

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XVIII¹⁾**Über (Fulven)nickel(0)-Komplexe. Strukturvergleich von (1,5-Cyclooctadien)(6,6-diphenylfulven)nickel und Tricarbonyl-(6,6-diphenylfulven)eisen**

Frank Edelmann, Bernhard Lubke und Ulrich Behrens *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

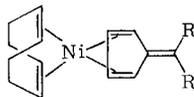
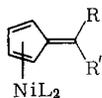
Eingegangen am 22. Juli 1981

Bis(1,5-cyclooctadien)nickel reagiert mit 6,6-Diarylfulvenen zu Verbindungen des Typs (1,5-Cyclooctadien)(6,6-diarylfulven)nickel(0) (**2**). Der Komplex (1,5-Cyclooctadien)(6,6-diphenylfulven)nickel(0) $\cdot \frac{1}{2}$ Cyclohexan (**2a**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und wird mit der Struktur des Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)eisens (**4**) verglichen. Das koordinierte Cyclooctadien in **2a** läßt sich leicht gegen andere Liganden, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, austauschen.

Transition Metal Fulvene Complexes, XVIII¹⁾**On (Fulvene)nickel(0) Complexes. Structure Comparison of (1,5-Cyclooctadiene)(6,6-diphenylfulvene)nickel and Tricarbonyl(6,6-diphenylfulvene)iron**

Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel reacts with 6,6-diarylfulvenes to give compounds of the type (1,5-cyclooctadiene)(6,6-diarylfulvene)nickel(0) (**2**). The complex (1,5-cyclooctadiene)(6,6-diphenylfulvene)nickel(0) $\cdot \frac{1}{2}$ cyclohexane (**2a**) has been characterized by an X-ray analysis and is compared with the structure of tricarbonyl(6,6-diphenylfulvene)iron (**4**). The coordinated cyclooctadiene in **2a** is easily exchanged by other ligands such as 2,2'-bipyridine.

In der Reihe der Übergangsmetall-Fulven-Komplexe sind Nickel-Verbindungen bisher sehr spärlich vertreten. Aus der Literatur ist nur eine Arbeit bekannt, die sich mit (Fulven)nickel-Komplexen befaßt. Beschrieben wird hierin die Darstellung der Verbindungen **1a–d** ²⁾.



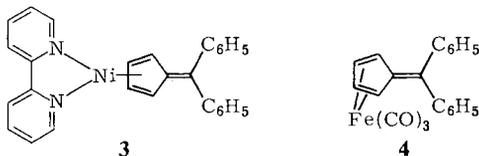
	R	R'	L		R
1a	CH ₃	C ₆ H ₅	Tris(2-biphenyl)-phosphit	2a	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Tris(2-biphenyl)-phosphit	b	C ₆ H ₄ Cl-(4)
c	CH ₃	C ₆ H ₅	Triphenylphosphan	c	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)
d	CH ₃	C ₆ H ₅	L ₂ = 1,5-Cyclooctadien	d	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(4)

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Fulven-Komplexen haben wir nun eine Reihe von Verbindungen des Typs (1,5-Cyclo-

octadien)(6,6-diarylfulven)nickel(0) (**2**) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die Komplexe **2** sind leicht zugänglich durch Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ mit 6,6-Diarylfulvenen in Toluol bei Raumtemperatur.

6,6-Dimethylfulven reagiert mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$ offenbar analog, doch ist das dunkelrote Reaktionsgemisch so thermolabil, daß sich kein definiertes Produkt isolieren ließ.

In den Komplexen **2** läßt sich das verbliebene 1,5-Cyclooctadien leicht gegen weitere Liganden austauschen. Aus **2a** und 2,2'-Bipyridin wurde beispielsweise (2,2'-Bipyridin)-(6,6-diphenylfulven)nickel(0) (**3**) in Form von pyrophoren, schwarzvioletten Nadeln synthetisiert.



Analoge Verbindungen wurden aus **2a** mit Triphenylphosphan, Diacetyldianil und TMEDA erhalten³⁾.

