

*Journal of Organometallic Chemistry*, 276 (1984) 99–107  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## AKTIVIERUNG VON KOHLENDIOXID AN ÜBERGANGSMETALLZENTREN: METALLARINGSCHLUSS MIT DICYCLOPENTADIEN AM ELEKTRONENREICHEN NICKEL(0)-KOMPLEXRUMPF ALS TOPO- UND STEREOSELEKTIVE REAKTION

DIRK WALTHER \*, ECKHARD DINJUS,

*Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, DDR-6900 Jena (D.D.R.)*

JOACHIM SIELER,

*Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig (D.D.R.)*

LEIF ANDERSEN und OLIVER LINDQVIST

*Institut für Anorganische Chemie, Chalmers Universität für Technologie und Universität Göteborg  
(Schweden)*

(Eingegangen den 4. Mai 1984)

### Summary

CO<sub>2</sub> reacts with dicyclopentadiene (dcp) at the complex moiety (bipy)Ni<sup>0</sup> to form a five-membered nickelacycle as the result of a topo- and stereo-selective coupling reaction (reaction of the norbornene part, *exo* position). X-Ray analysis of the compound shows a planar configuration around the central atom with a Ni–C  $\sigma$ -bond length of 1.929 Å and a monodentate carboxylato group (Ni–O distance: 1.845 Å). The structure of the nickelacycle is compared with those of similar compounds formed by oxidative coupling of CH<sub>3</sub>CHO or PhCH=NPh with CO<sub>2</sub> at electron-rich nickel(0) moieties. Relations between structure and reactivity are investigated.

### Zusammenfassung

CO<sub>2</sub> reagiert mit Dicyclopentadien (dcp) am Komplexrumpf (bipy)Ni<sup>0</sup> unter Bildung eines fünfgliedrigen Nickelacyclus als Ergebnis einer topo- und stereo-selektiven Kopplungsreaktion (Reaktion des Norbornenteils, *exo*-Stellung). Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt eine planare Konfiguration um das Zentralatom mit einer Ni–C- $\sigma$ -Bindungslänge von 1.929 Å und einer einzahligen Carboxylatogruppe (Ni–O-Abstand 1.845 Å). Die Struktur des Nickelacyclus wird mit der ähnlicher Verbindungen verglichen, die durch oxydative Kopplung von CH<sub>3</sub>CHO oder PhCH=NPh mit CO<sub>2</sub> an elektronenreichen Nickel(0)-Rümpfen gebildet werden. Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität werden untersucht.

## Einleitung

Der Synthesewert von Metallaringschlussreaktionen zwischen Kohlendioxid und organischen ungesättigten Substraten [1,2] ist in starkem Masse abhängig von der Fähigkeit des Komplexrumpfes zur selektiven Kopplung (Topo-, Regio-, Stereo-selektivität), die in diffiziler Weise durch Neutralliganden am Rumpf ( $L^1L^2$ )Ni<sup>0</sup> gesteuert wird und ausserdem stark substratabhängig sein kann.

Zur Überprüfung der Frage, bis zu welchem Grade der Komplexrumpf (bipy)Ni<sup>0</sup>, an dem Metallringschlussreaktionen von heteroolefinischen und olefinischen Substraten besonders glatt ablaufen, diese Fähigkeit zur Selektion besitzt, wurde das zweifach ungesättigte Olefin Dicyclopentadien (dcp) (*endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] deca-3,8-dien eingesetzt, das mit CO<sub>2</sub> am Nickel(0)-Zentrum mindestens 24 verschiedene Metallaheterocyclen bilden kann (Umsetzung an einer der beiden Doppelbindungen oder an beiden, *exo*- oder *endo*-Verknüpfung, Reaktion an den jeweils unterschiedlichen C-Atomen der Doppelbindungen).

Durch strukturellen Vergleich mit Nickelaheterocyclen, die durch Kopplung von Aldehyden oder Azomethinen am elektronenreichen Nickelzentrum entstehen, sollten Hinweise auf Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität erhalten werden. Das Produkt der Metallaringschlussreaktion an CO<sub>2</sub> and dcp am Komplexrumpf (bipy)Ni<sup>0</sup> wird im folgenden mit I bezeichnet.

