

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), XII¹⁾**Dimethylaluminiumhydrid-Komplexe von Nickel(0)**Klaus-Richard Pörschke*, Wolfgang Kleimann, Yi-Hung Tsay²⁾, Carl Krüger²⁾ und Günther WilkeMax-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 21. Dezember 1989

Key Words: Aluminium hydride complexes / Nickel(0)**On the Lewis Acidity of Nickel(0), XII¹⁾. – Dimethylaluminium Hydride Complexes of Nickel(0)**

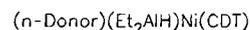
Ni(CDT) reacts with (1-azabicyclo[2.2.2]octane)dimethylaluminium hydride in pentane to form the yellow crystalline addition compound (C₇H₁₃N)(Me₂AlH)Ni(CDT) (**2c**). In its crystal structure **2c** exhibits a Ni–H–Al three-center bond. Displacement of the CDT ligand of **2c** with ethene in pentane at 0°C yields light brown crystals of (C₇H₁₃N)(Me₂AlH)Ni(C₂H₄)₂

(**4**), which is also obtained from Ni(C₂H₄)₃ and (C₇H₁₃N)(Me₂AlH). Complex **4** is converted by CO at –78°C into the colorless carbonyl complex (C₇H₁₃N)(Me₂AlH)Ni(CO)₃ (**5**). **2c** and **4** may be considered as model compounds for intermediates of the nickel(0)-catalyzed hydroalumination reaction of alkenes.

Ni(CDT)^{3,4)} und Ni(C₂H₄)₃⁵⁾ reagieren mit Alkalimetall-hydridoaluminaten M_A⁺HAIR₃[–] (M_A = Li, Na; R = CH₃, C₂H₅, iC₄H₉) in Gegenwart starker n-Donoren (THF, TMEDA, PMDTA) in etherischer Lösung bei tiefen Temperaturen zu thermolabilen Hydridotrialkylaluminiumnicolat(0)-Komplexen wie [M_A(n-Donor)_n]⁺[R₃Al–H–Ni(CDT)][–]⁶⁾ und [M_A(n-Donor)_n]⁺[R₃Al–H–Ni(C₂H₄)₂][–]⁷⁾. Chemisches Verhalten sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe lassen für CDT als π-Liganden auf das Vorliegen von Al–H–Ni-Mehrzentrenbindungen mit vergleichsweise starken Al–H- und schwachen H–Ni-Bindungsteilen schließen, während die Ethen-Komplexe „ausgewogene“ Bindungsstärken und Ladungsverteilungen der Al–H–Ni-Mehrzentrenbindungsteile zeigen. In Komplexen [Na(THF)_n]⁺[R₃Al–H–Ni(C₂H₄)₂][–] führt die Verdrängung der Ethen-Liganden mit CO bei –78°C zur Bildung von (THF)₄(NaH)Ni(CO)₃ unter Freisetzung der Trialkylaluminium-Komponente⁷⁾. Die genannten Verbindungen spiegeln die zuvor schon für Methylithium-⁸⁾ und Methylphosphoran-Nickel(0)-Komplexe⁹⁾ aufgezeigte Akzeptorstärke von Nickel(0) wider, die von Ni(CDT) über die Ni(C₂H₄)₂- zur Ni(CO)₃-Gruppe hin ansteigt. Oberhalb –70°C wandeln sich die Ethen-Komplexe unter Ablösung der R₃Al-Donor-Komplexe in zweikernige Alkalimetall-hydrido-dinicolat(0)-Komplexe [M_A(n-Donor)_n]⁺[HNi₂(C₂H₄)₄][–]^{10,11)} um.

Mit Diethylaluminiumhydrid bildet Ni(CDT) in Pentan und Ether bei –78°C die gelben feinkristallinen Verbindungen (Et₂AlH)Ni(CDT) (**1a**) und (Et₂O)(Et₂AlH)Ni(CDT) (**1b**)¹²⁾, deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen (Al, Ni) und die ¹H-NMR-Spektren bestimmt wurde. Sie zersetzen sich bereits bei –60°C und wurden nicht weiter charakterisiert. Ni(C₂H₄)₃ bewirkt bei –78°C die Insertion von Ethen in die Al–H-Bindung von Et₂AlH unter Bildung von Triethylaluminium^{12a)}. In Ergänzung zu Untersuchungen über die Wechselwirkung von Nickel(0)-Komplexen mit hydridischem Wasserstoff^{6,7,10,11)} interessierten wir uns für Verbindungen des Typs (n-Donor)(R₂AlH)Ni(π-Ligand)_n. In Vorversuchen zeigte sich, daß Komplexe mit R = Et, π-Ligand = CDT auch von den Donorliganden THF (**1c**,

Zers. –60°C), 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (**1d**, 10°C) oder TMEDA (**1e**, 0°C) nur unzureichend stabilisiert werden. Aus diesem Grund haben wir die Dimethylaluminiumhydrid-Derivate (n-Donor)(Me₂AlH)Ni(π-Ligand)_n mit den π-Liganden CDT, Ethen und CO sowie den n-Donoren Ether, THF, TMEDA und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan hergestellt und deren Eigenschaften bestimmt.



	1a	1b	1c	1d	1e
n-Donor	–	Ether	THF	C ₇ H ₁₃ N [*]	TMEDA

*) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan

Dimethylaluminiumhydrid und seine Solvat-Komplexe

Das zuerst von Schlesinger erhaltene¹³⁾ Dimethylaluminiumhydrid ist bei 20°C überwiegend trimer aufgebaut, wobei die Assoziation über Wasserstoffbrücken erfolgt¹⁴⁾. Massenspektrometrisch ließen sich bei 60–100°C Verdampfungstemperatur auch höhere Assoziate nachweisen¹⁵⁾. Bei 170°C liegt in der Gasphase ausschließlich das Dimere vor, von dem die Struktur (Al–H 1.68 Å, Al–C 1.95 Å, Al···Al 2.62 Å, Al–H–Al 103°) durch Elektronenbeugung bestimmt wurde¹⁶⁾. Das in dieser Arbeit eingesetzte (CH₃)₂AlH wurde nach Ziegler aus (CH₃)₂AlCl und Alkalimetallhydrid über die Zwischenstufe eines M_AH₂Al(CH₃)₂ gewonnen¹⁷⁾.

