

Thermisch kontrollierte oxidative Lineartrimerisierung von Alkynylgruppen in (Trimethylphosphan)nickel-Komplexen: Strukturen und die Rolle ligandreicher Vorstufen $\text{NiX}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 2-4$)

Hans-Friedrich Klein^{a*}, Monika Zwiener^a, Andreas Petermann^a, Thomas Jung^a, Gerhard Cordier^a, Birgit Hammerschmitt^a, Ulrich Flörke^b, Hans-Jürgen Haupt^b und Yves Dartiguenave^c

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^a, Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt, Germany

Anorganische und Analytische Chemie der Universität/GH Paderborn^b, Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn, Germany

Laboratoire de Chimie Inorganique, Université Paul Sabatier^c, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

Eingegangen am 31. Januar 1994

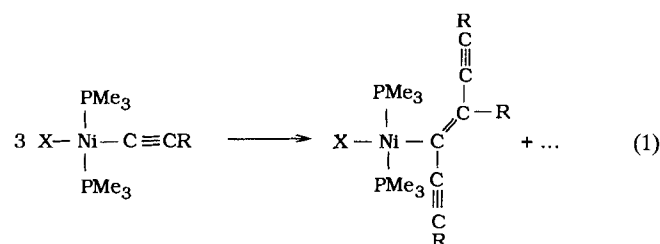
Key Words: Alkynylnickel halides / Nickel complexes

Oxidative Linear Trimerization of Alkynyl Groups in (Trimethylphosphane)nickel Complexes: Structures and the Role of Ligand-Rich Precursors $\text{NiX}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 2-4$)

Oxidative additions of 1-halogenoalkynes $\text{XC}\equiv\text{CR}$ to $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ afford high yields of pentacoordinate ionic alkynylnickel compounds $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PMe}_3)_4]^+\text{X}^-$ [$\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**1**); $\text{R} = \text{CMe}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**2**), **3**); $\text{R} = \text{SiEt}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**6**), **7**); $\text{R} = \text{SiPr}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**10**), **11**), $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{I}$ (**21**), **22**)] or complex molecules $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{X}(\text{PMe}_3)_3$ [$\text{R} = \text{SiPh}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**14**), **15**); $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{I}$ (**19**), **20**]]. Dissociation of trimethylphosphane gives square planar $\text{trans-Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CMe}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**4**), **5**); $\text{R} = \text{SiEt}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**8**), **9**); $\text{R} = \text{SiPr}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**12**), **13**); $\text{R} = \text{SiPh}_3$, $\text{X} = \text{I}$ (**16**), **17**), **18**); $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{I}$ (**23**), **24**), **25**]] but with $\text{R} = \text{SiR}'_3$, $\text{X} = \text{I}$ the title reaction dominates with formation of

$\text{trans-Ni}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CR})=\text{CR}(\text{C}\equiv\text{CR})]\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CMe}_3$ (**26**), SiEt_3 (**29**), SiPr_3 (**32**)]. Thermal activation is necessary in order to obtain $\text{trans-Ni}[\text{C}(\text{C}\equiv\text{CR})=\text{CR}(\text{C}\equiv\text{CR})]\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CMe}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**27**), **28**); $\text{R} = \text{SiEt}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**30**), **31**); $\text{R} = \text{SiPr}_3$, $\text{X} = \text{Br}$ (**33**), **34**]], while only thermal decomposition is observed with $\text{trans-Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, SiPh_3). Examples for both types of reactivity including structural data are given: $\text{trans-Ni}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$ and **25** crystallize in the space group $\text{P}\bar{1}$. Pentacoordinate **19** (space group $\text{P}2_1$) adopts a trigonal bipyramid of ligand donor atoms with equatorial phenylethynyl and iodo ligands.

Eine oxidative Trimerisierung von Alkynylgruppen an *trans*-Bis(trimethylphosphan)nickel-Komplexen nach Gl. (1) wird bereits bei niedrigen Temperaturen in Lösung oder im Kristall zur spontanen Reaktion, wenn Trimethylsilyl-Substituenten am Alkin und Iodidliganden am Nickel zusammenwirken^[1]. Die gleiche Reaktion ermöglichen homologe Palladiumverbindungen^[2].



$\text{R} = \text{SiMe}_3$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

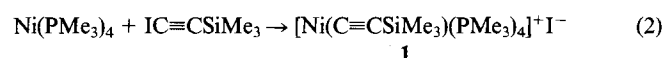
Um die Breite dieser hochspezifischen C,C-Verknüpfungsreaktion zu ermessen, haben wir in den reaktiveren Alkynylnickel-Komplexen drei Parameter variiert: a) die Zahl der Trimethylphosphan-Liganden und damit das Koordinationspolyeder, b) den Raumbedarf des Alkynylsubstituenten,

c) die Reaktionsführung durch oxidative Addition von 1-Halogenalkinen an $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$.

Da ein Auswechseln des sterisch anspruchslosen Trimethylphosphans gegen andere Organophosphane die Reaktion (1) bei Nickel und Palladium bisher stets unterdrückt hatte, wurden die Substituenten am Phosphor nicht variiert.

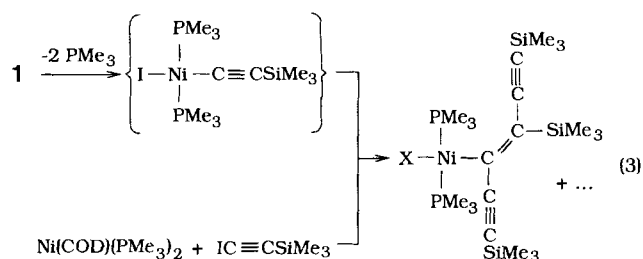
Herstellung der Alkynylnickelhalogenide

Iod(trimethylsilyl)ethin reagiert mit $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in Ether zunächst ohne Verlust von Neutralliganden nach Gl. (2) im Sinne einer oxidativen Addition ähnlich der mit Iodmethan in Acetonitril beschriebenen^[3].



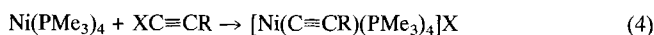
Bei 20°C zeigt die dunkelrote Farbe der Lösung Dissoziation von Trimethylphosphan und Bildung von Komplexmolekülen $\text{NiI}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_3$ an, aber bei -20°C scheiden sich orangebraune Plättchen von ionogenem **1** ab. Im Infrarotspektrum wird im Bereich der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen eine einzige Bande bei 2040 cm^{-1} registriert, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum weisen jeweils nur ein PMe_3 -Dublett

auf. Ohne erkennbare P,P-Kopplung dürfte der erwartete rasche Platzwechsel der Liganden von PMe_3 -Dissoziation begleitet sein. Demgegenüber verändert sich festes **1** im Vakuum erst bei 90°C . Dabei sprechen sowohl die aufgefangenen zwei Moläquivalente PMe_3 als auch die Produktverteilung im festen Rückstand, die ähnlich wie bei der Umhalogenierung von *trans*- $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ ^[1] gefunden wird, für die spontane Umwandlung einer Zwischenstufe *trans*- $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ nach Gl. (3).



Bereits bei -30°C gelingt eine oxidative Substitution von 1,5-Cyclooctadien am Nickel(0)-Komplex durch Iod(trimethylsilyl)ethin. Die augenblickliche Schwarzfärbung der Mischung durch elementares Nickel signalisiert, daß der übliche Reaktionskanal auch von dieser Seite her ohne erkennbare Schwelle erreicht wird.

Auch 1-Halogen-3,3-dimethyl-1-butine ergeben mit $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ bei -20°C ($\text{X} = \text{I}$) oder bei 20°C ($\text{X} = \text{Br}$) tiefrote Lösungen, aus denen bei -25°C orangegoldene Plättchen abgeschieden werden und danach mit Iodmethan nur eine leichte Trübung von Tetramethylphosphoniumiodid entsteht. Damit ist eine Reaktion nach Gl. (4) gesichert.

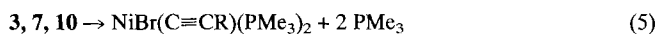


R \ X	I	Br
	CMe_3	2
SiEt_3	6	7
$\text{Si}i\text{Pr}_3$	10	11

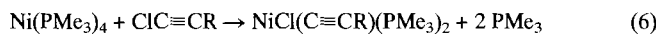
Während **2** und **6** bei 20°C im Vakuum unverändert bleiben, wandeln sich **3** und **7** unter diesen Bedingungen, **11** erst bei 90°C , nach Gl. (5) in gelbe Pulver um, die aus Pentan in gelben Nadeln kristallisieren.

Farbwechsel von Gelb nach Rotviolett im Zuge der oxidativen Addition von Chloralkinen nach Gl. (6) lassen sich durch ligandreiche Zwischenstufen deuten, die nicht isoliert werden können, da sie auch bei vorsichtigem Aufarbeiten in die 16-Elektronen-Verbindungen **5**, **9** bzw. **13** übergehen. Im Unterschied dazu bilden Halogeno(triphenylsilyl)ethine mit $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in Ether nach Gl. (7) quantitativ die Trisphosphan-Verbindungen **14** und **15**, deren Farbe in Lösung auch

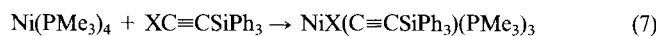
mit überschüssigem Trimethylphosphan nicht mehr verändert wird.