## Synthese und Eigenschaften von I

Lässt man auf eine Lösung von (bipy)Ni(COD) und Dicyclopentadien in THF bei niedriger Temperatur CO<sub>2</sub> einwirken, so färbt sich die zunächst blauviolette Lösung nach einigen Stunden rotviolett, und es kristallisieren braunrote, derbe, prismatische Kristalle aus, die sich aus verdünnten Lösungen in Form von Einkristallen gewinnen lassen (Gl. 1). Die Reaktion lässt sich bequem spektralphoto-



metrisch verfolgen. Auch die Verbindung Ni(dcp)<sub>3</sub>, die sich leicht aus Bisacetylacetonato-nickel(II), dcp und Triethylaluminium herstellen lässt (vergl. Synthese aus Ni(CDT) und dcp [3]), reagiert in Gegenwart von bipy mit CO<sub>2</sub> zu Verbindung I.

Elementaranalysen, IR- und Massenspektren weisen aus, dass die erwartete C-C-Verknüpfung zwischen einer olefinischen Doppelbindung und CO<sub>2</sub> stattgefunden hat. Trotz weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, beide Doppelbindungen von dcp unter Bildung binuclearer Komplexverbindungen zu aktivieren. I ist sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, so dass die Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung nicht möglich war.

## Struktur von I

Die Röntgenstrukturanalyse von I (Atombezeichnungen Fig. 1, Molekülstruktur Fig. 2) beweist, dass die Kopplung des CO<sub>2</sub> an der reaktiveren Doppelbindung des Norbornenteils von dcp (C(8)=C(9)) erfolgt ist. Die Koordinationsgeometrie des