Mit Ethern bilden Dialkylaluminiumhydride schwache 1:1-Addukte, die IR-spektroskopisch an der Verschärfung der Bande ν_{Al–H} bei 1750 cm^{–1} erkennbar sind¹⁴⁾. Von Me₂AlH und Trimethylamin ist der Komplex (Me₃N)(Me₂AlH) isoliert worden¹⁸⁾. (Me₃N)(Me₂AlH) (Schmp. 20°C) ist offenbar bis 100°C beständig; es sublimiert im Vakuum bei 20°C, wobei es laut Massenspektrum allerdings teilweise zerfällt. In Cyclohexan wurde ein mittlerer Assoziationsgrad von 1.34 bestimmt; zudem zeigt das ¹H-NMR-Spektrum für die AlCH₃-Protonen mehrere konzentrationsabhängige Signale, die mit dem Vorliegen unterschiedlicher {(Me₃N)(Me₂AlH)}_n-Assoziate erklärt werden¹⁸⁾. Eine ähnliche Signalverteilung bei

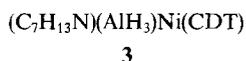
$\delta_H \approx -0.95$ beobachteten wir auch für Lösungen von Me_2AlH in $[\text{D}_8]\text{THF}$, so daß hier offenbar entsprechende $\{(\text{THF})(\text{Me}_2\text{AlH})\}_n$ -Assoziate vorliegen.

Aus Me_2AlH und dem stark basischen 1-Azabicyclo[2.2.2]octan erhält man in Pentan scheinbar einheitliche, große farblose Plättchen, die im Vakuum bei 50°C sublimieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist aber für die AlCH_3 -Protonen drei scharfe Signale auf ($\delta_H = -0.95, -0.99, -1.05$), von denen wir das intensive mittlere dem Monomeren $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})$ als Hauptkomponente zuordnen, während die beiden anderen möglicherweise von Assoziat-Komplexen hervorgerufen werden. Elementaranalyse und Massenspektrum sind mit der angegebenen Zusammensetzung vereinbar; der Stoff konnte weder durch fraktionierte Kristallisation (Pentan) noch durch Vakuum-Sublimation aufgetrennt werden.

Mit der zweifach molaren Menge $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ bildet Me_2AlH große farblose Kristalle des Bis-Addukts $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2(\text{Me}_2\text{AlH})$, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gleichfalls mehrere Komponenten ausweist. Aus Me_2AlH und TMEDA entstehen in Pentan farblose Nadeln von $(\text{TMEDA})(\text{Me}_2\text{AlH})$. Bis(amin)-Addukte mit fünfbindigem Aluminium sind für R_2AlH -Verbindungen und AlH_3 seit längerem bekannt¹⁹, während sie sich für R_3Al -Verbindungen bisher nicht nachweisen ließen²⁰.

(n-Donor)(Me_2AlH)Ni(CDT)-Komplexe

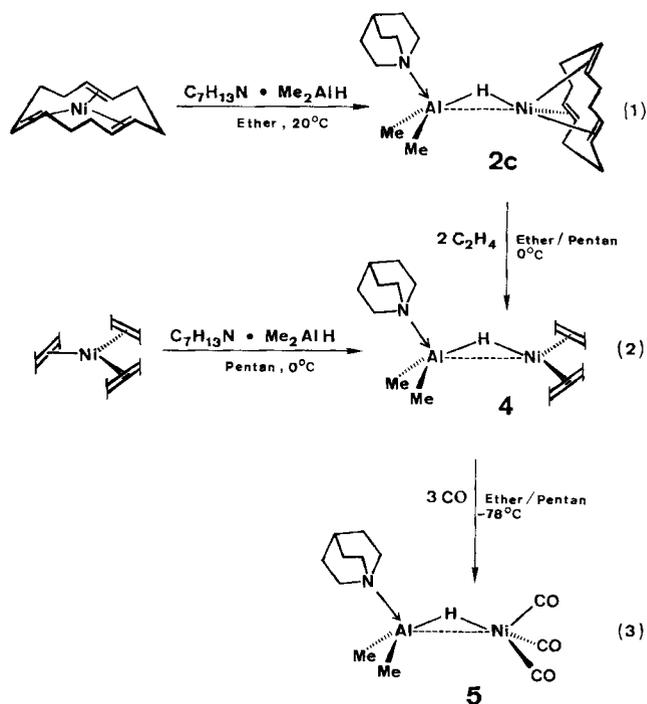
Die rote Pentan-Lösung von $\text{Ni}(\text{CDT})$ hellt sich beim Einleiten in eine auf -78°C gekühlte Lösung von $\text{HAl}(\text{CH}_3)_2$ in Pentan auf. In der orangefarbenen Reaktionslösung bilden sich bei -78°C wenige feine, gelbbraune Kristalle; das Reaktionsverhalten ändert sich auch bei Zusatz von Diethylether nicht wesentlich. Dagegen entstehen mit Dimethylether und THF sofort reingelbe Lösungen, aus denen sich langsam große gelbe Kristalle von **2a** (76%) bzw. feinere gelbe Kristalle von **2b** (85%) abscheiden. Zugabe von 1-Azabicyclo[2.2.2]octan führt zu einem feinkristallinen Niederschlag von **2c** (78%), und mit TMEDA fallen gelbe Kristalle von **2d** schneeförmig aus (90%). **2c** ist einfacher durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})$ in Ether bei 20°C herstellbar und kann aus Ether oder THF bei 0°C zu großen gelben Plättchen umkristallisiert werden [75%; Gl. (1)]. In **2d** sind vermutlich beide Stickstoffatome des TMEDA-Liganden am Aluminium gebunden. Es gelang aber nicht, hierzu analog einen Bis(1-azabicyclo[2.2.2]octan)-Komplex herzustellen. Stattdessen reagiert $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2(\text{Me}_2\text{AlH})$ zu **2c** unter Freisetzung eines Moleküls $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$. Aus $\text{Ni}(\text{CDT})$ und $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{AlH}_3)$ bzw. $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2(\text{AlH}_3)$ erhält man unterhalb -30°C gelbe Kristalle des Alan-Nickel(0)-Komplexes **3**.



