

Oxidative Kupplung von Alkynylgruppen an Trimethylphosphan-Nickel-Komplexen

Hans-Friedrich Klein*, Herbert Beck-Hemetsberger, Lutz Reitzel, Birgit Rodenhäuser und Gerhard Cordier

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 7. Juli 1988

Keywords: Alkynyl groups / Nickel(trimethylphosphane) complexes / Trimerization, oxidative

Symmetrische *trans*-quadratisch planare Nickelkomplexe $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**1**, **2**, $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3$) werden mit üblichen Methoden dargestellt, lassen sich aber nicht in Monoalkynylnickelhalogenide umwandeln. Diese Verbindungen $\text{NiX}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (**3**, **4**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden durch eine neuartige oxidative Addition von Chloralkin an Nickel(0)-Komplexe $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ oder $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ erhalten, für $\text{X} = \text{Br}$ gefolgt von Halogenid-Austausch. Für $\text{X} = \text{I}$ wird unerwartet eine spontane oxidative Trimerisierung von Alkynylgruppen in Lösung gefunden. Die gleiche Umlagerung wird mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ im kristallinen Zustand thermisch induziert, so daß mit beiden Reaktionen die Verbindungen $\text{NiX}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3](\text{PMe}_3)_2$ (**6–8**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) neben anderen Produkten erhalten werden. Keine Änderung der Ausbeute wird in Lösung durch Zugabe von Dialkynen oder ihrer Nickelkomplexe ($\eta^2\text{-Me}_3\text{-SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2$ (**11**) oder ($\eta^4\text{-Me}_3\text{-SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$) $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]_2$ (**12**) als wahrscheinliche Zwischenstufen erzielt. Die dann erwartete Insertion von Dialkin in die Ni–C-Bindung wird glatt mit $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ und $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ erreicht, wobei (*E*)- und (*Z*)-Isomere von $\text{NiCl}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CR})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}](\text{PMe}_3)_2$ (**13a**, **14a**, $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) erhalten werden. Da die Befunde aber Dialkin-Zwischenstufen ausschließen, wird ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, der Vinyliden-Zwischenstufen enthält. Substitution von Halogenid im umgelagerten Produkt mit $\text{LiC}\equiv\text{CCMe}_3$ ergibt *trans*- $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CCMe}_3)[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3](\text{PMe}_3)_2$ (**9**), welches unter CO-Gas reaktiv $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**) eliminiert.

Alkynylnickelhalogenide mit zwei Trimethylphosphan-Liganden in *trans*-Stellung zueinander sind in der Regel thermisch stabile Substanzen. Ihre Synthese durch Substitution von Chlorid in *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel oder durch HCl-Spaltung von *trans*-Bis(1-alkynyl)nickel-Verbindungen läßt als Erweiterung von Routinemethoden¹⁾ keine Probleme erwarten. Trimethylsilylethynylgruppen jedoch konnten wir so nur paarweise an das Nickelzentrum heften bzw. von ihm abspalten. Daher haben wir eine noch nicht beschriebene Addition von Chloralkin versucht und die Zielverbindung in hohen Ausbeuten erhalten. Diese wies zwar die erwartete thermische Stabilität auf, zeigte aber bei so geringfügiger Veränderung im Molekül wie Halogenid-Austausch eine neuartige Reaktivität, die wir, cum grano salis und vom Endprodukt her betrachtet, als oxidative Verknüpfung dreier Alkynylgruppen beschreiben. Über Synthese und Umwandlung sowie über Untersuchungen von Modellkomplexen, die als mögliche Zwischenstufen des

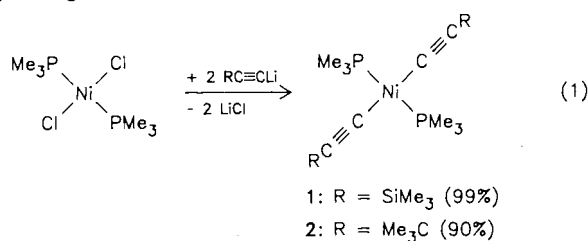
Oxidative Coupling of Alkynyl Groups at Trimethylphosphane Nickel Complexes

Symmetrical *trans*-square planar bis(alkynyl)nickel complexes $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**1**, **2**, $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3$) are synthesized by routine methods but cannot be converted to monoalkynylnickel halides. These compounds $\text{NiX}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (**3**, **4**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are obtained by a novel oxidative addition of chloroalkyne to nickel(0) complexes $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ or $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$, for $\text{X} = \text{Br}$ followed by exchange of halide. For $\text{X} = \text{I}$ an unexpected oxidative trimerization of alkynyl groups occurs in solution. A similar rearrangement is thermally induced in the crystalline state with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, both reactions giving $\text{NiX}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3](\text{PMe}_3)_2$ (**6–8**, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) besides other products. Yields are unchanged if dialkynes or their complexes ($\eta^2\text{-Me}_3\text{-SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2$ (**11**) or ($\eta^4\text{-Me}_3\text{-SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$) $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]_2$ (**12**) as likely intermediates are added in solution. An expected insertion of dialkyne into Ni–C bonds is easily achieved with $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ and $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ giving (*E*) and (*Z*) isomers of $\text{NiCl}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CR})=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}](\text{PMe}_3)_2$ (**13a**, **14a**, $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). Since these results exclude dialkyne intermediates, a new mechanism is proposed involving vinylidene intermediates. Substitution of halide in the rearranged product by $\text{LiC}\equiv\text{CCMe}_3$ gives *trans*- $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CCMe}_3)[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3](\text{PMe}_3)_2$ (**9**) that under CO gas reductively eliminates $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**10**).

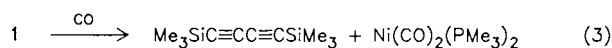
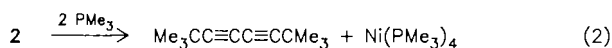
Reaktionsablaufs in Frage kommen, wird im folgenden berichtet.

Darstellung der Alkynylnickelhalogenide

Während *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel und (Trimethylsilyl)ethynyllithium bzw. 3,3-Dimethyl-1-butynyllithium in jedem Molverhältnis nach Gl. (1) die Bisalkynylverbindungen **1** bzw. **2** bilden, gelingt mit Chlorwasserstoff in Ether unter milden Bedingungen eine Ni–C-Bindungsspaltung in **1** oder **2** nicht.

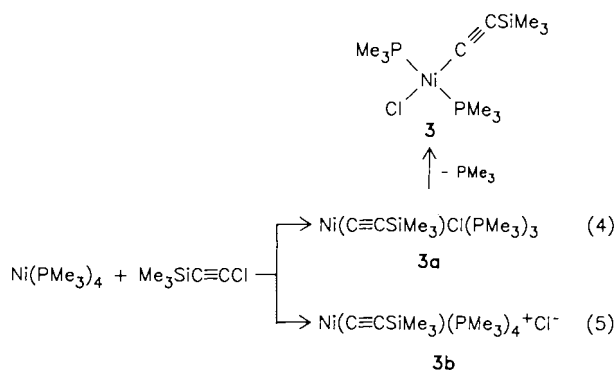


Nebenprodukte sind bei der Synthese nach Gl. (1) nicht nachweisbar. Allerdings ist ein Ausfrieren der sehr gut löslichen braungelben Kristalle von **1** aus Pentan verlustreich (Ausb. 30%). Besser kristallisiert das orangegelbe **2** (Ausb. 90%). In Lösung und an der Luft werden beide Substanzen langsam oxidiert. Beim Erhitzen unter Argon zerfällt **2** im Sinne einer reduktiven Eliminierung von Dialkin nach Gl. (2), wobei der Phosphanzusatz sowohl die Abscheidung von Nickel vermeidet als auch die Reaktion beschleunigt.



Bei dem thermisch ähnlich stabilen **1** läßt sich eine entsprechende Eliminierung nach Gl. (3) unter CO-Gas langsam bereits bei Raumtemperatur induzieren.

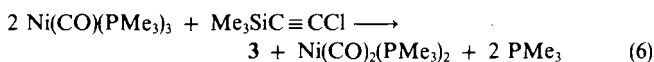
Da eine Übertragung von Alkynylgruppen von **1** oder **2** auf $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ oder $\text{NiBr}_2(\text{PMe}_3)_2$ nicht beobachtet wird, haben wir zur Synthese eines Monoalkynylnickelchlorids die oxidative Addition des relativ gut zugänglichen Chlor(trimethylsilyl)ethins²⁾ an Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)³⁾ versucht. Nach Gl. (4) entsteht glatt der Monoalkynylkomplex **3**.



Zwischenprodukt der Synthese in Ether ist die 18-Elektronenverbindung **3a**, die aus phosphanhaltiger Lösung in roten Kristallen erscheint und beim Trocknen zu einem gelben Pulver zerfällt. Umkristallisieren aus frischem Pentan überführt dieses quantitativ in orangegelbe Nadeln von **3**.

