

Nickelacyclobutabenzole durch oxidative Addition von 7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol an Nickel(0)-Komplexe

Carl Krüger, Klaudia Laakmann, Gerhard Schroth, Harald Schwager und Günther Wilke*

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

Eingegangen am 4. August 1986

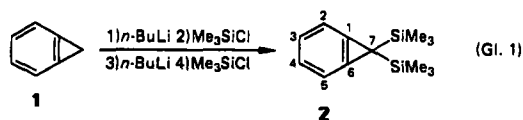
Die Synthese des 7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzols (**2**), ausgehend von Cyclopropabenzol (**1**), wird beschrieben. Die oxidative Addition von **2** an Tris(ethen)nickel(0) (**3**) in Gegenwart von chelatisierenden Aminliganden liefert unter Insertion der Nickelatome in eine der C–C-Einfachbindungen des Cyclopropabenzol-Dreiringes Nickelacyclobutabenzole des Typs **4**. In einer Ligandenaustauschreaktion läßt sich das Tetramethylethylen-diamin im Komplex **4a** durch Phosphorliganden glatt unter Bildung von Nickelacyclobutabenzolen des Typs **5** verdrängen. — Von **4a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt.

Metallacyklen mit vier Ringgliedern kommt aufgrund strukturchemischer und bindungstheoretischer Fragen, aber auch wegen ihrer Bedeutung als Zwischenstufen der Olefin-Metathese¹⁾ erhebliches Interesse zu. Kürzlich konnten wir zeigen, daß durch oxidative Addition von Cyclopropabenzol (**1**) an (1,5-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0) ein bis(methano)überbrücktes Nickela[12]annulen entsteht^{2,3)}.

Weitherhin gelang auf dem Wege der oxidativen Addition die Synthese sonst nur schwer zugänglicher und bislang nur in Ausnahmefällen beschriebener Metallacyclobutabenzole⁴⁾. Dies konnten wir am Beispiel der Umsetzung von **1** mit Nickelkomplexen^{3,5)} zeigen. In diesem Zusammenhang interessierte uns der Einfluß von raumerfüllenden Substituenten in 7-Position des Cyclopropabenzolgerüsts auf den Reaktionsablauf der Metallacyklenbildung. Als Derivat schien das 7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol (**2**) geeignet, das durch Silylierung von **1** in glatter Reaktion erhalten werden konnte. Im folgenden berichten wir über die Synthese von trimethylsilylsubstituierten Nickelacyclobutabenzolen **4**, welche im Vergleich zu den unsubstituierten Nickelverbindungen eine beträchtlich erhöhte Stabilität aufweisen^{3,5)}.

7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol (**2**)

Für das Cyclopropabenzol (**1**) wird eine relativ hohe Acidität gefunden — der pK_a -Wert liegt deutlich unter dem der Methylenprotonen des Cyclopropens und sogar unter dem von Toluol. Aus diesem Grund läßt sich **1** bei tiefen Temperaturen sehr leicht mittels *n*-Butyllithium metallieren. Das



Nickelacyclobutabenzene through Oxidative Addition of 7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzene to Nickel(0) Complexes

The synthesis of 7,7-bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzene (**2**) from cyclopropabenzene (**1**) is reported. The oxidative addition of **2** to tris(ethene)nickel(0) (**3**) in the presence of chelating ligands occurs with insertion of the nickel atom into the C–C-single bond of the cyclopropabenzene three-membered ring to give nickelacyclobutabenzene derivatives **4**. Ligand exchange of the tetramethylethylenediamine in **4a** by phosphorus ligands occurs smoothly to give nickelacyclobutabenzene species **5**. — An X-ray structure analysis of **4a** was performed.

Benzocyclopropenyl-Anion reagiert mit Chlortrimethylsilan in 35% Ausbeute zum 7-(Trimethylsilyl)cyclopropabenzol⁶⁾.

Das 7,7-Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol (**2**) wird auf analogem Wege durch zweimalige Metallierung mittels *n*-Butyllithium und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan in einer „Ein-Topf-Reaktion“ in 33proz. Ausbeute aus **1** erhalten (Gl. 1).

