

1,6-Heptadien-Nickel(0)-Komplexe: *rac/meso*-(μ - η^2 , η^2 -C₇H₁₂){Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)}₂ und L-Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)

Bernd Proft, Klaus-Richard Pörschke*, Frank Lutz und Carl Krüger

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

Eingegangen am 12. Juni 1991

Key Words: Alkene ligands / 1,6-Dienes / Nickel complexes

1,6-Heptadiene Nickel(0) Complexes: *rac/meso*-(μ - η^2 , η^2 -C₇H₁₂){Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)}₂ and L-Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)

Ni(CDT) dissolves in 1,6-heptadiene with displacement of the CDT to yield the dinuclear homoleptic product *rac/meso*-(μ - η^2 , η^2 -C₇H₁₂){Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)}₂ (**1**) as a mixture of stereoisomers, in which the nickel atoms are trigonal-planar coordinated by a chelating 1,6-diene ligand and one C=C bond of a bridging diene ligand. The stereoisomers differ in the coordination mode of the bridging diene ligand. – The bridging diene ligand in **1** can be displaced by various donor/acceptor molecules. In pentane, **1** reacts with ethene to yield a solution of mononuclear (C₂H₄)Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂) (**2**). With alkynes unsta-

ble complexes are formed of which the anticipated ethyne derivative (C₂H₂)Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂) (**3**) decomposes explosively at –100°C. With isocyanides, methylenephosphoranes, methyllithium, amines, pyridines, phosphanes, and phosphites (i.e. C, N, P donors) crystalline complexes of type L-Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂) have been obtained, of which the derivatives with L = *t*BuN≡C **4**, Me₃PCH₂ **5**, LiCH₃ **6**, C₇H₁₃N **7**, C₅H₅N **8**, Me₃P **9**, *i*Pr₃P **10**, Ph₃P **11**, (PhO)₃P **12** are characterized here. For **11** the crystal structure has been determined.

Vor nunmehr 30 Jahren erhielten Wilke et al. Ni(COD)₂ und Ni(CDT) (COD = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien; CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien) als erste homoleptische Übergangsmetall(0)-Alken-Komplexe¹⁾. In diesen Verbindungen liegt eine 1,5-Sequenz der Doppelbindungen der Ringolefine vor; die thermische und thermodynamische Stabilität der Komplexe wird durch den „(Makro)Cyclen-Effekt“²⁾ der Ringliganden hervorgerufen. Weitere Beispiele für homoleptische Nickel(0)-Alken-Komplexe mit heteroatomfreien Alkenen sind Tris(norbornen)nickel(0)³⁾ (mit gespanntem Alken), Tris(ethen)nickel(0)⁴⁾ als Stammverbindung der Verbindungsklasse sowie das kürzlich bereits erwähnte Bis(1,5-hexadien)nickel(0)^{5a)}, das an anderer Stelle näher beschrieben wird^{5b)}.

rac/meso-(μ - η^2 , η^2 -C₇H₁₂){Ni(η^2 , η^2 -C₇H₁₂)}₂

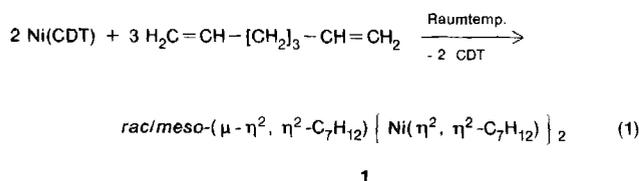
Wie wir fanden⁶⁾, ist das offenkettige 1,6-Heptadien unerwartet befähigt, Chelat-Komplexe mit Nickel(0) zu bilden und so in trigonal-planar koordinierten 16-e-Komplexen [L-Ni⁰]-Komplexfragmente zu stabilisieren⁷⁾. Löst man Ni(CDT) (rot) in wenig 1,6-Heptadien bei Raumtemperatur, so färbt sich die Lösung rasch gelb. Nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Ether oder Pentan kristallisieren bei –30°C feine verwachsene, farblose Nadeln des Zweikernkomplexes **1** aus [anstelle eines dem Ni(1,5-Hexadien)₂

(tetraedrischer 18-e-Komplex)⁵⁾ entsprechenden „Ni(1,6-Heptadien)₂“]. Analoge Reaktionen von Ni(CDT) mit *cis,cis*-1,6-Cyclodecadien oder 1,7-Octadien finden nicht statt⁸⁾.

Im Festzustand ist **1** kurzzeitig bis 70°C stabil, läßt sich aber nicht unzersetzt verdampfen. In organischen Solventien ist der Komplex oberhalb –30°C gut löslich. Lösungen von **1** in 1,6-Heptadien sind bei 20°C längere Zeit stabil; für THF-Lösungen beobachtet man jedoch bei 20°C eine baldige Nickelausscheidung. Im IR-Spektrum (KBr) tritt bei 1514 cm⁻¹ eine C=C-Valenzschwingungsbande von komplexgebundenem 1,6-Heptadien auf (freies 1,6-Heptadien: 1642 cm⁻¹). Den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist zu entnehmen, daß **1** ein Gemisch aus Konfigurations-Isomeren darstellt.

Die 400-MHz-¹H- und 75.5-MHz-¹³C-NMR-Spektren ([D₆]THF, –30°C) von **1** (temperaturunabhängig zwischen 0 und –80°C; kein Austausch von gebundenem mit freiem 1,6-Heptadien) zeigen vier Signalsätze für jeweils zwei unterschiedliche chelatgebundene und verbrückende 1,6-Heptadien-Ligand-Typen. Während die Multipletts der 1,6-Heptadien-Protonen (teilweise alle Positionen verschieden) einander zum Teil überlagern, sind die Signale der Kohlenstoffatome fast vollständig aufgelöst. So enthält das ¹³C-NMR-Spektrum für die olefinischen (H₂C= und –CH=) und allylischen Kohlenstoffatome jeweils eine Signalgruppe mit sechs Resonanzen der Intensität 2 und für die mittelständigen Kohlenstoffatome eine weitere Gruppe mit vier Resonanzen der Intensitätsverteilung 2:2:1:1. Offenbar sind bei insgesamt sechs 1,6-Heptadien-Liganden zwei Paare äquivalenter Liganden vorhanden.

Die NMR-Spektren lassen sich im Sinne zweier Stereoisomere eines zweikernigen Komplexes rationalisieren, bei



dem beide Nickelatome trigonal-planar koordiniert sind, wobei an jedes Nickelatom ein 1,6-Heptadien-Ligand chelatartig gebunden ist und die beiden $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Einheiten von einem weiteren 1,6-Heptadien-Liganden verbrückt werden. Dabei sind die beiden Hälften der Brücken-1,6-Heptadien-Liganden wie auch die zugehörigen $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Einheiten äquivalent, während alle Kohlenstoffatome eines chelatartig gebundenen 1,6-Heptadien-Liganden verschieden sind. Beide Stereoisomere unterscheiden sich offenbar in der Koordination der Nickelatome an den Brücken-1,6-Heptadien-Liganden, wobei eine spiegelsymmetrische („U-Form“) oder C_2 -symmetrische („Zickzack-“, „Z-Form“) Ausrichtung der Kette vorliegen kann. Geht man davon aus, daß die Nickel-Zentren die Doppelbindungen des Brücken-1,6-Heptadien-Liganden „von außen“ komplexieren, so liegt für die „U-Form“ ein Isomeres und für die Z-Form ein Paar von Enantiomeren vor.