In THF bilden die Reaktionspartner nach Gl. (5) beim Stehenlassen eine orangegelbe Fällung von **3b**, die PMe_3 im Vakuum schlecht abgibt und wahrscheinlich ionisch aufgebaut ist.

Nach längeren Reaktionszeiten wird **3** auch aus Chloralkin und Monocarbonyltris(trimethylphosphan)nickel(0) gebildet.

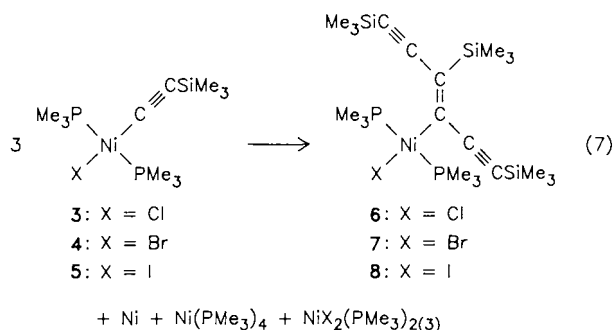


In der Synthese nach Gl. (6) entzieht der Carbonylligand die Hälfte des eingesetzten Nickels, da er in Form der Dicarboxylnickel(0)-Verbindung gebunden bleibt, die ihrerseits einer oxidativen Addition nicht mehr unterliegt. Um-

gekehrt bleibt **3** in THF unter 1 bar CO unverändert und neigt daher nicht zu einer reduktiven Eliminierung im Sinne von Gl. (3). Auch eine Übertragung von Alkynylgruppen unter den Komplexmolekülen mit Bildung von **1** ist nicht nachweisbar, obwohl im ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung (60 MHz, 15% in C₆D₆, 30°C) eine Singulett-Resonanz bei $\delta = 1.15$ (PCH₃) raschen Austausch von Neutralliganden signalisiert. Während also alle Reaktionen ausbleiben, die den Fehlschlag der Synthese von **3** im Sinne der modifizierten Gl. (1) erklären könnten, wird eine überraschend glatt verlaufende Thermolysereaktion gefunden.

Thermische Umwandlung

Unter Inertgas ist kristallines **3** bis zu 80°C stabil, aber bei 110°C zersetzt es sich unter Dunkelfärbung nach Gl. (7). In den Produkten finden sich neben $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$, das im Vakuum absublimiert werden kann, und feinverteiltem Nickel in recht konstanter Ausbeute (29–30%) orangegelbe Kristalle einer Verbindung mit der Molekülmasse $m/z = 536$ (⁵⁸Ni), die drei Trimethylsilylethynyl-Gruppen pro Nickel trägt und damit 88% der erwarteten Organylreste. Die spektroskopischen Daten (siehe Exp. Teil) sind im Einklang mit der Molekülformel **6**, die anstelle der einen Alkynylgruppe von **3** deren drei in der Form eines σ -gebundenen Vinylteils mit einem Gerüst aus sechs der ursprünglichen Ethynyl-C-Atome am Nickel gebunden trägt.



Ein Austausch des Chloridliganden durch Bromid oder Iodid nach den üblichen Methoden⁴⁾ liefert **4** (58%) im Gemisch mit **3** (42%). Die Umhalogenierung geht auch nach längerem Rühren mit zehnfachem Überschuß an NaBr nicht weiter. Eine Trennung durch Kristallisieren war nicht möglich, wohl aber eine analytische Charakterisierung der Mischung. Durch die Anwesenheit von **4** sinkt die Umwandlungstemperatur auf 30°C. Dabei bilden sich nach Gl. (7) **6** und **7** im Gemisch, ohne daß **3** übrigbleibt. Die Gegenwart des Bromids **4** erniedrigt also die Temperatur der Umwandlung von **3** in **6** um einen Betrag von 60–80°C.

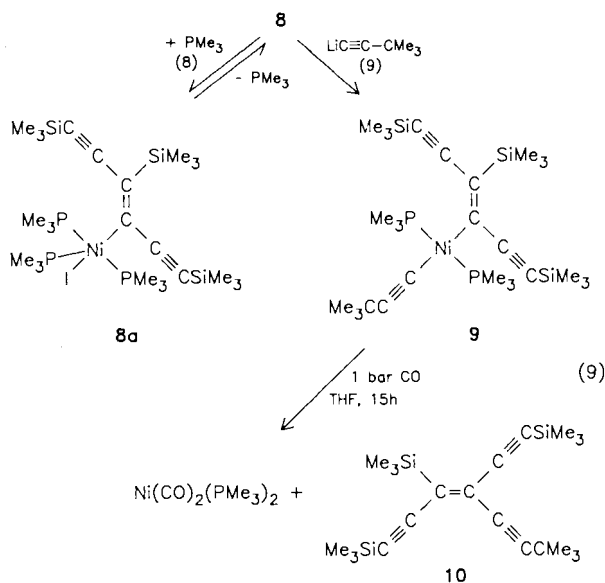
Wir müssen annehmen, daß sich beim Umhalogenieren von **3** mit NaI das Alkynylnickeliodid **5** bildet; denn das Produkt der Umwandlung nach Gl. (7) ist chloridfrei. **5** konnten wir allerdings weder nachweisen noch isolieren, sondern immer nur **8** als Endprodukt.

Im Unterschied zu den Chlor- und Brom-Verbindungen findet sich neben **8** die 18-Elektronenverbindung $\text{NiL}_2(\text{PMe}_3)_3$ und entsprechend mehr Nickel und weniger Ni-

(PMe₃)₄. Die Ausbeute an isoliertem Produkt **8** liegt bei 90% bezüglich der eingesetzten Alkynylgruppen. Ein einfacher Halogenidaustausch in **3** induziert bei 20 °C eine glatte oxidative Kupplung dreier Alkynylgruppen in Lösung, während **6** und **7** sich nur im festen Zustand nach Gl. (7) umwandeln, in Lösung bis 60 °C aber keine Veränderung zeigen.

Eigenschaften und Reaktionen

Nach Abtrennen von schwerer löslichem NiI₂(PMe₃)₃ wachsen aus konzentrierter Lösung in Pentan braungelbe Kristalle von **8** vom Schmelzpunkt 106 °C. Diese sind einige Stunden luftstabil und werden nur in Lösung von Sauerstoff zerstört. In den ¹H-NMR-Spektren von **6–8** zeigt jeweils eine Pseudotriplett-Struktur der PCH₃-Resonanz starke PP-Kopplung zueinander *trans*-ständiger Phosphanliganden und keinen so raschen Austausch wie in **3** an. Dennoch scheint dieser nicht durch den sperrigen Vinylsubstituenten behindert zu sein, denn **8** nimmt in Lösung ein drittes Äquivalent PMe₃ auf. Die Bildung von **8a** wird am Farbwechsel der Lösung von braungelb nach bordeauxrot sowie an einer neuen, durch Austausch verbreiterten ³¹P-Resonanz bei –61.3 ppm erkannt, aber beim Trocknen kristalliner Fällungen entsteht wiederum **8**.



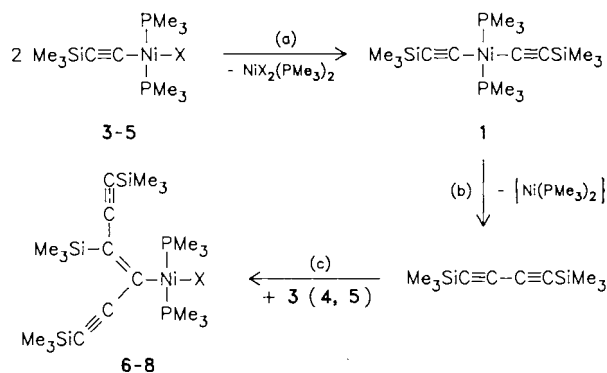
Eine glatte Substitution von Iodid in **8** durch 3,3-Dimethyl-1-butynyllithium liefert ein stabiles Alkynylderivat **9** in Form leichtlöslicher gelber Kristalle (Schmp. 79–82 °C). Diese unterliegen in CO-gesättigter Lösung einer reduktiven Eliminierung ohne Insertion von CO und bilden quantitativ das hochfunktionalisierte Kupplungsprodukt **10**, das nach Absublimieren der Dicarboxynickel(0)-Verbindung aus konzentrierter Pentanlösung in farblosen Kristallen erhalten wird.

Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufs

Zunächst fällt es nicht schwer, eine Erklärung der neuartigen oxidativen Alkynyl-Trimerisierung am Nickel in

Analogien zu bekannten Reaktionsweisen zu finden. Wenn man den Gesamtprozeß in die Teilschritte (b) reduktive Eliminierung zweier Alkynylreste am Nickel, entsprechend einer oxidativen Kupplung vom Glaser-Typ⁵ am Nachbar-element Kupfer, und (c) Insertion des Dialkins in eine (Alkynyl-C)–Ni-Bindung auflöst (Schema 1), dann müssen wir als Startreaktion (a) nur die Übertragung einer Alkynylgruppe und die Bildung von **1** voraussetzen, um mit weiterem **3** (**4**, **5**) das Endprodukt **6** (**7**, **8**) auf herkömmlichem Weg zu bilden.

Schema 1



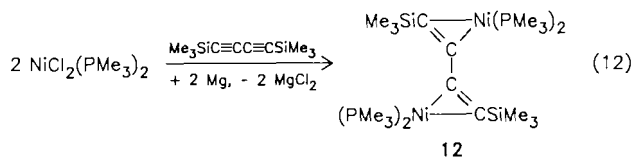
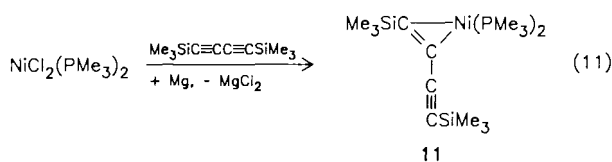
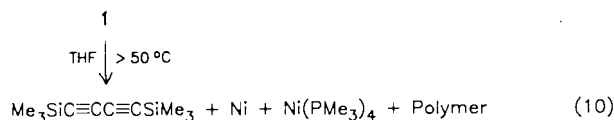
(a) ist eine mögliche Reaktion, da **1** nach Gl. (1) über **3** als Zwischenstufe gebildet werden muß, auch wenn diese nicht gefaßt wird. (b) ist durch Gl. (2) experimentell gesichert. Die Initiierung solcher Eliminierungsreaktionen durch Kohlenmonoxid wird durch Koordination unter Abziehen von Elektronendichte vom Nickelzentrum und Stabilisierung des Ni(PMe₃)₂-Fragments als Ni(CO)₂(PMe₃)₂ deutlich. Sie erstreckt sich auch auf Ni–C(sp²)- (siehe Gl.9) und Ni–C(sp³)-Bindungen und kann von CO-Insertion begleitet sein⁶. (c) ist eine für Alkine typische Reaktion an Ni–C(sp²)- oder Ni–C(sp³)-Bindungen⁷, die auch mit Dialkinen erfolgen kann (siehe unten).

Dennoch konnten wir diesen Mechanismus der Bildung für **8** nicht stützen. Wenn nämlich **1** aus (a) oder Dialkin aus (b), in freier Form oder an Ni(PMe₃)₂-Einheiten gebunden, als Zwischenstufen auftreten, dann müßten Zusätze dieser Substanzen bei der Synthese nach Gl. (7) die Ausbeute von **8** erhöhen.

Aus diesem Grunde wurde in wiederholten Ansätzen **1** und **2** in moläquivalenten Mengen zugesetzt, mit dem Ergebnis, daß im Produkt weder tertiäre Butylgruppen inkorporiert waren noch eine höhere Ausbeute als 30% bezogen auf das eingesetzte Halogenid erzielt wurde. **1** und **2** wurden vom Produkt **8** abgetrennt und wiedergewonnen. Ebenfalls ohne Einfluß auf die Ausbeute blieben Zusätze jeweils moläquivalenter Mengen an Dialkin RC≡CC≡CR oder Monoalkin RC≡CR (R = SiMe₃, C₆H₅) oder an η²-Dialkinnickel(0)-Komplex **11** (siehe unten). Alle zugesetzten Substanzen ließen sich vom Produkt **8** fast vollständig abtrennen und wiedergewinnen.

Synthesen von Modellverbindungen

Teilschritt (b) wurde durch thermische Umlagerung von 1 nach Gl. (10) simuliert. Diese Reaktion läuft bei 0°C noch nicht ab, wo das Dialkin ein Ni(PMe₃)₂-Fragment durch π -Koordination stabilisiert. Dazu ist Bis(trimethylsilyl)butadiin unter schonenden Bedingungen nach Gl. (11) und (12) gleich zweimal bereit.

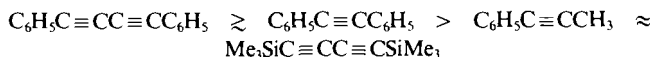


Die Nickel(0)-Komplexe **11** und **12** kristallisieren jeweils aus Pentan in zitronengelben (**11**) bzw. orangegelben (**12**) stark verwachsenen Kristallen, die unter Argon bei 20°C haltbar, aber extrem luftempfindlich sind. Beide Substanzen wurden spektroskopisch charakterisiert. Mit ihren Daten schließen sie sich den bekannten Verbindungen gleichen Typs⁹⁾ an. Ihre Reaktivität wurde nicht weiter untersucht.

Insertion von Dialkinen in Methylnickel-Funktionen

Als Modellreaktion für die Insertion von Dialkin [Schritt (c) in Schema 1] dienen uns die Synthesen von Vinylnickelverbindungen aus Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel⁴⁾ bzw. aus Methyl[2,4-pentandionato](trimethylphosphan)nickel⁹⁾ und Diinen nach Gl. (13)–(15).

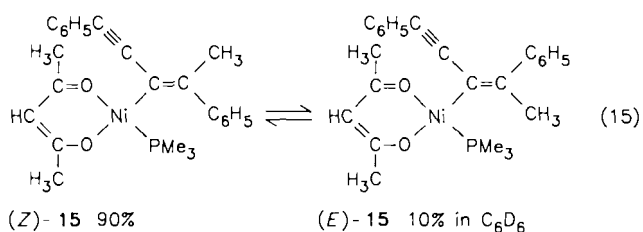
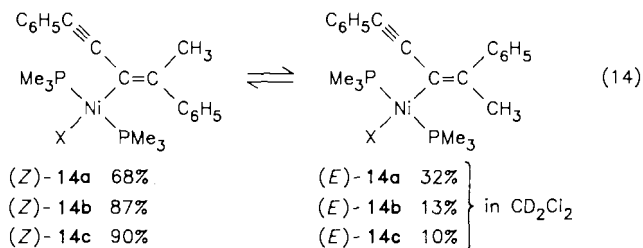
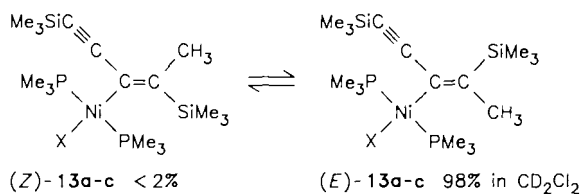
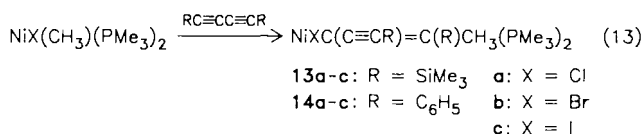
Die Reaktionsführung entspricht der für Monoalkine beschriebenen⁷⁾ und erlaubt auf Grund der benötigten Reaktionszeiten und der Temperatur eine Abschätzung der Reaktivität bezüglich der Insertion in die Methylnickel-Funktion.



Da die Verbindungen **6**–**8** nur in einer einzigen Konfiguration (*E*-Isomere) angetroffen werden, war deren Absolutebestimmung durch eine Kristallstrukturanalyse wünschenswert.

Struktur von **8**

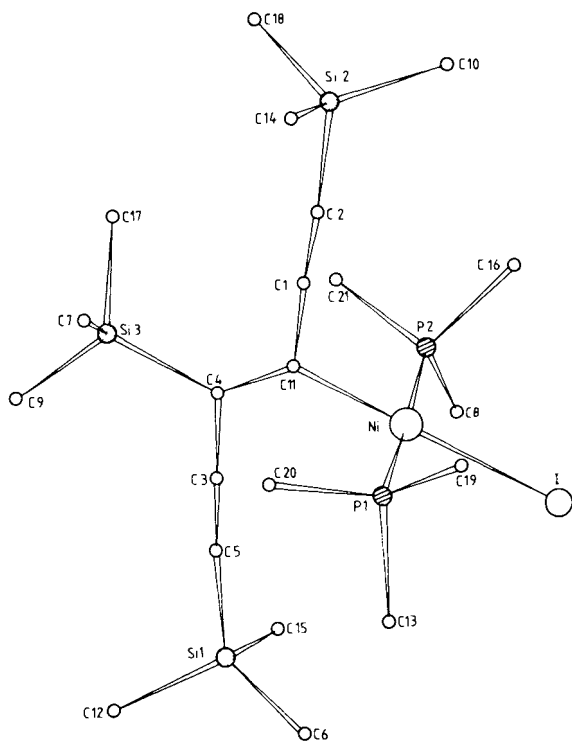
Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **8** ergibt ein Gitter aus isolierten Molekülen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P* (Nr. 2). Das Nickelatom ist in quadratisch ebener Koordination von zwei zueinander *trans*-ständigen Trimethylphosphan-Liganden und zwei anionischen Liganden umgeben. Wenn man von den Trime-



thylsilylgruppen absieht, liegen die sechs C-Atome des σ -gebundenen Vinyliganden mit *trans*-ständigen Alkynylsubstituenten in einer Ebene senkrecht zur Koordinationsebene des Nickels (Abb. 1). In der im Kristall gefundenen Orientierung zeigt der β -ständige Alkynylsubstituent zur Metallseite der C=C-Bindung (*E*-Isomer) und schirmt auf dieser Seite das Nickelzentrum ab.

