

Metallatome in der Synthese von Metallclustern, II¹⁾

Reaktionen von substituierten Cyclopentadienen und Nickelocen mit Nickel- und Eisenatomen

Jörg J. Schneider^{*a}, Richard Goddard^a, Carl Krüger^a, Stefan Werner^a und Bernhard Metz^bMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/RuhrFachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 26. Juni 1990

Key Words: Metal atom synthesis / Clusters / Electrochemistry / Cyclic voltammetry

Metal Atoms in the Synthesis of Metal Clusters, II¹⁾. – Reactions of Substituted Cyclopentadienes and Nickelocene with Nickel and Iron Atoms

By vaporizing nickel atoms into solutions of *tert*-butyl-substituted cyclopentadienes in methylcyclohexane mononuclear sandwich compounds (**1**, **4**, and **6** as main products) as well as tri- and tetranuclear clusters are prepared. With mono- and di-*tert*-butyl-substituted cyclopentadienes as ligands the new clusters **2** and **5** are obtained. In the reaction with 1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadiene **6** is the only observed product. Hindered rotation around the metal-ligand bond vector is observed for **4** even at room temperature. When treating **1** with nickel atoms cluster **2** is formed, indicating some importance of **1** during the formation of **2** in the above reaction. Clusters **2** and **5** contain hydrido ligands, which could be identified in the case of tris(1,3-di-*tert*-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)trinickel

dihydride (**5**) by a single crystal structure determination as μ_3 -H bridges. A tetrahedral structure is found for the cluster **2** by X-ray crystallography. With the aid of MS, IR, magnetic measurements, and cyclovoltammetric investigations **2** is identified as a mixture of **2a** and **2b** bearing one or three bridging hydrogens, respectively. In general **2a**, **2b**, and **5** show a rich redox chemistry with reversible redox couples between -2 and $+2$. Reaction of iron atoms, nickelocene, and mesitylene in methylcyclohexane at -120°C leads unexpectedly to cluster **3**, tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)tetrnickel trihydride and a not yet identified (η^5 -cyclopentadienyl)mesityleneiron complex. Possible formation routes for **1**–**6** are discussed.

Die Synthese von ligandstabilisierten Metallclustern stellt ein stark untersuchtes Gebiet metallorganischer Grundlagenforschung dar. Hierbei sind die Darstellungsmöglichkeiten vielfältig und oftmals unerwartet.

Kürzlich konnten wir mit Hilfe des Einsatzes von Metallatomen einen neuen Zugang für heteronucleare 48-VE-Cluster aufzeigen¹⁾. Nach dem Isolobalkonzept²⁾ läßt sich dabei der Clusterrumpf durch geeignete Metall/Ligand-Kombinationen variieren. Im folgenden berichten wir nun über die Synthese von homonuclearen Metallclustern, die sowohl durch direkte Reaktion von mono-, di- oder trisubstituierten *tert*-Butylcyclopentadienen mit Nickelatomen als auch durch die Reaktion von Eisenatomen mit Nickelocen und Mesitylen zugänglich sind. Ausgangspunkt waren dabei Überlegungen, daß in Reaktionen zwischen nackten Metallatomen und organischen Liganden nahezu äquimolare Metall/Ligandkonzentrationen im Gegensatz zu den üblicherweise bei Metallatom/Ligand-Cokondensationsreaktionen verwendeten Verhältnissen von $M/L \ll 0.1$ die Bildung von ligandstabilisierten Metallclustern günstig beeinflussen sollten. Dies wurde bereits früher vermutet³⁾, allerdings nie experimentell verifiziert. Bei einem Verhältnis Metall/Ligand = 1:1 sollte neben der erhöhten Metallatom-Aggregation mehrerer nackter Metallatome untereinander auch eine Reaktion zwischen bereits gebildeten Metallatom-Ligand-Fragmenten möglich sein. Weiterhin könnte durch Umsetzung der Reaktanden in Lösung und somit bei er-

höhter Temperatur im Vergleich zu einer üblichen Metallatom-Ligand-Cokondensationsreaktion die kinetische Aktivierungsenergie der zwei konkurrierenden Prozesse, Metallaggregation und Metall-Ligand-Komplexierung, angeglichen und zugunsten der letzteren positiv beeinflusst werden. Beide Prozesse in Kombination könnten dann zur Ausbildung von ligandstabilisierten Metallclustern führen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen von Metallatomen mit Cyclopentadienen waren mit die ersten Umsetzungen, die nach Einführung der Metallverdampfung in die metallorganische Synthese eingehend untersucht wurden⁴⁾. Sie sind durch gute bis sehr gute Ausbeuten an mononuclearen Sandwichkomplexen gekennzeichnet. Dies deutet auf eine effektive Reaktion der Metallatome mit dem Liganden unter Ausbildung einer $M-Cp$ -Bindung hin. Die gezielte „in-situ“-Kombination mehrerer Metall-Cp-Fragmente untereinander oder mit nackten Metallatomen könnte daher die neuartige Bildung von Metallclusterverbindungen ermöglichen. Durch Änderung des Raumanspruches der organischen Liganden könnte weiterhin die Clustergeometrie gezielt beeinflusst werden, um so möglicherweise unterschiedliche Clusterrümpfe aufzubauen. Mit dieser Arbeitshypothese untersuchten wir die Reaktion von 1-*tert*-Butyl-, 1,3-Di-*tert*-butyl- und 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadien mit Nickelatomen. Dabei verwendeten wir jeweils ein Metall/Ligand Verhältnis von

ca. 1:2. Die Umsetzungen erfolgten in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -110 und -120 °C.

1-tert-Butylcyclopentadienyl und Nickelatome: Schema 1 zeigt den allgemeinen Reaktionsverlauf und die nach chromatographischer Aufarbeitung und nachfolgender Kristallisationsanalyse isolierten Verbindungen.

(1-*tert*-Butyl- η^5 -cyclopentadienyl)(1-*tert*-butyl- η^3 -cyclopentenyl)nickel (**1**) ist das in ca. 35% Ausbeute isolierte Hauptprodukt. Seine Struktur folgt insbesondere aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Exp. Teil). Es wird die von Nickel besonders bevorzugte η^3 - η^5 -Koordination ausgebildet. Die tiefrote kristalline Verbindung, deren Farbe charakteristisch für viele derartige Verbindungen ist⁹, ist über einen längeren Zeitraum luftstabil und zeigt nur in Lösung mäßige Sauerstoffempfindlichkeit. In ca. 4% Ausbeute läßt sich als zweites Produkt der Vierkerncluster **2** in schwarzen Kristallen isolieren. Eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt den Aufbau von **2**. Vier Nickelatome sind darin tetraedrisch miteinander verknüpft. Das Koordinationspolyeder ist schwach verzerrt. Jedes Nickelatom trägt einen η^5 -koordinierten Cyclopentadienylring. Bedingt durch die Anordnung der *tert*-Butyl-substituierten Cp-Ringe resultiert für **2** Chiralität (C_2 -Symmetrie, Raumgruppe $P2_1$). Die Verbindung ist isostrukturell zu dem erstmals von Müller et al. durch $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ -Reduktion von (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel dargestellten Cluster **3**⁶.