	R
4	CMe_3
8	SiEt_3
12	$\text{Si}i\text{Pr}_3$



	R
5	CMe_3
9	SiEt_3
13	$\text{Si}i\text{Pr}_3$



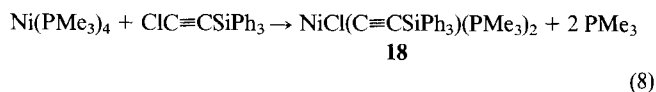
14: $\text{X} = \text{I}$

15: $\text{X} = \text{Br}$

Kristalline Proben geben erst bei 100°C im Vakuum ein Moläquivalent Neutralligand ab und bilden selektiv die Bisphosphan-Komplexe **16** ($\text{X} = \text{I}$) und **17** ($\text{X} = \text{Br}$), während analog zusammengesetzte gelbe Plättchen von **18** ($\text{X} = \text{Cl}$) als Produkt einer formalen oxidativen Substitution nach Gl. (8) aus einer Lösung erhalten werden, die den rotvioletten Farbton der Trisphosphan-Verbindungen besitzt.

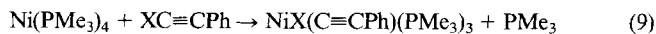


16: $\text{X} = \text{I}$, **17:** $\text{X} = \text{Br}$



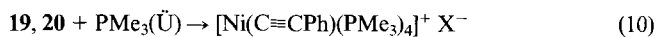
Andererseits läßt sich mit Triphenylphosphan keine der erhaltenen Substanzen **14**–**18** in einen ionischen Tetrakis(phosphan)-Komplex umwandeln.

Die oxidative Addition von Halogeno(phenyl)ethin an $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ liefert nach Gl. (9) in Ether sowohl die schwerlöslichen Molekülverbindungen **19** bzw. **20** als auch ionogenes **21** bzw. **22**, welche mit überschüssigem ($\ddot{\text{U}}$) Trimethylphosphan quantitativ gefällt werden.



19: $\text{X} = \text{I}$

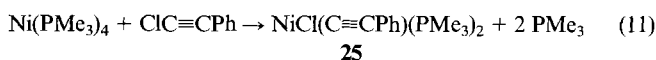
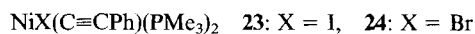
20: $\text{X} = \text{Br}$



21: $\text{X} = \text{I}$

22: $\text{X} = \text{Br}$

Kristalline Proben von **19**–**22** gehen im Vakuum in Bisphosphan-Komplexe $\text{NiX}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)_2$ (**23:** $\text{X} = \text{I}$, **24:** $\text{X} = \text{Br}$) über, deren leichteres Homologes **25** wiederum als Produkt einer oxidativen Substitution nach Gl. (11) gebildet wird.



25

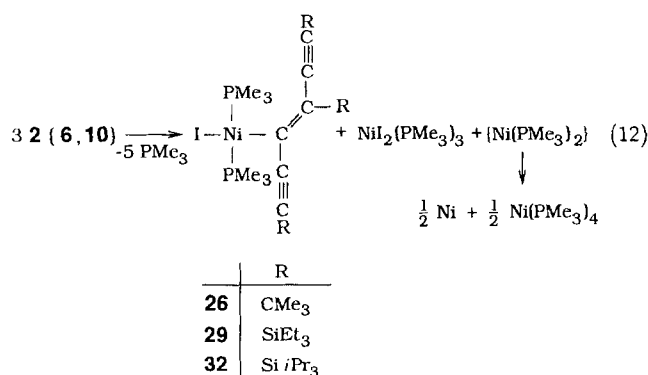
Alle Alkynylnickel-Halogenide unterliegen beim Erwärmen auf 100 – 150°C einer Umwandlung in der Schmelze unter

Schwarzfärbung, die keineswegs immer eine unkontrollierte Zersetzung anzeigt.

Thermisch induzierte Umwandlungen

Beim Erhitzen kristalliner Proben unter 1 bar Argon oder im Vakuum auf 100–150°C entsteht elementares Nickel. In einzelnen Fällen steht als Ursache dahinter die hoch selektiv verlaufende Reaktion (1). Eine Stofftrennung gelingt durch sorgfältiges Aufarbeiten der Thermolyseprodukte nur bei eindeutigen Reaktionsverlauf annähernd quantitativ, während die Produkte unkontrollierter Zersetzung bei gleicher Arbeitsweise nicht vollständig aufgetrennt werden können.

Aus kristallinem **2**, **6** und **10** gewinnt man bei 100°C im Vakuum nach einigen Stunden ein zähes braunes Öl und einen Metallspiegel. Durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan werden nacheinander $\text{NiI}_2(\text{PMe}_3)_3$ und die Verbindung **26** bzw. **29** oder **32** abgeschieden, während leichtlösliches $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in der Mutterlauge verbleibt.



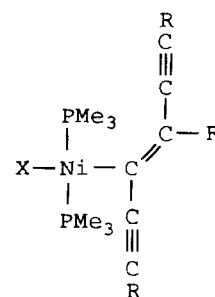
Am längsten dauert dabei die Umwandlung von **10** in **32**, auch bildet sich hierbei weder ein Metallspiegel noch wird elementares Nickel in anderer Verteilung nachgewiesen, so daß die Reaktion durch Gl. (12) nicht mehr exakt beschrieben wird.

Die Bromide **4** und **8** liefern unter gleichen Bedingungen neben $\text{NiBr}_2(\text{PMe}_3)_3$ auch $\text{NiBr}_2(\text{PMe}_3)_2$ als Nebenprodukt und folgen bei der Bildung von **27** und **30** im übrigen der Stöchiometrie der Gl. (12), während **12** sich ähnlich wie **10** verhält. Wenig unterschiedliche Löslichkeiten der Triisopropylsilyl-Verbindungen erlauben keine Isolierung von **33**, das ebenso wie **32** massenspektrometrisch durch die Molekül-Ionen für $\text{NiX}(\text{C}_2\text{R})(\text{PMe}_3)_2$ und $\text{NiX}(\text{C}_6\text{R}_3)(\text{PMe}_3)_2$ (R = Si*i*Pr₃, X = Br, I) nachgewiesen wird. Das Chlorid **34** hingegen fällt aus den Thermolyseprodukten von **13** in Form gelber Nadeln an und wurde umfassend charakterisiert wie die analogen Chloride **28** und **31**, die aus **5** bzw. **9** thermisch induziert mit hoher Selektivität gebildet werden.

Demgegenüber verläuft die thermische Zersetzung der (Triphenylsilylethynyl)- und der (Phenylethynyl)nickel-Verbindungen **14**–**25** unkontrolliert unter Abscheidung von Nickel zu einer Vielzahl von Substanzen, unter denen $\text{NiX}_2(\text{PMe}_3)_n$ (X = Br, I; n = 3; X = Cl; n = 2) sowie $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$, aber keine Organonickelverbindung nachgewiesen werden konnten. Tab. 1 gibt eine Übersicht der spektroskopischen Charakterisierung von **1**–**34**.

Tab. 1. Übersicht zur spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen **1**–**34** (n.b. = nicht beobachtet, t' = virtuelles Triplet)

Verb. Nr.	R	Anzahl P(CH ₃) ₃	X	IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	¹ H-NMR P(CH ₃) ₃	¹³ C-NMR P(CH ₃) ₃	³¹ P-NMR P(CH ₃) ₃
1	SiMe ₃	4	I	2040 s	1.58 d	19.21 d	-19.43 s
2	CMe ₃	4	I	2100 w	1.56 d	19.37 d	20.46 s
3	CMe ₃	4	Br	2100 w	1.48 d	18.44 d	-19.29 s
4	CMe ₃	2	Br	2095 w	1.42 s	15.10 s	-14.15 s
5	CMe ₃	2	Cl	2100 w	1.36 s	14.01 s	-14.02 s
6	SiEt ₃	4	I	2000 s	1.67 d	19.16 d	-17.13 s
7	SiEt ₃	4	Br	2005 s	1.50 d	18.46 d	-21.13 s
8	SiEt ₃	2	Br	2000 s	1.46 s	15.09 s	-12.72 s
9	SiEt ₃	2	Cl	2000 s	1.40 s	14.15 s	-12.77 s
10	Si <i>i</i> Pr ₃	4	I	2000 s	1.63 d	19.49 d	-21.80 s
11	Si <i>i</i> Pr ₃	4	Br	2005 s	1.41 d	18.54 d	-22.46 s
12	Si <i>i</i> Pr ₃	2	Br	2005 s	1.52 d	15.56 d	14.19 s
13	Si <i>i</i> Pr ₃	2	Cl	2005 s	1.41 s	14.29 s	7.66 s
14	SiPh ₃	3	I	2000 s	1.53 d	18.89 d	19.93 s
15	SiPh ₃	3	Br	2000 s	1.46 s	17.45 d	-21.84 s
16	SiPh ₃	2	I	2020 s	1.52 s	17.71 s	-12.62 s
17	SiPh ₃	2	Br	2020 s	1.45 s	15.07 s	-12.88 s
18	SiPh ₃	2	Cl	2020 s	1.36 s	13.94 s	-12.41 s
19	Ph	3	I	2085 s	1.64 d	19.24 d	-16.14 s
20	Ph	3	Br	2080 s	1.56 d	17.43 d	-15.39 s
21	Ph	4	I	2100 s	1.62 d	19.24 d	19.36 s
22	Ph	4	Br	2095 s	1.48 d	18.07 d	-26.28 s
23	Ph	2	I	2090 s	1.61 s	16.71 s	11.74 s
24	Ph	2	Br	2100 s	1.51 s	15.15 s	12.07 s
25	Ph	2	Cl	2100 s	1.43 s	13.90 s	-11.76 s