Zur Überprüfung der Planarität der beiden Strukturelemente wurden zwei Ebenen berechnet (Ebene 1 Atome P1 P2 C11, Ebene 2 Atome C3 C4 C11). Anschließend wurden die Abstände der Atome Ni1, I1 zur Ebene 1 und der Abstand des Atoms C1 zur Ebene 2 berechnet. Das Ni-Atom befindet sich 2.5 pm oberhalb, das I-Atom 3.1 pm unterhalb der Ebene 1. Für das Atom C1 findet man einen Abstand von 1.3 pm zur Ebene 2. Beide Strukturelemente sind also im Rahmen der Fehlergrenzen als planar zu betrachten. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 1 und 2 berechnet sich zu 82.6°.

Im C-Gerüst des Vinyliganden werden annähernd gestreckte Winkel überall dort gefunden, wo sie auf Grund der typischen CC-Dreifachbindungsabstände erwartet werden, während C4 und C11 mit Abständen und Winkeln als sp²-C-Atome ausgewiesen sind. Alternierend auftretende Einfachbindungen [C3–C4 = 145.4(21) und C1–C11 = 141.1(20) ppm] liegen um den Erwartungswert von 143 pm¹⁰⁾. Damit ist die η^1 -Koordination des Liganden gesichert, ohne daß sich besondere Konjugationseffekte in den Abständen und Winkeln der C-Kette andeuteten.

Abb. 1. Molekülstruktur von **8**

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Ni–I 255.5(2), Ni–P1 222.1(5), Ni–P2 220.7(5), Ni–C11 187.4(15), C1–C2 120.5(19), C1–C11 141.1(20), C4–C11 135.2(19), C3–C4 145.4(21), C3–C5 122.3(20), C2–Si2 184.3(16), C5–Si1 181.5(18), C4–Si3 187.9(16), P–C(Mittel) 184.5, Si–CH₃(Mittel) 189.0; C2–C1–C11 175.3(17), C1–C2–Si2 175.3(15), C4–C3–C5 178.4(18), C3–C4–C11 115.4(14), Si3–C4–C11 126.1(12), C3–C5–Si1 174.1(16), C1–C11–C4 120.6(14), C1–C11–Ni1 113.6(12), C11–Ni1–P1 89.0(5), C11–Ni1–P2 88.3(5), P1–Ni1–P2 176.8(2), P2–Ni1–I1 91.3(2)

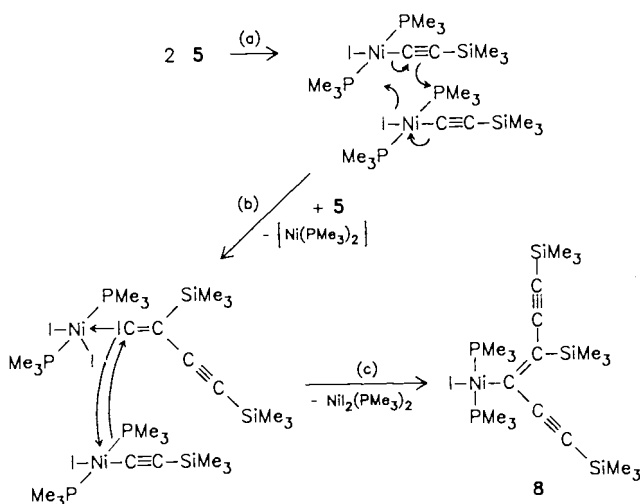
Zum Mechanismus der Bildung von **8**

Eine Redoxreaktion, an der insgesamt drei Nickelzentren beteiligt sind und in deren Verlauf drei Alkynylgruppen wandern und drei Nebenprodukte entstehen, wird sich in ihren Teilschritten nicht einfach aufklären lassen. Ihr eindeutiger Verlauf im festen Zustand wie in Lösung und die deutliche Abstufung nach der Natur der Halogenidliganden verlangen ein mechanistisches Konzept, das den wichtigsten experimentellen Befunden gerecht wird:

1. Ein Lösungsmittel ist für den Ablauf nicht nötig.
2. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist der Halogenidligand stark beteiligt.
3. Dialkin-Zwischenstufen oder ihre Nickel(0)-Komplexe spielen für den Ablauf in Lösung keine Rolle.

Ein Vorschlag mit mechanistischen Details der oxidativen Alkynyl-Trimerisierung wird in Schema 2 gezeigt. Im Startschritt (a) macht eine Wechselwirkung zwischen zwei Komplexmolekülen von **5** (16 Elektronen) durch eine π -Alkin-Koordination beide Nickelzentren verschieden (16 und 18 Elektronen). Im Kristall wird eine solche Wechselwirkung zwischen benachbarten Nickelzentren, gefolgt von einer Halogenid-Wanderung, im Sinne einer topotaktischen Reaktion möglich sein. Der primäre Kontakt induziert auch in

Schema 2



Lösung die Übertragung von Iodid und eine nachfolgende oder synchrone C–C-Verknüpfung am β -Alkynyl-C-Atom (b). Damit wird eine reaktive Vinyliden-Zwischenstufe gebildet, die schließlich ihren Carbenoid-Liganden auf ein drittes Molekül **5** unter Einschubung in die Ni–C-Bindung (c) überträgt. Wenn die Insertion (c) einer sterischen Kontrolle unterliegt, dann wird diese durch das Gleichgewicht von (E)- und (Z)-Isomeren aufgehoben, das wir für **8** (>98% E) ebenso wie für die verwandten Verbindungen **13a–c** und **14a–c** voraussetzen müssen. Eine zentrale Rolle spielt die Carbenoid-Zwischenstufe, die wir in Schema 2 als Nickel-diiodid-gestützt formuliert haben, die wir aber auch an ein Ni(PR₃)₂-Fragment gebunden uns vorstellen können.

Beispiele für diesen Komplextyp sind in den letzten Jahren von vielen Metallcarbonylen erhalten worden¹¹. Über Carbenoid-Reaktionen von Vinylidengruppen in Phosphanmetall-Komplexen ist zwar wenig bekannt, sie lassen sich aber in einzelnen Fällen durch eintretende σ -Donorliganden induzieren¹².

Nach Schema 2 könnte die Insertion einer Vinylidengruppe im Gemisch aus **3** und **4**, ausgehend von **4**, im letzten Schritt (c) auch mit **3** als Substrat ablaufen, wodurch die restlose Umwandlung von **3** im Gemisch weit unterhalb der Umwandlungstemperatur von reinem **3** erklärt wäre.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen wurden unter trockenem Argon mit üblichen Methoden gehandhabt. Angaben zu Arbeitsweise und Geräten finden sich an anderer Stelle⁷.

trans-Bis(trimethylphosphan)bis(trimethylsilyl)ethynyl]nickel (I): Zu 560 mg NiCl₂(PMe₃)₂¹² (1.99 mmol) in 30 ml THF werden bei -78°C 420 mg LiC₂SiMe₃ (4.03 mmol) in 50 ml THF pipettiert. Die Mischung wird unter Rühren ohne Kühlbad langsam auf 20°C erwärmt und noch 1 h nachgerührt. Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile, extrahieren mit 20 ml Pentan und langsames Eva-

kuieren unter Trockeneis-Kühlung führt zu einem Rückstand von gelbbraunen Kristallen. Ausb. 800 mg (98%). Umkristallisieren aus 2 ml Pentan bei -78°C liefert gelbe Nadeln, die unter hohen Verlusten beim Waschen isoliert werden, Ausb. ca. 30%, Zers. $> 65^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.25 s (18H), PCH_3 1.25 (18H). — MS: $m/z = 404$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2015 cm^{-1} st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, 478 m $\nu\text{Ni}-\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NiP}_2\text{Si}_2$ (405.3) Ber. C 47.42 H 8.95
Gef. C 47.27 H 8.65

trans-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)bis(trimethylphosphan)nickel (2): In gleicher Arbeitsweise wird aus 800 mg $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (2.84 mmol) und 530 mg LiC_2CMe_3 (6.02 mmol) ein orangegelber Feststoff erhalten, der nach Umkristallisieren aus 10 ml Pentan bei -25°C gelbe Nadeln ergibt. Ausb. 950 mg (90%), Zers. $> 75^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 20°C): PCH_3 δ 1.38 s (18H), CCH_3 1.43 s (18H). — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.4 MHz, C_7D_8 , 35°C): $\delta -5.49$ s. — MS: $m/z = 372$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2090 cm^{-1} st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, 533 m $\nu\text{Ni}-\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NiP}_2$ (373.1) Ber. C 57.94 H 9.72
Gef. C 58.09 H 9.84

trans-Chlorobis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)ethinyl]nickel (3)

a) Zu 500 mg $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (1.59 mmol) in 60 ml eiskaltem Ether werden 220 mg $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (1.66 mmol) pipettiert. Nach 24 h bei 20°C wird zur Trockne evakuiert, mit 10 ml Pentan aufgenommen, durch einen Glassinterboden (G3) filtriert und bei -25°C kristallisiert. Ausb. 250 mg feine gelbe Nadeln (92%). In der Mutterlauge wird nur $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (13) gefunden (IR).