Die Bindungsabstände im Ni_4 -Tetraeder sowie die der Nickelatome zu den Schwerpunkten der Cyclopentadienringe (Tab. 1) stimmen gut mit denen von Huttner et al.⁷ und Koetzle et al.⁸ für **3** gefundenen Werten überein (Mittelwerte für **3**: Ni–Ni 2.46, Ni–Schwerpunkt_{Cp} 1.777, Ni–C_{Cp} 2.15 Å). Ebenso wie bei **3** gelang die direkte Lo-

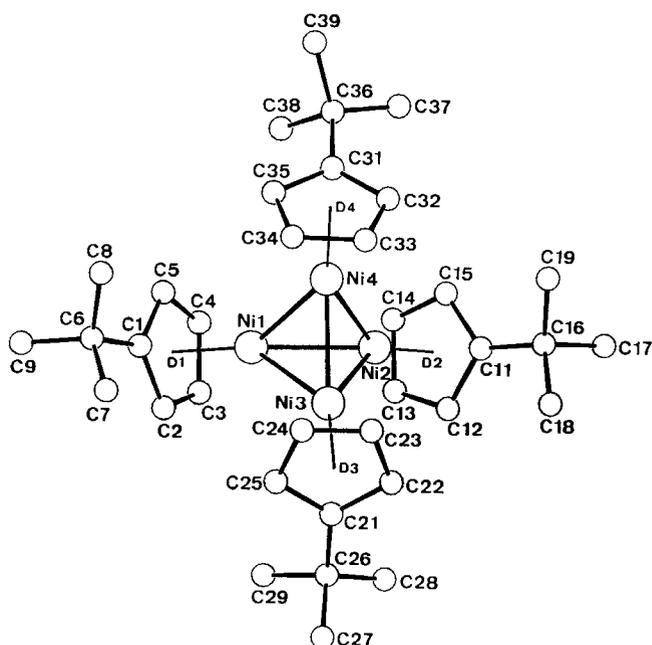
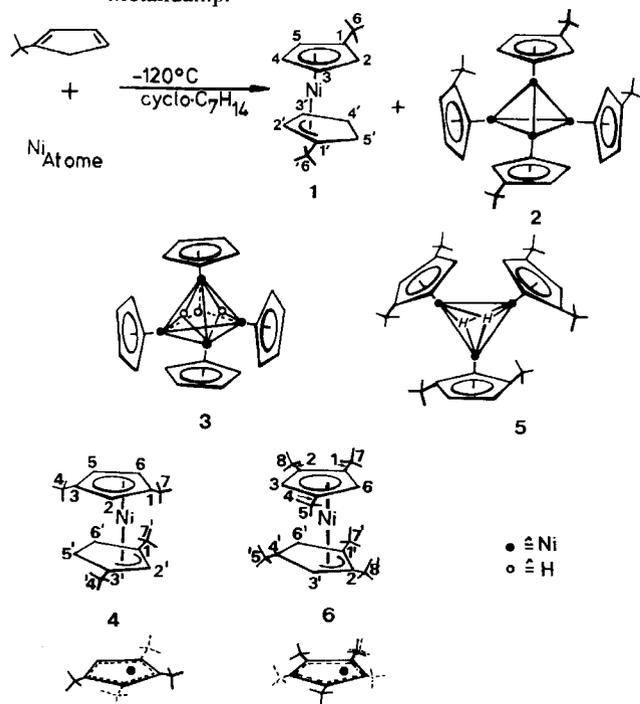


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall

kalisierung der hydridischen Wasserstoffe aus Differenz-Fourier-Analysen nicht. Auch durch Inspektion von raumerfüllenden Kalottenmodellen und computergestützte Betrachtung⁹ des $\text{Ni}_4(\text{tBuCp})_4$ -Tetraeders von **2** konnte die Koordinationsgeometrie nicht eindeutig geklärt werden, jedoch sehen wir durch: 1) die massenspektrometrischen Befunde ($M^+ + 3\text{H}$ -Signal), 2) den Paramagnetismus der Substanz und das IR-Spektrum (breite Ni–H-Absorptionen bei $1130\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$)¹⁰ sowie 3) die Verlängerung der Ni–Ni-

Schema 1. Darstellung der η^3 - η^5 -Nickelsandwichkomplexe **1**, **4** und **6** sowie der Nickelcluster **2**, **3** und **5** durch Reaktion mit Metall Dampf



Tab. 1. Abstände [Å] und Winkel [°] von **2**

Ni(1) – Ni(2)	2.463(1)	D(1) – Ni(1) – Ni(4)	147.3
Ni(1) – Ni(3)	2.479(1)	D(1) – Ni(1) – Ni(3)	146.3
Ni(1) – Ni(4)	2.480(2)	D(1) – Ni(1) – Ni(2)	140.9
Ni(1) – C(1)	2.187(7)	Ni(4) – Ni(1) – Ni(3)	59.1(1)
Ni(1) – C(2)	2.135(7)	Ni(4) – Ni(1) – Ni(2)	60.0(1)
Ni(1) – C(3)	2.12(1)	Ni(3) – Ni(1) – Ni(2)	60.0(1)
Ni(1) – C(4)	2.123(7)	Ni(4) – Ni(2) – Ni(3)	59.3(1)
Ni(1) – C(5)	2.143(8)	Ni(4) – Ni(2) – Ni(1)	60.3(1)
Ni(1) – D(1)	1.774	Ni(3) – Ni(2) – Ni(1)	60.3(1)
Ni(2) – Ni(3)	2.471(1)	D(2) – Ni(2) – Ni(4)	147.4
Ni(2) – Ni(4)	2.473(4)	D(2) – Ni(2) – Ni(3)	147.2
Ni(2) – C(11)	2.192(7)	D(2) – Ni(2) – Ni(1)	139.2
Ni(2) – C(12)	2.15(1)	Ni(4) – Ni(3) – Ni(2)	60.4(1)
Ni(2) – C(13)	2.11(1)	Ni(4) – Ni(3) – Ni(1)	60.5(1)
Ni(2) – C(14)	2.108(8)	Ni(2) – Ni(3) – Ni(1)	59.7(1)
Ni(2) – C(15)	2.152(7)	D(3) – Ni(3) – Ni(4)	138.9
Ni(2) – D(2)	1.772	D(3) – Ni(3) – Ni(2)	149.4
Ni(3) – Ni(4)	2.445(2)	D(3) – Ni(3) – Ni(1)	144.9
Ni(3) – C(21)	2.191(9)	Ni(3) – Ni(4) – Ni(2)	60.3(1)
Ni(3) – C(22)	2.169(9)	Ni(3) – Ni(4) – Ni(1)	60.4(1)
Ni(3) – C(23)	2.121(9)	Ni(2) – Ni(4) – Ni(1)	59.6(1)
Ni(3) – C(24)	2.11(1)	D(4) – Ni(4) – Ni(3)	138.4
Ni(3) – C(25)	2.143(9)	D(4) – Ni(4) – Ni(2)	150.2
Ni(3) – D(3)	1.775	D(4) – Ni(4) – Ni(1)	144.6
Ni(4) – C(31)	2.18(1)		
Ni(4) – C(32)	2.14(1)		
Ni(4) – C(33)	2.10(1)		
Ni(4) – C(34)	2.11(1)		
Ni(4) – C(35)	2.15(1)		
Ni(4) – D(4)	1.774		

Bindungsabstände im Tetraederrumpf um ca. 0.1 Å gegenüber den für Ni–Ni-Bindungen üblichen Werten¹¹⁾ das Vorhandensein von hydridischen Wasserstoffen als sehr wahrscheinlich an.

1,3-Di-tert-butylcyclopentadien und Nickelatome: Durch Umsetzung der beiden Komponenten erhält man tief dunkelbraune Lösungen, die nach chromatographischer Aufarbeitung die Komplexe **4** und **5** als Reaktionsprodukte ergeben.

(1,3-Di-tert-butyl-η⁵-cyclopentadienyl)[(1,3-di-tert-butyl-η³-cyclopentenyl)]nickel (**4**) stellt den zu **1** analogen Nickelsandwichkomplex dar, der in ca. 20proz. Ausbeute in kristalliner Form als Hauptprodukt isoliert wird. Bemerkenswerterweise zeigt **4** schon bei Raumtemperatur eine gehinderte Rotation um die Metall-Ligand-Bindungsachse (Abb. 2, Tab. 2). Mit den jeweiligen Koaleszenztemperaturen von 279 K (für tert-Butyl an η³-Cyclopentenyl) und 268 K (für tert-Butyl an η⁵-Cyclopentadienyl) läßt sich in sehr guter Übereinstimmung eine Rotationsbarriere von Δ*G*[‡] = 14.2 kcal/mol bestimmen¹²⁾. Im Tieftemperatur-Grenzfall nehmen wir für **4** eine Konformation mit vollständig gestaffelter Stellung der tert-Butyl-Gruppen sowie nahezu ekliptischen Cyclopentadienylringen an (C₂-Symmetrie, s. Schema 1). Dies steht in Übereinstimmung mit der im Festkörper für entsprechend substituierte Ferrocene ermittelten Struktur¹³⁾. So wurde mit 13.1 kcal/mol für 1,1',3,3'-Tetra-tert-butylferrocen¹⁴⁾ eine vergleichbare Rotationsbarriere bestimmt.

