

# Nickelkomplexe eines 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalin-Derivates<sup>☆</sup>

Hartmut Schulz, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 21. September 1991

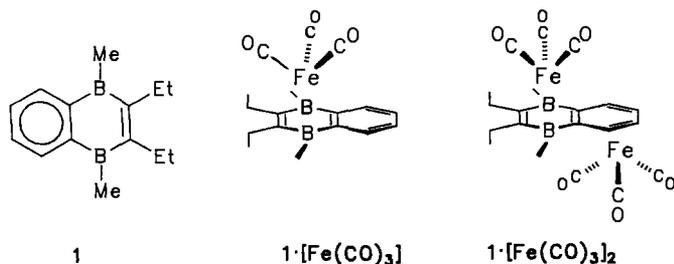
**Key Words:** 1,4-Diboranaphthalenes, 1,4-dihydro- / Nickel complexes / Double-decker / Triple-decker / Tetradecker, slipped

## Nickel Complexes of a 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthalene Derivative<sup>\*</sup>

2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalene (**1**) reacts with bis(1,5-cyclooctadiene)nickel to form the complexes **2** and **3**. The latter is also obtained from **1** and bis(allyl)nickel. However, the reaction of **1** with Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in a 1:1 ratio leads to **4** containing the 1,5-hexadiene ligand. The bis-

(allylnickel) triple-decker **5** is obtained from the dianion **1**<sup>2-</sup> and [(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)NiBr]<sub>2</sub>. In addition, the diamagnetic 44-VE tetradecker **6** is formed in low yield. The constitutions of the complexes **2**, **3**, **4**, and **6** are derived from spectroscopic data and are proven by X-ray structure analyses.

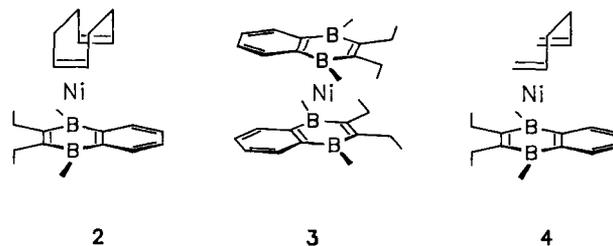
Umsetzungen von 2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin (**1**) mit den Organometallfragmenten [Fe(CO)<sub>3</sub>] und [Fe(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] führen zu Komplexen des benzoannelierten 1,4-Diboracyclohexadiens<sup>[1,2]</sup>. Bei der Komplexbildung stellt der Borkohlenstoff-Heterocyclus vier Elektronen zur Verfügung, und er ist in der Regel hexahapto an das Metall koordiniert. Das verbleibende carbacyclische Diensystem in 1[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>[1]</sup> läßt sich mit einem zweiten Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexfragment zu *trans*-1[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[2]</sup> umsetzen. Im folgenden berichten wir über die Reaktivität von **1** gegenüber Organonickel-Fragmenten.



