomplexen insbesondere gegenüber den stark nucleophilen Lithiumorganylanen eingehender zu untersuchen. Wegen seiner relativ einfachen Struktur erschien uns (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel<sup>5)</sup> (**1**) für derartige Umsetzungen geeignet. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen sei hier berichtet.

### 1. Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ mit Lithiumorganylanen

Versetzte man eine Lösung von **1** in Äther bei Raumtemperatur mit einem geringen molaren Überschuß einer ätherischen Phenyllithium-Lösung, so schlug die Farbe rasch von Rotbraun nach Schwarz um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der schwarze Rückstand mit Benzol extrahiert und das aus dieser Lösung gewonnene Produktgemisch massenspektroskopisch untersucht. In der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeiten tauchten im Massenspektrum nacheinander die Verbindungen Biphenyl, Dicyclopentadienylnickel und Diphenylamin sowie die dreikernigen Komplexe der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}$  und  $\text{Ni}_3\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}$  auf, denen die Strukturen **2b**, **2a**, **2c** bzw. **2d** zugeordnet wurden. Danach hatte sowohl Phenyladdition am N-Atom der Nitrosylgruppe als auch Phenylsubstitution an den Cyclopentadienyl-Liganden stattgefunden. Da die Phenylsubstitution als der energetisch aufwendigere Prozeß erschien, wurde der Versuch bei  $-40^\circ$  wiederholt und vor dem Aufwärmen des Reaktionsgemisches noch vorhandenes  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  durch

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$  **1**



	R	R'	R''	R'''
<b>2a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H
<b>b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H
<b>c</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H
<b>d</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>3a</b>	tBu	H	H	H
<b>b</b>	tBu	tBu	H	H

<sup>4)</sup> E. M. Badley, J. Chatt und P. L. Richards, J. Chem. Soc. A **1971**, 21.

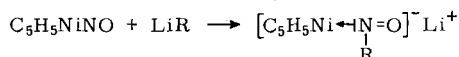
<sup>5)</sup> E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Naturforsch. **10b**, 598 (1955).

Zugabe von Trockeneis zerstört. Die anschließende Aufarbeitung und chromatographische Trennung der Produkte lieferte außer  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  nurmehr den Komplex **2a** neben einer geringen Menge **2b**.

In der gleichen Weise wurde **1** mit *tert*-Butyllithium bei  $-40^\circ$  in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Neben größeren Mengen eines schwarzbraunen, nichtflüchtigen, in Benzol, Petroläther und THF unlöslichen, in Methanol offensichtlich unter Umwandlung löslichen, kristallinen Produktes bislang unbekannter Struktur wurden die Komplexe **3a** und **3b** isoliert. Die Verbindung **3a** erwies sich als identisch mit einem von Otsuka et al.<sup>6)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Komplex, dessen Aufbau auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde<sup>6,7)</sup>. Interessanterweise führte die Umsetzung von **1** mit Methyllithium nicht zu einem analogen Ergebnis.

Mit den beschriebenen Reaktionen eröffnet sich ein neuer Weg zu Verbindungen, die als Organoimido- oder Organonitren-Komplexe bezeichnet werden können und die erst in den letzten Jahren bekannt wurden. Ihre Synthese erfolgte bislang durch Umsetzung geeigneter Komplexe mit potentiellen Nitrenvorläufern wie Trimethylsilylazid<sup>8)</sup>, *N-tert*-Butylschwefeldiimid<sup>6,7)</sup>, Anilin<sup>9)</sup>, Phenylisocyanat<sup>10)</sup>, 1,2-Dialkylhydrazinen<sup>11)</sup> oder Phosphiniminen<sup>12)</sup>.

Über den Mechanismus der Bildung der Komplexe **2a** und **3a**, in denen der Nitrenligand die Funktion einer Dreifachbrücke ausübt, lassen sich derzeit nur Vermutungen anstellen. Sehr wahrscheinlich ist ein primärer Angriff des Carbanions am N-Atom der Nitrosylgruppe:



Möglicherweise führt der erneute Angriff eines Carbanions am N-Atom mit nachfolgender Lithiumphenolat-Eliminierung zu einem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNR}]^-$ -Anion, das mit **1** in mehreren Stufen zu den dreikernigen Komplexen abreagiert. Die Ringsubstitution (Bildung von **2b** bis **2d** sowie **3b**) wäre über einen Angriff des Carbanions am Cyclopentadienylring von **1** (oder von einer bereits entstandenen dreikernigen Verbindung) mit nachfolgender LiH-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten anionischen Cyclopentadien-nickel-Komplex zu interpretieren.