b) Zu 1970 mg $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (5.43 mmol) in 60 ml Ether werden bei 0°C 730 mg $\text{ClC}_2\text{SiMe}_3$ (5.50 mmol) pipettiert. Nach 2 h wird die rote Lösung über einen Glassinterboden (G3) filtriert und zur Trockne evakuiert. Der gelbe Feststoff wird in 20 ml Pentan gelöst und bei -25°C in orangegelben Nadeln gewonnen. Ausb. 1790 mg (96%), Zers. $> 80^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.20 s (9H), PCH_3 1.15 s (18H). — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.4 MHz, C_7D_8 , 35°C): $\delta -14.53$ s. — MS: $m/z = 342$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2025 cm^{-1} st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, 456 m $\nu\text{Ni}-\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClNiP}_2\text{Si}$ (343.5) Ber. C 38.46 H 7.92
Gef. C 37.87 H 7.60

trans-Chlorotris(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)ethinyl]nickel (3a)

a) Die bei der Synthese von 3, Methode b), zunächst erhaltene rote Lösung in Ether wird nach Filtrieren gekühlt (Trockeneis). Dabei kristallisieren rote Nadeln von 3a, die beim Trocknen i. Vak. (-10°C) unter Abgabe von Trimethylphosphan zu einem gelben Pulver (3) zerfallen.

b) Eine gelbe Lösung von 3 in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ färbt sich nach Zugabe moläquivalenter Mengen Trimethylphosphan rot. — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.4 MHz, 35°C): $\delta -60.6$ s. — 80°C : -61.6 s.

Tetakis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)ethinyl]nickel-chlorid (3b): Zu 690 mg 3 (2.01 mmol) in 30 ml THF werden i. Vak. 350 mg PMe_3 (4.60 mmol) kondensiert. Nach 1 h wird das farblose Lösungsmittel vom orangefarbenen Feststoff dekantiert und dieser bei 20°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 990 mg, quantitativ. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, D_2O , 20°C): SiCH_3 δ 0.00 s (9H), PCH_3 1.50 s (36H). — IR (Nujol): 2020 cm^{-1} st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$.

trans-Bromobis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)ethinyl]nickel (4): 450 mg 3 (1.31 mmol) und 1.03 g NaBr (10 mmol) in 30 ml THF werden 14 d bei 25°C gerührt. Evakuieren zur Trockne und Extraktion mit 20 ml Pentan liefert nach Abkühlen (Trockeneis) orangegelbe Nadeln. Ausb. 450 mg 4 und 3 im Gemisch, durch

fraktionierende Kristallisation aus Pentan nicht trennbar. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.20 s (9H), PCH_3 (3) 1.15 s (7.6H), PCH_3 (4) 1.22 s (10.4H). — IR (Nujol): 2020 cm^{-1} st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ (3 und 4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{Br}_{0.58}\text{Cl}_{0.42}\text{NiP}_2\text{Si}$ (369.3) Ber. C 35.78 H 7.37
Gef. C 35.87 H 7.32

trans-{(E)-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}chlorobis(trimethylphosphan)nickel (6): 720 mg 3 (2.10 mmol) werden i. Vak. 1 h bei 110°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 25 ml Pentan extrahiert und durch wiederholtes Abkühlen auf -25°C und Einengen der Lösung von schwerer löslichem Nebenprodukt [$\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$, rote Kristalle] befreit. Die Lösung wird schließlich auf 5 ml eingengt und bei -25°C gehalten. Ausb. 330 mg orangegelbe Kristalle [29%, bezogen auf eingesetztes Nickel; 88%, bezogen auf Gl. (7)]. Schmp. $84-86^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.22 s (9H), 0.34 s (9H), 0.37 s (9H); PCH_3 1.20 t' (virt. t) (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.9$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 $\delta -0.46$ s, -0.03 s, 0.71 s; PCH_3 13.3 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 27.5$ Hz; C6 98.0 s; C5 107.2 t, $^3J(\text{PC}) = 7.4$ Hz; C1, C2 112.9 s, 116.2 s; C3 138.7 t, $^3J(\text{PC}) = 14.2$ Hz; C4 173.9 t, $^2J(\text{PC}) = 63.3$ Hz. — MS: $m/z = 536$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2120 cm^{-1} st, 2100 st, 2080 st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$; 1462 m $\nu\text{C}=\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{ClNiP}_2\text{Si}_3$ (537.9) Ber. C 46.89 H 8.43
Gef. C 46.81 H 8.49

trans-{(E)-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}bromobis(trimethylphosphan)nickel (7): 400 mg kristallines 4 (im Gemisch mit 42% 3) unter 1 bar Ar färben sich innerhalb von 8 Tagen bei 30°C von orangegelb nach schwarzbraun. Aufarbeiten wie bei 6 liefert 160 mg braungelbe Kristalle von 7 im Gemisch mit 6 (42%). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 (7) δ 0.21 s (9H), 0.34 s (9H), 0.37 s (9H); SiCH_3 (6) 0.22 s (9H), 0.34 s (9H), 0.37 s (9H); PCH_3 (7) 1.26 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.9$ Hz; PCH_3 (6) 1.20 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.9$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6 , 20°C): PCH_3 (7) δ 13.94 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28.8$ Hz; PCH_3 (6) 12.96 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 27.6$ Hz. — IR (Nujol): 2142 cm^{-1} st, 2100 st, 2078 st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{Br}_{0.58}\text{Cl}_{0.42}\text{NiP}_2\text{Si}_3$ (563.7) Ber. C 44.74 H 8.05
Gef. C 44.86 H 8.22

trans-{(E)-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}iodobis(trimethylphosphan)nickel (8): Eine Lösung von 410 mg 3 (1.19 mmol) und 300 mg trockenes NaI (2.00 mmol) in 50 ml THF wird bei 0°C gerührt, wobei die orangegelbe Lösung sich nach 1 h braun färbt. Nach 15 h wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Beim wiederholten Einengen und Kühlen auf -25°C kristallisiert dunkelgrünes $\text{NiI}_2(\text{PMe}_3)_3$ (12). Am Ende der Abtrennung kristallisieren aus 5 ml Pentanlösung bei -25°C 230 mg gelbbraune Kristalle. Ausb. 31% [bezogen auf eingesetztes Nickel, 92% bezogen auf Gl. (7)], Schmp. $106-107^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.20 s (9H), 0.33 s (9H), 0.36 s (9H); PCH_3 1.34 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.85$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_7D_8 , 20°C): SiCH_3 $\delta -0.056$ s, -0.06 s, 0.70 s; PCH_3 16.1 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 29.5$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (121.4 MHz, C_7D_8 , 35°C): $\delta -14.92$ s; 8 + PMe_3 , 35°C : $\delta -61.3$ s (breit); -80°C : $\delta 61.50$ s (scharf). — MS: $m/z = 628$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2138 cm^{-1} st, 2099 st, 2075 st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$; 1458 m $\nu\text{C}=\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{INiP}_2\text{Si}_3$ (629.4) Ber. C 40.08 H 7.21
Gef. C 39.95 H 7.30

trans-{(E)-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}(3,3-dimethyl-1-butinyl)bis(trimethylphosphan)nickel

(9): Zu 260 mg **8** (0.41 mmol) in 10 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von 40 mg LiC_2Me_3 (0.45 mmol) in 50 ml THF pipettiert. Die gelbbraune Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Einengen auf 5 ml und Kristallisieren bei -25°C liefert gelbe Kristalle. Ausb. 220 mg (92%), Schmp. $79-82^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 25°C): SiCH_3 δ 0.20 s (9H), 0.30 s (9H), 0.42 s (9H); $\text{CCH}_3 + \text{PCH}_3$ 1.30 s + t' (27H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.8$ Hz; (60 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): SiCH_3 δ 0.13 s (breit) (27H), CCH_3 1.12 s (9H); PCH_3 1.30 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 8.0$ Hz. — MS: $m/z = 582$ M (^{58}Ni). — IR (Nujol): 2140 cm^{-1} m, 2100 st, 2077 m $\nu\text{C}\equiv\text{C}$; 458 w $\nu\text{Ni}-\text{C}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{NiP}_2\text{Si}_3$ (583.6) Ber. C 55.57 H 9.33
Gef. C 55.36 H 9.43

7,7-Dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3-octen-1,5-diin (**10**): Eine Lösung von 250 mg **9** (0.44 mmol) in 20 ml THF wird unter 1 bar CO bei 20°C 4 d gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird aus dem Rückstand $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^{13}$ absublimiert (25°C , 0.1 mbar). Extraktion des Rückstands mit 10 ml Pentan, Einengen auf 0.5 ml und Ausfrieren bei -78°C liefert farblose Kristalle, die nicht ganz von anhaftendem $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ befreit werden können (IR: 1990 cm^{-1} , 1925 vCO). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): SiCH_3 δ 0.18 s, 0.25 s (18 + 9H); CCH_3 1.27 s (9H). — MS: $m/z = 372$ M.

