

{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis(η^2 -ethen)nickel(0) und verwandte Verbindungen, Teil II^[1]

Christian Pluta, Klaus-R. Pörschke*, Barbara Gabor und Richard Mynott

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Postfach 101353, D-45466 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 22. September 1993

Key Words: Alkenes / Nickel complexes / Stannenes / Metal-metal bonds

[Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)]bis(η^2 -ethene)nickel(0) and Related Compounds, Part II^[1]

The coordinatively unsaturated (16 e) (ethene)nickel(0) stannylene complex $(C_2H_4)_2Ni=Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**1**) reacts with 1,6-heptadiene with preservation of the Ni=Sn bond to yield quantitatively the 1,6-diene derivative $(\eta^2, \eta^2-C_7H_{12})Ni=Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**2**). The alkene ligands of both **1** and **2** are readily displaceable. Compounds **1** and **2** react with butadiene at $-50^\circ C$ by a 4-e oxidation of the metal-metal pair Ni(0)/Sn(II) to Ni(II)/Sn(IV) and concomitant reduction of two butadiene molecules to butenediyl moieties to afford stereoselectively the 16-e complex Ni-*cis*- $\{\eta^3(Ni), \eta^1(Sn)\}$ -*anti*- $C_3H_4CH_2\}_2Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**3**). Similarly, the reaction of **1** or **2** with isoprene yields regio- and stereoselectively the derivative Ni-*cis*- $\{\eta^3(Ni), \eta^1(Sn)\}$ -*anti*- $C_3(3-Me)H_3CH_2\}_2Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**4**). These reactions imply the cleavage of one formal Ni=Sn bond and the formation of two new Sn-C bonds. Upon reaction of **3** with PMe_3 the configuration of the allyl system changes and, again fully stereoselectively, the 18-e

addition compound $(Me_3P)Ni$ -*cis*- $\{\eta^3(Ni), \eta^1(Sn)\}$ -*syn*- $C_3H_4CH_2\}_2Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**5**) is formed. When **5** is treated with BPh_3 , the phosphane ligand is trapped and, kinetically controlled, Ni-*cis*- $\{\eta^3(Ni), \eta^1(Sn)\}$ -*syn*- $C_3H_4CH_2\}_2Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**6**) is obtained as a stereoisomer of **3**. At $40^\circ C$ **6** slowly rearranges into the thermodynamically stable stereoisomer Ni-*trans*- $\{\eta^3(Ni), \eta^1(Sn)\}$ -*syn*- $C_3H_4CH_2\}_2Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**7**). Mild protolysis of **3** with pyridine hydrochloride or hydrobromide affords regio- and stereoselectively $\{(Me_3Si)_2CH\}_2(X)SnNi$ - $(\eta^3-1-MeC_3H_4)(NC_5H_5)$ ($X=Cl$, **8a**; Br , **8b**). In the course of this protonation reaction one butadiene molecule is eliminated, accompanied by a 2-e reduction of the metal-metal pair Ni(II)/Sn(IV) to Ni(II)/Sn(II) and, at the expense of two Sn-C bonds, reformation of a Ni-Sn bond. All compounds are isolated in high yield and fully characterized by 1H -, ^{13}C -, and ^{31}P -NMR spectroscopy.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese, Struktur, spektroskopischen Eigenschaften und einige Reaktionen der Titelverbindung **1**^[1,2]. In **1** liegt eine trigonal-planare Koordination des Nickel-Atoms durch das [Bis(trimethylsilyl)methyl]stannan und die beiden Ethen-Liganden vor, wobei die Ethen-C-Atome in der Koordinationsebene liegen. Im Kristall stehen die Koordinationsebene des Nickels und die Ebene des Zinns mit den Methin-C-Atomen zueinander im Winkel von 74° ; der kurze Sn-Ni-Abstand von 2.39 \AA läßt auf Mehrfachbindungscharakter schließen^[3]. Für gelöstes **1** kann die Orientierung der Koordinationsebenen des Nickels und Zinns zueinander (starre, formal senkrechte oder coplanare Anordnung oder Rotation) aus Symmetriegründen NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden; mit steigender Temperatur ist lediglich eine Rotation der Ethen-Liganden um ihre Bindungsachse zum Nickel-Atom zu beobachten.

Die bisher mitgeteilte chemische Reaktivität von **1** ergibt sich daraus, daß das Zinn- und das Nickel-Atom koordinativ ungesättigt sowie die Ethen-Liganden des Nickels leicht verdrängbar sind. Für die Ethen-Liganden in **1** ist NMR-spektroskopisch ein Austausch mit freiem Ethen feststellbar. Durch Umsetzung von **1** mit CO bei $-78^\circ C$ wird der 18-e-Komplex $(CO)_3Ni=Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ erhalten. Die

Komplexe liefern durch Koordination von Donorliganden $[H^-]$, NH_3 , Pyridin, $(Me_2N)_3PO$ an das Zinn-Atom Addukte des Typs $(\pi\text{-Akzeptor})_nNi-Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (Donor). Diese sind in ihren Tieftemperaturformen asymmetrisch, da sich die $(Me_3Si)_2CH$ -Substituenten mit ihren $SiMe_3$ -Gruppen „auf Lücke“ anordnen und hierdurch inäquivalent sind. Die genannten Reaktionen am Zinn- oder Nickel-Atom vollziehen sich unter Erhalt der Ni-Sn-Bindung.

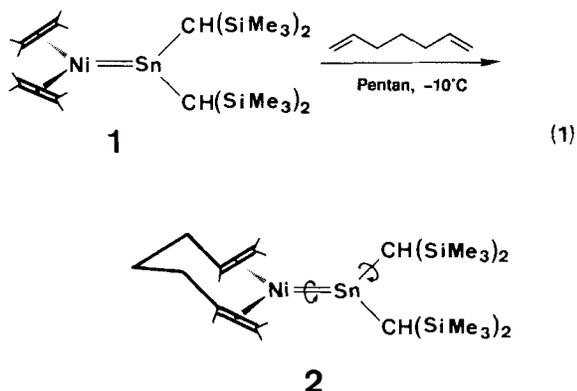
Wir berichten über die Synthese und Eigenschaften eines zu **1** analogen 1,6-Heptadien-Komplexes **2** sowie über Reaktionen von **1** und **2** mit Butadien und Isopren und Folgeaktionen der Produkte. Wir behandeln hier überwiegend das kooperative Reagieren der Nickel- und Zinn-Atome unter Spaltung und Neuaufbau von Ni-Sn-Bindungen^[2].

Ergebnisse

A. 1,6-Dien-Komplex $(\eta^2, \eta^2-C_7H_{12})Ni=Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ (**2**)

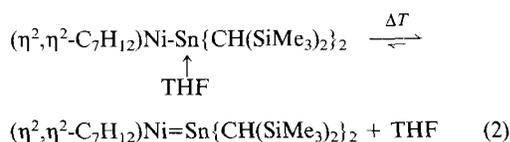
Versetzt man eine dunkelrote Suspension von **1** in Pentan bei $-10^\circ C$ mit 1,6-Heptadien, so werden die beiden Ethen-Liganden verdrängt, und es entsteht eine Lösung des rotbraunen 1,6-Heptadien-Komplexes **2**, der als feinkristalliner, außerordentlich gut löslicher Feststoff analysenrein iso-

liert werden kann. **2** schmilzt bei 50°C und ist thermisch deutlich beständiger als der Ethen-Komplex **1** (Zers. 0°C). Im Massenspektrum (70 eV, 80°C) von **2** wird das Molekül-Ion bei $m/z = 592$ als relativ intensives Signal (8%) gefunden. Die hohe Stabilität von (Ligand)Ni(1,6-Heptadien)-Komplexen kann dem („open-chain-ligand“-)Chelateffekt von 1,6-Dien-Verbindungen zugeschrieben werden^[4].



Für **2** ließ sich (wie für **1**) eine Lösungsmittel- ($[D_8]$ Toluol, $[D_8]$ THF) und in $[D_8]$ THF eine Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren feststellen. Bezüglich des 1,6-Heptadien-Liganden zeigen die Spektren die für $L\text{-Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexe mit trigonal-planar koordiniertem Nickel-Atom und chelatgebundenem 1,6-Dien charakteristischen sieben H- und vier C-Resonanzen^[4,5]. Der Stannylene-Ligand von **2** liefert zwischen +40 und -110°C nur eine SiMe_3 - und eine SnCH -Resonanz, wobei für die $[D_8]$ Toluol-Lösung die chemischen Verschiebungen weitgehend temperaturunabhängig sind [δ_{C} (SnC), 40°C : 48.1, -80°C : 47.2, -110°C : 47.0]. Daß jeweils nur eine Resonanz beobachtet wird ist insoweit bemerkenswert, als der 1,6-Dien-Nickel(0)-Komplexeil als Nickela-Sechsring mit Sessel-Konformation aufzufassen ist und die Koordinations-ebene des Nickels – anders als für $L\text{-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Komplexe mit symmetrischen Liganden L – keine Spiegelebene darstellt. Bei starrer $\text{Ni}=\text{Sn}$ -Bindung sollten somit zur 1,6-Dien-Brücke „syn“- und „anti“-ständige Substituenten des Stannylene-Liganden verschieden sein, was jedoch nicht beobachtet wird^[6]. Somit lassen die NMR-Spektren von gelöstem **2** ($[D_8]$ Toluol und $[D_8]$ THF) auf eine auch bei -110°C ungehinderte Rotation um die $\text{Ni}=\text{Sn}$ -Bindung^[3] schließen, d. h. die Energiebarriere dieser Rotation ist sehr klein^[7]. Der Befund, daß nur eine SiMe_3 -Resonanz auftritt, läßt zudem darauf schließen, daß auch die Rotation der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten um die $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen ungehindert ist^[8].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer $[D_8]$ THF-Lösung von **2** zeigt bei 40°C die auch für die $[D_8]$ Toluol-Lösung beobachteten Signale. Die SnCH -Resonanz (40°C : $\delta_{\text{C}} = 48.4$) ist jedoch temperaturabhängig und verändert mit fallender Temperatur ihre Lage zu höherem Feld, wobei der Hochfeldshift bei tiefer Temperatur besonders stark ist (-80°C : 45.0, -100°C : 40.0, -110°C : ca. 34). Demzufolge bildet **2** (analog zu **1**) bei tiefer Temperatur ein labiles THF-Addukt **2a**, das – obgleich in THF gelöst – bei Temperaturerhöhung dissoziiert.

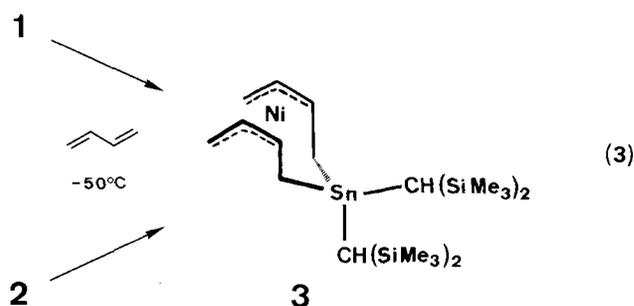


Orientierende Versuche haben gezeigt, daß **2** mit stärkeren Donoren als THF [$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NH_3] isolierbare Addukte bildet, die zwar nicht detailliert untersucht wurden, aber offenbar ähnliche Eigenschaften wie die Donor-Addukte^[1] von **1** zeigen. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß **1** leichter herstellbar/isolierbar ist, **2** aber den Vorzug der höheren thermischen Stabilität aufweist. In **1** und **2** sind die Alken-Liganden leicht verdrängbar, so daß beide Komplexe für Folgereaktionen eingesetzt werden können.