## 2. Eigenschaften der $\mu_3$ -Organoimido-Komplexe

Die Verbindungen **2a**, **2b**, **3a** und **3b** bilden schwarze Kristalle, die sich in allen gängigen organischen Solventien mit intensiv schwarzgrüner Farbe lösen. Sie sind in fester Form luftstabil und auch thermisch recht beständig. Die magnetischen Momente der paramagnetischen Komplexe beweisen das Vorhandensein eines ungepaarten

6) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, Inorg. Chem. **7**, 261 (1968).

7) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, Liebigs Ann. Chem. **719**, 54 (1968).

8) E. Koerner von Gustorf und R. Wagner, Angew. Chem. **83**, 968 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 910 (1971).

9) J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson und G. A. Rowe, J. Chem. Soc. **1964**, 1012.

10) I. S. Kolomnikov, Yu. D. Koreschkov, T. S. Lobeveva und M. E. Volpin, Chem. Commun. **1970**, 1432.

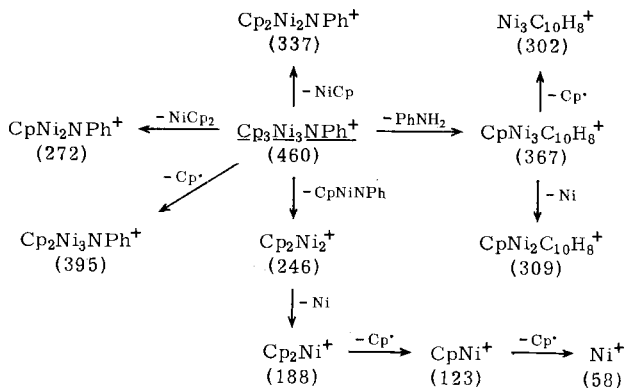
11) J. Chatt, J. R. Dilworth und G. J. Leigh, J. Chem. Soc. A **1970**, 2239.

12) J. Chatt und J. R. Dilworth, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 549.

Elektrons; nach der  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsmethode wurden folgende Werte erhalten. **2a**:  $\mu_{\text{eff}} = 1.84 \pm 0.1 \text{ BM}$ ; **3a**:  $\mu_{\text{eff}} = 1.84 \pm 0.1 \text{ BM}$ ; **3b**:  $\mu_{\text{eff}} = 1.92 \pm 0.1 \text{ BM}$ . Die  $\mu_3$ -Organonitren-Liganden fungieren also als 4-Elektronendonatoren, und die Verbindungen können als isoelektronisch mit dem länger bekannten Komplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ <sup>13,14</sup> betrachtet werden, zu dem auch in struktureller Hinsicht Beziehungen bestehen. Die Dipolmomente betragen  $1.49 \pm 0.1 \text{ D}$  (**3a**) und  $1.75 \pm 0.1 \text{ D}$  (**2a**) und sind damit überraschend niedrig.

Die IR-Spektren (Beckman IR 10, Nujol kompensiert) im Bereich zwischen 2000 und  $600 \text{ cm}^{-1}$  geben wichtige Aufschlüsse über die Struktur der Verbindungen. Die charakteristischen Banden für die symmetrischen,  $\pi$ -gebundenen Fünfringe liegen für **2a** bei 1418 (m), 1103 (w), 996 (s), 805 (m), 798 (sh), 790 (s) und 778 (ss)  $\text{cm}^{-1}$ , für **3a** bei 1418 (w-m), 1108 (w), 995 (s), 795 (s) und 773 (ss)  $\text{cm}^{-1}$  [Vergleich  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ : 1425 (m), 1110 (m), 1000 (s), 800 (m) und 770 (ss)  $\text{cm}^{-1}$ ]. Die *tert*-Butylgruppe in **3a** gibt sich durch die typische Skelettschwingung bei  $1195 \text{ (m) cm}^{-1}$  zu erkennen, die Phenylgruppe in **2a** absorbiert bei 1575 (m), 1473 (m), 1150 (w), 1062 (m), 762 (s) und 683 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spektren der Komplexe **2b** und **3b** sind erwartungsgemäß etwas komplizierter, es treten zusätzliche Absorptionen sowie einige Bandenverbreiterungen auf. So erscheint im IR-Spektrum von **2b** neben dem Paar der CH-Waggingschwingungen des N-gebundenen Phenylrestes bei 696 und  $766 \text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Paar bei 727 und  $793 \text{ cm}^{-1}$  für den an einen der Fünfringe gebundenen Phenylsubstituenten.