Als zweites Produkt der Umsetzung erhält man schwarze Kristalle der analytischen Zusammensetzung Ni₃(tBu₂Cp)₃H₂

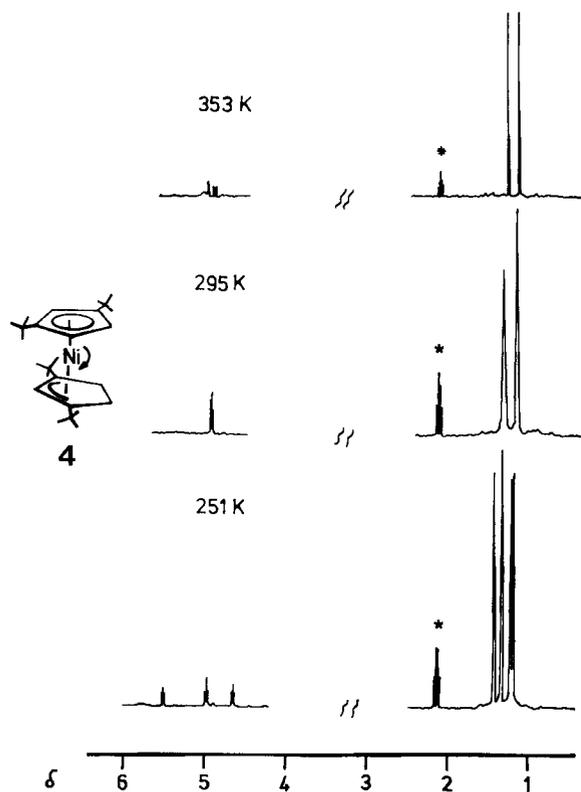


Abb. 2. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) der Verbindung **4** in [D₈]Toluol

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **4** bei verschiedenen Temperaturen

Meßtemp. [°C]	δ ^{a)}	Position	δ ^{a)}	Position
– 30	4.60 (t)	3	4.93 (t)	6
	5.45 (t)	2	4.84 (s, br)	2'
	1.17 (s)	7*	1.28 (s)	4'***
	1.14 (s)	4*	1.38 (s)	7'***
+ 22	4.89 (m)	2'	1.14 (s)	4, 7
	4.88 (s)	6	1.29 (s, br)	4', 7'
+ 80	4.92 (s, br)	2'	1.13 (s)	4, 7
	4.95 (s)	2	1.27 (s)	7', 4'
	4.86 (t)	6		

^{a)} Signale fehlender Positionen wurden nicht beobachtet oder waren durch Überlagerung nicht eindeutig zuzuordnen. – * bzw. ** Zuordnung nicht eindeutig, auch paarweise umgekehrt möglich.

(MS; IR; C, H, Ni-Elementaranalyse). Der Aufbau dieser Verbindung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) ermittelt. Die Struktur läßt ein nahezu gleichseitiges Dreieck von Nickelatomen erkennen, wobei jedes Nickelatom einen Di-tert-butylcyclopentadien-Liganden η⁵-gebunden trägt. Das Metalldreieck wird von zwei μ₃-H-Wasserstoffen überspannt, so daß eine trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder entsteht. Die Ni–Ni-Abstände in **5** sind kürzer als in **2** (Tab. 3) und liegen im Bereich der für Ni–Ni-Bindungen erwarteten Werte¹¹⁾. Offensichtlich wirkt sich hier die Bildung von μ₃-Wasserstoffbrücken nicht entscheidend auf den Metall-Metall-Abstand im Clusterrumpf von **5** aus. Auffällig ist weiterhin, daß sämtliche tert-Butyl-Gruppen in bekannter Weise (ca. 6°) aus der Ebene der Cp-Ringe abgewinkelt sind. Da aber keine intermolekularen Kontakte unterhalb 3 Å existieren, können sterische Gründe als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. **5** stellt unseres Wissens den

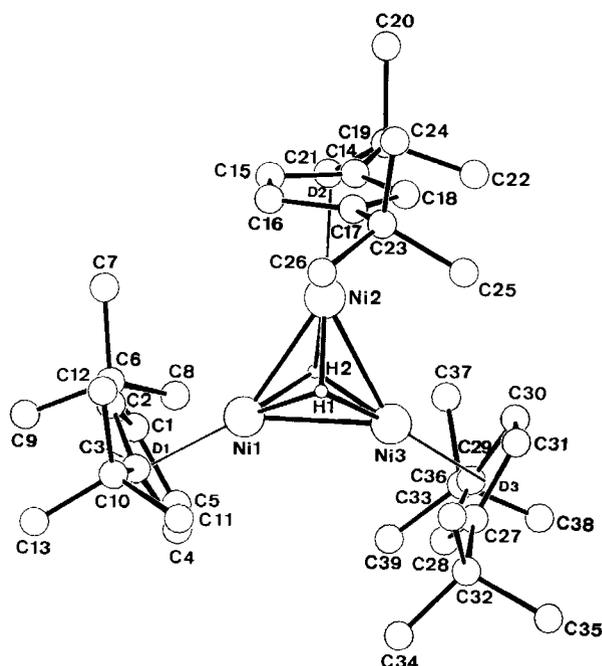


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall

ersten homoleptischen M_3 -Cluster dar, der ausschließlich aus einem Metall, Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Des weiteren unterschreitet **5** als erster Ni_3 -Komplex die 48-VE-Regel für M_3 -Cluster¹⁵. Erste Reduktionsversuche zeigen, daß **5** allerdings leicht in das valenzgesättigte Cluster-Anion 5^{-1} (48 VE) übergeführt werden kann (s. unten).

Tab. 3. Abstände [Å] und Winkel [°] von **5**

Ni(1) – Ni(2)	2.351(1)	Ni(1) – Ni(3)	2.346(1)
Ni(1) – C(1)	2.159(3)	Ni(1) – C(2)	2.131(4)
Ni(1) – C(3)	2.154(4)	Ni(1) – C(4)	2.119(4)
Ni(1) – C(5)	2.120(4)	Ni(1) – D(1)	1.762
Ni(2) – Ni(3)	2.338(1)	Ni(2) – C(14)	2.144(3)
Ni(2) – C(15)	2.127(3)	Ni(2) – C(16)	2.123(3)
Ni(2) – C(17)	2.165(3)	Ni(2) – C(18)	2.132(4)
Ni(2) – D(2)	1.764	Ni(3) – C(27)	2.159(3)
Ni(3) – C(28)	2.132(3)	Ni(3) – C(29)	2.153(3)
Ni(3) – C(30)	2.124(4)	Ni(3) – C(31)	2.126(4)
Ni(3) – D(3)	1.765		
D(1) – Ni(1) – Ni(3)	148.9(1)	D(1) – Ni(1) – Ni(2)	151.4(1)
Ni(3) – Ni(1) – Ni(2)	59.7(1)	D(2) – Ni(2) – Ni(3)	150.0(1)
D(2) – Ni(2) – Ni(1)	149.9(1)	Ni(3) – Ni(2) – Ni(1)	60.1(1)
D(3) – Ni(3) – Ni(2)	149.0(1)	D(3) – Ni(3) – Ni(1)	150.8(1)
Ni(2) – Ni(3) – Ni(1)	60.3(1)		

Ebene: Abweichungen aus der Ebene

C(1) → C(5)	C(6)	0.167 Å	6.3°
	C(10)	0.176 Å	6.6°
C(14) → C(18)	C(19)	0.159 Å	6.0°
	C(23)	0.156 Å	5.9°
C(27) → C(31)	C(32)	0.139 Å	5.2°
	C(36)	0.144 Å	5.4°

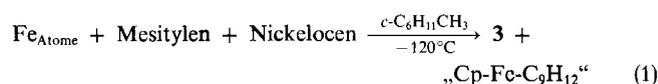
1,2,4-Tri-tert-Butylcyclopentadien und Nickelatome:

Schon die tiefrote Endfarbe der gebildeten Reaktionslösung dieser beiden Reaktanden läßt auf einen im Vergleich zu den bislang verwendeten Liganden unterschiedlichen Verlauf der Umsetzung schließen. Die chromatographische Aufarbeitung ergibt hier als ausschließliches Reaktionsprodukt den zu **1** analogen η^3 - η^5 -Sandwichkomplex **6**. Hier legen die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) eine niedere Komplexsymmetrie nahe. Das Spektrum zeigt keine Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich (–50 → +80°C), was auf Rotationsbarrieren in Lösung schon bei Raumtemperatur schließen läßt. Wir nehmen daher, auch in Anlehnung an die Verbindung 1,1',2,2',3,3',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen¹⁶ sowie an Hauptgruppenmetallkomplexe (Mg¹⁷, Ge¹⁸) dieses Liganden, die in Schema 1 vorgestellte Konformation für **6** an. Die sechs tert-Butyl-Gruppen sind dabei so angeordnet, daß ein Paar auf Deckung steht, während die restlichen zwei Paare auf Lücke angeordnet sind. Zusätzlich dazu ist es plausibel anzunehmen, daß die 4'-tert-Butyl-Gruppe die exo-Position in bezug auf die η^3 -Bindungsebene einnimmt. Wir bemühen uns zur Zeit intensiv um die Strukturaufklärung eines der zur Klasse der „slipped-sandwich“-Komplexe zählenden Vertreters **1**, **4** oder **6**, um dies näher zu untersuchen¹⁹. Über diese und weiterführende ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **1**, **4** und **6** werden wir an anderer Stelle ausführlicher berichten²⁰.

Die Ausbeuten an isoliertem kristallinen Reaktionsprodukt **6** sind im Vergleich zu **1** und **4** vergleichsweise gering

und betragen ca. 5%, was wir als Resultat der extremen sterischen Wechselwirkungen bei der Bildung von **6** auffassen. In diesem Sinne ist auch die nicht beobachtete Bildung eines möglichen Nickel-Clusters mit 1,2,4-Tri-tert-butylcyclopentadien als Liganden einsichtig. Sterischer Anspruch der Liganden sowie Bindungslängen und -winkel eines möglichen Ni_x -Rumpfes sind hier offensichtlich nicht kompatibel und verhindern den Clusteraufbau.

Zu einem unerwarteten Ergebnis führte die Umsetzung von Eisenatomen mit einer Lösung von Nickelocen und Mesitylen in Methylcyclohexan bei –120°C (Gl. 1). Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten wir überraschenderweise den Müllerschen Cluster **3** in ca. 4proz. Ausbeute isolieren. Weiteres Produkt der Umsetzung ist ein Aren-Cyclopentadien-Eisen-Komplex, dessen Identität noch nicht endgültig aufgeklärt ist.



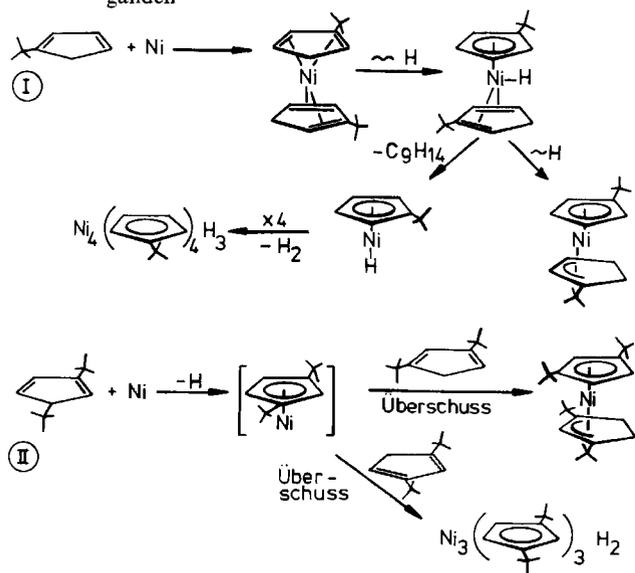
Die Bildung von **3** erklären wir durch das intermediäre Auftreten von Cp–Ni-Fragmenten, entstanden durch Bindungsspaltung einer Cp–Ni-Bindung des Nickelocens durch Eisenatome. Die gebildeten Cp–Ni-Einheiten tetramersieren dann unter Wasserstoffaufnahme, wobei als Quelle hierfür überschüssiges Mesitylen in Frage kommt. Die bereits früher beobachtete Bildung von (1,3,5-Trimethyl- η^6 -benzol)(1,3,5-trimethyl- η^4 -1,3-cyclohexadien)eisen aus Eisenatomen und Mesitylen in einer Cokondensationsreaktion²¹ läßt dies plausibel erscheinen.

Für die Bildung der mononuclearen Sandwichkomplexe **1**, **4** und **6** sowie der Metallcluster **2** und **5** erscheinen zwei Reaktionswege prinzipiell denkbar: Weg I (Schema 2) beschreibt die Bildung der mononuclearen η^3 - η^5 -Sandwichkomplexe über einen η^4 - η^4 -Bis(pentadien)Komplex als mögliche Zwischenstufe. Ein nachfolgender Wasserstofftransfer führt dann zur Ausbildung der Komplexe **1**, **4** und **6**. Die dabei angenommene Nickelhydrid-Zwischenstufe kann jedoch auch alternativ unter Abspaltung eines 1,3-Cyclopentadien-Liganden in ein (η^5 -Cyclopentadien)nickelhydrid (16VE) übergehen²², das unter Tetramersierung und H₂-Abspaltung zum Cluster **2** reagiert. Auf Weg II (Schema 2) wird zuerst z. B. ein Ni(*t*Bu₂Cp)-Fragment gebildet. Dieses kann durch Reaktion mit 1,3-Di-tert-butylcyclopentadien unter Ausbildung der η^3 - η^5 -Sandwichkomplexe **1**, **4** und **6** reagieren, wobei der benötigte Wasserstoff aus überschüssigem freien Liganden stammt. Trimerisierung eines solchen Ni(*t*Bu₂Cp)-Fragments unter Wasserstoffaufnahme führt zur Bildung des M_3 -Clusters **5**. Wasserstoffquelle ist hierbei wiederum überschüssiger freier Ligand. Auch die Bildung von **2** auf diesem Weg erscheint denkbar. Lediglich das Auftreten von freien Cp–Ni- bzw. Cp–Ni–H-Fragmenten erscheint uns für die Clusterbildung von **2** und **5** ausschlaggebend.

Um die unterschiedlichen Bildungstendenzen der Clusterverbindungen **2** und **5** näher zu untersuchen und um eventuell einen besseren Zugang zu diesen zu erhalten, setzen wir die mononuclearen Sandwichkomplexe **1** und **4** in Lösung direkt mit Nickelatomen um. Dabei stellten wir im

Fälle von **1** eine geringfügige Bildung des Clusters **2** fest (< 1%). Hingegen konnte bei der Reaktion von **4** mit Nickelatomen keine Clusterbildung beobachtet werden. Somit kann die für **2** im Vergleich zu **5** erhöhte Ausbeute bei der direkten Synthese ausgehend von *tert*-Butyl-substituiertem Cyclopentadien und Nickelatomen, wenn auch nur in einem untergeordneten Maße, so doch auch zusätzlich noch auf eine Reaktion der Metallatome mit in situ gebildetem **1** zurückgeführt werden. Allerdings erscheint in beiden Fällen die direkte Bildung von substituierten Cp–Ni- bzw. Cp–Ni–H-Fragmenten notwendig, um den Clusteraufbau in stärkerem Maße zu favorisieren.

