

## Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien mit Tetracarbonylnickel. – Ein einfacher Zugang zum 1,1'-überbrückten Nickelocen-System

Peter Eilbracht

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 15, D-6100 Darmstadt

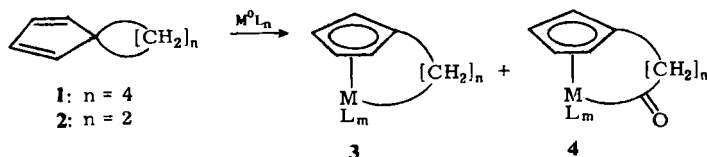
Eingegangen am 10. Februar 1976

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2**) reagiert mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  unter C–C-Bindungsspaltung und CO-Insertion und bildet den  $\sigma$ -Acyl- $\pi$ -cyclopentadienylnickel-Komplex **5** mit Verknüpfung beider Liganden durch eine Äthanobrücke. Weiterhin läßt sich der zweikernige Nickelkomplex **6** isolieren, dessen Cyclopentadienyl-Liganden durch eine 3-Oxopentamethylen-Einheit miteinander verbunden sind. Der Komplex **6** wandelt sich unter dem Einfluß von Triphenylphosphin in das 1,1'-überbrückte Nickelocen **7**, das erste „[n]Nickelocenophan“ um.

### Reaction of Spiro[2.4]hepta-4,6-diene with Tetracarbonylnickel. – A Simple Access to the 1,1'-Bridged Nickelocene System

The reaction of  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  with spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**2**) results in C–C bond fission and insertion of CO to form the ethylene-bridged  $\sigma$ -acyl- $\pi$ -cyclopentadienyl complex **5**. In addition the dinuclear nickel compound **6** containing a 3-oxopentamethylene bridge between its two cyclopentadienyl ligands can be isolated. Treatment with triphenylphosphine transforms the complex **6** to the 1,1'-bridged nickelocene **7**, the first „[n]nickelocenophane“.

Spiro[n.4]alkadiene **1** bzw. **2** reagieren mit Komplexen nullwertiger Übergangsmetalle, wie des Eisens und des Molybdäns, schon bei Raumtemperatur unter C–C-Bindungsspaltung zu den alkylen-überbrückten  $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienylmetall-Komplexen **3** bzw. unter gleichzeitiger CO-Insertion zu den entsprechenden Acylderivaten **4**<sup>1,2)</sup>.



Drastischere Reaktionsbedingungen führen zu mehrkernigen Komplexen mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden<sup>3)</sup>. Treibende Kraft dieser Umsetzungen ist die Ausbildung des cyclisch konjugierten Cyclopentadienyl-Systems<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> P. Eilbracht, Chem. Ber. 109, 1429 (1976).

<sup>2)</sup> R. M. Moriarty, K.-N. Chen, M. R. Churchill und S. W.-Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3661 (1974).

<sup>3)</sup> B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1958, 646.

<sup>4)</sup> P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., London 1960, 297.

Da Tetracarbonylnickel bei der Reaktion mit dem unsubstituierten Cyclopentadien selbst ein im Vergleich zu zahlreichen anderen Übergangsmetallcarbonylen<sup>5)</sup> unterschiedliches Verhalten zeigt<sup>6)</sup>, erschien es von Interesse, auch die Umsetzung dieses Reagenzes mit den Spiro[*n*.4]alkadienen **1** bzw. **2** zu untersuchen.

### Ergebnisse

Beim Erhitzen von Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**1**) mit Tetracarbonylnickel in siedendem Hexan läßt sich die Bildung eines Organonickel-Komplexes nicht nachweisen, man beobachtet lediglich die Abscheidung von metallischem Nickel; der Kohlenwasserstoff **1** kann vollständig zurückgewonnen werden. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2**) dagegen reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Ni(CO)<sub>4</sub> und bildet den überbrückten Acylcyclopentadienyl-Komplex **5** als orangefarbenes, luftempfindliches, jedoch destillierbares Öl, das aus Hexan als orange Nadeln auskristallisiert. Als weiteres Produkt läßt sich die zweikernige Di(cyclopentadienyl)nickel-Verbindung **6** isolieren. Aus Hexan umkristallisiert, fällt **6** als tieffarbige purpurröte, metallisch glänzende, luftstabile Nadeln an<sup>7)</sup>.