### Ergebnisse

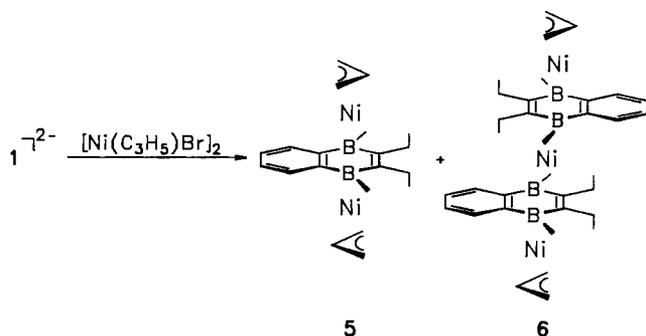
#### Darstellung und Eigenschaften

Heterocyclus **1** reagiert mit einem Äquivalent Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> zum roten Halbsandwich-Komplex **2**, dessen Konstitution aus den spektroskopischen Daten folgt. Die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von δ = 31 in **2** zeigt eine monofaciale Koordination des Heterocyclus an. Die Äquivalenz der Ethylgruppen, der *ortho*- bzw. *meta*-ständigen Wasserstoffatome des Carbacyclus sowie das Auftreten von lediglich vier Signalen für den Cyclooctadien-Liganden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum signalisieren eine vertikale Spiegelebene und eine tetraedrische Koordination am Nickelatom, die durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird (s. unten). Durch Umsetzung von Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub> mit **1** im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 entsteht die dunkelrote Sandwich-Verbindung **3**, die auch aus **1** und Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> gebildet wird.



Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß **3** weder ein Inversionszentrum noch eine Spiegelebene besitzt, was die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Umsetzung von **1** mit Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ergibt wenig **3** und den (Hexadien)nickel-Komplex **4**, der bei Verwendung eines Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Überschusses als einziges Reaktionsprodukt gebildet wird. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** treten zwei Multipletts im olefinischen und ein weiteres im aliphatischen Bereich im Verhältnis 2:4:4 sowie die Signale von komplexiertem **1** auf. Die Signallagen, Intensitäten und Multiplizitäten sprechen einerseits für das Vorliegen von zwei Allylgruppen bei schneller σ/π-Dynamik, was für Tris(allyl)nickel-Tripeldecker des 2,3-Dihydro-1,3-diborols diskutiert wird<sup>[5]</sup>. Andererseits sind die spektroskopischen Daten mit einem komplexierten 1,5-Hexadien vereinbar. Diese Konstitution wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Es findet also eine Dimerisierung zweier Allylgruppen zu Hexadien statt, die auch bei anderen Nickelallylkomplexen beobachtet wird<sup>[6]</sup>. Der Bis(allyl)nickel-Tripeldecker **5** entsteht nicht bei der Umsetzung von **1** mit Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, was einen bemerkenswerten Unterschied zur Reaktion von 2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexen mit Bis(allyl)nickel darstellt<sup>[7]</sup>. Jedoch wird der 30-VE-Tripeldecker **5** durch Umsetzung von [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br]<sub>2</sub><sup>[8]</sup> mit dem Dianion von **1** in guter Ausbeute erhalten.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht der ungewöhnliche Tetradecker **6**, der trotz seiner 44-VE diamagnetisch ist. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für eine syn- oder antifaciale Anordnung der Liganden. Die



Röntgenstrukturanalyse zeigt die *trans*-Anordnung mit ungewöhnlicher Koordination (s. unten). Sowohl in **5** als auch in **6** sind die Allylgruppen trihapto-gebunden.

### Röntgenstrukturanalysen von **2**, **3**, **4** und **6**

Die Komplexe **2** und **4** unterscheiden sich nur durch eine Dimethylenbrücke. Das Nickelatom ist jeweils hexahapto

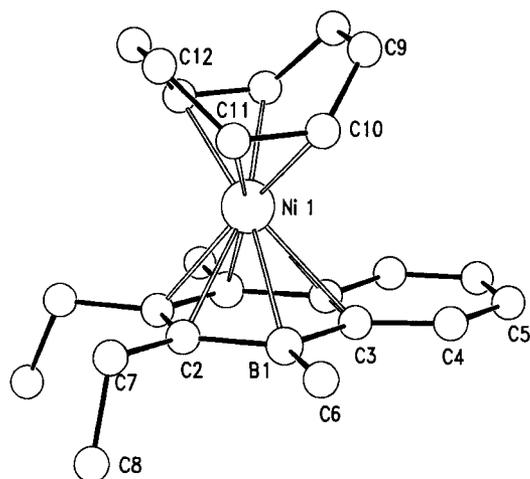


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. – Ausgewählte Abstände [Å]: Ni1–B1 2.261(3), Ni1–C2 2.183(3), Ni1–C3 2.341(2), Ni1–C10 2.109(4), Ni1–C11 2.086(3), B1–C2 1.529(5), B1–C3 1.555(5), C2–C2' 1.412(6), C3–C3' 1.414(6), C10–C11 1.347(7)