Die Struktur von **2** wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt. Das UV-Spektrum von **2** ähnelt dem von **1**, jedoch sind die Banden um etwa 20 nm zu höherer Wellenlänge verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die aromatischen Protonen durch ein bei $\delta = 6.88$ zentriertes AA'BB'-System charakterisiert. Die Äquivalenz der Trimethylsilylgruppen ($\delta = -0.05$) läßt zumindest im Zeitmittel auf ein planares Cyclopropabenzol-Skelett schließen. Die ¹³C-NMR-Daten stehen ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur von **2**.

Synthese

Die Umsetzung von Cyclopropabenzol **2** mit einem 1:1-Gemisch von Tris(ethen)nickel(0) (**3**)⁷⁾ und dem entsprechenden Chelatamin in Ether (Gl. 2) liefert unter Freisetzung von Ethen in Ausbeuten von 60–80% die Nickelacyclobutabenzole des Typs **4**. Die Komplexe **4a–d** entstehen im Zuge einer oxidativen Addition durch Insertion der Nickelatome in eine der C–C- σ -Bindungen des Dreiringes von **2**.

Zur präparativen Darstellung werden die Reaktionskomponenten bei -78°C unter gutem Rühren zusammengegeben und die Reaktionsmischung dann langsam ohne Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. **4a** und **4d** kristallisieren aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit schon bei ihrer Bildung beim Erwärmen spontan aus, während im Fall von **4b** und **4c** die Reaktionslösung zur Kristallisation wieder abgekühlt werden muß. Die bei Raumtemperatur stabilen, oxidationsempfindlichen Nickel(II)-Verbindungen **4a–d**

für den Chelatliganden eine Vorzugskonformation ein, und infolge der Chiralität des Nickelatoms sind die Protonen der beiden Trimethylsilylgruppen inäquivalent ($\delta = 0.20$ und 0.29). In den ^{31}P -NMR-Spektren von **5a–c** werden jeweils die Aufspaltungsmuster von AX-Spinsystemen beobachtet. In den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Signale der an Nickel gebundenen bistrimethylsilylierten C-Atome C-7 bei hohem Feld ($\delta = 1$ bis -17). Aus den unterschiedlichen Beträgen der P, C-1- und P, C-7-Kopplungskonstanten in **5a–c** (Tab. 2) kann auf eine quasi quadratisch-planare Konfiguration am Nickelatom geschlossen werden, was – wie später gezeigt werden wird – für **4a** anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Das Kohlenstoffatom C-6 des aromatischen Restes tritt bei auffallend tiefem Feld ($\delta = 159–163$) in Resonanz. In **4c** wird – wie schon im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen beobachtet – auch für die Kohlenstoffatome C-9/10 der beiden Trimethylsilylgruppen Inäquivalenz festgestellt ($\delta = 4.44$ und 4.93).

Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Von der im monoklinen System kristallisierenden Verbindung **4a** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (siehe Tab. 3). Abb. 1 veranschaulicht die Struktur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Mittelwerte) beider unabhängigen und lediglich geringfügig unterschiedlichen Moleküle sind in Tab. 4 zusammengefasst; Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 5. Die Nickel-Atome liegen in Verbindung **4a** quadratisch-planar koordiniert vor, wobei der TMEDA-Ligand zwei Koordinationsstellen besetzt und die verbleibenden beiden Positionen jeweils mit unterschiedlichen Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindungen charakteristischer Länge [$\text{Ni}-\text{C}(\text{sp}^2)$: 1.897 \AA ; $\text{Ni}-\text{C}(\text{sp}^3)$: 2.075 \AA] belegt sind. Beide unabhängigen Moleküle unterscheiden sich le-

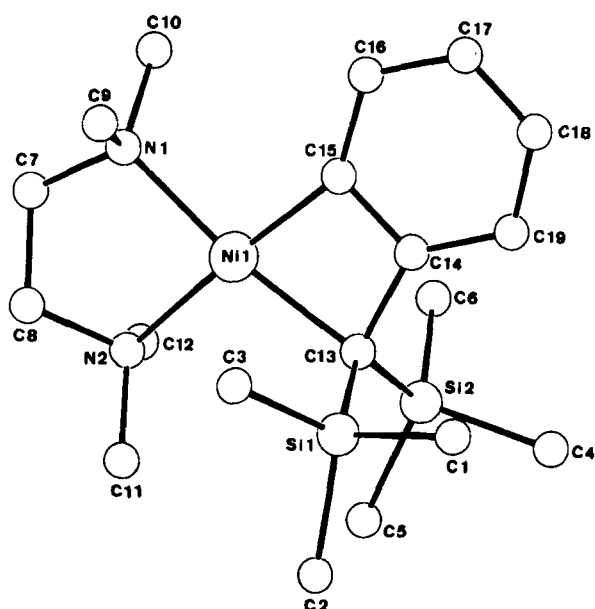


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** (Mol. 1)