B. Reaktionen von **1** und **2** mit 1,3-Dienen und Folgereaktionen

Ni-cis- $(\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-anti-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**3**)

Während bei den Reaktionen von **1** mit 1,6-Heptadien zu **2** und von **1** und **2** mit CO zu $(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ die $\text{Ni}=\text{Sn}$ -Bindung^[3] erhalten bleibt, wird diese bei Umsetzung der Komplexe mit Butadien oder Isopren gespalten. Versetzt man rotes, festes **1** oder **2** bei -50°C mit Butadien, so erhält man eine klare gelbe Reaktionslösung, aus der sich bei -78°C gelbe verwachsene Kristalle des 16-e-Komplexes **3** mit 80–90% Ausbeute abscheiden. **2** reagiert dabei merklich langsamer als **1**. Die Reaktionen [Gl. (3)] verlaufen stereoselektiv und vollständig, so daß **3** durch Abkondensieren des Butadiens bei tiefer Temperatur feinkristallin, analysenrein und quantitativ gewonnen werden kann.



Zudem läßt sich die Reaktion schon unter äußerst milden Bedingungen (-120°C) vollziehen, wie folgender Versuch zeigt: Überschichtet man festes **1** (-120°C) mit gerade noch flüssigem Butadien (Schmp. -109°C) und hält die Temperatur bei -120°C , so liegt rotes **1** mit einer überstehenden festen, farblosen Butadien-Phase vor. Im Verlauf einer Stunde löst sich **1** auf, und die feste Butadien-Phase nimmt die typisch gelbe Farbe von **3** an. Für einen als Primärprodukt anzunehmenden Bis(butadien)-Zwischenkomplex „ $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ “ wäre aber wie für die anderen Alken-Ni(0)/Sn(II)-Komplexe (**1**, **2**) eine durch die Stannylene-Komponente hervorgerufene (tief)rote Farbe zu erwarten gewesen. Da eine Rotfärbung der Butadien-Phase nicht beobachtet wird, ist ein solcher Primärkomplex

auch bei -120°C offenbar sehr kurzlebig und nicht nachweisbar.

3 löst sich in allen Lösungsmitteln hervorragend. Außer aus Butadien kristallisiert es aus diesen in der Regel nicht wieder aus. Festes **3** ist deutlich weniger luftempfindlich als **1** oder **2**; es zersetzt sich oberhalb -10°C zu einem Gemisch noch nicht identifizierter Substanzen. Im IR-Spektrum (KBr, -60°C ; Tab. 1) auftretende (intensitätsschwache) Banden deuten auf das Vorliegen substituierter π -Allyl-Gruppen^[9] hin; die Stereochemie der Allyl-Gruppen war hieraus jedoch nicht abzuleiten. Im Massenspektrum (70 eV, 45°C) tritt das Molekül-Ion M^+ 604 (1%) auf. Dieses fragmentiert durch den Ausstoß des Nickel-Atoms zum Ion $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^+$ (546, 1.4%), für das wir eine Stannacyclononadien-Struktur mit *cis*-substituierten Doppelbindungen annehmen^[2c]. Für die Bildung des Stannadien-Neunrings ist offenbar die *anti*-Substitution des Allyl-Systems in **3** entscheidend (das unten beschriebene Isomer **6** mit *syn*-substituiertem Allyl-System zeigt einen anderen Zerfallsweg). Die weitere Fragmentierung des Stannacyclononadien-Ions erfolgt durch zweifache Butadien-Eliminierung zum Stannyl-Ion $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^+$ (438, 16%).

Erwärmt man die gelbe Butadien-Lösung von **3** in einem Druckgefäß auf 20°C , so färbt sich die Lösung rot, und es tritt langsam (2 d) eine Volumenkontraktion ein. Im Kondensat der Reaktionslösung können *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (cdt) zu 55% des eingesetzten Butadiens sowie weitere cdt-Isomere (6% des Butadiens) nachgewiesen werden. Dimerisierungsprodukte des Butadiens (3-Vinyl-1-cyclohexen, 1,5-Cyclooctadien) liegen lediglich zu jeweils etwa 1% vor. Die Rotfärbung^[10a] und die Produktverteilung^[10b] sind für „nacktes Nickel“^[10c] charakteristisch, d.h. **3** verhält sich wie ein typischer Bis(π -allyl)nickel(II)-Komplex.

3 gelöst in Pentan geht mit Pyridin zwischen -78 und 0°C keine Addukt-Bildung ein [im Unterschied zu den Ni(0)/Sn(II)-Komplexen **1** und **2**]. Demnach weist das Zinn-Atom von **3** keine freie Koordinationsstelle auf. **3** bildet allerdings mit PMe_3 bei -78°C unter Komplexierung des Nickels ein Addukt **5** (siehe unten); somit ist das Nickel-Zentrum in **3** koordinativ ungesättigt.

NMR-Spektren und Struktur von **3**

Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (-50°C) von **3** (Tab. 2) zeigt^[11] vier gut aufgelöste Multipletts, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und Kopplungen zwei äquivalenten, in *anti*-Stellung monosubstituierten η^3 -Allyl-Gruppen zugeordnet werden^[12]. So gelten die Signallagen der Allyl-Protonen als besonders charakteristisch für das Substitutionsmuster eines Allyl-Systems, da *syn*-Protonen generell weniger stark abgeschirmt sind als die (Metall-näheren) *anti*-Protonen^[13]. Des weiteren koppeln die allylischen *meso*-Protonen mit zwei *cis*-ständigen vicinalen H-Atomen sowie mit einem *trans*-ständigen H-Atom. Substituent des Allyl-Systems ist eine $-\text{CH}_a\text{H}_b\text{Sn}$ -Gruppe mit inäquivalenten geminalen Protonen. Diese Protonen zeigen Kopplungen zueinander, zu dem benachbarten (*syn*-)Proton

der Allyl-Gruppe und dem Zinn-Atom [$^2J(\text{SnH}) = \text{ca. } 38, 51 \text{ Hz}$]^[14]. Die beiden $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Reste des Zinns sind inäquivalent; für sie werden zwei intensitätsgleiche Signale für die SnCH-Protonen [$\delta = -0.26, ^2J(^{119}\text{SnH}) = 80; -0.55, ^2J(^{119}\text{SnH}) = 71 \text{ Hz}$] und die SiMe_3 -Protonen ($\delta = 0.23, 0.02$) gefunden. Im 75.5-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum^[12] von **3** (-50°C ; Tab. 2) beobachtet man für zwei Butendiyl-Gruppen vier intensitätsgleiche Signale mit einer alternierenden Verminderung der Kopplungskonstanten $^nJ(\text{SnC})$ mit zunehmender Bindungsanzahl n , wie sie für Zinn-Verbindungen typisch ist^[15]. Die Sn-Methin-C-Atome liefern zwei Signale bei $\delta = 5.6, 5.1$ mit $^1J(\text{SnC}) = \text{ca. } 72$ und 96 Hz ; diese Kopplungen sind zwar unerwartet klein, lassen sich aber an Vergleichsverbindungen verifizieren^[2c, 16]. Desgleichen werden zwei Signale für SiMe_3 -Gruppen ($\delta = 4.2, 3.8$) erhalten.

Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß **3** die bei der Synthese [Gl. (3)] eingebrachten Butadien-Moleküle als äquivalente Butendiyl-Liganden $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ enthält; deren zentrale $-\text{CH}=\text{CH}$ -Bindung ist *cis*-substituiert. Die Butendiyl-Liganden sind η^3 an quadratisch-planar koordiniertes Nickel(II) und über das verbleibende terminale C-Atom η^1 an tetraedrisch koordiniertes Zinn gebunden. Somit liegen in **3** zwei äquivalente, an Nickel(II) η^3 -koordinierte Allyl-Gruppen mit einem CH_2Sn -Substituenten in *anti*-Stellung vor. Für die Koordination der Allyl-Gruppen an Nickel(II) sind *cis*- und *trans*-Konfigurationen^[12] denkbar; an einem Modell läßt sich aber leicht zeigen, daß bei *anti*-Substitution des Allyl-Systems kein Stereoisomeres von **3** mit *trans*-ständigen Allyl-Gruppen möglich ist. Aus der Inäquivalenz der am Zinn-Atom befindlichen $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten (die beiden SiMe_3 -Gruppen eines jeden Restes sind äquivalent) folgt, daß der Komplex als Symmetrieelement keine C_2 -Achse, sondern eine Spiegelebene trägt, in der das Nickel-Atom, das Zinn-Atom und dessen Methin-Gruppen liegen (C_s -Symmetrie), vereinbar mit einer *cis*-Konfiguration der η^3 -Allyl-Gruppen.

Durch Verbrückung der Nickel- und Zinn-Atome durch die Butendiyl-Liganden liegt ein Ringsystem vor. Um die Konformation des $\text{Ni}(\mu\text{-butendiyl})_2\text{Sn}$ -Rings zu beschreiben, ist es sinnvoll, den Sechsring zu betrachten, der sich aus dem Zinn-Atom, den Methylen- und Nachbar-Allyl-C-Atomen und dem Nickel-Atom ergibt. Für diesen Sechsring ist eine Sessel-Konformation anzunehmen, da bei einer Wannen-Konformation eine starke sterische Wechselwirkung einer $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe mit dem Nickel-Atom aufträte. Somit ergibt sich der in Gl. (3) dargestellte Molekülaufbau von **3**.

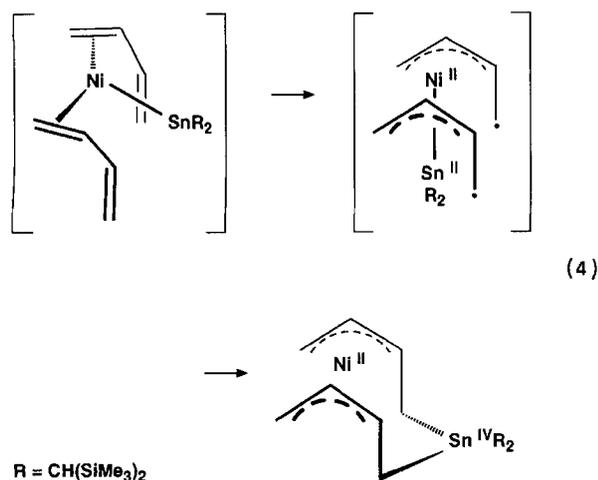
Zum Reaktionsablauf der Bildung von **3**

Für die Reaktion von **1** und **2** mit Butadien [Gl. (3)] läßt sich im ersten Reaktionsschritt eine Verdrängung der beiden Alken-Gruppen durch zwei Butadien-Moleküle und die Bildung eines Primär-Komplexes „ $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ “ postulieren. Zwar konnte eine solche Zwischenstufe bis -120°C nicht nachgewiesen werden; sie erscheint

dennoch für den Mechanismus der Bildung von **3** als plausibel [siehe Gl. (4)].

Offenbar kann sich ein intermediärer Bis(butadien)-Ni-SnR₂-Komplex in einer intramolekularen Reaktion äußerst leicht in **3** umwandeln. Diese Umwandlung beinhaltet eine Oxidation von Ni(0) zu Ni(II) und von Sn(II) zu Sn(IV) bei zugleich eintretender zweifacher Reduktion der beiden Butadien-Liganden zu formalen Butendiyl-Dianionen; insgesamt läuft also ein 4-e-Redox-Prozeß ab. In einem ersten Reaktionsschritt ist eine Oxidation des Nickels zu Ni(II) unter formal einfacher Reduktion der Butadien-Liganden zu Butenyl-Radikalanionen anzunehmen. Diese kombinieren jedoch nicht miteinander^[17], sondern mit dem Sn(II)-Zentrum. Hierdurch wird dieses zu Sn(IV) oxidiert, und die formalen Butenyl-Radikalanionen werden durch die nochmalige Reduktion in Butendiyl-Dianionen übergeführt. Die Oxidation der Metalle bewirkt eine *Spaltung der Ni=Sn-Bindung*; hiermit geht der *Aufbau zweier Sn-C-Bindungen* einher. Da einerseits bei *anti*-Substitution der Allyl-Gruppen ein zu **3** Isomeres mit *trans*-Allyl-Konfiguration sterisch nicht möglich ist, andererseits aber die Stereoisomere mit *syn*-substituiertem Allyl-System und *cis*- (**6**) oder *trans*-Konfiguration (**7**) der Allyl-Gruppen herstellbar und höchst wahrscheinlich thermodynamisch stabiler sind (siehe unten), ist für die Bildung von **3** nach Gl. (3, 4) eine kinetische Reaktionskontrolle anzunehmen, die primär zur *anti*-Substitution des Allyl-Systems führt, aus der sich dann die *cis*-Konfiguration der beiden Allyl-Gruppen ergibt.