[η^2 -1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin]bis(trimethylphosphan)nickel (**11**): Eine Lösung von 400 mg $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (1.42 mmol) und 300 mg 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin¹⁴ (1.54 mmol) in 100 ml THF wird bei 0°C mit 600 mg Magnesiumspänen (24.7 mmol) versetzt und gerührt, bis die rote Farbe der Lösung nach hellgelb verbläßt (ca. 8 h). Dann wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Ausfrieren der auf 10 ml eingeeengten Lösung unter Trockeneis-Kühlung liefert zitronengelbe, stark verwachsene Kristallbüschel, die sich bei Luftzutritt sofort entzünden. Ausb. 540 mg (94%). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.28 s (9H), 0.41 s (9H); PCH_3 1.15 d (18H), $^2J(\text{PH}) = 5.9$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.18 s, 0.94 s; PCH_3 18.9 d, $^1J(\text{PC}) = 17.7$ Hz; $\text{C}\equiv\text{C}$ 102.2 s, 110.6 s; $\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ni})$ 137.3 s, 141.7 s. — IR (Nujol): 2120 cm^{-1} st, 2080 st $\nu\text{C}\equiv\text{C}$; 1701 m $\nu\text{C}=\text{C}(\text{Ni})$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NiP}_2\text{Si}_2$ (405.3) Ber. C 47.42 H 8.95
Gef. C 45.76 H 8.27

trans- μ -[η^4 -1,2,3,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin]-tetrakis(trimethylphosphan)dinickel (**12**): Eine Lösung von 820 mg $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (2.91 mmol) und 280 mg 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin (1.45 mmol) in 100 ml THF wird mit 500 mg Magnesiumspänen (20.6 mmol) versetzt und 15 h bei -78°C gerührt. Die orangefarbene Lösung wird bei 0°C i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Aus 10 ml Lösung werden unter Trockeneis-Kühlung gelbe, stark verwachsene Kristalle gewonnen. Ausb. 370 mg (41%), Zers. $> 25^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 0.46 s (18H); PCH_3 1.18 d (18H), $^2J(\text{PH}) = 5.8$ Hz, 1.20 d (18H), $^2J(\text{PH}) = 6.2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): SiCH_3 δ 1.80 s; PCH_3 18.7 dd, $^1J(\text{PC}) = 18.6$, $^3J(\text{PC}) = 2.3$ Hz; 20.8 dd, $^1J(\text{PC}) = 18.5$, $^3J(\text{PC}) = 4.49$ Hz; C2 122.7 dd, $^3J(\text{PC}) = 7.0$, $^3J(\text{P}'\text{C}) = 4.7$ Hz; C3 123.0 dd, $^3J(\text{PC}) = 6.9$, $^3J(\text{P}'\text{C}) = 4.9$ Hz; C1 148.15 dd, $^3J(\text{PC}) = 11.9$, $^3J(\text{PC}) = 8.1$ Hz; C4 148.8 dd, $^3J(\text{PC}) = 13.3$, $^3J(\text{P}'\text{C}) = 7.6$ Hz.

trans-Chlorobis(trimethylphosphan){(E)-2-(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-propenyl}nickel [(E)-**13a**]: Eine Lösung von 500 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2^9$ (1.91 mmol) und 370 mg 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin (1.90 mmol) in 30 ml Toluol wird 3 h bei 80°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rück-

stand mit 10 ml Pentan aufgenommen und durch Kühlen auf -25°C zum Kristallisieren gebracht. Ausb. 590 mg orange Kristalle (68%), Schmp. $71-73^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): SiCH_3 δ 0.08 s (9H), 0.19 s (9H), PCH_3 1.22 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.8$ Hz; CH_3 2.37 t (3H), $^5J(\text{PH}) = 2.3$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): SiCH_3 δ -0.66 s, 0.12 s; PCH_3 13.5 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28$ Hz; CH_3 26.6 s; $\text{C}\equiv\text{C}$ 106.5 s, 106.7 s. — MS: m/z (%) = 454 (4) M, 378 (1) $\text{NiCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Si}_2)(\text{PMe}_3)$, 285 (100) $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Si}_2\text{PMe}_3$, 245 (4) $\text{NiCl}(\text{PMe}_3)_2$, 209 (13) $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Si}_2$, 210 (56) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2$, 134 (42) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{ClNiP}_2\text{Si}_2$ (455.8) Ber. C 44.80 H 8.62
Gef. C 44.61 H 8.64

trans-Bromobis(trimethylphosphan){(E)-2-(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-propenyl}nickel [(E)-**13b**]: Eine Lösung von 520 mg (E)-**13a** (1.14 mmol) und 700 mg NaBr (6.80 mmol) in 30 ml THF wird bei 20°C 100 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Dann wird filtriert, auf 10 ml eingeeengt und bei -25°C zum Kristallisieren gebracht. Ausb. 390 mg rote Prismen (68%), Schmp. $95-97^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): SiCH_3 δ 0.10 s (9H); 0.19 s (9H); PCH_3 1.28 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.7$ Hz; CH_3 2.37 t (3H), $^5J(\text{PH}) = 2.2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): SiCH_3 δ -0.64 s, 0.14 s; PCH_3 14.4 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28$ Hz; CH_3 26.3 s; $\text{C}\equiv\text{C}$ 106.0 s, 107.3 s.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{BrNiP}_2\text{Si}_2$ (500.2) Ber. C 40.82 H 7.86
Gef. C 40.88 H 7.89

trans-Iodo(trimethylphosphan){(E)-2-(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-propenyl}nickel (**13c**): Darstellung analog der Synthese von **13b**. Einwaage 450 mg (E)-**13a** (0.99 mmol), 500 mg NaI (3.34 mmol), Reaktionszeit 15 h. Ausb. 310 mg braune Nadeln (57%), Schmp. $113-115^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): SiCH_3 δ 0.11 s (9H), 0.20 s (9H), PCH_3 1.37 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.6$ Hz; CH_3 2.34 t (3H), $^5J(\text{PH}) = 2.2$ Hz. (Z): SiCH_3 δ 0.21 s (9H), 0.40 s (9H); PCH_3 1.37 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.8$ Hz; CH_3 1.96 t (3H), $^5J(\text{PH}) = 4.1$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): (E): SiCH_3 δ -0.67 s, 0.12 s; PCH_3 16.15 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 29$ Hz; CH_3 25.55 s; $\text{C}\equiv\text{C}$ 105.3 s, 108.2 s. (Z): SiCH_3 δ -0.43 s, 0.46 s; PCH_3 15.85 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 30$ Hz; CH_3 22.2 s.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{INiP}_2\text{Si}_2$ (547.2) Ber. C 37.31 H 7.18
Gef. C 37.25 H 7.28

trans-Chloro[(Z)-2-phenyl-1-(phenylethinyl)-1-propenyl]bis(trimethylphosphan)nickel [(Z)-**14a**]: Eine Lösung von 320 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (1.22 mmol) und 250 mg 1,4-Diphenylbutadiin (1.24 mmol) in 30 ml Ether wird 2 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus 20 ml Toluol/Pentan (1:1) bei -25°C kristallisiert. Ausb. 270 mg orange Prismen (48%), Schmp. $162-164^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): PCH_3 δ 1.16 t' (18H), $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 7.9$ Hz; CH_3 2.40 t (3H), $^5J(\text{PH}) = 3.8$ Hz; CH (2- C_6H_5) 9.16 d (2H), $^3J(\text{HH}) = 7.5$ Hz; CH (aromat.) 7.4 m. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): PCH_3 δ 13.2 t', $|^1J(\text{PC}) + ^3J(\text{PC})| = 28$ Hz; $\text{C}\equiv\text{C}$ 90.5 s, 107.1 s. — MS: m/z (%) = 462 (1) M, 293 (100) $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{PMe}_3$, 217 (15) $\text{C}_{17}\text{H}_{13}$, 210 (11) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2$, 134 (4) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClNiP}_2$ (463.6) Ber. C 59.59 H 6.74
Gef. C 59.93 H 6.84

