

# Insertion koordinierten Olefins in die Organyl–Metall-Bindung bei CpNi(organyl)( $\eta^2$ -olefin)-Komplexen

Herbert Lehmkuhl\*, Thomas Keil, Reinhard Benn, Anna Rufińska, Carl Krüger, Joanna Popławska und Marita Bellenbaum

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

Eingegangen am 11. Mai 1988

CpNiR( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe **1–13** reagieren mit Insertion des koordinierten Ethylens in die R–Ni-Bindung. Bei R = Ph (**5**) und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X [X = Me (**6**), CMe<sub>3</sub> (**7**), SiMe<sub>3</sub> (**8**), OMe (**9**), F (**11**), Cl (**12**), Br (**13**)] lassen sich zwischen –50 und –10°C die primären Reaktionsprodukte **D** durch Komplexierung an Ethylen z. B. als CpNi(*p*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), **22** bzw. **23**, oder mit [D<sub>4</sub>]Ethylen als **24** abfangen. Bei Abwesenheit überschüssigen Ethylens lagern sie sich in die (1,2,7- $\eta^3$ -Benzyl)NiCp-Komplexe **14–21** um. Verglichen mit der CpNiPh-Verbindung **5** beschleunigen Donorsubstituenten und verzögern Akzeptorgruppen in *p*-Ph-Stellung die Insertion komplexierten Ethylens. Entsprechende Cp\*Ni(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe **25–27** sind weniger reaktiv und bilden erst bei um ca. 30°C höherer Temp. mit überschüssigem Ethylen die Ethylen-Komplexe der Insertionsprodukte. Aus den  $\eta^2$ -Butadien-Verbindungen CpNiR(1–2- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>) [R = Ph (**31**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me (**32**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>3</sub> (**33**)] werden bereits oberhalb –60°C durch Insertion der koordinierten C=C-Bindung die *anti*-(1-Benzyl- $\eta^3$ -allyl)NiCp-Komplexe **35b–37b** erhalten, die sich bei 60°C in die thermodynamisch stabileren *syn*-Isomeren **a** umlagern. Die Reaktionsfähigkeit der Cp(organyl)Ni( $\eta^2$ -olefin)-Komplexe zur Olefin-Insertion in die Organyl–Ni-Bindung sinkt in der Reihe: Cp-Ni(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(butadien) > CpNi(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > Cp\*Ni(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > CpNi(alkyl)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (alkyl = Me, Et > Pr, Bu).

Die Verlängerung einer an Metall gebundenen Alkylkette durch Insertion komplexierten Alkens in die Alkyl–Metall-Bindung wird als einer der Elementarschritte bei durch Organylmittel katalysierten Di-, Oligo- oder Polymerisationen von Olefinen angenommen<sup>1–5</sup>. Zur Insertion (Schema 1, Weg b) alternative Wege sind Reaktionsfolgen von  $\alpha$ -H-Eliminierung des Alkylmetalls zum Hydridometallcarben, Bildung eines Metallacyclobutans mit Olefin und reduktive Spaltung einer M–C-Bindung (Schema 1, Weg a)<sup>6,7</sup> oder oxidative Kupplung von zwei komplexierten Olefin-Einheiten zum Metallacyclopentan und  $\beta$ -H-Übertragung von der an Metall gebundenen Alkyl-Gruppe unter Spaltung einer M–C-Bindung im Metalla-Cyclus (Schema 1, Weg c)<sup>8</sup>.

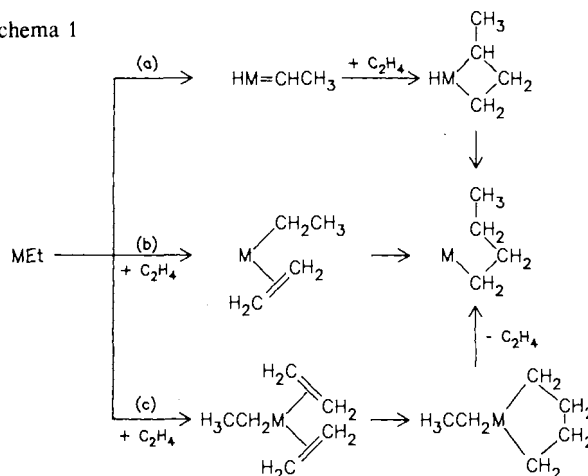
Bezüglich der Insertion von komplexiertem Olefin in die Organyl–Metall-Bindung definierter Komplexe zu gut charakterisierten metallorganischen Produkten fehlten bisher geeignete reaktive Modellkomplexe<sup>8–14</sup>.

McClure und Barnett<sup>15</sup> hatten schon früher beobachtet, daß ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -cyclopentenyl)nickel bei 145–150°C katalytisch Ethylen in ein Gemisch von haupt-

## Insertion of Coordinated Olefins into the Organyl–Metal Bond of CpNi(organyl)( $\eta^2$ -olefin) Complexes

The CpNiR( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) complexes **1–13** react with insertion of the coordinated ethylene into the Ni–R bond. In the cases where R = Ph (**5**) and *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X [X = Me (**6**), CMe<sub>3</sub> (**7**), SiMe<sub>3</sub> (**8**), OMe (**9**), F (**11**), Cl (**12**), Br (**13**)], the primary reaction products **D** can be trapped at –50 to –10°C by complexation to ethylene, to give, e.g., CpNi(*p*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), **22** and **23**, or to [D<sub>4</sub>]ethylene to give **24**. Rearrangement to the (1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)NiCp complexes **14–21** occurs in the absence of excess ethylene. The rate of insertion of the complexed ethylene increases (relative to the CpNiPh compound **5**) in the presence of donor substituents in the *p*-Ph position and decreases in the presence of acceptor groups. The complexes Cp\*Ni(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) **25–27** are less reactive; they require temperatures ca. 30°C higher than their Cp analogues to form the ethylene complexes of their insertion products. The  $\eta^2$ -butadiene compounds CpNiR(1–2- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>) [R = Ph (**31**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me (**32**), *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>3</sub> (**33**)] react above –60°C with insertion of the coordinated C=C bond to give the *anti*-(1-benzyl- $\eta^3$ -allyl)NiCp compounds **35b–37b**, and these rearrange at 60°C to the thermodynamically more stable *syn* isomers **a**. The reactivity of the Cp(organyl)Ni( $\eta^2$ -olefin) complexes with respect to olefin insertion into the organyl–Ni bond decreases in the order: CpNi(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(butadiene) > CpNi(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > Cp\*Ni(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > CpNi(alkyl)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (alkyl = Me, Et > Pr, Bu).

Schema 1



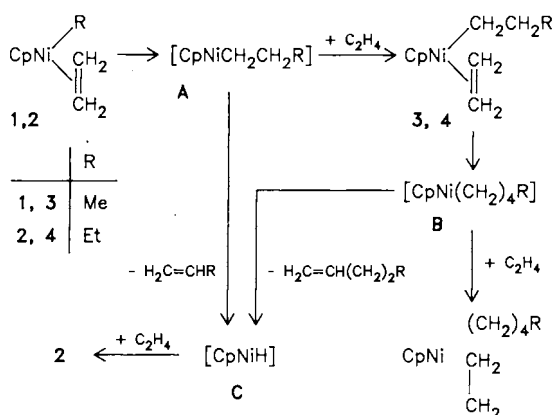
sächlich 1-Buten neben 2-Buten und n-Hexenen umwandelt und als katalytisch aktive Spezies CpNi(ethyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) angenommen. Wir haben kürzlich diese Verbindung **2** und andere analoge CpNi(organyl)( $\eta^2$ -olefin)-

Komplexe<sup>11,16–18)</sup> durch Umsetzung von Nickelocen mit Organyllithium und Olefin dargestellt und vollständig charakterisiert. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Olefin-Insertion bei diesen Komplexen.

#### Ethylen-Insertion bei CpNi(alkyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexen

Die CpNi(alkyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe sind i. allg. kurzzeitig bei 20 °C haltbar<sup>16)</sup>, bei längerem Stehen oder höheren Temp. zerfallen sie als Folge der Abspaltung des komplexierten Ethylens<sup>19)</sup>. Daher erhöht sich ihre Stabilität durch Anwesenheit überschüssigen Ethylens. So läßt sich der entsprechende Ethylnickel-Komplex **2** in mit Ethylen gesättigter [D<sub>8</sub>]THF-Lösung bei 20 °C 7 d unverändert halten. Erhöht man den Ethylen-Druck auf ca. 40 bar, werden in 48 h 16 mol-% der entsprechenden Butylnickel-Verbindung **4** gebildet (Schema 2). Der Methylnickel-Komplex **1** verhält sich ähnlich und bildet bei gleichen Bedingungen 15 mol-% der Propylnickel-Verbindung **3**. Bei **3** und **4** ist dagegen bei 20 °C (48 h) mit Ethylen (40 bar) keine Reaktion zu Nickel-Komplexen mit Pentyl- oder Hexyl-Resten beobachtbar (<sup>1</sup>H-NMR). Hierzu benötigt man mindestens 40 °C. **3** reagiert dann in 48 h mit Ethylen (40 bar) zu einem Gemisch von CpNi(alkyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexen mit gerad- und ungeradzahligem Alkyl-Gruppen (alkyl = ethyl, butyl, hexyl und propyl, pentyl, heptyl), die im Massenspektrum durch ihre relativ intensiven (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Fragmente nachgewiesen wurden. Die Reihe der Verbindungen mit geradzahligem Alkyl-Resten entsteht wahrscheinlich aus den Propyl-, Pentyl- bzw. Heptylnickel-Verbindungen durch eine Reaktionsfolge von  $\beta$ -H-Eliminierung aus **A** oder **B** (R = Me) zum Hydrid **C** und dessen Reaktion mit Ethylen zu **2**. Bei 120 °C katalysiert **2** die Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten und höhere Oligomere des Ethylens.