Verb. Nr.	R	X	IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	¹ H-NMR P(CH ₃) ₃	¹³ C-NMR P(CH ₃) ₃	³¹ P-NMR P(CH ₃) ₃
26	CMe ₃	I	2010 w 1955 w n.b.	1.45 t'	15.87 t'	-16.06 s
27	CMe ₃	Br	2100 w 2010 w 1950 w	1.35 t'	14.29 t'	-16.09 s
28	CMe ₃	Cl	2095 w 2005 w 1950 w	1.28 t'	13.38 t'	
29	SiEt ₃	I	2080 m 2060 m 2000 w	1.61 s	16.21 t'	-13.99 s
30	SiEt ₃	Br	2080 s n.b. n.b.	1.38 t'	14.17 t'	13.72 s
31	SiEt ₃	Cl	2080 s n.b. 2000 m	1.20 t'	13.32 t'	-13.29 s
32	Si <i>i</i> Pr ₃	I	2060 w 2010 w 1980 w	1.59 s	17.13 s	-12.76 s
33	Si <i>i</i> Pr ₃	Br	2085 w 2020 s 1985 w	1.75 s	15.21 s	-13.25 s
34	Si <i>i</i> Pr ₃	Cl	2060 w 2020 w 1970 w	1.43 s	13.99 s	

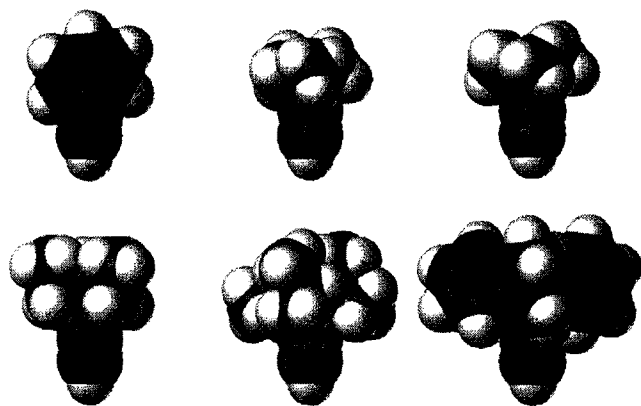


Abb. 1. Molekülmodelle zur Abschätzung des Raumbedarfs: $\text{PhC}\equiv\text{C}-$ < $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{C}-$ < $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-$ < $\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-$ < $(\text{Me}_2\text{CH})_3\text{SiC}\equiv\text{C}-$ < $\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-$

Da keiner der bekannten elektronischen Parameter^[4] den Substituenteneinfluß auf die Reaktion (1) richtig wiedergibt, wurde der Raumbedarf anhand von Modellen^[5] (Abb. 1) abgeschätzt. Hier ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, daß ohne Kenntnis des Reaktionsmechanismus eine sterische Kontrolle im Schlüsselschritt der oxidativen Verknüpfung auf eine hypothetische Zwischenstufe bezogen werden muß. Mit dieser Einschränkung läßt sich immerhin aussagen, daß ein zu geringer Raumbedarf ($R = \text{Ph}$) Konkurrenzreaktionen begünstigt, während ein zu hoher ($R = \text{SiPh}_3$) das Metallzentrum blockiert. Optimale sterische Abschirmung wird eine reaktive Zwischenstufe gerade hinreichend stabilisieren, so daß diese selektiv unter C,C-Verknüpfung reagieren kann.

Oxidative Verknüpfung im Kristall und Strukturen von $\text{NiBr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ und **25**

Die Umwandlung durch oxidative Trimerisierung der Alkynylgruppen von $\text{NiBr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ ^[11] nach Gl. (1) wird thermisch induziert und verläuft bei 30°C langsam genug für eine genauere Beobachtung. Dazu wurden mehrere Einkristalle unter Argon in Paraffin gelegt und unter dem Lichtmikroskop ohne Oberflächenreflexe in Durchsicht abgebildet. Nach einigen Minuten erscheinen in allen Kristallen isolierte schwarze Punkte, von denen ausgehend sich die Umwandlung ausbreitet (Abb. 2), während in den immer noch durchsichtigen Zonen nur wenig neue Keime gebildet werden. Damit entspricht der zeitliche Verlauf einer heterogenen Keimbildung.

Dieser Befund wird gestützt durch die Röntgenstrukturanalyse an einem der Einkristalle, die isolierte Moleküle $\text{NiBr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ erkennen läßt, aber keine zwischenmolekularen Kontakte, die eine Reaktion (1) im Kristall einleiten könnten (Abb. 3).

In der gleichen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert das Chlorid **25** (Abb. 4), das sich einer entsprechenden Umwandlung weder im festen Zustand noch in Lösung unterwerfen läßt. Damit sind strukturelle Besonderheiten als Voraussetzung für das Eintreten der Reaktion (1) im Kristall nicht zu erkennen.

Struktur von pentakoordiniertem **19**

An das Nickel(II)-Zentrum der neuartigen Alkynylverbindung **19** sind neben den drei Neutralliganden ein Alkynyl- und ein Iodid-Ion in äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide koordiniert (Abb. 5) ähnlich wie in der Struktur von $\text{NiBr}_2(\text{PMe}_3)_3$ ^[6]. Atomabstände in den linearen NiCC-Gruppen von **25** und **19** sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich trotz verschiedener Koordinationszahlen am Nickel, während das äquatorial-ständige P3-Atom wie erwartet einen deutlich längeren NiP-Abstand aufweist als die im normalen Abstand^[7] gebundenen übrigen PMe_3 -Liganden in **25** und **19**.

In Lösung zeigt **19** bei ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen jeweils nur ein PMe_3 -Dublett neben dem Multiplett der Phenylprotonen, entsprechend wird eine einzige ³¹P-Resonanz bei $\delta = -16$ gefunden. Dies deutet auf raschen Platzwechsel der Liganden. Durch Abkühlen der Lösung auf -80°C wird jedoch außer den üblichen Temperatur-shifts keine Aufspaltung der Signale beobachtet.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen wurden unter Argon gehandhabt, Angaben zur Arbeitsweise finden sich an anderer Stelle^[8]. – 1-Halogeno-1-alkyne^[9] und $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ^[10] wurden nach Literaturmethoden hergestellt.

Tetrakis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)ethynyl]nickel(II)-iodid (1): Zu einer Lösung von 0.97 g (2.67 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O wird bei -20°C eine Lösung von 0.60 g (2.68 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in 5 ml Et_2O gegeben. Beim Aufwärmen auf 20°C färbt sich die blaßgelbe Lösung dunkelrot. Kristallisation bei -20°C liefert orangegoldene Plättchen; Ausb. 1.46 g (93%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2040\text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$). – ¹H-NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.06$ (s, 9H, SiCH_3); 1.58 [d, ²J(PH) = 7.6 Hz, 36H, PCH_3]. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.65$ (s, SiCH_3); 19.21 [d, ¹J(PC) = 23.0 Hz, PCH_3]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -19.43$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 210 (3) $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 194 (6) $[(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2]^+$, 173 (26) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiMe}_3]^+$. – $\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{I}-\text{NiP}_4\text{Si}$ (587.1): ber. C 34.78, H 7.73, P 21.10; gef. C 34.68, H 7.79, P 21.15.

(3,3-Dimethyl-1-butynyl)tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-iodid (2): 0.95 g (2.62 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ werden in 80 ml Et_2O gelöst und bei -40°C mit einer Lösung von 0.55 g (2.64 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CCMe}_3$ in 15 ml Et_2O versetzt. Beim Aufwärmen auf 20°C färbt sich die Lösung langsam dunkelviolett. Die Kristallisation bei $+4^\circ\text{C}$ führt zu orangegoldenen feinen Plättchen; Ausb. 1.21 g (81%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$). – ¹H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.19$ (s, 9H, CCH_3); 1.56 [d, ²J(PH) = 7.3 Hz, 36H, PCH_3]. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 19.37$ [d, ¹J(PC) = 22.0 Hz, PCH_3]; 31.95 (s, CCH_3). – ³¹P NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -20.46$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 210 (24) $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 162 (25) $[(\text{Me}_3\text{C}\equiv\text{C})_2]^+$, 157 (20) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CCMe}_3]^+$. – $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{I}-\text{NiP}_4$ (571.0): ber. C 37.86, H 7.94, P 21.70; gef. C 37.24, H 7.79, P 21.10.

(3,3-Dimethyl-1-butynyl)tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-bromid (3): 1.05 g (2.89 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O werden bei -20°C mit 0.47 g (2.91 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{CCMe}_3$ in 5 ml Et_2O umgesetzt. Bei Erwärmen auf 20°C färbt sich die Lösung dunkelrot. Kri-