Da in den Komplexen **2** und **3** die Fulvenliganden über die Dien-Einheit des Fünf-rings koordiniert sind, erschien ein struktureller Vergleich mit dem schon länger bekannten Eisenkomplex Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)eisen (**4**) angebracht. Daher wurden von den Verbindungen **2a** und **4** Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Spektroskopische Ergebnisse

IR-Daten von **2** und **3** sind im experimentellen Teil angegeben. Aussagekräftige Massenspektren konnten in keinem Fall erhalten werden, da jeweils nur das Molekül-Ion des Fulvenliganden als höchster Peak beobachtet wurde.

Die ¹H-NMR-Daten von **2a** – **d** und **3** sind in Tab. 1 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Signallagen der freien Fulvene sowie des Eisenkomplexes **4** mitangegeben. Die Signale der Protonen 1 und 4 des Fulvenrings werden durch die Koordination des $(\text{COD})\text{Ni}$ -Fragments um ca. 1.7 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Protonen in 2- und 3-Position erfahren eine geringere Koordinationsverschiebung (z. B. 0.28 ppm in **2a**), wie es allgemein bei Koordination eines Butadiensystems beobachtet wird. Im isoelektronischen **4** treten wesentlich größere Koordinationsverschiebungen auf (2.63 bzw. 1.59 ppm). Aus diesem Befund wird deutlich, daß das $(\text{COD})\text{Ni}$ -Fragment eine schwächere Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem des Fulvens eingeht als die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Entsprechend sind die Nickelverbindungen recht zersetzliche Körper, während **4** stabil ist.

Röntgenstrukturanalyse*)

Einkristalle von **2a** und **4** konnten durch Abkühlen einer Hexan/Cyclohexan-Lösung (gilt für **2a**) bzw. Toluol-Lösung (gilt für **4**) erhalten werden.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50110, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von 2 und 4 (δ-Werte)

	CH (Fulven)	CH (Cyclo-octadien)	CH ₂ (Cyclo-octadien)	CH (Aromat)	Weitere Signale*)	Lösungsmittel
4	3.66 (t, 1/4-H, AA') 4.50 (t, 2/3-H, XX')	—	—	6.84 (m, 10H)	—	C ₆ D ₆
3	5.18 (t, 1/4-H, AA') 5.89 (t, 2/3-H, XX')	—	—	7.08 (m, 10H)	6.58, 8.14 (m's, 8H bipy)	C ₆ D ₆
2a	4.60 (t, 1/4-H, AA') 5.81 (t, 2/3-H, XX')	3.63 (m, 2H) 4.33 (m, 2H)	1.60–2.23 (m's, 8H)	7.05, 7.51 (m's, 10H)	1.37 (s) (Cyclohexan)	[D ₈]Toluol (250 K) C ₆ D ₆
Freier Fulvenligand von 2a	6.09 (m, 2/3-H, AA') 6.29 (m, 1/4-H, BB')	—	—	6.79 (m, 10H)	—	C ₆ D ₆
2b	4.65 (t, 1/4-H, AA') 5.67 (t, 2/3-H, XX')	3.71 (m, 2H) 4.20 (m, 2H)	1.65–2.33 (m's, 8H)	7.14 (AA/BB')	1.38 (s) (Cyclohexan)	C ₆ D ₆
Freier Fulvenligand von 2b	6.20 (m, 2/3-H, AA') 6.60 (m, 1/4-H, BB')	—	—	7.28 (AA/BB')	—	CDCl ₃
2c	4.79 (t, 1/4-H, AA') 5.92 (t, 2/3-H, XX')	3.76 (m, 2H) 4.49 (m, 2H)	1.72–2.35 (m's, 8H)	6.77 (d, AA') 7.55 (d, XX')	1.39 (s) (Cyclohexan)	C ₆ D ₆
Freier Fulvenligand von 2c	6.29 (m, 2/3-H, AA') 6.58 (m, 1/4-H, BB')	—	—	6.89 (d, AA') 7.27 (d, XX')	3.85 (s, OCH ₃)	CDCl ₃
2d	4.88 (t, 1/4-H, AA') 6.11 (t, 2/3-H, XX')	3.80 (m, 2H) 4.64 (m, 2H)	1.76–2.26 (m's, 8H)	6.61 (d, AA') 7.70 (d, XX')	2.52 (s, N(CH ₃) ₂)	C ₆ D ₆
Freier Fulvenligand von 2d	6.38 (m, 2/3-H, AA') 6.59 (m, 1/4-H, BB')	—	—	6.70 (d, AA') 7.29 (d, XX')	3.03 (s, N(CH ₃) ₂)	CDCl ₃

*) Einige Komplexe 2 kristallisieren mit Kristallcyclohexan.