Schema 2

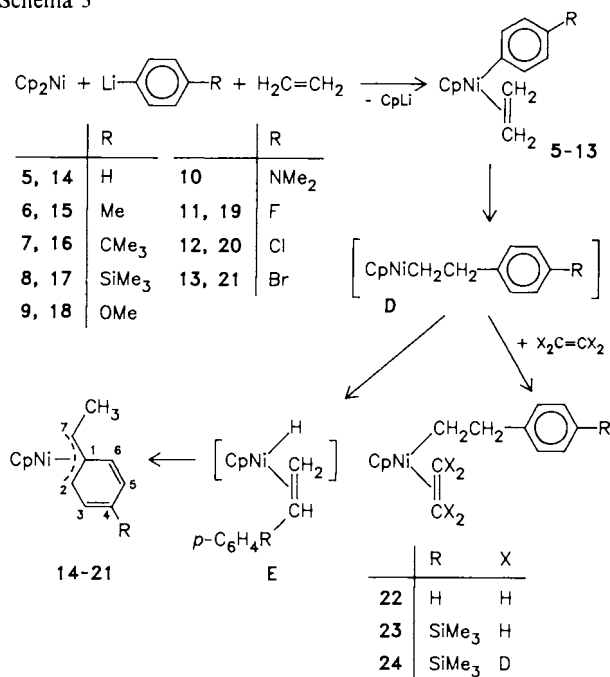


#### Ethylen-Insertion bei CpNi(aryl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexen

Anders als die vorher besprochenen Alkylnickel-Komplexe **2–4** verhält sich CpNiPh( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) (**5**). Die zwischen -78 und -50 °C isolierbare Verbindung reagiert bereits zwischen -50 und -30 °C langsam mit Ethylen zu **D**, das sich in Gegenwart überschüssigen Ethylens als **22**<sup>16)</sup> ab-

fangen läßt; s. Schema 3. Wir haben jetzt eine Reihe analoger, jedoch in *p*-Stellung substituierter CpNi(aryl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe **6–13** aus Nickelocen, *p*-substituiertem Aryllithium und Ethylen zwischen -78 und -50 °C hergestellt (Schema 3). Sie verhalten sich bezüglich der Weiterreaktion mit Ethylen ähnlich wie **5**. So bildet beispielsweise die *p*-Trimethylsilylphenyl-Verbindung **8** bei -40 °C mit Ethylen in 24 h quantitativ den entsprechenden 2-Arylethylnickel-Komplex **23**. Weder bei **22** noch bei **23** wird unter diesen Bedingungen eine Weiterreaktion mit Ethylen beobachtet, da offensichtlich die entstandene prim.-Alkyl-Ni-Bindung wesentlich weniger reaktiv als die Aryl-Ni-Bindung in den Ausgangskomplexen **5** bzw. **8** ist.

Schema 3



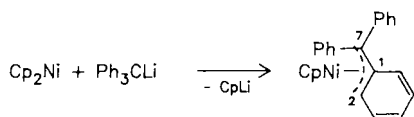
Für die Bildung von **22** und **23** aus **5** bzw. **8** schieden die Reaktionswege (a) (Schema 1) wegen Fehlens eines  $\alpha$ -H-Atoms im Organyl-Rest der Ausgangskomplexe und (c) aufgrund der Art der Reaktionsprodukte aus. Da die Reaktionen jedoch in Gegenwart überschüssigen Ethylens durchgeführt wurden, blieb die Frage offen, ob komplexiertes Ethylen in **5** oder **8** in die Aryl-Ni-Bindung inseriert und das im Überschuß vorhandene Ethylen die Zwischenstufe **D** durch Koordination zu **22** oder **23** stabilisiert, oder ob dieses Ethylen – nach Besetzung einer weiteren Koordinationsstelle am Ni zu einer reaktiven Zwischenstufe – in die Aryl-Ni-Bindung inseriert. Wir haben daraufhin **8** bei 20 °C im Autoklaven mit [D<sub>4</sub>]Ethylen umgesetzt und ausschließlich Komplex **24** mit in die Aryl-Ni-Bindung inseriertem Ethylen und koordiniertem [D<sub>4</sub>]Ethylen erhalten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** fehlen im Vergleich zu **23** lediglich die Signale der Ethylen-Protonen, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird – bei sonst fast identischen Signalen und Aufspaltungsmustern – für die C-Atome des koordinierten Olefins anstelle des Triplets bei  $\delta = 51.6$

( $^1J_{C,H} = 157$  Hz) ein durch nicht aufgelöste  $J_{C,D}$ -Kopplungen verbreitertes Signal bei  $\delta = 51.1$  beobachtet. Für C-1 und C-2 des 2-Arylethyl-Restes findet man in **23** und **24** nahezu gleiche  $\delta$ -Werte und identische Multiplizitäten (C-1:t,  $^1J_{C,H} = 135$  Hz; C-2:t,  $^1J_{C,H} = 128$  Hz).

Damit ist eindeutig bewiesen, daß das koordinierte Ethylen in die Aryl–Ni-Bindung inseriert. Als wir diese Reaktion in Abwesenheit überschüssigen Ethylens für **5–13** in  $[D_8]$ THF bei  $-10^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgten, beobachtete man das allmähliche Verschwinden der charakteristischen Cp-Signale der Ausgangskomplexe bei  $\delta = 5.35–5.45$  und der Signale der Ethylen-Protonen bei  $\delta = 3.4$  (br. s). Gleichzeitig traten bei **5–9** und **11–13** neue, um etwa 0.5 ppm hochfeldverschobene Cp-Signale auf. Es wurden jeweils mehrere Produkte gebildet. Die zu 60–90% gebildeten Hauptprodukte waren die entsprechenden (7-Methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)nickel-Komplexe **14–21** (Schema 3). Diese Verbindungen wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert. Sie sind wenig stabil und zersetzen sich langsam bereits bei  $-10^\circ\text{C}$ ; ihre Isolierung gelang nicht. Bei **10** mit der *p*-(Dimethylamino)phenyl-Gruppe konnte in  $[D_8]$ THF bei  $-10^\circ\text{C}$  zwar ebenfalls die Abnahme der Intensität der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Cp-Restes und der Ethylen-Protonen beobachtet werden, es entstand jedoch nicht in nachweisbarer Menge der entsprechende  $\eta^3$ -Benzyl-Komplex.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14–21** findet man die Cp-Protonen zwischen  $\delta = 4.87$  und 4.99, die allylischen H-Atome zwischen  $\delta = 4.22$  und 4.40 (2-H)<sup>20</sup> bzw. zwischen  $\delta = 1.67$  und 1.90 (7-H). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Methyl-Gruppe an C-7 ist zu einem Dublett aufgespalten ( $^3J = 6.5$  Hz), und wir schließen aus deren  $\delta$ -Wert von 1.2–1.3 und aus dem Vergleich mit (1-Methyl- $\eta^3$ -allyl)NiCp-Komplexen auf eine *syn*-Anordnung dieser Gruppe [(1–3- $\eta^3$ -Me-CHCHCH<sub>2</sub>)NiCp:*syn*-CH<sub>3</sub>:  $\delta = 1.20$ ; *anti*-CH<sub>3</sub>:  $\delta = 0.70$ <sup>21</sup>]. Die Protonen an den C=C-Bindungen, 3-, 5- und 6-H, haben  $\delta$ -Werte zwischen 7.0 und 7.5. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14–21** geben keine Hinweise für strukturdynamisches Verhalten der ( $\eta^3$ -Benzyl)nickel-Bindung, wie es bei Cp\*(CO)<sub>2</sub>(1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)molybdän und -wolfram<sup>22</sup> oder bei (1,5-COD)(7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)( $\eta^2$ -styrol)rhodium<sup>23</sup> beobachtet wird.



Zur Bildung der ( $\eta^3$ -Benzyl)nickel-Verbindungen **14–21** nehmen wir an, daß das primäre Insertionsprodukt **D** sich in Abwesenheit von Ethylen zunächst unter  $\beta$ -H-Eliminierung zum Hydrido(styrol)nickel-Komplex **E** umlagert und durch anschließende Ni–H-Addition aus **E** zu **14–21** stabilisiert. Ustynyuk et al.<sup>24</sup> hatten früher versucht, (1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)NiCp<sup>25</sup> gleichen Typs durch Umsetzung von Nickelocen mit Benzylmagnesiumchlorid zu erhalten, jedoch stattdessen einen Cluster,  $\mu_3$ -Benzylidin-cyclo-tris[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel][(3Ni–Ni) [(CpNi)<sub>3</sub>CPh], isoliert. Offensichtlich führt die Substitution durch eine Methyl-

Gruppe an C-7 bei **14–21** bereits zu einer gewissen Stabilisierung des ( $\eta^3$ -Benzyl)nickel-Systems. Zweifache Substitution an C-7 durch zwei Phenyl-Reste gibt das stabile ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(7,7-diphenyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)nickel, einen dunkelroten Feststoff, der gegen Luft und Wasser inert ist und aus Nickelocen und Triphenylmethylolithium gewonnen werden konnte (Gl. 1).

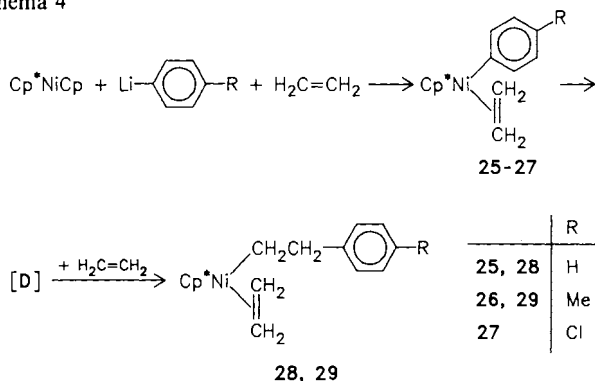
Diese Verbindung ist in Lösung strukturdynamisch. Das im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtbare Signal bei  $\delta = 6.14$  resultiert als Mittelwertsignal der Protonen 2- und 6-H, die bei den statischen Komplexen **14–21** bei  $\delta = 4.2–4.4$  bzw. 7.0–7.5 gefunden werden. Die Barriere für den Austausch der Protonen 2- und 6-H ist so niedrig, daß bis  $-100^\circ\text{C}$  kein Einfrieren der Dynamik beobachtet wird. Ähnliches Verhalten zeigen (1,5-COD)(7,7-diphenyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)rhodium<sup>26</sup> sowie (acac)(7,7-diphenyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)pal-ladium<sup>27–29</sup>.