trans-Chloro[(E)-2-phenyl-1-(phenylethinyl)-1-propenyl]bis(trimethylphosphan)nickel [(E)-**14a**]: Die Mutterlauge aus der Synthese von (Z)-**14a** wird nach Einengen erneut zum Kristallisieren gebracht. Neben weiterem (Z)-**14a** kristallisiert die isomere Verbindung (E)-**14a** in Form dunkelroter Prismen aus. Ausb. 70 mg

orange Prismen von (*Z*)-**14a** (12%), 90 mg dunkelrote Prismen von (*E*)-**14a** (16%), Schmp. 133–135 °C (Zers.). – ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): PCH₃ δ 1.33 t' (18H), |²J(PH) + ⁴J(PH)| = 7.8 Hz; CH₃ 2.78 t (3H), ⁵J(PH) = 2.2 Hz; CH (aromat.) 7.4 m. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): PCH₃ δ 13.5 t', |¹J(PC) + ³J(PC)| = 28 Hz; CH₃ 27.65 s; C≡C 91.25 s, 101.6 s.

C₂₃H₃₁ClNiP₂ (463.6) Ber. C 59.59 H 6.74
Gef. C 60.37 H 6.85

trans-Bromo[2-phenyl-1-(phenylethynyl)-1-propenyl]bis(trimethylphosphan)nickel (**14b**): Darstellung analog der Synthese von **14a**, jedoch ausgehend von NiBr(CH₃)₂(PMe₃)₂⁴⁾. Ausb. 79% (*Z*)- + (*E*)-Verbindung. (*Z*): gelbbraune, rechteckige Blättchen, Schmp. 160–162 °C (Zers.), (*E*): dunkelbraune Blättchen. – ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) (*Z*): PCH₃ δ 1.21 t' (18H), |²J(PH) + ⁴J(PH)| = 7.9 Hz; CH₃ 2.40 t (3H), ⁵J(PH) = 3.8 Hz; CH (2-C₆H₅) 9.12 d (2H), ³J(HH) = 7.5 Hz; CH (aromat.) 7.4 m. (*E*): PCH₃ δ 1.38 t' (18H), |²J(PH) + ⁴J(PH)| = 7.7 Hz; CH₃ 2.75 t (3H), ⁵J(PH) = 2.3 Hz; CH (aromat.) 7.4 m. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) (*Z*): PCH₃ δ 14.1 t' |¹J(PC) + ³J(PC)| = 29 Hz, CH₃ 21.3 s, C≡C 90.0 s, 107.6 s. (*E*): PCH₃ δ 14.4 t', |¹J(PC) + ³J(PC)| = 29 Hz; CH₃ 27.33 s.

C₂₃H₃₁BrNiP₂ (508.1) Ber. C 54.38 H 6.15
Gef. C 54.66 H 6.18

trans-Iodo[2-phenyl-1-(phenylethynyl)-1-propenyl]bis(trimethylphosphan)nickel (**14c**): Darstellung analog der Synthese von **14a**, jedoch ausgehend von NiI(CH₃)₂(PMe₃)₂⁴⁾. Ausb. 81% (*Z*)- + (*E*)-Verbindung; (*Z*): dunkelbraune Kristalle, Schmp. 142–144 °C (Zers.). – ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) (*Z*): PCH₃ δ 1.31 t' (18H), |²J(PH) + ⁴J(PH)| = 7.8 Hz; CH₃ 2.45 t (3H), ⁵J(PH) = 3.9 Hz; CH (2-C₆H₅) 9.05 d (2H), ³J(HH) = 7.7 Hz; CH (aromat.) 7.4 m. (*E*): PCH₃ δ 1.49 t' (18H) |²J(PH) + ⁴J(PH)| = 7.6 Hz; CH₃ 2.73 t (3H), ⁵J(PH) = 2.3 Hz; CH (aromat.) 7.4 m. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C) (*Z*): PCH₃ δ 15.9 t', |¹J(PC) + ³J(PC)| = 30 Hz; CH₃ 21.5 s; C≡C 89.2 s, 108.3 s. (*E*): PCH₃ δ 16.2 t', |¹J(PC) + ³J(PC)| = 30 Hz; CH₃ 26.7 s.

C₂₃H₃₁I NiP₂ (555.1) Ber. C 49.77 H 5.63
Gef. C 49.74 H 5.66

(2,4-Pentandionato)[2-phenyl-1-(phenylethynyl)-1-propenyl]bis(trimethylphosphan)nickel (**15**): Eine Lösung von 230 mg Ni(acac)(CH₃)₂(PMe₃)₂⁹⁾ (0.92 mmol) und 190 mg 1,4-Diphenylbutadiin (0.94 mmol) in 20 ml Toluol wird 2 h bei 70 °C gehalten. Nach Einengen des Lösungsmittels wird aus 15 ml Toluol/Pentan (1:2) bei –25 °C kristallisiert. Ausb. 260 mg gelbbraune Nadeln (63%), Schmp. 140–142 °C (Zers.). – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C) (*Z*): PCH₃ δ 0.69 d (9H), ²J(PH) = 10.7 Hz; CH₃ (acac) 1.60 s (3H), 1.76 s (3H); CH₃ 2.54 s (3H); CH (acac) 5.24 s (1H); CH (2-C₆H₅) 9.13 d (2H), ³J(HH) = 7.5 Hz; CH (aromat.) 7.3 m. (*E*): PCH₃ δ 0.99 d (9H), ²J(PH) = 10.4 Hz; CH₃ (acac) 1.64 s (3H), 1.78 s (3H); CH₃ 3.27 s (3H); CH (acac) 5.23 s (1H); CH (aromat.) 7.3 m. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, C₆D₆, 20 °C): PCH₃ δ 12.6 d, ¹J(PC) = 29 Hz; CH₃ 22.2 s; CH₃ (acac) 26.9 s, 27.2 s; CH (acac) 100.5 s; C≡C 93.9 s, 103.4 s; C (acac) 185.5 s, 188.1 s. – MS: *m/z* (%) = 450 (11) M, 374 (13) Ni(acac)(C₁₇H₁₃), 293 (100) C₁₇H₁₃PMe₃, 233 (4) Ni(acac)(PMe₃), 217 (7) C₁₇H₁₃, 157 (22) Ni(acac), 134 (4) Ni(PMe₃).

C₂₅H₂₉NiO₂P (451.2) Ber. C 66.55 H 6.48
Gef. C 66.58 H 6.47

Reaktion von Ni(C≡CR)₂(PMe₃)₂ (1: R = SiMe₃; 2: R = CMe₃) unter 1 bar Kohlenmonoxid: Eine Lösung von 590 mg **1** (1.46 mmol) bzw. 540 mg **2** (1.45 mmol) in 10 ml THF wird unter 1 bar CO bei 20 °C 15 h gerührt. Danach wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der gelbe Rückstand bei 30 °C/0.1 mbar sublimiert. 1. Fraktion

bei **1**: farblose Kristalle von Me₃SiC≡CC≡CSiMe₃, Schmp. 112–114 °C, Misch.-Schmp. mit authentischem Material (Aldrich, Schmp. 113 °C): 112–114 °C. 1. Fraktion bei **2**: farblose Kristalle von Me₃CC≡CC≡CCMe₃, Schmp. 129–131 °C (Lit.¹⁵⁾ 130–132 °C. 2. Fraktion bei **1** und **2**: blaßgelbe Kristalle von Ni(CO)₂(PMe₃)₂¹³⁾ (IR).

Versuchte Umsetzungen von NiCl(C≡CSiMe₃)(PMe₃)₂ (**3**) mit Alkinen

a) Eine Lösung von 330 mg **3** (0.96 mmol) und 180 mg Diphenylethin (1.01 mmol) in 30 ml Toluol wird 2 h bei 80 °C gehalten. Danach wird i. Vak. zur Trockne eingengt, mit 20 ml Pentan aufgenommen, filtriert und bei –20 °C kristallisiert: gelbe Nadeln von **3** (IR).

b) Eine Lösung von 320 mg **3** (0.93 mmol) und 190 mg 1,4-Diphenylbutadiin (0.94 mmol) in 20 ml Toluol wird 2 h bei 80 °C gehalten. Im Rückstand der Lösung finden sich nur die eingesetzten Komponenten (IR).

c) Eine Lösung von 490 mg **3** (1.43 mmol) und 300 mg Me₃SiC≡CC≡CSiMe₃ (1.54 mmol) in 50 ml Toluol wird 3 h bei 85 °C gehalten und dann wie unter a) aufgearbeitet. Aus 10 ml Pentan kristallisieren bei –25 °C gelbe Nadeln von **3**, im Rückstand der Mutterlauge findet sich Me₃SiC≡CC≡CSiMe₃ (IR).