2a, b, d sind nur bis ca. 0°C stabil, dagegen ist **2c** für einige Zeit bei 20°C beständig. **2a, b, d** sind in kaltem THF sehr gut und in Ether gut löslich, aber schwerlöslich in Pentan. Beim Lösen von **2a, b, d** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ werden laut $^1\text{H-NMR}$ -

Spektren die n-Donorliganden durch Verdrängung mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Molekülen freigesetzt. Im Vergleich zu **2a, b, d** ist die Löslichkeit von **2c** in THF und Ether deutlich geringer; dabei bleibt der $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ -Ligand auch in THF am Aluminium gebunden.

Die Verbindungen sind durch Elementaranalysen, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Daten in Tab. 1 und im experimentellen Teil) sowie Protolysen charakterisiert; für **2c** wurde die Kristallstruktur röntgenographisch bestimmt. Durch Protolyse mit kaltem *n*-Butanol werden aus **2a–d**, **3** die berechneten Mengen Wasserstoff und Methan entwickelt, wobei die $\text{Ni}(\text{CDT})$ -Komponente unverändert bleibt. Die Verbindungen reagieren schon in der Kälte rasch mit einem Äquivalent CO zu $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{CO})^{3,21}$. In Lösung (THF) dissoziieren die Komplexe mit steigender Temperatur in die Ausgangskomponenten. So läßt sich für das erst bei 0°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ausreichend lösliche $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ -Derivat **2c** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der Ni–H–Al-Brückenbindung bei $\delta = -4.94$ nur beobachten, wenn eine bei 0°C gesättigte Lösung von **2c** im Spektrometer auf -80°C abgeschreckt und das Spektrum rasch aufgenommen wird, bevor **2c** in wenigen Minuten auskristallisiert.



$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) und $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**5**)

Eine etherische Lösung von $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CDT})$ (**2c**) nimmt bei 0°C langsam (1 h) zwei Äquivalente Ethen auf, und aus der hellroten Reaktionslösung kristallisieren beim Abkühlen gelbbraune Nadeln von **4** (70%). Komplex **4** ist auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen Tris(ethen)nickel(0) mit $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})$ in Pentan bei -20°C zugänglich [67%; Gl. (2)]. Die Kristalle von **4** zersetzen sich wenig oberhalb 0°C ; sie sind bereits in kaltem Ether sehr gut löslich. Die Ethen-Liganden in **4** sind relativ

fest gebunden; so erfolgt in Lösung mit freiem Ethen kein NMR-spektroskopisch zu beobachtender Austausch. Durch Umsetzung mit COT und COD wird das in **4** gebundene Ethen quantitativ freigesetzt; mit COD entsteht $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **4** erhält man bei -80°C für die Ethen-Protonen nur ein Koaleszenzsignal $\delta_{\text{H}} = 2.43$ entsprechend einer raschen Rotation der Ethen-Liganden um ihre Bindungsachsen zum Nickelatom. Der Hydrid-Wasserstoff der Ni–H–Al-Bindung liefert ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = -5.57$. Im 75.5-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** ist die Ethen-Rotation bei -110°C ausgefroren, und es werden zwei Resonanzen erhalten ($\delta_{\text{C}} = 51.05, 47.5$), die bei -80°C zu einem Signal koalesziert sind.

Die etherische Lösung von **4** reagiert bei -78°C mit drei Moläquivalenten CO unter Freisetzung von Ethen zu dem Tricarbonyl-Komplex **5**, der nach Zugabe von Pentan feine farblose Nadeln bildet [59%; Gl. (3)]. Im ^1H -NMR-Spektrum (-80°C) von **5** erscheint die Hydrid-Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = -4.31$. Im IR-Spektrum erhält man für die Ni–H–Al-Brückenbindung von **5** eine Bande $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$.

Tab. 1. Einige 200-MHz- ^1H - und 75.5-MHz- ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CDT})$ (**2c**), $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) und $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**5**) als Lösungen in $[\text{D}_8]\text{THF}$. δ -Werte, TMS interner Standard; Meßtemperaturen wie angegeben

		–CH=CH–	AlCH_3	Ni–H–Al	
2c	δ_{H}	4.25	–0.80	–4.94	(-80°C)
4	δ_{H}	2.40	–0.89 (d) ^{a)}	–5.62	(-50°C)
	δ_{C}	51.0, 47.3	–9.1	–	(-110°C)
5	δ_{H}	–	–0.73 (d) ^{a)}	–4.30	(-70°C)

^{a)} Signalaufspaltung $\approx 1\text{ Hz}$.

Kristallstruktur von $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CDT})$ (**2c**)

Die Einkristall-Strukturanalyse, deren experimentelle Daten in Tab. 2 zusammengefaßt sind, wurde durch eine für CDT-Komplexe²²⁾ typische Fehlordnung der CDT-Ringe besonders erschwert. $\text{Ni}(\text{CDT})$ liegt im Festzustand und in Lösung als Racemat eines links- und eines rechtsgängigen Propellers vor²³⁾. Der chirale Charakter bleibt bei Besetzung der vierten Koordinationsstelle am Nickel erhalten. Die Fehlordnung konnte im vorliegenden Fall durch Verfeinerung von entsprechenden Besetzungsfaktoren der Kohlenstoffatome (75:25) berücksichtigt werden. In Abb. 1 ist zur besseren Übersicht die Fehlordnung des CDT-Rings nicht dargestellt. Das Hydridwasserstoffatom ließ sich gut lokalisieren; es wurde in die abschließende Strukturverfeinerung mit Lage- und Schwingungsparametern aufgenommen. Tab. 3 enthält Atomkoordinaten und thermische Parameter einschließlich der fehlgeordneten Atome; in Tab. 4 und 5 sind Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ergibt sich durch die Koordination des Hydrid-Wasserstoffatoms an $\text{Ni}(\text{CDT})$ eine stark verzerrt tetraedrische Koordination des Nickels(0), wobei dieses in bekannter Weise aus der Ringebene des CDT herausgehoben ist (Ni–C 2.04–2.19 Å).