Schema 2. I und II: alternative Bildungswege für die Synthese von **2** und **5** ausgehend von Nickelatomen sowie freien Liganden



Elektrochemische Untersuchungen der Cluster **2, **3** und **5****

Durch das Vorhandensein von hydridischen Wasserstoffen in allen drei Clusterverbindungen überschreiten (**2**, **3**) bzw. unterschreiten (**5**) die Komplexe die nach den Lauherischen Regeln erwarteten Gesamtelektronenzahlen für M_4 (60 VE)- bzw. M_3 (48 VE)-Metallensembles²³⁾. Wir führten daher cyclovoltammetrische Untersuchungen durch, um Aufschluß über das Redoxverhalten dieser Cluster zu erhalten. Für alle Verbindungen sind die Daten der vollständig reversiblen Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse in Tab. 4 aufgeführt. Im Falle des Komplexes **3** werden zwei reversible Reduktionen beobachtet, die der Bildung von 64- bzw. 65-VE-Clusterspezies entsprechen. Aufnahme von bis zu zwei Elektronen bei der Reduktion sollte zu einer zusätzlichen Population des antibindenden t_1 -MO-Satzes führen, der nach EH-Rechnungen von Hoffmann et al. für die neutrale $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{CH}_3^0$ -Spezies bereits mit drei ungepaarten Elektronen besetzt ist²⁴⁾. Eine mögliche Drittreduktion, die zu einem diamagnetischen 66-VE-Cluster führt, wurde bis zu einem Potential von -2.6 V nicht beobachtet. Abb. 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Cyclovoltammogramme der Komplexe **2**, **3** und **5** im Bereich, in dem reversible Redoxvorgänge beobachtet werden. Für den Cluster **2** erkennt man

für die Redoxstufen $0/-1$, $-1/-2$ sowie $0/+1$ und $+1/+2$ deutlich jeweils zusätzlich eine weitere elektroaktive Spezies. Wir vermuten hier das Vorliegen zweier $(t\text{BuCp})_4\text{Ni}_4\text{H}_x$ -Cluster mit $H = 1$ (**2a**) und $H = 3$ (**2b**) in gleichem Verhältnis. Eine Bildung von **2a** und **2b** kann dabei auf den in Schema 2 vorgestellten Wegen stattfinden. Das Verhältnis der Peakstromhöhen $i_p^a/i_p^k \approx 1$ zugehöriger Oxidationen bzw. Reduktionen der beiden Spezies stützt diese Vermutung. Magnetische Messungen nach der Faraday-Methode an pulverisierten Kristallproben von **2** ergeben ein magnetisches Moment von $3.3 \mu_B$ (243 K) ≈ 2 ungepaarte Elektronen [erwartete Werte für $(t\text{BuCp})_4\text{Ni}_4\text{H}_3$, $\mu_B = 3$ ungepaarte e^- , $(t\text{Bu}_2\text{Cp})_4\text{Ni}_4\text{H}_1$, $\mu_B = 1$ ungepaartes e^-], bestätigen dies weiterhin. Dahl und Mitarbeiter berichteten in einer früheren Mitteilung ebenfalls über das Vorliegen von **3a** (ein $\mu_3\text{-H}$) und **3b** (drei $\mu_3\text{-H}$) nebeneinander^{11b)}. Eine Trennung beider Komplexe gelang auch hier nicht.

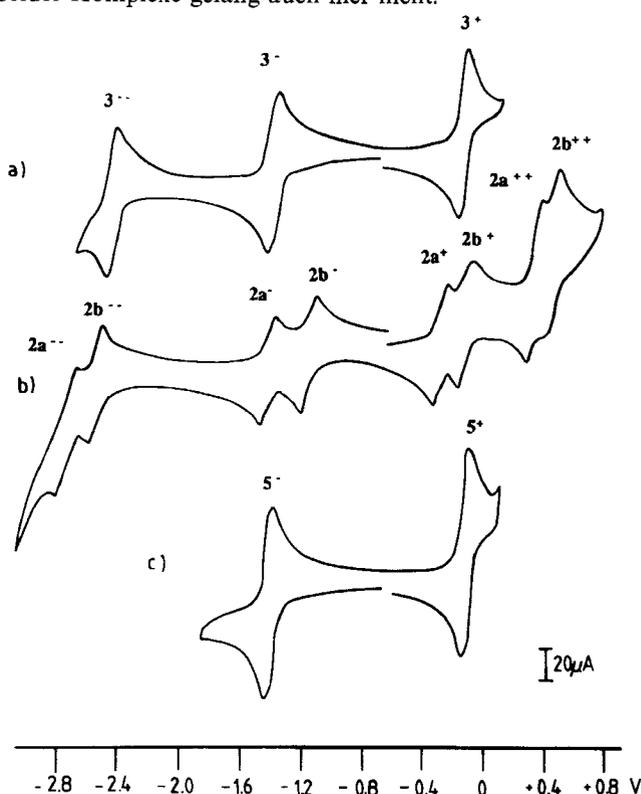


Abb. 4. Cyclovoltammogramme für die reversiblen Erst- und Zweit-oxidationen sowie Reduktionen der Cluster **2**, **3** und **5** in DME/ $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ bei -50°C , gemessen gegen GKE. Spannungsvorschub 100 mV/s

Tab. 4. Cyclovoltammetrische Daten der Cluster **2**, **3** und **5**

Komplex	Meßtemp. [$^\circ\text{C}$]	$E_{1/2}$ [V]	i_p^a/i_p^k
2	-50	-2.42 -2.60	0.93 0.86
		-1.02 -1.29	0.94 0.92
		-0.15 ± 0.00	0.88 0.88
		+0.45 +0.55	0.62 0.82
3	-50	-2.25	0.97
		-1.20	0.89
		+0.06	0.96
5	-50	-1.25	0.95
		+0.07	0.85

Im Vergleich zum unsubstituierten Vertreter **3** werden die ersten und zweiten Reduktionspotentiale von **2a** und **2b** kathodisch, die entsprechende Erstoxidation hingegen anodisch verschoben, was einhergeht mit der steigenden Alkylsubstitution beim Übergang von **3** nach **2**, die die Einführung eines weiteren Elektrons im Falle der Reduktion erschweren sollte und einem schon früher beobachteten Trend: bei zunehmender Alkylgruppensubstitution an isostрукturellen Komplexen entspricht²⁵⁾. Weiterhin wird im Gegensatz zu **3** für **2a** und **2b** noch jeweils eine reversible Zweitoxidation beobachtet, die zur Bildung der Dikationen **2a⁺⁺** und **2b⁺⁺** führt. Die Reversibilität aller Oxidationen und Reduktionen legt nahe, daß die entstehenden Cluster-Anionen und -Kationen zumindest auf der elektrochemischen Zeitskala (Geschwindigkeiten zwischen 20 und 100 mV/s) stabil sind. Für **5** wird jeweils eine reversible Reduktion sowie Oxidation beobachtet. Schon bei Raumtemperatur ist die Reduktion für die Stufe 0/−1 vollständig reversibel, was plausibel erscheint, da **5⁰** einen 47-VE-Cluster darstellt, der bei der Aufnahme eines weiteren Elektrons in einen valenzabgesättigten 48-VE-Cluster übergehen sollte. Dabei wird das zusätzliche Elektron in ein bindendes Cluster-Valenz-MO eingefüllt. Für das resultierende Cluster-Anion **5⁻¹** ergibt sich daraus diamagnetisches Verhalten. Verfolgt man die Reduktion **5⁰/5⁻¹** NMR-spektroskopisch (K-Spiegel, THF, 10 min bis 24 h Kontakt), so ist das Auftreten von hochaufgelösten Signalen im diamagnetischen Bereich [$\delta = 5.51, 5.42$ ($\rightarrow \eta^5\text{-Cp}$), 1.21 ($\rightarrow \text{tert-Butyl}$)] bemerkenswert und ein weiterer Hinweis auf einen möglichen präparativen Zugang zu diesem Cluster-Anion.

Schlußbemerkung

Die Umsetzung von Nickelatomen mit *tert*-Butyl-substituierten Cyclopentadienen eröffnet einen neuen Zugang zu homoleptischen Nickel-Cyclopentadienclustern. Dieses Ergebnis steht in Gegensatz zu früheren Untersuchungen der Reaktion von unsubstituiertem Cyclopentadien mit Nickelatomen. Hier wird ausschließlich der entsprechende 18-VE- $\eta^5\eta^3$ -Nickelsandwichkomplex gebildet⁹⁾. In unserem Fall ermöglicht die Veränderung des Raumanpruchs der Liganden zusätzlich zur Clusterbildung eine Variation der Clustergeometrie wie die Synthese von **5** im Vergleich zu **2** beim Übergang von Mono- zu Di-*tert*-butyl-substituiertem Cyclopentadien als Liganden zeigt. Bei weiterem Anwachsen des Raumanpruchs der Liganden (\rightarrow 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadien) wird die Clusterbildung vollständig unterdrückt.

5 kann durch die Möglichkeit des leichten Wechsels der Oxidationsstufe **5⁰/5⁻¹** evtl. den Zugang zu Folgereaktionen eröffnen. Wir denken hier insbesondere an Austauschreaktionen, die z. B. von der Isolobalbeziehung $\text{H} \leftrightarrow \text{AuPPh}_3$ ²⁶⁾ beim Austausch der $\mu_3\text{-H}$ -Wasserstoffe Gebrauch machen und zum Aufbau neuer heteronuclearer Cluster auf der Basis von **5** führen könnten.