Tab. 2. Strukturparameter von 2a*)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Molekül I:									
N1	0.56282(5)	0.32233(7)	0.32656(4)	0.044(1)	0.043(1)	0.040(1)	0.000(1)	0.015(1)	0.008(1)
C(1)	0.301(4)	0.494(5)	0.2898(3)	0.063(5)	0.036(4)	0.040(4)	-0.002(4)	0.015(4)	0.003(4)
C(2)	0.5496(4)	0.425(4)	0.2444(3)	0.055(5)	0.050(5)	0.052(5)	0.004(4)	0.021(4)	0.007(4)
C(3)	0.4987(4)	0.3348(6)	0.2301(3)	0.064(5)	0.048(5)	0.041(4)	0.005(4)	0.014(4)	0.014(4)
C(4)	0.4487(3)	0.3470(5)	0.2676(3)	0.042(4)	0.041(4)	0.040(4)	-0.007(3)	0.007(3)	0.003(3)
C(5)	0.461(3)	0.454(2)	0.302(3)	0.035(4)	0.038(4)	0.042(4)	0.009(4)	0.001(4)	0.008(3)
C(6)	0.4202(2)	0.5010(3)	0.3398(3)	0.037(4)	0.030(4)	0.048(4)	-0.001(4)	0.006(4)	0.002(3)
C(7)	0.4401(4)	0.6069(5)	0.3720(3)	0.053(5)	0.037(4)	0.041(4)	0.000(4)	0.025(4)	-0.005(4)
C(8)	0.3855(4)	0.6870(6)	0.3280(3)	0.052(5)	0.045(5)	0.060(5)	0.002(4)	0.023(4)	0.007(4)
C(9)	0.4027(5)	0.7885(6)	0.4027(4)	0.085(7)	0.038(5)	0.074(6)	-0.003(4)	0.046(5)	0.004(4)
C(10)	0.4734(5)	0.8143(6)	0.4361(4)	0.090(7)	0.037(5)	0.062(5)	-0.010(4)	0.032(5)	-0.010(5)
C(11)	0.5299(4)	0.7363(7)	0.4417(3)	0.081(6)	0.058(5)	0.041(5)	-0.002(4)	0.017(4)	-0.012(5)
C(12)	0.5132(4)	0.6355(6)	0.4105(3)	0.050(5)	0.048(5)	0.040(4)	0.001(4)	0.007(4)	0.005(4)
C(13)	0.3520(4)	0.4449(5)	0.3464(3)	0.040(5)	0.037(4)	0.049(5)	-0.001(4)	0.009(4)	0.016(4)
C(14)	0.3638(4)	0.4210(6)	0.4079(4)	0.037(5)	0.042(4)	0.064(6)	0.005(4)	0.018(4)	0.011(4)
C(15)	0.2807(5)	0.3661(7)	0.4161(4)	0.027(6)	0.059(6)	0.102(7)	0.025(5)	0.052(6)	0.009(5)
C(16)	0.2250(5)	0.3377(7)	0.3627(6)	0.048(6)	0.047(5)	0.167(10)	-0.010(7)	0.042(7)	0.001(4)
C(17)	0.2302(4)	0.3619(8)	0.3014(5)	0.045(6)	0.089(7)	0.106(8)	-0.022(6)	0.020(5)	-0.005(5)
C(18)	0.2931(4)	0.4151(7)	0.2944(4)	0.049(5)	0.066(6)	0.073(6)	-0.003(5)	0.022(5)	0.012(5)
C(19)	0.5357(4)	0.2378(6)	0.4003(3)	0.048(5)	0.048(5)	0.050(5)	0.009(4)	0.014(4)	0.007(4)
C(20)	0.5798(4)	0.3267(6)	0.4250(3)	0.068(5)	0.059(5)	0.037(4)	0.007(4)	0.011(4)	0.002(5)
C(21)	0.6605(5)	0.3189(10)	0.4577(4)	0.059(6)	0.193(11)	0.051(5)	-0.008(7)	0.000(5)	-0.009(7)
C(22)	0.7112(4)	0.3015(7)	0.4158(4)	0.060(5)	0.082(7)	0.097(7)	-0.028(6)	0.004(5)	-0.005(5)
C(23)	0.6749(4)	0.2780(7)	0.3452(4)	0.064(5)	0.063(6)	0.071(6)	-0.001(5)	0.026(5)	0.027(5)
C(24)	0.6236(4)	0.1854(7)	0.2616(3)	0.034(5)	0.066(6)	0.053(5)	-0.011(5)	0.011(4)	0.020(5)
C(25)	0.6175(4)	0.0945(6)	0.3636(4)	0.072(6)	0.042(5)	0.086(6)	-0.002(5)	0.018(5)	0.008(4)
C(26)	0.5602(6)	0.1209(7)	0.3989(5)	0.173(10)	0.046(6)	0.112(8)	0.022(5)	0.076(7)	0.021(6)
Molekül II:									
N1	-0.02906(5)	0.09695(7)	0.31351(4)	0.044(1)	0.048(1)	0.044(1)	-0.001(1)	0.008(1)	0.009(1)
C(1)	0.0711(4)	0.0816(5)	0.2794(3)	0.040(4)	0.048(5)	0.046(4)	-0.005(4)	0.012(4)	-0.002(4)
C(2)	0.0059(4)	0.0892(6)	0.2302(3)	0.064(5)	0.053(5)	0.039(4)	-0.005(4)	0.015(4)	0.006(4)