Als überraschend erwiesen sich die Koordinationsverhältnisse am Aluminium. Aus den beobachteten Bindungs-

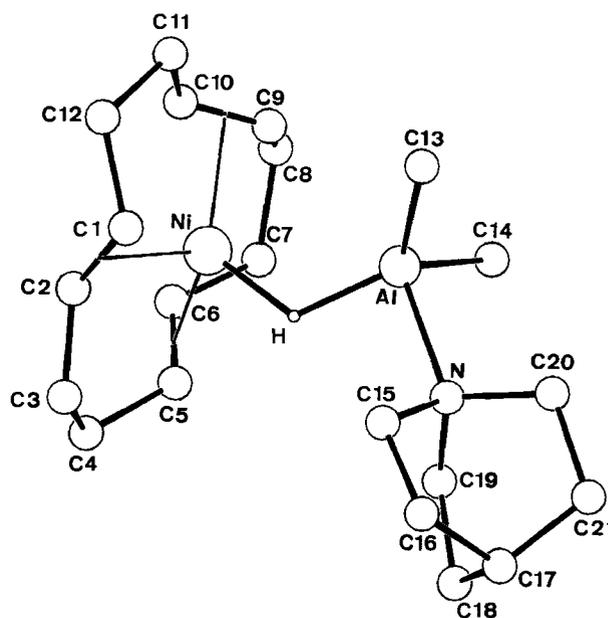


Abb. 1. Kristallstruktur von $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{Me}_2\text{AlH})\text{Ni}(\text{CDT})$ (**2c**)

winkeln läßt sich ableiten, daß dem Aluminiumatom [wie in Bis(amin)-komplexierten Aluminium-Verbindungen²⁴⁾] eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zugrunde liegt, wobei die trigonale Basis durch die beiden Methylgruppen und das Hydridwasserstoffatom definiert wird. Die Abstände Al–C 1.98 Å und der Winkel C–Al–C 116° sind von ähnlicher Größe wie im dimeren Dimethylaluminiumhydrid (1.95 Å; 119°)¹⁶⁾. Von den beiden apicalen Positionen am Aluminium wird eine vom N-Atom des $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ -Liganden belegt, während die gegenüberliegende unbesetzt ist. Der Abstand Al–N 2.06 Å entspricht den für vierfach koordiniertes Aluminium angetroffenen Werten²⁴⁾. Die Verlängerung des Al–N-Vektors weist zum Wasserstoffatom am CDT-Kohlenstoffatom C9 (Abstand C9–Al 3.13 Å). Dieses befindet sich mit einem Abstand von 2.67 Å zu Aluminium außerhalb dessen direkter Bindungssphäre [kovalente Radien: Al 1.20; H 0.45 Å. Zum Vergleich: der Abstand von (C9)H zu Ni beträgt 2.60 Å].

Von besonderem Interesse ist der Charakter der Ni–H–Al-Mehrzentrenbindung. Der Abstand Ni–H 1.65 Å in **2c** ist mit dem in einer $\text{Ni}^{(0)}(\mu\text{-H})_2\text{Ni}^{(0)}$ -Gruppe (Ni–H 1.6; Ni–Ni 2.44 Å; Ni–H–Ni ca. 99°)²⁵⁾, denen im $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}^{(0)}\text{-H-Ni}^{(0)}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Anion (Ni–H 1.42 und 1.52; Ni–Ni 2.60 Å; Ni–H–Ni 125°)¹⁰⁾ sowie in $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}^{(0)}\text{-H(Li)-Ni}^{(0)}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Ni–H 1.51 und 1.62; Ni–Ni 2.58 Å; Ni–H–Ni 111°)^{11b)} zu vergleichen. Für einen Vergleich des Abstands Al–H 1.57 Å in **2c** bieten sich $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-H})_2\text{AlMe}_2$ (Al–H 1.68; Al–Al 2.62 Å; Al–H–Al 103°)¹⁶⁾ und das $\text{Me}_3\text{Al-H-AlMe}_3$ -Anion (Al–H 1.65 Å; Al–H–Al 180°)²⁶⁾ an. Aus der Datenübersicht geht hervor, daß weder die Abstände Ni–H und Al–H noch der für **2c** gefundene Winkel Ni–H–Al 116° von den Werten her außergewöhnlich sind. Der Ni–Al-Abstand von 2.73 Å läßt derzeit keinen Rückschluß auf den Ni–Al-Bindungsgrad zu.

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2c***)

Formel: $C_{21}H_{38}AlNi$, Molmasse: 390.2, Kristallgröße: $0.25 \times 0.58 \times 0.90$ mm, $a = 22.060(2)$, $b = 14.261(1)$, $c = 13.075(2)$ Å, $V = 4113$ Å³, $d_{ber} = 1.26$ gcm⁻³, $\mu = 9.91$ cm⁻¹, $Z = 8$, Raumgruppe $Pbca$, $\lambda = 0.71069$ Å
 Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$, gemessene Reflexe 6538 (+h,+k,+l), $\sin\theta/\lambda_{max}$ 0.70, beobachtete Reflexe 3909 ($I > 2\sigma(I)$), verfeinerte Parameter 269, $R = 0.042$, $R_w = 0.048$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), max. Restelektronendichte: 0.43 eÅ⁻³.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53973, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter [Å^2] von **2c**. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni	0.1098(1)	0.1007(1)	0.1031(1)	0.019(1)
Al	0.2107(1)	0.1752(1)	0.1927(1)	0.020(1)
N	0.2939(1)	0.1534(1)	0.1254(2)	0.018(1)
C(1)	0.1138(2)	-0.0436(3)	0.1439(3)	0.027(2)
C(2)	0.0931(2)	-0.0335(3)	0.0452(3)	0.025(2)
C(3)	0.1249(4)	-0.0411(7)	-0.0525(8)	0.038(4)
C(4)	0.1112(2)	0.0459(3)	-0.1181(3)	0.033(3)
C(5)	0.1129(2)	0.1377(3)	-0.0593(3)	0.030(2)
C(6)	0.0658(2)	0.1805(3)	-0.0147(3)	0.031(2)
C(7)	0.0659(3)	0.2785(4)	0.0316(5)	0.035(3)
C(8)	0.0431(4)	0.2764(6)	0.1427(7)	0.037(4)
C(9)	0.0693(2)	0.1942(3)	0.2048(3)	0.031(2)
C(10)	0.0414(2)	0.1077(3)	0.2082(3)	0.036(2)
C(11)	0.0537(4)	0.0319(6)	0.2862(6)	0.028(3)
C(12)	0.0702(2)	-0.0588(3)	0.2314(3)	0.028(2)
C(13)	0.2203(1)	0.1175(2)	0.3294(2)	0.032(2)
C(14)	0.2071(1)	0.3140(2)	0.1886(3)	0.035(2)
C(15)	0.3056(1)	0.0501(2)	0.1136(3)	0.029(2)
C(16)	0.3699(1)	0.0310(2)	0.0745(3)	0.030(2)
C(17)	0.3970(1)	0.1223(2)	0.0357(2)	0.030(2)
C(18)	0.3516(1)	0.1665(2)	-0.0389(2)	0.034(2)
C(19)	0.2955(1)	0.1967(2)	0.0209(2)	0.028(2)
C(20)	0.3451(1)	0.1943(2)	0.1855(2)	0.029(2)
C(21)	0.0451(1)	0.1891(2)	0.1253(3)	0.035(2)
C(1a)	0.0855(6)	-0.0371(9)	0.135(1)	0.021(3)
C(2a)	0.1324(6)	-0.0454(8)	0.069(1)	0.023(2)
C(3a)	0.138(1)	-0.041(2)	-0.047(3)	0.025(6)
C(4a)	0.1367(7)	0.037(1)	-0.104(1)	0.036(4)
C(5a)	0.0897(5)	0.1041(9)	-0.0581(9)	0.021(2)
C(6a)	0.1051(6)	0.1964(8)	-0.0264(9)	0.020(2)
C(7a)	0.0544(9)	0.264(1)	0.000(1)	0.036(5)
C(8a)	0.042(1)	0.269(2)	0.116(2)	0.022(5)
C(9a)	0.0392(5)	0.1693(8)	0.1573(9)	0.021(2)
C(10a)	0.0760(5)	0.1375(8)	0.2421(9)	0.018(2)
C(11a)	0.061(1)	0.048(2)	0.301(2)	0.030(6)
C(12a)	0.0921(8)	-0.038(1)	0.253(1)	0.041(5)
H	0.184(1)	0.111(2)	0.106(2)	0.04(1)