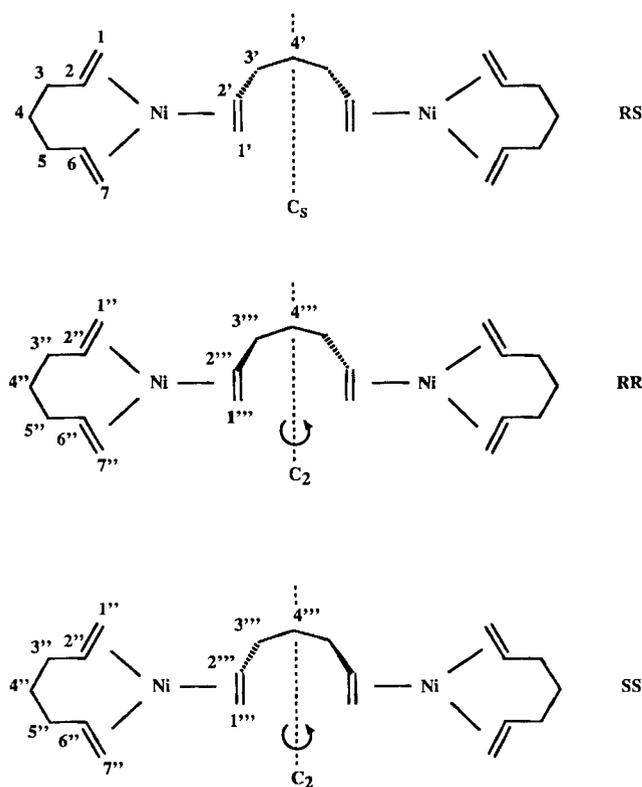


Abb. 1. Darstellung der Stereoisomere von **1** (Chelatligand-Konformation unberücksichtigt; C_2 -Achse in der Darstellungsebene)

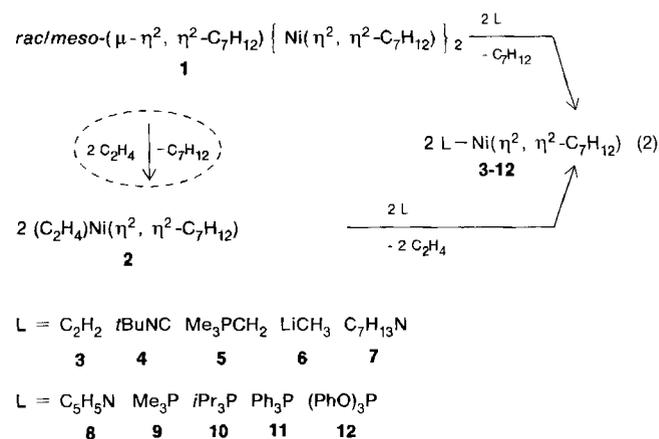
Hierzu ergänzend ist folgende Betrachtung aufschlußreich: Da die prochiralen β -C-Atome endständiger Alkene durch Komplexierung der Doppelbindungen an ein Metallatom asymmetrisch werden⁹⁾, liegen in **1** sechs asymmetrische C-Atome vor. Es werden jedoch nur drei Stereoisomere gebildet, da die Konfiguration von vier β -C-Atomen der chelatisierenden 1,6-Heptadien-Liganden durch ausschließlich spiegelsymmetrische Koordination festgelegt ist. Die drei Isomere ergeben sich aus vier Kombinationsmöglichkeiten der verbleibenden zwei asymmetrischen C-Atome des verbrückenden Liganden (*RS*, *SR*, *RR*, *SS*). Dabei sind

die *RS*- und *SR*-Konfigurationen aufgrund der Spiegelsymmetrie auf ein Isomer zurückzuführen. Die *RR*- und *SS*-Konfigurationen stellen ein spektroskopisch nicht ohne weiteres unterscheidbares Enantiomerenpaar dar. In den NMR-Spektren erscheinen die Signale des *RS*-Isomeren und des Enantiomerenpaares mit gleicher Intensität. Demnach liegt **1** als Mischung dreier Stereoisomere *RS/SR*, *RR*, *SS* im Konzentrationsverhältnis 2:1:1 vor¹⁰⁾.

L – $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexe

Der Brücken-1,6-Heptadien-Ligand in **1** läßt sich mit zahlreichen Donor- und auch π -Akzeptor-Molekülen verdrängen, wobei Komplexe vom Typ $\text{L} - \text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ (einkernig für L bzw. zweikernig für $\text{L} \cap \text{L}$) anfallen. Als Suspension in Pentan geht **1** mit Ethen in Lösung, und es wird das aufgrund seiner äußerst guten Löslichkeit nicht isolierte, aber spektroskopisch charakterisierte **2** (C_2H_4 ; $\delta_{\text{H}} = 3.06$, $\delta_{\text{C}} = 57.9$) erhalten. **2** entsteht auch bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ [C_2H_4 ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta_{\text{H}} = 3.11$, $\delta_{\text{C}} = 57.7$] mit 1,6-Heptadien. Eine vorteilhafte Eigenschaft von **2** liegt in der leichten Verdrängbarkeit des π -gebundenen Ethen-Liganden durch andere Donoren schon bei tiefer Temperatur ($< -100^\circ\text{C}$) in homogener Lösung.

Bei der Umsetzung einer Pentan-Lösung von **2** mit Ethin bei -120°C kristallisieren gelbe Kuben der angenommenen Zusammensetzung **3**, die bei -100°C explosionsartig zerfallen. Auch die aus **1** und 2-Butin oder Diphenylacetylen in Ether bei -78°C erhaltenen Lösungen zersetzen sich allmählich, so daß 1,6-Heptadien und Alkine an Nickel(0) offenbar keine geeignete Liganden-Kombination darstellen.



$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N} = 1\text{-Azabicyclo[2.2.2]octan}$

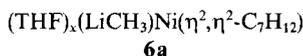
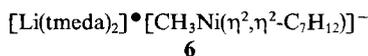
C-Donoren

Mit CO werden aus **1** bei -78°C alle 1,6-Heptadien-Liganden vom Nickel(0) verdrängt, und es entsteht $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Aus **1** und *tert*-Butylisocyanid bilden sich in Ether bei -30°C farblose Nadeln von **4** (47%), die sich bei Raumtemp. langsam zersetzen. Im Massenspektrum von **4** ist das Molekül-Ion M^+ bei $m/z = 237$ zu beobachten, das durch schrittweise Abspaltung von Isobuten zum $[(\text{HNC})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})]^+$ -Ion (181) und weiter zum $[\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})]^+$ -Ion

(154) fragmentiert. Anzumerken ist, daß ein **4** entsprechendes Ethen-Derivat „(tBuN≡C)Ni(C₂H₄)₂“ nicht herstellbar ist [statt dessen bilden sich die Ethen-freien Komplexe Ni₄(C≡NtBu)₇ und Ni(C≡NtBu)₄].

Durch Umsetzung von **1** mit Trimethylmethylenphosphoran in Ether bei -30°C lassen sich nach Pentan-Zugabe gelbe Kuben von **5** mit 75% Ausbeute isolieren. Kristallines **5** ist bei Raumtemperatur kurze Zeit stabil (Zers.-P. 57°C). Im Massenspektrometer (50°C) fragmentiert das Molekül-Ion (*m/z* = 244) von **5** durch Abspaltung von 1,6-Heptadien zum Ion [(Me₃PCH₂)Ni]⁺ (148). In Lösung beobachtet man für **5** im Verlauf mehrerer Wochen eine glatte Umwandlung in den PMe₃-Komplex **9** (s.u.). Zum Vergleich: Der **5** entsprechende Ethen-Komplex (Me₃PCH₂)Ni(C₂H₄)₂ wandelt sich schon als Festsubstanz bei 20°C im Verlauf weniger Stunden in (Me₃P)Ni(C₂H₄)₂ um¹¹⁾.

Versetzt man die etherische Lösung von **1** mit der äquimolaren Menge Methyllithium sowie *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) im Überschuß, so scheiden sich bei -78°C gelbe verwachsene Kuben des Ionen-Komplexes **6** ab (85%). In **6** ist unter Spaltung der Li-C-Bindung das Lithium-Ion von zwei tmeda-Liganden koordinativ abgeschirmt, während das Methyl-Anion als stärkster hier einbezogener Donorligand an den Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Rumpf unter Bildung eines Methyl-Niccolat(0)-Komplexes koordiniert ist. Beim Lösen von **6** in THF werden die tmeda-Liganden freigesetzt; vermutlich liegt hier der Assoziat-Komplex **6a** vor, auf den somit auch die in [D₈]THF aufgenommenen NMR-Spektren zurückzuführen sind. Derartige ionische und assoziierte „Carbanion-Komplexe von Nickel(0)“ sind einschließlich ihrer Molekülstrukturen für Ethen als Coliganden seit längerem bekannt¹²⁾.