Bei äquimolarem Verhältnis der Reaktanden fallen **5** und **6** in je knapp 20proz. Ausbeute an. Durch Verdoppeln der Ni(CO)<sub>4</sub>-Menge läßt sich die Ausbeute an **6** auf etwa 50% steigern, während die von **5** unverändert bleibt. Durch Kontrollversuche konnte gezeigt werden, daß **5** unter den Reaktionsbedingungen thermisch stabil ist und sich auch nicht unter der Einwirkung von Ni(CO)<sub>4</sub> in **6** umwandelt.

Entsprechend seinen unsubstituierten Analoga<sup>8)</sup> läßt sich auch **6** unter dem Einfluß von Triphenylphosphin in das Nickelocen-System überführen. Die so erhaltene interessante Verbindung **7** fällt in 60proz. Ausbeute als luftstabile tiefgrüne Nadeln an. Wie Nickelocen selbst<sup>9)</sup> bildet auch **7** mit Tetracarbonylnickel beim Erhitzen in Benzol den zweikernigen Komplex **6** zurück.

### Spektren und Konstitution der Verbindungen **5**, **6** und **7**

Die Konstitution der Verbindungen **5**, **6** und **7** läßt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten sowie ihrem chemischen Verhalten ableiten.

Das Massenspektrum von **5** weist neben dem Molekülpeak [*m/e* = 206 (rel. Int. 10%), M<sup>+</sup> mit <sup>58</sup>Ni] die durch Abspaltung einer bzw. zweier Carbonylgruppen entstandenen Fragment-Ionen auf. Das IR-Spektrum (Film) erlaubt die Unterscheidung zwischen der endständigen (2045 cm<sup>-1</sup>) und der Acyl-Carbonylgruppe (1685 cm<sup>-1</sup>). Im Elektronenspektrum sind Absorptionsmaxima (in Hexan) bei 225, 288 und 392 nm zu erkennen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) weist für die Cyclopentadienyl-Protonen und für die Protonen der Äthanobrücke je zwei Signale triplettartiger Strukturierung auf: δ = 5.37 (2H, ≈t, „J“ = 2.5 Hz), 4.77 (2H, ≈t, „J“ = 2.5 Hz), 3.23 (2H, ≈t, „J“ =

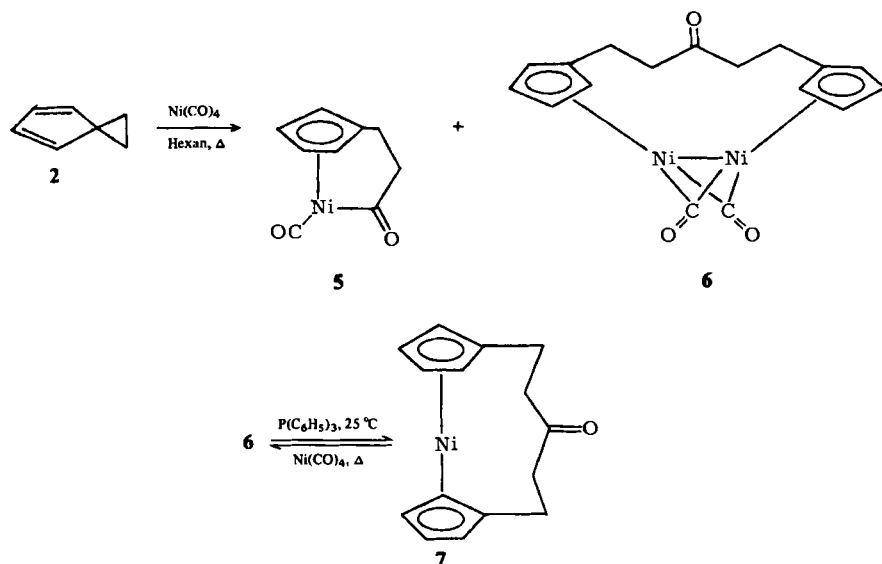
<sup>5)</sup> T. H. Whitesides und J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **92**, 215 (1975); A. P. Humphries und S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1710; dort frühere Literatur.

<sup>6)</sup> E. O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.* **92**, 1423 (1959), und *Tetrahedron Lett.* **1961**, 17.