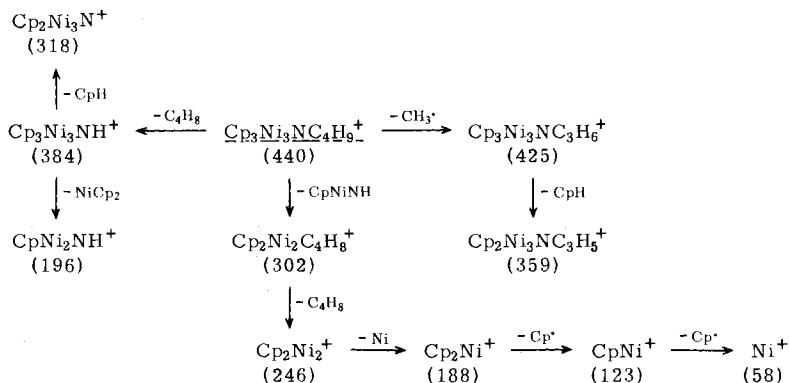
Die intensivsten Ionen in den Massenspektren (Atlas-CH<sub>4</sub>, Ionenquelle TO4, 50 eV) der Komplexe **2a**, **3a** und **3b** sind die Molekül-Ionen ( $\text{M}^+$ ), während bei **2b** das Fragment  $[\text{M}-\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  die größte Häufigkeit besitzt. Die Anzahl der Ni-Atome in den Molekül- und Fragment-Ionen läßt sich leicht anhand der Intensitätsverteilung in den zugehörigen Spitzengruppen erkennen. Für die Molekül-Ionen stimmt die gefundene mit der berechneten Häufigkeitsverteilung gut überein. Nachstehend sind die wichtigsten Abbauprozesse von **2a** und **3a**, soweit sie durch die



13) E. O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. **91**, 1725 (1958).

14) A. A. Hock und O. S. Mills, Advances in the Chemistry of Coordination Compounds (Herausgeber S. Kirschner), S. 640, Macmillan, New York 1960.

entsprechenden „metastabilen Banden“ belegt sind, zusammengefaßt. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich jeweils auf die ausschließlich das  $^{58}\text{Ni}$ -Isotop enthaltenden Ionen ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ).



Beim Abbau von **2b** und **3b** treten prinzipiell keine neuen Fragmentierungen auf. Der Zerfall von **2b** ist durch einen gegenüber dem Phenylcyclopentadienyl-Liganden wesentlich leichter erfolgenden Verlust der unsubstituierten Cyclopentadienylringe gekennzeichnet. Insgesamt entspricht die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der Komplexe durchaus den allgemeinen Zerfallsregeln für Organometallkomplexe<sup>15)</sup> und steht im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Im Gegensatz zu erfolglosen Versuchen anderer Autoren<sup>6, 16)</sup>,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren paramagnetischer Clusterverbindungen zu erhalten, konnten wir mit einem Varian HA100 bei  $37^\circ$  sowie einem Jeol C60HL bei  $32^\circ$  Spektren von **2a**, **3a** und **3b** aufnehmen. Die gefundenen Resonanzen sind in der Tab. aufgeführt (Lösungen in  $\text{CS}_2$  sowie  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Die Zuordnung folgt zwanglos aus Lage und Intensität der Signale sowie den zugehörigen deutlich verschiedenen Relaxationszeiten. Aus den Kernresonanzdaten

Tab.  $^1\text{H}$ -Verschiebungen in ppm rel. i. TMS (gemessen rel. i.  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