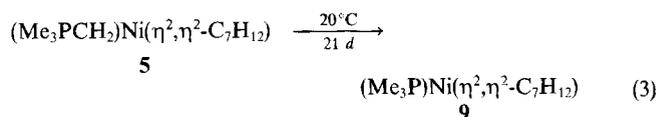


N-Donoren

Als N-Donoren lassen sich 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (C₇H₁₃N) und andere Amine wie auch Pyridin und 2,6-Dialkyl-substituierte Pyridin-Derivate am Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Rumpf koordinieren. Beispielsweise werden aus **1** und C₇H₁₃N in Pentan bei -30/-78°C gelbgrüne Kristalle von **7** (55%) erhalten, die bis 20°C stabil sind. Nach dem HSAB-Konzept ist in **7** das Amin als „harte“ Base an die „weiche“ Lewisäure Nickel(0) gebunden. Eine derartige Komplexierung eines „harten“ Donoren ist für Nickel(0) zwar auch mit Ethen¹³⁾ als Gegenliganden möglich, jedoch sind die 1,6-Heptadien-Derivate beständiger. Mit Pyridin ließ sich **8** in Form großer gelbbrauner Kristalle (60%) herstellen. Auch für **8** ist im Massenspektrum das Molekül-Ion (*m/z* = 233) detektierbar, das sowohl durch Abspaltung des Donor-Liganden zu [Ni(η²,η²-C₇H₁₂)]⁺ (44% rel. Intensität) als auch durch 1,6-Heptadien-Freigabe zum [(Pyridin)Ni]⁺-Ion (28%) zerfallen kann. Über Komplexe mit 2,6-Dialkyl-substituierten Pyridin-Liganden einschließlich einer Kristallstrukturanalyse wird demnächst ausführlich berichtet¹⁴⁾.

P-Donoren

Komplexe vom Typ L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂) mit P-Donorliganden L konnten für Phosphane und Phosphite hergestellt werden. Zwar ließ sich durch Zugabe von PMe₃ zu **1** das PMe₃-Derivat **9** nur mit Ni(PMe₃)₄ verunreinigt erhalten. Die Reinsynthese von **9** ist jedoch durch die (langsame) thermische Umwandlung des Phosphoran-Komplexes **5** in Lösung möglich, wobei die Methylengruppen offenbar polymerisieren. Es gelang nicht, **9** aus einer konzentrierten Pentan-Lösung in der Kälte zu kristallisieren. Eine ähnliche außerordentlich gute Löslichkeit wurde zuvor auch für (Me₃P)Ni(C₂H₄)₂ festgestellt¹¹⁾; das mit dem stärker polaren Diallylether herstellbare Derivat (Me₃P)Ni(η²,η²-C₆H₁₀O)¹⁵⁾ ist dagegen aus Pentan leicht isolierbar.



Bei der Umsetzung von **1** mit *i*Pr₃P in Pentan bei Raumtemperatur scheiden sich gelbe verwachsene Kuben von **10** (76%; Schmp. 67°C) ab. Analog bildet sich aus **1** mit Ph₃P in Ether das in großen gelben Nadeln kristallisierende **11** (70%; Schmp. 125°C; Molekülstruktur siehe unten). Für beide Komplexe ließen sich in den Massenspektren die Molekül-Ionen nachweisen, wobei für **10** M⁺ (*m/z* = 314, 100%) zugleich den Basis-Peak darstellt.

Als Beispiel eines Phosphit-Derivats haben wir durch Umsetzung von **1** mit (PhO)₃P den Komplex **12** als farblose Kristalle hergestellt (65%; Schmp. 65°C). Im Massenspektrum von **12** bei 110°C Verdampfungstemperatur tritt das Molekül-Ion bei *m/z* = 464 (16%) auf; dieses fragmentiert zum [(PhO)₃PNi]⁺-Ion. Die hohe thermische Stabilität des 1,6-Heptadien-Derivats **12** kontrastiert zu der Feststellung, daß ein analoger Ethen-Komplex „{(PhO)₃P}Ni(C₂H₄)₂“ nicht faßbar ist.

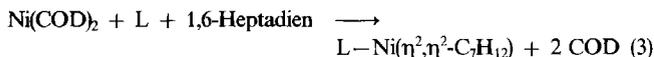
O-Donoren

Die Komplexierung von O-Donorliganden am Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Rumpf ist bisher nicht möglich. So wird aus einer Reaktionsmischung von **1** und Hexamethylphosphorsäuretriamid der Ausgangskomplex zurückgewonnen. Für eine Lösung von **1** in THF ließ sich bei tiefer Temperatur keine Veränderung von **1** erkennen (siehe ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1** in [D₈]THF). Die bei 20°C zu beobachtende Zersetzung der THF-Lösungen von **1** wird jedoch möglicherweise über ein instabiles Intermediat „(THF)Ni(η²,η²-C₇H₁₂)“ eingeleitet.

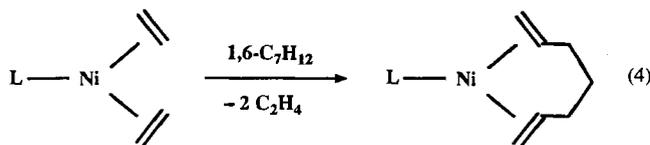
Allgemeine chemische Eigenschaften von L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexen

In Ergänzung zur Synthese nach Gleichung (2) ist für die Phosphan-Komplexe **10** und **11** exemplarisch gezeigt worden, daß das Bildungsbestreben von L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexen groß genug ist, daß diese sich zumindest für

Phosphane auch ausgehend von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [im allgemeinen weniger reaktiv als $\text{Ni}(\text{CDT})$, aber leichter zu handhaben] in 1,6-Heptadien bilden, so daß generell ein breiter Zugang zu dem Verbindungstyp¹⁸ vorliegt.



Des weiteren lassen sich die bekannten Ethen-Komplexe $\text{L}-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{L} = \text{Me}_3\text{PCH}_2$ ¹¹, LiMe ¹², $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ ¹³, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ¹³, Me_3P ¹¹, $i\text{Pr}_3\text{P}$ ¹⁶, Ph_3P ¹⁷), gelöst in Ether oder Pentan, durch Zugabe von 1,6-Heptadien unter Verdrängung der Ethen-Liganden glatt in die analogen 1,6-Heptadien-Derivate **5–11** überführen, welche somit thermodynamisch stabiler sind.



Für das Ph_3P -Derivat **11** durchgeführte Hochtemperatur-¹H-NMR-Untersuchungen (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) zeigten, daß die charakteristischen Signale von **11** bei 100°C unverändert sind, auch wenn einer Probe 1,6-Heptadien zugesetzt wurde. Demnach unterliegt **11** bis 100°C keiner zu erkennenden Dissoziation unter Freisetzung des 1,6-Heptadien-Liganden.

In den Massenspektren von **4–12** konnte mit der Ausnahme des salzartigen **6** das Molekül-Ion nachgewiesen werden (für den Amin-Komplex **7** mit relativ schwacher Intensität und für das $i\text{Pr}_3\text{P}$ -Derivat **10** als Hauptmasse). Die Fragmentierung von M^+ erfolgte im allgemeinen bevorzugt unter Abspaltung des Dien-Liganden zu $[\text{L}-\text{Ni}]^+$, ist aber auch (für **4**, **7**, **8**) unter L-Freisetzung zum Ion $[(\text{C}_7\text{H}_{12})\text{Ni}]^+$ ($m/z = 154$) möglich, das für den Pyridin-Komplex **8** als Nickel-haltige Hauptmasse angetroffen wurde und dem somit eine beträchtliche Stabilität zukäme.