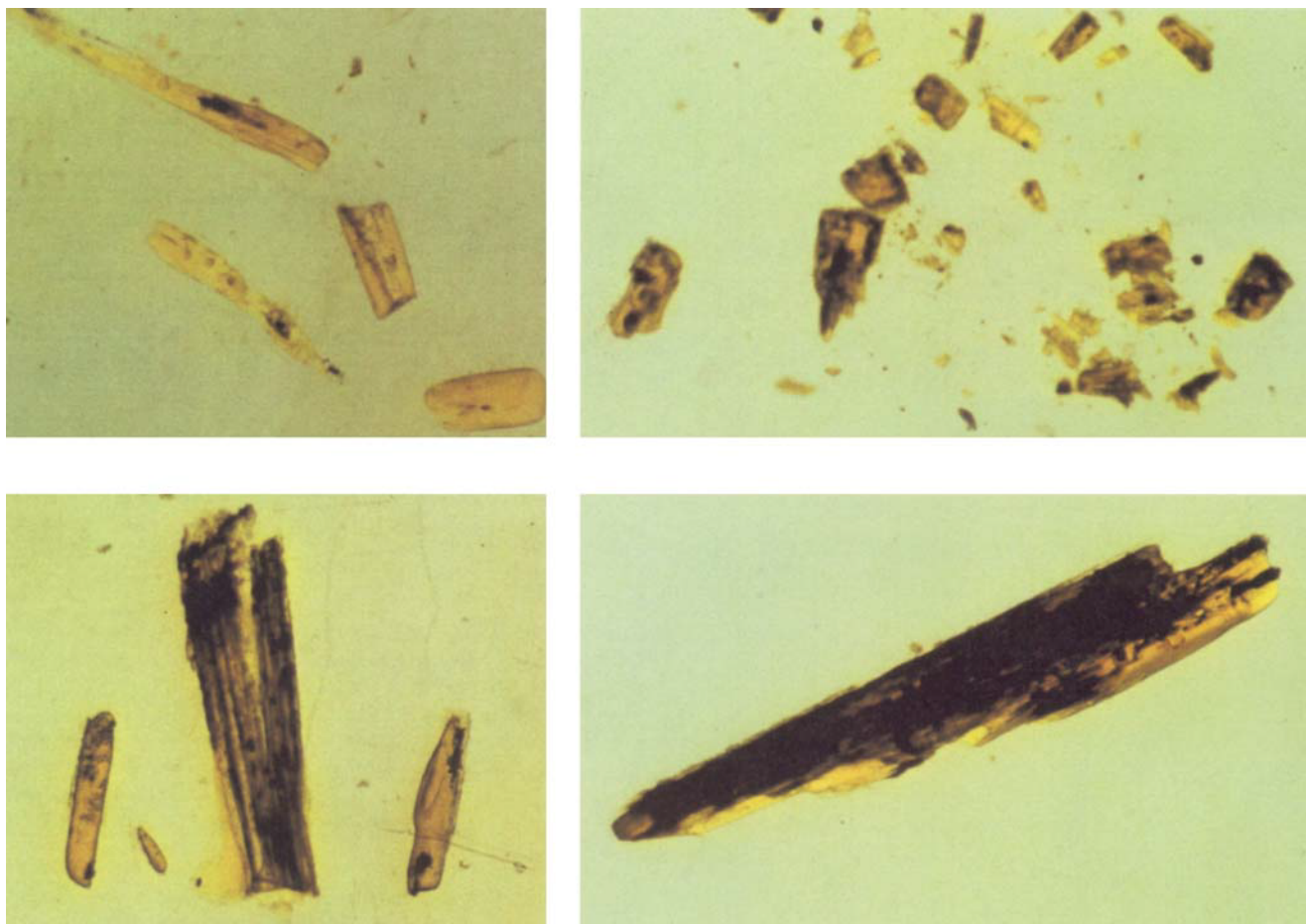


Abb. 2. Kristalle von $\text{NiBr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ in Paraffin bei 30°C (Vergrößerung 1:50) nach 1 min, 5 min, 15 min und 45 min; wir danken für die Kristallaufnahmen Herrn Prof. Dr. R. Kniep und Frau H. Wolf

stallisation bei 4°C liefert orangegoldene Plättchen; Ausb. 1.25 g (83%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.17$ (s, 9H, CCH_3); 1.48 [d, $^2J(\text{PH}) = 6.5\text{ Hz}$, 36H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 18.44$ [d, $^1J(\text{PC}) = 18.6\text{ Hz}$, PCH_3]; 32.04 (s, CCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -19.29$ (s, PCH_3). – $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{BrNiP}_4$ (524.0): ber. C 41.23, H 8.65, P 23.64; gef. C 40.38, H 8.27, P 23.89.

trans-Bromo(3,3-dimethyl-1-butynyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) (4): Im dynamischen Vakuum werden 0.97 g (1.85 mmol) 3 15 min auf 50°C erwärmt. Die orangegoldenen Plättchen färben sich dunkelrot und zerfallen dann zu gelbem Pulver. Kristallisation aus 30 ml Pentan ergibt gelbe Nadeln; Ausb. 0.65 g (95%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2095\text{ cm}^{-1}$ (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.13$ (s, 9H, CCH_3); 1.42 (s, 18H, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 15.10$ (s, PCH_3); 32.46 (s, CCH_3); 103.87, 127.27 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -14.15$ (s, PCH_3). – MS, m/z (%): 372 (40) [$\text{M} + 2^+$], 370 (1) [M^+], 157 (100) [$\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CCMe}_3^+$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BrNiP}_2$ (371.9): ber. C 38.76, H 7.31, P 16.65; gef. C 38.33, H 7.27, P 16.88.

trans-Chloro(3,3-dimethyl-1-butynyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) (5): Einer Lösung von 0.96 g (2.62 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O werden bei -20°C 0.30 g (2.57 mmol) $\text{ClC}\equiv\text{CCMe}_3$ zugesetzt. Die Lösung färbt sich beim Aufwärmen langsam rot. Kristallisation bei -20°C ergibt gelbe Nadeln; Ausb.

0.73 g (85%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.12$ (s, 9H, CCH_3); 1.36 (s, 18H, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 14.01$ (s, PCH_3); 32.55 (s, CCH_3); 127.11 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -14.02$ (s, PCH_3). – MS, m/z (%): 326 (1) [M^+], 157 (100) [$\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CCMe}_3^+$]. – $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClNiP}_2$ (327.4): ber. C 44.02, H 8.31, P 18.92; gef. C 43.65, H 8.80, P 18.66.

[(Triethylsilyl)ethynyl]tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-iodid (6): In 70 ml Et_2O werden 0.70 g (1.93 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ vorgelegt und bei 20°C mit 0.51 g (1.93 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CSiEt}_3$ in 2 ml Et_2O versetzt. Innerhalb von 5 min wird die Lösung tiefrot. Bei $+4^\circ\text{C}$ kristallisiert das Produkt in dunkelroten Quadern; Ausb. 1.13 g (94%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000\text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.60$ [q, $^3J(\text{HH}) = 7.9\text{ Hz}$, 6H, CH_2]; 1.02 [t, $^3J(\text{HH}) = 7.9\text{ Hz}$, 9H, CH_3]; 1.67 [d, $^2J(\text{PH}) = 8.1\text{ Hz}$, 36H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 5.80$ (s, CH_2); 7.97 (s, CH_3); 19.16 [d, $^1J(\text{PC}) = 24.8\text{ Hz}$, PCH_3]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -17.13$ (s, PCH_3). – $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{INiP}_4\text{Si}$ (629.2): ber. C 38.18, H 8.17, P 19.69; gef. C 39.26, H 7.81, P 19.32.

[(Triethylsilyl)ethynyl]tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-bromid (7): 1.02 g (2.81 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O werden mit 0.62 g (2.83 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{CSiEt}_3$ bei 20°C umgesetzt, wobei sich die Lösung zunächst blau, dann dunkelrot färbt. Bei $+4^\circ\text{C}$ scheiden sich aus der Lösung rote quaderförmige Kristalle ab;

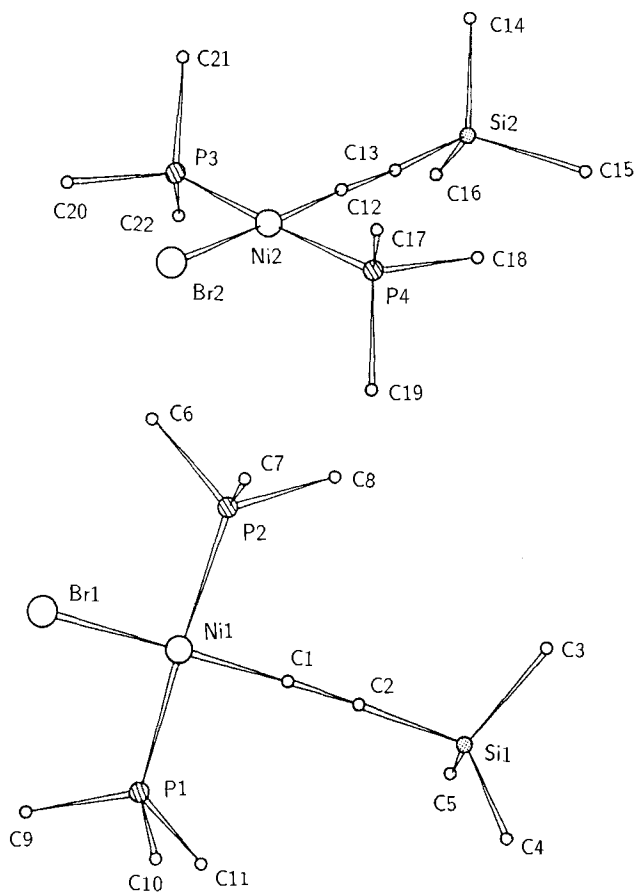


Abb. 3. Molekülstruktur von $\text{NiBr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], in [] sind die entsprechenden Werte für das zweite Molekül in der Elementarzelle angegeben: Ni1–Br1 2.326(4) [Ni2–Br2 2.318(4)], Ni1–P1 2.211(7) [Ni2–P3 2.207(7)], Ni1–C1 1.773(23) [Ni2–C12 1.818(25)], C1–C2 1.250(27) [C12–C13 1.237(28)]; P1–Ni1–Br1 92.7(2) [P3–Ni2–Br2 95.2(2)], P2–Ni1–Br1 91.1(2) [P4–Ni2–Br2 91.3(2)], P1–Ni1–P2 175.2(3) [P3–Ni2–P4 173.4(3)], C1–Ni1–Br1 173.4(7) [C12–Ni2–Br2 179.7(4)], C1–Ni1–P1 87.7(7) [C12–Ni2–P3 84.9(8)], C1–Ni1–P2 87.6(7) [C12–Ni2–P4 88.5(8)], C2–C1–Ni1 175.9(20) [C13–C12–Ni2 178.7(22)], C1–C2–Si1 177.2(21) [C12–C13–Si2 177.1(23)]