diglich durch die Winkel der Koordinationsebenen am Nickel-Atom ($\text{N}-\text{Ni}-\text{N}$ gegen $\text{C}-\text{Ni}-\text{C}$ 5.2 bzw. 3.1°).

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4a**⁽¹⁾

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{NiSi}_2$, $M_r = 409.4$
$a = 15.156(3)$, $b = 17.203(5)$, $c = 18.197(6) \text{ \AA}$,
$\beta = 95.14(3)^\circ$, $V = 4725.3 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$,
$Z = 8$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14),
$\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 9.27 \text{ cm}^{-1}$, Wellenlänge $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$,
Kristallgröße $0.18 \times 0.75 \times 0.40 \text{ mm}$, Kristallfarbe rotbraun,
Theta-Bereich $1.0 < \Theta < 27.3^\circ$, Meßmethode $\Omega-2\Theta$,
Gemessene Reflexe $9703 \pm h, +k, +l$,
Unabhängige Reflexe 9034,
Beobachtete Reflexe 5240 ($I \geq 2\sigma(I)$),
Verfeinerte Parameter 433,
$R = 0.044$, $R_w = 0.048$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$),
Restelektronendichte $\rho = 0.47 \text{ e \AA}^{-3}$,
keine Absorptionskorrektur.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **4a** (Mittelwerte; Standardabweichungen in Klammern)

Ni1	-	N1	2.037(7)		
Ni1	-	N2	2.06(2)		
Ni1	-	C13	2.075(4)		
Ni1	-	C15	1.897(4)		
Si1	-	C13	1.870(5)		
Si2	-	C13	1.87(2)		
C13	-	C14	1.534(5)		
C14	-	C15	1.38(1)		
N1	-	Ni1	-	N2	84.8(3)
N1	-	Ni1	-	C13	168.8(2)
N1	-	Ni1	-	C15	97.8(2)
N2	-	Ni1	-	C13	105.9(3)
N2	-	Ni1	-	C15	177(1)
C13	-	Ni1	-	C15	71.7(2)
Ni1	-	C13	-	Si1	111(1)
Ni1	-	C13	-	Si2	116(2)
Ni1	-	C13	-	C14	85.3(3)
Si1	-	C13	-	Si2	120.8(9)
Si1	-	C13	-	C14	108(1)
Si2	-	C13	-	C14	109(1)
C13	-	C14	-	C15	106.0(4)
Ni1	-	C15	-	C14	96.9(3)

Experimenteller Teil

Die Versuche mit Organonickel-Verbindungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen mit getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – NMR-Spektren: Bruker AM 200 und Bruker WH 400 (^1H -NMR), Bruker WM 300 (^{13}C -NMR), Bruker WP 80 (^{31}P -NMR). – IR-Spektren: Nicolet-7199-FT-IR-Spektrometer. – UV-Spektren: Cary-14-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. – Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

7,7-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien (**2**): 15 ml (0.14 mol) **1**⁽¹⁰⁾ werden bei -78°C in 150 ml Tetrahydrofuran (THF)