Die vorzügliche Eigenschaft von 1,6-Heptadien als Chelatligand an Nickel(0) besteht darin, daß zum einen das $[\text{L}-\text{Ni}^0]$ -Fragment gegenüber weiterem Donor L stabilisiert ist und daß die Komplexe dennoch mit π -Akzeptoren leicht reagieren. So tritt in Ethen-haltigen Systemen $\text{L}-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2/\text{Überschuß L}$ (L beispielsweise Phosphane) leicht eine Verdrängung von Ethen zu $\text{L}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Komplexen oder Ethen-freien Komplexen L_nNi ($n = 3, 4$) ein. Demgegenüber behält das System $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})/\text{L}$ in der Regel diese Zusammensetzung bei, d. h. auch in Gegenwart von L im Überschuß lassen sich $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexe als solche isolieren oder mit anderen Substraten zur Reaktion bringen. In Lösungen des PMe_3 -Komplexes **9** war nach mehrwöchigem Aufbewahren bei Raumtemperatur kein $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ³¹P-NMR-spektroskopisch nachzuweisen, das sonst als Folge teilweiser Zersetzung leicht gebildet wird. Der Dien-Ligand in $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexen ist dennoch von zahlreichen π -Akzeptor-Substraten schon bei milden Bedingungen (-78°C) unter Bildung von $[\text{L}-\text{Ni}^0]$ -Derivatkom-

plexen verdrängbar. Beispielsweise haben wir aus **11** und **12** mit Ethin die Bis(ethin)nickel(0)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ und $(\text{PhO})_3\text{PNi}(\text{C}_2\text{H}_2)_2$ erhalten, die wir später näher beschreiben.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexe

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von ungebundenem und in **2**, **4–12** koordiniertem 1,6-Heptadien sind in Tab. 1 gegenübergestellt. Ungebundenes 1,6-Heptadien liefert im ¹H-NMR-Spektrum fünf Signale, wogegen für die (einkernigen) $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexe sieben Signale erhalten werden, da die Signale der geminalen Methylen-Protonen konformationsbedingt aufspalten; in den ¹³C-NMR-Spektren bleibt die Signalzahl (vier) erhalten. Für eine Beschreibung bzw. Diskussion der Spektren geht man am besten von dem Ethen-Komplex **2** aus und überträgt das hierfür erhaltene Ergebnis auf **1** sowie **4–12**.

Durch die Koordination des 1,6-Heptadiens an Nickel(0) in **2** erfahren dessen Doppelbindungsprotonen einen Hochfeld-Komplexierungsschift von 2.3–2.0 ppm, der durch die Rückbindung vom Nickel zum Alken zu erklären ist. Von den Methylen-Protonen $=\text{CHCH}_2\text{H}_b$, die den Doppelbindungen benachbart sind, wird ein Proton um 0.5 ppm entschirmt und das andere um 1.6 ppm verstärkt abgeschirmt. Die beiden mittleren Methylen-Protonen $-\text{CH}_2\text{H}_c$ werden durch die Komplexierung ebenfalls um 0.5 ppm entschirmt. Offenbar geht mit der Chelat-Bindung des Heptadiens generell eine Entschirmung der Ring- CH_2 -Protonen einher, die durch die neu eingenommene Konformation bedingt ist. Die starke Hochfeldverschiebung je eines Allyl-ständigen Protons führen wir auf die Nachbarstellung zum Nickelatom und dessen Anisotropieeffekt zurück. Dieses Hochfeld-Signal mit einem typischen Aufspaltungsmuster ist für alle Chelat-1,6-Dien-Nickel(0)-Komplexe charakteristisch.

Entsprechend werden im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** für den 1,6-Heptadien-Liganden Hochfeldverschiebungen der Signale der Doppelbindungs-C-Atome von 61 ppm (gemittelt), und für den Ethen-Liganden wird ein ähnlich großer Signal-Shift von 65.3 ppm beobachtet; letzterer ist unverändert gegenüber dem der Ethen-Liganden in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (65.5 ppm)¹⁹. Hieraus ergibt sich, daß in **2** die 1,6-Heptadien-Orbitale mit den Nickel(0)-Orbitalen ähnlich optimal überlappen, wie dies für die frei einstellbaren Ethen-Liganden in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ der Fall ist. Die Ring-Methylen-C-Atom-Signale von **2** sind gegenüber denen des ungebundenen 1,6-Heptadiens nur wenig verschoben.

Für den Zweikern-Komplex **1** als Mischung von Stereoisomeren ist durch einen Vergleich der 1,6-Heptadien-C-Atom-Signallagen mit denen von **2** eine Zuordnung der Signale zu Chelat- und Brücken-Liganden möglich (siehe exp. Teil).

Eine nähere Zuordnung der unvollständig aufgelösten Protonen-Signale der Isomerenmischung **1** ließe sich erst auf der Grundlage von 2D-NMR-Spektren durchführen.

Für die übrigen Komplexe $\text{L}-\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ mit L als Liganden mit überwiegenden Donoreigenschaften (**4–12**) beobachtet man relativ zu **2** für die 1,6-Heptadien-Liganden

Tab. 1. 200- bzw. 400-MHz-¹H- und 75.5-MHz-¹³C-NMR-Daten von ungebundenem und in den L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexen **2**, **4**–**12** koordiniertem 1,6-Heptadien (geordnet nach steigender Donorstärke von L)

L	δ _H					δ _C				
	-CH=	=CH _Z H	=CHH _E	=CH-CH _a H _b -	-CH _a H _b -	-CH=	=CH ₂	=CH-CH ₂ -	-CH ₂ -	
(ungeb.)	5.78	4.98	4.92	2.02	1.43	139.0	114.9	33.4	28.5	
2	C ₂ H ₄	3.50	2.94	2.94	2.52 / 0.39	1.99 / 1.91	75.2	56.7	32.7	31.8
4	<i>t</i> BuNC	2.82	2.60	2.36	2.32 / 0.42	1.75 / 1.70				
12	(PhO) ₃ P	3.01	2.33	2.44	2.15 / 0.08	1.66 / 1.64				
11	Ph ₃ P	3.24	2.11	2.29	2.39 / 0.64	1.86 / 1.84	72.3	54.1	33.7	32.4
8	py	3.07	2.28	2.28	2.10 / 0.89	1.72 / 1.58	72.1	55.0	34.4	31.0
10	<i>i</i> Pr ₃ P	2.92	2.03	2.18	2.35 / 0.48	1.80 / 1.80	68.3	46.7	33.5	32.5
9	Me ₃ P	2.90	1.99	2.24	2.35 / 0.46	1.81 / 1.73	68.1	48.0	33.4	33.0
7	C ₇ H ₁₃ N	2.86	2.10	1.89	2.15 / 0.82	1.63 / 1.46				
5	Me ₃ PCH ₂	2.52	1.55	1.82	2.29 / 0.51	1.70 / 1.66	62.0	47.3	34.6	32.8
6	LiCH ₃	2.38	1.27	1.62	2.30 / 0.40	1.73 / 1.60	60.9	43.1	34.5	33.1

eine Hochfeldverschiebung aller Doppelbindungs-H- und -C-Atom-Signale, wobei sich eine von L = *t*BuN≡C bis LiCH₃ ansteigende Donorstärke insbesondere in den ¹³C-Signallagen widerspiegelt (Tab. 1).

Molekülstruktur von (Ph₃P)Ni(η²,η²-C₇H₁₂) (11**)**

Für das thermisch sehr beständige und gut kristallisierende PPh₃-Derivat **11** wurde eine Kristall-Strukturanalyse durchgeführt. Kristallographische Daten und experimentelle Einzelheiten sowie die Atomkoordinaten (Tab. 2) sind im experimentellen Teil angegeben. Die Kristallstruktur von **11** zeichnet sich durch das Vorliegen zweier unabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit der triklinen Element-

zelle aus (Abb. 2). Bei identischem Heptadien-Liganden unterscheiden sich beide Moleküle in der Geometrie des Triphenylphosphans. In Abb. 3 ist die Molekülstruktur eines Konformeren dargestellt.