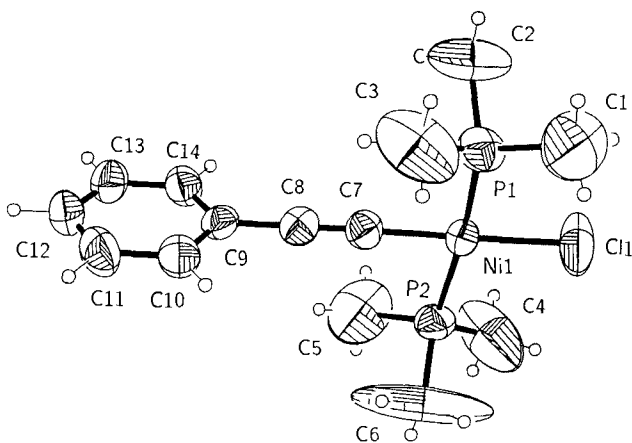


Abb. 4. Molekülstruktur von **25**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–C1 2.167(2), Ni1–P1 2.204(2), Ni1–P2 2.195(2), Ni1–C7 1.821(6), C11–Ni1–P1 93.0(1), C11–Ni1–P2 93.2(1), P1–Ni1–P2 173.1(1), P1–Ni1–C7 87.8(2), P2–Ni1–C7 86.1(2), Ni1–C7–C8 177.1(6), C7–C8–C9 179.3(7)

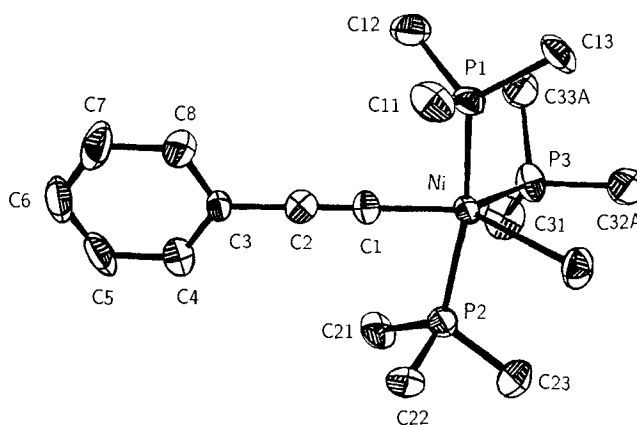


Abb. 5. Molekülstruktur von **19**, ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ni–I 2.821(1), Ni–P1 2.186(3), Ni–P2 2.191(3), Ni–P3 2.234(4), Ni–C1 1.874(9), C1–C2 1.18(1), C2–C3 1.46(1); I–Ni–P1 88.5(1), I–Ni–P2 89.0(1), I–Ni–P3 101.9(1), I–Ni–C1 119.5(3), P1–Ni–P2 162.2(1), P1–Ni–P3 99.4(1), P2–Ni–P3 98.4(1), P1–Ni–C1 83.0(3)

Ausb. 1.55 g (95%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2005 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.50$ [q, $^3J(\text{HH}) = 7.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_2]; 0.93 [t, $^3J(\text{HH}) = 7.8 \text{ Hz}$, 9H, CH_3]; 1.50 [d, $^2J(\text{PH}) = 7.4 \text{ Hz}$, 36H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 5.53$ (s, CH_2); 7.77 (s, CH_3); 18.46 [d, $^1J(\text{PC}) = 20.8 \text{ Hz}$, PCH_3]; 119.76, 126.30 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -21.13$ (s, PCH_3). – $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{BrNiP}_4\text{Si}$ (582.2): ber. C 41.26, H 8.83, P 21.28; gef. C 40.80, H 8.93, P 22.29.

trans-Bromo[(triethylsilyl)ethynyl]bis(trimethylphosphan)-nickel(II) (**8**): Erwärmt man 0.95 g (1.63 mmol) **7** im dynamischen Vakuum 30 min auf 40°C, so erhält man ein gelbes Pulver. Extraktion mit Pentan und anschließende Kristallisation bei –80°C liefert gelbe Plättchen; Ausb. 0.66 g (93%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.49$ [q, $^3J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 6H, CH_2]; 0.95 [t, $^3J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 9H, CH_3]; 1.46 (s, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 5.75$ (s, CH_2); 7.87 (s, CH_3); 15.09 (s, PCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -12.72$ (s, PCH_3). – MS, m/z (%): 428 (59) [M^+], 218 (3) [$\text{BrC}\equiv\text{CSiEt}_3^+$], 215 (100) [$\text{PMe}_3\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3^+$]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BrNiP}_2\text{Si}$ (430.0): ber. C 39.10, H 7.73, P 14.41; gef. C 39.62, H 8.43, P 14.20.

trans-Chloro[(triethylsilyl)ethynyl]bis(trimethylphosphan)-nickel(II) (**9**): In 80 ml Et_2O werden 1.61 g (4.44 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ mit 0.76 g (4.44 mmol) $\text{ClC}\equiv\text{CSiEt}_3$ in 2 ml Et_2O bei 20°C zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelber Feststoff, der aus 30 ml Pentan bei –20°C zu gelben Nadeln kristallisiert; Ausb. 1.67 g (98%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 0.44$ [q, $^3J(\text{HH}) = 7.8 \text{ Hz}$, 6H, CH_2]; 0.91 [t, $^3J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, 9H, CH_3]; 1.40 (s, 18H, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 5.23$ (s, CH_2); 7.92 (s, CH_3); 14.15 (s, PCH_3), 121.15, 121.73 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -12.77$ (s, PCH_3). – MS, m/z (%): 384 (45) [M^+], 215 (27) [$\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiEt}_3^+$]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{ClNiP}_2\text{Si}$ (385.6): ber. C 43.61, H 8.63, P 16.07; gef. C 43.40, H 8.71, P 16.20.

[(Triisopropylsilyl)ethynyl]tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-iodid (**10**): Eine Lösung von 0.44 g (1.43 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CSiPr}_3$ in 10 ml Et_2O wird mit 0.52 g (1.43 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 85 ml Et_2O bei 20°C zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Lösung ändert sich hierbei nach rotorange. Durch Kristallisation bei +4°C erhält man dunkelrote Nadeln; Ausb. 0.96 g (99%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000$

cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.08$ (m, 21 H, CH, CH_3); 1.63 [d, $^2J(\text{PH}) = 8.0$ Hz, 36 H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 13.00$ (s, CH); 19.14 (s, CH_3); 19.49 [d, $^1J(\text{PC}) = 23.6$ Hz, PCH_3]; 71.18 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -21.80$ (s, PCH_3). – $\text{C}_{23}\text{H}_{57}\text{INiP}_2\text{Si}$ (671.3): ber. C 41.15, H 8.58, P 18.46; gef. C 41.21, H 8.46, P 18.85.

[(*Triisopropylsilyl*)ethinyl]tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-bromid (**11**): 0.60 g (1.65 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 85 ml Et_2O werden bei 20°C mit 0.43 g (1.65 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{CSiPr}_3$ umgesetzt. Die Farbe der Lösung wird dabei langsam tiefrot. Kristallisation bei $+4^\circ\text{C}$ ergibt dunkelrote Nadeln; Ausb. 0.94 g (92%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2005$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.03$ (m, 21 H, CH, CH_3); 1.41 [d, $^2J(\text{PH}) = 6.0$ Hz, 36 H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 13.00$ (s, CH); 18.54 [d, $^1J(\text{PC}) = 19.0$ Hz, PCH_3]; 19.27 (s, CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -22.46$ (s, PCH_3). – $\text{C}_{23}\text{H}_{57}\text{BrNiP}_4\text{Si}$ (624.3): ber. C 44.25, H 9.20, P 19.85; gef. C 44.12, H 9.26, P 19.81.

trans-Bromo[(*triisopropylsilyl*)ethinyl]bis(trimethylphosphan)-nickel(II) (**12**): 0.52 g (0.83 mmol) **11** werden im dynamischen Vakuum 4 h auf 90°C erhitzt. Dabei zerfallen die dunkelroten Nadeln zu gelbem Pulver. Durch Extraktion mit Pentan und anschließende Kristallisation bei -20°C erhält man gelbe Plättchen; Ausb. 0.37 g (94%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2005$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.08$ (m, 21 H, CH, CH_3); 1.52 [d, $^2J(\text{PH}) = 9.0$ Hz, 18 H, PCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 12.78$ (s, CH); 15.56 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, PCH_3]; 19.25 (s, CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -14.19$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 470 (23) $[\text{M}^+]$, 362 (61) $[(\text{iPr}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2^+]$, 257 (54) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPr}_3^+]$. – $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{BrNiP}_2\text{Si}$ (472.1): ber. C 43.25, H 8.33, P 13.12; gef. C 43.15, H 8.30, P 13.21.

trans-Chloro[(*triisopropylsilyl*)ethinyl]bis(trimethylphosphan)-nickel(II) (**13**): Zu 0.76 g (2.09 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O werden bei 20°C 0.45 g (2.09 mmol) $\text{ClC}\equiv\text{CSiPr}_3$ gegeben. Die Lösung färbt sich im Verlauf der Reaktion langsam dunkelgelb. Bei -20°C kristallisiert das Produkt in Form verwachsener zitronengelber Plättchen; Ausb. 0.86 g (96%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2005$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.04$ (m, 21 H, CH, CH_3); 1.41 (s, 36 H, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 12.86$ (s, CH); 14.29 (s, PCH_3); 19.37 (s, CH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -7.66$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 426 (100) $[\text{M}^+]$, 362 (16) $[(\text{iPr}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2^+]$, 257 (81) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPr}_3^+]$. – $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{ClNiP}_2\text{Si}$ (427.7): ber. C 47.74, H 9.19, P 14.48; gef. C 47.65, H 9.35, P 14.52.