J. J. S. dankt dem Direktor des Max-Planck-Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, für sein Interesse sowie die finanzielle Förderung der Arbeit. Weiterhin gilt sein Dank Herrn Prof. Dr. C. Elschenbroich für die Möglichkeit zur Benutzung des cyclovoltammetrischen Meßplatzes.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Argon in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren entsprechend getrocknet und mit Argon gesättigt. — NMR: AM 200 (¹H), AM 300 (¹³C), Fa. Bruker, δ -Werte relativ zu TMS, Standard: Protonenrestsignal des deuterierten Lösungsmittels, bei ¹³C-Messungen entsprechend die ¹³C-Signale des Lösungsmittels. — MS: Finnigan MAT 5 mit fraktionierender Verdampfung. — Cyclovoltammetrische Messungen: Elektrochemolab der Fa. Amel mit Potentiostat Mod. 552, Funktionsgenerator Mod. 556, Mehrzweckeinheit Mod. 563 und Speicheroszilloskop Mod. 2090-1 der Fa. Nicolet mit Dreielektrodenanordnung. Alle Messungen erfolgten an einer Glaskohlenstoffelektrode in 1,2-Dimethoxyethan (DME) gegen die gesättigte Kalomelektrode (GKE), Leitsalz 0.1 M *n*Bu₄NClO₄-Lösung. — Die Darstellung der Liganden *tert*-Butylcyclopentadien²⁷⁾, 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien²⁸⁾ sowie 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadien²⁹⁾ erfolgte nach Literaturangaben. Nickelocen wurde aus Ni(OEt)₂ und monomerem 1,3-Cyclopentadien nach Eisenbach³⁰⁾ dargestellt. Das verwendete Nickel- und Eisen-Metall war >99% rein. Zur Metallverdampfung wurden Al₂O₃-beschichtete Wolfram-Spiralen der Fa. GTE-Sylvania, USA, verwendet. Ausbeuten beziehen sich auf verdampftes Metall, wobei ein Anteil von 20% berücksichtigt wurde, der sich aufgrund apparativer Gegebenheiten außerhalb der Reaktionszone niederschlägt.

(1-*tert*-Butyl- η^5 -cyclopentadienyl)(1-*tert*-butyl- η^3 -cyclopentenyl)nickel (**1**) und Tetrakis(1-*tert*-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)tetranelnickelhydrid (**2a**) und -trihydrid (**2b**): In eine Lösung von 10 g (83 mmol) 1-*tert*-Butylcyclopentadien in 200 ml Methylcyclohexan dampft man während 2 h bei $-120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ca. 2 g (34 mmol) Nickelatome in einem rotierenden Metaldampfreaktor³¹⁾. Die nach Ende der Reaktion braunschwarze Lösung wird bei Raumtemp. ausgehebert und über ca. 1 cm Celit filtriert. Man entfernt überschüssigen Liganden sowie Lösungsmittel im Hochvakuum. Den öligen, teilweise kristallinen Rückstand adsorbiert man an ca. 15 g Al₂O₃ (5% H₂O) und chromatographiert anschließend über eine Al₂O₃ (5% H₂O)-Säule. Mit Pentan eluiert man ein tiefrotes Öl, das aus Pentan/Ethanol bei -30°C umkristallisiert wird. Man erhält 3.6 g **1** (12 mmol, 35%) in roten Nadeln. — ¹H-NMR ([D₈] Toluol): $\delta = 5.26$ (q, 1H), 5.23 (q, 1H), 5.01 (q, 1H), 4.89 (d, 1H), 4.78 (q, 1H), 3.73 (m, 1H), 1.45 (m, 1H), 1.33 (m, 1H), 1.17 (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 0.97 (m, 1H), 0.85 (m, 1H). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 (39), 245 (100), 188 (73), 124 (32), 58 (7).

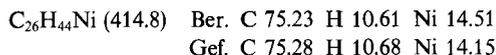
C₁₈H₂₈Ni (302.8) Ber. C 71.36 H 9.25 Ni 19.39
Gef. C 71.42 H 9.30 Ni 19.35

Mit Pentan/Diethylether (1:1) eluiert man eine zweite schwarze Zone, die nach Umkristallisation aus Pentan (-40°C) 1.1 g **2** (1.5 mmol, 4.5%) als schwarze Kristalle ergibt. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 720 (Schwerpunkt, korr. Isotopenmuster für Ni₄, 72), 663 (4), 597 (97), 300 (38), 228 (22), 122 (16), 107 (48), 57 (100).

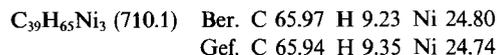
C₃₆H₅₂Ni₄ (719.7) Ber. C 60.08 H 7.28 Ni 32.63
Gef. C 59.69 H 7.75 Ni 32.51

(1,3-Di-*tert*-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)(1,3 di-*tert*-butyl- η^3 -cyclopentenyl)nickel (**4**) und Tris(1,3-di-*tert*-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)trinickeldihydrid (**5**): In eine Lösung von 10 g (56 mmol) 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien in 150 Methylcyclohexan dampft man während 2 h bei $-120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 2.0 g (34 mmol) Nickelatome in einem rotierenden Metaldampfreaktor. Die erhaltene braunschwarze Lösung wird bei Raumtemp. ausgehebert, filtriert und zwecks Entfernung des Lösungsmittels sowie überschüssigen Liganden 12 h im Hochvakuum belassen. Man erhält ein braunschwarzes Öl als Rückstand. Dieses wird auf 10 g Al₂O₃ (5% H₂O) aufgezogen und an Al₂O₃ (5% H₂O) mit Pentan chromatographiert.

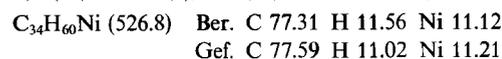
Es lassen sich zwei Zonen eluieren, die jedoch aufgrund ungenügender Trennung nochmals an Al₂O₃ mit Pentan chromatographiert werden. Zone 1 (Pentan, rote Nadeln): 2.8 g **4** (6.75 mmol, 20%). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 414 (15), 357 (78), 300 (100), 58 (12).



Zone 2 (Pentan/Ether 1:1, schwarze Kristalle): 0.47 g **5** (0.66 mmol, 2.0%). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 709 (Schwerpunkt, kor. Isotopenmuster für Ni₃, 100), 527 (24), 58 (8). – IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm⁻¹): 1120–1060 (Ni–H).



(1,2,4-Tris-tert-butyl- η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,4-tris-tert-butyl- η^3 -cyclopentenyl)nickel (**6**): In eine Lösung von 8.0 g (34 mmol) 1,2,4-Tris-tert-butylcyclopentadien in 130 ml Methylcyclohexan dampft man während 2 h bei –120°C/10⁻³ Torr 2.0 g (3.4 mmol) Nickelatome. Die resultierende tiefrote Lösung wird nach Aufwärmen auf Raumtemp. filtriert und von überschüssigem Lösungsmittel im Hochvakuum befreit. Das verbleibende tiefrote Öl wird in wenig kaltem Pentan gelöst und die Lösung 2 d auf –78°C gekühlt. Dabei kristallisiert die Hauptmenge **6** als schmiereses semikristallines Material aus. Dieses wird isoliert und nochmals aus Pentan/Ethanol (1:1) bei –30°C umkristallisiert. Man erhält sternförmige rote Kristalle von **6** (0.96 g, 1.8 mmol, 5.3%). – ¹H-NMR ([D₈] Toluol): δ = 5.17 (d, 1H), 4.72 (d, 1H), 4.01 (s, br., 1H), 1.81 (d, 2H), 1.75 (s, 1H), 1.51, 1.46, 1.39, 1.33, 1.21, 0.00 (alle s, je 9H). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 526 (4), 469 (18), 412 (100), 57 (18).