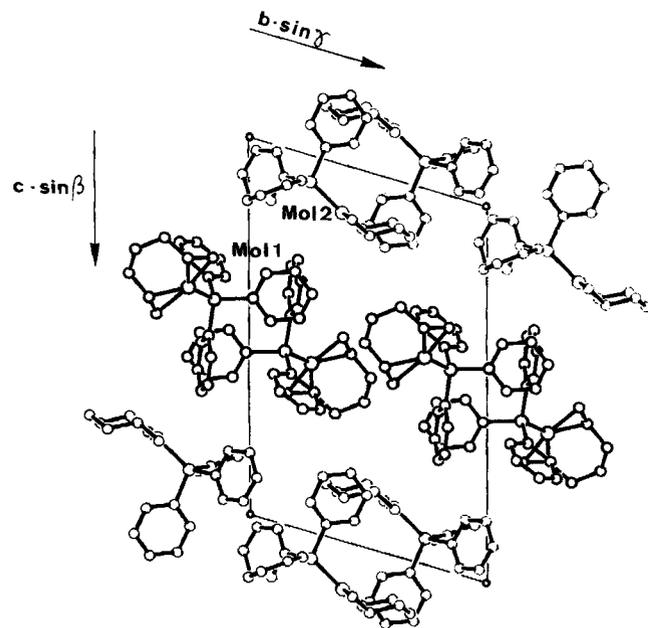


Abb. 2. Packung der Moleküle von **11** in der Elementarzelle

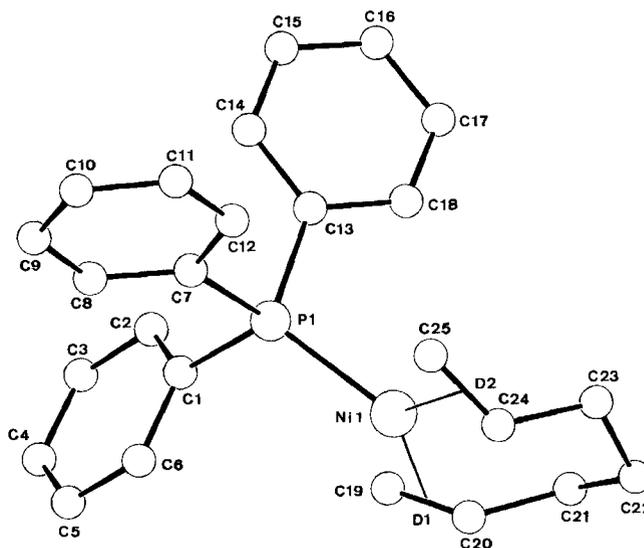
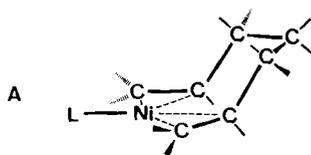


Abb. 3. Molekülstruktur von **11**. Darstellung eines Konformeren; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] als Mittelwerte: Ni1–D1 1.89(1), Ni1–D2 1.889(1), Ni1–C19 2.00(1), Ni1–C20 2.02(1), Ni1–C24 2.023(5), Ni1–C25 2.001(6), Ni1–P1 2.166(4), P1–C1 1.840(6), P1–C7 1.84(1), P1–C13 1.832(4), C19–C20 1.388(8), C20–C21 1.485(9), C21–C22 1.527(9), C22–C23 1.518(9), C23–C24 1.491(8), C24–C25 1.382(8); D2–Ni1–D1 125.9(4), D2–Ni1–P1 118(2), D1–Ni1–P1 116(1), C21–C20–C19 124(1), C22–C21–C20 114.5(5), C23–C22–C21 111.7(5), C24–C23–C22 114.6(5), C25–C24–C23 124.2(5)

In beiden Molekülen von **11** sind die Nickelatome trigonal-planar von einem Phosphan-Liganden [Ni–P (Mittelwert) 2.166(4) Å] und den Doppelbindungen des 1,6-Heptadiens koordiniert. Die Nickelatome sind im Mittel ledig-

lich 0.07 Å von der durch Phosphor und die Doppelbindungsmittelpunkte D definierten Ebene entfernt; die nur geringe Abweichung von der ideal-planaren Koordination zeigt sich in der Winkelsumme von nahezu 360° an beiden Nickelatomen.

Die Doppelbindungs-C-Atome des 1,6-Heptadien-Liganden weichen von der Ebene Ni,D,D kaum ab (maximal 0.04 Å). Die gemittelten Abstände des Nickels zu den Doppelbindungs-C-Atomen von 2.00(1) (H₂C=) und 2.02(1) Å (=CH-) sowie die Länge der C-C-Doppelbindungen von ca. 1.39 Å entsprechen den Erwartungswerten. Der von den Mittelpunkten D der Doppelbindungen des 1,6-Heptadien-Liganden am Nickel eingeschlossene Winkel von 126° stimmt mit dem in L-Ni(C₂H₄)₂-Komplexen [L = P(c-C₆H₁₁)₃²⁰, C₇H₁₃N¹³] genau überein. Den Abstand D1-D2 des 1,6-Heptadien-Liganden von 3.37 Å kann man als dessen „Spannweite“ am trigonal-planar koordinierten Nickel(0) auffassen [zum Vergleich zur Koordination von 1,5-Hexadien an Nickel(0)^{5b}]. Zur Beschreibung der Konformation des am Nickel(0) chelatgebundenen 1,6-Heptadien-Liganden ist es zweckmäßig, den 1,6-Heptadien-Nickel(0)-Chelatkomplex über die Bindung der inneren Doppelbindungs-C-Atome an das Metallatom zu definieren. Hierdurch ergibt sich ein Nickela-Sechsring A mit Sessel-Konformation.



Diskussion

Die besonderen Eigenschaften der L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexe lassen sich am besten durch einen Vergleich mit L-Ni(C₂H₄)₂-Komplexen aufzeigen, die beide koordinativ ungesättigte 16-e-Komplexe darstellen. Während in den Ethen-Komplexen unsubstituierte, voneinander unabhängige Doppelbindungen vorliegen, sind in den 1,6-Heptadien-Derivatkomplexen die beiden olefinischen Doppelbindungen einfach-alkyl-substituiert und über eine gemeinsame C₃H₆-Brücke verbunden. Alkyl-substituierte C=C-Bindungen (z. B. Propen, *cis,trans*-2-Buten) gelten an Nickel(0) als schlechtere π-Akzeptoren als Ethen mit dem Ergebnis schwächerer Nickel(0)-Alken-Bindungen, sofern nicht zusätzliche Effekte (gespannte C=C-Bindungen, ringförmige Di- und Triene; siehe Einleitung) zur Komplexstabilisierung beitragen²¹.

Die 1,6-Heptadien-Verbindungen sind thermodynamisch und zudem auch thermisch erheblich stabiler als die Bis(ethen)-Derivate [Gl. (4)]. Laut Strukturuntersuchungen liegen in den trigonal-planaren L-Ni(C₂H₄)₂- wie auch L-Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexen die Ethen- und 1,6-Dien-C-Atome der Doppelbindungen in der Koordinationsebene, so daß für beide Komplextypen eine optimale Überlappung von Metall- und C=C-Orbitalen gegeben ist. Die besondere Stabilität der 1,6-Heptadien-Komplexe kann deshalb allein dem *Open-Chain-Ligand-Chelateffekt*²² des 1,6-Diens zugeschrieben werden.

Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, daß ähnlich 1,6-Heptadien auch andere 1,6-Dien-Systeme wie Diallylether, Diallylamin, Diallyldimethylsilan usw. befähigt sind, zusammen mit einem Donorliganden trigonal-planare L-Ni⁰(1,6-Dien)-Komplexe zu bilden¹⁵. Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen sich mit zuvor neben Nickel⁷ für Palladium²³ und Platin^{10b}) erhaltenen Befunden zu dem einheitlichen Bild zusammenfügen, daß diese Elemente eine gut zugängliche Stoffgruppe L-M⁰(1,6-Dien) (M = Ni, Pd, Pt) mit interessanten Eigenschaften bilden.

