

$(\eta^2\text{-Alken})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organylnickel-Komplexe}$

Herbert Lehmkuhl*, Christian Naydowski¹⁾, Friedhelm Danowski¹⁾,
Marita Bellenbaum, Reinhard Benn^{a)}, Anna Ruffińska^{a)}, Gerhard Schroth^{a)}
und Richard Mynott^{a)}, unter Mitarbeit von Stanislaw Pasynekiewicz²⁾

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 30. November 1983

Das bei der Umsetzung von Nickelocen (1) mit Organylmagnesiumhalogenid bzw. Organyllithium primär entstehende (Cyclopentadienyl)organylnickel **A** läßt sich durch Komplexierung an die C=C-Bindung eines Olefins stabilisieren. Unterhalb ca. -30°C lassen sich mit Organyllithium die $(\eta^2\text{-Alken})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organylnickel-Komplexe}$ **2a–j** (Alken: Ethylen), **7–14** (Alken: Propen) sowie die Methylnickel-Derivate gleichen Typs **15–17** und **22–25** mit verschiedenen Alkenen erhalten. Bei Butadien komplexiert nur eine C=C-Bindung zu **18**, bei unsymmetrisch substituierten Butadienen ist dies die geringer substituierte Bindung. – Rotation des Alkens um die Koordinationsbindungsachse bedingt temperaturabhängige NMR-Spektren; bei Alkenen der Typen $\text{CH}_2=\text{CHR}$ und $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ sind bei ca. -60°C zwei Rotamere beobachtbar. Die Fähigkeit der Organyl-Nickel-Bindung zur Addition an komplexiertes Ethylen sinkt in der Reihe Ph-Ni (zu **28**) $>$ $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Ni}$ (zu **29**) $>$ Me-Ni (zu **2e**). **2d** katalysiert bei 120°C die Oligomerisierung von Ethylen zu einem Gemisch von Buten, Hexen und Octen.

$(\eta^2\text{-Alkene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organylnickel Complexes}$

The (cyclopentadienyl)organylnickel species **A**, which is formed by reaction of nickelocene (1) with organolithium or organomagnesium halides, can be stabilized by complexation to the C=C bond of an olefin. Below ca. -30°C , the organylithium compounds react with **1** and olefins to give the $(\eta^2\text{-alkene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organylnickel complexes}$ **2a–j** (alkene: ethylene), **7–14** (alkene: propene) as well as the related methylnickel derivatives **15–17** and **22–25** with alkenes of different types. – Only one C=C bond of butadiene complexes to give **18**, while in the case of substituted 1,3-alkadienes the least substituted double bond is complexed. Temperature dependent NMR spectra are observed; in the case of the $\text{CH}_2=\text{CHR}$ and $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ complexes as the result of rotation of the alkene around the coordination axis two rotamers can be observed at ca. -60°C . The ability of the organylnickel bond to add to complexed ethylene decreases in the order Ph-Ni (to **28**) $>$ $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Ni}$ (to **29**) $>$ Me-Ni (to **2e**). **2d** catalyzes the oligomerisation of ethylene at 120°C to give a mixture of butene, hexene, and octene.

Die Bildung von Alkylmetall, dessen Komplexierung mit Alken und die Addition der Alkyl-Metall-Bindung an die komplexierte C=C-Bindung des Alkens werden als Elementarschritte bei organometallkatalysierten Oligo- bzw. Polymerisationen von Alkenen angenommen³⁾. Ob die Katalyse zu Alken-dimeren, -oligomeren oder -polymeren führt, hängt dann davon ab, ob nach formaler Insertion des Alkens in die Alkyl-

^{a)} NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Metall-Bindung die Metall- β -H-Eliminierung unter Ausbildung einer neuen C=C-Bindung oder die Alkenkomplexierung an das Insertionsprodukt rascher ablaufen⁴⁾.

Bei Nickelverbindungen ist uns mit zahlreichen und verschiedenartigen Organylresten und Olefinen die Isolierung und Identifizierung derartiger postulierter Zwischenstufen und deren Umwandlung ineinander gelungen⁵⁾.

$(\eta^2$ -Alken) $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)organylnickel-Komplexe

Ethylen-Verbindungen

Bei der Reaktion von Nickelocen (**1**) mit Allylmagnesiumchlorid entsteht nach *Muetterties* et al.⁶⁾ $(\eta^3$ -Allyl) $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel. Zu Komplexen des gleichen Typs gelangt man durch Umsetzung von **1** mit Isopropylmagnesiumhalogenid und 1,3-Alkadienen⁷⁾. Führt man die zuletzt genannte Reaktion mit 1,4-Alkadienen durch, so werden thermisch verhältnismäßig stabile $(\eta^1, \eta^2$ -4-Alkenyl) $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel-Komplexe erhalten, die auch aus **1** und 4-Alkenylmagnesiumhalogeniden gebildet werden⁸⁾.

Wir nehmen in allen Fällen als primären Reaktionsschritt einen Austausch von Cp- und Organylrest zwischen Ni und Mg an, wobei nach *Dessy* et al.⁹⁾ das stärker stabilisierte Carbanion, d. i. in diesen Fällen der Cp-Rest, bevorzugt an das elektroposivere Metall (Mg) gebunden wird. Dadurch entstehen entweder direkt $(\eta^3$ -Allyl)- bzw. $(\eta^1, \eta^2$ -4-Alkenyl) $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen, die als koordinativ und elektronisch gesättigte Systeme ausreichend stabil sind, oder Cp-isopropylnickel, dem diese beiden Eigenschaften fehlen, und von dem wir annehmen, daß es unter Metall- β -H-Eliminierung Cp-hydridonickel bildet, dessen Ni-H-Addition an eine C=C-Bindung der Alkadiene dann wiederum zu den Allyl- bzw. den Alkenylnickel-Komplexen führt^{7,8)}.

Setzt man daher **1** mit solchen Alkylmagnesiumhalogeniden, die keine β -H-Atome enthalten, und in Gegenwart von Ethylen um, so können die Alkyl $(\eta^5$ -cyclopentadienyl) $(\eta^2$ -ethylen)nickel-Verbindungen **2a** und **b** isoliert werden, s. Schema 1.

Man verfährt dabei zweckmäßig so, daß man entweder bei 20°C eine Lösung des Alkylmagnesiumhalogenids zu einer Lösung von **1** im Autoklaven unter ca. 30 bar Ethylen druck injiziert, vor Ablassen des Drucks auf -30°C kühlt und bei dieser Temperatur aufarbeitet (*Methode A*) oder Umsetzung und Aufarbeitung bei -20 bis -30°C und Normaldruck mit Ethylen-gesättigten Lösungen durchführt (*Methode B*).

Aus **1**, Ethylen und Organomagnesium-Verbindungen, deren Alkylreste β -H-Atome enthalten, wird bei Anwendung der Methode A, unabhängig vom Alkylrest im Ausgangsprodukt, der Ethylnickel-Komplex **2d** erhalten. Bei Verfahrensweise entsprechend Methode B entstehen Mischungen von **2d** mit den entsprechenden Alkyl $(\eta^5$ -cyclopentadienyl) $(\eta^2$ -ethylen)nickel-Verbindungen, z. B. aus **1**, Ethylen und Isobutylmagnesiumchlorid bei -20°C **2d** und **i** im Molverhältnis 1:1 (¹³C-NMR).

Wir interpretieren diese Befunde so: Aus **1** und der Alkylmagnesium-Verbindung bildet sich primär das koordinativ ungesättigte Cp-alkyl-nickel **A**, s. Schema 2. Bei 20°C verläuft, selbst bei hohem Ethylenüberschuß, dessen β -H-Eliminierung zu **B** rascher als die Komplexierung und koordinative Absättigung mit Ethylen zu z. B. **2i**, d. h. $k_1 \ll k_2$. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 haben offenbar sehr verschiedene Tempera-

Einer weiteren Absenkung der Reaktionstemperatur unter -30°C sind durch abnehmende Reaktivität der Organomagnesiumhalogenide sehr bald Grenzen gesetzt. Hier lassen sich jedoch an ihrer Stelle mit Erfolg Organolithium-Verbindungen einsetzen¹⁰⁾, die in THF oftmals bereits bei -78°C rasch mit **1** reagieren (*Methode C*, Schema 1). Dementsprechend war es möglich, die Alkyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)nickel-Komplexe **2d** – **f**, **h** und **i** sowie die Cyclopropylverbindung **2g** in guten Ausbeuten darzustellen. **2f** und **g** enthielten keine nachweisbaren Mengen **2d**; **2e**, **h** und **i** waren maximal durch 8 – 10% **2d** verunreinigt ($^1\text{H-NMR}$). Da es bei der Phenylverbindung bereits ab -50°C zur Reaktion der Phenyl-Nickel-Bindung mit dem komplexierten Ethylen kommt, muß hier die Reaktionsmischung bei -78°C aufgearbeitet werden. Aus analogem Grund ist **2g** nur bis ca. 0°C stabil. Die anderen Verbindungen **2** sind kurzzeitig bei ca. 20°C haltbar. Ihre Stabilität erhöht sich durch Anwesenheit von Ethylen. **2a** – **i** sind orangefarbene, viskose, stechend riechende, flüchtige Öle. **2a**, **d** – **f** lassen sich bei ca. 30°C (Bad)/ 10^{-4} Torr destillieren; bei den reinen Verbindungen verläuft die Destillation praktisch ohne Zersetzung. Die kryoskopisch und durch Massenspektrometrie bestimmten Molmassen entsprechen den Monomeren. **2j** ist ein roter, nicht ohne Zersetzung flüchtiger Feststoff.

Bei der Umsetzung von β -H-Atome enthaltenden Alkylmagnesiumhalogeniden mit **1** und Ethylen nach Methode A bei 20°C entsteht außer **2d** noch in unterschiedlichen Mengen Ethyl(η^5 -ethylcyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)nickel (**4**), s. Schema 2. Das Verhältnis **4**:**2d** nimmt mit steigender Zahl der β -H-Atome im Alkylmagnesiumhalogenid ab von 1.5 (Isobutyl, 1 β -H) auf 0.21 (*tert*-Butyl, 9 β -H), s. Tab. 1. Bei letzterem entste-

Tab. 1. Ausbeuten und Produktverteilung bei der Umsetzung β -H-Atome enthaltender Alkylmagnesiumhalogenide $\text{HCR}^3\text{R}^4 - \text{CR}^1\text{R}^2\text{MgHal}$ mit **1** und Ethylen

R ¹	Mg-Verbindung R ²	R ³	R ⁴	Zahl β -H-Atome	Ausb. [%]	Proz. Verteilung 2d : 4
H	H	CH ₃	CH ₃	1	71 ^{a)} 24 ^{c)}	40:60 ^{b)} 42:0 ^{d)}
H	H	H	CH ₃	2	57 ^{a)}	45:55 ^{b)}
H	H	H	H	3	89 ^{a)}	71:29 ^{b)}
H	CH ₃	H	H	6	85 ^{a)}	77:23 ^{b)}
CH ₃	CH ₃	H	H	9	62 ^{a)}	58:42 ^{b,e)}

^{a)} Reaktionsbedingungen: 20°C , 40 bar Ethylen. – ^{b)} Durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. – ^{c)} Reaktionsbedingungen: -20°C , 1 bar Ethylen; Ausb. nach Destillation bei $40 - 60^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.0001 Torr; Rohausb. 46%. – ^{d)} Durch $^{13}\text{C-NMR}$ bestimmt. Enthält außerdem 58 mol-% **2i**. – ^{e)} Enthält außerdem 30 mol-% **3**.

hen allerdings außerdem auch 30 mol-% Komplex **3** mit *tert*-butylsubstituiertem Cyclopentadienylrest. Bei Anwendung der Methoden B oder C unterbleibt bei oder unterhalb -20°C die Bildung von **4**. Wir erklären deshalb das Entstehen von **4** so: Intermediär durch Metall- β -H-Eliminierung gebildetes Cp-hydridonickel (**B**) (Schema 3) und Ethylen ethylieren über mögliche Zwischenstufen **C** und **D**, die den bekannten $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ -Komplexen¹¹⁾ mit Tripeldecker-Struktur entsprechen würden, **1** primär zu **E**, das durch Abspaltung von **B** (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -ethylcyclopentadienyl)-

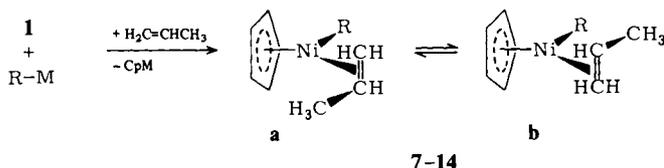
Für die Protonen des komplexierten Ethylens in **2** beobachtet man unterhalb ca. -30°C das Aufspaltungsmuster eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems, s. Tab. 4. Die Protonen A und A' zeigen NOE-Effekte mit den Cp-Protonen, die Nachbarschaft der Protonen X und X' mit der Alkylgruppe führt zu NOE-Effekten zwischen beiden Protonensorten. Diese Befunde und die Äquivalenz der Atome C-1 und C-2 des Ethylens in den ^{13}C -NMR-Spektren zwischen -60 und -110°C , s. Tab. 5, lassen auf eine trigonal-planare Anordnung der drei Liganden um das Nickel schließen, wie sie bei $(\eta^1, \eta^2\text{-4-Alkenyl})$ - $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ nickel-Komplexen durch Kristallstrukturanalyse^{8d)} bewiesen wurde.