Verfolgt man die Insertionsreaktionen bei **5–9** und **11–13** mit sofort anschließender Umlagerung zu **14–21** bei  $-10^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in ihrem zeitlichen Verlauf, so stellt man einen beträchtlichen Einfluß des Substituenten auf die Insertionsgeschwindigkeit fest. Die für 50proz. Umsatz benötigten Zeiten nehmen mit den Werten der Substituentenkonstanten  $\sigma_p$  zu: 7 min (OMe, *t*Bu), 9 min (Me), 15 min (SiMe<sub>3</sub>), 17 min (H), 34 min (F), ca. 46 min (Cl, Br)<sup>30</sup>. Verglichen mit der Phenylnickel-Verbindung **5** inser-tieren Komplexe mit Donorsubstituenten in *p*-Stellung das komplexierte Ethylen rascher und Komplexe mit Akzeptor-substituenten langsamer. Bei *m*-Substitution nimmt die Insertionsgeschwindigkeit ganz allgemein ab<sup>31</sup>. Ersatz des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- durch den C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden wirkt sich für Cp\*Ni(aryl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe reaktionsverzögernd aus. Entsprechende Verbindungen **25–27** wurden bei der Umsetzung von ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel<sup>32</sup> mit Aryllithium und Ethylen bei  $-35^\circ\text{C}$  durch chemoselektiven<sup>33</sup> Austausch des unsubstituierten Cp-Liganden gegen den Aryl-Rest erhalten (Schema 4). Insertion des komplexierten Ethylens in die Aryl–Ni-Bindung erfolgt bei **25–27** erst ab  $10^\circ\text{C}$ . Bei der zeitlichen Verfolgung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nimmt die Intensität des Signals für die komplexierten Ethylen-Protonen ab, ohne daß das Auftreten freien Ethylens festgestellt wird. Eine Umlagerung zu den entsprechenden  $\eta^3$ -Benzyl-Isomeren wird nicht beobachtet. Wahrscheinlich ist bei der für die Insertion notwendigen Reaktionstemperatur bereits die Stabilitätsgrenze der  $\eta^3$ -Benzyl-Verbindungen überschritten. In Gegenwart überschüssigen Ethylens reagieren **25** und **26** bei  $20^\circ\text{C}$  in 24 h quantitativ zu den Cp\*Ni(2-arylethyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexen **28** und **29** (Schema 4).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cp- und Cp\*Ni(organyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe geben die Protonen des komplexierten Ethylens unterhalb einer für die jeweilige Verbindung charakteristischen Temperatur das Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spinsystems. Die vicinalen *cis*-Protonen A und A' zeigen NOE mit den Cp-Protonen, und die Nachbarschaft der beiden anderen Protonen X und X' mit der Organyl-Gruppe führt zu NOE-Effekten zwischen

beiden Protonen-Sorten<sup>16</sup>). In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wird bis -110°C nur ein Signal für die Atome C-1 und C-2 beobachtet. Aus diesen Befunden haben wir eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie am Nickel-Atom bezüglich der Mittelpunkte des Cp-Liganden und der C=C-Bindung des Ethylens sowie des α-C-Atoms des Organyl-Restes angenommen, wobei das Olefin senkrecht zur Koordinationsebene stehen sollte<sup>34</sup>). Infolge Rotation des Ethylens um die Koordinationsbindungsachse sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren temperaturabhängig und oberhalb einer bestimmten Koaleszenztemperatur geht das Aufspaltungsmuster des AA'XX'-Spinsystems in dasjenige eines A<sub>4</sub>-Spinsystems über. Die Koaleszenztemperatur bei 80 MHz sind für 1 244 K<sup>16</sup>), für 11 213 K und für 6 208 K. Austausch des Alkylgegen einen Aryl-Rest bewirkt folglich eine Absenkung der Rotationsbarriere um etwa 2 kcal · mol<sup>-1</sup><sup>35</sup>).

Schema 4



(Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

Das Ergebnis einer Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung an kristallinem **25** ist mit der aufgrund der NMR-Untersuchung angenommenen Konfiguration am Nickel im Einklang (Abb.), jedoch wird, wie aus den Winkeln zwischen den Koordinationspunkten (D) der Liganden am Nickel ablesbar ist, aus sterischen Gründen eine Verzerrung der prinzipiell trigonal-planaren Anordnung am Metall beobachtet. Gleichartige Abweichungen von idealisierter Geo-

metrie (C<sub>3</sub>) wurden am strukturell vergleichbaren CpNi-Ph(PPh<sub>3</sub>)<sup>36</sup>) beobachtet. Sowohl Ni-C-Bindungen als auch der C-C-Abstand des komplexierten Olefins entsprechen den Erwartungswerten. Wie der Phenyl-Ring ist auch der Cp-Substituent im Gerüst planar; die Methyl-Gruppen liegen ungefähr in der Ebene des Cp-Ringes (maximale Abweichung 4°).

Experimentelle Angaben zur Kristallstrukturanalyse sind in Tab. 1 zusammengefaßt; Tab. 2 enthält die fraktionellen Koordinaten, und in Tab. 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel zusammengefaßt.

Tab. 1. Kristall- und Meßdaten von **25**<sup>a)</sup>

Formel: C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Ni; Molmasse: 299.1;  
 Kristallgröße: 0,07, 0,54, 0,65 mm; Farbe: rot;  
 a = 12,506(2), b = 8,593(1), c = 14,973(2) Å;  
 V = 1576,14 Å<sup>3</sup>; β = 101,61(1)°; d<sub>ber</sub> = 1,26 gcm<sup>-3</sup>;  
 μ(Mo-Kα) = 12,21 cm<sup>-1</sup>;  
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/c; Z = 4;  
 Gemessene Reflexe: 9553; unabhängige Reflexe: 5402;  
 beobachtete Reflexe: 3790;  
 Verf. Parameter: 172; R = 0,036; R<sub>w</sub> = 0,039;  
 Restelektronendichte: 0,98 eÅ<sup>-3</sup> (Ni)

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53107, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und gemittelte Parameter der Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> = 1/3 ∑<sub>i</sub> ∑<sub>j</sub> U<sub>ij</sub>a<sub>i</sub>\*a<sub>j</sub>\*ā<sub>i</sub>ā<sub>j</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ni1	0.2158(1)	0.3635(1)	0.3613(1)	0.016
C1	0.1617(2)	0.4137(3)	0.2303(1)	0.029
C2	0.2544(2)	0.4999(3)	0.2656(2)	0.034
C3	0.3037(2)	0.1938(2)	0.3355(1)	0.018
C4	0.4179(2)	0.1974(3)	0.3613(2)	0.025
C5	0.4824(2)	0.0744(3)	0.3416(2)	0.033
C6	0.4346(2)	-0.0544(3)	0.2943(2)	0.031
C7	0.3211(2)	-0.0595(2)	0.2671(1)	0.026
C8	0.2574(2)	0.0622(2)	0.2878(1)	0.021
C11	0.2516(2)	0.3523(2)	0.5047(1)	0.020
C12	0.1549(2)	0.2588(2)	0.4668(1)	0.017
C13	0.0733(1)	0.3600(2)	0.4206(1)	0.017
C14	0.1194(2)	0.5133(2)	0.4247(1)	0.017
C15	0.2279(2)	0.5089(2)	0.4802(1)	0.019
C16	0.3524(2)	0.2910(3)	0.5663(2)	0.028
C17	0.1442(2)	0.0873(3)	0.4807(1)	0.026
C18	-0.0415(2)	0.3196(3)	0.3739(1)	0.025
C19	0.0611(2)	0.6566(2)	0.3835(1)	0.025
C20	0.3008(2)	0.6471(3)	0.5054(2)	0.030

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **25**

Ni - C1	1.989(2)	Ni - C14	2.116(2)
Ni - C2	1.985(2)	Ni - C15	2.155(2)
Ni - C3	1.913(2)	Ni - D1	1.862
Ni - C11	2.106(2)	Ni - D2	1.737
Ni - C12	2.091(2)	C1 - C2	1.388(3)
Ni - C13	2.145(2)		
D2 - Ni - D1 137.3    D2 - Ni - C3 128.7    D1 - Ni - C3 94.1			

Für den Ablauf der Insertion komplexierten Olefins in die Organyl-Ni-Bindung der hier beschriebenen Komplexe nehmen wir an, daß im Primärschritt sich das Olefinmolekül in die Koordinationsebene dreht. Dazu muß die π-Rückbindung zwischen besetzten d-Orbitalen des Metalls und dem π\*-Orbital des Olefins geschwächt werden. Bei der Drehung des Alkens in die Komplexebene kann es bei Arylnickel-

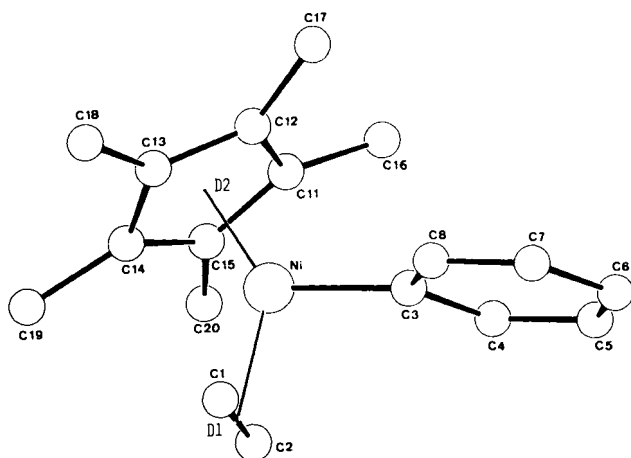
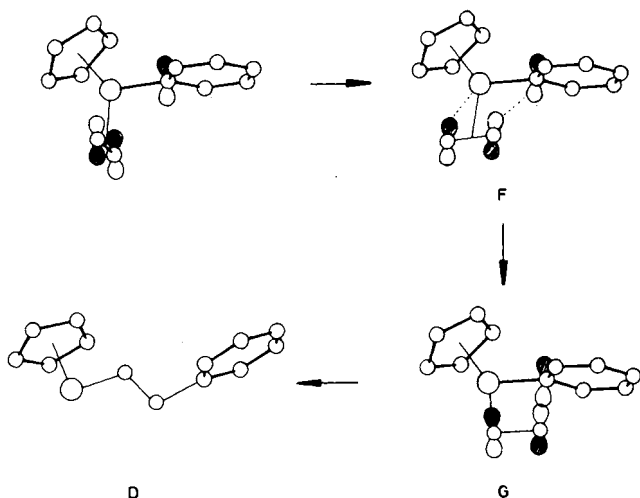


Abb. Molekülstruktur von **25**

Verbindungen zu einer Wechselwirkung zwischen dem besetzten p-Orbital des  $\alpha$ -C(Phenyl)-Atoms und dem  $\pi^*$ -Orbital des Alkens kommen. Diese Wechselwirkung sollte am stärksten nach einer  $90^\circ$ -Drehung sein und – wie auch experimentell beobachtet – die Rotationsbarriere des komplexierten Ethylens bei Aryl- im Vergleich zu Alkylnickel-Komplexen erniedrigen. Ein nach Drehung des Alkens um  $90^\circ$  erreichter Zustand **F** (Schema 5) ist dem 4-Zentren-Übergangszustand **G** auf dem Weg zum Insertionsprodukt **D** sehr nah, und es bedarf nur noch einer geringfügigen Wanderung des Olefins in Richtung Phenyl-Gruppe, wobei sich die Wechselwirkung zwischen p-Orbital am  $\alpha$ -C(Phenyl)-Atom und dem  $\pi^*$ -Orbital noch verstärken sollte.