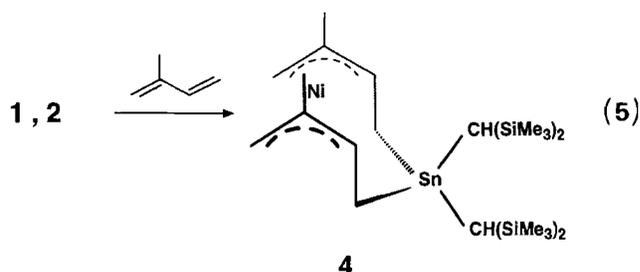
Die Reaktion nach Gl. (3) verläuft für den Ethen-Komplex **1** bei weitaus tieferer Temperatur, als jeweils die Einzelkomponenten seiner Herstellung Ni(C₂H₄)₃ (> -50°C)^[18] und Sn{CH(SiMe₃)₂}₂ (> -30°C)^[2c] mit Butadien reagieren. Dies legt den Schluß nahe, daß der Ladungsabzug der Butadien-Liganden vom Nickel-Atom und die Donorwirkung des Stannylens^[1,18] zum Nickel-Atom *kooperativ* den Prozeß nach Gl. (3, 4) auslösen.



Ni-*cis*-{η³(Ni), η¹(Sn)-*anti*-C₃(3-Me)H₃CH₂}₂Sn-{CH(SiMe₃)₂}₂ (**4**)

Die roten Suspensionen von **1** und **2** in Pentan reagieren mit Isopren bei -30°C innerhalb einer Stunde quantitativ

zu einer hellgelben Lösung, aus der nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum **4** als feinkristalliner, hellgelber und analysenreiner Feststoff zurückbleibt. In der bei -30°C nur langsamen Bildung von **4** (Isopren) besteht ein deutlicher Unterschied zu der bei -100°C raschen Bildung von **3** (Butadien). Eine zu Gl. (3, 5) analoge Reaktion von **1**, **2** mit 2,3-Dimethylbutadien findet nicht statt. Thermische Stabilität (langsame Zersetzung bei -10°C) und die außerordentlich gute Löslichkeit von **4** in den üblichen Solvenzen entsprechen denen von **3**. Komplex **4** ließ sich nicht unzerstört verdampfen. Sein IR-Spektrum (Tab. 1) weist auf das Vorliegen eines Allyl-Systems hin. Der 16-e-Komplex **4** unterscheidet sich vom Grundkörper **3** nur durch die *meso*-Methyl-Substitution des Allyl-Systems.



NMR-Spektren, Struktur und Bildung von **4**

Bereits aus dem Vergleich der NMR-Daten der C₄H₆-Liganden (Tab. 2) ist für **4** auf eine ähnliche Struktur wie für **3** zu schließen. So beobachtet man im 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum (-80°C) gleichfalls die Signale äquivalenter η³-Allyl-Gruppen mit einem *anti*-ständigen -CH_aH_bSn-Substituenten; zudem tragen die η³-Allyl-Gruppen in *meso*-Stellung einen Methyl-Substituenten (δ = 1.38). Entsprechend treten im ¹³C-NMR-Spektrum (-30°C) gleichintensive Signale der Allyl-Gruppen und der an Zinn gebundenen Methylen-Gruppen [mit alternierender Größe der Kopplung ⁿJ(SnC)] sowie der *meso*-ständigen Methyl-Gruppen (δ = 25.2) auf. Für eine (von **3**) unabhängige Ableitung der *syn/anti*-Substitution der Allyl-Gruppen kann aufgrund der *meso*-Methyl-Gruppe zwar keine entsprechende, sonst aussagekräftige vicinale H,H-Kopplung herangezogen werden, jedoch ist auch aus der ¹³C-Signallage der *meso*-Methyl-Gruppe die *anti*-Substitution zu folgern^[19]. In den ¹H-, ¹³C-NMR-Spektren werden jeweils zwei Signale der SnCH- und SiMe₃-Gruppen erhalten, so daß die CH(SiMe₃)₂-Reste inäquivalent sind und somit der Komplex C_s-Symmetrie aufweist; hieraus ergibt sich die *cis*-Anordnung der Allyl-Gruppen. Wiederum sind für die SnCH-Gruppen die Kopplungen ¹J(¹¹⁹SnC) = 63 und 88 Hz sehr klein.

Der Mechanismus der Bildung von **4** ist wie für **3** anzunehmen. Für die *anti*-Substitution sind jedoch nicht nur kinetische Gründe in Betracht zu ziehen, sondern diese ist für **4** auch thermodynamisch begünstigt, da der *meso*-Substituent die benachbarten *syn*-Positionen sterisch behindert^[20]. Somit sind bei der Reaktion nach Gl. (5) aus den

{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)} bis(η^2 -ethen)nickel(0)

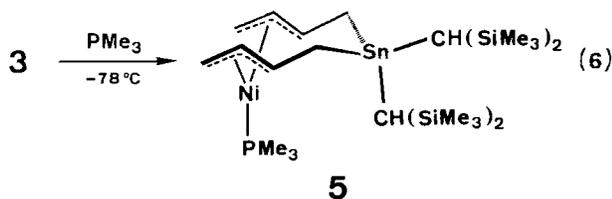
Isopren-Molekülen regiospezifisch 3-Methylbut-2-en-1,4-diyl-Liganden mit η^1 -Bindung an Zinn und η^3 -Bindung an Nickel entstanden.

Zur Reaktion von **4** mit PMe_3

Eine Pentan-Lösung von **4** reagiert mit PMe_3 schon bei -78°C zu einer magentaroten Lösung, aus der jedoch kein definiertes Produkt gewonnen werden konnte. Nach vorläufigen NMR-spektroskopischen Befunden erfährt der Komplex dabei einen Abbau mit Rückbildung des freien Stannylens. Hierin liegt ein Unterschied zur Reaktion von **3** mit PMe_3 , die unter *anti*→*syn*-Isomerisierung des Allyl-Systems zu dem nachfolgend beschriebenen beständigen PMe_3 -Addukt **5** führt. Möglicherweise destabilisiert die *meso*-Methyl-Gruppe das (zu **5** analoge) PMe_3 -Addukt eines *syn*-Isomeren von **4**, so daß ein solcher Komplex rasch zerfällt.

$(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni-cis-}\{\eta^3(\text{Ni}),\eta^1(\text{Sn})\text{-syn-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**5**)

Versetzt man die gelbe Pentan-Lösung von **3** bei -78°C mit der äquimolaren Menge PMe_3 , so färbt sich die Lösung sofort rot. Bei -78°C fallen im Verlauf von zwei Tagen feine orangefarbene Nadeln von **5** in 75proz. Ausbeute aus. Der 18-e-Komplex **5** ist an der Luft kurzzeitig beständig und zersetzt sich als Feststoff langsam bei -10°C . Die Substanz ist in Pentan, Ether und THF gut löslich. Die Lösungen färben sich bei -30°C langsam dunkler, bei 20°C sind die Lösungen trübe und gelb. Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten dabei mehrere Signale auf [z.B. für $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ $\delta = -20.3$]; offenbar zersetzt sich **5** in Lösung oberhalb -30°C auf uneinheitliche Weise.



5 läßt sich nicht unzersetzt verdampfen. Im Massenspektrum (78°C) beobachtet man als größte Masse das durch Abspaltung des PMe_3 -Liganden entstandene Fragment 604 (1%). Dieser Befund zeigt zum einen, daß die Bindung des PMe_3 -Liganden an das Ni(II)-Zentrum relativ schwach ist, wie dies auch aus dem Lösungsverhalten von **5** hervorgeht (NMR). Des weiteren entspricht diese Massenzahl zwar der von **3** (*anti*-substituiertes Allyl-System); das aus **5** entstandene Fragment enthält jedoch ein *syn*-substituiertes Allyl-System, und somit stimmt es mit dem Molekül-Ion des *syn*-Isomeren (von **3**) überein. Dieses *cis-syn*-Isomere **6** wird nachfolgend beschrieben, so daß bezüglich der weiteren Fragmentierung von **5** auf die Ausführungen zu **6** verwiesen werden kann. Signifikante IR-Daten von **5** sind Tab. 1 zu entnehmen.

NMR-Spektren und Struktur von **5**

Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (-80°C) von **5** (Tab. 2) beobachtet man vier aufgelöste Multipletts allylischer Protonen, wobei zum *meso*-Proton zwei *trans*- und eine *cis*-

Kopplung vorliegen; von daher ist das Allyl-System *syn*-substituiert. Alle Protonen des Allyl-Systems koppeln mit Phosphor. Die geminalen Protonen $-\text{CH}_2\text{H}_b\text{Sn}$ des *syn*-Allyl-Substituenten sind inäquivalent. Für die unterschiedlichen $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten treten jeweils zwei Singulets der Methin- und SiMe_3 -Protonen auf (die SiMe_3 -Gruppen des jeweiligen Substituenten sind äquivalent). Mit steigender Temperatur (-30°C) werden die Signale der Butendiylliganden breit.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (-80°C) von **5** (Tab. 2) zeigt drei Signale allylischer C-Atome, wobei das *meso*-C-Atom eine Kopplung $^2J(\text{PC}) = 5.6$ Hz sowie eine im Vergleich zu den übrigen Komplexen kleine Kopplung $^3J(\text{SnC})$ aufweist. Das Signal der CH_2Sn -Gruppen ist breit. Von den für die beiden $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten beobachteten Methin-Signalen ist eines scharf ($\delta = 7.2$) und zeigt die außerordentlich niedrige Kopplung $^1J(\text{SnC}) = 26$ Hz [siehe **3**: $^1J(\text{SnC}) = 72, 96$ Hz] und eines ist breit [$\delta = 1.5$; $^1J(\text{SnC})$ hier nicht bestimmbar]. Die beiden Substituenten liefern zudem zwei SiMe_3 -Signale. Mit Temperaturerhöhung werden die breiten CH_2Sn - und SnCH -Signale bis -50°C zunächst schärfer. Bei -30°C sind bei unveränderten Signallagen vor allem die drei Allyl-C-Atom-Signale und das PMe_3 -Signal breit (CH_2Sn bleibt scharf).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalmuster der Allyl-Gruppen des PMe_3 -Addukts **5** entsprechen denen des PMe_3 -freien *cis-syn*-Isomeren **6**, jedoch sind in **5** die ^1H - ($\Delta\delta = 0.5-1$) und ^{13}C -Kerne ($\Delta\delta = 9-17$) infolge der Donorwirkung des PMe_3 -Liganden stärker als in **6** abgeschirmt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** zeigt bei -80°C für die PMe_3 -Resonanz ($\delta = -14.1$) eine schwache Kopplung $J(\text{SnP}) = \text{ca. } 20$ Hz. Bei Erwärmung der Probe verschiebt sich das Signal (-30°C : $\delta = -15.7$) in Richtung der Signallage von freiem PMe_3 ($\delta = -63.0$) und wird breiter.