Iodotris(trimethylphosphan)[(triphenylsilyl)ethinyl]nickel(II) (**14**): 1.15 g (3.17 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 85 ml Et_2O werden bei 30°C mit einer Lösung von 1.30 g (3.17 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CSiPh}_3$ in 10 ml Et_2O versetzt. Zunächst färbt sich die Lösung rot. Nach 2 h beginnen sich bordeauxfarbene Quader abzuschneiden. Die Kristallisation wird bei $+4^\circ\text{C}$ vervollständigt; Ausb. 2.17 g (98%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.53$ [d, $^2J(\text{PH}) = 8.9$ Hz, 27 H, PCH_3]; 7.48 (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 18.89$ [d, $^1J(\text{PC}) = 27.3$ Hz, PCH_3]; 66.03 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.06, 129.65, 135.83, 136.25 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -19.93$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 569 (0.5) $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)^+]$, 566 (8) $[(\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2^+]$, 359 (1) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPh}_3^+]$. – $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{INiP}_3\text{Si}$ (697.2): ber. C 49.69, H 6.08, P 13.33; gef. C 49.61, H 6.20, P 13.09.

Bromotris(trimethylphosphan)[(triphenylsilyl)ethinyl]nickel(II) (**15**): Eine Lösung von 1.01 g (2.78 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 60 ml Et_2O

wird bei 30°C mit einer Lösung von 1.01 g (2.78 mmol) $\text{BrC}\equiv\text{CSiPh}_3$ in 15 ml Et_2O vermischt, wobei sich die Lösung sofort dunkelrot färbt. Die bei 20°C beginnende Kristallisation wird bei $+4^\circ\text{C}$ vervollständigt; Ausb. 1.75 g (97%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2000$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.46$ (s, 27 H, PCH_3); 7.48 (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 17.45$ [d, $^1J(\text{PC}) = 19.7$ Hz, PCH_3]; 66.02, 70.90 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.09, 129.72, 135.79, 136.04 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -21.84$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 359 (1) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPh}_3^+]$. – $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{BrNiP}_3\text{Si}$ (650.2): ber. C 53.65, H 6.52, P 14.29; gef. C 53.19, H 6.53, P 13.85.

trans-Iodobis(trimethylphosphan)[(triphenylsilyl)ethinyl]nickel(II) (**16**): Erhitzt man 2.80 g (4.02 mmol) **14** 6 h im dynamischen Vakuum auf 100°C , so wird Schwarzfärbung des Feststoffs beim Schmelzen beobachtet. Die erkalteten Reaktionsprodukte werden mit Pentan extrahiert. Kristallisation bei -10°C ergibt gelbe Quader; Ausb. 0.50 g (21%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2020$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.52$ (s, 18 H, PCH_3); 7.49 (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 17.71$ (s, PCH_3); 127.90, 129.57, 135.65, 135.85 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -12.62$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 620 (5) $[\text{M}^+]$.

trans-Bromobis(trimethylphosphan)[(triphenylsilyl)ethinyl]nickel(II) (**17**): Erhitzt man 2.60 g (4.0 mmol) **15** 10 h im dynamischen Vakuum auf 100°C , so erhält man einen schmutzig orange-farbenen Rückstand. Extraktion mit Pentan und anschließende Kristallisation bei $+10^\circ\text{C}$ ergeben gelbe verwachsene Plättchen; Ausb. 0.57 g (20%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2020$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.45$ (s, 18 H, PCH_3); 7.40 (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 15.07$ (s, PCH_3); 103.62, 118.91 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.56, 130.18, 136.17, 136.72 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -12.88$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 572 (76) $[\text{M}^+]$, 566 (5) $[(\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2^+]$, 359 (44) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPh}_3^+]$. – $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{BrNiP}_2\text{Si}$ (574.1): ber. C 54.39, H 5.81, P 10.79; gef. C 55.09, H 6.25, P 10.61.

trans-Chlorobis(trimethylphosphan)(triphenylsilyl)ethinylnickel(II) (**18**): 0.44 g (1.21 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 80 ml Et_2O werden bei 20°C mit 0.39 g (1.21 mmol) $\text{ClC}\equiv\text{CSiPh}_3$ in 10 ml Et_2O zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird hierbei orange. Kristallisation bei $+10^\circ\text{C}$ führt zu verwachsenen Plättchen; Ausb. 0.62 g (97%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2020$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.36$ (s, 18 H, PCH_3); 7.50 (m, 15 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 13.94$ (s, PCH_3); 128.52, 130.13, 136.14, 136.82 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -12.41$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 566 (9) $[(\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_2^+]$, 528 (31) $[\text{M}^+]$, 359 (18) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CSiPh}_3^+]$. – $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{ClNiP}_2\text{Si}$ (529.7): ber. C 58.95, H 6.29, P 11.69; gef. C 59.35, H 6.83, P 11.42.

Iodo(phenylethinyl)tris(trimethylphosphan)nickel(II) (**19**): Zu einer Lösung von 1.09 g (3.00 mmol) $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ in 90 ml Et_2O wird bei -20°C langsam eine Lösung von 0.68 g (3.00 mmol) $\text{IC}\equiv\text{CPh}$ in 5 ml Et_2O getropft. Während des Aufwärmens auf 20°C wird die Lösung dunkelviolett. Das Produkt kristallisiert bei -20°C in dunkelvioletten länglichen Plättchen; Ausb. 1.51 g (98%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2085$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 1.64$ [d, $^2J(\text{PH}) = 9.0$ Hz, 27 H, PCH_3]; 7.16 (m, 5 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = 19.24$ [d, $^1J(\text{PC}) = 27.7$ Hz, PCH_3]; 107.32, 111.99 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$); 125.52, 128.68, 129.82, 130.93 (s, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25°C): $\delta = -16.14$ (s, PCH_3). – MS, *m/z* (%): 438 (89) $[\text{M} - \text{PMe}_3^+]$, 202 (7) $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2^+]$, 177 (25) $[\text{Me}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}^+]$. – $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{INiP}_3$ (515.0): ber. C 39.65, H 6.26; gef. C 39.70, H 6.26.

Bromo(phenylethynyl)tris(trimethylphosphan)nickel(II) (20): Zu 1.13 g (3.11 mmol) Ni(PMe₃)₄ in 80 ml Et₂O werden bei -20°C 0.57 g (3.14 mmol) BrC≡CPh in 20 ml Et₂O gegeben. Bei +4°C kristallisieren dunkelviolette längliche Plättchen; Ausb. 1.17 g (80%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2080 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.56 [d, ²J(PH) = 8.4 Hz, 27H, PCH₃]; 7.16 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 17.43 [d, ¹J(PC) = 24.8 Hz, PCH₃]; 102.02, 115.68 (s, C≡C); 126.04, 128.68, 130.67 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -15.39 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 202 (69) [(PhC≡C)₂]⁺, 177 (52) [Me₃PC≡CPh]⁺. – C₁₇H₃₂BrNiP₃ (468.0): ber. C 43.63, H 6.89, P 19.86; gef. C 43.78, H 6.70, P 19.86.

(Phenylethynyl)tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-iodid (21): Zu einer Lösung von 0.98 g (1.90 mmol) **19** in Et₂O werden 2 ml PMe₃ (Überschuß) kondensiert, wobei **21** sofort ausfällt. Die Fällung wird bei +4°C vervollständigt; Ausb. 1.12 g (99%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.62 [d, ²J(PH) = 8.3 Hz, 36H, PCH₃]; 7.19 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 19.24 [d, ¹J(PC) = 24.1 Hz, PCH₃]; 126.28, 129.09, 130.71 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -19.36 (s, PCH₃). – C₂₀H₄₁INiP₄ (591.0): ber. C 40.64, H 6.99; gef. C 40.04, H 6.62.

(Phenylethynyl)tetrakis(trimethylphosphan)nickel(II)-bromid (22): 1.02 g (2.17 mmol) **20** werden in 80 ml THF gelöst und mit 3 ml PMe₃ (Überschuß) bei -20°C wird **22** in Form orangegoldener Plättchen ausgefällt. Die Kristallisation wird bei +4°C vervollständigt; Ausb. 1.12 g (95%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2095 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.48 [d, ²J(PH) = 6.7 Hz, 36H, PCH₃]; 7.18 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 18.07 [d, ¹J(PC) = 18.1 Hz, PCH₃]; 126.35, 129.10, 130.77 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -26.28 (s, PCH₃). – C₂₀H₄₁BrNiP₄ (544.0): ber. C 44.16, H 7.60, P 22.77; gef. C 43.99, H 8.11, P 22.54.

trans-Iodo(phenylethynyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) (23): 0.74 g (1.25 mmol) **21** werden im dynamischen Vakuum 1–3 h auf 60°C erhitzt. Die zuvor orangefarbene Substanz färbt sich braun-gelb. Extraktion mit Pentan und anschließende Kristallisation bei -20°C liefern braungelbe Nadeln; Ausb. 0.30 g (55%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2090 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.61 (s, 18H, PCH₃); 7.13 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 16.71 (s, PCH₃); 118.03 (s, C≡C); 126.13, 128.73, 129.32, 130.66 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -11.74 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 438 (100) [M⁺], 202 (8) [(PhC≡C)₂]⁺, 177 (2) [Me₃PC≡CPh]⁺. – C₁₄H₂₃INiP₂ (438.9): ber. C 38.31, H 5.28, P 14.11; gef. C 38.25, H 5.28, P 13.97.