C(3)	-0.0393(4)	-0.0051(6)	0.2333(3)	0.039(4)	0.066(5)	0.044(4)	-0.010(4)	-0.004(4)	0.013(4)
C(4)	-0.0012(4)	-0.0712(6)	0.1827(3)	0.048(5)	0.048(5)	0.050(5)	-0.006(4)	0.014(4)	-0.002(4)
C(5)	0.0733(4)	-0.0272(5)	0.3112(3)	0.045(5)	0.042(4)	0.042(4)	0.004(4)	0.021(4)	0.003(4)
C(6)	0.1329(3)	-0.0734(5)	0.3553(3)	0.037(4)	0.046(4)	0.046(4)	-0.004(4)	0.008(4)	-0.001(4)
C(7)	0.2066(4)	-0.0182(5)	0.3736(3)	0.046(5)	0.034(4)	0.047(5)	-0.001(4)	0.005(4)	0.012(4)
C(8)	0.2447(4)	-0.0051(6)	0.4391(3)	0.048(5)	0.047(5)	0.056(5)	-0.009(4)	0.015(4)	0.000(4)
C(9)	0.3130(4)	0.0480(6)	0.4572(4)	0.037(4)	0.053(5)	0.072(6)	0.005(5)	0.035(6)	0.001(4)
C(10)	0.3655(4)	0.0873(6)	0.4134(3)	0.053(5)	0.041(5)	0.103(7)	-0.011(5)	0.016(4)	-0.004(4)
C(11)	0.3102(5)	0.0725(7)	0.3470(5)	0.058(5)	0.058(5)	0.097(7)	0.010(5)	0.037(5)	0.012(5)
C(12)	0.2413(4)	0.0203(7)	0.3282(4)	0.050(5)	0.074(6)	0.054(5)	0.002(4)	0.010(4)	0.005(4)
C(13)	0.1283(4)	-0.1841(6)	0.3853(3)	0.037(4)	0.046(5)	0.052(5)	0.000(4)	0.007(4)	0.002(4)
C(14)	0.0777(4)	-0.2149(3)	0.4129(3)	0.071(6)	0.069(5)	0.045(5)	-0.003(4)	0.009(4)	0.000(4)
C(15)	0.0713(3)	-0.2318(8)	0.4386(4)	0.091(7)	0.073(7)	0.056(5)	-0.007(5)	0.020(5)	-0.023(6)
C(16)	0.1255(6)	-0.3979(7)	0.4361(4)	0.109(8)	0.046(6)	0.063(6)	0.005(5)	-0.023(6)	-0.013(6)
C(17)	0.1809(3)	-0.3679(7)	0.4083(5)	0.0716(7)	0.043(6)	0.104(7)	-0.001(5)	-0.020(6)	-0.005(5)
C(18)	0.1842(4)	-0.2622(7)	0.3885(4)	0.044(5)	0.051(6)	0.077(6)	-0.001(5)	-0.004(4)	0.000(4)
C(19)	-0.0228(4)	0.085(6)	0.4237(3)	0.080(6)	0.054(5)	0.045(5)	-0.004(4)	0.014(4)	0.011(5)
C(20)	0.0204(4)	0.1717(7)	0.4019(3)	0.083(6)	0.067(6)	0.042(5)	-0.011(4)	0.013(4)	0.008(5)
C(21)	-0.0001(5)	0.2925(7)	0.3942(4)	0.091(7)	0.083(7)	0.075(6)	-0.032(5)	0.032(5)	-0.018(5)
C(22)	-0.0784(5)	0.3155(6)	0.3527(4)	0.102(7)	0.036(5)	0.118(7)	-0.002(5)	0.063(6)	0.010(5)
C(23)	-0.1048(4)	0.2331(7)	0.2977(4)	0.065(5)	0.051(5)	0.063(5)	0.015(4)	0.022(4)	0.024(5)
C(24)	-0.1418(4)	0.1370(7)	0.2977(4)	0.031(5)	0.037(6)	0.072(6)	0.004(4)	0.020(4)	0.022(4)
C(25)	-0.1624(4)	0.0889(7)	0.3577(4)	0.060(5)	0.061(6)	0.105(7)	-0.002(5)	0.037(5)	-0.003(4)
C(26)	-0.1012(4)	0.0988(7)	0.4212(4)	0.076(6)	0.076(6)	0.073(6)	-0.004(5)	0.036(5)	0.004(5)
Kristallcyclohexan:									
C(1)	0.2020(16)	0.2903(13)	0.0659(10)	0.283(23)	0.107(12)	0.199(18)	0.059(12)	0.130(18)	0.033(15)
C(2)	0.2710(13)	0.2630(25)	0.1123(11)	0.151(17)	0.263(27)	0.231(22)	-0.004(20)	0.018(15)	-0.101(18)
C(3)	0.2796(11)	0.1493(24)	0.1309(15)	0.118(14)	0.272(30)	0.380(33)	0.075(26)	0.045(16)	0.104(19)
C(4)	0.2157(17)	0.1061(17)	0.1480(11)	0.318(31)	0.217(20)	0.200(19)	0.146(16)	0.105(21)	0.129(23)
C(5)	0.1491(12)	0.1215(18)	0.1039(10)	0.227(22)	0.207(20)	0.259(22)	0.139(17)	0.020(16)	0.112(15)
C(6)	0.1431(8)	0.2467(18)	0.0835(11)	0.103(12)	0.240(22)	0.324(25)	0.142(18)	0.006(13)	-0.016(12)

* Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + U_{22}b^*k^2 + U_{33}c^*l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$.

Tab. 3. Strukturparameter von 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe	0.19136(7)	0.57331(3)	0.76878(7)	0.0494(3)	0.0482(4)	0.0518(4)	0.0139(3)	-0.0001(3)	-0.0001(3)
O(1)	0.1403(5)	0.5370(2)	0.8052(3)	0.052(3)	0.038(3)	0.061(3)	-0.006(2)	-0.024(2)	-0.012(2)
O(2)	0.555(5)	0.588(2)	0.8679(7)	0.226(3)	0.082(3)	0.119(3)	0.000(2)	-0.026(3)	0.014(3)
O(3)	0.1123(6)	0.4667(2)	0.8856(5)	0.133(4)	0.078(3)	0.107(4)	0.043(3)	0.022(3)	-0.017(3)
C(1)	0.1776(5)	0.6604(2)	0.7391(5)	0.054(3)	0.041(3)	0.048(3)	0.007(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C(2)	0.2024(6)	0.6493(2)	0.8738(5)	0.071(3)	0.058(3)	0.046(3)	0.008(3)	-0.005(3)	-0.002(3)
C(3)	0.0536(7)	0.5370(2)	0.6129(4)	0.085(4)	0.045(3)	0.055(3)	0.017(3)	0.018(3)	0.004(3)
C(4)	-0.0479(5)	0.6117(2)	0.7491(5)	0.049(3)	0.058(3)	0.050(3)	0.009(3)	0.013(3)	-0.002(2)
C(5)	-0.0009(5)	0.6498(2)	0.6420(5)	0.048(3)	0.039(3)	0.046(3)	0.002(2)	0.011(2)	0.003(2)
C(6)	-0.0887(5)	0.6673(2)	0.5046(4)	0.044(2)	0.038(3)	0.041(3)	0.006(2)	0.009(2)	0.006(2)
C(7)	-0.0161(5)	0.7072(2)	0.4166(4)	0.041(2)	0.044(3)	0.037(2)	0.004(2)	0.009(2)	0.008(2)
C(8)	0.0705(6)	0.7543(2)	0.4355(4)	0.062(3)	0.050(3)	0.039(3)	0.004(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C(9)	0.1310(6)	0.7923(2)	0.3943(5)	0.059(3)	0.048(3)	0.055(3)	0.008(2)	0.013(2)	-0.002(2)
C(10)	0.1088(6)	0.7837(2)	0.2423(5)	0.052(3)	0.072(4)	0.056(3)	0.016(3)	0.010(3)	-0.006(3)
C(11)	0.0258(6)	0.7370(2)	0.1737(5)	0.054(3)	0.079(4)	0.039(3)	0.005(3)	0.011(2)	-0.001(3)
C(12)	-0.0357(5)	0.6994(2)	0.2629(5)	0.048(3)	0.053(3)	0.041(3)	-0.007(2)	0.001(2)	-0.001(2)
C(13)	-0.2604(5)	0.6472(2)	0.4355(4)	0.045(3)	0.049(3)	0.037(2)	0.001(2)	0.010(2)	0.002(2)
C(14)	-0.3856(5)	0.6847(2)	0.3672(5)	0.050(3)	0.059(3)	0.040(3)	0.007(2)	0.012(2)	0.011(2)
C(15)	-0.5482(6)	0.6681(3)	0.3059(6)	0.044(3)	0.106(5)	0.060(3)	0.021(3)	0.008(3)	0.019(3)
C(16)	-0.5906(6)	0.6134(3)	0.3074(7)	0.049(3)	0.118(5)	0.078(4)	0.023(3)	-0.002(3)	-0.019(3)
C(17)	-0.4696(7)	0.5753(3)	0.3722(7)	0.076(4)	0.076(4)	0.099(5)	0.008(4)	0.009(3)	-0.025(4)
C(18)	-0.3068(6)	0.5916(2)	0.4338(6)	0.050(3)	0.055(3)	0.078(4)	0.005(3)	0.003(3)	-0.002(3)
C(19)	-0.1617(6)	0.5370(2)	0.4843(6)	0.048(3)	0.047(3)	0.047(3)	0.010(3)	0.007(3)	-0.001(2)
C(20)	0.4130(7)	0.5639(3)	0.8904(7)	0.067(4)	0.068(4)	0.102(5)	0.011(3)	-0.006(3)	0.006(3)
C(21)	0.1469(7)	0.5087(3)	0.8423(6)	0.073(4)	0.069(4)	0.064(4)	0.018(3)	0.002(3)	-0.001(3)