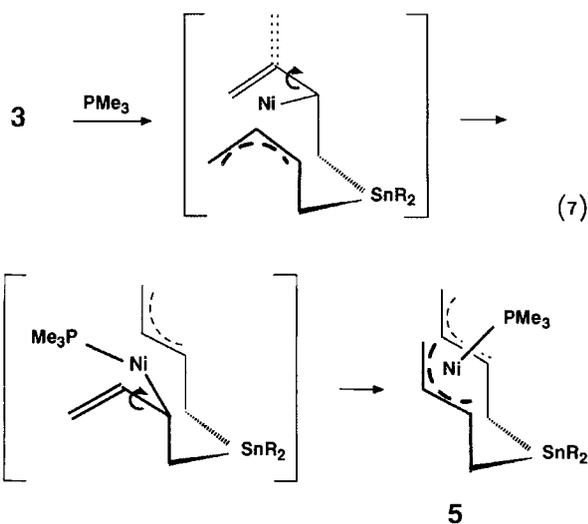
Laut NMR-Spektren ist für das Nickel(II)-Ion in **5** eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie anzunehmen, bei der zwei Allyl-Gruppen die basalen Positionen und der PMe_3 -Ligand die apicale Position besetzen. Die Kopplung des *meso*-Allyl-C-Atoms mit Phosphor ist für dieses Bindungselement typisch^[21]; als Modell-Komplex kann $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit bekanntem Molekülaufbau gelten^[22]. Aus den unterschiedlichen $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten mit jeweils äquivalenten SiMe_3 -Gruppen ist (wie für **3**, **4**, **6**) auf einen C_5 -symmetrischen Aufbau und somit auf eine *cis*-Anordnung der Allyl-Gruppen zu schließen. Betrachtet man den Sechsring, der definiert ist durch das Nickel-Atom, die *syn*-substituierten Allyl-C-Atome, die Methylen-C-Atome und das Zinn-Atom, so sind zwei Konformationen bezüglich der Ausrichtung des $\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ -Zwischengliedes denkbar. Von diesen erscheint uns die in Gl. (6) dargestellte Konformation mit einem zickzack-förmigen Verlauf der $\text{C}_4\text{-Sn-C}_4$ -Kette aufgrund relativ geringer sterischer Behinderungen als die energetisch günstigste.

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erklären wir so, daß die bei tiefer Temperatur (-80°C) beobachteten Signalverbreiterungen (insbesondere des $^{13}\text{CH}_2\text{Sn}$ -Signals und eines der beiden Sn^{13}CH -Signale) durch einen

langsamen Ring-Konformationsaustausch verursacht werden; bei mittlerer Temperatur ist dieser Austausch schnell, und die Signale sind relativ scharf. Die bei höherer Temperatur (-30°C) eintretende Verbreiterung vor allem der Allyl- und Phosphan-Signale läßt auf eine partielle Dissoziation des Komplexes unter Phosphan-Freisetzung schließen. Eine solche reversible Dissoziation findet bei Komplexen des Typs $(\text{Phosphan})\text{Ni}(\pi\text{-allyl})_2$ generell leicht statt und ist z.B. für $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ oberhalb -40°C nachgewiesen worden^[22].

Zum Reaktionsverlauf der Bildung von 5

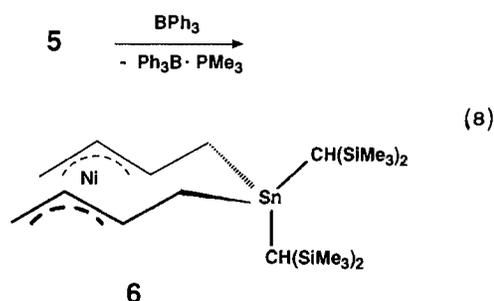
Wie dargelegt zeigen 3 und 5 ähnliche Grundstrukturen mit einer über zwei Allyl-Systeme an Nickel gebundenen $\text{C}_4\text{-Sn-C}_4$ -Kette, jedoch sind die Allyl-Gruppen in 3 *anti*- und in 5 *syn*-substituiert. In der Regel sind *syn*-substituierte Allyl-Komplexe thermodynamisch stabiler als *anti*-substituierte, sofern nicht zusätzliche Effekte auftreten (z.B. *meso*-Substituenten, die die *syn*-Position sterisch behindern, siehe 4)^[20]. 3 (*cis-anti*) kann sich *thermisch nicht* in das *cis-syn*-Isomere (6) umwandeln. Eine solche *anti*→*syn*-Umwandlung wird jedoch bei der Reaktion von 3 mit PMe_3 zu 5 durch den PMe_3 -Liganden induziert. Der Mechanismus dieser Umwandlung kann durch eine η^3 → η^1 -Isomerisierung der Allyl-Gruppen mit Bildung zwischenzeitlich unkomplexierter Vinyl-Gruppen, deren 180° -Drehung um die Bindung zum (an Nickel gebundenen) Nachbar-C-Atom und erneute Koordination als π -Allyl-Gruppen erklärt werden. Während ohne den Phosphan-Liganden im η^3 → η^1 -Isomerisierungsschritt ein thermodynamisch ungünstiger 14-e-Ni(II)-Komplex resultieren würde, wird unter Einfluß von PMe_3 ein (quadratisch-planarer) 16-e-Zwischenkomplex durchlaufen. Für an Nickel gebundene Allyl-Gruppen sind η^3 → η^1 → η^3 -Isomerisierungen mit Austausch der *syn/anti*-Positionen gut bekannt^[22].



Ni-*cis*-{ $\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})$ -*syn*- $\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2$ }_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2 (6)

Die bei -30°C erhaltenen NMR-Spektren von 5 ließen eine partielle Dissoziation des Komplexes unter Phosphan-

Freisetzung erkennen; dabei blieb das *syn*-substituierte Allyl-System erhalten. Dieser Befund legte nahe, 5 mit Bortriorganyle als schwachen Lewis-Säuren umzusetzen, um so durch Abfangen des PMe_3 -Liganden den zu 3 isomeren Komplex 6 mit *syn*-substituiertem Allyl-System herzustellen. Versetzt man dementsprechend eine orangefarbene Pentan-Lösung von 5 mit der äquimolaren Menge von festem BPh_3 und rührt bei -30°C 12 h, so geht letzteres in Lösung, diese nimmt eine orangefarbene Farbe an, und es fällt farbloses $\text{Ph}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ ^[23] feinkristallin aus. Nachdem das Addukt durch Filtrieren abgetrennt und die Reaktionslösung im Hochvakuum zu einem Öl eingengt (-30°C) worden ist, läßt sich der 16-e-Komplex 6 aus Butadien bei -78°C in Form eines gelben, verwachsenen Kristallisats gewinnen (51%). Das IR-Spektrum (Tab. 1) läßt ein Allyl-System erkennen; wie aus den NMR-Spektren hervorgeht, ist 6 das *cis-syn*-Isomere von 3 (*cis-anti*).



Da das *cis-syn*-Isomere 6 mittelbar über das PMe_3 -Addukt 5 aus dem *cis-anti*-Isomeren 3 gewonnen wird, ist anzunehmen, daß 6 thermodynamisch stabiler ist als 3. Damit sollte sich 3 eventuell PMe_3 -katalysiert in 6 überführen lassen. Bringt man jedoch eine Pentan-Lösung von 3 mit einer geringen Menge PMe_3 zwischen -78 und -30°C zur Reaktion, so setzt sich zwar ein Teil von 3 mit PMe_3 nach Gl. (6) zu 5 um, jedoch bleibt die Hauptmenge 3 unverändert erhalten. Das Ausbleiben einer PMe_3 -katalysierten Isomerisierung von 3 in 6 unterhalb -30°C ist so zu erklären, daß in diesem Temperaturbereich das primär gebildete PMe_3 -Addukt 5 nur wenig dissoziiert. Oberhalb -30°C setzt neben der reversiblen Dissoziation eine merkliche Zersetzung von 5 ein, wobei sich sehr stabiles $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ neben anderen Komponenten bildet. Das als Nickel(0)-Komplex abgefangene PMe_3 steht somit für eine erneute Reaktion mit 3 nicht zur Verfügung.

6 schmilzt bei ca. 20°C und löst sich (wie 3) in den üblichen Lösungsmitteln hervorragend. In Lösung ist es nur unterhalb 0°C für längere Zeit beständig; bei 20°C tritt eine langsame Isomerisierung zu 7 ein (siehe unten). Im Massenspektrum (70 eV, 90°C) von 6 wird das Molekül-Ion M^+ 604 (1.4%) beobachtet. Dessen Fragmentierung wird durch eine *zweifache, schrittweise Butadien-Abspaltung* zum Nickel-haltigen Ion $[\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^+$ (496, 12%; siehe Fragmentierungen von 1, 2) eingeleitet; aus diesem wird dann das Nickel-Atom freigesetzt mit Bildung des Stannylens-Ions $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^+$ (438, 5%). Die Sequenz der Fragmentierung des *cis-syn*-Isomeren 6 unterscheidet sich damit grundsätzlich von der des *cis-anti*-Isomeren 3 (für das offenbar ein Stannacyclononadien-System mit *cis*-substituierten Doppelbindungen durchlaufen wird). Würde die

Fragmentierung von **6** analog zu der von **3** verlaufen, so wäre ein Stannadien-Neunring mit zwei *trans*-substituierten C=C-Bindungen zu erwarten. Ein solcher ist, wie eine Modellbetrachtung zeigt, nicht realisierbar, so daß M^+ von **6** sich hierüber nicht stabilisieren kann. **6** weicht deshalb einem solchen Zerfallsweg durch die primäre Eliminierung von Butadien anstelle des Nickels aus.

NMR-Spektren und Struktur von **6**

Die NMR-Spektren von **6** (Tab. 2) werden am besten bei -30°C aufgenommen, da sich **6** bei 30°C langsam in das (*trans-syn*-)Isomere **7** umwandelt. Prinzipiell lassen sich jedoch für **6** bei 30°C scharf aufgelöste Spektren erhalten (anders als für **3–5**); **6** ist somit thermisch deutlich stabiler als die vorgenannten Derivate. Das 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt das typische Signalmuster η^3 an Nickel und η^1 an Zinn gebundener Butendiyl-Liganden, wobei die *meso*-Allyl-Protonen mit einem *cis*- und zwei *trans*-ständigen vicinalen Protonen koppeln. Die $-\text{CH}_2\text{H}_5\text{Sn}$ -Protonen sind inäquivalent; gleichfalls sind die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten inäquivalent und liefern jeweils zwei Singulets der SnCH- und SiMe₃-Protonen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** zeigt drei Signale allylischer C-Atome und ein jetzt (vergl. **5**) scharfes Signal der CH_2Sn -Gruppen. Ebenso sind beide SnCH-Signale scharf; deren Kopplungen $^1J(\text{SnC}) = 56$ und 65 Hz sind abermals relativ klein, aber größer als in **5**. Die NMR-Spektren von **6** belegen die *syn*-Substitution des Allyl-Systems; zudem folgt aus der Inäquivalenz der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten die *cis*-Stellung der Allyl-Gruppen (C_2 ; Spiegelebene durch Ni und SnCH). Demnach weist (PMe_3 -freies) **6** das gleiche Grundgerüst wie das PMe_3 -Addukt **5** auf und stellt das *cis-syn*-Isomere von **3** (*cis-anti*) dar.