Schema 5



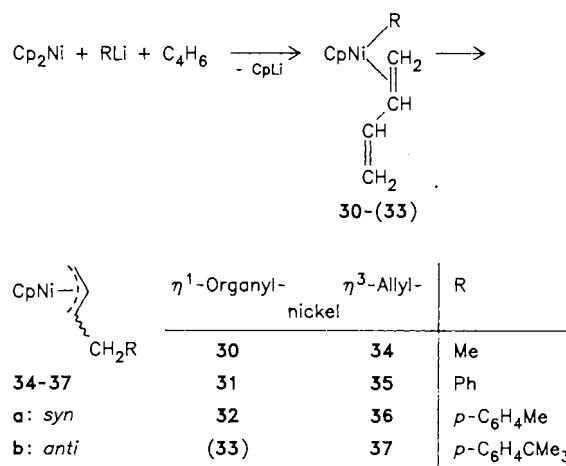
Ist das an Ni-gebundene  $\alpha$ -C-Atom  $sp^3$ -hybridisiert, kann die Insertionsreaktion nach Drehung des Olefins in die Koordinationsebene ebenfalls über einen 4-Zentren-Prozess ablaufen, doch wird der Übergangszustand dann energetisch höher als bei **G** liegen. Dies entspricht den Beobachtungen, daß die Insertion komplexierten Ethylens in  $C(sp^3)$ -Ni-Bindungen bei wesentlich höheren Temperaturen als in  $C(sp^2)$ -Ni-Bindungen abläuft. Besonders reaktiv sind auch die CpNi- und Cp\*Ni(vinyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexe, über die bereits an anderer Stelle berichtet wurde<sup>18,37,38</sup>. Auch CpNi(cyclopropyl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) zeigt, verglichen mit den Alkyl-Verbindungen, noch besondere Reaktionsfähigkeit<sup>16</sup>.

**Butadien-Insertion bei CpNi(organyl)(1-2- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>)-Komplexen**

Durch Umsetzung von Nickelocen mit Methyl<sup>16</sup>- bzw. Aryllithium und Butadien bei  $-78^\circ\text{C}$  lassen sich die entsprechenden CpNi(organyl)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)-Komplexe erhalten, in denen nur eine C=C-Bindung des Butadiens an Nickel koordiniert ist (Schema 6). Aus den Kopplungskonstanten  $^3J_{2,3}$  von 10.3–10.5 Hz<sup>16,39,40</sup> schließen wir, daß Butadien als *s-trans*-Konformer komplexiert ist. Beim Phenyl- (**31**) und *p*-Tolyl-Komplex (**32**) beobachtet man oberhalb  $-60^\circ\text{C}$  Insertion einer C=C-Bindung des komplexierten Butadiens in die Aryl-Ni-Bindung zu den (1-Benzyl- $\eta^3$ -

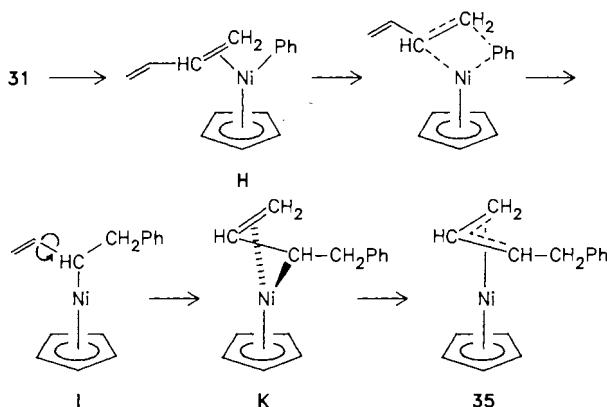
allyl)NiCp-Komplexen **35** und **36**. Die *p*-(*tert*-Butyl)phenyl-Verbindung **33** konnte nicht isoliert werden, da sie sich schon während der Darstellung zwischen  $-78$  und  $-60^\circ\text{C}$  zum entsprechenden  $\eta^3$ -Allyl-Komplex **37** umlagerte. Reaktionsprodukte sind die thermodynamisch instabileren Isomeren **b**<sup>21</sup> mit dem Benzyl-Substituenten in *anti*-Stellung an der  $\eta^3$ -Allyl-Gruppe (Schema 6).

Schema 6



Wir schließen daraus auf einen kinetisch kontrollierten Reaktionsweg mit regioselektivem Angriff des Nickels an C-2 des in die Koordinationsebene gedrehten komplexierten Butadiens in **H** zur  $\eta^1$ -Allyl-Verbindung **I**, Drehung der Vinyl-Gruppe um die C-2-C-3-Einfachbindung, wodurch die C=C-Bindung in die Koordinationssphäre des Nickelatoms in **K** kommt und anschließende Umlagerung zur *anti*-(1-Benzyl- $\eta^3$ -allyl)(cyclopentadienyl)nickel-Verbindung **35b**, **36b** bzw. **37b** (Schema 7).

Schema 7



Erhitzt man die THF-Lösungen von z.B. **35b** oder **37b** auf  $60^\circ\text{C}$ , lagern sich diese Komplexe in die thermodynamisch stabileren *syn*-Isomeren **a** um (Schema 6).

Der CpNi(methyl)(1-2- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>)-Komplex (**30**)<sup>16</sup> bildet bei  $40^\circ\text{C}$  in Pentan unter Abspaltung von Ethan und Butadien als Hauptprodukt (40%) das grüne  $\mu_2$ -

(1,2- $\eta^2$ ; 3,4- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>)(NiCp)<sub>2</sub><sup>17</sup>). Drängt man die Dissoziation des Butadiens aus **30** zurück und erwärmt **30** in Gegenwart überschüssigen Butadiens auf 40°C (24 h) so läßt sich durch Destillation bei 20–45°C/10<sup>-4</sup> Torr als Hauptprodukt ein Gemisch der *syn/anti*-Isomeren von (1-Ethyl- $\eta^3$ -allyl)NiCp **34a** und **b** (75:25) als violettes, viskoses Öl isolieren (Schema 6).

H. L. und T. K. danken Frau B. Gabor und Herrn Dr. R. Mynott für Durchführung und Auswertung der <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. — NMR-Untersuchungen: Bruker WP-80 FT, Bruker AM-200 FT und WH-400 FT (<sup>1</sup>H-NMR), Bruker WM-300 FT (<sup>13</sup>C-NMR); bei <sup>1</sup>H-NMR-Daten dienten folgende Lösemittelrest-Signale als interner Standard: [D<sub>8</sub>]THF ( $\delta$  = 3.58), [D<sub>8</sub>]Toluol ( $\delta$  = 2.09). — Nickelocen wurde aus NiCl<sub>2</sub> · THF<sup>41</sup> durch Umsetzung mit CpNa in THF hergestellt und durch Sublimation i. Vak. gereinigt. CpCp\*Ni erhielt man nach Lit.<sup>32</sup> in 41proz. Ausb., bezogen auf NiCl<sub>2</sub> · THF als Ausgangsprodukt. Die Darstellung der Komplexe **1–5**, **22** und **30** ist in Lit.<sup>16</sup> beschrieben.

*p*-Substituierte Phenyllithium-Verbindungen<sup>42</sup>: Ca. 30 mmol *p*-substituiertes Brombenzol wurden in 30 ml Benzol oder Pentan mit einer äquivalenten Menge Butyllithium tropfenweise versetzt. Bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Ether beschleunigt. Nach ca. 16 h bei Raumtemp. trennte man den ausgefallenen Feststoff durch Filtrieren und wusch mit Pentan. Für die sofort anschließenden Umsetzungen mit Nickelocen löste man die Lithium-Verbindungen in Et<sub>2</sub>O und bestimmte den Gehalt der Lösungen an metallorganisch gebundenem Li acidimetrisch. Es wurden folgende Ausb. erhalten (in Klammern: verwendetes Lösungsmittel): 4-Methylphenyllithium (Pentan) 78%; 4-Methoxyphenyllithium (Pentan) 89%, Verbindung ist im festen Zustand nicht stabil; 4-*tert*-Butylphenyllithium (Pentan, Siedehitze) 65%; 4-Trimethylsilylphenyllithium (Pentan) 49% n. Kristallisation aus Pentan bei –80°C; 4-(Dimethylamino)phenyllithium (Pentan, Siedehitze) 66%; 4-Fluorphenyllithium (Benzol) 61%, Verbindung ist im festen Zustand nur kurzzeitig stabil; 4-Chlorphenyllithium (Benzol) 64%; 4-Bromphenyllithium (Benzol) 80%.