Wir danken Herrn Dr. R. Rienäcker für 1,6-Heptadien und Herrn Dr. R. Mynott für die NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen sind luftempfindlich; die Reaktionen sind mit absoluten Reagenzien und Lösungsmitteln unter Schutzgas (Argon) durchzuführen. Ni(CDT)¹¹ (95proz.; Rest kokristallisiertes CDT) wurde nach Literaturvorschrift hergestellt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. — 200-MHz-¹H-NMR: Bruker AM 200, 400-MHz-¹H-NMR: Bruker WH 400, 75.5-MHz-¹³C-NMR: Bruker WM 300; Lösungsmittel [D₈]THF, TMS als interner Standard. — 81.0-MHz-³¹P-NMR: Bruker AM 200, wäßrige H₃PO₄ externer Standard.

rac/meso-Tris(1,6-heptadien)dinickel(0) (1): 2.33 g (10.0 mmol) Ni(CDT) werden bei 20°C mit 5 ml 1,6-Heptadien versetzt. Innerhalb weniger min entsteht eine gelbe Lösung, die man mit 50 ml Ether verdünnt. Beim Abkühlen von 0 auf -30°C scheiden sich farblose, feine, verwachsene Kristalle ab, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal bei -78°C mit Pentan wäscht und bei -30°C im Ölpumpenvak. trocknet. Ausb. 1.59 g (74%). Das Produkt enthält laut Elementaranalyse (s.u.) pro Formeleinheit ca. 0.25 Moleküle zusätzlich gebundenes 1,6-Heptadien. Zers.-P. 70°C. — IR (KBr): ν(C=C) = 1514 cm⁻¹. — 400-MHz-¹H-NMR (-30°C): δ = 4.11, 4.09 (jeweils m, 2H, -CH=), 3.30, 3.28 (jeweils d, 2H, =CH_EH), 2.77, 2.76 (jeweils d, 2H, =CHH_Z), 2.0 (m, 4H, -CH₂HCH=), 1.30 (m, 2H, -CH₂H-), 1.06 (m, 2H, -CHH_b-), 1.06 (m, 4H, -CHH_bCH=, Brücken-Olefin); 3.46 (m, 8H, -CH=), 2.85 (m, 16H, =CH_EH_Z), 2.49 (m, 8H, -CH₂HCH=), 1.90 (m, 8H, -CH₂-), 0.45, 0.39 (jeweils m, 4H, -CHH_bCH=, Chelat-Olefin). — 75.5-MHz-¹³C-NMR (-30°C): δ = 78.2*, 78.1*, 76.33, 76.32, 75.9, 75.9 (jeweils d, 2C, -CH=), 60.7*, 60.5*, 59.0, 58.9, 58.67, 58.66 (jeweils t, 2C, =CH₂), 35.6, 35.4 (jeweils t, 2C, -CH₂-), 35.2*, 34.7* (jeweils t, 1C, -CH₂-), 33.09, 33.07, 33.0, 33.0, 31.6*, 31.6* (jeweils t, 2C, CH₂CH=). Die Anzahl der Signale in den NMR-Spektren ergibt sich aus dem Vorliegen zweier unterscheidbarer Isomere. Die mit * versehenen Signale werden den Brücken-1,6-Heptadien-Liganden dieser Isomere zugeordnet.

C₂₁H₃₆Ni₂ (405.9) für 1 · 0.27C₇H₁₂ (432)

Ber. C 63.66 H 9.16 Ni 27.19

Gef. C 63.64 H 9.04 Ni 27.17

(Ethen)/(1,6-heptadien)nickel(0) (2): Nach Zugabe von Ethen zu 1 in Ether oder Pentan blaßgelbe Lösung, aus der bis -120°C kein Produkt kristallisiert. — 400-MHz-¹H-NMR (-80°C): δ = 3.50 (2H, -CH=), 2.94, 2.94 (jeweils 2H, =CH_ZH_E), 2.52 (2H, -CH₂HCH=), 1.99, 1.91 (jeweils 1H, -CH₂H_b-), 0.39 (2H, -CHH_bCH=); 3.06 (4H, C₂H₄). — 75.5-MHz-¹³C-NMR (-80°C): δ = 75.2 (2C, -CH=), 56.7 (2C, =CH₂), 32.7 (2C, =CH-CH₂-), 31.8 (1C, -CH₂-); 57.9 (2C, C₂H₄).

C₉H₁₆Ni (182.9)

(*tert*-Butylisocyanid)(1,6-heptadien)nickel(0) (4): Zur etherischen Lösung von **1** werden bei -30°C 830 mg (10.0 mmol) *t*BuNC gegeben. Aus der rotbraunen Reaktionslösung kristallisieren bei -78°C farblose Nadeln, die man wie **1** isoliert. Ausb. 1.12 g (47%). – MS (70 eV, 22°C): m/z (%) = 237 (10) $[\text{M}^+]$, 181 (5) $[(\text{C}_7\text{H}_{12})\text{Ni} \cdot \text{HCN}]^+$, 154 (20) $[(\text{C}_7\text{H}_{12})\text{Ni}]^+$. – 200-MHz- ^1H -NMR (-30°C): δ = 2.82 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.60, 2.36 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 2.32 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 1.75, 1.70 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.42 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 1.48 (9H, *t*BuNC).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NNi}$ (238.0)

Ber. C 60.56 H 8.89 N 5.88 Ni 24.67

Gef. C 60.78 H 9.22 N 5.78 Ni 24.60

(1,6-Heptadien)(trimethylmethylenphosphoran)nickel(0) (5): Synthese wie für **4**, aber mit 900 mg (10.0 mmol) Me_3PCH_2 gelöst in 25 ml Ether. Nach Abtrennung geringer Mengen eines flockigen farblosen Niederschlags durch Filtrieren scheiden sich bei -78°C gelbe, rautenförmige Kristalle ab; Ausb. 1.83 g (75%), Zers.-P. 57°C . – MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 244 (47) $[\text{M}^+]$, 148 (70) $[(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}]^+$. – 200-MHz- ^1H -NMR (-30°C): δ = 2.52 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.29 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 1.82, 1.55 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 1.70, 1.66 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.51 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 1.53 (d, 9H, PCH_3), 0.74 (d, 2H, PCH_2). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (-30°C): δ = 62.0 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 47.3 (2C, $=\text{CH}_2$), 34.6 (2C, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 32.8 (1C, $-\text{CH}_2-$); 15.9 (3C, PCH_3), -5.8 [1C, $^1J(\text{PC}) = 25.3$ Hz, PCH_2]. – 81.0-MHz- ^{31}P -NMR (-30°C): δ = 21.5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NiP}$ (245.0)

Ber. C 53.93 H 9.46 Ni 23.96 P 12.64

Gef. C 53.88 H 9.44 Ni 23.92 P 12.71

Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium-(1,6-heptadien)methylnicolat(0) (6): Synthese wie für **4**, aber mit 10.0 mmol LiCH_3 als handelsübliche etherische Lösung. Nach Zugabe von 4 ml tmeda (Überschuß) scheiden sich bei -78°C gelbe verwachsene Kuben ab, die wie beschrieben isoliert werden. Ausb. 3.48 g (85%). Die Substanz zersetzt sich langsam bei 20°C und ist nicht verdampfbar. – 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): δ = 2.38 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.30 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 1.62, 1.27 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 1.73, 1.60 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.40 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); -0.71 (3H, NiCH_3); 2.32 (8H, NCH_2), 2.16 (2H, NCH_3). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (40°C): δ = 60.9 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 43.1 (2C, $=\text{CH}_2$), 34.5 (2C, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 33.1 (1C, $-\text{CH}_2-$); -15.3 (1C, NiCH_3); 58.8 (4C, NCH_2), 46.1 (8C, NCH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{Ni}$ (409.3)

Ber. C 58.69 H 11.58 Li 1.70 N 13.69 Ni 14.34

Gef. C 58.58 H 11.58 Li 1.77 N 13.74 Ni 14.28

(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)(1,6-heptadien)nickel(0) (7): Synthese wie für **4**, aber in Pentan bei -30°C mit 1.11 g (10.0 mmol) $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$. Bei -78°C gelbgrüne Kristalle, Ausb. 1.46 g (55%), Zers.-P. 20°C . – MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 265 (2) $[\text{M}^+]$, 169 (2) $[(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}]^+$, 154 (8) $[(\text{C}_7\text{H}_{12})\text{Ni}]^+$. – 400-MHz- ^1H -NMR (-30°C): δ = 2.86 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.15 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.10, 1.89 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 1.63, 1.46 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.82 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 3.20 (6H), 1.74 (1H), 1.63 (6H, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$). $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NNi}$ (266.1) Ber. N 5.26 Ni 22.07 Gef. N 5.30 Ni 22.52