Tab. 1. Signifikante IR-Banden (KBr) der Allyl-Systeme von **3–6**

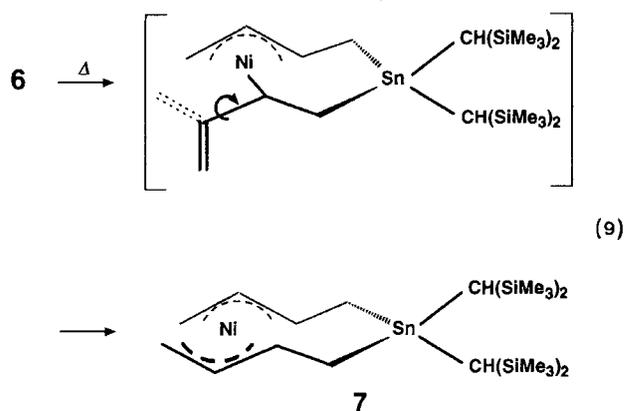
	ν C–H [cm^{-1}]	ν_s CCC [cm^{-1}]	ν CCC [cm^{-1}]	δ CH_2 [cm^{-1}]
3 [a]	3058w, 3019w	1490w	1170w, 1125w, 1107m	965m
4	3050m, 3010m	1488w	1125w, 1104m, 1080m	967s
5	3062w	1488w	1190m, 1132w, 1095w	963s
6	3060m	1495m	1190m, 1135m, 1105m	945s

[a] -60°C .

Ni-*trans*- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-syn-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**7**)

Wird eine gelbe Lösung von **6** auf oberhalb 0°C erwärmt, so nimmt diese langsam eine rotbraune Farbe an. NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß nach ca. 3 Tagen bei 22°C oder 5 Stunden bei 67°C (THF, Rückfluß) sich zu ca. 65% das *trans-syn*-Isomere **7** (16-e) gebildet hat. Eine weitere Anreicherung von **7** erfolgt offenbar nicht, so daß **6** (35%) und **7** (65%) vermutlich im Gleichgewicht stehen. Es gelang bislang nicht, diese Mischung oder aus der Mischung eine der Komponenten zu kristallisieren, so daß **7** als Bestandteil des nach Einengung erhaltenen Öls NMR-

spektroskopisch charakterisiert wurde (eine sichere Zuordnung der IR-Banden war nicht möglich).



NMR-Spektren und Struktur von **7**

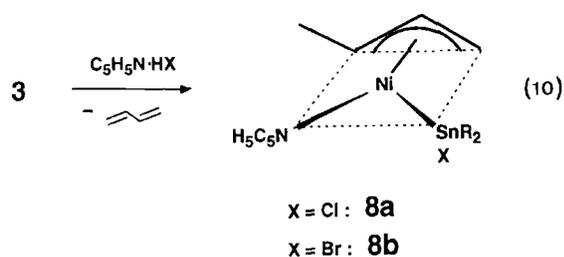
Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** (Tab. 2) zeigt für das Allyl-System zweier η^3 an Nickel und η^1 an Zinn gebundener, äquivalenter Butendiyl-Liganden ein *meso*-Allyl-Protonen-Signal mit einer *cis*- und zwei *trans*-Kopplungen zu vicinalen Allyl-Protonen. Die $-\text{CH}_2\text{H}_5\text{Sn}$ -Protonen sind inäquivalent; für die jetzt äquivalenten $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten werden eine SnCH-Resonanz ($\delta = -0.25$; 2H) und zwei Signale diastereotoper SiMe₃-Gruppen ($\delta = 0.13, 0.12$) erhalten. Entsprechend enthält das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) für die Butendiyl-Liganden gleichintensive scharfe Signale allylischer C-Atome und der CH_2Sn -Gruppen sowie eine SnCH-Resonanz ($\delta = 6.9$; 2 C) mit einer (kleinen) Kopplung $^1J(\text{SnC}) = 68$ Hz und zwei Signale diastereotoper SiMe₃-Gruppen ($\delta = 4.3, 4.1$). Die NMR-Spektren von **7** belegen das Vorliegen zweier äquivalenter, *syn*-substituierter Allyl-Systeme; aus der Äquivalenz der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten mit diastereotopen SiMe₃-Gruppen ist auf die C_2 -Symmetrie des Komplexes und damit die *trans*-Stellung der Allyl-Gruppen schließen. Somit ist **7** (*trans-syn*) das Strukturisomere zu **3** (*cis-anti*) und **6** (*cis-syn*).

C. Partielle Protolyse von **3**: $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2(\text{X})\text{SnNi}(\eta^3\text{-1-syn-MeC}_3\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (X = Cl, **8a**; Br, **8b**)

In den Ni(II)-*cis/trans*- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-synlanti-butendiyl}\}_2\text{Sn}(\text{IV})\text{R}_2$ -Komplexen **3–7** trägt das Zinn-Atom zwei Arten von Substituenten, von denen die allylartigen Substituenten eine größere Reaktivität z. B. gegenüber elektrophilen Reagenzien als die Alkyl-Reste erwarten lassen^[24]. In dieser Hinsicht wurde exemplarisch das protolytische Verhalten von **3** untersucht. Bei Umsetzung einer Pentan-Lösung von **3** mit HCl-Gas im Überschuß (20°C) bildet sich ein gelber Niederschlag von NiCl_2 . Nach dessen Abtrennung kristallisiert aus der eingedampften Lösung farbloses $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{SnCl}_2$ ^[25] mit 85% Ausbeute. Anders verläuft die Reaktion von **3** mit äquimolaren Mengen HCl oder HBr als Pyridin-Addukten.

Eine gelbe THF-Lösung von **3** färbt sich bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge an festem Pyridin-hydrochlorid oder -hydrobromid bei -30°C orangerot. Die nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rohpro-

dukte werden mit Pentan extrahiert. Aus den Pentan-Lösungen kristallisieren bei -78°C orangerotes **8a** (79%) und **8b** (44%). Im Kondensat des Lösungsmittels wird gaschromatographisch 1 Moläquivalent freigesetztes Butadien nachgewiesen. Die Komplexe **8a** (Schmp. 76°C) und **8b** (Schmp. 85°C) sind nicht verdampfbar, gegenüber Luft sind sie nahezu unempfindlich. Die Verbindungen lösen sich in Pentan mäßig, in Ether und THF sehr gut. Für die Reaktionen nach Gl. (10) scheint wesentlich zu sein, daß die festen Pyridinium-Verbindungen sich nur langsam nachlösen. Sie reagieren somit bevorzugt mit **3**, ohne eine weitere Protonolyse von **8a, b** herbeizuführen. Auch ein die Reaktion lenkender Einfluß des Pyridins, das als Ligand in **8a, b** eintritt, ist denkbar.



In den IR-Spektren (KBr) von **8a, b** sind die Streckungsschwingungsbanden des Allyl-Systems von denen des Pyridin-Liganden teilweise überlagert, so daß nur die Banden bei 1110 (ν_{asCCC}) und 955 cm^{-1} (δCH_2) auf ein Allyl-System hindeuten^[26].

NMR-Spektren und Struktur von **8a, b**

Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **8a** ($X = \text{Cl}$) werden für die 1-Methylallyl-Gruppe fünf Signale gefunden (Tab. 3). Die *syn*-Stellung der Methyl-Gruppe ist aus der vicinalen Kopplung des zum gleichen Allyl-C-Atom gehörenden *anti*-Protons mit dem *meso*-Proton [$^3J(\text{HH}) = 13.2$ Hz] abzuleiten. Die Signallagen fallen in die erwarteten Bereiche (vgl. Tab. 2). Das $=\text{CH}_{\text{anti}}\text{Me}$ -Proton zeigt bemerkenswerterweise keine Kopplung mit dem quasi-*trans*-ständigen Zinn-Atom. Die beiden $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten des prochiralen Zinn-Atoms liefern zwei SnCH- und vier SiMe_3 -Signale. Das ^1H -NMR-Spektrum von **8b** ($X = \text{Br}$) stimmt mit dem von **8a** fast überein.

Das 75.5-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **8a** zeigt für die 1-Methylallyl-Gruppe vier Signale (Tab. 3). Die Kopplungen $J(\text{SnC})$ spiegeln die *trans*-Stellung des Zinn-Liganden zum Methyl-substituierten Allyl-C-Atom wider. Für die beiden $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten des Zinn-Atoms sind die SnCH-Resonanzen isochron ($\delta = 13.9$), aber ihre Inäquivalenz leitet sich aus zwei unterschiedlichen Kopplungen $^1J(\text{SnC}) = 141$ und $^1J(\text{SnC}') = 124$ Hz ab; die SiMe_3 -Resonanzen sind teilweise isochron [$\delta = 5.0$ (2 SiMe_3), 4.9, 4.7].

Zur Klärung der Stereochemie des Nickel-Zentrums von **8a** wurden ^1H -NOE-Differenzspektren^[27a] aufgenommen. Strahlt man in die ^1H -Resonanz der SiMe_3 -Gruppen ein, so beobachtet man für die $\text{H}_{\text{syn}}\text{H}_{\text{anti}}\text{C}=\text{C}$ -Protonen der Allyl-Gruppe einen positiven NOE; hingegen wird bei Bestrahlung der α -Pyridin-Protonen ein positiver NOE des $=\text{CH}_{\text{anti}}\text{Me}$ -

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Butendiyl-Liganden der Komplexe **3–7**. Kopplungen in [Hz]. Für weitere Angaben siehe experimentellen Teil

	$\delta(\text{H})$					$\delta(\text{C})$				
	$=\text{CH}_{\text{syn}}\text{R}$	$=\text{CH}_{\text{anti}}\text{R}$	$=\text{CH}_{\text{meso}}$	$\text{H}_{\text{syn}}\text{HC}=\text{C}$	$\text{HH}_{\text{anti}}\text{C}=\text{C}$	$-\text{CH}_a\text{H}_b\text{Sn}$	$=\text{CH}_{\text{meso}}$	$=\text{CH}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	CH_2Sn
3	4.88 $^3J(\text{HH})$ 8.2	–	4.22	3.48 $^3J(\text{HH})$ 7.8	2.32 $^3J(\text{HH})$ 14.6	1.65, 0.43 $^3J(\text{HH})$ 5.8 $^3J(\text{HH})$ 13.0 $^2J(\text{HH})$ –12.8	106.7 $^3J(\text{SnC})$ 65	76.7 $^2J(\text{SnC})$ 9.4	46.9	17.4 $^1J(^{119}\text{SnC})$ 326 $J(\text{CH})$ 129
4	4.50	–	–	3.24	2.18	1.64, 0.40 $^3J(\text{HH})$ 5.3 $^3J(\text{HH})$ 12.7 $^2J(\text{HH})$ –13.1	116.8 $^3J(\text{SnC})$ 66	74.4 $^2J(\text{SnC})$ 8	46.8	18.8 $^1J(^{119}\text{SnC})$ 334 $J(\text{CH})$ 129
5	–	2.85 $^3J(\text{HH})$ 10.3	3.90	2.20 $^3J(\text{HH})$ 6.6	0.97 $^3J(\text{HH})$ 10.5	1.54, 0.78 $^3J(\text{HH})$ 6.8 $^3J(\text{HH})$ 9.2 $^2J(\text{HH})$ –11.9	92.9 $^3J(\text{SnC})$ 38 $J(\text{CH})$ 157	63.4 $^2J(\text{SnC}) < 1$ $J(\text{CH})$ 154	36.4 $J(\text{CH})$ 155	17.7 $^1J(^{119}\text{SnC})$ 348 $J(\text{CH})$ 128
		$^3J(\text{PH})$ 16.5	$^3J(\text{PH})$ 5.5	$^3J(\text{PH})$ 1.4	$^3J(\text{PH})$ 20.4		$^2J(\text{PC})$ 5.6			
6	–	3.33 $^3J(\text{HH})$ 12	4.34	3.24 $^3J(\text{HH})$ 7.6	1.93 $^3J(\text{HH})$ 13.6	1.95, 1.30 $^3J(\text{HH})$ 5.6 $^3J(\text{HH})$ 12.0 $^2J(\text{HH})$ –12.0	110.3 $^3J(\text{SnC})$ 56 $J(\text{CH})$ 153	79.4 $^2J(\text{SnC})$ 12 $J(\text{CH})$ 148	45.1 $J(\text{CH})$ 150 $J(\text{CH})$ 161	18.4 $^1J(^{119}\text{SnC})$ 352 $J(\text{CH})$ 130
7	–	2.64 $^3J(\text{HH})$ 12.6	4.90	3.29 $^3J(\text{HH})$ 7.4	1.49 $^3J(\text{HH})$ 13.2	1.96, 1.48 $^3J(\text{HH})$ 4.5 $^3J(\text{HH})$ 12.5 $^2J(\text{HH})$ –12.5	110.2 $^3J(\text{SnC})$ 65 $J(\text{CH})$ 153	83.2 $^2J(\text{SnC})$ 10.5 $J(\text{CH})$ 147	43.4 $J(\text{CH})$ 151 $J(\text{CH})$ 159	18.4 $^1J(^{119}\text{SnC})$ 344 $J(\text{CH})$ 130

{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis(η^2 -ethen)nickel(0)

Protonen gefunden. Demnach sind der $\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ -Ligand nahe den $\text{H}_{\text{syn}}\text{H}_{\text{anti}}\text{C}=\text{C}$ -Protonen und der Pyridin-Ligand nahe dem $=\text{CH}_{\text{anti}}\text{Me}$ -Proton angeordnet^[27b].