Kristalldaten von **2a**: $C_{26}H_{26}Ni \cdot \frac{1}{2} C_6H_{12}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1863.1$ (13), $b = 1204.7$ (5), $c = 2141.4$ (12) pm, $\beta = 105.38$ (5)°, $V = 4634 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.26$ g · cm⁻³. Ein Kristall der Größe $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm³ wurde auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen (monochromatisierte Mo-Strahlung). Bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 20^\circ$ wurden 3052 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 3\sigma(F)$] erhalten. Die Struktur konnte durch Direktmethoden gelöst und anisotrop mit berechneten, isotropen Wasserstofflagen bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.045$ verfeinert werden (Programm SHELX⁴).

Kristalldaten von **4**: $C_{21}H_{14}FeO_3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 823.1$ (4), $b = 2409.9$ (15), $c = 923.6$ (9) pm, $\beta = 104.75$ (6)°, $V = 1772 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.39$ g · cm⁻³. Vermessen wurde ein Kristall der Größe $0.6 \times 0.3 \times 0.1$ mm³ wie bei **2a** beschrieben (maximaler Beugungswinkel 25°; 2241 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 2\sigma(F)$]). Abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.044$.

Tab. 2 und 3 enthalten die Strukturparameter, Abb. 1 und 2 die ORTEP-Zeichnungen der Komplexe. Tab. 4 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände.