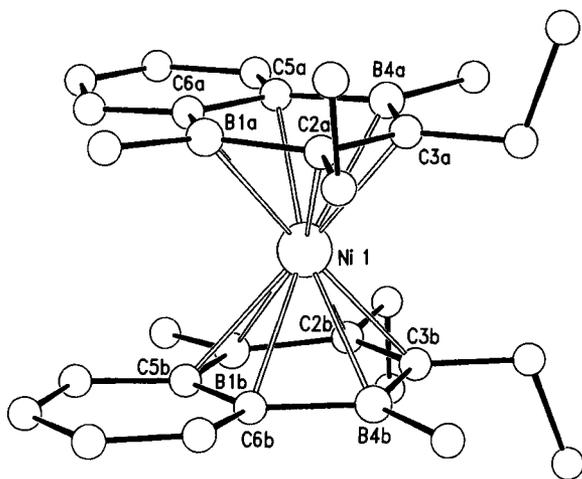


Abb. 2. Molekülstruktur von **3**. – Ausgewählte Abstände [Å]: Ni1–B1(4) 2.257–2.306(8), Ni1–C2(3) 2.159–2.176(7), Ni1–C5(6) 2.317–2.344(7), B–C 1.541–1.558(10), C2(5)–C3(6) 1.402–1.435(10)

an den Heterocyclus und tetrahapto an das Dien koordiniert.

Die Ebenen durch die beiden Liganden des Sandwichkomplexes **3** sind nahezu coplanar, die Liganden um 90° gegeneinander verdreht, so daß am Nickel-Zentralatom eine tetraedrische Anordnung der Doppelbindungen vorliegt. Das Nickelatom hat zu den Ligandenebenen einen Abstand von 1.68 Å, sitzt aber nicht über der Mitte der Heterocyclen, sondern ist um 0.13 Å zur olefinischen Doppelbindung (C2–C3 bzw. C18–C19) verschoben.

Der Tetradecker **6** enthält zwei unabhängige, zentrosymmetrische Moleküle. Der „Slip“ des zentralen Nickelatoms zur olefinischen Doppelbindung (C2–C3 bzw. C2'–C3')

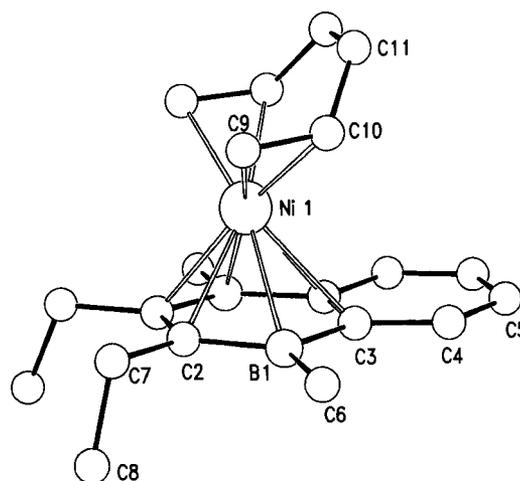


Abb. 3. Molekülstruktur von **4**. – Ausgewählte Abstände [Å]: Ni1–B1 2.281(4), Ni1–C2 2.189(3), Ni1–C3 2.354(3), Ni1–C9 2.117(4), Ni1–C10 2.152(3), B1–C2 1.533(5), B1–C3 1.553(5), C2–C2' 1.413(6), C3–C3' 1.439(6), C9–C10 1.331(8)