(1,6-Heptadien)(pyridin)nickel(0) (8): Synthese wie für **4**, aber in Pentan bei -30°C mit 790 mg (10.0 mmol) Pyridin. Bei -78°C große gelbbraune Nadeln, Ausb. 1.40 g (60%), Schmp. 41°C . – MS (70 eV, 30°C): m/z (%) = 233 (36) $[\text{M}^+]$, 154 (44) $[(\text{C}_7\text{H}_{12})\text{Ni}]^+$, 137 (28) $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}]^+$, 79 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$. – 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): δ = 3.07 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.28, 2.10 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 2.28 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 1.72, 1.58 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.89

(2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 8.77 (2H), 7.63 (1H), 7.21 (2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (-30°C): δ = 152.7 (2C), 135.6 (1C), 125.1 (2C, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 72.1 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 55.0 (2C, $=\text{CH}_2$), 34.4 (2C, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 31.0 (1C, $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NNi}$ (234.0)

Ber. C 61.60 H 7.32 N 5.99 Ni 25.09

Gef. C 61.93 H 7.15 N 6.08 Ni 24.80

(1,6-Heptadien)(trimethylphosphan)nickel(0) (9): Die gelbe Farbe einer Lösung des Phosphoran-Komplexes **5** intensiviert sich bei 20°C im Verlauf von ca. 3 Wochen zu gelbbraun. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird das Auftreten eines neuen Signals für **9** beobachtet, bis dieses schließlich allein vorliegt. **9** ist außerordentlich gut löslich und konnte nicht kristallisiert werden. – 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): δ = 2.90 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.35 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.24, 1.99 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 1.81, 1.73 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.46 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 1.30 (d, 9H, PMe_3). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (40°C): δ = 68.1 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 48.0 (2C, $=\text{CH}_2$), 33.4 (2C, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 33.0 (1C, $-\text{CH}_2-$); 17.2 (3C, PCH_3). – 81.0-MHz- ^{31}P -NMR (27°C): δ = -6.9 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NiP}$ (231.0)

(1,6-Heptadien)(triisopropylphosphan)nickel(0) (10): Synthese wie für **4**, aber in Pentan bei Raumtemp. mit 1.60 g (10.0 mmol) $i\text{Pr}_3\text{P}$. Gelbe verwachsene Kuben; Ausb. 2.40 g (76%), Schmp. 67°C . – MS (70 eV, 50°C): m/z (%) = 314 (100) $[\text{M}^+]$, 218 (60) $[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Ni}]^+$. – 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): δ = 2.92 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.35 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.18 (2H, $=\text{CH}_E\text{H}$), 2.03 (2H, $=\text{CHH}_Z$), 1.80 (2H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.48 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 2.29 (sept., 3H, PCH), 1.17 (18H, CH_3). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (40°C): δ = 68.3 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 46.7 (2C, $=\text{CH}_2$), 33.5 (2C, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 32.5 (1C, $-\text{CH}_2-$); 26.8 (3C, PCH), 20.5 (6C, CH_3). – 81.0-MHz- ^{31}P -NMR (27°C): δ = 55.4.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NiP}$ (315.1)

Ber. C 60.98 H 10.56 Ni 18.63 P 9.83

Gef. C 60.05 H 10.51 Ni 18.73 P 9.77

(1,6-Heptadien)(triphenylphosphan)nickel(0) (11)

a) Synthese wie für **4**, aber in Ether bei Raumtemp. mit 2.62 g (10.0 mmol) PPh_3 . Unterhalb -30°C große gelbe Nadeln. Ausb. 2.50 g (60%).

b) Eine Mischung von 2.75 g (10.0 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 2.62 g (10.0 mmol) PPh_3 in 10 ml 1,6-Heptadien wird bei 20°C gerührt. Die dabei entstehende gelbe Lösung wird mit 20 ml Ether versetzt, und die sich in der Kälte abscheidenden Kristalle werden wie unter a) beschrieben isoliert. Ausb. 2.92 g (70%), Schmp. 125°C . – MS (70 eV, 90°C): m/z (%) = 416 (20) $[\text{M}^+]$, 320 (50) $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}]^+$. – 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): δ = 3.24 (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.39 (2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.29 (2H, $=\text{CH}_E\text{H}$), 2.11 (2H, $=\text{CHH}_Z$), 1.86, 1.84 (jeweils 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.64 (2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 7.35 (15H, PPh_3). – 75.5-MHz- ^{13}C -NMR (40°C): δ = 72.3 (2C, $-\text{CH}=\text{}$), 54.1 (2C, $=\text{CH}_2$), 33.7 (2C, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 32.4 (1C, $-\text{CH}_2-$); 137.7 (3C), 134.3 (6C), 129.7 (3C), 128.7 (6C, PPh_3). – 81.0-MHz- ^{31}P -NMR (27°C): δ = 42.4.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NiP}$ (417.2)

Ber. C 71.98 H 6.52 Ni 14.07 P 7.42

Gef. C 70.29 H 6.34 Ni 14.12 P 7.62

Kristallstrukturanalyse²⁴: $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NiP}$ (**11**), Molmasse 417.2 g mol^{-1} , Kristallgröße 0.29 × 0.36 × 0.22 mm, gelb; Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.492(1)$, $b = 12.834(2)$, $c = 18.290(3)$ Å, $\alpha = 71.81(1)^\circ$, $\beta = 82.10(1)^\circ$, $\gamma = 65.88(1)^\circ$, $V = 2135.3$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.30$ g $\cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 9.92$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 880$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$, Mo- K_α -Strahlung, $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0.75$; 15241 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), 14808 un-

abhängige Reflexe, davon 6908 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 487 verfeinerte Parameter, Strukturlösung mit direkten Methoden, Position der H-Atome berechnet und nicht verfeinert; $R = 0.067$; $R_w = 0.054$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$]; EOF = 1.9; maximale Restelektronendichte $0.80 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Atomkoordinaten und gemittelte Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 2.

(1,6-Heptadien)(triphenylphosphit)nickel(0) (12): Synthese wie für 4, aber mit 3.10 g (10.0 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$. Bei -78°C blaßgelbe

verwachsene Kristalle; Ausb. 3.02 g (65%), Schmp. 65°C . — MS (70 eV, 110°C): m/z (%) = 464 (16) [M^+], 368 (97) [$(\text{PhO})_3\text{PNi}^+$]. — 400-MHz- ^1H -NMR (27°C): $\delta = 3.01$ (2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.44, 2.33 (jeweils 2H, $=\text{CH}_2\text{H}_E$), 2.15 (2H, $-\text{CH}_2\text{HCH}=\text{}$), 1.66, 1.64 (jeweils 1H, $-\text{CH}_2\text{H}_B$), 0.08 (2H, $-\text{CHH}_B\text{CH}=\text{}$); 7.23 (6H), 7.15 (6H), 7.05 (3H, Ph). — 81.0-MHz- ^{31}P -NMR (27°C): $\delta = 151.3$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NiO}_3\text{P}$ (465.2)