Tab. 5. Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ für **4a**

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
NI1	0.3245 (1)	0.2349 (1)	0.1564 (1)	0.035
NI2	0.2518 (1)	0.1637 (1)	0.7161 (1)	0.039
SI1	0.4053 (1)	0.0719 (1)	0.1038 (1)	0.045
SI2	0.2989 (1)	0.0684 (1)	0.2498 (1)	0.052
SI3	0.1819 (1)	0.2106 (1)	0.5467 (1)	0.058
SI4	0.2845 (1)	0.0453 (1)	0.5765 (1)	0.060
N1	0.3136 (2)	0.3506 (2)	0.1326 (2)	0.052
N2	0.4297 (2)	0.2675 (2)	0.2285 (2)	0.050
N3	0.2614 (2)	0.1949 (2)	0.8241 (2)	0.051
N4	0.3745 (2)	0.2172 (2)	0.7148 (2)	0.050
C1	0.3598 (3)	-0.0099 (3)	0.0439 (3)	0.079
C2	0.5040 (3)	0.0267 (3)	0.1571 (3)	0.065
C3	0.4452 (3)	0.1458 (3)	0.0387 (3)	0.061
C4	0.2624 (4)	-0.0351 (3)	0.2368 (4)	0.092
C5	0.3934 (3)	0.0591 (3)	0.3237 (3)	0.081
C6	0.2065 (3)	0.1214 (3)	0.2900 (3)	0.077
C7	0.3812 (3)	0.3942 (3)	0.1800 (3)	0.077
C8	0.4589 (3)	0.3441 (3)	0.1995 (3)	0.073
C9	0.3304 (3)	0.3605 (3)	0.0549 (3)	0.069
C10	0.2256 (3)	0.3843 (3)	0.1449 (3)	0.070
C11	0.5082 (3)	0.2168 (3)	0.2369 (3)	0.064
C12	0.3967 (4)	0.2787 (3)	0.3006 (3)	0.081
C13	0.3205 (2)	0.1143 (2)	0.1610 (2)	0.036
C14	0.2341 (2)	0.1215 (2)	0.1109 (2)	0.038
C15	0.2248 (2)	0.2001 (2)	0.0946 (2)	0.039
C16	0.1521 (3)	0.2243 (3)	0.0462 (2)	0.048
C17	0.0912 (3)	0.1699 (3)	0.0170 (3)	0.060
C18	0.1003 (3)	0.0932 (3)	0.0354 (3)	0.066
C19	0.1718 (3)	0.0668 (3)	0.0825 (3)	0.058
C21	0.0805 (4)	0.1888 (3)	0.4833 (3)	0.089
C22	0.2638 (4)	0.2422 (3)	0.4808 (3)	0.083
C23	0.1503 (3)	0.2979 (3)	0.6015 (3)	0.072
C24	0.2271 (4)	-0.0067 (3)	0.4952 (3)	0.095
C25	0.3954 (4)	0.0696 (3)	0.5435 (3)	0.087
C26	0.3041 (4)	-0.0282 (3)	0.6513 (3)	0.088
C27	0.3464 (3)	0.2357 (3)	0.8438 (3)	0.070
C28	0.3763 (3)	0.2736 (3)	0.7766 (3)	0.065
C29	0.1882 (3)	0.2501 (3)	0.8346 (3)	0.067
C30	0.2555 (3)	0.1289 (3)	0.8764 (3)	0.064
C31	0.3958 (3)	0.2595 (3)	0.6490 (3)	0.071
C32	0.4424 (3)	0.1575 (3)	0.7318 (3)	0.073
C33	0.2166 (3)	0.1277 (3)	0.6088 (2)	0.045
C34	0.1343 (3)	0.0935 (2)	0.6401 (3)	0.048
C35	0.1409 (3)	0.1125 (2)	0.7136 (3)	0.041
C36	0.0731 (3)	0.0888 (3)	0.7560 (3)	0.054
C37	0.0020 (3)	0.0460 (3)	0.7232 (4)	0.065
C38	-0.0033 (3)	0.0273 (3)	0.6520 (4)	0.077
C39	0.0625 (3)	0.0503 (3)	0.6069 (3)	0.071