Diskussion

Die Verbindungen **1–4** gehören zur Gruppe der seltenen Übergangsmetall-Komplexe, in denen am Übergangsmetall ausschließlich ein Alken und hydridischer Wasserstoff gebunden sind. Wie gezeigt wurde, lassen sich Addukte von Dialkylaluminiumhydriden R_2AlH an (Alken)nickel(0)-

Tab. 4. Bindungsabstände von **2c** [Å]

Ni	- Al	2.731(1)	N	- C(20)	1.495(4)
Ni	- C(1)	2.128(4)	C(1)	- C(2)	1.377(6)
Ni	- C(2)	2.092(4)	C(1)	- C(12)	1.510(6)
Ni	- C(5)	2.190(4)	C(2)	- C(3)	1.46(1)
Ni	- C(6)	2.147(4)	C(3)	- C(4)	1.54(1)
Ni	- C(9)	2.083(4)	C(4)	- C(5)	1.518(6)
Ni	- C(10)	2.044(4)	C(5)	- C(6)	1.340(6)
Ni	- H	1.65(3)	C(6)	- C(7)	1.523(7)
Al	- N	2.060(2)	C(7)	- C(8)	1.54(1)
Al	- C(13)	1.979(3)	C(8)	- C(9)	1.54(1)
Al	- C(14)	1.982(3)	C(9)	- C(10)	1.380(6)
Al	- H	1.57(3)	C(10)	- C(11)	1.511(9)
N	- C(15)	1.504(3)	C(11)	- C(12)	1.523(9)
N	- C(19)	1.499(4)			

Tab. 5. Bindungswinkel von **2c** [°]

H	- Ni	- Al	31(1)	C(19)	- N	- C(15)	107.8(2)
C(10)	- Ni	- C(9)	39.0(2)	C(19)	- N	- Al	110.4(2)
C(10)	- Ni	- Al	107.1(1)	C(15)	- N	- Al	110.1(2)
C(6)	- Ni	- C(5)	36.0(2)	C(12)	- C(1)	- C(2)	120.9(4)
C(6)	- Ni	- Al	118.1(1)	C(3)	- C(2)	- C(1)	130.7(5)
C(5)	- Ni	- Al	107.3(1)	C(4)	- C(3)	- C(2)	109.4(6)
C(2)	- Ni	- C(1)	38.1(2)	C(5)	- C(4)	- C(3)	114.1(5)
C(2)	- Ni	- Al	130.9(1)	C(6)	- C(5)	- C(4)	126.4(4)
C(1)	- Ni	- Al	103.6(1)	C(7)	- C(6)	- C(5)	126.2(4)
H	- Al	- N	86(1)	C(8)	- C(7)	- C(6)	110.9(5)
H	- Al	- Ni	33(1)	C(9)	- C(8)	- C(7)	112.9(6)
C(14)	- Al	- C(13)	116.4(1)	C(10)	- C(9)	- C(8)	122.0(5)
N	- Al	- Ni	119.0(1)	C(11)	- C(10)	- C(9)	125.6(4)
C(20)	- N	- C(19)	107.5(2)	C(12)	- C(11)	- C(10)	109.5(5)
C(20)	- N	- C(15)	107.8(2)	C(11)	- C(12)	- C(1)	112.7(4)
C(20)	- N	- Al	113.0(2)	Al	- H	- Ni	116(2)

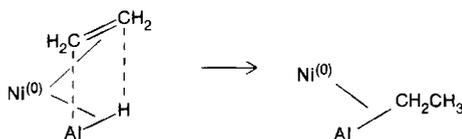
Komplexe für $R = CH_3$ als einfachsten Substituenten und bei zusätzlicher Koordination eines starken Donorliganden am Aluminium erheblich stabilisieren. Der Kristall-Struktur von **2c** ist zu entnehmen, daß am Aluminium prinzipiell zwei Donorliganden gebunden werden können, wie dies offenbar in **2d** für das zweizählige TMEDA der Fall ist. Die Koordination nur eines monodentaten Amin-Liganden in **2c** (sowie **3, 4**) ist vermutlich sterisch bedingt [(C9)H-Wechselwirkung].