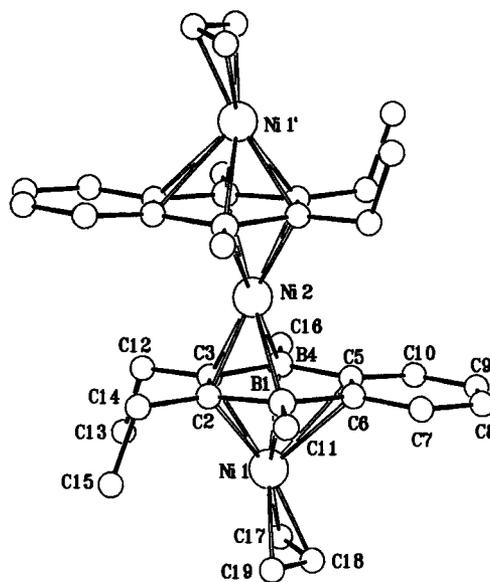


Abb. 4. Molekülstruktur von **6**. – Ausgewählte Abstände [Å]: Ni1–B 2.253–2.261(6), Ni1–C2(3) 2.075–2.109(5), Ni1–C5(6) 2.294–2.362(5), Ni1–C17(19) 2.013–2.048(8), Ni1–C18 1.944(7), Ni2–B 2.278–2.308(7), Ni2–C2(3) 2.032–2.047(7), B–C 1.557–1.578(9), C2–C3 1.446, 1.447(8), C5–C6 1.434, 1.423(8), C–C<sub>Allyl</sub> 1.377, 1.385(10)

hin ist mit 0.23 Å stärker als in **3** ausgeprägt, so daß hier das zentrale Nickelatom nur jeweils tetrahapto an die Liganden koordiniert ist. Die beiden bicyclischen Liganden sind coplanar und antiparallel angeordnet, wobei die Bor-kohlenstoff-Heterocyclen zusätzlich jeweils hexahapto durch ein Allylnickel-Fragment koordiniert sind. Die beiden äquivalenten äußeren Nickelatome Ni1 und Ni1' haben zu den trihapto-gebundenen Allylgruppen einen Abstand von 1.57 Å und zu den Bicyclen 1.61 Å, während das zentrale Nickelatom Ni2 1.69 Å von den Heterocyclen entfernt ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Land Baden-Württemberg, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und von Sauerstoff befreit. – NMR: Bruker AC-200 und Jeol FX-90. – MS: Varian MAT CH7 und Finnigan MAT 8230. – C,H-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. – Die Ausgangsverbindungen **1**<sup>[1]</sup>, Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> und [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br]<sub>2</sub><sup>[8]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(1,5-Cyclooctadien)(2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin)nickel (**2**): Zu 0.21 g (0.764 mmol) Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol werden 0.16 g (0.764 mmol) **1** gegeben. Es wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel abdestilliert, der dunkle Rückstand an SiO<sub>2</sub> mit Hexan chromatographiert und das rotbraune Produkt aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 50 mg (17%) **2**, Schmp. 157°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.90 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 3.90 (m, 4H), 2.40 (m, 4H), 1.3 (m, 8H), 1.33 (t, 6, CCH<sub>3</sub>), 0.56 (s, 6, BCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 132.87, 128.84, 95.95, 93.35, 29.50, 29.05, 24.76, 16.01, 1 (br, BCH<sub>3</sub>). CB nicht gefunden. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31. – MS(EI): m/z (%) = 376 [M<sup>+</sup>](98.9), 268 [M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>](22.2), 166 [Ni(COD<sup>+</sup>)](100).