Tab. 4. Interatomare Abstände von **2a** und **4** (in pm) (über die Spiegelebene der Fulvenmoleküle gemittelt; zum Vergleich sind die Werte des 6,6-Dimethylfulvens ebenfalls aufgeführt⁶)

Atome	Abstand 2a	Abstand 4	Abstand 6,6-Dimethyl- fulven
M – C(1/4)	220 (1)	214.2 (4)	–
M – C(2/3)	207 (1)	206.0 (4)	–
M – C(5)	242 (1)*	251.7 (4)*	–
C(1/4) – C(2/3)	139 (1)	141.4 (6)	134.6 (10)
C(2) – C(3)	143 (1)	139.9 (7)	143.5 (16)
C(1/4) – C(5)	146 (1)	147.7 (6)	143.9 (8)
C(5) – C(6)	137 (1)	135.7 (5)	134.3 (1)
C(6) – C ₆ H ₅	148 (1)	147.8 (5)	–
Ni – COD	136 (1)	–	–

*) Keine chemische Bindung!

Sowohl in der Eisen- als auch in der Nickelverbindung sind lediglich die Fulvenkohlenstoffatome C(1) bis C(4) an das Metall koordiniert. Wie in den (Cyclopentadienon)-Fe(CO)₃-Komplexen⁵ kommt es in **4** zu einer starken Abwinkelung der exocyclischen Bindung C(5) – C(6) gegenüber dem Butadiensystem von 18.5°. In der Nickelverbindung **2a** findet man einen deutlich kleineren Winkel (6.0 bzw. 10.2° in den beiden kristallographisch verschiedenen Molekülen). Die Bindung des Metallatoms zum Fulvenliganden ist in **2a** deutlich schwächer als in **4**. So findet man in **2a** sogar etwas längere Fulven – Metall-Abstände als in **4**, obwohl der kovalente Bindungsradius des Nickels kleiner ist als der des Eisens. Im Butadienteil wird bei der Nickelverbindung wie im freien Fulven in den C – C-Bindungen die Abfolge kurz – lang – kurz gefunden, während die Eisenverbindung eine Folge lang – kurz – lang besitzt, was wiederum für eine deutlich stärkere Wechselwirkung des Fulvenliganden mit dem Eisen spricht.

Im kürzlich veröffentlichten Bis(fulvalen)dinickel¹⁰ werden ähnliche Ni – C- und C – C-Abstände gefunden wie in **2a**. Abweichungen werden nur für die exocyclische C – C-Bindung und den Ni – C(5)-Abstand beobachtet.

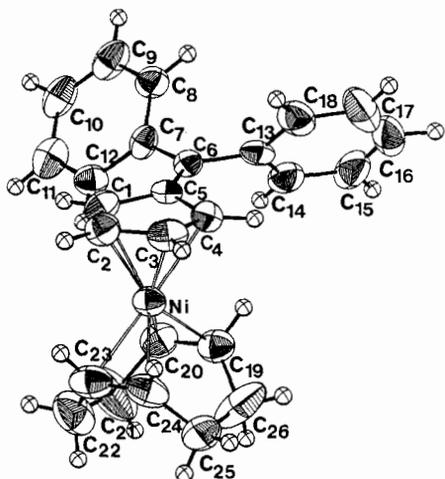


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 2a

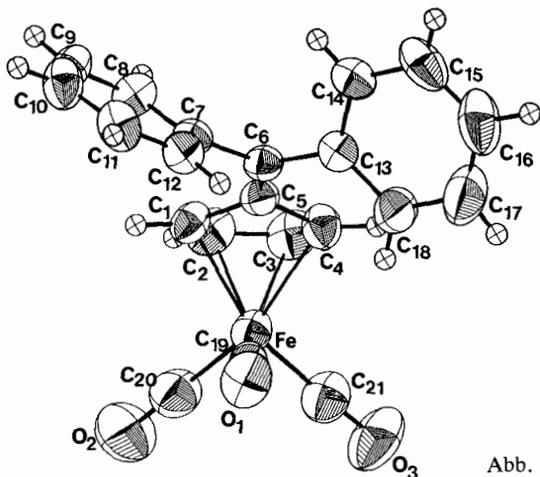


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von 4

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Luftausschluß mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Firma Perkin-Elmer. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90.