Die ^1H -NMR-Spektren von **2a**–**j** sind infolge Rotation des Ethylens um die Koordinationsbindungsachse temperaturabhängig. Oberhalb -30°C (80 MHz) gehen die Aufspaltungsmuster in diejenigen eines A_4 -Spinsystems über. Eine Linienformanalyse ergab für die Ethylenrotation in **2a** folgende Aktivierungsparameter: $E_a = 15.2 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^{\ddagger} = 14.8 \pm 0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^{\ddagger} = 10.8 \pm 2.2 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^{\ddagger}(248 \text{ K}) = 12.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei 80 MHz ist die Koaleszenztemp. 244 K.

Propen-Verbindungen

Für die Darstellung analoger Propenkomplexe **7**–**14** (Schema 5) empfiehlt sich die Anwendung der Methoden B und C, letztere insbesondere bei solchen Alkylverbindungen, die β -H-Atome enthalten. So ist nach Methode B erhaltenes **10** durch ca. 30% **11** und geringe Mengen **2d** verunreinigt⁵⁾, während Methode C zu analysenreinem **10** führt. Nach Methode B erhaltene Propylnickel-Komplexe **11** bzw. **12** sind jeweils durch die isomere Propylverbindung verunreinigt; wendet man zu ihrer Darstellung die Verfahrensvariante C an, so unterbleibt die Isomerenbildung.

Schema 5

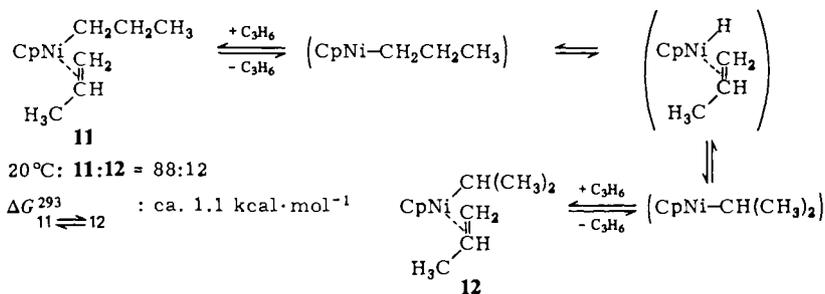


	R	Ausb. [%]	Meth.	a:b		R	Ausb. [%]	Meth.	a:b
7	CH_3	54	B	$\approx 90:10^{\text{b)}$	11	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	91	C	$85:15^{\text{c)}$
8	CD_3	65	B	n. bestimmt	12	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	37 ^{a)}	C	$\geq 99:1$
9	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	67	B	$\geq 99:1$	13	Cyclopropyl	38	C	$92:8^{\text{b)}$
10	CH_2CH_3	88	C	$97:3^{\text{c)}$	14	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	75	C ^{d)}	$\geq 99:1$

a) Ausb. vor Destillation bei 20 – $30^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, wobei teilweise Zersetzung eintritt. – b) ^1H -NMR. – c) ^{13}C -NMR. – d) -78°C .

7–**14** sind rote viskose Öle, sie sind unterhalb -10°C und bei Gegenwart von überschüssigem Propen auch bei 20°C längere Zeit haltbar. **11** und **12** isomerisieren bei 20°C und 5 bar Propendruck innerhalb 48 h zu Gleichgewichtsmischungen von **11** und **12** im Molverhältnis 88:12. Danach ist die Bindung des Nickels an den prim. Propylrest in **11** um ca. $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als die $\text{Ni}-\text{C}_{\text{sek}}$ -Bindung in **12**, s. Schema 6.

Schema 6



Infolge Rotation des Propens um die Koordinationsbindungsachse beobachtet man für 7–14 temperaturabhängige ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Bei 7, 10, 11 und 13 werden unterhalb ca. –60°C zwei Rotamere **a** und **b** im Verhältnis ca. 9:1 unterscheidbar, s. Schema 5. Die Zuordnung der Rotamere erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch unter Anwendung der Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie. Beide Rotamere zeigen für das komplexierte Propen charakteristische chemische Verschiebungen, die auch zur Identifizierung analoger Komplexe mit anderen 1-Alkenen als Inkremente herangezogen werden können. Durch die Komplexierung des Propens sind die vicinalen Kopplungskonstanten der olefinischen H-Atome auf 7.4–8.4 für die *cis*- und auf 13.2–13.6 Hz für die *trans*-ständigen Protonen erniedrigt, s. Tab. 6. In **11** ist die C=C-Valenzschwingungsbande des komplexierten Propens auf 1500 cm⁻¹ langwellig verschoben.

Methylnickel-Komplexe mit anderen Alkenen

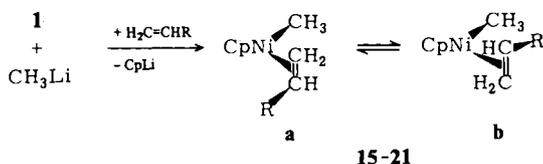
Nach Tolman¹³⁾ sinkt die Tendenz zur Komplexierung von Alkenen an Ni(0) in der Reihenfolge: H₂C=CH₂ > H₂C=CHPh > H₂C=CH-*n*-Alkyl > H₂C=CHCMe₃ > (*E*)-RCH=CHR' > (*Z*)-RCH=CHR' > H₂C=CRR'. Bei (Alkyl)(η⁵-cyclopentadienyl)nickel handelt es sich formal um Verbindungen von Ni(II). Wir haben daher überprüft, mit welchen Olefintypen Komplexe isolierbar oder nachweisbar sind und zu diesem Zweck die Methylnickel-Derivate ausgewählt, da hier keine β-H-Eliminierung möglich und damit keine Konkurrenz des dabei gebildeten Olefins zu erwarten war.

Bei Umsetzung von **1** mit Methylolithium und Olefin in THF bei –78°C und einer der Stabilität der Verbindung angemessenen Aufarbeitung zwischen –35 und –78°C lassen sich die Komplexe des (η⁵-Cyclopentadienyl)methylnickels mit Styrol (**15**), mit (Trimethylsilyl)ethylen (**16**) und mit Isobuten (**22**) in Ausbeuten von 40–65% isolieren, s. Schemata 7 und 8.

15 und **16** fallen als rote kristalline Feststoffe an, **16** schmilzt bei ca. –20°C zu einem viskosen Öl. Ihre thermische Beständigkeit entspricht der von **7**. **22** ist höchstens bei –50°C längere Zeit haltbar. Das entspricht den Erwartungen für ein schwächer komplexierendes, disubstituiertes 1-Alken. Ähnliches Verhalten zeigt der Komplex mit Methylencyclopentan **25**. Bindet man allerdings beide Substituenten am Atom C-2 des Alkens in ein gespanntes Ringsystem ein, so steigt die Stabilität der Komplexe **23** und **24** mit Methylencyclopropan und -butan an.

Da angenommen werden kann, daß der Zerfall der Komplexe im allgemeinen über eine primäre Abdissoziation des Olefins erfolgt, sollte hier die thermische Stabilität auch ein Maß für die thermodynamische Kraft der Komplexbindung sein.

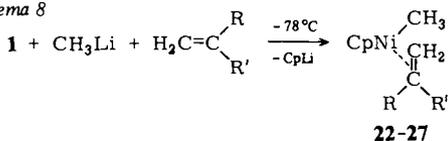
Schema 7



	R	Ausb. [%]	a : b		R	Ausb. [%]	a : b
15	C ₆ H ₅	37 ^{a)}	91:9	19	CMe=CH ₂	73 ^{b)}	83:17
16	Si(CH ₃) ₃	63 ^{a)}	83:17	20	^(E) CH=CHMe	73 ^{b)}	93:7
17	C(CH ₃) ₃	64 ^{b)}	95:5	21	^(Z) CH=CHMe	62 ^{a,c)}	78:22
18	CH=CH ₂	59 ^{b)}	95:5				

a) Reaktionstemp. -78 °C; Aufarbeitung bei -50 bis -35 °C. - b) Reaktions- und Aufarbeitungstemp. -78 °C. - c) Laut ¹H-NMR mit ca. 24% isomerer Verbindungen verunreinigt, die wahrscheinlich 3-4-η-gebundenes 1,3-Pentadien enthalten.

Schema 8



	H ₂ C=C ₂ ^R ₁	Ausb. [%]		H ₂ C=C ₂ ^R ₁	Ausb. [%]	
22	H ₂ C=CMe ₂	40 ^{b)}		26^{a)}	36 ^{b)}	
23	H ₂ C=C ₂ ^{Me}	71 ^{c)}		(50:50)	27^{a)}	41 ^{c)}
24	H ₂ C=C ₂ ^{Me}	61 ^{c)}		(79:21)		
25	H ₂ C=C ₂ ^{Me}	62 ^{b)}				

a) Es entstehen zwei Rotationsisomere **a** und **b**, Verhältnis in Klammern. - Aufarbeitungstemperatur: - b) -78 °C. - c) -50 °C.

Die mittleren ¹³C-NMR-Koordinationsverschiebungen Δδ für C-1 und C-2 im Olefinteil der Komplexe **2a**, **7a**, **15a**, **17a** und **22** nehmen in folgender Reihe ab: H₂C=CH₂ (-71.4), H₂C=CHPh (-64.5), H₂C=CHMe (-60.5), H₂C=CHCMe₃ (-59.5), H₂C=CMe₂ (-59.1) und korrelieren mit der von Tolman¹³⁾ angegebenen Tendenz zur Komplexierung.

Die ¹J_{C,H}-Kopplungskonstanten der an Ni gebundenen Methylgruppen liegen in allen Fällen bei 134 Hz. Im Styrolkomplex **15a** liegt das Signal des *p*-C-Atoms bei 128.65 ppm und ist damit kaum von der Lage im freien Styrol (128.2 ppm) verschoben.

23 ist bei 20 °C kurzzeitig haltbar, verändert sich dann allerdings langsam durch Insertion des komplexierten Olefins in die H₃C-Ni-Bindung, s. Seite 3241.

Die 1,3-Alkadiene Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien sowie die *Z,E*-Isomeren 1,3-Pentadiene komplexieren mit nur einer der beiden C=C-Bindungen an den $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{methylnickel-Rumpf}$ zu **18–21** (Schema 7), **26** und **27** (Schema 8), die wiederum 18-Elektronenkonfiguration besitzen. Beim Isopren erfolgt die Komplexierung ausschließlich an der weniger substituierten $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Bindung. Die Existenz von **26** zeigt jedoch, daß auch die $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ -Bindung noch zur Komplexbildung fähig ist; allerdings sinkt die Stabilität in der Reihenfolge **18** > **19** > **26**.

NMR-spektroskopisch werden bei -80°C ebenso wie bei den Alkenkomplexen zwei Rotationsisomere **a** und **b** bezüglich der Koordinationsbindungsachse beobachtbar. Die Konfigurationen der Rotameren wurden wiederum mit NOE-Differenzspektroskopie bestimmt. Danach nimmt in der thermodynamisch stabileren Form **a** der größere Substituent an C-2 des Alkadiens *exo*-Position ein. Bei **26** ist die thermodynamische Differenzierung zwischen beiden Formen verlorengegangen.