vorgelegt und innerhalb 1 h mit 95 ml *n*-Butyllithium (1.62 M, 0.15 mol) versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei -55°C wird das Reaktionsgemisch auf -78°C abgekühlt und mit 20 ml (0.15 mol) Chlortrimethylsilan versetzt. In die entstandene braune Suspension werden erneut 95 ml *n*-Butyllithium-Lösung gegeben und nach 1 h Rühren bei -55°C bei -78°C 20 ml Chlortrimethylsilan. Die nun grüne Suspension wird über Nacht langsam auf Raumtemp. erwärmt, dann vorsichtig mit 60 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung hydrolysiert und mit weiteren 400 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase extrahiert man zweimal mit je 100 ml Diethylether. MgSO_4 -Trocknung und Abziehen des Solvens ergeben einen dunkelgelben zähflüssigen Rückstand, der sofort i. Ölpumpenvak. (Sdp. $42^\circ\text{C}/0.15$ Torr) destilliert wird. Ausb. 11 g (33%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C): $\delta = -0.05$ (s; 18H, SiMe_3), AA'BB'-Signal ($\delta_A = 6.91$, $\delta_B = 6.85$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 , TMS, 40°C): $\delta = -1.2$ (q, $J(\text{C},\text{Si}) = 52.3$ Hz; SiCH_3), 29.4 (s, $J(\text{C},\text{Si}) = 51.9$ Hz; C-7), 111.8 (d; C-2, C-5), 126.4 (d; C-3, C-4), 132.8 (s; C-1, C-6). — IR (KBr): UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 284$ nm (636), 289 (5018), 292 (4734), 297 (3966). — 1435 cm^{-1} (C=C), 3055 (C-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 (2, M^+), 191 (2), 161 (5), 146 (26), 145 (21), 73 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Si}_2$ (234.5) Ber. C 66.59 H 9.46 Si 23.95
Gef. C 66.66 H 9.36 Si 23.79

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)-nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (4a**):** Zu einer aus 848 mg (3.65 mmol) CDT-Ni^{III} hergestellten Tris(ethen)nickel(0)-Lösung (3)⁷⁾ in 30 ml Diethylether werden bei -78°C 0.61 ml (4.02 mmol) TMEDA gegeben, danach wird über eine D_4 -Fritte filtriert. Das klare Filtrat versetzt man bei -78°C mit 0.98 ml (3.65 mmol) **2**. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemp. schlägt die Farbe von Gelb nach Braun um. Man läßt die Lösung ohne Rühren 4 h bei Raumtemp. stehen, dabei fallen braune Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 2 d lang auf -78°C gekühlt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge befreit und einmal mit kaltem Diethylether gewaschen sowie bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.21 g (81%) braune Würfel vom Schmp. 146°C . — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, -80°C): s. Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, -30°C): s. Tab. 2. — IR (KBr): 865 cm^{-1} , 1231 (SiMe_3), 1483, 1561 (C=C), 3006, 3023, 3074 (C-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (9, M^+), 232 (83), 174 (100), 146 (45), 73 (50).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiSi}_2$ (409.4)

Ber. C 55.74 H 9.36 N 6.84 Ni 14.34 Si 13.72
Gef. C 55.80 H 9.24 N 6.62 Ni 14.43 Si 13.61

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[(*N,N,N',N'*-tetraethylethylendiamin)-nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (4b**):** Zu einer aus 720.2 mg (3.1 mmol) CDT-Ni^{III} hergestellten Tris(ethen)nickel(0)-Lösung (3)⁷⁾ in 25 ml Diethylether werden bei -78°C 0.72 ml (3.4 mmol) TEEDA gegeben, danach wird über eine D_4 -Fritte filtriert. Das klare Filtrat versetzt man bei -78°C mit 0.83 ml (3.1 mmol) **2** und läßt die gelbe Lösung auf Raumtemp. kommen. Nach 0.5 h ist die Farbe nach Braun umgeschlagen. Zur Kristallisation wird langsam auf -78°C gekühlt und 3 d bei dieser Temperatur belassen. Der Niederschlag wird von der Mutterlauge befreit, einmal mit kaltem Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 901 mg (62%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 123°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, -50°C): s. Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, -50°C): s. Tab. 2. — IR (KBr): 865 cm^{-1} , 1231 (SiMe_3), 1540, 1562 (C=C), 3010, 3040, 3075 (C-H). — MS (70 eV): Die Probe zersetzt sich. Es lassen sich TEEDA und $\text{C}_7\text{H}_8(\text{SiMe}_3)_2$ nachweisen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiSi}_2$ (465.5)

Ber. C 59.34 H 9.96 N 6.02 Ni 12.61 Si 12.07
Gef. C 59.40 H 10.00 N 5.89 Ni 12.76 Si 11.86