Ber. C 64.55 H 5.85 Ni 12.62 P 6.66

Gef. C 64.37 H 6.12 Ni 12.51 P 6.61

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter [\AA^2] von 11 (Standardabweichungen in Klammern). $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	1.0898(1)	-0.2610(1)	0.4481(1)	0.043(1)
Ni(2)	0.7483(1)	0.3911(1)	0.1300(1)	0.041(1)
P(1)	0.8718(1)	-0.1498(1)	0.4596(1)	0.038(1)
P(2)	0.8646(1)	0.2574(1)	0.0711(1)	0.039(1)
C(1)	0.7990(4)	-0.1734(3)	0.5577(2)	0.040(3)
C(2)	0.6822(5)	-0.2019(4)	0.5799(3)	0.051(4)
C(3)	0.6356(6)	-0.2171(4)	0.6562(3)	0.067(5)
C(4)	0.7006(7)	-0.2027(4)	0.7092(3)	0.068(5)
C(5)	0.8168(6)	-0.1759(5)	0.6883(3)	0.067(5)
C(6)	0.8672(5)	-0.1626(4)	0.6133(3)	0.056(4)
C(7)	0.8059(4)	0.0143(3)	0.4267(2)	0.038(3)
C(8)	0.7275(5)	0.0868(4)	0.4722(3)	0.055(4)
C(9)	0.6808(6)	0.2099(4)	0.4429(3)	0.067(5)
C(10)	0.7116(5)	0.2621(4)	0.3696(3)	0.059(4)
C(11)	0.7883(5)	0.1920(4)	0.3235(3)	0.059(4)
C(12)	0.8351(5)	0.0694(4)	0.3516(3)	0.055(4)
C(13)	0.7594(4)	-0.1756(3)	0.4046(2)	0.037(3)
C(14)	0.6194(5)	-0.1032(4)	0.3910(3)	0.050(4)
C(15)	0.5394(5)	-0.1278(5)	0.3507(3)	0.057(4)
C(16)	0.5970(6)	-0.2248(5)	0.3219(3)	0.060(5)
C(17)	0.7362(6)	-0.2969(4)	0.3334(3)	0.063(5)
C(18)	0.8163(5)	-0.2724(4)	0.3744(3)	0.050(4)
C(19)	1.0902(5)	-0.3947(4)	0.5415(3)	0.063(4)
C(20)	1.2184(5)	-0.4284(4)	0.5041(3)	0.057(4)
C(21)	1.2643(6)	-0.5126(4)	0.4560(4)	0.076(5)
C(22)	1.3584(6)	-0.4848(5)	0.3877(4)	0.082(6)
C(23)	1.2883(6)	-0.3610(5)	0.3342(3)	0.075(5)
C(24)	1.2487(5)	-0.2634(5)	0.3715(3)	0.062(5)
C(25)	1.1350(6)	-0.1569(5)	0.3503(3)	0.070(5)
C(31)	1.0488(4)	0.1659(4)	0.0978(2)	0.043(3)
C(32)	1.1457(5)	0.2192(4)	0.0745(3)	0.053(4)
C(33)	1.2820(5)	0.1575(5)	0.0980(3)	0.062(5)
C(34)	1.3244(5)	0.0450(6)	0.1464(3)	0.071(5)
C(35)	1.2314(5)	-0.0098(5)	0.1703(3)	0.071(5)
C(36)	1.0925(5)	0.0512(4)	0.1453(3)	0.058(4)
C(37)	0.7945(4)	0.1451(3)	0.0785(2)	0.038(3)
C(38)	0.7608(5)	0.0885(4)	0.1520(3)	0.055(4)
C(39)	0.7101(5)	-0.0003(4)	0.1642(3)	0.066(5)
C(40)	0.6883(5)	-0.0296(4)	0.1030(4)	0.067(5)
C(41)	0.7147(5)	0.0287(5)	0.0305(3)	0.064(5)
C(42)	0.7692(5)	0.1143(4)	0.0186(3)	0.052(4)
C(43)	0.8806(4)	0.3221(4)	-0.0323(2)	0.042(4)
C(44)	0.9660(5)	0.2565(4)	-0.0795(3)	0.057(4)
C(45)	0.9731(6)	0.3096(5)	-0.1575(3)	0.071(5)
C(46)	0.8947(6)	0.4281(6)	-0.1880(3)	0.077(6)
C(47)	0.8090(6)	0.4939(5)	-0.1414(3)	0.071(5)
C(48)	0.8009(5)	0.4421(4)	-0.0639(3)	0.056(4)
C(49)	0.9070(5)	0.4324(5)	0.1410(3)	0.072(5)
C(50)	0.7854(5)	0.5059(4)	0.1697(3)	0.056(4)
C(51)	0.7079(6)	0.6317(4)	0.1278(3)	0.070(5)
C(52)	0.5502(5)	0.6763(4)	0.1410(3)	0.071(5)
C(53)	0.4878(5)	0.6040(4)	0.1170(3)	0.064(5)
C(54)	0.5457(4)	0.4745(4)	0.1571(3)	0.053(4)
C(55)	0.5618(4)	0.3865(4)	0.1241(3)	0.063(5)

CAS-Registry-Nummern

meso-1: 135619-80-6 / rac-1: 135758-91-7 / 2: 135619-81-7 / 3: 135619-82-8 / 4: 135619-83-9 / 5: 135619-84-0 / 6: 135619-86-2 / 7: 135619-87-3 / 8: 135619-88-4 / 9: 135619-89-5 / 10: 135619-90-8 / 11: 135619-91-9 / 12: 135619-92-0

- 1) G. Wilke, *Angew. Chem.* **72** (1960) 581; B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- 2) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. S. 47f, Wiley, New York 1988.
- 3) K. Fischer, K. Jonas, A. Mollbach, G. Wilke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1011.
- 4) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.
- 5) ^{5a)} W. Bonrath, K. R. Pörschke, S. Michaelis, *Angew. Chem.* **102** (1990) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 298. — ^{5b)} R. Mynott, K. R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 6) B. Proft, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, 1990.
- 7) Bereits früher gelang es, heteroatomhaltige Polyene mit 1,6-Sequenz der Doppelbindungen [zum Beispiel 1,4-Bis[allyl(methyl)amino]-trans-2-buten] dreizählig am Nickel(0) zu koordinieren. Ein wesentlicher Befund dieser Untersuchungen (Kristallstrukturanalyse) ist, daß Doppelbindungen in 1,6-Stellung in planarer Anordnung am Nickel koordinieren können. K. Blum, K. Jonas, C. Krüger, unveröffentlicht; K. Blum, *Dissertation*, S. 17–25, Universität Bochum, 1978.
- 8) Zur Koordination von 3-Sila-1,4-pentadien-Verbindungen (Divinylsilane) an Nickel(0) siehe L. S. Isaeva, T. A. Peganova, P. V. Petrovskii, F. F. Kayumov, F. G. Yusupova, V. P. Yur'ev, *J. Organomet. Chem.* **248** (1983) 375.
- 9) G. Paiaro, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **6** (1970) 319.
- 10) ^{10a)} Diese Ergebnisse wurden als Mitteilung der Zeitschrift *Angewandte Chemie* am 20. September 1990 [Z 4196] eingereicht, aber von dieser nicht veröffentlicht. Inzwischen ist in der Zeitschrift ein prinzipiell gleiches System für Platin^{10b)} beschrieben worden. — ^{10b)} P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem.* **103** (1991) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 438.
- 11) K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **118** (1985) 298.
- 12) ^{12a)} K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88** (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 622. — ^{12b)} K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.
- 13) W. Kaschube, K. R. Pörschke, W. Bonrath, C. Krüger, G. Wilke, *Angew. Chem.* **101** (1989) 790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 772.
- 14) U. Rosenthal, K. R. Pörschke, in Vorbereitung.
- 15) B. Proft, K. R. Pörschke, unveröffentlicht; B. Proft, geplante Dissertation.
- 16) K. R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5691.
- 17) P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem.* **83** (1971) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 328.
- 18) Analoge Komplexe sind auch für Palladium(0) und Kupfer(I) herstellbar: J. Krause, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, 1990; J. Krause, T. Nickel, K. R. Pörschke, unveröffentlicht.
- 19) P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 257.
- 20) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **34** (1972) 387.
- 21) P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. I, S. 244ff, Academic Press, New York 1974.

- ²²⁾ ^{22a)} A. E. Martell, *Advances in Chemistry Series*, Nr. 62, S. 272, American Chemical Society, Washington D. C., 1967. — ^{22b)} R. D. Hancock, A. E. Martell, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1988) 237. — ^{22c)} R. D. Hancock, *Prog. Inorg. Chem.* **37** (1989) 187.
- ²³⁾ A. Döhring, P. W. Jolly, R. Mynott, K.-P. Schick, G. Wilke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1198; P. W. Jolly, *Angew. Chem.* **97** (1985) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 283.
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informations mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55227, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[234/91]