Die mit den n-Donoren Dimethylether, THF, TMEDA oder 1-Azabicyclo[2.2.2]octan erhaltenen Produkte kristallisieren besser als das solvensfreie $(Me_2AlH)Ni(CDT)$. Dabei bilden sich die Ether-Addukte **2a** und **2b**, obwohl $(Me_2AlH)_n$ selbst keine definierten Ether-Addukte liefert. Insbesondere von den Amin-Liganden geht ein deutlicher Stabilisierungseffekt aus, so daß neben den CDT-Komplexen **2c** und **2d** auch das Bis(ethen)nickel(0)-Derivat **4** isolierbar ist.

Bezüglich des Vorliegens eines Ni...Al-Bindungskontakts konnte aus den Strukturdaten von **2c** (Ni-Al 2.73 Å) keine eindeutige Aussage gewonnen werden. Bemerkenswert ist jedoch, daß **2c** mit einem Element der III. Hauptgruppe sich in eine Reihe bereits bekannter Verbindungen [Ni(0)-LiR und Ni(0)-MgR] mit gleichfalls mittellangen Ni-Li- (2.72 Å)⁸⁾ und Ni-Mg-Bindungskontakten (2.62 Å)²⁷⁾ einfügt. Dabei zeigt die Ausbildung einer Ni- μ -H-Al-Bindung anstelle einer gleichfalls denkbaren Ni- μ -CH₃-Al-Mehrzentrenbindung, daß am Aluminium gebundener hydridischer Wasserstoff gegenüber einem Alken-sta-

bilisierten Nickelatom eine höhere Nucleophilie entfaltet als eine am selben Hauptgruppenmetall gebundene Methylgruppe.

Durch die n-Donor-Blockierung mindestens einer Koordinationsstelle am Aluminium ist die einleitend erwähnte Nickel(0)-katalysierte Addition der Al-H-Bindungen an Alkene^{12a)} (insbesondere Ethen; weiteres Beispiel: Lit.^{11a)}) inhibiert. Andererseits lassen sich der in seiner Struktur bestimmte CDT-Komplex **2c**, vor allem aber der Ethen-Komplex **4**, als Modell-Verbindungen dieser Katalyse-Reaktion ansehen. In ihnen ist die Aluminiumhydrid-Komponente über den Hydridwasserstoff an Nickel(0) gebunden, das zudem von den Alkenen komplexiert wird. Nickel(0) führt somit die Aluminiumhydrid- und Alken-Komponenten für eine Hydroaluminierungsreaktion zusammen, womit eine ähnliche Wirkungsweise vorliegt wie bei der Nickel(0)-katalysierten Aluminiumalkyl/Alken-Austauschreaktion („Nickel-Effekt“)^{23,28)}. Damit ließen sich für die Nickel(0)-katalysierte Hydroaluminierungsreaktion von Alkenen ähnliche Modell-Komplexe isolieren wie zuvor schon für die vom Nickel(0) herbeigeführten Hydrolithierungsreaktionen^{11a,29)}.



Anmerkung bei der Korrektur (5. März 1990): Eine diesen Ausführungen entgegenstehende Auffassung der Wechselwirkung von Nickel(0)-Alken-Komplexen und Al-H-Verbindungen findet sich in Lit.³¹⁾. Zur Koordination von Si-H³²⁾ und Sn-H-Verbindungen³³⁾ an Übergangsmetalle siehe angegebene Literatur.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektroskopie waren wie beschrieben^{6,8,9)}. Ni(CDT) (95proz., Mischkristall mit CDT⁴⁾), Ni(C₂H₄)₃⁵⁾, Al(CH₃)₂¹⁷⁾ und AlH₃ in Ether³⁰⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Aldrich/Ega) wurde mit wenig NaAl(C₂H₅)₄ aufgeschmolzen und i. Vak. sublimiert. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)dimethylaluminiumhydrid: Die Lösungen von 5.80 g (100 mmol) AlMe₂ und 11.1 g (100 mmol) C₇H₁₃N in jeweils 100 ml Pentan werden in der Kälte (–50°C) vereinigt, und der ausfallende Niederschlag wird bei 20°C gelöst. Durch Abkühlen bis auf –30°C scheiden sich große farblose Kristalle ab, die man von der Mutterlauge mit einer Kapillare befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei 20°C trocknet. Ausb. 13.1 g (77%).

C₉H₂₀AlN (169.4) Ber. C 63.87 H 11.91 Al 15.94 N 8.28
Gef. C 63.94 H 11.91 Al 15.80 N 8.16

Bis(1-azabicyclo[2.2.2]octan)dimethylaluminiumhydrid: Reaktionsdurchführung wie oben beschrieben, jedoch mit 2.90 g (50 mmol) AlMe₂. Große farblose Kristalle.

C₁₆H₃₃AlN₂ (280.4) Ber. C 68.53 H 11.86 Al 9.62 N 9.99
Gef. C 67.49 H 11.96 Al 10.06 N 10.44

Dimethyl(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)aluminiumhydrid: Eine Lösung von 580 mg (10.0 mmol) (CH₃)₂AlH in 30 ml Pentan wird mit 2 ml TMEDA versetzt. Bei –78°C kristallisieren farblose Nadeln, die man nach Entfernen der Mutterlauge mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei 20°C trocknet. Ausb. 1.40 g (80%).

C₈H₂₃AlN₂ (174.3) Ber. C 55.14 H 13.30 Al 15.48 N 16.07
Gef. C 55.21 H 13.12 Al 15.42 N 16.11

(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)aluminiumhydrid: Zu einer aus 1.90 g (50 mmol) LiAlH₄ mit H₂SO₄ hergestellten Lösung von AlH₃ in 200 ml Ether werden 5.55 g (50.0 mmol) C₇H₁₃N gegeben. Bei –30°C kristallisieren farblose Plättchen, die man mit einer Kapillare von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 6.35 (90%). Die Substanz sublimiert im Hochvak. bei 60°C.

C₇H₁₆AlN (141.2) Ber. Al 19.11 Gef. Al 19.36

Bis(1-azabicyclo[2.2.2]octan)aluminiumhydrid: Reaktionsdurchführung wie obenstehend beschrieben, jedoch mit 11.1 g (100 mmol) C₇H₁₃N. Farblose Nadeln, Ausb. 9.09 g (72%).