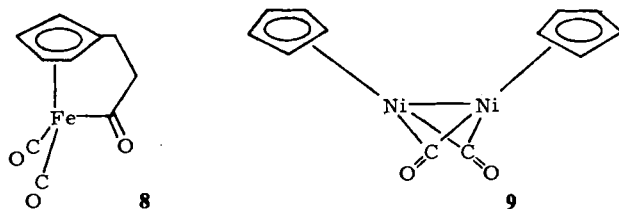
<sup>7)</sup> Eine der beiden Verbindungen **5** oder **6** ist möglicherweise identisch mit den von E. O. Fischer und H. Werner (*Chem. Ber.* **93**, 2075 (1960)) in anderem Zusammenhang und ohne weitere Angaben erwähnten „kupferfarbenen“ Kristallen, die diese Autoren bei der Reaktion von **2** mit Ni(CO)<sub>4</sub> erhielten.

<sup>8)</sup> P. C. Ellgen, *Inorg. Chem.* **10**, 232 (1971).

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.* **91**, 1725 (1958).



7.5 Hz) und 1.38 ppm (2H,  $\approx t$ , „J“ = 7.5 Hz). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (25.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , protonenrauschentkoppelt) erscheinen die Signale der beiden Carbonyl-C-Atome bei  $\delta = 235.0$  und  $190.8$  ppm. Die chemische Verschiebung beträgt für C-1  $\delta = 123.5$  und für die übrigen Cyclopentadien-C-Atome 92.5 und 90.5 ppm. Für die Äthanobrücke beobachtet man Signale bei 82.8 und 20.9 ppm. Diese spektroskopischen Daten veranschaulichen auch die strukturelle Verwandtschaft von **5** mit dem entsprechenden Eisenkomplex **8**<sup>11</sup>.



Auch im Falle des zweikernigen Komplexes **6** ist eine Übereinstimmung mit strukturell verwandten Verbindungen, z. B. dem unsubstituierten Analogon **9**<sup>9)</sup> zu erkennen. Im Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion [ $m/e = 384$  (rel. Int. 16%),  $\text{M}^+$  mit  $^{58}\text{Ni}_2$ ] sowie die durch Abspaltung einer, zweier und dreier Carbonylgruppen entstandenen Fragment-Ionen mit den für den natürlichen Isotopengehalt des Nickels zu erwartenden Isotopenmustern. Im IR-Spektrum (KBr) ist eine starke Bande bei  $1830\text{ cm}^{-1}$  sowie zwei mittelstarke bei  $1882$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die den die Nickelatome überbrückenden Carbonylgruppen, sowie der aliphatischen Ketogruppe zuzuordnen sind. Im unsubstituierten Analogon **9** erscheinen die Brückencarbonyle bei ähnlichen Frequenzen ( $1836$  und  $1879\text{ cm}^{-1}$ )<sup>10)</sup>. Das Elektronenspektrum von **6** (in Hexan) läßt Maxima bei 312,

<sup>10)</sup> P. McArdle und A. R. Manning, J. Chem. Soc. A 1971, 717.

366 und 501 nm erkennen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen auf den symmetrischen Aufbau von **6** hin:  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.20$  (4H,  $\approx t$ , „ $J$ “ = 2.1 Hz) und 5.02 (4H,  $\approx t$ , „ $J$ “ = 2.1 Hz) für die Cyclopentadienyl-Protonen und für die Brückenprotonen ein symmetrisches Multiplett, zentriert bei 2.30 ppm (8H, mc);  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 226.6$  und 207.1 für die Carbonylgruppen, 114.9, 93.9 und 92.9 für die Cyclopentadienyl-C-Atome sowie 43.9 und 21.3 ppm für die der Brücke zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden.