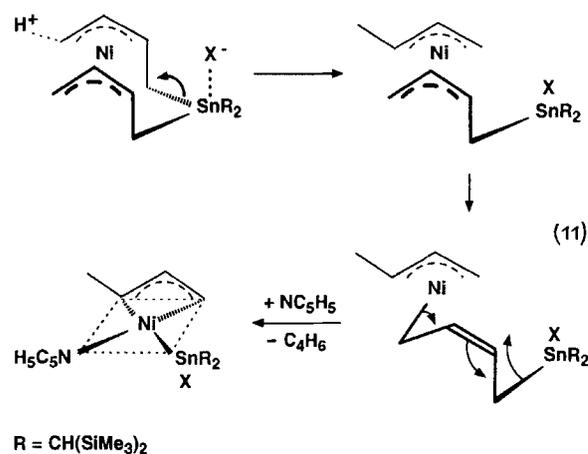
Den NMR-Spektren zufolge sind in **8a**, **b** an ein Nickel-(II)-Zentrum mit quadratisch-planarer Komplexgeometrie ein Pyridin-Ligand, ein [als komplexes Anion von Zinn(II) aufzufassender] $\text{Sn}(\text{X})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ -Ligand und eine (zwei Koordinationsstellen belegende) η^3 -1-Methylallyl-Gruppe gebunden. Für eine solche Koordination des Nickels(II) (*SP-4*)^[28] sind zwei (diastereomere) Konfigurationsisomere denkbar, die sich durch Vertauschen der Sn- und Pyridin-Liganden bilden lassen. Zudem sind das Me-substituierte und das *meso*-C-Atom der Allyl-Gruppe chiral, so daß insgesamt vier (2 3/2) Enantiomerenpaare möglich erscheinen. Durch die Reaktion nach Gl. (9) wird jedoch *stereospezifisch* nur ein Enantiomerenpaar gebildet. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß das substituierte Allyl-C-Atom die Methyl-Gruppe in *syn*-Stellung trägt und der Zinn-Ligand zu diesem C-Atom *trans* steht.

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten des 1-Methylallyl-Liganden in **8a**, **b**. Kopplungen in [Hz]. Für weitere Angaben siehe experimentellen Teil

		$\delta(\text{H})$				
		$=\text{CH}_{\text{anti}}\text{Me}$	$=\text{CH}_{\text{meso}}$	$\text{H}_{\text{syn}}\text{HC}=\text{C}$	$\text{HH}_{\text{anti}}\text{C}=\text{C}$	CH_3
8a		3.67	4.90	2.31	1.27	0.91
		³ J(HH) 13.2		³ J(HH) 6.9	³ J(HH) 12.3	
				³ J(SnH) 39.0	³ J(SnH) 25.7	
				² J(HH) 3.6	² J(HH) 3.6	
8b		3.70	4.92	2.27	1.24	0.88
		³ J(HH) 13.2		³ J(HH) 6.9	³ J(HH) 12.5	
				³ J(SnH) 40.5	³ J(SnH) 16.4	
		$\delta(\text{C})$				
		$=\text{CH}_{\text{meso}}$	$=\text{CH}(\text{Me})$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	CH_3	
8a		107.7	88.4	35.1	16.2	
			² J(¹¹⁹ SnC) 120	² J(SnC) 82	³ J(SnC) 11	

Zum Reaktionsablauf der Bildung von **8a**, **b**

Die Bildung von **8a**, **b** [Gl. (10)] läßt sich nach Gl. (11) formal so erklären, daß durch Protonierung der Endposition einer Allyl-Gruppe in **3** der *syn*-Methyl-Substituent entsteht. Zugleich lagert sich das Halogenid-Ion an das Zinn(IV)-Zentrum an; unter Spaltung der entsprechenden Sn–C-Bindung bildet sich der 1-*syn*-Methylallyl-Ligand des Nickels(II). Der verbliebene $\eta^3(\text{Ni})$, $\eta^1(\text{Sn})$ -Butendiyl-Rest setzt Butadien frei, wobei Zinn(IV) zu Zinn(II) reduziert wird. Das resultierende komplexe Anion $[\text{Sn}(\text{X})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$ befindet sich in einer quasi-*trans*-Stellung zum Methyl-substituierten Allyl-C-Atom und koordiniert das Nickel(II)-Zentrum über das „freie Elektronenpaar“ des



Zinns. Die Komplexe **8a**, **b** ergeben sich dann durch die zusätzliche Komplexierung von Pyridin. Abschließend sei hervorgehoben, daß die *Protonierungsreaktionen* – durch Abspaltung eines Butendiyl-Restes als Butadien – eine 2-*e-Reduktion* des Metallpaares Ni(II)/Sn(IV) zu Ni(II)/Sn(II) bewirken und daß mit der *Spaltung der Sn–C-Bindungen* die *Rekombination einer Ni–Sn-Bindung* einhergeht.

Diskussion

Vom Ethen-Nickel(0)-Komplex **1** leitet sich das thermisch beständigere 1,6-Heptadien-Derivat **2** ab. In beiden Verbindungen ist das Nickel-Atom koordinativ ungesättigt (16e), und die Alken-Liganden sind schon bei tiefer Temperatur verdrängbar; mit CO bildet sich dabei der 18-e-Komplex $(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$. Die Verdrängungsreaktionen sowie die Massenspektren, in denen stets das Fragment $[\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^+$ auftritt (496; **1** 5%, **2** 3%, $(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ 30%), belegen durch den *Erhalt der Ni=Sn-Bindung*^[3] deren hohe Festigkeit. In den Addukten des Typs $(\pi\text{-Akzeptor})_n\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (Donor), in denen das Zinn(II)-Zentrum zusätzlich einen Donorliganden bindet, ist vermutlich der Ni–Sn-Bindungsgrad herabgesetzt, jedoch führt die Addukt-Bildung nicht zur Spaltung der Bindung. In den genannten Komplexen kommt der *amphotere Charakter* des Stannylens zum Ausdruck, indem dieses gleichermaßen als Lewis-Base [gegenüber Nickel(0)] und Lewis-Säure auftritt^[29].

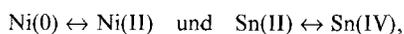
Die unter sehr milden Bedingungen verlaufenden Reaktionen von **1** und **2** mit Butadien oder Isopren führen zu einer *oxidativen Spaltung der Ni=Sn-Bindung*, wobei in den Produkt-Komplexen **3–7** die aus Butadien oder Isopren reaktiv erzeugten Butendiyl-Einheiten $\eta^3(\pi)$ an Ni(II) und $\eta^1(\sigma)$ an Sn(IV) gebunden sind. Nach der Bekanntgabe der ersten Ergebnisse^[1,2a,b] sind ähnliche Strukturelemente auch für zweikernige Butadien-Lanthan-^[30a], Wolfram-^[30b] und Nickel-Komplexe^[30c] mitgeteilt worden (siehe auch Lit.^[31]).

Für die von Butadien abgeleitete Komplexgruppe sind vier Isomere denkbar, von denen das *trans-anti*-Isomere sterisch nicht möglich ist. In der kinetisch kontrollierten Synthese [Gl. (3,4)] entsteht stereospezifisch allein das *cis-anti*-Isomere **3**. Dieses kann über das PMe_3 -Addukt **5**, wie-

derum kinetisch kontrolliert und stereospezifisch, in das nächst stabilere *cis-syn*-Isomere **6** übergeführt werden [Gl. (6)–(8)], das sich letztlich in das *trans-syn*-Isomere **7** als thermodynamisch (und auch thermisch) stabiles Endprodukt umwandelt [Gl. (9)]. PMe_3 initiiert die *anti*→*syn*-Isomerisierung **3**→**5/6**, nicht jedoch die weitere *cis*→*trans*-Isomerisierung **6**→**7** [*trans*-Bis(allyl)nickel(II)-Komplexe bilden keine stabilen Phosphan-Addukte].

Der mit Isopren anfallende *meso*-Methylallyl-Komplex **4** entsteht in einer regio- und gleichfalls stereospezifischen Reaktion [Gl. (5)]. Dieses *cis-anti*-„Isomere“ **4** ist jedoch im Vergleich zu denkbaren anderen Konfigurationsisomeren vermutlich bereits der thermodynamisch begünstigte Komplex, da beispielsweise (bei gleicher Regiospezifität) aufgrund der sterischen Behinderung zwischen *meso*-Methylgruppe und *syn*-ständigen Substituenten die eventuellen (*cis/trans*)-*syn*-Isomere energiereich sein sollten. Des Weiteren erfolgt die Protolyse von **3** mit Pyridin-hydrochlorid/bromid in einer hoch-stereospezifischen Reaktion [Gl. (10), (11)], bei der von vier denkbaren Enantiomerenpaaren nur eines gebildet wird.

Die gegenüber den konjugierten Dienen zum Ausdruck kommende Reaktionsweise des Ni(0)/Sn(II)-Metallpaares (**1,2**) ist gekennzeichnet durch die leichten Oxidationsstufenwechsel der Metalle^[32], und zwar



wobei diese voneinander unabhängig wie auch konzentriert eintreten können. Als Folge dieser Eigenschaften ergeben sich die Reaktionsvielfalt und der sehr leichte Ablauf der Reaktionen, insbesondere der Bruch und Aufbau von Ni–Sn-Bindungen mit wechselseitigem Aufbau und Bruch von Sn–C-Bindungen. Als Unterschied zu den zahlreichen, lange bekannten Reaktionen von Nickel(0) mit Butadien und anderen konjugierten Dienen^[33] ist festzuhalten, daß im Metallpaar Ni(0)/Sn(II) das Stannylene nicht allein als Ligand aufzufassen ist, der die sterischen und elektronischen Verhältnisse des Nickel-Atoms (und damit seine Reaktivität) beeinflußt, sondern daß es selbst ein Reaktionszentrum darstellt, das den Reaktionsverlauf maßgeblich bestimmt.

Unser Dank gilt Frau B. Nowak für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche sowie Frau A. Rufinska für das Festkörper-NMR-Spektrum und Herrn Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen sind luftempfindlich; die Reaktionen sind mit wasserfreien Lösungsmitteln und Reagenzien unter Schutzgas (Argon) durchzuführen. $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**1**) wurde wie berichtet^[1] hergestellt. – Die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen wurden gegen Lösungsmittel-Signale bestimmt und sind relativ zu TMS berechnet angegeben, ³¹P-NMR-chemische Verschiebung bezüglich 85proz. wäßriger H_3PO_4 als externem Standard. Spektrometer und andere Meßgeräte wie angegeben^[1].