Aryl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)nickel-Komplexe **6–13**: 10–20 mmol Cp<sub>2</sub>Ni (jeweils ca. 90 mol-% der verfügbaren Menge an Aryllithium) wurden in 120 ml THF gelöst, worauf die Lösung bei –78°C mit Ethylen gesättigt wurde. Dazu tropfte man bei –78°C innerhalb 20 min die entsprechende Menge Aryllithium-Lösung (je nach Löslichkeit und Reaktivität wurden Et<sub>2</sub>O oder auf –78°C gekühltes THF verwendet). Man beobachtete einen allmählichen Farbumschlag von Grün nach Braunrot und hielt die Reaktionslösung noch 48 h bei ca. –50°C. Anschließend kühlte man auf –78°C und führte die weiteren Operationen – wenn nichts anderes erwähnt ist – bei dieser Temp. durch. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. wurde der viskose Rückstand mit 150 ml Ether extrahiert. Nach Filtrieren engte man das Filtrat i. Vak. auf ca. 10 ml ein. Die Komplexe **6**, **7**, **12** und **13** fielen schon beim Einengen der Ether-Lösungen als Feststoff aus. Sie wurden durch Filtrieren getrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Lösungen der übrigen Komplexe versetzte man mit 200 ml Pentan, filtrierte, engte das Filtrat erneut i. Vak. auf wenige ml ein und ließ das Produkt auskristallisieren.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)phenylnickel (**5**): Aus 2.4 g (12.7 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 15 mmol Phenyllithium wurden 0.9 g (3.9 mmol, 31%) **5** als rotbrauner Feststoff erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.25–6.75 (mehrere m, Ph), 5.43 (s, Cp), 3.95 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.90 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, TMS [ $\delta$   $\equiv$  0]; 193 K):  $\delta$  = 142.03 (s, C-1, Ph), 141.19 (d, C-2, Ph), 127.15 (d, C-3, Ph), 123.09 (d, C-4, Ph), 94.40 (d, Cp), 55.51 (t, C-1,2, Ethylen).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)(4-methylphenyl)nickel (**6**): Aus 3.2 g (17.0 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 20 mmol 4-Methylphenyllithium wurden 2.43 g (10.0 mmol, 59%) **6** als braunes Pulver erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.08 (d, 2-H, Ph), 6.61 (d, 3-H, Ph), 5.40 (s, Cp), 3.92 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.87 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 2.16 (s, 4-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 140.91 (d, C-2, Ph), 136.60 (s, C-1, Ph), 131.74 (s, C-4, Ph), 128.21 (d, C-3, Ph), 94.34 (d, Cp), 55.36 (t, C-1,2, Ethylen), 20.76 (q, 4-CH<sub>3</sub>).

(4-*tert*-Butylphenyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)nickel (**7**): Aus 2.8 g (14.8 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 17 mmol 4-*tert*-Butylphenyllithium wurden 3.60 g (12.6 mmol, 85%) **7** als orangefarbenes Pulver erhalten. Beim Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhielt man rote Kristalle von **7**, die jedoch Lösungsmittel eingeschlossen hatten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.09 (d, 2-H, Ph), 6.81 (d, 3-H, Ph), 5.40 (s, Cp), 3.91 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.86 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 1.17 (s, CMe<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 145.16 (s, C-4, Ph), 140.71 (d, C-2, Ph), 137.25 (s, C-1, Ph), 124.52 (d, C-3, Ph), 94.34 (d, Cp), 55.21 (t, C-1,2, Ethylen), 34.29 (s, CMe<sub>3</sub>), 31.79 (q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)(4-trimethylsilylphenyl)nickel (**8**): Aus 2.6 g (13.7 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 16 mmol 4-Trimethylsilylphenyllithium wurden 2.7 g (9.9 mmol, 72%) **8** als orangefarbener Feststoff erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.23 (2-H, Ph), 6.88 (3-H, Ph), 5.41 (s, Cp), 3.93 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.88 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 0.15 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 145.17 (s, C-1, Ph), 141.19 (d, C-2, Ph), 132.19 (s, C-4, Ph), 131.94 (d, C-3, Ph), 94.40 (d, Cp), 55.43 (t, C-1,2, Ethylen), –0.87 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)(4-methoxyphenyl)nickel (**9**): Aus 1.9 g (10.3 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 12 mmol 4-Methoxyphenyllithium wurden 0.25 g (0.97 mmol, 9%) **9** als brauner Feststoff erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.01 (2-H, Ph), 6.44 (3-H, Ph), 5.40 (s, Cp), 3.90 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.86 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 2.09 (s, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 157.19 (s, C-4, Ph), 140.75 (d, C-2, Ph), 126.81 (s, C-1, Ph), 113.32 (d, C-3, Ph), 94.29 (d, Cp), 55.30 (t, C-1,2, Ethylen), 54.70 (q, OCH<sub>3</sub>).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[4-(dimethylamino)phenyl]( $\eta^2$ -ethylen)nickel (**10**): Aus 2.9 g (15.3 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 19 mmol 4-(Dimethylamino)phenyllithium wurden 2.0 g (7.7 mmol, 50%) **10** als dunkelbraunes Pulver erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 6.91 (2-H, Ph), 6.36 (3-H, Ph), 5.38 (s, Cp), 3.86 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.85 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 2.72 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 148.38 (s, C-4, Ph), 140.59 (d, C-2, Ph), 122.24 (s, C-1, Ph), 114.21 (d, C-3, Ph), 94.23 (d, Cp), 55.03 (t, C-1,2, Ethylen), 41.30 [q, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)(4-fluorphenyl)nickel (**11**): Aus 3.3 g (17.5 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 21 mmol 4-Fluorphenyllithium wurden 2.3 g (9.3 mmol, 52%) **11** als brauner Feststoff erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.13 (m, 2-H, Ph), <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.5, J<sub>2,H,F</sub> = 6.3 Hz, 6.63 (m, 3-H, Ph), <sup>3</sup>J<sub>3,H,F</sub> = 9.8 Hz, 5.35 (s, Cp), 3.87 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.88 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen). — <sup>13</sup>C-

NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 160.10$  (C-4, Ph),  $J_{C,F} = 238$  Hz), 140.86 (C-2, Ph),  $J_{C,F} = 4.8$  Hz), 132.74 (s, C-1, Ph), 113.34 (C-3, Ph),  $J_{C,F} = 18.6$  Hz), 94.66 (d, Cp), 56.63 (t, C-1,2, Ethylen).

(4-Chlorphenyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)nickel (**12**): Aus 3.2 g (17.0 mmol)  $Cp_2Ni$  und 19 mmol 4-Chlorphenyllithium wurden 3.7 g (14.1 mmol, 83%) **12** als gelbbraunes Pulver erhalten. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 7.17$  (2-H, Ph), 6.82 (3-H, Ph), 5.36 (s, Cp), 3.90 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.88 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 142.08$  (d, C-2, Ph), 139.92 (s, C-1, Ph), 128.86 (s, C-4, Ph), 126.43 (d, C-3, Ph), 94.67 (d, Cp), 56.42 (t, C-1,2, Ethylen).

(4-Bromphenyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)nickel (**13**): Aus 3.5 g (18.5 mmol)  $Cp_2Ni$  und 22 mmol 4-Bromphenyllithium wurden 3.5 g (11.4 mmol, 61%) **13** als rotbrauner Feststoff erhalten. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 7.18$  (2-H, Ph), 6.93 (3-H, Ph), 5.38 (s, Cp), 3.94 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.88 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 142.58$  (d, C-2, Ph), 140.68 (s, C-1, Ph), 129.16 (d, C-3, Ph), 117.27 (s, C-4, Ph), 94.71 (d, Cp), 56.60 (t, C-1,2, Ethylen).

Ethylen-Insertion bei  $CpNi(organyl)(\eta^2-CH_2=CH_2)$ -Komplexen in Anwesenheit überschüssigen Ethylens

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)propylnickel (**3**) aus **1**: 16.8 mmol **1** wurden bei  $-78^\circ C$  in 50 ml THF gelöst und in einen auf  $-40^\circ C$  gekühlten Autoklaven überführt. Nach Aufpressen von 35 bar Ethylen hielt man den Autoklaven 48 h bei Raumtemp., kühlte wieder auf  $-40^\circ C$ , entnahm die Lösung und zog i. Vak. bei  $-78^\circ C$  das Lösungsmittel ab. Laut  $^1H$ -NMR-Spektren enthielt das Reaktionsprodukt 85 mol-% **1** und 15 mol-% **3**. –  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K): **1**:  $\delta = 5.31$  (s, Cp), 3.51 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.46 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen),  $-0.90$  (s,  $NiCH_3$ ); **3**:  $\delta = 5.27$  (s, Cp), 1.19 (m, 2-H, Propyl), 0.78 (t, 3-H, Propyl), 0.06 (m, 1-H, Propyl).

Butyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)nickel (**4**) aus **2**: Analog wie bei **3** beschrieben, wurden 12.7 mmol **2** in 50 ml THF im Autoklaven unter 37 bar Ethylen 48 h bei Raumtemp. gehalten. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum enthielt das Reaktionsprodukt 84 mol-% **2** und 16 mol-% **4**. –  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $[D_8]THF$ , 243 K): **2**:  $\delta = 5.29$  (s, Cp), 3.47 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen); 2.36 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen), 0.81 (t, 2-H, Et), 0.17 (q, 1-H, Et), **4**: 1.2 (2 m, 2/3-H, Bu), 0.8 4-H, von **2** überlagert), 0.1 (1-H, Bu, von **2** überlagert).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)[2-(4-trimethylsilylphenyl)ethyl]nickel (**23**): Ca. 1.2 mmol **8** wurden bei  $-78^\circ C$  in 20 ml THF gelöst, in einen auf  $-40^\circ C$  gekühlten Autoklaven übergeführt und nach Aufpressen von 50 bar Ethylen 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Abkühlen auf  $-40^\circ C$  wurde nach Abziehen des Lösungsmittels **23** als orangefarbener Feststoff erhalten. Ein 2. Versuch in  $CH_2Cl_2$  verlief analog. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 7.33$  (3-H, Ph), 7.03 (2-H, Ph), 5.36 (s, Cp), 3.52 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.53 (t, 2-H, Et), 2.42 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen), 0.21 [s,  $Si(CH_3)_3$ ], 0.11 (t, 1-H, Et),  $^3J_{H,H} = 8.6$  Hz). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 146.51$  (s, C-1, Ph), 136.10 (s, C-4, Ph), 133.96 (d, C-3, Ph), 127.79 (d, C-2, Ph), 94.02 (d, Cp), 51.63 (t, C-1,2, Ethylen), 43.57 (t, C-2, Et),  $^1J_{C,H} = 128 \pm 1$  Hz), 14.89 (t, C-1, Et),  $^1J_{C,H} = 135 \pm 1$  Hz),  $-1.01$  [q,  $Si(CH_3)_3$ ].