Synthesen von **8** in Gegenwart von Me₃Si(C≡C)_nSiMe₃ (n = 1, 2), **1**, **2** oder **11**: Bei den folgenden Ansätzen wurden die gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **8** eingehalten:

a) 680 mg **3** (1.98 mmol), 300 mg NaI (2.00 mmol) und 360 mg Me₃SiC≡CSiMe₃ (2.11 mmol) ergeben 250 mg **8** (20%); in der Mutterlauge findet sich Me₃SiC≡CSiMe₃.

b) 490 mg **3** (1.43 mmol), 220 mg NaI (1.47 mmol) und 360 mg Me₃Si(C≡C)₂SiMe₃ (1.85 mmol) ergeben 200 mg **8** (22%). 210 mg Me₃Si(C≡C)₂SiMe₃ wurden zurückgewonnen; der Rückstand enthält etwas **11** (IR).

c) 360 mg **3** (1.05 mmol), 170 mg NaI (1.13 mmol) und 420 mg **11** (1.04 mmol) ergeben 170 mg **8** (26%). Die Mutterlauge enthält **11** und **12**.

d) 490 mg **3** (1.43 mmol), 220 mg NaI (1.47 mmol) und 590 **1** (1.46 mmol) ergeben 240 mg **8** (27%). Die Mutterlauge enthält **1**.

e) 490 mg **3** (1.43 mmol), 220 mg NaI (1.47 mmol) und 540 mg **1** (1.45 mmol) ergeben 230 mg **8** (26%). Aus der Mutterlauge werden 380 mg **2** (70%) wiedergewonnen.

Tab. 1. Strukturelle Daten von **8** (Standard-Abweichungen in Klammern)^{a)}

8: C₂₁H₄₅IP₂NiSi₃, Molmasse 629.39, Philips-PW-1100-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße 0.28 × 1.0 × 0.15 mm, a = 1012.1(3), b = 1052.7(4), c = 1778.4(7) pm, α = 104.7(1), β = 96.9(1), γ = 109.0(2)°, V = 1689.9(9) · 10⁶ pm³, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), Z = 2, D_x = 1.25 g cm⁻³, μ = 16.68 cm⁻¹, ω/2θ-Scan. Datensammlung von 3161 unabhängigen Reflexen bei 20 °C (2θ ≤ 40°), davon 2596 beobachtet [F² ≥ 3σ(F²)]. Strukturlösung durch direkte Methoden (SHEL-XS 86) und anschließende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen (SHEL-X 76). Absorptionskorrektur nach Lösung der Struktur über das Programm DIFABS. R = 0.0876.

a) Eine Liste der Atompositionen sowie weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53241, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturparameter (pm^2) von **8**

Atom	x	y	z	U
Ni1	0.1136(2)	0.4073(2)	0.3219(1)	609(10) *
I1	0.3103(2)	0.6191(1)	0.4263(1)	1065(8) *
P1	0.9689(5)	0.5280(5)	0.3214(3)	750(24) *
P2	0.2449(5)	0.2769(5)	0.3211(3)	761(24) *
Si1	0.2606(6)	0.5207(6)	0.0811(3)	828(27) *
Si2	0.6899(5)	0.9742(5)	0.3677(3)	682(23) *
Si3	0.7928(6)	0.0582(6)	0.0950(3)	908(28) *
C1	0.8741(17)	0.1624(16)	0.2852(9)	669(45)
C2	0.8042(16)	0.0925(16)	0.3209(9)	653(43)
C3	0.0419(17)	0.3139(17)	0.1385(10)	716(46)
C4	0.9409(16)	0.2163(16)	0.1666(9)	642(42)
C5	0.1253(18)	0.3938(18)	0.1112(10)	806(50)
C6	0.2867(22)	0.7035(22)	0.1464(12)	1110(67)
C7	0.6133(23)	0.0657(23)	0.1119(13)	1188(72)
C8	0.4244(25)	0.3554(24)	0.3091(14)	1282(78)
C9	0.8107(23)	0.0591(23)	0.9909(13)	1171(71)
C10	0.2136(25)	0.9838(25)	0.5264(14)	1338(82)
C11	0.9653(16)	0.2488(16)	0.2489(9)	660(43)
C12	0.2018(21)	0.5032(20)	0.9739(12)	1010(69)
C13	0.0429(20)	0.6953(19)	0.3007(11)	921(56)
C14	0.5144(21)	0.0049(20)	0.3643(12)	1015(61)
C15	0.4333(21)	0.4861(21)	0.0986(12)	1039(63)
C16	0.2702(24)	0.2388(23)	0.4155(13)	1221(74)
C17	0.8062(23)	0.8897(23)	0.1092(13)	1195(72)
C18	0.6516(21)	0.7868(21)	0.3066(12)	1064(64)
C19	0.9197(22)	0.5795(22)	0.4191(12)	1086(65)
C20	0.7901(23)	0.4435(23)	0.2480(13)	1199(72)
C21	0.1822(26)	0.0988(26)	0.2502(15)	1409(86)

* Äquivalente isotrope U berechnet als $U = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j)$

Röntgenographische Charakterisierung und Strukturbestimmung von 8: Ein Einkristall $0.28 \times 1.0 \times 0.15$ mm der Verbindung wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Filmaufnahmen nach Weissenberg zeigten ein primitives Gitter trikliner Symmetrie. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Mo- K_α , Graphitmonochromator) jeweils 25 Reflexe zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellenparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Tab. 1). Zur Bestimmung der Atomlagen wurden am gleichen Diffraktometer in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq \Theta \leq 20^\circ$ die Intensitäten von 6322 Reflexen ($\omega/\ 2\Theta$ -scan) vermessen. Nach den üblichen winkelabhängigen Kor-

rekturen verblieben 2596 F^2 -Werte mit $F^2 \geq 3\sigma(F^2)$. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch direkte Phasenbestimmungsmethoden (SHELXS 86)¹⁶, wobei zunächst die I- und Ni-Positionen erhalten wurden. Die der P-, Si- und C-Atome ergaben sich aus nachfolgenden Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX 76)¹⁷. Die Absorption wurde über das Programm DIFABS¹⁸ korrigiert. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dabei wurden die Temperaturfaktoren der schweren Atome Ni, I, P, Si anisotrop aufgespalten, die der C-Atome hingegen isotrop belassen. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefasst.

CAS-Registry-Nummern

1: 116303-26-5 / 2: 116303-27-6 / 3: 116303-28-7 / **3a**: 116303-42-5 / **3b**: 116303-30-1 / 4: 116303-29-8 / 6: 116303-31-2 / 7: 116303-32-3 / 8: 116303-33-4 / 9: 116303-34-5 / 10: 116303-44-7 / 11: 116303-35-6 / 12: 116303-36-7 / (E)-**13a**: 116303-37-8 / (E)-**13b**: 116324-50-6 / (E)-**13c**: 116303-38-9 / (E)-**14a**: 116348-57-3 / (Z)-**14a**: 116303-39-0 / (E)-**14b**: 116303-40-3 / (Z)-**14b**: 116348-58-4 / (E)-**14c**: 116403-46-4 / (Z)-**14c**: 116303-43-6 / (E)-**15**: 116348-59-5 / (Z)-**15**: 116303-41-4 / $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$: 20087-67-6 / Li_2SiMe_6 : 54655-07-1 / LiC_2CMe_3 : 37892-71-0 / $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$: 15376-84-8 / $\text{ClC}\equiv\text{CSiMe}_3$: 7652-06-4 / $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$: 28069-69-4 / $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$: 4526-07-2 / $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$: 38883-63-5 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$: 886-66-8 / $\text{NiBr}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$: 38883-67-9 / $\text{Ni}[(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2]$: 38883-68-0 / $\text{Ni}(\text{acac})(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$: 42562-13-0

- H.-F. Klein in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Hrsg.), Bd. 13/9b, S. 664, Thieme, Stuttgart 1984.
- W. Steingroß, W. Zeil, *J. Organomet. Chem.* **6** (1966) 109.
- H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2515.
- H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2628.
- M. Nakagawa in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (S. Patai, Hrsg.), S. 655, Wiley, New York 1978.
- H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2524.
- H.-F. Klein, L. Reitzel, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1115.
- K.-H. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 323; W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 833.
- H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1433.
- J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 19, Wiley, New York 1985.
- M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59.
- O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 2342.
- C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2956.
- D. Ballard, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **15** (1968) 321.
- F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **86** (1953) 657.
- SHELXS-86: G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- SHELX-76: G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge (England) 1976, unveröffentlicht.
- N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[188/88]