$(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})\text{Ni}=\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**2**): Eine Suspension von 1.10 g (2.0 mmol) **1** in 20 ml Pentan wird bei -10°C unter Rühren mit 1 ml 1,6-Heptadien versetzt. Bei Erwärmung auf 20°C entsteht

eine rotbraune Lösung. Von dieser wird das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert; das verbleibende Öl erstarrt bei -78°C zu einem feinkristallinen rotbraunen Feststoff; Ausb. 1.13 g (95%), Schmp. 50°C , außerordentlich gut in Kohlenwasserstoffen löslich. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu=\text{C}-\text{H}$), 1485 ($\nu=\text{C}$), Alken. – ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 27°C): $\delta = 3.26$ (m, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.61 („d“, 2H, $=\text{CHH}_E$), 2.51 (m, 2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.42 („d“, 2H, $=\text{CH}_2\text{H}$), 1.86, 1.82 (jeweils m, 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.66 (m, 2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 1.45 („s“, 2H, SnCH), 0.17 („s“, 36H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 40°C): $\delta = 68.4$ [2 C, ²J(SnC) = 50 Hz, $-\text{CH}=\text{}$], 43.9 (2 C, $=\text{CH}_2$), 33.5 (2 C, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 32.6 (1 C, $-\text{CH}_2-$); 48.1 [2 C, ¹J(¹¹⁹SnC) = 303 Hz, SnCH], 4.1 (12 C, SiMe₃). – EI-MS (70 eV, 80°C), *m/z* (%): 592 (8) [M^+], 496 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}$], 129 (100) [$\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{NiSi}_4\text{Sn}$ (592.4): ber. C 42.58, H 8.51, Ni 9.91, Si 18.96, Sn 20.04; gef. C 42.49, H 8.59, Ni 9.84, Si 18.82, Sn 20.14.

THF-Solvatkomplex (**2a**): ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 3.16$ (m, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.42 (m, 2H, $-\text{CH}_a\text{HCH}=\text{}$), 2.36 (m, 2H, $=\text{CHH}_E$), 2.22 (m, 2H, $=\text{CH}_2\text{H}$), 1.89, 1.83 (jeweils m, 1H, $-\text{CH}_a\text{H}_b-$), 0.53 (m, 2H, $-\text{CHH}_b\text{CH}=\text{}$); 0.13 (s, 36H, SiMe₃), 0.10 (s, 2H, SnCH). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 40°C): $\delta = 68.4$ [2 C, ²J(SnC) = 50 Hz, $-\text{CH}=\text{}$], 43.9 (2 C, $=\text{CH}_2$), 33.8 (2 C, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 33.0 [1 C, ⁴J(SnC) = 46 Hz, $-\text{CH}_2-$]; 48.4 [2 C, ¹J(SnC) = 296 Hz, SnCH], 4.2 (12 C, SiMe₃). – Temperaturabhängigkeit der SnC-Signale ($[\text{D}_8]\text{THF}$): 40°C : 48.4, 0°C : 48.2, -30°C : 47.9, -80°C : 45.0, -100°C : 40.0, -110°C : ca. 34.

Ni-cis- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-anti-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**3**): 1.10 g (2.0 mmol) festes **1** werden bei -50°C in 5 ml Butadien gelöst. Aus der klaren gelben Lösung scheiden sich bei -78°C langsam gelbe verwachsene Kristalle ab, die mittels Kapillarheber vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum bei -78°C getrocknet werden. Ausb. 1.04 g (86%). Aufgrund der außerordentlich guten Löslichkeit (Pentan) wurde die Substanz ohne zu waschen isoliert. Die isolierte und spektroskopisch reine Substanz zersetzt sich oberhalb -10°C . – ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -50°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 1.65$ [²J(SnH) = 38 Hz, $-\text{CH}_a\text{HSn}$], 0.43 [²J(SnH) = 51 Hz, $-\text{CHH}_b\text{Sn}$]; 0.23, 0.02 (jeweils 18H, SiMe₃ und SiMe₃), -0.26 [1H, ²J(¹¹⁹SnH) = 80 Hz, SnCH], -0.55 [1H, ²J(¹¹⁹SnH) = 71 Hz, SnCH']. – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -50°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 5.6$ [1 C, ¹J(CH) = 105, ¹J(¹¹⁹SnC) = 72 Hz, SnCH], 5.1 [1 C, ¹J(CH) = 106, ¹J(¹¹⁹SnC) = 96 Hz, SnC'H], 4.2 (6 C, SiMe₃), 3.8 (6 C, SiMe₃). – EI-MS (70 eV, 45°C), *m/z* (%): 604 (0.8) [M^+], 546 (1.4) [$\text{M}^+ - \text{Ni}$], 438 (17) [$\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2^+$], 129 (100) [$\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{NiSi}_4\text{Sn}$ (604.4): ber. C 43.72, H 8.34, Ni 9.71, Si 18.59, Sn 19.64; gef. C 43.65, H 8.33, Ni 9.54, Si 18.79, Sn 19.78.

Ni-cis- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-anti-C}_3(3\text{-Me})\text{H}_3\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**4**): Eine Suspension von 830 mg (1.5 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei -30°C mit 3 ml Isopren versetzt und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Aus der jetzt vorliegenden hellgelben Lösung scheidet sich bei -78°C in ca. 12 h nur wenig Produkt (10–20%) als hellgelbes krustenartiges Kristallinat ab. Durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Hochvakuum kann die Substanz (940 mg) quantitativ und analysenrein gewonnen werden. **4** zersetzt sich oberhalb -10°C ; kein Massenspektrum möglich. – ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 1.38$ (s, 6H, CH₃); 0.25, 0.02 (jeweils 18H, SiMe₃ und SiMe₃), -0.29 [1H, ²J(SnH) = 78 Hz, SnCH], -0.56 [1H, ²J(SnH) = 69 Hz, SnCH']. – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 25.2$ (2 C, CH₃); 6.1 [1 C, ¹J(CH) = 107, ¹J(SnC) = 63 Hz, SnCH], 5.1

[1 C, $J(\text{CH}) = 105$, $^1J(\text{SnC}) = 88$ Hz, SnC'H], 4.3 (6 C, SiMe₃), 3.9 (6 C, SiMe₃). – C₂₄H₅₄NiSi₄Sn (632.4): ber. C 45.58, H 8.61, Ni 9.28, Si 17.76, Sn 18.77; gef. C 45.71, H 8.52, Ni 8.99, Si 17.28, Sn 18.38.

(Me₃P)Ni-cis- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-syn-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (5): Zur gelben Lösung von 1.21 g (2.0 mmol) **3** in 20 ml Pentan und 2 ml Butadien werden bei –78°C 0.25 ml (>2 mmol) PMe₃ in 5 ml Pentan gegeben, wobei die Farbe sofort nach rot umschlägt. Im Verlauf von 2 d (–78°C) fällt ein feinkristalliner, orangefarbener Feststoff aus, der mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit wird. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 ml Pentan wird das Produkt bei –78°C im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.02 g (75%). **5** zersetzt sich langsam oberhalb –10°C. – ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, –80°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 1.22$ [d, 9H, $^2J(\text{PH}) = 5.3$ Hz, PMe₃]; 0.16, 0.14 (jeweils 18H, SiMe₃), –0.31, –0.36 (jeweils 1H, SnCH). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, –80°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 16.7$ [q, 3C, $J(\text{PC}) = 16.3$ Hz, PMe₃]; 7.2 [d, 1C, $J(\text{CH}) = 107$, $^1J(\text{SnC}) = 26$ Hz, SnCH], 4.44, 4.40 [jeweils q, 6C, SiMe₃ und SiMe₃], 1.50 [d, 1C, $J(\text{CH}) = 102$ Hz, SnC'H]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₈]THF, –80°C): $\delta = -14.1$ [$J(\text{SnP}) = 20$ Hz]. – EI-MS (70 eV, 78°C), m/z (%): 604 (1) [M⁺ – PMe₃], 550 (7) [M⁺ – PMe₃ – C₄H₆], 496 (10) [Ni=Sn{CH(SiMe₃)₂}₂⁺], 129 (100) [Me₃Si₂C₂H₄⁺]. – C₂₅H₅₀NiP-Si₄Sn (680.5): ber. C 44.13, H 8.74, Ni 8.63, P 4.55, Si 16.51, Sn 17.44; gef. C 44.10, H 8.70, Ni 8.59, P 4.36, Si 16.75, Sn 17.28.

Ni-cis- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-syn-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (6): Die orangefarbene Lösung von 1.36 g (2.0 mmol) **5** in 20 ml Pentan wird bei –30°C mit 484 mg (2.0 mmol) festem BPh₃ 12 h gerührt. Die Lösung färbt sich dabei orange-gelb, und es fällt ein farblos Niederschlag (Ph₃B·PMe₃) an, der abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, bis ein Öl verbleibt (Hochvakuum, –30°C). Nach Zugabe von 10 ml Butadien scheidet sich bei –78°C ein verwaschenes, gelbes Kristallisat ab (12 h), das man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum bei –30°C trocknet. Ausb. 620 mg (51%), Schmp. ca. 20°C. – ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 32°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 0.18, 0.05$ (jeweils 18H, SiMe₃), –0.18, –0.34 (jeweils 1H, SnCH). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, 32°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 7.6$ [d, 1C, $J(\text{CH}) = 109$, $^1J(\text{SnC}) = 56$ Hz, SnCH], 6.7 [d, 1C, $J(\text{CH}) = 107$, $^1J(\text{SnC}) = 65$ Hz, SnC'H], 4.2 [q, 6C, $J(\text{SiC}) = 50$ Hz, SiMe₃], 4.1 [q, 6C, $J(\text{SiC}) = 51$ Hz, SiMe₃]. – EI-MS (70 eV, 90°C), m/z (%): 604 (1.4) [M⁺], 550 (11) [M⁺ – C₄H₆], 496 (12) [Ni=Sn{CH(SiMe₃)₂}₂⁺], 438 (5) [Sn{CH(SiMe₃)₂}₂⁺], 129 (100) [Me₃Si₂C₂H₄⁺]. – C₂₂H₅₀NiSi₄Sn (604.4): ber. C 43.72, H 8.34, Ni 9.71, Si 18.59, Sn 19.64; gef. C 43.60, H 8.54, Ni 9.63, Si 18.61, Sn 19.55.

Ni-trans- $\{\eta^3(\text{Ni}), \eta^1(\text{Sn})\text{-syn-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\}_2\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (7): Eine gelbe Lösung von 604 mg (1.0 mmol) **6** in 10 ml THF wird 5 h auf 67°C erwärmt (Rückfluß). Dabei färbt sich die Lösung tiefbraunrot. Nach Filtrieren zur Abtrennung feiner schwerlöslicher Verunreinigungen wird die Lösung i. Vak. zu einem braunen Öl eingeeengt (weder aus kaltem Pentan noch aus Butadien ließen sich Kristalle erhalten). Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stellt das ölige Produkt eine Mischung der Isomeren **6** (35%) und **7** (65%) ohne weitere Nebenkomponenten dar. – ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 32°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 0.13, 0.12$ (jeweils 18H, SiMe₃ diastereotop), –0.25 (2H, SnCH). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, 32°C): Butendiyl-Resonanzen siehe Tab. 2. Weitere: $\delta = 6.9$ [d, 2C, $J(\text{CH}) = 107$, $^1J(\text{SnC}) = 68$ Hz, SnCH], 4.3, 4.1 [beide q, 6C, $J(\text{SiC}) = 50$ Hz, SiMe₃ diastereotop].