	$\delta_{\text{H}}$ Fünfring	$\delta_{\text{H}}$ <i>o</i>	$\delta_{\text{H}}$ Phenyl <i>m</i>	$\delta_{\text{H}}$ <i>p</i>	$\delta_{\text{H}}$ <i>N</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	$\delta_{\text{H}}$ Ring- $\text{C}_4\text{H}_9$
<b>2a</b>	$-36.0 \pm 0.5$	$+6.7 \pm 0.1$	$+7.3 \pm 0.1$	$+5.7 \pm 0.1$		
<b>3a</b>	$-33.5 \pm 0.5$				$+1.6 \pm 0.1$	
<b>3b</b>	$-35.0 \pm 0.5$				$+1.55 \pm 0.1$	$+2.8 \pm 0.1$

ergibt sich zweifelsfrei ein analoger Bau der drei Komplexe. Für den zentralen  $\text{Ni}_3\text{N}$ -Polyeder kann aus der Richtung aller Verschiebungen auf Spinaustausch geschlossen werden. In Übereinstimmung mit den gefundenen Dipolmomenten zeigt die größere paramagnetische Verschiebung der Fünfringprotonen gegenüber den *N*-Alkyl- bzw.

<sup>15)</sup> J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).

<sup>16)</sup> G. Schmid und B. Sutte, J. Organomet. Chem. **37**, 375 (1972).

*N*-Arylprotonen eine Ladungstrennung innerhalb des Ni<sub>3</sub>N-Kerns an; die größere Elektronendichte herrscht an der Ni<sub>3</sub>-Basis. Dies ist zu erwarten, wenn der Stickstoff als formal vierbindig angesehen wird.

Die Abweichung von der *D*<sub>3h</sub>-Symmetrie, welche Otsuka et al.<sup>6,7)</sup> für **3a** anhand von Röntgendaten fanden, sollte sich in einer Aufspaltung der Fünfring-Protonensignale äußern, wofür sich jedoch bislang keine Anhaltspunkte ergaben. Auch eine weitere Symmetrierniedrigung durch Ringsubstitution in **3b** wirkt sich nicht aus, weil die Cyclopentadienyl-Protonensignale ungewöhnlich breit sind (2200–2800 Hz). Über den Pseudokontaktanteil der Verschiebung dieser Signale ist noch nichts Genaues bekannt. Mit den Erfahrungen an Metallocenen<sup>17)</sup> kann man jedoch aus dem β-Spin auf diesen Wasserstoffatomen schließen, daß die π-Delokalisierung 1. Ordnung eine wesentliche Rolle spielt. Unabhängig vom Mechanismus der Delokalisierung sind die Signale der Substituenten am Stickstoff paramagnetisch gering verschoben. Bemerkenswert ist die Differenzierung der Phenylprotonen; der Rest (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub> wirkt hier als intramolekulares Shiftreagenz und führt die Absorptionen eines *N*-substituierten Anilins in ein Spektrum 1. Ordnung über.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter N<sub>2</sub>-Schutzgas ausgeführt werden; es dürfen nur luftfreie und absolute Lösungsmittel Verwendung finden.

a) *Tris(cyclopentadienyl)-μ<sub>3</sub>-(phenylimido)trinickel(2a)*: Zu einer Lösung von 6 ml (60 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiNO<sup>18)</sup> (**1**) in 60 ml Äther tropft man bei –40° unter Rühren innerhalb 1 h eine äther. Lösung von 70 mmol Phenyllithium. Die anfangs rote Lösung färbt sich dabei schwarz. Nach Einwerfen einiger Stücke Trockeneis läßt man auf Raumtemp. kommen und zieht die flüchtigen Bestandteile zunächst i. Wasserstrahlvak., später i. Hochvak. ab. Der schwarze feste Rückstand wird sodann in einer Soxhlet-Apparatur mit 200 ml Benzol extrahiert. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt, mit dem doppelten Vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, 10% H<sub>2</sub>O) versetzt und das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt. Man gibt das Gemisch auf eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6% H<sub>2</sub>O) in Pentan gefüllte Chromatographiersäule (1 m × 2.5 cm). Beim Eluieren mit Pentan werden zunächst Spuren von noch vorhandenem **1** sowie gebildetes Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Biphenyl schnell ausgewaschen. Eine nur sehr langsam wandernde, schwarzgrüne Zone trennt sich im Laufe von ca. 10 h in drei Bereiche auf. Zunächst erscheint eine grüne Zone; nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben etwa 40 mg eines Gemisches von Triphenylamin und dem bereits bekannten Komplex (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>19)</sup>. Die anschließend eluierte, schwarzgrüne Zone liefert nach dem Eindampfen 400 mg **2a** (0.865 mmol; 4.3%, bez. auf **1**). Durch Umkristallisation aus Äther/Pentan (1:4) unter Tiefkühlung erhält man **2a** analysenrein in glänzenden, schwarzen Kristallen, Schmp. 186 bis 187° (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NNi<sub>3</sub> (462.5) Ber. C 54.54 H 4.36 N 3.03 Ni 38.07  
 Gef. C 54.63 H 4.43 N 3.09 Ni 37.91  
 Mol.-Masse 460 (MS, bez. auf <sup>58</sup>Ni)