Die für das [5]Nickelocenophan-8-on (**7**) vorgeschlagene Konstitution steht ebenfalls mit dessen spektroskopischen Daten im Einklang. Das Massenspektrum läßt einen Molekülpeak starker Intensität [ $m/e = 270$  (rel. Int. 100%),  $\text{M}^+$  mit  $^{58}\text{Ni}$ ] erkennen, eine Beobachtung, die für alle Metallocene<sup>11)</sup>, nicht aber für die anderen hier beschriebenen Verbindungstypen charakteristisch ist. Das IR-Spektrum (KBr) weist für die Keto-Carbonylgruppe eine starke Bande bei  $1696\text{ cm}^{-1}$  auf, und das Elektronenspektrum (Hexan) zeigt Maxima bei 267 und 676 nm sowie Schultern bei 309, 347 und 438 nm. Für Nickelocen selbst werden vergleichbare Maxima angegeben<sup>12)</sup>. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **7** kann aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Nickelocen-Systems im üblichen Meßbereich nur ein breites Signal bei  $\delta = -5.58$  ppm für die der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppen gefunden werden. Im Vergleich hierzu wurde im Falle des 1,1'-Di-*tert*-butylnickelocens eine Verschiebung von  $-8.2$  ppm für die Methylprotonen angegeben, während das Signal der Methylprotonen im 1,1'-Dimethylnickelocen bei  $-200.5$  ppm erscheint<sup>13)</sup>.

## Diskussion

Spiro[*n*.4]alkadiene **1** und **2** zeigen gegenüber Tetracarbonylnickel ein zum Grundkörper Cyclopentadien unterschiedliches Verhalten. Während Spiro[4.4]nona-1,3-dien (**1**) keine Reaktion mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  eingeht, reagiert Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2**) unter C-C-Bindungsspaltung und CO-Insertion. Die Dienkomplexe der eingesetzten Spiroverbindungen konnten nicht isoliert werden.

Die beobachtete Reaktionsfähigkeit von **2** im Vergleich zur Stabilität von **1** gegenüber  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erklärt sich durch das besondere Verhalten des Dreirings. Da jedoch  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und in noch stärkerem Maße  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$  (L =  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Diglyme oder THF) auch den Fünfring in **1** zu öffnen vermögen<sup>1)</sup>, läßt sich aus diesen Ergebnissen eine Abstufung der Reaktivität gegenüber 1,1-dialkylsubstituierten Cyclopentadienen ableiten.

Die Bildung von **5** steht mechanistisch vermutlich in engem Zusammenhang mit der entsprechenden Reaktion des Spiro[2.4]hepta-4,6-diens (**2**) mit Enneacarbonyldieisen zu **8**<sup>1)</sup>. Auch hier kann, wie allgemein für Vinylcyclopropansysteme<sup>14)</sup>, eine direkte Addition der Metall-Carbonyl-Einheit an dieses Strukturelement angenommen werden. Während jedoch derartige Reaktionen mit Eisencarbonylkomplexen an zahlreichen Beispielen belegt sind, scheint die hier beschriebene Reaktion eines der seltenen Beispiele für Nickelcarbonyle zu sein.

<sup>11)</sup> D. B. Chambers, F. Glockling und J. R. C. Light, Quart. Rev. **22**, 317 (1968).

<sup>12)</sup> I. Pavlik, V. Černý und E. Maxová, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 3045 (1970).

<sup>13)</sup> P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I, Organonickel Complexes, Academic Press, New York 1974.

<sup>14)</sup> R. Aumann, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974).

Zur thermischen Stabilität des Acylkomplexes **5** ist anzumerken, daß Nickelacylkomplexe häufig leicht decarbonylieren<sup>15)</sup> und nur in wenigen Fällen thermisch stabil sind<sup>16)</sup>. Im vorliegenden Falle würde die Decarbonylierung durch Verkürzung der Brücke zum Cyclopentadienyl-Liganden eine Erhöhung der Spannung des Systems bewirken und ist auch dadurch vermutlich erschwert.

Wenn auch zahlreiche C–C-Bindungen knüpfende Aufbaureaktionen unter CO-Insertion an Nickelkomplexen bekannt sind<sup>17)</sup>, bleibt die Bildungsweise des zweikernigen Komplexes **6** dennoch unklar. Kontrollversuche zeigen lediglich, daß **6** weder thermisch noch metallinduziert aus **5** entsteht, geben jedoch keinen Hinweis auf die am Reaktionsgeschehen beteiligten Spezies.