trans-Bromo(phenylethynyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) (24): 1.14 g (2.06 mmol) **22** werden im dynamischen Vakuum 20 min auf 30–40°C erwärmt, wobei die orangegoldenen Plättchen zu gelbem Pulver zerfallen. Durch Extraktion mit Pentan und Kristallisation bei -20°C werden gelbe Nadeln erhalten; Ausb. 0.63 g (78%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.51 (s, 18H, PCH₃); 7.23 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 15.15 (s, PCH₃); 99.25, 117.00 (s, C≡C); 126.29, 128.94, 131.01 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -12.07 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 390 (16) [M⁺], 202 (16) [(PhC≡C)₂]⁺, 177 (2) [Me₃PC≡CPh]⁺. – C₁₄H₂₃BrNiP₂ (391.9): ber. C 42.91, H 5.92; gef. C 42.55, H 5.83.

trans-Chloro(phenylethynyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) (25): Eine Lösung von 0.98 g (2.70 mmol) Ni(PMe₃)₄ in 80 ml Et₂O wird bei -20°C mit 0.37 g (2.70 mmol) in 10 ml Et₂O versetzt. Aus

der Mischung fällt ein roter Feststoff aus, der sich bei Erwärmen auf 20°C wieder auflöst. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der gelbe Feststoff mit 50 ml Pentan extrahiert. Bei -20°C wachsen gelbe Nadeln; Ausb. 0.85 g (91%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹ (s, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.43 (s, 18H, PCH₃); 7.15 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 13.90 (s, PCH₃); 96.58, 118.59 (s, C≡C); 126.21, 128.91, 129.09, 131.09 (s, C₆H₅). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -11.76 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 346 (1) [M⁺], 202 (11) [(PhC≡C)₂]⁺, 177 (44) [Me₃PC≡CPh]⁺. – C₁₄H₂₃ClNiP₂ (347.4): ber. C 48.40, H 6.67, P 17.83; gef. C 48.29, H 6.75, P 17.65.

trans-Iodo[(Z)-2-tert-butyl-1-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-5,5-dimethyl-1-hexen-3-ynyl]bis(trimethylphosphan)nickel(II) (26): 0.95 g (1.66 mmol) **2** werden bei 60–70°C 4 h im dynamischen Vakuum erhitzt. Durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation wird **26** in braungelben Quadern abgetrennt; Ausb. 0.19 g (60% bez. auf C₂CM₃, 30% bez. auf Ni). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2010 cm⁻¹, 1955 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.21, 1.29, 1.35 (s, 9H, CCH₃); 1.45 {t', ¹J(PH) + ⁴J(PH)} = 7.7 Hz, 18H, PCH₃. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 15.87 [t', ¹J(PH) + ³J(PH)} = 28.8 Hz, PCH₃]; 30.40, 30.96, 31.88 (s, CCH₃); 69.12, 71.26 (s, C=C); 97.65, 119.75, 136.63 (s, C≡C). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -16.06 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 580 (100) [M⁺], 504 (19) [M - PMe₃]⁺, 486 (14) [(CMe₃)₃C₆]₂⁺, 319 (11) [Me₃P{C₆(CMe₃)₃}]⁺. – C₂₄H₄₅INiP₂ (581.2): ber. C 49.60, H 7.80, P 10.66; gef. C 49.86, H 7.20, P 10.78.

trans-Bromo-[(Z)-2-tert-butyl-1-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-5,5-dimethyl-1-hexen-3-ynyl]bis(trimethylphosphan)nickel(II) (27): 1.08 g (2.90 mmol) **4** werden unter Argon 1 h auf 70°C erhitzt. Die Abtrennung von **27** erfolgt wie bei **26**; Ausb. 0.41 g braun-gelbe Quader (80% bez. auf C₂CM₃, 27% bez. auf Ni). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2100 cm⁻¹ (m), 2010 (w), 1950 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.19, 1.29, 1.35 (s, 9H, CCH₃); 1.35 {t', ¹J(PH) + ⁴J(PH)} = 7.8 Hz, 18H, PCH₃. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 14.29 [t', ¹J(PC) + ³J(PC)} = 28.0 Hz, PCH₃]; 30.62, 31.16, 32.01 (s, CCH₃); 81.21 [t, ³J(PC) = 4.6 Hz, C-5]; 84.79 (s, C-6); 97.36, 119.30 (s, C-1, C-2); 136.74 [t, ³J(PC) = 8.0 Hz, C-3]; 140.32 [t, ²J(PC) = 31.6 Hz, C-4]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = -16.09 (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 532 (46) [M⁺], 486 (25) [(CMe₃)₃C₆]₂⁺, 319 (100) [Me₃P{C₆(CMe₃)₃}]⁺. – C₂₄H₄₅BrNiP₂ (534.7): ber. C 53.70, H 8.49, P 11.60; gef. C 54.58, H 8.31, P 11.31.

trans-Chloro-[(Z)-2-tert-butyl-1-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-5,5-dimethyl-1-hexen-3-ynyl]bis(trimethylphosphan)nickel(II) (28): 0.47 g (2.26 mmol) **5** werden unter Argon 3 h auf 100°C erhitzt. Die Reinigung erfolgt analog zu **26**; Ausb. 0.11 g gelbe Quader (10% bez. auf C₂CM₃, 3% bez. auf Ni). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2095 cm⁻¹, 2005, 1950 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 1.10, 1.17, 1.34 (s, 9H, CCH₃); 1.28 [t', ¹J(PH) + ⁴J(PH)} = 7.9 Hz, 18H, PCH₃. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): δ = 13.88 [t', ¹J(PH) + ³J(PH)} = 26.3 Hz, PCH₃]; 30.69, 31.22, 32.05 (s, CCH₃); 57.70, 71.32 (s, C=C). – MS, *m/z* (%): 488 (70) [M⁺], 486 (23) [(CMe₃)₃C₆]₂⁺, 319 (100) [Me₃P{C₆(CMe₃)₃}]⁺.

trans-[(E)-2,4-Bis(triethylsilyl)-1-[(triethylsilyl)ethynyl]-1-buten-3-ynyl]iodobis(trimethylphosphan)nickel(II) (29): Bei 80–100°C im dynamischen Vakuum schmelzen 1.07 g (1.70 mmol) **6** unter Dunkelfärbung. Durch Extraktion und fraktionierte Kristallisation wird **29** abgetrennt; Ausb. 0.35 g (80% bez. auf C≡CSiEt₃, 27% bez. auf Ni). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2080 cm⁻¹ (m), 2060 (m), 2000 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton,

25°C): $\delta = 0.81, 1.03, 1.25, 1.37$ (m, 45H, CH₂, CH₃); 1.61 (s, 18H, PCH₃). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 4.50, 4.98, 5.40$ (s, CH₂); 7.98, 8.04, 8.17 (s, CH₃); 16.21 [t', ¹J(PC) + ³J(PC)] = 30.0 Hz, PCH₃]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = -13.99$ (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 834 (1) [(SiEt₃)₃-C₆]⁺, 754 (54) [M⁺], 417 (11) [C₆(SiEt₃)₃]⁺.

trans-{(E)-2,4-Bis(triethylsilyl)-1-[(triethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}bromobis(trimethylphosphan)nickel(II) (**30**) wird durch Erhitzen von 1.02 g (1.75 mmol) **7** im dynamischen Vakuum auf 60–80°C (1 h) dargestellt. Das hochviskose dunkelbraune Öl wird mit 20 ml Pentan extrahiert und **30** durch Kristallisation erhalten; Ausb. 0.40 g (97% bez. auf C₂SiEt₃, 32% bez. auf Ni). Innerhalb von 6 d bei 20°C wandelt sich **8** vollständig in **30** um. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2080$ cm⁻¹ (m, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 0.67-1.08$ (m, 45H, CH₂, CH₃); 1.38 [t', ¹J(PH) + ⁴J(PH)] = 7.9 Hz, 18H, PCH₃]. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 4.33, 4.81, 5.21$ (s, CH₂); 7.72, 7.83, 7.88 (s, CH₃); 14.17 [t', ¹J(PC) + ³J(PC)] = 28.5 Hz, PCH₃]; 94.94 (s, C-6); 106.78 [t, ³J(PC) = 4.0 Hz, C-5]; 114.23, 117.08 (s, C-1, C-2); 136.86 [t, ³J(PC) = 7.0 Hz, C-3]; 176.57 [t, ²J(PC) = 30.6 Hz, C-4]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = -13.72$ (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 834 (1) [(SiEt₃)₃C₆]⁺, 706 (100) [M⁺], 493 (76) [Me₃P{C₆(SiEt₃)₃}⁺]. – C₃₀H₆₃BrNiP₂Si₃ (708.6): ber. C 50.85, H 8.96; gef. C 49.48, H 8.32.

trans-{(E)-2,4-Bis(triethylsilyl)-1-[(triethylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}chlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) (**31**): Aus dem beim Erhitzen von 0.79 g (2.05 mmol) **9** auf 100°C im dynamischen Vakuum erhaltenen dunkelbraunen Öl wird durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation **31** erhalten; Ausb. 0.15 g (33% bez. auf C₂SiEt₃, 11% bez. auf Ni). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2080$ cm⁻¹ (s), 2000 (m, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 0.57-0.97$ (m, 45H, CH₂, CH₃); 1.20 [t', ¹J(PH) + ⁴J(PH)] = 8.0 Hz, 18H, PCH₃]. – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 4.78, 5.09, 5.74$ (s, CH₂); 7.84, 7.96, 7.99 (s, CH₃); 13.32 [t', ¹J(PC) + ³J(PC)] = 27.8 Hz, PCH₃]; 94.52 (s, C-6); 107.19 [t, ³J(PC) = 4.1 Hz, C-5]; 114.46, 116.42 (s, C-1, C-2); 136.66 [t, ³J(PC) = 7.0 Hz, C-3]; 175.02 [t, ²J(PC) = 30.7 Hz, C-4]. – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = -13.29$ (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 834 (4) [(SiEt₃)₃C₆]⁺, 662 (100) [M⁺], 627 (19) [M – Cl⁺], 493 (19) [Me₃P{C₆(SiEt₃)₃}⁺].