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ - $[D_4]$ ethylen)[2-(4-trimethylsilylphenyl)ethyl]nickel (**24**): 1 l (44 mmol)  $[D_4]$ Ethylen wurden in eine mit flüssigem  $N_2$  gekühlte Glasampulle kondensiert und in einen auf  $-50^\circ C$  gekühlten Autoklaven mit 0.96 g (3.2 mmol) **8** in 20 ml THF überführt. Der Autoklav wurde sofort verschlossen und 18 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Abkühlen auf  $-20^\circ C$  wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. **24** blieb als orangefarbener Feststoff zurück. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta =$

7.34 (3-H, Ph), 7.03 (2-H, Ph), 5.35 (s, Cp), 2.53 (t, 2-H, Et), 0.21 [s,  $Si(CH_3)_3$ ], 0.11 (t, 1-H, Et). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 146.61$  (s, C-1, Ph), 136.18 (s, C-4, Ph), 134.01 (d, C-3, Ph), 127.83 (d, C-2, Ph), 93.99 (d, Cp), 51.1 (br. s, C-1,2,  $[D_4]$ Ethylen), 43.58 (t, C-2, Et),  $^1J_{C,H} = 128 \pm 1$  Hz), 14.77 (t, C-1, Et),  $^1J_{C,H} = 135 \pm 1$  Hz),  $-1.00$  [q,  $Si(CH_3)_3$ ].

Ethylen-Insertion bei  $CpNi(aryl)(\eta^2-CH_2=CH_2)$ -Komplexen **5–13** in Abwesenheit überschüssigen Ethylens

Allgemeine Methode:  $^1H$ -NMR-Spektren (80 MHz) von  $[D_8]$ -THF-Lösungen der Komplexe **5–13** wurden zunächst bei 193 K und anschließend bei 263 K in Abständen von 5, 15, 30 und 45 min aufgenommen.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[syn-(7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]nickel (**14**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 4.96$  (s, Cp), 4.22 (d, 2-H), 1.90 (m, 7-H), 1.31 (d, 7- $CH_3$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[syn-(4,7-dimethyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]nickel (**15**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.38$ , 7.08, 6.87 (3 m, 3,5,6-H), 4.91 (s, Cp), 4.30 (d, 2-H), 1.99 (s, 4- $CH_3$ ), 1.84 (m, 7-H), 1.21 (d, 7- $CH_3$ ).

[syn-(4-tert-Butyl-7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel (**16**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.43$ , 7.08, 7.03 (3 d, 3,5,6-H), 4.87 (s, Cp), 4.28 (d, 2-H), 1.87 (m, 7-H), 1.25 [s,  $C(CH_3)_3$ ], 1.23 (d, 7- $CH_3$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[syn-(7-methyl-4-trimethylsilyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]nickel (**17**):  $^1H$ -NMR: 4.87 (s, Cp), 4.26 (d, 2-H), 1.24 (d, 7- $CH_3$ ), 0.24 [s,  $Si(CH_3)_3$ ].

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[syn-(4-methoxy-7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]nickel (**18**):  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 6.40$  (dd, 3-H,  $^3J_{2,3} = 7.2$ ,  $^4J_{3,5} = 2.5$  Hz), 4.93 (s, Cp), 4.40 (dd, 2-H,  $^4J_{2,6} = 1.8$  Hz), 3.66 (s,  $OCH_3$ ), 1.67 (m, 7-H), 1.23 (d, 7- $CH_3$ ).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[syn-(4-fluor-7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]nickel (**19**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 4.97$  (s, Cp), 1.21 (d, 7- $CH_3$ ).

[syn-(4-Chlor-7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel (**20**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 4.99$  (s, Cp), 4.22 (d, 2-H), 1.99 (m, 7-H), 1.26 (d, 7- $CH_3$ ).

[syn-(4-Brom-7-methyl-1,2,7- $\eta^3$ -benzyl)]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel (**21**):  $^1H$ -NMR:  $\delta = 4.99$  (s, Cp).

Aryl( $\eta^2$ -ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel-Komplexe **25–27**: Zu 7–10 mmol  $CpCp^*Ni$  in 100 ml bei  $-78^\circ C$  mit Ethylen gesättigtem THF tropfte man bei dieser Temp. eine äquimolare Menge in  $Et_2O$  gelösten bzw. suspendierten Aryllithiums und hielt die Reaktionsmischung 48 h bei  $-35^\circ C$ . Man beobachtete einen allmählichen Farbumschlag von Grün nach Rot. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. wurde der dunkelrote Rückstand bei  $-40^\circ C$  mit 200 ml Pentan extrahiert und filtriert. Beim Einengen des Filtrats fielen **25–27** als rote Kristalle aus.

( $\eta^2$ -Ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)phenylnickel (**25**): Aus 1.9 g (7.3 mmol)  $CpCp^*Ni$  und 9 mmol Phenyllithium wurden 1.6 g (5.4 mmol, 73%) **25** erhalten. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 7.12$  (2-H, Ph), 6.80 (m, 3-H, Ph), 6.71 (m, 4-H, Ph), 2.84 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.68 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen), 1.62 (s,  $CH_3$ , Cp\*). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 158.73$  (s, C-1, Ph), 139.84 (d, C-2, Ph), 127.47 (d, C-3, Ph), 122.78 (d, C-4, Ph), 101.58 (s,  $CCH_3$ , Cp\*), 58.80 (t, C-1,2, Ethylen), 9.58 (q,  $CH_3$ , Cp\*).

( $\eta^2$ -Ethylen)(4-methylphenyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**26**): Aus 2.0 g (7.7 mmol)  $CpCp^*Ni$  und 9 mmol 4-Methylphenyllithium wurden 2.0 g (6.0 mmol, 83%) **26** erhalten. –  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 6.98$  (2-H, Ph), 6.64 (3-H, Ph), 2.83 (m,  $H_A, H_A$ , Ethylen), 2.63 (m,  $H_X, H_X$ , Ethylen), 2.13 (s, 4- $CH_3$ ), 1.60 (s,  $CH_3$ , Cp\*). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $[D_8]THF$ , 193 K):  $\delta = 153.12$  (s, C-1, Ph), 139.39 (d, C-2, Ph), 131.10 (s, C-4, Ph),

128.39 (d, C-3, Ph), 101.28 (s, CCH<sub>3</sub>, Cp\*), 58.65 (t, C-1,2, Ethylen), 21.00 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 9.64 (q, CH<sub>3</sub>, Cp\*).

(4-Chlorphenyl)( $\eta^2$ -ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-nickel (**27**): Aus 2.0 g (7.7 mmol) CpCp\*Ni und 10 mmol 4-Chlorphenyllithium wurden 1.33 g (4.0 mmol, 51%) **27** erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.12 (2-H, Ph), 6.85 (3-H, Ph), 2.80 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.73 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 1.62 (s, CH<sub>3</sub>, Cp\*). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 157.27 (s, C-1, Ph), 141.18 (d, C-2, Ph), 129.14 (s, C-4, Ph), 127.14 (d, C-3, Ph), 101.89 (s, CCH<sub>3</sub>, Cp\*), 59.20 (t, C-1,2, Ethylen), 9.48 (q, CH<sub>3</sub>, Cp\*).

Ethylen-Insertion bei Cp\*Ni(aryl)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)-Komplexen **25** und **26** in Anwesenheit überschüssigen Ethylens

Allgemeine Vorschrift: In einem auf -30°C gekühlten Autoklaven wurden zu 30 ml THF-Lösung von 2.5 mmol **25** bzw. **26** 50 bar Ethylen gepreßt. Man hielt die Reaktionsmischungen 24 h bei Raumtemp., kühlte wieder auf -30°C und zog die flüchtigen Anteile i. Vak. ab. Als Rückstand blieben **28** bzw. **29** als rotbraune Feststoffe. Die Umsätze waren quantitativ.

( $\eta^2$ -Ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(2-phenylethyl)-nickel (**28**): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.2–7.0 (mehrere m, 2,3,4-H, Ph), 2.60 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>, Ethylen), 2.40 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>, Ethylen), 2.24 (m, 2-H, Et), 1.70 (s, CH<sub>3</sub>, Cp\*), -0.17 (m, 1-H, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 147.11 (s, C-1, Ph), 128.93 (d, C-3, Ph), 128.47 (d, C-2, Ph), 125.56 (d, C-4, Ph), 100.43 (s, CCH<sub>3</sub>, Cp\*), 56.91 (t, C-1,2, Ethylen), 38.79 (t, C-2, Et), 19.66 (t, C-1, Et), 9.34 (q, CH<sub>3</sub>, Cp\*).

( $\eta^2$ -Ethylen)[2-(4-methylphenyl)ethyl]( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (**29**): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 6.95, 6.90 (2,3-H, Ph), 2.59 (m, H<sub>A</sub>, H<sub>A</sub>), 2.36 (m, H<sub>X</sub>, H<sub>X</sub>), 2.21 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.18 (m, 2-H, Et, teilweise verdeckt), 1.68 (s, CH<sub>3</sub>, Cp\*), -0.20 (m, 1-H, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 143.94 (s, C-1, Ph), 134.37 (s, C-4, Ph), 129.44 (d, C-3, Ph), 128.29 (d, C-2, Ph), 100.30 (s, CCH<sub>3</sub>, Cp\*), 56.82 (t, C-1,2, Ethylen), 38.30 (t, C-2, Et), 21.19 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 19.92 (t, C-1, Et), 9.36 (q, CH<sub>3</sub>, Cp\*).

CpNi(aryl)(1-2- $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>)-Komplexe **31**, **32** und Butadien-Insertion zu den (1-Benzyl- $\eta^3$ -allyl)NiCp-Verbindungen **35**–**37**

(1-2- $\eta^2$ -Butadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylnickel (**31**): Zu 3.5 g (18.5 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni und 20 g (0.4 mol) Butadien in 120 ml THF tropfte man bei -78°C in ca. 10 min eine etherische Lösung von 19 mmol Phenyllithium und hielt 3 d bei dieser Temp. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. Den Rückstand extrahierte man bei -60°C mit 200 ml Pentan, filtrierte und engte das Filtrat auf wenige ml i. Vak. ein. Es fielen 2.0 g (7.9 mmol, 42%) **31** als rotbraune Kristalle aus. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.26 (2-H, Ph), 6.75 (m, 3,4-H, Ph), 5.72 (m, 3-H, Butadien), <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 10.3, <sup>3</sup>J<sub>3,4(E)}</sub> = 9.6, <sup>3</sup>J<sub>3,4(Z)}</sub> = 16.9 Hz), 5.45 [dd, 4-H(Z), <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz], 5.31 (s, Cp), 5.01 [dd, 4-H(E)], 4.30 (m, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,1(E)}</sub> = 7.6, <sup>3</sup>J<sub>2,1(Z)}</sub> = 13.0 Hz), 3.74 [d, 1-H(Z)], 2.80 [d, 1-H(E)]. — Die Bezeichnungen Z und E beziehen sich auf den Substituenten höchster Priorität unter der Annahme einer s-trans-Konformation des  $\eta^2$ -gebundenen Butadiens. — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 144.23 (d, C-3, Butadien), 141.05 (d, C-2, Ph), 140.49 (s, C-1, Ph), 126.99 (d, C-3, Ph), 122.90 (d, C-4, Ph), 112.38 (t, C-4, Butadien), 95.29 (d, Cp), 79.91 (d, C-2, Butadien), 53.77 (t, C-1, Butadien). Laut <sup>13</sup>C-NMR enthält die Probe 7% des Rotationsisomeren von **31**, siehe Lit.<sup>17)</sup>.