$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2(\text{Cl})\text{Sn}\}\text{Ni}(\eta^3\text{-I-syn-MeC}_3\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (8a): Zu der gelben Lösung von 1.21 g (2.0 mmol) **3** in 25 ml THF werden bei –30°C 231 mg (2.0 mmol) festes Pyridin-hydrochlorid gegeben. Nach 1stdg. Rühren erhält man eine orangefarbene Lösung, die zur Trockene eingeeengt wird. Der Rückstand wird mit 100 ml Pentan extrahiert. Aus der Pentan-Lösung fallen im Verlauf von 2 d bei –78°C orangefarbene Kristalle aus, die mittels Kapillarheber vom Lösungsmittel befreit, mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.08 g (79%), Schmp. 76°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1110$ m cm^{–1} (ν_{as}CCC), 955 m (δCH₂), Allyl. – ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, –30°C): 1-Methylallyl-Resonanzen siehe Tab. 3. Weitere: $\delta = 8.65, 7.77, 7.46$ (insgesamt 5H), Pyridin; 0.04, –0.19 (jeweils 1H, SnCH und SnC'H), 0.25, 0.20, 0.13, 0.07 (jeweils s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF, 38°C): 1-Methylallyl-Resonanzen siehe Tab. 3. Weitere: $\delta = 152.7, 137.3, 125.8$ (insgesamt 5C), Pyridin; 13.9 [1C, $J(\text{CH}) = 106$, $^1J(^{119}\text{SnC}) = 141$ Hz, SnCH], 13.9 [1C, $J(\text{CH}) = 106$, $^1J(^{119}\text{SnC}) = 124$ Hz, SnC'H], 5.0, 5.0, 4.9, 4.7 (jeweils 3C, SiMe₃). – C₂₃H₅₀ClNiNiSi₄Sn (665.9): ber. C 41.49, H 7.57, Cl 5.32, N 2.10, Ni 8.82, Si 16.87, Sn 17.83. Die Verbindung schließt im Kristall Pentan ein: C₂₃H₅₀ClNiNiSi₄Sn · 0.2 C₅H₁₂ (665.9 + 14.4): ber. C 42.37, H 7.76, Cl 5.21, N 2.06, Ni 8.63, Sn 17.45; gef. C 42.80, H 7.81, Cl 5.12, N 2.11, Ni 8.58, Sn 17.38.

$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2(\text{Br})\text{Sn}\}\text{Ni}(\eta^3\text{-I-syn-MeC}_3\text{H}_4)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (8b): Synthese wie für **8a**, aber mit 320 mg (2.0 mmol) Pyridin-hydrobromid. Ausb. 650 mg (44%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 85°C; die Substanz verdampft nicht unzerstört. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1110$ m cm^{–1} (ν_{as}CCC), 955 m (δCH₂), Allyl. – ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, –30°C): 1-Methylallyl-Resonanzen siehe Tab. 3. Weitere: $\delta = 8.64, 7.76, 7.46$ (insgesamt 5H), Pyridin; 0.41, –0.10 [jeweils 1H, $^2J(\text{SnH}) = 20.5$ Hz, SnCH], 0.22, 0.25, 0.16, 0.13 (jeweils s, 9H, SiMe₃). – C₂₃H₅₀BrNiNiSi₄Sn (710.3): ber. C 38.89, H 7.10, Br 11.25, N 1.97, Ni 8.27, Si 15.82, Sn 16.71. Die Verbindung schließt im Kristall Pentan ein: C₂₃H₅₀BrNiNiSi₄Sn · 0.5 C₅H₁₂ (710.3 + 36.1): ber. C 41.04, H 7.56, Br 10.71, N 1.88, Ni 7.86, Sn 15.90; gef. C 41.85, H 7.79, Br 10.81, N 1.82, Ni 8.05, Sn 16.12.

- [1] Teil I: C. Pluta, K.-R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1321.
 [2] [2a] C. Pluta, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, **1988**. – [2b] C. Pluta, K.-R. Pörschke, *VI. Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. of Ge, Sn, Pb 1989*, Brüssel (23.–28. Juli 1989), P 83. – [2c] C. Pluta, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1992**. – [2d] C. Pluta, K.-R. Pörschke, *Chemiedozententagung 1992*, Heidelberg (15.–18. März 1992), A 3.
 [3] Aus formalistischen Gründen wird in dieser Arbeit für solvatfreie Ni(0)–Sn(II)-Komplexe eine Doppelbindung Ni=Sn im Sinne einer Grenzstruktur-Beschreibung angegeben. Die tatsächlichen Bindungsverhältnisse dürften denen von Ni(0)-Carbonyl- und Ni(0)-(Fischer)Carben-Komplexen ähneln.
 [4] B. Proft, K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2667.
 [5] Erwartungsgemäß erfahren in L–Ni(η²,η²-C₇H₁₂)-Komplexen^[4] die Dien-C-Atom-Signale durch die Komplexierung an Nickel(0) einen starken Hochfeldshift (die Signallage der allyl- und mittelständigen Methylen-C-Atome ändert sich nur wenig). Der Vergleich von **2** mit anderen Komplexen dieses Typs zeigt, daß der Hochfeldshift der Dien-C-Atome etwa dem für L = PiPr₃ entspricht, so daß auch aufgrund dieser Daten das Stannylen als Ligand am Nickel(0) mit überwiegenden Donoreigenschaften einzustufen ist.
 [6] Für den 2,6-Lutidin-Komplex (η²,η²-C₇H₁₂)Ni(NC₅H₃-2,6-Me₂), dessen Pyridin-Ebene im Kristall senkrecht zur Koordinationsebene des Nickels ausgerichtet ist, beobachtet man in den NMR-Spektren (27°C) zwei CH₃-Resonanzen. Somit zeigt der Pyridin-Ligand *keine Rotation* um die Ni–N-Bindung. U. Rosenthal, K.-R. Pörschke, unveröffentlicht.
 [7] Im Festkörper-CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz, 38°C) werden sieben Signale für den 1,6-Heptadien-Liganden, vier für die SiMe₃-Gruppen und zwei für die Methin-C-Atome

- gefunden. Diese Signale sind mit einer asymmetrischen Struktur von **2** im Festkörper (ähnlich der von **1**, Kristallstruktur) vereinbar, d.h. hier findet keine Rotation um die Ni=Sn-Bindung statt.
- [8] Bei starrer Anordnung der beiden CH(SiMe₃)₂-Substituenten des Zinn-Atoms wäre zu erwarten, daß diese sich so zueinander anordnen, daß die SiMe₃-Gruppen „auf Lücke“ stehen, d.h. die geminalen SiMe₃-Gruppen inäquivalent wären. Somit würden (bei freier Ni=Sn-Bindungsrotation) zwei SiMe₃-Signale erwartet.
- [9] E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 183.
- [10] [10a] Die Rotfärbung erklärt sich durch Bildung von Ni(η³,η³,η²-C₁₂H₁₈) und Ni(cdt). G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 755; B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann, J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 143. – [10b] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18. – [10c] Als „nacktes Nickel“ bezeichnet man Alken-Nickel(0)-Komplexe, deren Liganden alle leicht verdrängbar sind, oder Allyl-Nickel(II)-Komplexe, die unter oxidativer Verknüpfung der Allylreste reaktiv Nickel(0) freisetzen. G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 105; G. Wilke et al., *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151.
- [11] Im Spektrum sind zudem die Signale von restlichen Mengen Butadien (δ_H = 6.36, 5.23, 5.10) vorhanden.
- [12] Zur Zuordnung der NMR-Signale von Allyl-Nickel-Verbindungen siehe: B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 425.
- [13] R. Benn, G. Schroth, *Org. Magn. Res.* **1980**, *14*, 435.
- [14] Zum Vergleich: Sn(CH₃)₄, ²J(SnH) = 54 Hz. Siehe A. G. Davies, P. J. Smith in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Bd. 2, S. 519, dort S. 530, Pergamon Press, Oxford **1982**.
- [15] Beispielsweise Sn(n-C₄H₉)₄: ¹J(SnC) = 314, ²J(SnC) = 20, ³J(SnC) = 52 Hz. B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**, S. 70.
- [16] Siehe hierzu auch: [16a] B. Wrackmeyer, K. Horchler, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1990**, *46*, 809. – [16b] M. Westerhausen, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 1.
- [17] Monoligand-modifizierte Nickel(0)-Systeme reagieren in der Regel mit zwei Äquivalenten Butadien zu Komplexen mit einer Octadiendiyl-Kette^[34]. Formal beinhaltet dieser Reaktionstyp die Oxidation des Nickels zu Ni(II) und eine einfache Reduktion der Butadien-Moleküle zu Butenyl-Radikalanionen, die eine C-C-Verknüpfung eingehen.
- [18] Ni(C₂H₄)₃ reagiert in Pentan oder Ether sowie in Gegenwart von THF mit Butadien oberhalb -50°C unter Trimerisierung des Butadiens zur roten Lösung von Ni(η³,η³,η²-C₁₂H₁₈); bei -78°C tritt keine Verknüpfungsreaktion ein. Durch Donorliganden werden Verknüpfungsreaktionen (Phosphane, Phosphite: Dimerisation, siehe Lit.^[17,34]) aber schon bei -78°C ausgelöst, wobei in Gegenwart von 1-Azabicyclo[2.2.2]octan als einem starken tert.-Amin-Donorliganden gleichfalls eine Trimerisierung des Butadiens stattfindet. Das heißt, dieses katalysiert aufgrund seiner Donorwirkung bei tiefer Temperatur die für „nacktes Nickel(0)“ ansonsten erst bei höherer Temperatur ablaufende Umsetzung (W. Schröder, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1986**, S. 21f).
- [19] In CpNi{η³-CH₂C(CH₃)CHR} (R = Alkyl) liegt das ¹³C-NMR-Signal der meso-CH₃-Gruppe für R_{anti} bei δ ca. 24–25 und für R_{syn} bei δ ca. 18.5–20.5. NMR-Datensammlung dieses Instituts.
- [20] H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Mehler, R. Benn, G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 744.
- [21] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 257.
- [22] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 449.
- [23] [23a] J. Apel, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 28. – [23b] Ph₃B·PMe₃: Bei Zugabe von 152 mg PMe₃ (2.0 mmol) in 10 ml Pentan zu einer Lösung von 484 mg (2.0 mmol) BPh₃ in 20 ml Pentan (20°C) fällt sofort ein farblos feinkristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 590 mg (93%). C₂₁H₂₄BP (318.2). Schmp. >230°C. – EI-MS (70 eV, 70°C), m/z (%): 318 (0.3) [M⁺], 242 (100) [BPh₃⁺].
- [24] J. L. Wardell, *Chemistry of Tin* (Ed.: P. G. Harrison), Blackie, Glasgow, **1989**, S. 168ff.
- [25] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [26] H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1217; D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London, **1967**.
- [27] [27a] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1992**, S. 273. – [27b] Die NOE-Spektren schließen einen regioisomeren Komplex (η³-1-Methylallyl)Ni(II)(Cl)[Sn{CH(SiMe₃)₂py}] aus, in dem eine Ni-Cl-Bindung vorliegt und py an Zinn koordiniert ist. Für den Fall dieser Geometrie sollte der NOE bei Einstrahlung in die SiMe₃- oder Pyridin-Resonanz stets auf der gleichen Seite des Allyl-Systems eintreten.
- [28] Int. Union Pure Appl. Chem., *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (Leigh, Ed.), Blackwell, Oxford, **1990**; B. P. Block, W. H. Powell, W. C. Fernelius, *Inorganic Chemical Nomenclature*, American Chemical Society, **1990**.
- [29] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275.
- [30] [30a] A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 435. – [30b] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. A. Lucas, E. B. Lubkovsky, *Organometallics* **1991**, *10*, 3424. – [30c] U. Denninger, Dissertation, Universität Bochum, **1992**; U. Denninger, G. Wilke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4174.
- [32] Dies gilt auch für das System Ni(0)/Sn(II)/Ethin: C. Pluta, K.-R. Pörschke, I. Ortman, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 103.
- [33] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. 2, Academic Press, New York, **1975**; P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Bd. 8, Pergamon, Oxford, **1982**, S. 671.
- [34] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 63.

[317/93]