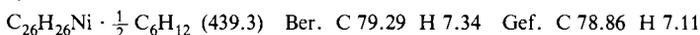
6,6-Diphenylfulven⁷⁾, 6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven⁸⁾ und 6,6-Bis(4-methoxyphenyl)fulven⁸⁾ wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. 6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]fulven wurde durch Kondensation von Michlers Keton mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in THF dargestellt. 4 wurde nach Lit.⁹⁾ erhalten.

1) Darstellung der Komplexe **2a–d**

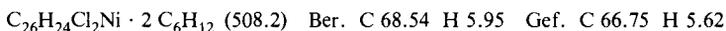
1.4 g (5.0 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) werden unter leichtem Erwärmen in 30 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 5.0 mmol 6,6-Diarylfulven in 15 ml Toluol versetzt. Dabei tritt eine intensive rote Farbe auf. Der Ansatz wird 1 h bei 40 °C gerührt und anschließend i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in möglichst wenig Cyclohexan aufgenommen, mit dem 5fachen Volumen Hexan versetzt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden mit wenig kaltem Pentan gewaschen.

Die Komplexe **2a–c** enthalten Kristalicyclohexan, das i. Vak. langsam abgegeben wird, wobei die Kristalle zerfallen. In organischen Lösungsmitteln lösen sich die Verbindungen mit tieferer Farbe. Die Lösungen sind extrem luftempfindlich.

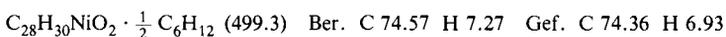
(1,5-Cyclooctadien)(6,6-diphenylfulven)nickel(0) (**2a**): Schwarze, metallisch grün glänzende Kristalle, Ausb. 65%, Zers. bei ca. 70–80 °C ohne zu schmelzen. – IR (KBr): 1588, 1484, 1439, 1360 cm^{-1} .



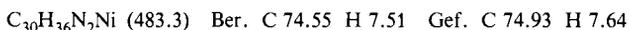
[6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven](1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**2b**): Schwarzrote Kristalle, Ausb. 36%, Schmp. 105 °C. – IR (Nujol): 1583, 1498, 1481, 1090, 1010 cm^{-1} .



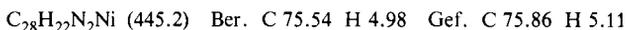
[6,6-Bis(4-methoxyphenyl)fulven](1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**2c**): Schwarze, grünschillernde Kristalle, Ausb. 84%, Schmp. 110 °C (Zers.). – IR (KBr): 1598, 1577, 1500, 1245, 1170, 1027 cm^{-1} .



{6,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]fulven}(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**2d**): Rotes Kristallpulver, Ausb. 46%.



2) (2,2'-Bipyridin)(6,6-diphenylfulven)nickel(0) (**3**): Aus 1.2 g (4.4 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in 35 ml Toluol und 1.0 g (4.4 mmol) 6,6-Diphenylfulven in 20 ml Hexan wird nach Vorschrift 1) eine Lösung von **2a** hergestellt. Anschließend werden 0.68 g (4.4 mmol) 2,2'-Bipyridin in 10 ml Toluol zugegeben und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf –20 °C wird der schwarzviolette Kristallbrei abgesaugt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schwarzviolette, verfilzte Nadeln; pyrophor. – IR (Nujol): 1586, 1488, 1438, 1419, 1312, 1259 cm^{-1} .



¹⁾ XVII. Mittel.: O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 1313 (1982), vorstehend.

²⁾ M. Englert, Dissertation, Univ. Bochum 1971.

³⁾ F. Edelmann, unveröffentlicht.

⁴⁾ G. Sheldrick, SHEL-X, Cambridge, 1975.

⁵⁾ K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **128**, 237 (1977).

⁶⁾ B. Normann und B. Post, Acta Crystallogr. **14**, 503 (1961).

⁷⁾ J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900).

⁸⁾ G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. **648**, 51 (1961); K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, Chem. Ber. **99**, 3268 (1966).

⁹⁾ E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962).

¹⁰⁾ P. R. Sharp, K. N. Raymond, J. C. Smart und R. J. McKinney, J. Am. Chem. Soc. **103**, 753 (1981).