Bis(2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin)-nickel (**3**): Zu 0.15 g (0.55 mmol) Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol wird 0.25 g (1.2 mmol) **1** gegeben und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der dunkle feste Rückstand in 30 ml Pentan 2 h digeriert. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das dunkelrote **3** aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.19 g (72%), Schmp. 143°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.70 (m, 4H), 7.40 (m, 4H), 2.17 (m, 8H), 1.08 (t, 6, CCH<sub>3</sub>), 1.01 (t, 6, CCH<sub>3</sub>), 0.71 (s, 6, BCH<sub>3</sub>), –0.21 (s, 6, BCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 135.56, 133.76, 131.80, 131.70, 24.19, 23.48, 15.38, 15.20, 2 (br, BCH<sub>3</sub>), 1 (br, BCH<sub>3</sub>). CB nicht gefunden. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 32. – MS(EI): m/z (%) = 478 [M<sup>+</sup>](100), 268 [M<sup>+</sup> – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>](18), 240 [M<sup>+</sup> – C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>](17.7).

(2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin)(1,5-hexadien)nickel (**4**): Eine Lösung von 0.19 g (0.9 mmol) **1** in 14 ml Et<sub>2</sub>O wird mit 16 ml einer 3proz. Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O-Lösung versetzt und 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das Rohprodukt in 10 ml Hexan aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand wird abfiltriert und rotes **4** bei –20°C kristallisiert. Ausb. 0.20 g (63%), Schmp. 118°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.84 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 3.85 (m, 2H), 3.13 (m, 4H), 2.40 (m, 4H), 2.39 (m, 4H), 1.32 (t, 6, CCH<sub>3</sub>), 0.56 (s, 6, BCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 132.68, 129.08, 100.18, 73.73, 30.75, 25.17, 16.03, 2 (br, BCH<sub>3</sub>). CB nicht gefunden. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33. – MS(EI): m/z (%) = 350 [M<sup>+</sup>](19.2), 268 [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>](31.9), 240 [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>](9.4), 210 [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub><sup>+</sup>](12.7), 181 [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub><sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>](18.3), 41 [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>](100).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>Ni (350.8) Ber. C 68.48 H 8.62 Gef. C 67.97 H 8.56

[μ, η<sup>6</sup>-(2,3-Diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin)-bis(allylnickel) (**5**) und Bis{(allylnickel)[μ, η<sup>6</sup>-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diboranaphthalin]}nickel (**6**): Zu 1.0 g (25 mmol) Kalium in 15 ml THF werden bei –60°C 0.21 g (1.0 mmol) **1** gegeben. Es wird 3 h bei –60°C gerührt, dann die Mischung in der Kälte auf 0.47 g (1.3 mmol) [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br]<sub>2</sub> filtriert. Die Reaktionslösung wird aufgetaut, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen von **2**, **3**, **4** und **6**

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
Formel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> Ni	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> B <sub>4</sub> Ni	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> Ni	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> B <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub>
Molmasse	376.8	478.6	350.8	678.1
Kristallsystem	monoklin	rhombisch	rhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pbnm	P2 <sub>1</sub> /a
Zellparameter [Å] und [°]	a = 7.991(7) b = 14.362(11) c = 9.472(8) β = 109.61(6)	a = 9.379(6) b = 10.684(8) c = 25.918(21)	a = 9.764(9) b = 13.492(12) c = 14.335(14)	a = 14.956(17) b = 14.470(15) c = 15.562(15) β = 92.36(9)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1024	2597	1888	3365
Z	2	4	4	4
d <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.22	1.22	1.23	1.34
μ(Mo-K <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	8.9	7.1	9.7	16.1
Kristallgröße [mm]	0.4 × 0.5 × 0.7	0.7 × 0.2 × 0.3	0.3 × 0.3 × 0.5	0.2 × 0.2 × 0.5
Transmissionsber.	0.36–0.47	0.61–0.98	0.65–0.74	0.75–0.99
2θ <sub>max</sub> [°]	60.0	60.0	60.0	46.0
Reflexe gemessen	3286	4278	3124	4908
beobachtet	1933 (I > 2σ <sub>I</sub> )	2223 (I > 2σ <sub>I</sub> )	1399 (I > 2σ <sub>I</sub> )	2826 (I > 2σ <sub>I</sub> )
Verfeinerung				
anisotrop	Ni, C, B	Ni, C, B	Ni, C, B	Ni, C, B
isotrop	H	H	H	H
Zahl der Parameter	167	301	148	408
R	0.058	0.074	0.044	0.038
R <sub>w</sub>	0.060	0.055	0.051	0.045
max. Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.9	0.9	0.2	0.4