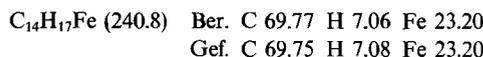
Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2** und **5**^{a)}

2: Formel C₃₆H₅₂Ni₄, Molmasse 719.7, Kristallgröße 0.43 x 0.54 x 0.25 mm, Kristallfarbe schwarz, a = 9.393(1), b = 17.233(2), c = 11.815(1) Å, β = 115.17(1)°, V = 1731.0 Å³, $d_{\text{ber.}}$ = 1.38 g·cm⁻³, μ = 25.54 cm⁻¹, λ = 1.54178 Å, F(000) = 760, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁, Z = 2, Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode ω – 2 θ , Meßtemperatur 20°C, Cu-K α -Strahlung, (sin θ/λ)_{max.} = 0.63, gemessene Reflexe 7607 ($\pm h, \pm k, \pm l$), unabhängige Reflexe 3684, davon beobachtete Reflexe 3350 (I > 2 σ (I)), 361 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome berechnet, R = 0.042, R_w = 0.050 ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), EOF = 2.08, max. Restelektronendichte 0.32 eÅ⁻³.

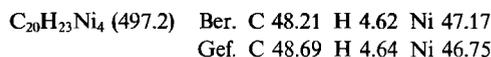
5: Formel C₃₉H₆₅Ni₃, Molmasse 710.1, Kristallgröße 0.22 x 0.29 x 0.54 mm, Kristallfarbe schwarz, a = 10.803(1), b = 20.925(4), c = 17.915(4) Å, β = 106.87(1)°, V = 3874.4 Å³, $d_{\text{ber.}}$ = 1.22 g·cm⁻³, μ = 18.17 cm⁻¹, λ = 1.54178 Å, F(000) = 1532, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode ω – 2 θ , Meßtemperatur 20°C, Cu-K α -Strahlung, (sin θ/λ)_{max.} = 0.63, gemessene Reflexe 8187 ($\pm h, \pm k, \pm l$), unabhängige Reflexe 7706, davon beobachtete Reflexe 6240 (I > 2 σ (I)), 379 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome lokalisiert, nicht verfeinert, R = 0.051, R_w = 0.059 ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), EOF = 2.39, max. Restelektronendichte 0.33 eÅ⁻³.

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54705, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)tetrarnickeltrihydrid (**3**): Während 2 h werden ca. 1.5 g Eisenatome (27 mmol) in eine Lösung von 5.0 g Nicklocen und 30 ml Mesitylen (Mes) in 200 ml Methylcyclohexan bei –120°C/10⁻³ Torr gedampft. Die anfänglich grüne Lösung färbt sich dabei braunschwarz. Nach beendeter Reaktion wird ausgehebert, filtriert und zur Trockene eingengt. Überschüssiges Nickelocen wird bei 40°C/10⁻³ Torr entfernt. Den schwarzen Rückstand zieht man auf 15 g Al₂O₃ (5% H₂O) auf und chromatographiert an Al₂O₃ (5% H₂O). Mit Pentan eluiert man eine rote Zone (rote Kristalle/Pentan, –20°C); 0.43 g (1.8 mmol, 6.6%). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 241 (100) „CpFeMes“, 121 (98) Mes, 56 (17).



Mit Pentan/Toluol (1:1) wird eine zweite braune Zone eluiert. Umkristallisation aus Toluol bei –30°C ergibt 0.62 g (1.2 mmol, 4.4%) **3** in schwarzen Kristallplättchen. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 497 (Schwerpunkt, kor. Isotopenmuster für Ni₄, 42), 494 (42), 493 (20), 433 (36), 431 (72), 429 (100), 427 (82), 359 (18), 188 (16), 123 (23), 65 (12), 58 (19).



Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²] von **2**.

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \hat{a}_i \cdot \hat{a}_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ni(1)	–0.0920(1)	0.2507(6)	–0.1147(1)	0.042(1)
Ni(2)	–0.2122(1)	0.2903(6)	–0.3359(1)	0.041(1)
Ni(3)	–0.3808(1)	0.2676(6)	–0.2259(1)	0.046(1)
Ni(4)	–0.2558(1)	0.1575(6)	–0.2780(1)	0.045(1)
C(1)	0.0359(7)	0.2207(7)	0.0830(6)	0.052(4)
C(2)	0.0038(9)	0.3014(7)	0.0675(6)	0.066(5)
C(3)	0.078(1)	0.3330(8)	–0.0038(7)	0.082(6)
C(4)	0.1533(7)	0.2734(9)	–0.0345(7)	0.084(7)
C(5)	0.1256(8)	0.2022(8)	0.0168(7)	0.072(6)
C(6)	–0.0037(8)	0.1658(7)	0.1666(6)	0.064(5)
C(7)	–0.160(1)	0.184(1)	0.165(1)	0.15(1)
C(8)	–0.025(2)	0.084(1)	0.122(1)	0.13(1)
C(9)	0.119(2)	0.169(1)	0.294(1)	0.19(2)
C(11)	–0.2936(7)	0.3336(7)	–0.5277(5)	0.046(4)
C(12)	–0.2650(8)	0.3957(7)	–0.4426(7)	0.060(5)
C(13)	–0.1073(9)	0.3947(8)	–0.3543(7)	0.074(6)
C(14)	–0.0332(8)	0.3318(8)	–0.3829(7)	0.074(6)
C(15)	–0.1468(7)	0.2944(7)	–0.4896(6)	0.058(5)
C(16)	–0.4418(7)	0.3175(7)	–0.6434(6)	0.052(4)
C(17)	–0.4309(9)	0.3634(8)	–0.7518(7)	0.075(6)
C(18)	–0.5871(8)	0.3438(8)	–0.6286(7)	0.074(6)
C(19)	–0.459(1)	0.2322(8)	–0.6775(8)	0.080(7)
C(21)	–0.5187(7)	0.3557(7)	–0.1828(7)	0.057(5)
C(22)	–0.6066(8)	0.3261(9)	–0.3047(8)	0.089(7)
C(23)	–0.6242(9)	0.2434(9)	–0.290(1)	0.11(1)
C(24)	–0.546(1)	0.2242(8)	–0.165(1)	0.09(1)
C(25)	–0.480(1)	0.2931(8)	–0.0972(8)	0.074(7)
C(26)	–0.4863(9)	0.4398(7)	–0.1489(7)	0.066(6)
C(27)	–0.609(2)	0.4712(9)	–0.114(1)	0.16(2)
C(28)	–0.478(2)	0.4866(9)	–0.252(1)	0.14(1)
C(29)	–0.333(2)	0.4522(9)	–0.036(1)	0.13(1)
C(31)	–0.1796(8)	0.0515(7)	–0.3368(6)	0.051(4)
C(32)	–0.3330(9)	0.0716(7)	–0.4226(7)	0.073(6)
C(33)	–0.430(1)	0.0727(8)	–0.363(1)	0.11(1)
C(34)	–0.338(1)	0.0531(8)	–0.234(1)	0.11(1)
C(35)	–0.188(1)	0.0396(7)	–0.2209(8)	0.076(7)
C(36)	–0.0377(9)	0.0335(7)	–0.3631(7)	0.060(5)
C(37)	–0.056(2)	0.064(1)	–0.484(1)	0.14(1)
C(38)	0.108(1)	0.072(1)	–0.264(1)	0.14(1)
C(39)	–0.014(1)	–0.0535(8)	–0.362(1)	0.091(9)