TABELLE 1

## BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Ni–N(1)	1.902(4)		
Ni–N(2)	1.961(4)	O(1)–Ni–C(8)	87.6(2)
Ni–O(1)	1.845(4)	O(1)–Ni–N(2)	92.0(3)
Ni–C(8)	1.929(5)	N(1)–Ni–N(2)	83.2(3)
C(1)–C(2)	1.543(9)	N(1)–Ni–C(8)	97.3(2)
C(1)–C(9)	1.544(8)		
C(1)–C(10)	1.530(8)	C(2)–C(1)–C(9)	111.0(5)
C(2)–C(3)	1.498(10)	C(2)–C(1)–C(10)	101.0(5)
C(2)–C(6)	1.565(8)	C(9)–C(1)–C(10)	101.0(4)
C(3)–C(4)	1.390(10)	C(1)–C(2)–C(3)	119.3(5)
C(4)–C(5)	1.410(10)	C(1)–C(2)–C(6)	103.0(5)
C(5)–C(6)	1.502(9)	C(3)–C(2)–C(6)	105.7(5)
C(6)–C(7)	1.551(8)	C(2)–C(3)–C(4)	108.7(6)
C(7)–C(8)	1.540(7)	C(3)–C(4)–C(5)	112.5(6)
C(7)–C(10)	1.549(9)	C(4)–C(5)–C(6)	109.3(6)
C(8)–C(9)	1.557(7)	C(2)–C(6)–C(5)	108.8(5)
C(9)–C(11)	1.511(7)	C(2)–C(6)–C(7)	102.6(5)
C(11)–O(1)	1.313(7)	C(5)–C(6)–C(7)	119.1(5)
C(11)–O(2)	1.216(7)	C(6)–C(7)–C(8)	111.3(4)
N(1)–C(12)	1.337(7)	C(6)–C(7)–C(10)	99.9(5)
N(1)–C(16)	1.365(6)	C(8)–C(7)–C(10)	102.1(4)
N(2)–C(17)	1.358(6)	C(7)–C(8)–C(9)	102.4(4)
N(2)–C(21)	1.345(7)	C(7)–C(8)–Ni	113.6(4)
C(12)–C(13)	1.382(8)	C(9)–C(8)–Ni	108.8(4)
C(13)–C(14)	1.374(9)	C(1)–C(9)–C(8)	103.5(5)
C(14)–C(15)	1.373(8)	C(1)–C(9)–C(11)	110.6(4)
C(15)–C(16)	1.385(7)	C(8)–C(9)–C(11)	110.1(4)
C(16)–C(17)	1.470(7)	C(1)–C(10)–C(7)	93.9(4)
C(17)–C(18)	1.390(7)	C(9)–C(11)–O(1)	114.6(4)
C(18)–C(19)	1.368(8)	C(9)–C(11)–O(2)	123.5(5)
C(19)–C(20)	1.385(8)	C(1)–C(11)–O(2)	121.8(5)
C(20)–C(21)	1.373(8)	C(12)–N(1)–Ni	128.3(4)
C(1)–H(1)	1.03(6)	C(16)–N(1)–Ni	114.6(4)
C(2)–H(2)	1.05(6)	C(12)–N(1)–C(16)	117.1(4)
C(3)–H(3)	0.80(6)	N(1)–C(12)–C(13)	123.2(5)
C(4)–H(4)	1.00(6)	C(12)–C(13)–C(14)	119.5(5)
C(5)–H(5.1)	1.01(6)	C(13)–C(14)–C(15)	118.5(5)
C(5)–H(5.2)	0.92(6)	C(14)–C(15)–C(16)	119.7(5)
C(6)–H(6)	1.02(6)	C(15)–C(16)–N(1)	122.0(5)
C(7)–H(7)	1.10(6)	C(15)–C(16)–C(17)	123.4(5)
C(8)–H(8)	1.12(6)	C(17)–C(16)–N(1)	114.5(4)
C(9)–H(9)	0.99(6)	C(16)–C(17)–N(2)	112.6(4)
C(10)–H(10.1)	1.05(6)	C(16)–C(17)–C(18)	125.8(5)
C(10)–H(10.2)	1.00(6)	C(18)–C(17)–N(2)	121.5(5)
C(12)–H(12)	0.97(6)	C(17)–C(18)–C(19)	119.4(5)
C(13)–H(13)	0.94(6)	C(18)–C(19)–C(20)	119.3(5)
C(14)–H(14)	0.90(6)	C(19)–C(20)–C(21)	118.9(5)
C(15)–H(15)	0.88(6)	C(20)–C(21)–N(2)	122.8(5)
C(18)–H(18)	0.86(6)	C(21)–N(2)–C(17)	118.1(4)
C(19)–H(19)	0.94(6)	C(17)–N(2)–Ni	113.5(4)
C(20)–H(20)	0.92(6)	C(21)–N(2)–Ni	127.5(4)
C(21)–H(21)	1.04(6)	C(11)–O(1)–Ni	118.7(4)

Zentralatoms ist nahezu planar, der Winkel zwischen den durch die Atome Ni, N(1), N(2) bzw. O(1), C(8) definierten Ebenen beträgt  $5.2(2)^\circ$ . Relevante Bindungslängen und -winkel enthält die Tab. 1, die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