Tab. 2. Atomparameter von **2**.  $\bar{U}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U$ 

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Ni1	0.10948(7)	0.250	0.21645(7)	0.043
B1	0.3103(5)	0.1464(3)	0.1906(5)	0.043
C2	0.2179(4)	0.2008(2)	0.0468(4)	0.043
C3	0.4018(4)	0.2008(2)	0.3385(4)	0.039
C4	0.4801(5)	0.1544(3)	0.4784(4)	0.051
C5	0.5587(5)	0.2025(3)	0.6085(4)	0.057
C6	0.3146(8)	0.0352(3)	0.1942(6)	0.072
C7	0.1228(5)	0.1458(3)	-0.0961(5)	0.059
C8	0.2527(8)	0.1130(5)	-0.1721(6)	0.090
C9	-0.0616(11)	0.2019(5)	0.4391(8)	0.150
C10	-0.0032(7)	0.1521(4)	0.3242(6)	0.082
C11	-0.0916(5)	0.1507(4)	0.1756(6)	0.070
C12	-0.2658(6)	0.1990(4)	0.0988(8)	0.109

Tab. 3. Atomparameter von **3**

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Ni1	0.12319(9)	0.51610(7)	0.12088(3)	0.034
B1a	0.0285(9)	0.3187(8)	0.1101(3)	0.042
C2a	-0.0068(8)	0.4116(7)	0.0666(3)	0.039
C3a	0.1008(7)	0.4741(6)	0.0392(2)	0.040
B4a	0.2609(9)	0.4571(9)	0.0537(3)	0.040
C5a	0.2971(8)	0.3704(7)	0.0999(3)	0.040
C6a	0.1865(7)	0.3045(6)	0.1270(3)	0.035
C7a	0.2247(9)	0.2283(8)	0.1696(3)	0.049
C8a	0.3645(10)	0.2107(7)	0.1828(3)	0.060
C9a	0.4713(9)	0.2710(8)	0.1570(3)	0.062
C10a	0.4411(8)	0.3514(7)	0.1178(3)	0.050
C11a	-0.0909(7)	0.2370(7)	0.1369(3)	0.053
C12a	-0.1635(8)	0.4285(7)	0.0523(3)	0.057
C13a	-0.2133(9)	0.3240(8)	0.0164(3)	0.071
C14a	0.0689(8)	0.5619(8)	-0.0061(2)	0.060
C15a	0.0811(9)	0.4910(8)	-0.0574(2)	0.072
C16a	0.3851(8)	0.5241(7)	0.0234(3)	0.060
B1b	0.2162(10)	0.5788(8)	0.1990(3)	0.043
C2b	0.2540(8)	0.6634(8)	0.1527(3)	0.043
C3b	0.1444(8)	0.7173(6)	0.1223(3)	0.043
B4b	-0.0148(9)	0.6881(8)	0.1322(3)	0.041
C5b	0.0591(8)	0.5404(7)	0.2068(3)	0.039
C6b	-0.0509(8)	0.5931(7)	0.1758(3)	0.038
C7b	-0.1956(8)	0.5525(8)	0.1845(3)	0.049
C8b	-0.2263(9)	0.4713(9)	0.2222(3)	0.058
C9b	-0.1221(11)	0.4186(7)	0.2530(3)	0.062
C10b	0.0158(9)	0.4513(8)	0.2449(3)	0.052
C11b	-0.1359(8)	0.7520(7)	0.1000(3)	0.065
C12b	0.1808(9)	0.8100(7)	0.0785(3)	0.054
C13b	0.1692(10)	0.9447(7)	0.0975(3)	0.076
C14b	0.4122(7)	0.6924(7)	0.1437(3)	0.054
C15b	0.4663(8)	0.7954(8)	0.1793(3)	0.066
C16b	0.3331(7)	0.5258(8)	0.2373(3)	0.065