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **5**.
 U_{eq} siehe Tab. 6

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	0.0960(1)	0.1717(1)	0.2066(1)	0.039(1)
Ni(2)	0.2148(1)	0.1451(1)	0.3348(1)	0.038(1)
Ni(3)	0.1893(1)	0.2522(1)	0.2964(1)	0.039(1)
C(1)	-0.0875(3)	0.1352(2)	0.1360(2)	0.042(2)
C(2)	0.0156(3)	0.0949(2)	0.1296(2)	0.047(2)
C(3)	0.0995(3)	0.1308(2)	0.0969(2)	0.049(2)
C(4)	0.0515(4)	0.1936(2)	0.0862(2)	0.052(2)
C(5)	-0.0637(3)	0.1964(2)	0.1103(2)	0.046(2)
C(6)	-0.2055(3)	0.1138(2)	0.1584(2)	0.048(2)
C(7)	-0.1737(4)	0.0589(2)	0.2159(3)	0.074(3)
C(8)	-0.2591(5)	0.1677(2)	0.1965(3)	0.085(4)
C(9)	-0.3071(4)	0.0921(3)	0.0843(3)	0.086(4)
C(10)	0.2110(4)	0.1046(2)	0.0704(2)	0.067(3)
C(11)	0.3149(6)	0.1530(4)	0.0778(5)	0.147(7)
C(12)	0.2689(7)	0.0484(4)	0.1166(4)	0.159(8)
C(13)	0.1626(5)	0.0866(4)	-0.0134(3)	0.126(6)
C(14)	0.1967(3)	0.1039(2)	0.4407(2)	0.038(2)
C(15)	0.1774(3)	0.0564(2)	0.3822(2)	0.042(2)
C(16)	0.2920(3)	0.0515(2)	0.3586(2)	0.046(2)
C(17)	0.3853(3)	0.0948(2)	0.4030(2)	0.041(2)
C(18)	0.3248(3)	0.1277(2)	0.4527(2)	0.041(2)
C(19)	0.1058(3)	0.1199(2)	0.4883(2)	0.042(2)
C(20)	0.1242(4)	0.0695(2)	0.5526(2)	0.060(3)
C(21)	-0.0349(3)	0.1193(2)	0.4376(2)	0.059(3)
C(22)	0.1376(4)	0.1855(2)	0.5262(2)	0.061(3)
C(23)	0.5254(3)	0.1007(2)	0.4040(2)	0.052(2)
C(24)	0.6053(4)	0.0558(3)	0.4640(4)	0.104(5)
C(25)	0.5748(4)	0.1677(3)	0.4238(4)	0.104(5)
C(26)	0.5448(5)	0.0854(4)	0.3287(4)	0.160(7)
C(27)	0.2957(3)	0.3363(2)	0.2821(2)	0.045(2)
C(28)	0.1593(3)	0.3482(2)	0.2554(2)	0.046(2)
C(29)	0.1064(3)	0.3411(2)	0.3189(2)	0.044(2)
C(30)	0.2095(3)	0.3229(2)	0.3842(2)	0.047(2)
C(31)	0.3251(3)	0.3197(2)	0.3617(2)	0.048(2)
C(32)	0.3914(4)	0.3452(2)	0.2352(2)	0.054(3)
C(33)	0.4965(4)	0.2944(2)	0.2555(3)	0.081(4)
C(34)	0.3235(5)	0.3447(3)	0.1484(3)	0.090(4)
C(35)	0.4553(4)	0.4104(2)	0.2564(3)	0.075(3)
C(36)	-0.0313(4)	0.3563(2)	0.3179(2)	0.054(3)
C(37)	-0.0775(4)	0.3092(2)	0.3698(3)	0.083(4)
C(38)	-0.0361(5)	0.4220(2)	0.3495(4)	0.095(4)
C(39)	-0.1217(4)	0.3519(3)	0.2362(3)	0.083(4)
H(1)	0.2401	0.1861	0.2676	0.050
H(2)	0.0792	0.1940	0.2870	0.050

Umsetzung von **1** sowie **4** mit Nickelatomen. — Darstellung von **2**: In eine Lösung von 2.0 g (66 mmol) **1** bzw. 1.5 g (28 mmol) **4** in jeweils 150 ml Methylcyclohexan werden während 1 h je 1.0 g (17 mmol) Nickelatome bei $-120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr verdampft. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung ausgehebert, filtriert und von überschüssigem Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an je 15 g Al_2O_3 (5% H_2O) adsorbiert und an Al_2O_3 (5% H_2O) chromatographiert. Im Falle der Umsetzung von **4** mit Nickelatomen wird nur **4** (98% Rückgewinnung) isoliert. Bei der Umsetzung von **1** mit Nickelatomen wird mit Pentan zuerst **1** isoliert (95% Rückgewinnung). Mit Pentan/Ether (1:1) kann eine zweite, schwarze Zone isoliert werden, die nach Umkristallisation (Pentan) 97 mg (1.3 mmol, 0.8%) kristallines **2** ergibt.

Kristallstrukturanalyse von **2** und **5**: Daten und Atomkoordinaten enthalten die Tabellen 5–7.

CAS-Registry-Nummern

1: 129337-17-3 / **2a**: 129337-18-4 / **2b**: 129337-21-9 / **3**: 52110-59-5 / **4**: 129337-19-5 / **5**: 129363-14-0 / **6**: 129337-20-8 / Mes: 108-67-8 / Ni: 7440-02-0 / Fe: 7439-89-6 / 1-*tert*-Butylcyclopentadien: 84857-63-6 / 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien: 73046-16-9 / 1,2,4-Tris-*tert*-butylcyclopentadien: 129337-16-2

- ¹⁾ I. Mitteilung: J. J. Schneider, R. Goddard, C. Krüger, *Organometallics*, zur Publikation eingereicht.
- ²⁾ M. Eliañ, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1148.
- ³⁾ P. L. Timms, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **396** (1984) 1.
- ^{4a)} P. L. Timms, *Chem. Commun.* **1969**, 1033. — ^{4b)} P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **14** (1972) 121, und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁾ Siehe P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. I, Tab. 4–6, S. 368, Academic Press, London 1974.
- ⁶⁾ J. Müller, H. Dorner, *Angew. Chem.* **85** (1973) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 843.
- ⁷⁾ G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **107** (1974) 996.
- ⁸⁾ T. F. Koetzle, J. Müller, D. L. Tripton, D. W. Hart, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5631.
- ⁹⁾ K. Henrick, M. McPartlin, J. Morris, *Angew. Chem.* **98** (1986) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 853.
- ¹⁰⁾ H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **72** (1972) 271.
- ^{11a)} Siehe z. B. Donohue, *The Structure of the Elements*, S. 213, Verlag Wiley, New York 1974. — ^{11b)} M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621.
- ¹²⁾ G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 411.
- ¹³⁾ ^{13a)} Z. L. Kaluski, A. I. Gusev, A. E. Kalinin, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **13** (1972) 950. — ^{13b)} J. Okuda, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 99.
- ¹⁴⁾ W. D. Luke, A. Streitwieser Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241.
- ¹⁵⁾ Siehe Lit.¹⁰⁾ in K. S. Ratcliff, G. K. Broeker, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **102** (1990) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 395.
- ¹⁶⁾ J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1899.
- ¹⁷⁾ P. Jutzi, E. Schlüter, M. B. Hursthouse, A. M. Arif, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 285.
- ¹⁸⁾ A. H. Cowley, P. Jutzi, F. X. Kohl, J. G. Lasch, N. C. Norman, E. Schlüter, *Angew. Chem.* **96** (1984) 603; *Angew. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 616.
- ¹⁹⁾ Erste Strukturaufklärung eines Ni-„slipped-sandwich“-Komplexes, siehe R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) C17.
- ²⁰⁾ J. J. Schneider, Publikation in Vorbereitung.
- ²¹⁾ R. E. Mc Kenzie, P. L. Timms, unveröffentlicht, zitiert in P. L. Timms, T. W. Turney, *Adv. Organomet. Chem.* **15** (1973) 53.
- ²²⁾ Untersuchungen zum Gleichgewicht $(\text{Cp})(\text{L})\text{Ni}-\text{H}\rightleftharpoons(\text{CpH})(\text{L})\text{Ni}$ siehe P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. II, Academic Press, London 1974.
- ²³⁾ J. W. H. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5305.
- ²⁴⁾ R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6088.
- ²⁵⁾ R. D. Rieke, S. N. Milligan, L. D. Schulte, *Organometallics* **6** (1987) 699.
- ^{26a)} D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 171. — ^{26b)} J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (181) 7648. — ^{26c)} F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89.
- ²⁷⁾ R. Riemenschneider, R. Nehring, E. Reichelt, E. B. Grabitz, H. Horak, *Monatsh. Chem.* **90** (1959) 569; **91** (1960) 809; **92** (1961) 92.
- ²⁸⁾ R. Riemenschneider, *Z. Naturforsch.* **186** (1963) 641.
- ²⁹⁾ *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 5/1c, S. 664, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ³⁰⁾ Analog der Darstellung 2.2., in W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, *Chem.-Ing. Tech.* **54** (1982) 691.
- ³¹⁾ P. L. Timms, *Angew. Chem.* **87** (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 273.

[219/90]