Die Kopplungskonstanten $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}}$ betragen für **18a** 10.5 und für **18b** 9.8 Hz, s. Tab. 11. Sie gleichen damit dem Wert von 10.4 Hz für unkomplexiertes, überwiegend in der *s-trans*-Form vorliegendes Butadien¹⁴). Demnach nehmen wir an, daß das Dien in **18** bevorzugt als *s-trans*-Konformer gebunden ist und daß dies auch für die anderen Komplexe **19–21**, **26** und **27** gilt. Allerdings lassen sich unterhalb -80°C im ^{13}C -NMR-Spektrum von **19** und **26** selektiv Linienverbreiterungen, insbesondere an C-1, C-4 und der Methylgruppe an C-3 beobachten. Dies interpretieren wir mit einer hinreichend verlangsamten Umwandlung von Konformeren bezüglich der Rotation um die C-2–C-3-Bindung. Die Beobachtung von Kern-Overhauser-Effekten von 2-H mit 3-H in **18a** bzw. mit 3- CH_3 in **19a** stützt diese Annahme.

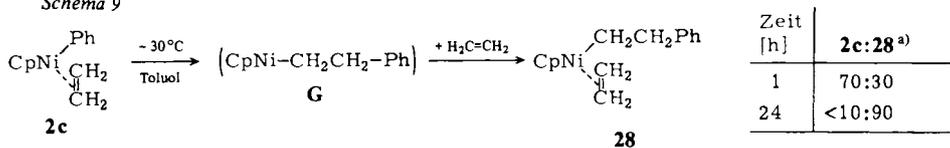
Die Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freies Alkadien}}$ der an der komplexen Bindung beteiligten Atome betragen -1.4 bis -2.7 ppm für die Protonen 1-H und 2-H sowie -62 bis -74 ppm für die Atome C-1 und C-2.

Bei **18a** betragen die Koordinationsverschiebungen gegenüber freiem Butadien -1.77 (1-H(*Z*)), -2.63 (1-H(*E*)) und -2.33 (2-H) sowie -66.0 für C-1 und -61.5 für C-2.

Additionen des komplexierten Alkens an Organyl-Nickel-Bindungen

Es wurde bereits auf S. 3234 erwähnt, daß **2c** nur bis ca. -50°C stabil ist und oberhalb dieser Temperatur unter Insertion von Ethylen in die Phenyl-Nickel-Bindung reagiert. Bei Gegenwart überschüssigen Ethylens läßt sich die primär entstehende Cp-(2-phenylethyl)nickel-Verbindung **G** als η^2 -Ethylenkomplex **28** abfangen. Bei -30°C beträgt der Umsatz nach 24 h mehr als 90%. Da offenbar die Phenyl-Nickel- wesentlich reaktiver als die prim. Alkyl-Nickel-Bindung in **28** ist, bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen, s. Schema 9. Der Methylnickel-Komplex **2a** bildet mit Ethylen (42 bar) bei 20°C innerhalb 48 h nur 15% **2e***).

Schema 9



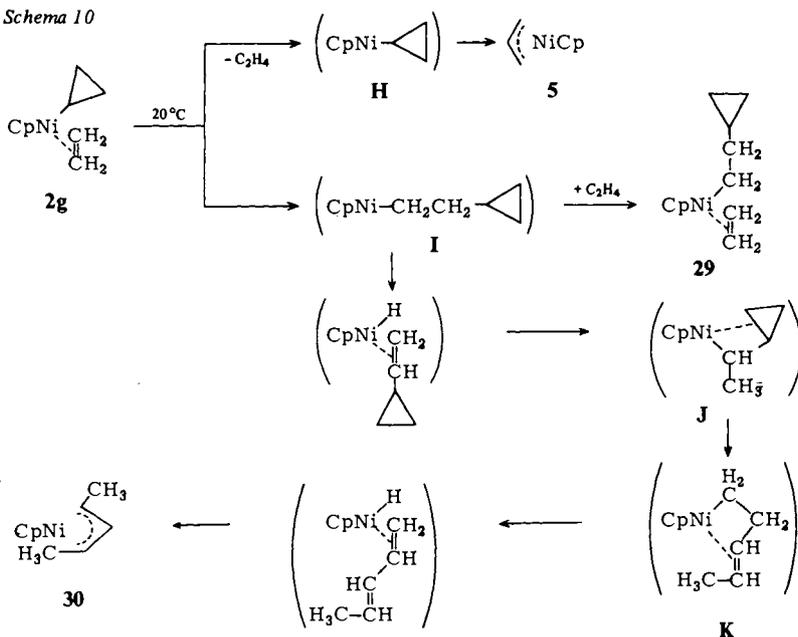
^{a)} $^1\text{H-NMR}$; 213 K.

*^{a)} Anmerkung bei der Korrektur (24. 5. 84): Der Ethylkomplex **2d** verhält sich ähnlich: Mit Ethylen (40 bar) entstehen bei 20°C (48 h) 16 mol-% **2h**. Zur Insertion von Ethylen in die Alkyl-Ni-Bindung von **2e** bzw. **2h** bedarf es Temp. von mindestens 40°C .

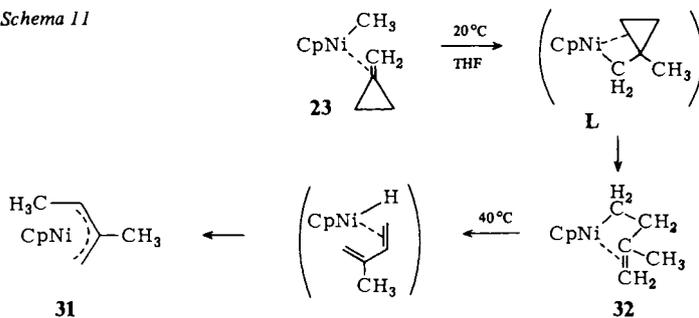
Verfolgt man die Thermolyse von **2c** in $[D_8]$ Toluol bei Abwesenheit von überschüssigem Ethylen und -30°C , so beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, 213 K) das Auftreten neuer Resonanzsignale bei 0.38, 2.48, 3.26 und 4.94 ppm, die auf die Bildung von ebenfalls **28** schließen lassen.

2g reagiert bei 20°C unter Einschlebung von Ethylen in die Cyclopropyl-Nickel-Bindung. Die Zwischenstufe **I**, s. Schema 10, läßt sich mit überschüssigem Ethylen als Komplex **29** abfangen. Innerhalb 24 h beträgt der Umsatz bei 50 bar Ethylen 62%. Durch Ringöffnung des dekomplexierten Cyclopropylnickel-Derivates **H** entstehen ca. 8% **5** ($^1\text{H-NMR}$). **5** wird zum Hauptprodukt, wenn **2g** bei Abwesenheit von überschüssigem Ethylen 18.5 h bei 40°C gehalten wird. Daneben entstehen mehrere Cp-(η^3 -pentenyl)nickel-Komplexe, u. a. **30**, deren Bildung über **I** und **J**, durch dessen Ringöffnung^{8c)} zu **K** mit anschließender Isomerisierung⁷⁾ erklärt werden kann.

Schema 10



Schema 11



Daß es sich bei dem insertierten Alken tatsächlich um das vorher komplexierte handelt, konnte an **23** gezeigt werden, aus dem bei 20 °C über das primäre Produkt **L** der Addition der Methyl-Nickel-Bindung an die C=C-Bindung des Methylcyclopropans **32** entsteht. **32** ist einer der wenigen Vertreter der Gruppe der η^1, η^2 -3-Butenylverbindungen⁸⁾; es isomerisiert bei 40 °C rasch zur thermodynamisch stabileren η^3 -Allylnickel-Verbindung **31**, s. Schema 11.

Bei den Alkyl(η^2 -ethylen)nickel-Komplexen **2a**, **b**, **d-f** und **h-j** liegen die ¹³C-NMR-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ für Ethylen zwischen -71.3 und -72.8 ppm. Bei den Phenyl- und Cyclopropylnickel-Verbindungen **2c** und **g**, die die größte Tendenz zeigen, Ethylen in die Organylnickel-Bindung einzuschieben, sind die $\Delta\delta$ -Werte mit -67.9 bzw. -69.7 ppm deutlich erniedrigt. Erfahrungsgemäß korreliert bei Verbindungen des Typs Cp(η^2 -olefin)organylnickel eine kleinere Koordinationsverschiebung mit einer Abschwächung der Wechselwirkung zwischen Olefin und Metall, s. auch S. 3238.

Mit den hier gezeigten Verbindungen und Reaktionen ist unseres Wissens erstmals der direkte Nachweis der Addition einer Organometall-Bindung an die C=C-Bindung komplexierten Alkens durch Identifizierung von Edukt- und Produkt-Komplex gelungen. Die wenigen bisher bekannten η^2 -Alken-organylmetall-Komplexe reagierten bis auf eine Ausnahme nicht unter Alken-Insertion. Bei Ethylbis(ethylen)bis(trimethylphosphan)tantal ließ sich nach Reaktion mit Ethylen der entsprechende Butyltantal-Komplex ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisen¹⁵⁾. Schrock et al. nehmen jedoch an, daß der Butylrest nicht durch Addition der Ethyl-Tantal-Bindung an komplexiertes Ethylen, sondern durch oxidative Kupplung beider komplexgebundenen Ethylene zum Tantalacyclopentan und anschließende β -H-Übertragung aus der Ethylgruppe gebildet wird. Ansonsten waren in reaktiven Systemen entweder keine Komplexierung des Alkens am Metall feststellbar¹⁶⁾ oder keine Identifizierung des primär gebildeten Produktkomplexes möglich¹⁷⁾.

Die (η^2 -Alken)(η^5 -cyclopentadienyl)organylnickel-Komplexe sind darüber hinaus nicht nur Modellkomplexe, mit deren Hilfe sich Elementarschritte katalytischer Reaktionen nachweisen lassen, sondern wirken auch selbst als Katalysatoren.

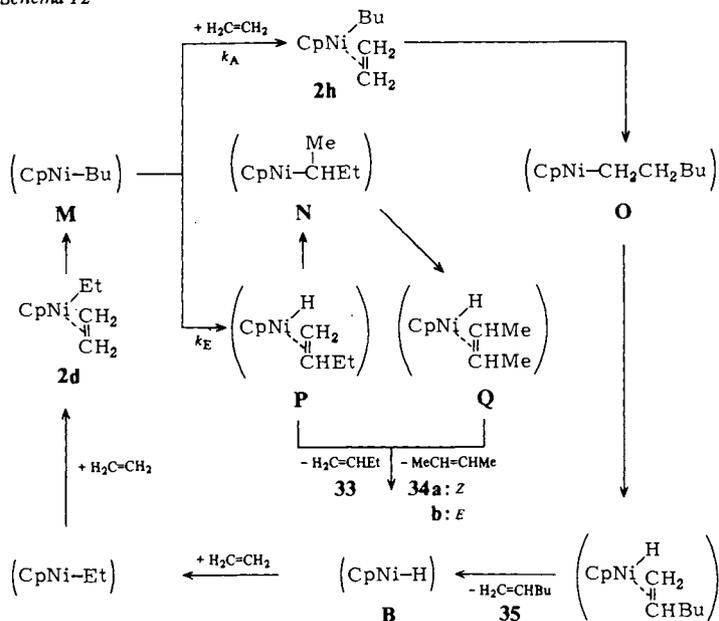
Katalytische Oligomerisierung von Ethylen mit **2d**

2d katalysiert bei 120 °C die Oligomerisierung von Ethylen zu einem Gemisch der isomeren Butene (**33** und **34**), Hexene und Octene, s. Schema 12 und Tab. 2.

Die Ergebnisse sind in Toluol und THF sehr ähnlich; in THF ist der Anteil an 2-Butenen **34a** und **b** etwas erhöht. Mit zunehmendem Ethylen-Druck wird die Isomerisierung von **33** in **34** zurückgedrängt, und der Anteil an höheren Alkenen (Hexen und Octen) steigt an.