(1-2- $\eta^2$ -Butadien)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(4-methylphenyl)nickel (**32**): Analog zu **31** wurden aus 3.4 g (18 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni, 20 g Butadien

und 21.0 mmol 4-Methylphenyllithium 1.24 g (4.6 mmol, 26%) **32** als rote Kristalle isoliert. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 7.12 (2-H, Ph), 6.65 (3-H, Ph), 5.71 (m, 3-H, Butadien), 5.45 [dd, 4-H(Z)], 5.30 (s, Cp), 5.01 [dd, 4-H(E)], 4.28 (m, 2-H), 3.72 [d, 1-H(Z)], 2.79 [d, 1-H(E)], 2.13 (s, 4-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 193 K):  $\delta$  = 144.58 (d, C-3, Butadien), 141.23 (d, C-2, Ph), 135.71 (s, C-1, Ph), 131.99 (s, C-4, Ph), 128.44 (d, C-3, Ph), 112.13 (t, C-4, Butadien), 95.31 (d, Cp), 80.52 (d, C-2, Butadien), 53.42 (t, C-1, Butadien), 20.75 (q, 4-CH<sub>3</sub>). Laut <sup>13</sup>C-NMR enthält die Probe 8% des Rotationsisomeren von **32**.

Die zwischen -80 und -60°C isolierten Komplexe **31** und **32** waren zu 20–40% durch die Insertionsprodukte **35b** bzw. **36b** verunreinigt (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR). Beim Versuch der Herstellung und Isolierung von **33** zwischen -80 und -60°C konnte nur **37b** erhalten werden.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1-ethyl- $\eta^3$ -allyl)nickel (**34**): 0.5 g (2.6 mmol) **30** und 4 ml flüssiges Butadien in 8 ml Pentan wurden im geschlossenen Gefäß 24 h bei 45°C gehalten. Nach Filtrieren der rotvioletteten Lösung und Abziehen des Pentans i. Vak. ließ sich ein Gemisch von **34a** und **b** (75:25) als rotviolettetes, viskoses Öl bei 30–45°C (Bad)/0.0001 Torr destillieren. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 300 K): **34a**:  $\delta$  = 5.24 (s, Cp), 4.93 (m, 2-H, Allyl), 2.51 (d, 3-H(syn), Allyl), 2.18 (m, 1-H(anti), Allyl), 1.33 (quint, CH<sub>2</sub>, Et), 1.11 (d, 3-H(anti), Allyl), 0.90 (t, CH<sub>3</sub>, Et); **34b**: 5.25 (s, Cp), 3.54 (m, 1-H(syn), Allyl), 2.82 (m, 3-H(syn), Allyl), 1.80 (m, 3-H(anti), Allyl). — MS (70 eV, Verdampfungstemp. 24°C): m/z (%) = 192 (82) [M<sup>+</sup>], 178 (5), 126 (100), 100 (38), 84, 67, 58, 54, 39.

[anti-(1-Benzyl- $\eta^3$ -allyl)]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel (**35b**): Eine Lösung von 1.2 g (4.7 mmol) **31** in 30 ml THF wurde 3 h bei -10°C gehalten, dabei trat eine Farbänderung von Rot nach Violett ein. Nach Abziehen des THF i. Vak. extrahierte man den Rückstand mit Pentan, filtrierte und engte das Filtrat auf wenige ml ein. Bei -78°C kristallisierten 0.8 g (3.1 mmol, 67%) **35b** als violette Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 243 K):  $\delta$  = 7.21 (m, 3-H, Ph), 7.12 (4-H, Ph), 7.05 (2-H, Ph), 5.31 (m, 2-H, Allyl), 5.23 (s, Cp), 3.84 (m, 1-H(syn), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.7 Hz), 3.00 (d, 3-H(syn), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.8 Hz), 2.39 (dd, 7-H, Benzyl), <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 5.7 Hz), 2.18 (dd, 7-H', Benzyl), <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 9.8, <sup>2</sup>J<sub>7,7</sub> = -14.4 Hz), 2.08 (d, 3-H(anti), Allyl). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 313 K):  $\delta$  = 141.68 (s, C-1, Ph), 128.65 (d, C-3, Ph), 128.44 (d, C-2, Ph), 126.16 (d, C-4, Ph), 89.62 (d, C-2, Allyl), 89.15 (d, Cp), 62.46 (d, C-1, Allyl), 39.63 (t, C-3, Allyl), 36.98 (t, C-7, Benzyl).

[syn-(1-Benzyl- $\eta^3$ -allyl)]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel (**35a**): In [D<sub>8</sub>]THF-Lösung lagerte sich **35b** bei 55°C (6.5 h) in eine Mischung von **35b** und **a** (64:36) um. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 300 K):  $\delta$  = 5.25 (m, 2-H, Allyl), 2.89 (m, 7-H, Benzyl), 2.80 (m, 7-H', Benzyl), 2.60 (d, 3-H(syn), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 6.1 Hz), 2.47 (m, 1-H(anti), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9.9, <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 5.8 Hz), 1.18 (dd, 3-H(anti), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 10.9, <sup>4</sup>J<sub>3,1</sub> = 1.1 Hz).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)⟨anti-[(4-methylbenzyl)- $\eta^3$ -allyl]⟩nickel (**36b**): Wie bei **31** beschrieben, wurden aus 0.84 g (3.1 mmol) **32** in 30 ml THF nach Abziehen des Pentans i. Vak. 0.8 g (3.0 mmol, 96%) **36b** als Rückstand in Form eines violetten Pulvers erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 300 K):  $\delta$  = 7.01, 6.91 (2 m, 2,3-H, Ph), 5.32 (m, 2-H, Allyl), 5.21 (s, Cp), 3.84 (m, 1-H(syn), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.8 Hz), 2.99 (dd, 3-H(syn), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 6.7, <sup>2</sup>J = 0.8 Hz), 2.31 (m, 7-H, Benzyl), <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 6.0 Hz), 2.25 (s, 4-CH<sub>3</sub>, Ph), 2.14 (m, 7-H', Benzyl), <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 9.3, <sup>2</sup>J = -14.7 Hz), 2.04 (dd, 3-H(anti), Allyl), <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 11.8 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 313 K):  $\delta$  = 139.33 (s, C-1, Ph), 135.51 (s, C-4, Ph), 129.47 (d, C-3, Ph), 128.62 (d, C-2, Ph), 86.99 (d, C-2, Allyl), 89.29 (d, Cp), 63.08 (d, C-1, Allyl), 39.34 (t, C-3, Allyl), 36.81 (t, C-7, Benzyl), 21.12 (q, 4-CH<sub>3</sub>).



<anti-[4-tert-Butylbenzyl]-η<sup>3</sup>-allyl>(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)nickel (37b): 1.38 g (7.3 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni, 8.2 mmol 4-tert-Butylphenyllithium und 14 g (0.26 mol) Butadien in 60 ml THF wurden 7 d bei -60°C gehalten und wie bei 31 beschrieben aufgearbeitet. Aus dem eingetragten Pentan-Extrakt fielen beim Stehen bei -80°C 1.2 g (3.9 mmol, 53%) 37b als violette Kristalle aus. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, TMS [δ ≡ 0], 243 K): 7.25, 6.96 (2,3-H, Ph), 5.29 (m, 2-H, Allyl), 5.25 (s, Cp), 3.83 (m, 1-H(syn), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.8 Hz), 3.00 (d, 3-H(syn), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.8 Hz), 2.40 (dd, 7-H, Benzyl, <sup>3</sup>J<sub>7,1</sub> = 5.3 Hz), 2.12 (m, 7-H', Benzyl, <sup>2</sup>J<sub>7,7'</sub> = -14.3 Hz), 2.08 (d, 3-H(anti), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 11.7 Hz), 1.27 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. - <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 313 K): δ = 148.76 (s, C-4, Ph), 139.41 (s, C-1, Ph), 128.36 (d, C-2, Ph), 125.73 (d, C-3, Ph), 89.71 (d, C-2, Allyl), 89.30 (d, Cp), 63.03 (d, C-1, Allyl), 39.32 (t, C-3, Allyl), 36.81 (t, C-7, Benzyl), 34.87 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.66 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

<syn-[4-tert-Butylbenzyl]-η<sup>3</sup>-allyl>(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)nickel (37a): In [D<sub>8</sub>]THF-Lösung lagerte sich 37b bei 55°C (4 d) in eine Mischung von 37b und a (48:52) um. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 300 K): δ = 7.29, 7.10 (2 m, 2,3-H, Ph), 5.24 (m, 2-H, Allyl), 2.84 (m, 7-H, Benzyl), 2.77 (m, 7-H', Benzyl), 2.59 (d, 3-H(syn), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 6.1 Hz), 2.46 (m, 1-H(anti), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9.8, <sup>3</sup>J<sub>1,7</sub> = 7.9, <sup>3</sup>J<sub>1,7'</sub> = 5.9 Hz), 1.29 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.17 (dd, 3-H(anti), Allyl, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 10.9, <sup>4</sup>J<sub>3,1</sub> = 1.1 Hz).

Tab. 4. Elementaranalysen der Komplexe 5, 25, 32, 34, 35, 37 und 38

Table with 5 columns: Nr., Summenformel (Molmasse), Analysen C, H, Ni. Rows correspond to complexes 5, 25, 32, 34, 35, 37, 38.