das dunkle Rohprodukt an SiO<sub>2</sub> mit Hexan chromatographiert. Eine rote Fraktion enthält wenig **3**, eine braune Fraktion besteht aus einem Gemisch von **5** und wenig **6**, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Ausb. 0.15 g (36%) rotes **5**, Schmp. 76°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.75 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 4.18 (m,

Tab. 4. Atomparameter von **4**

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Ni1	0.18968(7)	0.02196(5)	0.250	0.041
B1	0.2649(5)	0.1380(3)	0.3537(3)	0.045
C2	0.3812(3)	0.0882(2)	0.2993(2)	0.043
C3	0.1424(3)	0.1845(2)	0.3002(2)	0.041
C4	0.0252(4)	0.2242(3)	0.3460(3)	0.055
C5	-0.0825(4)	0.2619(3)	0.2984(3)	0.064
C6	0.2643(5)	0.1433(4)	0.4659(3)	0.067
C7	0.4966(5)	0.0396(3)	0.3534(3)	0.060
C8	0.6050(5)	0.1139(5)	0.3838(5)	0.089
C9	0.1733(7)	-0.0808(4)	0.3610(4)	0.080
C10	0.0498(5)	-0.0407(3)	0.3499(3)	0.066
C11	-0.0639(8)	-0.0836(8)	0.2957(4)	0.154

Tab. 5. Atomparameter von **6**

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Ni1	0.36013(5)	0.08901(6)	0.13828(5)	0.050
Ni2	0.500	0.000	0.000	0.038
Ni3	0.35481(5)	0.63433(5)	0.39197(5)	0.041
Ni4	0.500	0.500	0.500	0.037
B1	0.4243(5)	0.1365(5)	0.0174(4)	0.045
C2	0.4901(4)	0.1005(4)	0.0917(3)	0.041
C3	0.4768(4)	0.0098(4)	0.1279(3)	0.041
B4	0.3981(5)	-0.0529(5)	0.0927(4)	0.046
C5	0.3267(4)	-0.0114(4)	0.0267(4)	0.043
C6	0.3392(4)	0.0791(4)	-0.0083(4)	0.045
C7	0.2698(4)	0.1152(5)	-0.0629(4)	0.066
C8	0.1932(5)	0.0667(6)	-0.0820(5)	0.079
C9	0.1814(5)	-0.0209(6)	-0.0493(5)	0.081
C10	0.2465(5)	-0.0588(5)	0.0041(5)	0.065
C11	0.4371(5)	0.2362(4)	-0.0245(5)	0.069
C12	0.5667(4)	0.1632(4)	0.1222(4)	0.057
C13	0.5384(6)	0.2343(6)	0.1889(6)	0.106
C14	0.5407(4)	-0.0285(5)	0.1985(4)	0.062
C15	0.5097(6)	-0.0116(7)	0.2896(4)	0.108
C16	0.3794(5)	-0.1531(5)	0.1304(5)	0.069
C17	0.2804(5)	0.0585(6)	0.2365(5)	0.096
C18	0.2465(8)	0.1231(9)	0.1855(7)	0.076
C19	0.2914(5)	0.2065(5)	0.1678(5)	0.087
C18a	0.3035(15)	0.1522(18)	0.2365(15)	0.063
B20	0.3972(5)	0.4844(5)	0.3888(4)	0.044
C21	0.3664(3)	0.5242(4)	0.4772(4)	0.038
C22	0.4110(4)	0.6045(4)	0.5142(3)	0.040
B23	0.4867(5)	0.6546(5)	0.4651(5)	0.046
C24	0.4912(4)	0.3803(4)	0.6274(4)	0.044
C25	0.4672(4)	0.5392(4)	0.3367(3)	0.041
C26	0.4894(5)	0.5123(5)	0.2522(4)	0.060
C27	0.5485(5)	0.5598(7)	0.2043(5)	0.080
C28	0.0891(5)	-0.1385(7)	0.2410(5)	0.082
C29	0.4286(4)	0.3280(5)	0.6762(4)	0.066
C30	0.8488(5)	0.1023(4)	0.3443(5)	0.068
C31	0.3862(4)	0.6435(4)	0.6015(4)	0.056
C32	0.3216(5)	0.7253(5)	0.5957(4)	0.079
C33	0.2946(4)	0.4721(4)	0.5252(4)	0.053
C34	0.1999(4)	0.5039(6)	0.5035(6)	0.082
C35	0.5355(5)	0.7438(4)	0.5036(5)	0.069
C36	0.3197(5)	0.7654(5)	0.3631(5)	0.073
C37	0.3004(5)	0.7044(5)	0.2970(4)	0.066
C38	0.2444(5)	0.6308(5)	0.3136(5)	0.070