<sup>17)</sup> F. H. Köhler, Dissertation, Techn. Univ. München 1970.

<sup>18)</sup> J. J. Eisch und R. B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 169, Academic Press, New York 1965.

<sup>19)</sup> J. F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc. **1961**, 577.

Aus der dritten, schwarzgrünen Zone erhält man ca. 100 mg eines halbfesten Produktes, bestehend aus Diphenylamin und **2b**. Die Umkristallisation aus Äther/Pentan liefert **2b** in sehr geringer Menge (ca. 15 mg); das Produkt ist nicht ganz analysenrein und wurde lediglich IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Im Kopf der Säule hinterbleibt eine graue Zone, die erst mit Benzol eluierbar ist und nicht näher untersucht wurde.

b) *Tris(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(tert-butylimido)trinickel (3a) und Bis(cyclopentadienyl)(tert-butyl-cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(tert-butylimido)trinickel (3b)*: Die Reaktion wird wie unter a) ausgeführt. Ansatz: 4 ml (40 mmol)  $C_5H_5NiNO^{18}$  (**1**) in 50 ml THF und 40 mmol *tert*-Butyllithium in Äther. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das feste, schwarzgrüne Reaktionsprodukt direkt auf die Chromatographiersäule gebracht. Bei der Elution mit Pentan werden Ausgangsverbindung und gebildetes  $Ni(C_5H_5)_2$  schnell ausgewaschen, während eine schwarzgrüne, das Gemisch von **3a** und **3b** enthaltende Zone nur sehr langsam wandert und lediglich Ansätze zu einer Auftrennung zeigt. Diese Zone liefert ca. 900 mg festes Produkt, welches nunmehr über eine 2 m lange, 2.5 cm weite Säule an  $Al_2O_3$  (6%  $H_2O$ ) rechromatographiert wird. Eine vollständige Trennung ist allerdings auch über diese Länge nicht zu erreichen. Der vorauslaufende, dunkelgrüne Teil der auseinandergezogenen Zone enthält den Komplex **3b** (ca. 220 mg), der nach Umkristallisation aus Äther/Pentan in schwarzgrünen Kristallen vorliegt, Schmp. 81°.

$C_{23}H_{32}NNi_3$  (498.6) Ber. C 55.40 H 6.47 N 2.81 Ni 35.32  
Gef. C 55.54 H 6.43 N 2.65 Ni 35.46  
Mol.-Masse 496 (MS, bez. auf  $^{58}Ni$ )

Eine Mittelfraktion der schwarzgrünen Zone wird verworfen. Der hintere Teil der Zone liefert die Verbindung **3a** (ca. 230 mg); nach Umkristallisation erhält man schwarzglänzende Kristalle, die im geschlossenen Röhrchen unter  $N_2$  bei 230° sublimieren ohne zu schmelzen.

$C_{19}H_{24}NNi_3$  (442.5) Ber. C 51.57 H 5.47 N 3.17 Ni 39.79  
Gef. C 51.46 H 5.45 N 3.17 Ni 39.86  
Mol.-Masse 440 (MS, bez. auf  $^{58}Ni$ )

Das im Säulenkopf in größerer Menge hinterbleibende Produkt läßt sich auch mit anderen Lösungsmitteln nicht eluieren.

[434/72]