Aufgrund in dieser Arbeit nachgewiesener analoger Reaktionen nehmen wir für den Katalysezyklus an, daß im 1. Schritt Addition der Ethyl-Nickel-Bindung an komplexiertes Ethylen in **2d** erfolgt. Die koordinativ ungesättigte Butylnickel-Zwischenstufe **M** kann dann entweder mit Ethylen über **2h** zur Hexylnickelverbindung **O** reagieren oder durch β -H-Eliminierung über **P** 1-Buten (**33**) und **B** bilden. Das Geschwindigkeitsverhältnis beider Reaktionen $\beta = k_E : k_A$, s. Schema 12, ist vom Ethylen-Druck abhängig

Schema 12

Tab. 2. Oligomerisierung von Ethylen mit **2d** als Katalysator bei 120°C (Bedingungen: 1.5 mmol **2d**/75 ml Lösungsmittel)

Ethylen Druck [bar]	Um- satz ^{a)}	Lösungs- mittel	Produktverteilung [mol-%]				Oc- tene	$\beta = \frac{k_E}{k_A}$	
			33	34a	34b	35			
22–10	40	Toluol	78.2	4.9	7.9	4.7	3.9	0.4	10.1
22–10	42	THF	72.7	7.3	10.9	4.4	4.8	0	10.0
44–40	52	Toluol	87.0	1.2	1.7	7.9	1.5	0.7	8.9
80–50	57	Toluol	83.5	0.9	1.2	11.4	1.4	2.8	5.9

a) Angabe in mmol C_2H_4 /mmol Ni · h. – b) s. Schema 12, berechnet aus mmol Butene: mmol (Hexene + Octene).

und beträgt 10 (20 at) – 6 (80 at), s. Tab. 2. Dadurch kommt es mit zunehmendem Ethylen-Druck über **O** zur vermehrten Bildung von Hexenen und Octenen. Die Isomerisierung von **33** zu **34a** und **b** kann über die inverse Anlagerung der Ni–H-Bindung in **P** zu **N** und dessen anschließende β -H-Eliminierung zu **Q** erklärt werden. Cp-hydridonickel (**B**) kann mit Ethylen **2d** zurückbilden und so den Katalysezyklus schließen.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organolithium-, -magnesium- und -nickel-Verbindungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Ether, Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden über einer Kalium-Natriumlegierung getrocknet. Die für NMR-Untersuchungen benötigten Lösungsmittel $[\text{D}_8]$ Toluol und $[\text{D}_6]$ THF wurden über Natrium-tetraethylaluminat ge-

trocknet und anschließend i. Vak. abkondensiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – NMR-Untersuchungen: Bruker WP-80 und WH-400 ($^1\text{H-NMR}$), Varian XL-100-FT und Bruker WM-300 ($^{13}\text{C-NMR}$).

Darstellung der $(\eta^2\text{-Alken})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organylnickel-Komplexe } 2$

Nach Methode A. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 20–30 mmol **1** in ca. 50 ml THF wurde im 200-ml-Autoklaven bei 20°C unter ca. 40 bar Ethylendruck innerhalb von 15–30 min eine etherische Lösung von 20–30 mmol des entsprechenden Organylmagnesiumhalogenids mittels einer Mikrodosierpumpe gespritzt. Nach ca. 30–40 h kühlte man den Autoklaven auf –30°C, ließ den Ethylendruck ab und zog von der rotbraunen Reaktionslösung bei –30°C i. Vak. die flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wurde mit ca. 100 ml kaltem Pentan bei –30°C extrahiert und bei dieser Temp. filtriert. Das Filtrat engte man i. Vak. weitgehend ein, nahm das zurückbleibende Öl erneut in ca. 60 ml Pentan auf, filtrierte und engte das Filtrat bei –30°C/10⁻⁴ Torr ein. Elementaranalysen s. Tab. 3, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren s. Tab. 4 und 5.

Tab. 3. Elementaranalysen der Komplexe **2**

2	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Analyse		
		C	H	Ni	C	H	Ni
a	C ₈ H ₁₂ Ni (166.9)	Ber. 57.57	7.24	35.17	Gef. 57.66	7.19	35.08
b	C ₁₁ H ₂₀ NiSi (239.1)	Ber. 55.26	8.43	24.55 ^{a)}	Gef. 55.12	8.29	24.38
c	C ₁₃ H ₁₄ Ni (229.0)	Ber. 68.19	6.16	25.64	Gef. 68.32	6.20	25.35
d	C ₉ H ₁₄ Ni (180.9)	Ber. 59.75	7.80	32.45	Gef. 59.88	7.86	32.36
e	C ₁₀ H ₁₆ Ni (194.95)	Ber. 61.61	8.27	30.12	Gef. 61.50	8.20	30.22
f	C ₁₀ H ₁₆ Ni				Gef. 61.48	8.18	30.14
g	C ₁₀ H ₁₄ Ni (192.9)	Ber. 62.25	7.31	30.43	Gef. 62.16	7.45	30.26
h	C ₁₁ H ₁₈ Ni (209.0)	Ber. 63.22	8.68	28.10	Gef. 63.28	8.64	27.93
i	C ₁₁ H ₁₈ Ni				Gef. 63.28	8.59	28.18

^{a)} Si: Ber. 11.74 Gef. 11.68.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Komplexe **2** in [D₈]THF ($\delta = 3.60$)

2	Cp	Alkenteil		1-H	Alkylteil	
		H _A , H _{A'}	H _X , H _{X'}		2-H	3-H
a ^{a)}	5.33 (s)	3.52 ^{b)}	2.48 ^{b)}	–0.95 (s)		
b ^{c)}	5.38 (s)	3.60	2.57	–1.54 (s)		0.06
c ^{a)}	5.43 (s)	3.95	2.90	Ph: 7.22, 6.76		
d ^{a)}	5.28 (s)	3.47	2.34	0.09	0.80	
d ^{d)}	5.25 (s)	2.91		0.22	0.75	
e ^{c)}	5.29 (s)	3.44	2.30	0.02 (t)	1.23	0.76 (t)
f ^{e)}	5.20 (s)	3.43	2.29	–0.31	0.92 (d)	
g ^{a)}	5.27 (s)	3.59	2.52	–0.77	0.02	
					–0.51	
h ^{e)}	5.28 (s)	3.49	2.35	0.08	1.1	1.15 ^{f)}
i ^{c)}	5.31 (s)	3.44	2.33	0.03 (d)	1.29	0.89 (d)
j ^{a)}	5.25 (s)	3.43	2.30	–0.01 (m)	1.11 (m)	

^{a)} 400 MHz; 193 K. – ^{b)} $^2J_{A,X} = ^2J_{A',X'} = 0.7$, $^3J_{A,A'} \approx ^3J_{X,X'} = 8.3$, $^3J_{A,X'} = 13.7$ Hz. – ^{c)} 80 MHz; 193 K. – ^{d)} 80 MHz; 293 K. – ^{e)} 80 MHz; 243 K. – ^{f)} CH₃; $\delta = 0.82$ (t).

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \approx 20.49$)

2	Cp	Alkenteil C-1, C-2	C-1	Alkylteil C-2	C-3
a ^{a)}	93.19 (d)	51.77 (t)	-17.64 (q)		
b ^{a)}	93.09 (d)	51.89 (t)	-13.28 (t)		2.15 (q)
c ^{c)}	93.53 (d)	55.32 (t)	Ph: 140.83 (s)	140.80 (d)	127.08 (d) ^{d)}
d ^{b)}	93.39 (d)	50.90 (t)	3.55 (t)	20.95 (q)	
e ^{c)}	92.76 (d)	50.58 (t)	14.26 (t)	29.12 (t)	17.83 (q)
f ^{d)}	92.95 (d)	50.35 (t)	26.58 (d)	30.26 (q)	
g ^{c)}	93.72 (d)	53.47 (t)	-9.92 (d)	7.38 (t)	
h ^{d)}	93.38 (d)	50.79 (t)	11.72 (t)	39.29 (t)	26.80 (t) ^{e)}
i ^{c)}	93.36 (d)	50.53 (t)	22.41 (t)	33.99 (d)	25.46 (q)
j ^{c)}	93.48 (d)	50.96 (t)	12.96 (t)	42.13 (t)	

a) 25.2 MHz; 193 K. – b) 25.2 MHz; 308 K. – c) 75.5 MHz; 193 K. – d) 75.5 MHz; 243 K. – e) CH_3 : $\delta = 14.43$ (q). – f) Phenyl-C-4: $\delta = 123.16$ (d).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)methylnickel (**2a**): Aus 4.2 g (22.3 mmol) **1** in 40 ml Ether/THF (5:3) und 40 ml einer etherischen Lösung von 26.3 mmol Methylmagnesiumiodid; Ausb. 2.71 g (16.3 mmol; 73%) orangerotes Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. -10°C): $m/e = 166$ (21%, M^+), 151 (3, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 138 (47, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 123 (100, CpNi^+), 97 (21), 58 (45, Ni^+). Molmasse 175 (kryoskop. in Benzol).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen){(trimethylsilyl)methyl}nickel (**2b**): Aus 4.67 g (24.8 mmol) **1** in 100 ml THF und 25 ml 1.17 M etherischer Lösung von 29.3 mmol (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid. Nach Kristallisation aus 15 ml Pentan bei -55°C 3.7 g (15.5 mmol; 62%) dunkelrote, tafelförmige Kristalle; Schmp. ca. 0°C . – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 40°C , teilweise Zersetzung): $m/e = 238$ (M^+), 223 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 210 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 123 (CpNi^+).

Die Reaktionen von **1** mit β -H-Atome enthaltenden Alkylmagnesiumhalogeniden nach Methode A führten zu Mischungen von **2d** und **4**. Ausb. und Produktzusammensetzung s. Tab. 1.

Nimmt man die Produktmischungen in 5–10 ml Pentan auf und hält die Lösungen bei -78°C , so fallen geringe Mengen grüner kristalliner Verunreinigungen aus. Massenspektrometrisch ließen sich folgende Massen nachweisen: 188 (Cp_2Ni^+), 244 ($(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}^+$), 272 ($(\text{EtC}_5\text{H}_4)(\text{Et}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Ni}^+$) und 300 ($(\text{Et}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Ni}^+$).

Ethyl(η^5 -ethylcyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)nickel (**4**): ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \approx 3.60$, 240 K): $\delta = 5.19$ (m, 2-, 5-H, EtCp), 5.12 (m, 3-, 4-H, EtCp), 3.22 (m, $\text{H}_A, \text{H}_{A'}$, Ethylen), 2.41 (m, $\text{H}_X, \text{H}_{X'}$, Ethylen), 2.08 (q, CH_2Cp), 1.17 (t, CH_3 , EtCp), 0.78 (t, CH_3 , EtNi), 0.05 (q, CH_2Ni). – ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \approx 20.43$, 308 K): $\delta = 111.89$ (C-1, EtCp), 92.75 und 92.09 (C-2 bis C-5, EtCp), 51.74 (C-1, -2, Ethylen), 20.43 und 20.53 (CH_2Cp , CH_3 , EtNi), 14.55 (CH_3 , EtCp), 4.37 (CH_2Ni).

Bei der Reaktion von **1** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid nach Methode A wurde außer **2d** und **4** im Produkt noch **3** NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

(η^5 -*tert*-Butylcyclopentadienyl)ethyl(η^2 -ethylen)nickel (**3**): ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \approx 3.60$, 223 K): $\delta = 5.31$ (m, 2-, 5-H, *t*BuCp), 4.79 (m, 3-, 4-H, *t*BuCp), 3.44 (m, $\text{H}_A, \text{H}_{A'}$, Ethylen), 2.32 (m, $\text{H}_X, \text{H}_{X'}$, Ethylen), 1.30 (s, CH_3 , *t*BuCp), 0.77 (t, CH_3 , Ethyl), 0.11 (q, CH_2Ni). – ^{13}C -NMR (25.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta \approx 20.43$, 308 K): $\delta = 92.00$, 90.12 (C-2 bis C-5, Cp), 82.04 (CH_3 , *t*Bu), 56.67 (C-1, -2, Ethylen), 31.13 (C, *t*Bu), 4.30 (CH_2Ni).