2H), 2.95 (q, 4H), 2.30 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.34 (t, 6, CH<sub>3</sub>), 0.78 (s, 6, BCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 131.35, 125.73, 115 (br), 99.73, 49.57, 26.28, 19.01, 0 (br, BCH<sub>3</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6. — MS/EI: *m/z* (%) = 408 [M<sup>+</sup>](100), 324 [M<sup>+</sup> – 2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>](44.1). — Ausb. 5 mg braunes **6**. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.43 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 4.20 (m, 4), 2.70 (m, 1H), 2.18 (m, 2H), 1.35 (m, 2H), 1.23 (t, 6, CCH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 6, BCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 131.28, 127.10, 100.29, 49.95, 25.18, 18.83. CB und BCH<sub>3</sub> nicht gefunden. — MS/EI: *m/z* (%) = 678 [M<sup>+</sup>](100), 577 [M<sup>+</sup> – NiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>](52), 478 [M<sup>+</sup> – 2NiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>](66).

**Röntgenstrukturanalyse von 2, 3, 4 und 6**<sup>[9]</sup>: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen, in Tab. 2–5 sind die Atomparameter zusammengestellt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, ω-scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit der Schweratommethode. Wasserstoffatome wurden zum Teil in gefundenen Lagen (**2** und **4**) verfeinert, ansonsten in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (CH<sub>3</sub>) eingegeben (**3**, **4** und **6**). In den Verbindungen **2** und **4** haben die nicht an das Ni-Atom koordinierten C-Atome des COD-Liganden (C9 und C12) bzw. des Hexadien-Liganden (C11) hohe Temperaturfaktoren und sind wahrscheinlich fehlgeordnet. Die gefundenen Abstände zwischen diesen Atomen sind daher sehr kurz und nicht zuverlässig. In **6** ist das mittlere C-Atom der Allylgruppe des einen Moleküls fehlgeordnet. Es wurde mit zwei Atomen (C18 und C18a, Besetzungsdichte 0.7 bzw. 0.3) isotrop verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86<sup>[10]</sup> durchgeführt.

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 128113-34-8 / **2**: 137649-47-9 / **3**: 137649-48-0 / **4**: 137649-49-1 / **5**: 137668-01-0 / **6**: 137668-02-1 / Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>: 1295-35-8 / Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 12077-85-9 / [Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br]<sub>2</sub>: 12012-90-7

\* Herrn Professor Dr. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273.  
 [2] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 987, voranstehend.  
 [3] B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.  
 [4] G. Wilke, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 756.  
 [5] T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 105.  
 [6] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Bann, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 449.  
 [7] K. F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 1211.  
 [8] E. J. Corey, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 27.  
 [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55951, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.  
 [10] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.

[362/91]