Die Umwandlung des zweikernigen Komplexes **6** in das überbrückte Nickelocen-System **7** mit Hilfe von Triphenylphosphin erfolgt ebenso wie die durch Ni(CO)<sub>4</sub> bewirkte Rückreaktion von **7** nach **6** in Analogie zu dem entsprechenden unsubstituierten Bis(cyclopentadienyl)nickel-Komplex **9**<sup>9)</sup> und dem Nickelocen<sup>6,7)</sup>.

Bei dem hier in einfacher Weise zugänglichen „Nickelocenophan“ handelt es sich offensichtlich um den ersten Vertreter dieser Art. Da substituierte Nickelocenderivate nicht, wie im Falle des Ferrocens, durch einfache elektrophile Substitutionsreaktionen zugänglich sind<sup>13)</sup>, scheidet auch die Übertragung der bewährten Methoden zur Darstellung von [*n*]Ferrocenophanen<sup>18)</sup> auf die der Nickelocenophane aus. Wenn auch auf das [5]Nickelocenophan-System beschränkt, kommt daher der hier beschriebenen einfachen Synthese eine besondere Bedeutung zu.

Der geometrische Aufbau und die Funktionalisierung der überbrückenden Kohlenstoffkette durch eine Ketogruppe in **7** lassen interessante Reaktionen und eine Vertiefung der Kenntnis über die vielfältigen Reaktionsweisen des Nickelocens<sup>13)</sup> erwarten. Entsprechende Untersuchungen werden durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für die Überlassung des Tetracarbonylnickels.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden, ebenso wie die Handhabung der gelösten Komplexe, unter Reinststickstoff durchgeführt.

Zur chromatographischen Trennung diente Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I–V = Aktivitätsstufen). Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heiẗschmikroskop der Firma Reichert, Wien, sowie der Schmelzpunktsapparatur SMP der Firma Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt und sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrarot Gitterspektrometer Modell 125. – UV-Spektren: DK2 Beckman Spektralphotometer. – NMR-Spektren: Varian A60A und XL 100 mit FT-Einheit, TMS als innerer Standard. – Massenspektren: Varian-MAT 311 A mit Datensystem SS 100, Direkteinlaß und 70 eV Elektronenenergie. Die massenspektrometrisch bestimmten Molekülmassen beziehen sich auf <sup>58</sup>Ni.

<sup>15)</sup> D. R. Fahey, *Organomet. Chem. Rev.*, Sect. A 7, 245 (1971).

<sup>16)</sup> Z. B. J. M. Brown, J. A. Conneely und K. Mertis, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* 1974, 905; H.-F. Klein, *Angew. Chem.* 85, 403 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 12, 402 (1973).

<sup>17)</sup> I. c.<sup>13)</sup>, Vol. II, *Organic Syntheses*, Academic Press, New York 1975.

<sup>18)</sup> W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.* 2, 231 (1967).

1. *Umsetzung von Spiro[4.4]nona-1,3-dien (1) mit Ni(CO)<sub>4</sub>*: 6.0 g (0.05 mol) **1** in 100 ml Hexan werden unter Stickstoff bei Raumtemp. mit 6.5 ml (8.5 g, 0.05 mol) Ni(CO)<sub>4</sub> versetzt. Die Reaktionslösung wird innerhalb 1 h bis zum leichten Sieden erhitzt und 3 h bei 70°C gehalten. Ein schwarzer Niederschlag scheidet sich allmählich aus der Lösung und an den Kolbenwänden ab. Anschließend wird abgekühlt, vom schwarzen Niederschlag filtriert und die farblose Lösung eingeeengt. Destillation des verbleibenden Öls bei 45°C/15 Torr ergibt 5.6 g des Ausgangskohlenwasserstoffs zurück (GC und NMR).

2. *Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (2) mit Ni(CO)<sub>4</sub> zu Carbonyl(3'-oxo-1-5-η-propylcyclopentadien-1,3'-diyl)nickel (5) und Di-μ-carbonyl-μ-[(3-oxopentamethylen)di(1-5-η-cyclopentadien)-1,1'-diyl]-dinickel(Ni-Ni) (6)*