Tab. 6. H,H-Kopplungen^{a)} [Hz] im Alkenteil der $(\eta^2\text{-Alken})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methyl-nickel-Komplexe}$

Nr.	$^3J_{1\text{-H}(Z)^b,2\text{-H}}$	$^3J_{1\text{-H}(E)^b,2\text{-H}}$	Nr.	$^3J_{1\text{-H}(Z)^b,2\text{-H}}$	$^3J_{1\text{-H}(E)^b,2\text{-H}}$
7a	13.2	7.9	16a	15.6	11.0
b	13.3	ca. 8	b	15.6	11.8
9a	13.0	7.4	18a	12.8	7.4 ^{c)}
13a	13.2	7.5	b	13.3	8.1
b	13.6	8.4	19a	13.3	7.8
15a	13.4	7.8	b	13.7	8.3
b	13.8	8.6	20a	12.9	7.5 ^{d)}
			21a	12.7	7.6 ^{e)}

^{a)} 400 MHz; [D₈]THF; 193 K. – ^{b)} Z- und E-Stellung bezüglich Substituenten höchster Priorität. – ^{c)} $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}(Z)} = 16.9$, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}(E)} = 10.0$, $^3J_{4\text{-H}(Z),4\text{-H}(E)} = 2.0$ Hz. – ^{d)} $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 14.9$ Hz. – ^{e)} $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 10.5$ Hz.

Tab. 7. Elementaranalysen der Komplexe 7, 10–14

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Analyse		
		C	H	Ni	C	H	Ni
7	C ₉ H ₁₄ Ni (180.9)	Ber. 59.75	7.80	32.45	Gef. 59.65	7.74	32.26
10	C ₁₀ H ₁₆ Ni (195.0)	Ber. 61.61	8.27	30.12	Gef. 61.50	8.28	30.18
11	C ₁₁ H ₁₈ Ni (209.0)	Ber. 63.22	8.68	28.09	Gef. 62.96	9.15	27.82
12	C ₁₁ H ₁₈ Ni				Gef. 63.29	8.60	27.88
13	C ₁₁ H ₁₆ Ni (207.0)	Ber. 63.84	7.79	28.37	Gef. 64.06	7.40	28.32
14	C ₁₂ H ₂₀ Ni (223.0)	Ber. 64.63	9.04	26.33	Gef. 64.48	8.91	26.38

Tab. 8. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der Komplexe 7–14 in [D₈]THF ($\delta = 3.60$)

Nr.	Cp	Propenteil			CH ₃	Alkylteil 1-H
		1-H(Z) ^{a)}	1-H(E) ^{a)}	2-H		
7a^{b)}	5.25	3.34	2.42	3.47	1.50	–0.95
b^{b)}	5.21	2.30	3.71	4.33	1.27	
8a^{c)}	5.26	3.36	2.40	3.36	1.47	
9a^{b)}	5.30	3.40	2.59	3.52	1.53	–1.03 ^{d)} –2.21 ^{d)}
10a^{e)}	5.22	3.31	2.29	3.3	1.46	0.21 ^{f)} –0.09 ^{f)}
11a^{h)}	5.19	3.28	2.29	3.32	1.50	0.19 ^{g)} –0.19 ^{g)}
b^{h)}	5.23	2.20	3.68	4.24	1.31	0.26 –0.07
12a^{h)}	5.16	3.31	2.22	3.24	1.48	–0.52 ⁱ⁾
13a	5.20	3.39	2.42	3.66	1.53	–0.87 ^{j)}
b	5.18	2.47	3.80	4.46	1.42	–1.18
14a	5.25	3.2	2.25	3.2	1.47	0.30 ^{k)} –0.44 ^{k)}

^{a)} Stellung bezüglich CH₃. – ^{b)} 400 MHz; 213 K. – ^{c)} 80 MHz; 213 K. – ^{d)} Si(CH₃)₃; $\delta = 0.08$. – ^{e)} 400 MHz; 203 K. – ^{f)} CH₃; $\delta = 0.80$ (t). – ^{g)} 2-H: $\delta = 1.2, 1.31$; 3-H: 0.81. – ^{h)} 400 MHz; 200 K. – ⁱ⁾ CH₃; $\delta = 0.88, 0.97$. – ^{j)} 2-H, 2-H', 3-H, 3-H': $\delta = 0.12, -0.04, -0.45, -0.61$. – ^{k)} 2-H: $\delta = 1.2$; 3-H: 0.84, 0.99.

Tab. 9. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen^{a)} der Komplexe **7**, **10**–**14** in $[\text{D}_8]$ Toluol

Nr.	Cp	Propenteil			Alkylteil		
		C-1	C-2	3-CH ₃	C-1	C-2	C-3
7a ^{b)}	93.72 (d)	54.70 (t)	73.72 (d)	25.30 (q)	–18.51 (q)		
b ^{b)}	93.35 (d)	54.35 (t)	63.08 (d)	19.72 (q)	–21.29 (q)		
10a ^{b)}	93.91 (d)	54.25 (t)	72.66 (d)	25.35 (q)	4.16 (t)	21.75 (q)	
b ^{b)}	93.79 (d)	53.9	61.72 (d)	n. identif.	1.37 (t)	18.96 (q)	
11a ^{b)}	93.74 (d)	53.85 (t)	72.29 (d)	25.30 (q)	13.79 (t)	29.76 (t)	18.24 (q)
b ^{b)}	93.58 (d)	53.56	61.62 (d)	n. identif.	9.49 (t)		
12a ^{c)}	94.42 (d)	54.19 (t)	72.10 (d)	25.18 (q)	26.57 (d)	30.66 (q)	
						31.11 (q)	
13a ^{b)}	94.57 (d)	56.10 (t)	75.86 (d)	24.92 (q)	–10.51 (d)	6.55 (t)	
						8.45 (t)	
b ^{b)}	94.35 (d)	56.9 (t)	65.5 (d)	n. identif.	–8.98 (d)	11.20	
						8.72	
14a ^{b)}	93.95 (d)	53.36 (t)	71.96 (d)	d)	22.35 (t)	34.22 (d)	d)

^{a)} 75.5 MHz. – ^{b)} 193 K; $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \approx 20.54$). – ^{c)} 243 K; $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \approx 20.49$). – ^{d)} 25.26, 25.57 und 25.66, 3q für 3-CH₃ (Propen) und CH₃ an C-2 (Isobutyl).

Methode B. Allgemeine Vorschrift: Zu einer bei -78°C mit Ethylen gesättigten Lösung von 30 mmol **1** bzw. zu einer Lösung von 30 mmol **1** und >30 mmol flüssigem Alken ließ man eine etherische Lösung von 30 mmol Organylmagnesiumhalogenid tropfen. Beim langsamen Erwärmen trat bei -30 bis -20°C Reaktion ein. Nach 20–30 h wurde, wie bei Methode A beschrieben, aufgearbeitet.

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(η^2 -propen)nickel (7): Aus 15.53 g (82.6 mmol) **1** und 85.0 mmol Methylmagnesiumiodid in Propen-gesättigtem Ether/THF (1:3) bei -30°C ; Ausb. 8.03 g (44.6 mmol; 54%) rotes Öl. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 10°C): $m/e = 180$ (13%, M^+), 138 (42, $\text{M}^+ - 42$), 123 (100, CpNi^+), 97 (19), 58 (44, Ni^+), 41, 39, 27. Elementaranalyse s. Tab. 7, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren s. Tab. 8 und 9.

(η^5 -Cyclopentadienyl)($[\text{D}_3]$ methyl)(η^2 -propen)nickel (8): Aus 2.79 g (14.8 mmol) **1** und 16.3 mmol $[\text{D}_3]$ Methylmagnesiumiodid in 40 ml Propen-gesättigtem THF bei -30°C ; Ausb. 1.76 g (9.6 mmol; 65%) rotes, viskoses Öl. ^1H -NMR-Spektrum s. Tab. 8.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -propen)(trimethylsilyl)methyl]nickel (9): Aus 1.80 g (9.57 mmol) **1** und 10.5 mmol Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid in 30 ml Propen-gesättigtem THF bei -30°C ; Ausb. 1.62 g (6.4 mmol; 67%) rotes Öl. ^1H -NMR-Spektrum s. Tab. 8.

*(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)isobutyl]nickel (2i) als Mischung mit **2d**:* Aus 5.34 g (28.4 mmol) **1** in 80 ml Ethylen-gesättigtem Ether/THF (3:1) und 33 ml 0.98 M etherischer Lösung von 32.3 mmol Isobutylmagnesiumchlorid wurde ein rotes Öl erhalten, das zur Abtrennung von nicht umgesetztem **1** in 10 ml Pentan gelöst wurde. Nach 3 d bei -78°C befreite man die von den Kristallen abgetrennte Mutterlauge bei $-30^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr von Pentan. Es verblieben 2.56 g einer Mischung aus **2i** und **2d** (Molverhältnis 58:42; ^{13}C -NMR s. Tab. 5).

Methode C. Allgemeine Vorschrift: Zu einer bei -78°C mit Ethylen gesättigten Lösung von 30 mmol **1** bzw. zu Lösungen von **1** und 30 ml flüssigem Alken in 100 ml THF wurden ca. 30 ml etherische, frisch bereitete Lösung von 30 mmol Organyllithium getropft. Die Reaktionsmischungen wurden bis zum vollständigen Farbumschlag von Grün nach Rot mehrere Stunden bei -78 bis -50°C gehalten. Anschließend zog man bei -78 bis -30°C i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile

ab, extrahierte bei dieser Temp. den Rückstand mit 100 ml Pentan, filtrierte das ausgefallene Cyclopentadienyllithium ab und entfernte das Lösungsmittel vom Filtrat bei 10^{-4} Torr. Zur Abtrennung von nicht umgesetztem **1** wurde das zurückbleibende Öl in ca. 10 ml kaltem Pentan gelöst und die Lösung mehrere Stunden bei -78°C gehalten. Die Mutterlauge wurde vom ausgefallenen **1** getrennt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Elementaranalysen und NMR-Spektren s. Tabellen 3–14.

(\eta^5-Cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)phenylnickel (2c): Aus 4.43 g (23.6 mmol) **1** und 27.9 mmol Phenyllithium in 100 ml Ethylen-gesättigtem THF wurde bei -78°C ein rotes Öl erhalten, das in 20 ml Ether bei -78°C aufgenommen wurde. Nach Filtrieren wurde vom Filtrat der Ether bei -78°C i. Vak. abgezogen. Den Rückstand extrahierte man bei -78°C mit 30 ml Pentan und filtrierte. Das Filtrat wurde bei -78°C i. Vak. auf ca. 10 ml eingeeengt und 3 d bei -78°C gehalten. Vom ausgefallenen Feststoff wurde die Mutterlauge abgetrennt. Nach Trocknen des Feststoffs i. Vak. Ausb. 1.48 g (6.5 mmol; 27%), rotes Pulver. Nach Abziehen des Pentans von der Mutterlauge wurden weitere 0.42 g (1.8 mmol; 7%) **2c** erhalten.

(\eta^5-Cyclopentadienyl)ethyl(\eta^2-ethylen)nickel (2d): Aus 3.49 g (18.6 mmol) **1** und 0.80 g (22.3 mmol) Ethyllithium in 100 ml Ethylen-gesättigtem THF. Nach Destillation bei $30-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr Ausb. 2.62 g (14.5 mmol; 78%) als rotes, flüssiges Destillat. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 30°C): $m/e = 180$ (5%, M^+), 152 (40, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 124 (100, CpNiH^+), 97 (15), 58 (42), 39 (13), 28 (18). – IR (-30°C): 1498 cm^{-1} ($\nu\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$).

(\eta^5-Cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)propylnickel (2e): Aus 6.94 g (36.9 mmol) **1** in 120 ml Ethylen-gesättigtem THF und 37.0 ml 1.01 M Pentanlösung von 37.4 mmol Propyllithium wurden nach Destillation bei $30^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr 3.31 g rotes Destillat erhalten, das zu über 90% aus **2e** bestand und durch maximal 10% **2d** verunreinigt war ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 30°C): $m/e = 194$ (2.7%, M^+), 166 (33, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (30, CpNi^+), 97 (12), 58 (38, Ni^+), 39, 28, 27.

(\eta^5-Cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)isopropylnickel (2f): Aus 4.11 g (21.9 mmol) **1** in 55 ml Ethylen-gesättigtem Ether/THF (1:1) und 50 ml 0.44 M Hexanlösung von 22.15 mmol Isopropyllithium. Nach Destillation bei $20-30^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr Ausb. 2.46 g (12.7 mmol; 58%) rotes, flüssiges Destillat. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 30°C): $m/e = 194$ (1–2%, M^+), 166 (30, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 124 (100, CpNiH^+), 97 (11), 66 (15), 58 (38, Ni^+), 41 (16), 39 (29), 28 (15), 27 (21).