C₁₄H₂₉AlN₂ (252.4) Ber. C 66.63 H 11.58 Al 10.69 N 11.10
Gef. C 66.51 H 11.28 Al 11.16 N 11.70

(trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien) [(dimethylether)dimethylaluminium]-μ-hydrido-nickel(0) (**2a**): In eine bei –78°C vorgelegte Lösung von 350 mg (6.0 mmol) Al(CH₃)₂ in 40 ml Pentan leitet man eine Lösung (20°C) von 1.165 g (5.0 mmol) Ni(CDT) in 15 ml Pentan so ein, daß die Temperatur der Reaktionslösung –50°C nicht übersteigt. Bei Zusatz von 5 ml Dimethylether ändert sich die Farbe von orangerot nach rein gelb. Bei –78°C bilden sich langsam große gelbe Kuben, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvak. bei –50°C trocknet. Ausb. 1.24 g (76%).

C₁₆H₃₁AlNiO (325.1) Ber. Al 8.30 Ni 18.06
Gef. Al 8.4 Ni 17.8

(trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien)-μ-hydrido-[tetrahydrofuran]dimethylaluminiumnickel(0) (**2b**): Der wie oben erhaltenen orangeroten Pentan-Lösung von (Me₂AlH)Ni(CDT) werden bei –78°C 2 ml THF zugefügt. Die Farbe schlägt dabei nach rein gelb um, und ein gelber kristalliner Niederschlag fällt aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvak. bei –50°C trocknet. Ausb. 1.49 g (85%).

C₁₈H₃₃AlNiO (351.15) Ber. Al 7.68 Ni 16.72
Gef. Al 7.9 Ni 15.7

[(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)dimethylaluminium] (trans,trans,trans-1,5,9-cyclododecatrien)-μ-hydrido-nickel(0) (**2c**)

a) Der orangeroten Pentan-Lösung von (Me₂AlH)Ni(CDT) werden 555 mg (5.0 mmol) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan in 20 ml Pentan zugefügt. Sofort fällt ein feiner gelber Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei 0°C trocknet. Ausb. 1.52 g (78%).

b) Eine Lösung von 1.165 g (5.00 mmol) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether wird bei 20°C mit einer Lösung von 845 mg (5.00 mmol) (C₇H₁₃N)(Me₂AlH) in 20 ml Ether versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird durch Filtrieren über eine D4-Fritte von festen Verunreinigungen befreit. Beim langsamen Abkühlen bis auf –78°C kristallisieren gelbe Plättchen, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvak. bei 0°C trocknet. Ausb. 1.46 g (75%).

Die für kurze Zeit bei 20°C beständigen Kristalle können aus Ether oder THF (0°C) umkristallisiert werden. — IR (KBr):

$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1540, 1515, 1475 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Al}-\text{H}-\text{Ni}) = 1730$. – 400-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 4.25$ (HC=), 3.06 (NCH₂), 2.05, 1.7 (CH₂, CDT), 1.9 (CH), 1.8 (CH₂, C₇H₁₃N), -0.80 (AlCH₃), -4.94 (NiHAl).

C₂₁H₃₈AlN₂Ni (390.2)

Ber. C 64.64 H 9.82 Al 6.91 N 3.59 Ni 15.04

Gef. C 64.69 H 9.75 Al 6.90 N 3.67 Ni 14.90

(*trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)- μ -hydrido-[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylen-diamin)dimethylaluminium]nickel(0) (**2d**): Reaktionsdurchführung wie nach a) für **2c** in insgesamt 100 ml Pentan und unter Zusatz von 5 ml TMEDA. Nach kurzer Zeit fallen schneeförmige gelbe Kristalle aus, die man nach Abtrennung der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei -30°C trocknet. Ausb. 1.78 g (90%). Der in Ether und THF bei -78°C gut lösliche Komplex zersetzt sich bei 0°C . Beim Lösen in THF wird der TMEDA-Ligand freigesetzt. – IR (KBr, -30°C): $\nu(\text{Al}-\text{H}-\text{Ni}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1517$. – 80-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 4.19$ (HC=), 1.96, 1.61 (CH₂, CDT), 2.62 (NCH₂), 2.30 (NCH₃), -0.73 (AlCH₃), -4.69 (AlHNi).

C₂₀H₄₁AlN₂Ni (395.25)

Ber. C 60.78 H 10.46 Al 6.83 N 7.09 Ni 14.85

Gef. C 61.11 H 9.73 Al 6.78 N 7.19 Ni 15.03

[(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)aluminiumhydrid](*trans,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatrien)nickel(0) (**3**): Eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether läßt man so in eine bei -78°C vorgelegte Lösung von 706 mg (5.0 mmol) (C₇H₁₃N)(AlH₃) in 80 ml Ether einlaufen, daß die Mischungstemperatur -30°C nicht überschreitet. Aus der gelben Reaktionslösung kristallisieren bei -78°C gelbe Kristalle, die man nach Entfernen der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei -30°C trocknet. – 80-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 4.22$ ($-\text{CH}=\text{}$).

C₁₉H₃₄AlN₂Ni (362.2)

Ber. C 63.01 H 9.46 Al 7.45 N 3.87 Ni 16.21

Gef. C 62.89 H 9.31 Al 7.21 N *) Ni 16.28

[(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)dimethylaluminium]bis(ethen)- μ -hydrido-nickel(0) (**4**)

a) Aus Ni(C₂H₄)₂: Eine aus 1.165 g (5.00 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Pentan wird bei -15°C mit 845 mg (5.00 mmol) (C₇H₁₃N)(Me₂AlH) in gleichfalls 20 ml Pentan versetzt. Die Reaktionslösung wird durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit. Aus dem gelbten Filtrat kristallisieren bei -78°C hellbraune Nadeln, die man nach Abhebern der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvak. bei -50°C trocknet. Ausb. 950 mg (67%).

b) Aus (C₇H₁₃N)(Me₂AlH)Ni(CDT) (**2c**): Einer Lösung von 1.95 g (5.00 mmol) **2c** in 20 ml Pentan wird bei 0°C unter Rühren Ethen zugeführt, bis keine weitere Aufnahme erfolgt (1 h). Die zunächst hellrote Reaktionslösung färbt sich dabei blaßgelb. Die Lösung wird durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Bestandteilen befreit und zur Kristallisation bei -78°C aufbewahrt. Die Isolierung des Produktes erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 990 mg (70%).