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[(*N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylentriamin)nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (4c**):** Zu einer aus 722.5 mg (3.1 mmol) CDT-Ni^{III} hergestellten Tris(ethen)nickel(0)-Lösung (3)⁷⁾ in 20 ml Diethylether werden bei -78°C 0.75 ml (3.4 mmol) PMDTA gegeben, danach wird über eine D_4 -Fritte filtriert. Das klare Filtrat versetzt man bei -78°C mit 0.83 ml (3.1 mmol) **2** und läßt die gelbe Lösung auf Raumtemp. kommen. Nach 0.5 h ist die Farbe nach Braun umgeschlagen. Zur Kristallisation wird langsam auf -78°C gekühlt und 3 d bei dieser Temperatur belassen. Der Niederschlag wird von der Mutterlauge befreit, einmal mit kaltem Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.08 g (75%) braune Kristalle vom Schmp. 144°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, -80°C): s. Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS, 38°C): s. Tab. 2. — IR (KBr): 868 cm^{-1} , 1230 (SiMe_3), 1540, 1563 (C=C), 3000, 3020, 3030, 3040, 3080 (C-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 465 (27, M^+), 231 (100), 72 (24).

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{NiSi}_2$ (466.5)

Ber. C 56.64 H 9.72 N 9.01 Ni 12.59 Si 12.04
Gef. C 56.75 H 9.84 N 9.12 Ni 12.46 Si 11.88

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[[2,2'-bipyridyl]nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**4d**): Zu einer aus 540 mg (2.3 mmol) CDT-Ni¹¹⁾ hergestellten Tris(ethen)nickel(0)-Lösung (**3**)⁷⁾ in 30 ml Diethylether wird bei -78°C eine Lösung von 364 mg (2.3 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 15 ml Diethylether gegeben, danach wird über eine D₄-Fritte filtriert. Das klare Filtrat versetzt man bei -78°C mit 0.62 ml (2.3 mmol) **2**. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemp. schlägt die Farbe von Dunkelgrün nach Blauviolett um. Man läßt die Lösung ohne Rühren bei Raumtemp. stehen; dabei fallen dunkelviolette Nadeln aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 1 d auf -78°C gekühlt. Die Kristalle werden von der Mutterlauge befreit und einmal mit kaltem Pentan gewaschen sowie bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 626 mg (61%) tiefviolette Nadeln vom Schmp. 187°C. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, TMS, 27°C): s. Tab. 1. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, TMS, 38°C): s. Tab. 2. — IR (KBr): 863 cm⁻¹, 1230 (SiMe₃), 1550, 1565 (C=C), 3030, 3040, 3080, 3130 (=C-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 448 (9, M⁺), 272 (19), 214 (100), 73 (16).

C₂₃H₃₀N₂NiSi₂ (449.4)

Ber. C 61.47 H 6.73 N 6.23 Ni 13.06 Si 12.50

Gef. C 61.36 H 6.80 N 6.06 Ni 13.29 Si 12.38

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[[bis(trimethylphosphan)nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**5a**): Zu einer Lösung von 2.46 g (6.0 mmol) **4a** in 80 ml Diethylether werden bei Raumtemp. unter gutem Rühren 1.28 ml (12.6 mmol) Trimethylphosphan zugetropft. Man läßt die braune Lösung 1 d bei Raumtemp. nachrühren, danach wird auf -78°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden von der Mutterlauge befreit, einmal mit kaltem Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.18 g (82%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 90°C (Zers.). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, TMS, -80°C): s. Tab. 1. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, TMS, -80°C): s. Tab. 2. — ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]THF, -80°C): δ = -20.3/-13.0 [dd, *J*(P,P) = 11.0 Hz]. — IR (KBr): 860 cm⁻¹, 1235 (SiMe₃), 1540, 1560 (C=C), 3030, 3040, 3080 (=C-H). — MS (70 eV): Die Probe zersetzt sich.