(\eta^5-Cyclopentadienyl)cyclopropyl(\eta^2-ethylen)nickel (2g): Aus 5.97 g (31.6 mmol) **1** in 100 ml Ethylen-gesättigtem THF und 25 ml 1.34 M etherischer Lösung von 33.5 mmol Cyclopropyllithium bei -30°C ; Ausb. 4.58 g (23.9 mmol; 75%), rotes Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 40°C): $m/e = 192$ (12%, M^+), 164 (62, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (60, CpNi^+), 97 (20), 58 (59, Ni^+), 39, 28.

Butyl(\eta^5-cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)nickel (2h): Aus 4.52 g (24.0 mmol) **1** in 50 ml Ethylen-gesättigtem THF und 15.0 ml 1.6 M Hexanlösung von 24.1 mmol Butyllithium; Ausb. 4.05 g (19.5 mmol; 81%) rotes Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 40°C): $m/e = 208$ (0.3%, M^+), 180 (28, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (48, CpNi^+), 97 (16), 66 (20), 58 (39, Ni^+), 41, 39, 28, 27.

(\eta^5-Cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)isobutylnickel (2i): Aus 1.23 g (6.4 mmol) **1** in 10 ml Ethylen-gesättigtem THF und 7.0 ml 0.98 M Pentanlösung von 6.9 mmol Isobutyllithium wurden bei -78°C 0.64 g (3.1 mmol; 48%) **2i** erhalten, die durch ca. 13% **2d** verunreinigt waren ($^1\text{H-NMR}$). – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 40°C): Zersetzung der Probe.

1,4-Butandiyldis[(\eta^5-cyclopentadienyl)(\eta^2-ethylen)nickel] (2j): Aus 8.25 g (43.9 mmol) **1** in 100 ml Ethylen-gesättigtem THF und 100 ml etherischer Lösung von 29.6 mmol 1,4-Butandiyldi-

thium wurde bei -40°C nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. ein fester Rückstand erhalten, den man mit 50 ml Ether extrahierte und filtrierte. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Den Rückstand nahm man in 20 ml Ether auf und hielt die Lösung 5 h bei -78°C . Der feinkristalline rote Niederschlag von **2j** wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde auf 10 ml eingengt. Bei -78°C fiel weiteres **2j** als Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. 3.22 g der vom Lösungsmittel befreiten Mutterlauge enthielten **2d** und **2j** im Molverhältnis 72:28 ($^1\text{H-NMR}$). Gesamtausbeute an **2j** 6.8 mmol (31%), davon wurden als Feststoff in reiner Form 1.05 g (2.9 mmol; 13%) isoliert.

(η^5 -Cyclopentadienyl)ethyl(η^2 -propen)nickel (**10**): Aus 6.79 g (36.0 mmol) **1** in 100 ml THF, 33 ml (ca. 400 mmol) flüssigem Propen und 1.31 g (36.4 mmol) Ethyllithium in 30 ml Ether bei -78°C ; Ausb. 6.15 g (31.7 mmol; 88%) rotes Öl. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 20°C): $m/e = 194$ (5%, M^+), 165 (5, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 152 (41, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (70, CpNi^+), 97 (15), 58 (40, Ni^+), 42 (15), 41 (20), 39 (30), 28 (8), 27 (20).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -propen)propylnickel (**11**): Aus 14.2 g (75.1 mmol) **1** in 200 ml THF, 56 ml (ca. 690 mmol) flüssigem Propen und 105 ml Pentanlösung von 78.2 mmol Propyllithium bei -45°C ; Ausb. 14.33 g (68.6 mmol; 91%) rotes Öl. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 50°C): $m/e = 208$ (1%, M^+), 166 (32, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (30, CpNi^+), 97 (5), 66 (15), 65 (16), 58 (15), 42 (25), 41 (30), 39 (63), 27 (22).

(η^5 -Cyclopentadienyl)isopropyl(η^2 -propen)nickel (**12**): Aus 6.24 g (33.0 mmol) **1** in 50 ml THF, 20 ml (ca. 250 mmol) flüssigem Propen und 75 ml Hexanlösung von 33.2 mmol Isopropyllithium wurden bei -30°C 2.52 g (12.06 mmol; 37%) **12** erhalten. Die Destillation bei $30^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr ergab unter teilweiser Zersetzung 1.25 g (6.0 mmol; 18%) rotes, öliges Destillat. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 35°C): $m/e = 208$ (1%, M^+), 166 (35, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (60, CpNi^+), 97 (18), 66 (30), 65 (15), 58 (53), 42 (40), 41 (65), 39 (77), 27 (33).

(η^5 -Cyclopentadienyl)cyclopropyl(η^2 -propen)nickel (**13**): Aus 2.87 g (15.2 mmol) **1** in 50 ml THF, 20 ml (ca. 290 mmol) flüssigem Propen und 12.0 ml etherischer Lösung von 16.1 mmol Cyclopropyllithium bei -30°C ; Ausb. 1.18 g (5.7 mmol; 38%) rotes Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 40°C , teilweise Zersetzung): $m/e = 206$ (5%, M^+), 166 (30), 164 (77, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (50), 97 (25), 58 (63, Ni^+), 42, 41, 39, 27.

(η^5 -Cyclopentadienyl)isobutyl(η^2 -propen)nickel (**14**): Aus 7.35 g (38.9 mmol) **1** in 100 ml THF, 30 ml (ca. 435 mmol) flüssigem Propen und 40 ml Pentanlösung von 39.2 mmol Isobutyllithium bei -78°C ; Ausb. 6.53 g (29.3 mmol; 75%) rotes, viskoses Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 50°C): $m/e = 222$ (2%, M^+), 180 (35, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 124 (100, CpNiH^+), 123 (58, CpNi^+), 97 (12), 66 (12), 58 (40), 41 (52), 39 (44), 27 (20).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(η^2 -styrol)nickel (**15**): Aus 5.56 g (29.4 mmol) **1**, 3.75 g (36.1 mmol) Styrol und 33.0 mmol Methyllithium in 110 ml THF wurde bei -30°C ein rotes Reaktionsprodukt erhalten. Nach Aufnehmen in 30 ml Pentan und Filtrieren bei -30°C hielt man die Lösung mehrere h bei -78°C . Der ausgefallene rote Feststoff wurde abgetrennt und bei $-20^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr getrocknet. Ausb. 2.62 g (10.8 mmol; 37%). – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 35°C): $m/e = 242$ (18%, M^+), 164 (17), 162 (22), 138 (18, CpNiCH_3^+), 123 (60, CpNi^+), 104 (100, Styrol), 78 (39, C_6H_6), 58 (38, Ni^+), 51 (30), 39 (23), 28 (8), 27 (10).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl[η^2 -(trimethylsilyl)ethylen]nickel (**16**): Aus 4.68 g (24.8 mmol) **1**, 16.0 g (160.0 mmol) (Trimethylsilyl)ethylen und 38.1 mmol Methyllithium in 125 ml THF wurde bei -40°C ein roter Feststoff erhalten. Dieser wurde in 10 ml Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat bei -78°C gehalten, bis **16** als ein roter Feststoff ausgefallen war. Nach Abtrennen der Mutterlauge trocknete man den Feststoff bei $-50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. Ausb. 3.71 g

(15.5 mmol; 63%), Schmp. ca. -20°C . – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 30°C): $m/e = 238$ (5%, M^+), 223 (8, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 210 (32), 196 (30), 138 (41, CpNiCH_3^+), 123 (89, CpNi^+), 85 (100), 59 (100), 45, 43, 39.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-3,3-dimethyl-1-buten})\text{methylnickel}$ (17): Aus 4.28 g (22.4 mmol) 1, 13 ml (ca. 100 mmol) Neohexen und 35.0 mmol Methylolithium in 125 ml THF wurden nach Abdampfen des THF bei -60°C , Aufnehmen in ca. 100 ml Pentan, Abfiltrieren des CpLi und Einengen des Filtrats i. Vak. 3.2 g (14.3 mmol; 64%) 17 als rotes Öl erhalten. – MS (70 eV; Ver-

Tab. 10. Elementaranalysen der Komplexe 15–27

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Analyse		
		C	H	Ni	C	H	Ni
15	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Ni}$ (243.0)	Ber. 69.20	6.64	24.16	Gef. 69.30	6.67	23.97
16	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NiSi}$ (239.1)	Ber. 55.28	8.43	24.56 ^{a)}	Gef. 55.11	8.40	24.56
17	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Ni}$ (223.0)	Ber. 64.63	9.04	26.33	Gef. 64.88	8.65	26.33
18	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ni}$ (192.9)	Ber. 62.26	7.31	30.43	Gef. 62.36	7.26	30.32
19	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Ni}$ (207.0)	Ber. 63.84	7.79	28.37	Gef. 63.96	7.84	28.19
20	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Ni}$				Gef. 63.89	7.73	28.27
21	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Ni}$				Gef. 64.09	7.49	28.46
22	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ni}$ (194.9)	Ber. 61.61	8.27	30.12	Gef. 61.15	8.17	30.26
23	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ni}$				Gef. 62.39	7.34	30.39
24	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Ni}$				Gef. 63.39	8.33	28.16
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ (221.0)	Ber. 65.22	8.21	26.57	Gef. 64.19	8.15	25.37
26	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$				Gef. 65.07	8.28	26.43
27	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Ni}$ (235.0)	Ber. 66.44	8.58	24.98	Gef. 66.76	8.30	24.92

a) Si: Ber. 11.75 Gef. 11.65

Tab. 11. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen^{a)} der Komplexe 15–21 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta \equiv 3.60$)

Nr.	Cp	1-H(Z) ^{b)}	Alkenteil 1-H(E) ^{b)}	2-H	Ni-CH ₃
15a	4.93	4.27	2.54	4.43 ^{c)}	-0.68
b	5.38	2.81		5.52	-1.12
16a	5.33	3.54	2.93	2.31 ^{d)}	-0.79
b	5.29	2.71	4.26	3.06	-0.95
17a ^{e)}	5.36	3.22	2.48	3.37 ^{f)}	-0.86
b ^{e)}	5.30				-0.92
18a	5.24	3.39	2.42	3.93 ^{g)}	-0.79
b	5.23	2.42	3.69	4.76 ^{h)}	-0.86
19a	5.17	3.68	2.33	3.98 ⁱ⁾	-0.76
b	5.35	2.35	3.37	4.78	-0.92
20a ^{e)}	5.22	3.31	2.30	3.97 ^{j)}	-0.81
21a	5.20	3.38	2.38	4.15 ^{k)}	-0.79
b	5.34	2.44	3.69	4.90	-0.90

a) 400 MHz; 193 K. – b) Stellung bezüglich Substituenten höchster Priorität. – c) $\delta = 7.21$ (Ph). – d) $\delta = 0.09$ (SiMe₃). – e) 80 MHz; 193 K. – f) $\delta = 1.01$ (s, *tert*-Butyl). – g) $\delta = 5.60$ (3-H), 5.37 (4-H(Z)), 4.94 (4-H(E)); $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 10.5$ Hz. – h) $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 9.8$ Hz. – i) $\delta = 1.80$ (3-CH₃), 5.14 (4-H(Z)), 4.84 (4-H(E)). – j) $\delta = 5.28$ (3-H), 5.85 (4-H(Z)), 1.61 (4-CH₃), $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 10.5$ Hz. – k) $\delta = 5.22$ (3-H), 5.41 (4-H(E)), 1.78 (4-CH₃), $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 10.8$ Hz.