Der Komplex ist in Ether, THF, Pentan und Toluol sehr gut löslich. Als Festsubstanz und in Lösung zersetzt er sich langsam ab 0°C . – 400-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 3.09$ (NCH₂), 2.43 (C₂H₄), 1.95 (CH), 1.77 ($-\text{CH}_2-$), -0.89 (AlCH₃), -5.57

(NiHAl). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -110°C): $\delta = 51.05$, 47.5 (C₂H₄), 47.2 (NCH₂), 24.8 ($-\text{CH}_2-$), 21.3 (CH), -9.1 [$J(\text{CH}) = 112 \text{ Hz}$, AlCH₃].

C₁₃H₂₈AlN₂Ni (284.1)

Ber. C 54.97 H 9.94 Al 9.50 N 4.93 Ni 20.67

Gef. C 55.21 H *) Al 9.90 N 4.56 Ni 19.70

Umsetzung von **4** mit COT: Aus 395 mg (1.39 mmol) **4** wurden bei der Umsetzung mit 5 ml COT 61 ml Ethen frei (1.8 C₂H₄/Ni, 90%).

[(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)dimethylaluminium]tricarboxyl- μ -hydrido-nickel(0) (**5**): Die gelbrote Lösung von 710 mg (2.50 mmol) **4** in 5 ml Ether und 10 ml Pentan wird bei -78°C mit CO umgesetzt. Dabei fällt ein rotbrauner amorpher Niederschlag an, der über eine D4-Kühlmantelfritte bei -50°C abgetrennt wird. Aus dem nahezu farblosen Filtrat kristallisieren bei -78°C innerhalb 2 d farblose Nadeln, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -78°C im Hochvak. trocknet. Ausb. 460 mg (59%). Die Substanz wird bei 0°C klebrig und zersetzt sich langsam bei 20°C . – IR (KBr, -30°C): $\nu(\text{Ni}-\text{H}-\text{Al}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$. – 200-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 3.04$ (NCH₂), 1.95 (CH), 1.8 ($-\text{CH}_2-$), -0.73 (AlCH₃), -4.31 (NiHAl).

C₁₂H₂₀AlN₂NiO₃ (312.0)

Ber. C 46.20 H 6.46 Al 8.65 N 4.49 Ni 18.82

Gef. C 46.04 H 6.56 Al 8.78 N 4.63 Ni 18.75

CAS-Registry-Nummern

2a: 125803-91-0 / **2b**: 125803-92-1 / **2c**: 125803-93-2 / **2d**: 125803-94-3 / **3**: 125803-87-4 / **4**: 125803-88-5 / **5**: 125803-89-6 / (C₇H₁₃N)(Me₂AlH): 125803-85-2 / (C₇H₁₃N)₂(Me₂AlH): 125803-86-3 / C₇H₁₃N: 100-76-5 / HAlMe₂: 865-37-2 / (TMEDA)(Me₂AlH): 125803-90-9 / (C₇H₁₃N)(AlH₃): 33959-83-0 / (C₇H₁₃N)₂(AlH₃): 33959-84-1 / Ni(CDT): 12126-69-1 / (Me₂AlH)Ni(CDT): 125803-95-4 / Ethen: 74-85-1

¹⁾ XI. Mitteilung: W. Kaschube, K. R. Pörschke, W. Bonrath, C. Krüger, G. Wilke, *Angew. Chem.* **101** (1989) 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 772.

²⁾ Kristallstrukturanalyse.

³⁾ Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; PMDTA = *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylen-triamin; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

⁴⁾ B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

⁵⁾ K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.

⁶⁾ III. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 313.

⁷⁾ IV. Mitteilung: W. Kleimann, K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 323.

⁸⁾ I. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.

⁹⁾ II. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **118** (1985) 298.

¹⁰⁾ V. Mitteilung: K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K.H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 991.

¹¹⁾ ^{11a)} VII. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 257. – ^{11b)} R. Goddard, C. Krüger, K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 85.

¹²⁾ ^{12a)} K. Fischer, *Dissertation*, Universität Bochum, 1973. – ^{12b)} K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 943.

¹³⁾ T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 835.

¹⁴⁾ E. G. Hoffmann, G. Schomburg, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 1101.

*) Nicht verlässlich erhalten.

- ¹⁵⁾ J. Tanaka, S. R. Smith, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 265.
- ¹⁶⁾ G. A. Anderson, A. Almenningen, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Chem. Comm.* **1971**, 480; *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 2315.
- ¹⁷⁾ H. Lehmkuhl, K. Ziegler in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/4, S. 58, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} F. M. Peters, B. Bartocha, A. J. Bilbo, *Can. J. Chem.* **41** (1963) 1051. — ^{18b)} O. T. Beachley, J. D. Berstein, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 183.
- ¹⁹⁾ E. Bonitz, *Chem. Ber.* **88** (1955) 742.
- ²⁰⁾ J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 1, S. 582ff., dort S. 595, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ²¹⁾ K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **117** (1984) 56.
- ²²⁾ D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) 397; D. J. Brauer, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 249; C. Krüger, K. Angermund, zitiert in Lit.²³⁾, dort Lit.²⁷⁾.
- ²³⁾ G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185.
- ²⁴⁾ M. J. Taylor in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds.), Bd. 3, S. 107f., Pergamon Press, Oxford 1987.
- ²⁵⁾ B. L. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3900.
- ²⁶⁾ J. L. Atwood, D. C. Hrcir, R. D. Rogers, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6787.
- ²⁷⁾ X. Mitteilung: W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1921.
- ²⁸⁾ IX. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1913; und dort zitierte Lit.⁷⁾.
- ²⁹⁾ K. Jonas, K. R. Pörschke, *Angew. Chem.* **91** (1979) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 488.
- ³⁰⁾ E. C. Ashby, J. R. Sanders, P. Claudy, R. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6485.
- ³¹⁾ J. J. Eisch, S. R. Sexsmith, K. C. Fichter, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 273.
- ³²⁾ ^{32a)} U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 303; U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck. — ^{32b)} D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3583; und dort zitierte Literatur.
- ³³⁾ U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker, J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2572.

[412/89]