trans-{(E)-2,4-Bis(triisopropylsilyl)-1-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}iodobis(trimethylphosphan)nickel(II) (**32**): 2.30 g (3.43 mmol) **10** werden im dynamischen Vakuum 10 h auf 100°C erhitzt, wobei die roten Kristalle zu einem braunen Öl schmelzen. Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation führen zu einem Öl, das sich aus **32**, Ni(C₂SiPr₃)₂(PMe₃)₂ und Ni[(C≡CSiPr₃)(PMe₃)₂] zusammensetzt. Die Auftrennung der Produkte war nicht möglich; Rohausb. 1.12 g. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2060$ cm⁻¹ (w), 2010 (s), 1980 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 1.08$ (m, 32H, CH, CH₃); 1.59 (s, 18H, PCH₃). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 11.72, 12.55$ (s, CH); 17.13 (s, PCH₃); 18.63, 19.05 (s, CH₃). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = -12.76$ (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 1086 (5) [(SiPr₃)₃C₆]⁺, 880 (19) [M⁺], 724 (5) [(iPr₃SiC≡C){C₆(SiPr₃)₃}⁺], 572 (48) [Ni(C≡CSiPr₃)₂(PMe₃)₂]⁺, 518 (100) [Ni[(C≡CSiPr₃)(PMe₃)₂]⁺], 362 (81) [(iPr₃SiC≡C)]⁺, 257 (98) [Me₃PC≡CSiPr₃]⁺.

trans-{(E)-2,4-Bis(triisopropylsilyl)-1-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}bromobis(trimethylphosphan)nickel(II) (**33**):

2.70 g (5.71 mmol) **12** werden 8 h im dynamischen Vakuum auf 100°C erhitzt. Wie bei der Darstellung von **32** entsteht ein braunes Öl, das mit Pentan extrahiert wird. Die fraktionierte Kristallisation liefert auch hier ein dunkelbraunes Öl, das sich aus **33**, **12** und Ni(C₂SiPr₃)₂(PMe₃)₂ zusammensetzt; Rohausb. 1.42 g. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2085$ cm⁻¹ (w), 2020 (s), 1985 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 1.11$ (m, 24H, CH, CH₃); 1.75 (s, 18H, PCH₃). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 11.83, 12.29$ (s, CH); 15.21 (s, PCH₃); 18.78, 19.20 (s, CH₃); 120.23 (s, C≡C). – ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = -13.25$ (s, PCH₃). – MS, *m/z* (%): 1086 (5) [(SiPr₃)₃C₆]⁺, 832 (38) [M⁺], 724 (7) [(iPr₃SiC≡C){C₆(SiPr₃)₃}⁺], 572 (52) [Ni(C≡CSiPr₃)₂(PMe₃)₂]⁺, 470 (53) [NiBr(C≡CSiPr₃)(PMe₃)₂]⁺, 362 (29) [(iPr₃SiC≡C)]⁺, 257 (45) [Me₃PC≡CSiPr₃]⁺.

trans-{(E)-2,4-Bis(triisopropylsilyl)-1-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-1-buten-3-ynyl}chlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) (**34**): 1.70 g (3.98 mmol) **13** werden 12 h im dynamischen Vakuum auf 100°C erhitzt. Durch Extraktion mit Pentan und fraktionierte Kristallisation wird ein Gemisch gelber Nadeln erhalten, das sich aus **34**, **13** und Ni(C₂SiPr₃)₂(PMe₃)₂ zusammensetzt. Eine Trennung durch Kristallisation gelang nicht; Ausb. 0.50 g. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2060$ cm⁻¹ (w), 2020 (s), 1970 (w, νC≡C). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 1.06$ (m, 30H, CH, CH₃); 1.43 (s, 18H, PCH₃). – ¹³C-NMR (75.4 MHz, [D₆]Aceton, 25°C): $\delta = 11.65, 12.69, 12.86, 13.26$ (s, CH); 13.99 (s, PCH₃); 17.56, 18.25, 18.59, 18.79 (s, CH₃); 119.80, 121.30 (s, C≡C). – MS, *m/z* (%): 788 (5) [M⁺], 724 (3) [(iPr₃SiC≡C){C₆(SiPr₃)₃}⁺], 572 (19) [Ni(C≡CSiPr₃)₂(PMe₃)₂]⁺, 426 (20) [NiCl(C≡CSiPr₃)(PMe₃)₂]⁺, 362 (2) [(iPr₃SiC≡C)]⁺, 257 (10) [Me₃PC≡CSiPr₃]⁺.

Röntgenographische Charakterisierung und Strukturbestimmung von **19**, **25** und NiBr(C₂SiMe₃)(PMe₃)₂: Tab. 2. Alle Strukturlo-

Tab. 2. Strukturelle Daten von **19**, **25** und NiBr(C≡CSiMe₃)(PMe₃)₂ (Standardabweichungen in Klammern)^[a]

	19	25	NiBr(C ₂ SiMe ₃)(PMe ₃) ₂
Formel	C ₁₇ H ₃₃ NiP ₃	C ₁₄ H ₂₃ ClNiP ₂	C ₁₁ H ₂₇ BrNiP ₂ Si
Molgewicht [g/mol]	515.0	347.4	388.0
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)	P1 (Nr. 2)	P1 (Nr. 2)
a [pm]	1026.5(2)	960.9(4)	625.6(2)
b [pm]	927.9(2)	1116.2(3)	1633.4(7)
c [pm]	1242.1(2)	870.1(4)	2048.2(9)
α [°]	90	107.46(2)	107.1(2)
β [°]	101.21(2)	96.00(2)	95.4(1)
γ [°]	90	88.27(2)	91.2(1)
V [10 ⁶ pm ³]	1160.6(7)	885.0(6)	1988.80
Z	2	2	4
D _{calc} [g/cm ³]	1.473	1.303	1.30
μ MoKα	22.27	14.1	31.10
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAC4	Siemens R3m/V	Philips PW1100
Abtastverfahren	θ/2θ	θ/2θ	θ/2θ
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 59.5°	3° ≤ 2θ ≤ 55°	5° ≤ 2θ ≤ 40°
Zahl der Reflexe	3423	3829	3543
unabhängige Reflexe	2722 [F > 3σ(F)]	2156 [F > 4σ(F)]	2371 [F > 3σ(F)]
verfeinerte Parameter	199	152	179
Korrekturen	Absorption (halbempir.)	Absorption (empir.)	Absorption (empir.)
R ^[b]	0.0517	0.063	0.0884
R _w ^[c]	0.0538	0.057	0.0884

^[a] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400924 (für **25**) sowie -58319 [für NiBr(C₂SiMe₃)(PMe₃)₂ und **19**], der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – ^[b] R = Σ ||F_o|| - |F_c| / Σ ||F_o||. – ^[c] R_w = [Σ w(|F_o|| - |F_c||)² / Σ w |F_o|²]^{1/2}, w = 1/σ²(|F_o|).

sungen gelangen mit Hilfe der Patterson-Methode (Programm SHELXS-86^[11]). Die Verfeinerungen wurden mit SHELX-76^[12] durchgeführt. Hierbei wurden alle Atome außer H anisotrop verfeinert. – Die Verfeinerung der Struktur **19** zeigt eine Fehlordnung der Atome C32A/B (0.5/0.5) und C33A/B (0.6/0.4). Die Lagen dieser C-Atome wurden daher, ebenso wie die Lagen der H-Atome, isotrop verfeinert. – Bei **25** zeigen die Auslenkungsparameter von C1–C6 starke Anisotropie, was auf eine Fehlordnung hinweisen könnte. Versuche, die Fehlordnung mit einem Splitmodell zu beschreiben, waren erfolglos. Möglicherweise spielt auch die schlechte Qualität der Daten eine Rolle. Die Standardreflexe weisen 22% Intensitätsverlust auf, was auf Zersetzung des Kristalls während der Meßdauer hindeutet. – Die Elementarzelle von NiBr(C₂SiMe₃)(PMe₃)₂ enthält vier Moleküle, wobei sich je zwei in Bindungslängen und -winkeln unterscheiden.

- [1] H.-F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser, G. Cordier, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 43–51.
 [2] H.-F. Klein, B. Zettel, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 9–14.
 [3] H.-F. Klein, H. H. Karsch, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 537–546.

- [4] E.-G. Jäger, H. Hähnel, H.-F. Klein, A. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 423–430.
 [5] Wir danken Herrn Dr. *W. I. Heiden* für die graphische Darstellung der Alkynylgruppen nach: M. Waldherr-Teschner, T. Goetze, W. Heiden, M. Knoblauch, H. Vollhardt, J. Brickmann, Second Eurographics Workshop on Visualization in Scientific Computing, Delft, **1991**. Herrn Dr. *M. Kröker* danken wir für die Berechnung der Triorganosilylgruppen mit dem Programm PIMM 91, H. J. Lindner, M. Kröker, Techn. Hochschule Darmstadt, **1991**.
 [6] J. W. Dawson, T. J. McLennan, W. Robinson, A. Merle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4428–4435.
 [7] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
 [8] H.-F. Klein, L. Reitzel, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1115–1118.
 [9] V. Jäger, H. G. Viehe in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**, Bd. V/2a, S. 601–610; V. Schöllkopf, *ibid.* **1970**, Bd. 13/1, S. 222–223.
 [10] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2515–2523.
 [11] G. M. Sheldrick, C. Krüger, *SHELXS-86 in Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: R. Goddard), Oxford University Press, **1986**, S. 175.
 [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programme for Crystal Structure Determination*, Cambridge (England), **1976**, unveröffentlicht.

[41/94]