Tab. 12. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen^{a)} der Komplexe **15**–**21** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ($\delta \equiv 20.48$)

Nr.	Cp	Alkenteil		Ni–C
		C-1	C-2	
15a	94.96 (d)	46.16 (t)	72.92 (d) ^{b)}	–16.85 (q)
b	93.53 (d)	45.04 (t)	64.34 (d)	–14.86 (q)
16a	93.20 (d)	57.20 (t)	63.17 (d) ^{c)}	–15.57 (q)
b	93.59 (d)	60.33 (t)	52.81 (d) ^{c)}	–23.89 (q)
17a	92.42 (d)	45.48 (t)	93.33 (d)	–17.13 (q)
18a	94.19 (d)	50.60 (t)	75.71 (d) ^{d)}	–17.97 (q)
b	93.60 (d)	50.41	64.66 (d) ^{e)}	–21.06 (q)
19a	94.38 (d)	46.91 (t)	76.32 (d) ^{f)}	–16.76 (q)
b	93.33 (d)	45.03 (t)	66.94 (d) ^{g)}	–14.27 (q)
20a	94.08 (d)	49.35 (t)	76.78 (d) ^{h)}	–18.52 (q)
b	93.50 (d)	i)	65.80 (d) ⁱ⁾	–21.34 (q)
21a	93.97 (d)	50.41 (t)	69.31 (d) ^{k)}	–18.68 (q)
b		i)	58.52 (d) ^{l)}	–21.29 (q)

a) 75.5 MHz; 193 K. – b) $\delta = 144.48$ (s, C-1, Ph), 125.96 (d, C-2, Ph), 128.65 (C-3, -4, Ph). – c) $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = -0.37$ (q) (**16a**), 1.03 (q) (**16b**). – d) $\delta = 144.24$ (d, C-3), 111.00 (t, C-4). – e) $\delta = 141.82$ (d, C-3), 114.03 (t, C-4). – f) $\delta = 147.94$ (s, C-3), ca. 111 (t, C-4), ca. 20.5 (q, CH_3 an C-3). – g) $\delta = 144.60$ (s, C-3), 109.80 (t, C-4), 24.86 (q, CH_3 an C-3). – h) $\delta = 138.19$ (d, C-3), 123.21 (d, C-4), 18.92 (q, C-5). – i) Überlagert. – j) $\delta = 135.22$ (d, C-3), 126.24 (d, C-4), 19.18 (q, C-5). – k) $\delta = 136.28$ (d, C-3), 120.78 (d, C-4), 13.95 (q, C-5). – l) $\delta = 133.18$ (d, C-3), 123.60 (d, C-4), 14.16 (q, C-5).

dampfungs-Temp. 30°C, unter Zersetzung): $m/e = 222$ (5%, M^+), 188 (58), 138 (18), 125 (25), 123 (68), 97 (18), 84 (20), 69 (88), 41 (100).

(η^2 -1,3-Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)methylnickel (**18**): Aus 5.26 g (27.8 mmol) **1**, 25 ml (ca. 290 mmol) flüssigem Butadien und 38.5 mmol Methylolithium in 100 ml THF bei –78°C; Ausb. 3.15 g (16.3 mmol; 59%) roter Feststoff. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 20°C, unter teilweiser Zersetzung): $m/e = 192$ (38%, M^+), 138 (40, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$), 136 (36), 124 (40, CpNiH^+), 123 (100, CpNi^+), 97 (15), 58 (37, Ni^+), 54 (28, C_4H_6), 53 (19), 39 (40), 27 (17).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(3-4- η -2-methyl-1,3-butadien)nickel (**19**): Aus 4.23 g (22.4 mmol) **1**, 15.4 ml (ca. 154 mmol) Isopren und 33 mmol Methylolithium bei –78°C; Ausb. 3.40 g (16.4 mmol; 73%) rotes, viskoses Öl. – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 30°C, unter teilweiser Zersetzung): $m/e = 206$ (4%, M^+), 138 (60, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$), 136 (25), 123 (100, CpNi^+), 97 (20), 67 (45), 58 (42), 53 (40), 39 (53), 28 (53), 27 (48).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl[1-2- η -1,3(E)-pentadien]nickel (**20**): Aus 4.73 g (25.0 mmol) **1**, 10.82 g (159.0 mmol) 1,3(E)-Pentadien und 33.9 mmol Methylolithium bei –78°C; Ausb. 3.80 g (18.4 mmol; 73%). – MS (70 eV; Verdampfungs-Temp. 60°C, unter teilweise Zersetzung): $m/e = 206$ (4, M^+), 192 (5), 138 (22), 126 (15), 125 (45), 124 (10, CpNiH^+), 123 (80, CpNi^+), 100 (5), 97 (20), 68 (100), 60 (15), 58 (35, Ni^+), 41 (40), 39 (60), 27 (38).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl[1-2- η -1,3(Z)-pentadien]nickel (**21**): Aus 4.69 g (24.9 mmol) **1**, 6.17 g (90.6 mmol) 1,3(Z)-Pentadien und 35.0 mmol Methylolithium in 125 ml THF bei –60°C; Ausb. 3.2 g (15.5 mmol; 62%) rotes Öl. – MS (70 eV): Zersetzung.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -isobuten)methylnickel (**22**): Aus 4.80 g (25.4 mmol) **1**, 35 ml (ca. 400 mmol) flüssigem Isobuten und 38.1 mmol Methylolithium in 120 ml THF-Lösung wurde bei –78°C ein roter Rückstand erhalten, der in 100 ml flüssigem Isobuten aufgenommen wurde.

Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat bei -78°C i. Vak. erhielt man 1.98 g (10.2 mmol; 40%) roten Feststoff. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 60°C): Zersetzung.

Tab. 13. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Komplexe **22** – **26** in $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \approx 3.60$)

Nr.	Cp	Alkenteil		NiCH ₃
		1-H(<i>exo</i>)	1-H(<i>endo</i>)	
22 ^{a)}	5.25 (s)	ca. 3.6 ^{b)}	2.34 (s) ^{c)}	-0.90 (s)
23 ^{d)}	5.24 (s)	3.53 (s)	2.28 (s) ^{e)}	-0.56 (s)
24 ^{a)}	5.22 (s)	3.48 (s)	2.26 (s) ^{f)}	-0.97 (s)
25 ^{g)}	5.24	3.61 (s) ^{b)}	2.31 (s)	-0.86 (s)
26 ^{g, h)}	5.29 (s)	3.17		-0.82 (s)
	5.31 (s)			-0.85 (s)

a) 400 MHz; 193 K. – b) Durch THF-Signale verdeckt. – c) 1.52, 1.32 (2 s, CH₃). – d) 400 MHz; 203 K. – e) $\delta = 1.44, 1.13, 0.91, 0.74$ (Cyclopropyl-H). – f) 3.02, 2.73, 2.01 (Cyclobutyl-H). – g) 80 MHz; 193 K. – h) Rotationsisomere **a** und **b** im Verhältnis 1:1.

Tab. 14. $^{13}\text{C-NMR}$ -Chemische Verschiebungen^{a)} der Komplexe **22** – **26** in $[\text{D}_8]$ Toluol ($\delta \approx 20.54$)

Verb. Nr.	Cp	Alkenteil		Ni-CH ₃
		C-1	C-2	
22	92.2 (d)	55.6 (t)	79.2 (s) ^{b)}	-21.2 (q)
23	94.26 (d)	41.43 (t) ^{c)}	66.53 (s) ^{d)}	-14.39 (q)
24	93.56 (d)	50.03 (t) ^{e)}	86.30 (s) ^{f)}	-19.18 (q)
25	94.42 (d)	54.22 (t) ^{g)}	91.48 (s) ^{h)}	-19.74 (q)
26 ⁱ⁾	94.34 (d) } 94.14 (d) }	51.74 (t) } 51.43 (t) }	bzw. 87.63 (s)	-16.57 (q) -13.60 (q)

a) 75.5 MHz; 193 K. – b) 32.4, 24.9 (2 q, CH₃), breite Signale. – c) $^1J_{\text{C,H}} = 160 \pm 2$ Hz. – d) $\delta = 12.76, 8.93$ (2 t, Cyclopropyl-C). – e) $^1J_{\text{C,H}} = 155.6$ Hz. – f) 41.26, 36.22, 19.54 (3 t, Cyclobutyl-C). – g) $^1J_{\text{C,H}} = 155 \pm 2$ Hz. – h) $\delta = 42.40, 35.07, 26.79, 24.83$ (4 t, Cyclopentyl-C). – i) Rotationsisomere **a** und **b** im Verhältnis 1:1.

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(η^2 -methylencyclopropan)nickel (**23**): Aus 4.85 g (25.7 mmol) **1**, 30 ml THF-Lösung von 38.1 mmol Methylolithium und 10.83 g (200.4 mmol) Methylencyclopropan bei -50°C ; Ausb. 3.5 g (18.1 mmol; 71%) rotes, viskoses Öl. – MS: (70 eV; Verdampfungs-Temp. 50°C): $m/e = 192$ (25%, M⁺), 138 (42, CpNiCH₃⁺), 136 (58), 123 (100, CpNi⁺), 97 (21), 58 (62, Ni⁺), 39 (27), 28 (10), 27 (20).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(η^2 -methylencyclobutan)nickel (**24**): Aus 3.94 g (20.9 mmol) **1**, 3.7 g (54.3 mmol) Methylencyclobutan und 35.3 mmol Methylolithium in 125 ml THF wurde bei -78°C nach Abziehen des THF i. Vak. ein rotes Produkt erhalten, das bei -50°C in 100 ml Pentan aufgenommen wurde. Nach Filtrieren und Abziehen des Pentans vom Filtrat bei $-78^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr blieben 2.62 g (12.7 mmol; 61%) rotes Öl zurück. – MS (eV; Verdampfungs-Temp. 20°C ; teilweise Zersetzung): $m/e = 188$ (20%, Cp₂Ni⁺), 138 (72, CpNiCH₃⁺), 123 (68, CpNi⁺), 97 (18), 79 (25), 67 (77), 68 (55), 53 (38), 40 (100), 28 (43).

(η^5 -Cyclopentadienyl)methyl(η^2 -methylencyclopentan)nickel (**25**): Aus 4.28 g (22.6 mmol) **1**, 30 ml etherischer Lösung von 38.1 mmol Methylolithium und 18.0 g (219.5 mmol) Methylencyclopentan bei -50°C ; Ausb. 3.1 g (14.0 mmol; 62%) rotes Öl. – MS (70 eV): Zersetzung.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -2,3-dimethyl-1,3-butadien)methylnickel (**26**): Aus 4.26 g (22.5 mmol) **1**, 32 ml etherischer Lösung von 35.2 mmol Methyllithium und 3.6 g (44.3 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei -78°C ; Ausb. 1.8 g (8.15 mmol; 36%) rotes Öl. – MS (70 eV): Zersetzung.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(1-2- η -2,4-dimethyl-1,3-pentadien)methylnickel (**27**): Aus 4.08 g (21.6 mmol) **1**, 9.4 g (80.8 mmol) 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien und 23.5 ml 1.41 M THF-Lösung mit 33.1 mmol Methyllithium in 100 ml THF wurde bei -78°C ein rotes Reaktionsprodukt erhalten, das mit 70 ml Pentan ausgerührt wurde. Nach Filtrieren bei -78°C und Abziehen des Pentans bei $-78^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr verblieben 2.06 g (8.8 mmol; 41%) rotes, viskoses Öl. – MS (70 eV, Verdampfungs-Temp. 10°C ; unter teilweiser Zersetzung): $m/e = 138$ (5%, CpNiCH_3^+), 123 (3, CpNi^+), 96 (65), 81 (100%).