(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(7,7-diphenyl-1,2,7-η<sup>3</sup>-benzyl)nickel (s. Gl. 1) 38: 4.87 g (20 mmol) Triphenylmethan in 30 ml THF wurden bei -78°C mit einer Pentan-Lösung von 20 mmol Butyllithium versetzt. Die entstehende orangefarbene Lösung färbte sich beim Erwärmen auf 20°C dunkelrot. Nach 1 h wurden 3.2 g (17.0 mmol) Cp<sub>2</sub>Ni in 100 ml THF zugetropft, worauf 24 h bei 20°C gehalten wurde. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. extrahierte man den Rückstand mit 300 ml Pentan, filtrierte und engte das Filtrat ein. Beim Stehen bei -20°C fielen 0.9 g (2.5 mmol), 12% 38 als dunkelroter Feststoff aus. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 300 K): δ = 7.28, 7.14 (2 m, arom. H), 6.14 (m, Mittelwertsignal 2,6-H, Benzyl, Σ<sup>3</sup>J = 9.4 Hz), 4.93 (s, Cp, 5H). - <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 313 K): δ = 146.68 (s, C-1, Ph), 133.88 (d, C-3,5, Benzyl), 131.60 (d, C-2, Ph), 128.26 (d, C-3, Ph), 126.23 (d, C-4, Ph), 126.04 (d, C-4, Benzyl), 103.41 (s, C-1, Benzyl), 97.83 (d, C-2,6, Benzyl), 91.43 (d, Cp), 67.50 (s, C-7, Benzyl). - MS (70 eV, Verdampfungs-

temp. 120°C): m/z (%) = 366 (63) [M<sup>+</sup>], 300 (85), 243 (60), 165 (100). - Molmasse: 372 (kryosk. in Benzol).

Elementaranalysen wurden nur von je einem repräsentativen Vertreter der verschiedenen Verbindungstypen angefertigt, s. Tab. 4.

CAS-Registry-Nummern

1: 82180-09-4 / 2: 82180-10-7 / 3: 93917-53-4 / 4: 86188-80-9 / 5: 86188-83-2 / 6: 115289-10-6 / 7: 115289-11-7 / 8: 115289-12-8 / 9: 115289-13-9 / 10: 115305-51-6 / 11: 115289-14-0 / 12: 115289-15-1 / 13: 115289-16-2 / 14: 115289-17-3 / 15: 115289-18-4 / 16: 115289-19-5 / 17: 115289-20-8 / 18: 115289-21-9 / 19: 115289-22-0 / 20: 115289-23-1 / 21: 115289-24-2 / 22: 86188-85-4 / 23: 115289-25-3 / 24: 115289-26-4 / 25: 115289-27-5 / 26: 115289-28-6 / 27: 115289-29-7 / 28: 115289-30-0 / 29: 115289-31-1 / 30: 88381-58-2 / 31: 115289-32-2 / 32: 115289-33-3 / 33: 115289-34-4 / 34a: 74558-84-2 / 34b: 74609-00-0 / 35a: 115361-98-3 / 35b: 115289-35-5 / 36a: 115362-00-0 / 36b: 115289-36-6 / 37a: 115361-99-4 / 37b: 115289-37-7 / 38: 115289-38-8 / Cp<sub>2</sub>Ni: 1271-28-9 / CpCp<sup>+</sup>Ni: 75730-73-3 / LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 591-51-5 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me: 2417-95-0 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CMe<sub>3</sub>: 52866-85-0 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-SiMe<sub>3</sub>: 17881-54-8 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-OMe: 14774-77-7 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NMe<sub>2</sub>: 13190-50-6 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-F: 1493-23-8 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl: 14774-78-8 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Br: 22480-64-4 / Ethylen: 74-85-1 / [D<sub>2</sub>]Ethylen: 683-73-8 / Butadien: 106-99-0 / Triphenylmethan: 519-73-3

1) 1a) P. Cossee, J. Catal. 3 (1964) 80. - 1b) E. J. Arlman, J. Catal. 3 (1964) 89. - 1c) E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catal. 3 (1964) 99. - 1d) P. Cossee, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 85 (1966) 1151. 2) 2a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 79 (1967) 764; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6 (1967) 790. - 2b) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Top. Curr. Chem. 67 (1976) 107. 3) 3a) D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1972. - O. Novaro, S. Chow, P. Magnouat, J. Catal. 41 (1976) 91. 4) 4a) J. Soto, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 4479. - 4b) L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3377. 5) E. R. Evitt, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3973. 6) 6a) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 604. - 6b) M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 262. - 6c) M. L. H. Green, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 27. 7) 7a) H. W. Turner, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2331. - 7b) J. D. Feldmann, R. R. Schrock, D. D. Traficante, Organometallics 1 (1982) 481. - 7c) H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4942. 8) 8a) J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 5099. - 8b) J. D. Fellmann, R. R. Schrock, G. A. Rupprecht, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5752. 9) Beispiele reaktiver Alkylmetall-Verbindungen, bei denen jedoch keine η<sup>2</sup>-Ethylen-Komplexe nachgewiesen wurden: 9a) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.-R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629 (1969) 121. - 9b) H. Lehmkuhl, Bull. Soc. Chim. Fr. 1981 II 87. - 9c) H. Lehmkuhl, I. Döring, H. Nehl, J. Organomet. Chem. 221 (1981) 123. - 9d) R. B. A. Pardy, J. Organomet. Chem. 216 (1981) C29. - 9e) P. L. Watson, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 337. - 9f) P. L. Watson, D. C. Roe, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 6471. - 9g) P. D. Bartlett, S. J. Tauber, W. P. Weber, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 6362. - 9h) G. T. Crisp, S. Holle, P. W. Jolly, Z. Naturforsch., Teil B, 37 (1982) 1667. - 9i) G. F. Schmidt, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 1443. 10) R. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4717. 11) H. Lehmkuhl, Pure Appl. Chem. 58 (1986) 495; siehe zit. Lit. über definierte, aber unreaktive Alkyl(η<sup>2</sup>-ethylen)metall-Komplexe. 12) 12a) A. L. Rheingold, S. J. Geib, G. B. Pourreau, G. L. Geoffr Organometallics 5 (1986) 1337. - 12b) K. H. Maymond, A. Rest, H. G. Alt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985 1365. - R. J. McKinney, D. C. Roe, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 511. - 12d) H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth, R. Benn, Z. Naturforsch., Teil B, 39 (1984) 1050. 13) Randolph et al. beschreiben beim (CO)(Cp\*)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(Me<sub>2</sub>Si)Fe eine Ethylen-Insertion in die Fe-Si-Findung; C. L. Randolph, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. (1986) 3366.

- <sup>14)</sup> T. C. Flood, S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6076.
- <sup>15)</sup> J. D. McClure, K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **80** (1974) 385.
- <sup>16)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, R. Mynott, S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3231.
- <sup>17)</sup> H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2542.
- <sup>18)</sup> H. Lehmkuhl in *Organometallics in Organic Synthesis* (A. de Meijere, H. tom Dieck, Hrsg.), S. 185–202, Springer, Berlin, Heidelberg 1987.
- <sup>19)</sup> S. Pasynkiewicz, H. Lehmkuhl, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 189.
- <sup>20)</sup> Werner et al. erhielten durch Protonierung von Cp(styrol)-(Me<sub>3</sub>P)Rh mit HPF<sub>6</sub> das Hexafluorophosphat von Cp[syn-(7-methyl-1,2,7-η<sup>3</sup>-benzyl)](Me<sub>3</sub>P)Rh(1+), bei diesem ist δ(2-H) = 4.40; H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 351.
- <sup>21)</sup> H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Mehler, R. Benn, G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 744.
- <sup>22)</sup> F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1339.
- <sup>23)</sup> H. O. Stühler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 468.
- <sup>24)</sup> T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynuk, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 187.
- <sup>25)</sup> Carmona et al. haben kürzlich die Molekülstruktur von (*o*-Methyl-1,2,7-η<sup>3</sup>-benzyl)(Me<sub>3</sub>P)nickel als quadratisch-planaren Komplex mit unsymmetrischem *o*-Methylbenzyl-Ligand beschrieben. Die Abstände zwischen Ni und den pseudo-allylischen Atomen C-7, C-1 und C-2 sind mit 1.930(8), 2.050(8) und 2.318(9) Å unterschiedlich lang; E. Carmona, J. M. Marin, M. Paneque, M. Poveda, *Organometallics* **6** (1987) 1757.
- <sup>26)</sup> K. Jonas, K. Cibura, unveröffentlicht; K. Cibura, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum 1985.
- <sup>27)</sup> A. Sonoda, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 108.
- <sup>28)</sup> B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 338.
- <sup>29)</sup> A. Sonoda, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 346.
- <sup>30)</sup> Hammett-Konstanten σ<sub>p</sub>: -0.27 (OMe), -0.20 (*t*Bu), -0.17 (Me), -0.07 (SiMe<sub>3</sub>), 0 (H), 0.06 (F), 0.23 (Cl), 0.23 (Br); s. z. B. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, S. 584, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- <sup>31)</sup> T. Keil, *Dissertation*, Universität GHS Essen 1987.
- <sup>32)</sup> H. Werner, T. Dernberger, *J. Organomet. Chem.* **198** (1980) 640.
- <sup>33)</sup> CpCp\*Ni tauscht auch bei der Reaktion mit Alkylolithium (Alkyl = Me, Et) und Ethylen chemoselektiv nur den unsubstituierten Cp-Rest gegen Alkyl zu Cp\*Ni(alkyl)(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) aus; H. Lehmkuhl, F. Danowski, unveröffentlicht; F. Danowski, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum 1984.
- <sup>34)</sup> Siehe auch entsprechende CpNi(η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-4-alkenyl)-Komplexe; H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, R. Mynott, C. Krüger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2447.
- <sup>35)</sup> ΔG<sup>‡</sup>: 12.1 (I), 10.1 (II) und 9.9 kcal · mol<sup>-1</sup> (6).
- <sup>36)</sup> M. R. Churchill, T. A. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 266.
- <sup>37)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) C18.
- <sup>38)</sup> H. Lehmkuhl, T. Keil, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) C38.
- <sup>39)</sup> K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1058.
- <sup>40)</sup> R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 71.
- <sup>41)</sup> H. Lehmkuhl, K. Mehler, G. Hauschild, *Chem. Ber.* **116** (1983) 438.
- <sup>42)</sup> R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.*, Bd. VI, Kapitel 7, S. 339, Wiley, New York 1951.

[119/88]