C₁₉H₄₀NiP₂Si₂ (445.4)

Ber. C 51.24 H 9.05 Ni 13.18 P 13.91 Si 12.61

Gef. C 51.17 H 9.10 Ni 13.24 P 13.82 Si 12.55

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**5b**): Zu einer Lösung von 583.2 mg (1.42 mmol) **4a** in 20 ml Diethylether wird bei Raumtemp. unter gutem Rühren eine Lösung von 601.1 mg (1.42 mmol) *dpe* in 30 ml Diethylether gegeben. Die rotbraune Reaktionsmischung wird 1 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend über eine D₄-Fritte abfiltriert. Beim Kühlen auf -78°C fällt ein ockerfarbener Niederschlag aus. Die Kristalle werden von der Mutterlauge befreit und einmal mit kaltem Pentan gewaschen, danach bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 677.6 mg (67%) ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 190°C (Zers.). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, TMS, -80°C): s. Tab. 1. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, TMS, 38°C): s. Tab. 2. — ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]THF, 37°C): δ = 51.1/64.2 [*J*(P,P) = 6.4 Hz]. — IR (KBr): 870 cm⁻¹, 1230 (SiMe₃), 1540, 1560 (C=C), 3030, 3080 (=C-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 714 (2, M⁺), 699 (4, M⁺ - CH₃), 632 (2), 538 (47), 480 (100), 398 (62), 339 (31), 316 (62), 234 (57), 146 (36), 73 (66).

C₃₉H₇₀NiP₂Si₂ (715.8)

Ber. C 65.44 H 9.86 Ni 8.20 P 8.65 Si 7.85

Gef. C 65.38 H 9.90 Ni 8.28 P 8.54 Si 7.76

7,7-Bis(trimethylsilyl)-8-[[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]nickela]bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**5c**): Zu einer Lösung von 538.1 mg (1.31 mmol) **4a** in 20 ml Diethylether wird bei Raumtemp. unter gutem Rühren eine Suspension von 538.2 mg (1.35 mmol) *dpe* in 40 ml Diethylether gegeben. Nach 0.5 h schlägt die braune Farbe nach Orange um. Es wird 1 d bei Raumtemp. nachgerührt, danach auf -78°C gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine D₄-Fritte abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 750 mg (83%) gelbe Kristalle vom Schmp. 223°C (Zers.). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, TMS, 27°C): s. Tab. 1. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, TMS, 38°C): s. Tab. 2. — ³¹P-NMR (32 MHz, [D₈]THF, 37°C): δ = 39.4/48.8 [dd, *J*(P,P) = 16.5 Hz]. — IR (KBr): 870 cm⁻¹, 1240 (SiMe₃), 1540, 1565 (C=C), 3040, 3060, 3080 (=C-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 690 (3, M⁺), 675 (1, M⁺ - CH₃), 514 (63), 456 (40), 428 (62), 398 (17), 289 (32), 262 (38), 183 (100), 146 (57), 73 (98).

C₃₉H₄₆NiP₂Si₂ (691.6)

Ber. C 67.73 H 6.70 Ni 8.49 P 8.96 Si 8.12

Gef. C 67.59 H 6.81 Ni 8.64 P 8.85 Si 8.19

CAS-Registry-Nummern

1: 4646-69-9 / 2: 103322-20-9 / 3: 50696-82-7 / **4a**: 106250-13-9 / **4b**: 106232-49-9 / **4c**: 106232-50-2 / **4d**: 106232-51-3 / **5a**: 106232-48-8 / **5b**: 106232-52-4 / **5c**: 106232-53-5

- ¹⁾ R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, S. 499, und dort zit. Lit., Pergamon Press, 1982.
- ²⁾ R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 367; H. Schwager, R. Neidlein, G. Wilke, *Deutsch-Österr. Chemikertreffen 1986*, Vortragsband S. 68.
- ³⁾ H. Schwager, *Dissertation*, Ruhr-Univ. Bochum, 1986.
- ⁴⁾ T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2448; L. Dahlenburg, V. Sinnwell, D. Thoennes, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3367; J. F. Traven, M. Yu. Eismont, V. V. Redchenko, B. I. Stepanov, *Zh. Obshch. Khim.* **50** (1980) 2007 [*Chem. Abstr.* **94** (1981) 29681z]; T. Behling, G. S. Girolami, G. Wilkinson, R. G. Somerville, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 877; J. A. Statler, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1984**, 1731; H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 7.
- ⁵⁾ R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 7.
- ⁶⁾ C. Eaborn, R. Eidenschink, S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **124** (1977) C 27.
- ⁷⁾ K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 525.
- ⁸⁾ T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 265.
- ⁹⁾ *NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr.
- ¹⁰⁾ W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* **55** (1976) 12.
- ¹¹⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52056, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[175/86]