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel (**5**)

a) Aus der Umsetzung von **1** mit Allylmagnesiumbromid: Entsprechend Methode A (S. 3243) wurden zu einer Lösung von 4.19 g (22.2 mmol) **1** in 40 ml Ether/THF (5:3) in einem 200-ml-Autoklaven bei 50 bar Ethylendruck und 20°C 32 ml etherischer Lösung von 23.6 mmol Allylmagnesiumbromid mittels einer Mikrodosierpumpe gespritzt. Nach 16 h kühlte man auf -30°C , ließ den Druck ab, engte nach Ausfüllen die violette Suspension ein, rührte bei -30°C den Rückstand mit 100 ml Pentan aus, filtrierte und wusch den Rückstand auf dem Filter mehrmals mit kaltem Pentan. Es blieb Cyclopentadienylmagnesiumbromid zurück ($^1\text{H-NMR}$). Von den vereinigten Filtraten wurde bei -30°C i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Bei dem Rückstand handelte es sich um **5**; Ausb. 2.4 g (14.6 mmol; 66%). – $^1\text{H-NMR}^7)$ (60 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, TMS, $\delta \equiv 0$): $\delta = 5.06$ (s, Cp), 5.06 (m, 2-H, Allyl), 2.56 [d, 1-H (*syn*), 3-H (*syn*), $^3J_{1\text{-H}(\text{syn}),2\text{-H}} = 6$ Hz], 1.26 [d, 1-H (*anti*), 3-H (*anti*), $^3J_{1\text{-H}(\text{anti}),2\text{-H}} = 11$ Hz].

b) Aus der Umsetzung von **1** mit Allyllithium als Gemisch mit Bis(η^3 -allyl)nickel (**6**): Zu einer mit Ethylen gesättigten Lösung von 3.80 g (20.1 mmol) **1** in 100 ml THF wurden bei -78°C 16 ml einer 1.56 M etherischen Lösung von 25.0 mmol Allyllithium getropft. Innerhalb 1 h schlug die Farbe der Reaktionslösung von Grün über Braun nach Violett um. Nach 23 h bei -78°C wurden bei dieser Temp. i. Vak. die flüchtigen Bestandteile abgezogen; der Rückstand wurde mit 100 ml kaltem Pentan extrahiert, und nach Filtrieren zog man vom Filtrat das Lösungsmittel bei $-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr ab. Man erhielt 2.6 g eines Feststoffs, der laut $^1\text{H-NMR}$ aus **5**, **6a** und **b** im Molverhältnis 48:35:17 bestand. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, $\delta \equiv 3.60$, 193 K): *cis*-Bis(η^3 -allyl)nickel (**6a**): $\delta = 5.18$ (m, 2-H), 3.85 [d, 1-H (*syn*), 3-H (*syn*)], 1.74 [d, 1-H (*anti*), 3-H (*anti*)]. – *trans*-Bis(η^3 -allyl)nickel (**6b**): $\delta = 4.69$ (m, 2-H), 3.61 [teilweise verdeckt durch THF, 1-H (*syn*), 3-H (*syn*)], 2.30 [d, 1-H (*anti*), 3-H (*anti*)].

Thermodynamische Gleichgewichtseinstellung zwischen **11** und **12**: Ca. 10 mmol **11** bzw. **12** oder deren Mischungen wurden bei -78°C in 50 ml THF, das 25 ml (ca. 300 mmol) flüssiges Pro-

Tab. 15. Gleichgewichtseinstellung zwischen den Propyl- und Isopropylnickel-Verbindungen **11** und **12** bei 20°C

Ausgangsprodukt Nr.	[mol-%]	Zeit [h]	Gleichgewichtsmischung ^{a)} 11 ^{b)} : 12 ^{c)}
11	100	48	87 : 13
12	100	48	88 : 12
	100	72	88 : 12

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 193 K). – b) $\delta = 5.24$ (s, Cp). – c) $\delta = 5.19$ (s, Cp).

pen enthielt, gelöst und die Lösung im Autoklaven 48 h bei 20°C gehalten. Nach Abkühlen auf -40°C spülte man die Lösung aus dem Autoklaven und zog bei -78°C i. Vak. die flüchtigen Bestandteile ab. Die Bestimmung des Molverhältnisses 11:12 erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$, s. Tab. 15.

Alken-Insertionen in die Organyl-Nickel-Bindung

Reaktion der Phenyl-Nickel-Bindung in 2c zu 28: Eine Lösung von 0.32 g (1.4 mmol) **2c** in 5 ml $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wurde bei -78°C mit Ethylen gesättigt. Die eine Hälfte der Lösung wurde 1 h, die zweite Hälfte 24 h bei -30°C gehalten. Anschließend zog man bei -78°C/10⁻⁴ Torr überschüssiges Ethylen ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ betrug das Molverhältnis **2c**:**28** nach 1 h 70:30; nach 24 h waren mehr als 90 mol-% **28** vorhanden.

($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-ethylen})(2\text{-phenylethyl})\text{nickel}$ (**28**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.60$, 183 K): $\delta = 7.2-7.0$ (mehrere m, *m*-, *p*- und *o*-H), 5.39 (s, Cp), 3.54 (m, H_A, H_A' , Ethylen), 2.56 (m, 2-H, 2-Phenylethyl), 2.44 (m, H_X, H_X' , Ethylen), 0.15 (m, 1-H, 2-Phenylethyl).

Reaktion der Cyclopropyl-Nickel-Bindung in 2g zu 29

a) **Bei Anwesenheit von überschüssigem Ethylen:** Eine Lösung von 1.37 g (7.1 mmol) **2g** in 40 ml THF wurde im Autoklaven bei 50 bar Ethylendruck 24 h bei 20°C gehalten. Nach Abkühlen auf -30°C wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen. Es blieb eine Mischung von **2g**, **29** und **5** im Molverhältnis 30:62:8 als rotes, viskoses Öl zurück.

($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(2\text{-cyclopropylethyl})(\eta^2\text{-ethylen})\text{nickel}$ (**29**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.60$, 193 K): $\delta = 5.28$ (s, Cp), 3.47 (m, H_A, H_A' , Ethylen), 2.37 (m, H_X, H_X' , Ethylen), 1.13 (m, 2-H, Cyclopropylethyl), 0.61 (m, 1-H, Cyclopropyl), 0.31 (m, 2-, 3-H, Cyclopropyl), 0.11 (m, 1-H, Cyclopropylethyl), -0.08 (m, 2-H', 3-H', Cyclopropyl).

b) **Bei Abwesenheit von überschüssigem Ethylen:** Eine ca. 15proz. Lösung von **2g** wurde 18.5 h bei 40°C gehalten. Laut $^1\text{H-NMR}$ lag neben **5** (**($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-syn-1, anti-3-dimethylallyl})\text{nickel}$** (**30**)) als Hauptkomponente vor.

30⁷⁾: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.60$, 308 K): $\delta = 5.17$ (s, Cp), 3.5 (m, 3-H), 2.9 (m, 1-H), 1.27 (d, 1- CH_3), 0.69 (d, 3- CH_3).

Reaktion der Methyl-Nickel-Bindung in 2a zu 2e: Eine Lösung von 2.81 g (16.8 mmol) **2a** in 50 ml THF wurde im Autoklaven bei 41 bar Ethylendruck 48 h bei 20°C gehalten. Nach Abkühlen auf -40°C und Entspannen wurden bei -30°C/10⁻⁴ Torr die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es blieben 2.68 g rotes, viskoses Öl zurück, das aus **2a** und **e** im Molverhältnis 85:15 bestand ($^1\text{H-NMR}$, 80 MHz).

Reaktion der Methyl-Nickel-Bindung in 23 zu 31 und 32: Eine ca. 15proz. Lösung von **23** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde einige h bei 20°C gehalten. Laut $^1\text{H-NMR}$ enthielt die Probe anschließend neben **23** ca. 12 mol-% **32**.

($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^1, \eta^2\text{-3-methyl-3-butenyl})\text{nickel}$ (**32**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.60$, 243 K): $\delta = 5.20$ (s, Cp), 2.96 (m, 4-H (*Z*)), 2.81 (m, 4-H (*E*), $^2J_{4\text{H},4\text{H}} = 0.8$ Hz), 2.36 (m, 2-H), 2.12 (m, 2-H'), 1.72 (s, 3- CH_3), 0.58 (m, 1-H), -1.13 (m, 1-H'). - $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 313 K): $\delta = 91.14$ (d, Cp), 61.08 (s, C-3), 53.56 (t, C-4), 32.86 (t, C-2), 28.26 (q, 3- CH_3), -30.71 (t, C-1). **23** lagerte sich in ca. 15proz. Lösung in $[\text{D}_8]\text{THF}$ innerhalb von 20 h bei 40°C über **32** in **31** um ($^1\text{H-NMR}$).

($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-anti-1,2-dimethylallyl})\text{nickel}$ (**31**)⁷⁾: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta \equiv 3.60$, 308 K): $\delta = 5.23$ (s, Cp), 3.69 (m, 1-H (*syn*)), 2.92 (d, 3-H (*syn*)), 2.01 (s, 2- CH_3), 1.93 (s, 3-H (*anti*)), 0.75 (d, 1- CH_3 (*anti*)).

Katalytische Oligomerisierung von Ethylen mit **2d**

Allgemeine Vorschrift: 75 ml einer Lösung von ca. 1.5 mmol **2d** in Toluol bzw. THF, s. Tab. 2, wurden im 200-ml-Autoklaven die in Tab. 2 angegebenen Zeiten gehalten. Anschließend kühlte man den Autoklaven auf -35°C , entspannte den Druck und bestimmte im abgeblasenen Gas die Menge an Butenen (MS). Dann wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel bei $-35^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert und im Kondensat die Gehalte an Alkenen gaschromatographisch bestimmt (135 m Squalan, Glas, \varnothing 0.25 mm; 10–100°C, temperaturprogrammiert: 3°C/min; 1.8 bar H_2 ; FID).

- 1) Die Arbeit enthält Teile der Dissertation von C. N., Universität Bochum 1982, und von F. D., in Vorbereitung, Universität Bochum 1984.
- 2) Forschungsstipendiat der Max-Planck-Gesellschaft Nov. 1981 – Juli 1982.
- 3) S. z. B. ^{3a)} A. Nakamura und M. Tsutsui, Principles and Applications of Homogeneous Catalysis, J. Wiley & Sons, New York 1980. – ^{3b)} J. P. Cossee, J. Catal. **3**, 80 (1964); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **85**, 1151 (1966). – ^{3c)} Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. **83**, 121 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 105 (1971).
- 4) ^{4a)} K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E. W. Duck und W. R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. **629**, 172 (1960). – ^{4b)} H. Wesslau, Liebigs Ann. Chem. **629**, 198 (1960). – ^{4c)} R. Streck, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1961.
- 5) Vorläufige Mitteilungen: H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth, J. Organomet. Chem. **228**, C1 (1982); H. Lehmkuhl, S. Pasykiewicz, R. Benn und A. Ruffińska, ebenda **240**, C27 (1982); H. Lehmkuhl, C. Naydowski und M. Bellenbaum, ebenda **246**, C5 (1983); H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth, ebenda **246**, C9 (1983); H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth und R. Mynott, ebenda **254**, C11 (1983).
- 6) W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties und B. W. Houk, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1601 (1961).
- 7) H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, K. Mehler, R. Benn und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 744.
- 8) ^{8a)} H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, J. Organomet. Chem. **188**, C36 (1980). – ^{8b)} H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn und A. Ruffińska, J. Organomet. Chem. **216**, C41 (1981). – ^{8c)} H. Lehmkuhl, A. Ruffińska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 317. – ^{8d)} H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffińska, G. Schroth, R. Mynott und C. Krüger, Chem. Ber. **116**, 2447 (1983).
- 9) R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen und T. Chivers, J. Am. Chem. Soc. **88**, 460 (1966).
- 10) Für den Austausch von Cp- gegen Organylreste zwischen Metallocenen und Organyllithium gibt es einige Beispiele; s. ^{10a)} G. A. Razuvaev, V. N. Lataeva, A. N. Lineva und N. N. Spiridonova, Z. Obshch. Khim. **41**, 2718 (1971) [Chem. Abstr. **76**, 153888q (1972)]. – ^{10b)} W. Seidel und P. Scholz, Z. Chem. **18**, 106 (1978). – ^{10c)} B. L. Booth und G. C. Casey, J. Organomet. Chem. **178**, 371 (1979). – ^{10d)} V. Wiskamp, Dissertation, Universität Bochum 1981. – ^{10e)} K. Jonas und V. Wiskamp, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1113 (1983). – ^{10f)} K. Jonas, Pure Appl. Chem. **56**, 63 (1984).
- 11) H. Werner, Angew. Chem. **89**, 1 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 1 (1977), dort weitere Lit.
- 12) μ -(η^4 -1,3-Alkadien)-bis(η^5 -cyclopentadienylnickel) entsteht bei der Thermolyse von **18**–**21** und **26** zwischen 0 und 40°C . H. Lehmkuhl und F. Danowski, unveröffentlicht.
- 13) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2780 (1974).
- 14) R. T. Hobgood und J. Goldstein, J. Mol. Spectrosc. **12**, 76 (1964).
- 15) J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht und R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5099 (1979).
- 16) ^{16a)} G. Fink und R. Rottler, Angew. Makromol. Chem. **94**, 25 (1981). – ^{16b)} G. T. Crisp, S. Holle und P. W. Jolly, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1667 (1982).
- 17) ^{17a)} R. Cramer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4717 (1965). – ^{17b)} R. B. A. Pardy, J. Organomet. Chem. **216**, C29 (1981).

[382/83]