a) *Äquimolarer Ansatz*: 4.6 g (0.05 mol) **2** in 500 ml Hexan werden unter Stickstoff mit 6.5 ml (8.5 g, 0.05 mol) Ni(CO)<sub>4</sub> versetzt. Die Lösung erhitzt man innerhalb 1 h auf 70°C. Nach 6 h Rühren bei dieser Temp. hat das anfangs farblose Reaktionsgemisch eine gelbliche, später eine sich über gelborange bis purpurrot vertiefende Farbe angenommen. Anschließend wird abgekühlt und das nicht umgesetzte Ni(CO)<sub>4</sub> i. Wasserstrahlvak. abgezogen, filtriert und der braunrote Rückstand mit 200 ml Hexan gewaschen. Aus den vereinigten Hexanlösungen kristallisieren bei -70°C 1.8 g (19%) **6** als purpurrote, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 108°C (unter Stickstoff eingeschmolzen) aus. Das Filtrat engt man ein und destilliert das verbleibende rotbraune Öl bei 85°C/10<sup>-4</sup> Torr in einer Kugelrohrapparatur. Man erhält 1.8 g (18%) **5** als orangegelbes Öl, das aus einer Hexanlösung bei -70°C als orange Nadeln vom Schmp. 25°C auskristallisiert.

Bei kleineren Ansätzen erfolgt die Trennung der Reaktionsprodukte zweckmäßigerweise durch Säulenchromatographie: Die vom Ni(CO)<sub>4</sub> befreite Reaktionslösung wird weitgehend eingeeengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. B IV) mit Hexan/Äther (4:1) chromatographiert. In der vorlaufenden gelborangen Zone ist **5**, in der darauffolgenden rotviolettten **6** enthalten. Die weitere Reinigung erfolgt wie angegeben.

b) *Mit der doppelten äquimolaren Menge Ni(CO)<sub>4</sub>*: 9.2 g (0.1 mol) **2** und 26 ml (34.0 g, 0.2 mol) Ni(CO)<sub>4</sub> in 500 ml Hexan werden in der angegebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 9.4 g (49%) **6** und 3.6 g (17%) **5**.

**5**: C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub> (206.9) Ber. C 52.25 H 3.90 Gef. C 52.04 H 3.77 Mol.-Masse 206 (M<sup>+</sup>)

**6**: C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (385.7) Ber. C 52.93 H 4.18 Gef. C 52.99 H 4.09 Mol.-Masse 384 (M<sup>+</sup>)

3. *Verhalten von 5 unter Einwirkung von Ni(CO)<sub>4</sub>*: 1.5 g (7.5 mmol) **5** werden mit 2 ml (ca. 20 mmol) Ni(CO)<sub>4</sub> in 30 ml Hexan unter Stickstoff 6 h zum Sieden erhitzt. Ein schwarzer Metallspiegel scheidet sich an den Kolbenwänden ab. Anschließend wird filtriert, das Lösungsmittel und Ni(CO)<sub>4</sub> i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand bei 85°C/10<sup>-4</sup> Torr in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Man erhält das Ausgangsmaterial quantitativ zurück (IR und NMR).

4. *[5]Nickelocenophan-8-on (7)*: 1.54 g (4 mmol) **6** werden unter Stickstoff in 100 ml Hexan mit 2.3 g (9 mmol) Triphenylphosphin versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. ist die purpurrote Farbe des Ausgangsmaterials verschwunden. Man filtriert die nunmehr tiefgrüne Lösung vom gelblichen Niederschlag ab und wäscht den Rückstand mit 200 ml Hexan. Der Rückstand der vereinigten, eingeeengten Hexanlösungen ergibt, aus Toluol bei -70°C umkristallisiert, 870 mg (57%) **7** als tiefgrüne Nadeln vom Schmp. 136–138°C (unter Stickstoff eingeschmolzen).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NiO (271.0) Ber. C 66.48 H 5.95 Gef. C 66.46 H 6.03 Mol.-Masse 270 (M<sup>+</sup>)

5. *Rückreaktion von 7 zu 6 unter der Einwirkung von Ni(CO)<sub>4</sub>*: 270 mg (1 mmol) **7** werden unter Stickstoff in 50 ml absol. Benzol gelöst, mit 0.65 ml (5 mmol) Ni(CO)<sub>4</sub> versetzt und 12 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man die rotviolette Reaktionslösung ein und nimmt den verbliebenen dunkelroten, teils kristallinen Rückstand mit 100 ml Hexan auf. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -70°C 290 mg (76%) **6** (IR und MS) aus.

[51/76]