## ORTSPARAMETER UND STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Ni(1)	0.07434(5)	0.15738(6)	0.06079(5)
O(1)	-0.0365(3)	0.2468(3)	0.0964(3)
O(2)	-0.1353(3)	0.2740(4)	0.2089(3)
N(1)	0.1881(4)	0.0748(4)	0.0151(3)
N(2)	0.0868(3)	0.2726(3)	-0.0431(3)
C(1)	0.0566(5)	0.1150(5)	0.3402(4)
C(2)	0.0957(6)	-0.0042(6)	0.3939(5)
C(3)	0.0066(6)	-0.1010(6)	0.3776(6)
C(4)	0.0402(7)	-0.1916(6)	0.3241(5)
C(5)	0.1465(6)	-0.1671(6)	0.3022(5)
C(6)	0.1900(5)	-0.0476(5)	0.3431(4)
C(7)	0.1892(5)	0.0516(5)	0.2643(4)
C(8)	0.0724(4)	0.0523(4)	0.1723(4)
C(9)	-0.0188(4)	0.0985(4)	0.2245(4)
C(10)	0.1735(5)	0.1591(6)	0.3286(5)
C(11)	-0.0697(5)	0.2142(5)	0.1764(4)
C(12)	0.2280(5)	-0.0344(5)	0.0388(4)
C(13)	0.3095(5)	-0.0865(5)	-0.0012(5)
C(14)	0.3544(5)	-0.0239(5)	-0.0673(5)
C(15)	0.3149(5)	0.0885(5)	-0.0928(4)
C(16)	0.2320(4)	0.1361(4)	-0.0515(4)
C(17)	0.1796(4)	0.2529(4)	-0.0794(4)
C(18)	0.2164(5)	0.3365(5)	-0.1374(4)
C(19)	0.1579(5)	0.4413(5)	-0.1586(4)
C(20)	0.0607(5)	0.4603(5)	-0.1248(4)
C(21)	0.0284(5)	0.3748(5)	-0.0675(4)
H(1)	0.014(5)	0.168(5)	0.379(4)
H(2)	0.134(5)	0.012(5)	0.474(5)
H(3)	-0.057(5)	-0.111(5)	0.386(5)
H(4)	-0.010(5)	-0.264(5)	0.302(4)
H(5.1)	0.221(5)	-0.215(5)	0.329(4)
H(5.2)	0.141(5)	-0.180(5)	0.233(5)
H(6)	0.273	-0.054(5)	0.397(4)
H(7)	0.264(5)	0.051(5)	0.233(5)
H(8)	0.043(5)	-0.039(5)	0.146(4)
H(9)	-0.080(5)	0.038(5)	0.218(4)
H(10.1)	0.241(5)	0.163(5)	0.401(4)
H(10.2)	0.152(5)	0.235(5)	0.291(4)
H(12)	0.187(5)	-0.068(5)	0.083(4)
H(13)	0.333(5)	-0.163(5)	0.023(4)
H(14)	0.407(5)	-0.059(5)	-0.094(5)
H(15)	0.344(5)	0.133(5)	-0.132(5)
H(18)	0.279(5)	0.321(5)	-0.153(4)
H(19)	0.189(5)	0.506(5)	-0.184(4)
H(20)	0.021(5)	0.531(5)	-0.133(4)
H(21)	-0.042(5)	0.382(5)	-0.037(5)

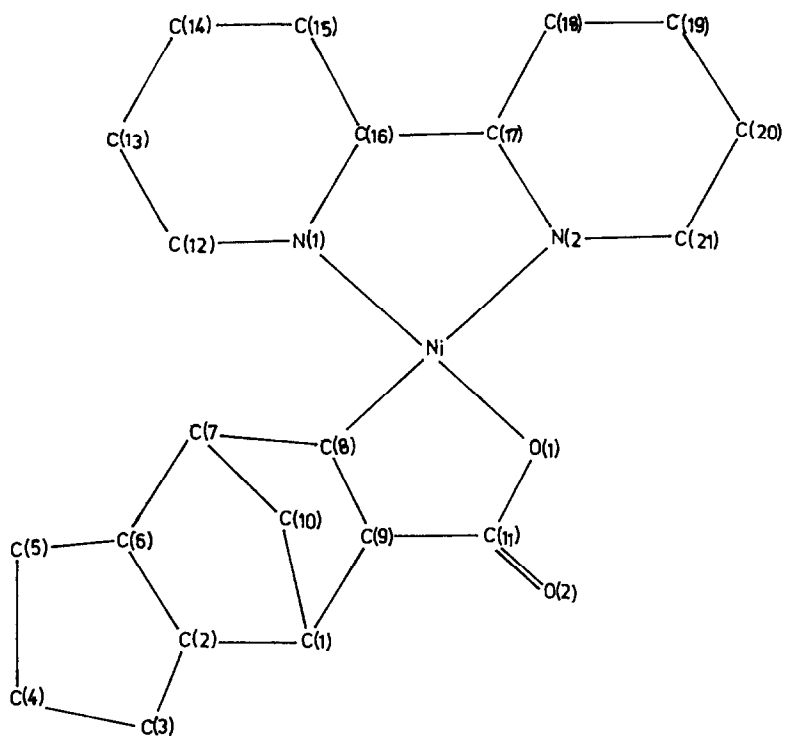


Fig. 1. Atombezeichnungen der Verbindung I.

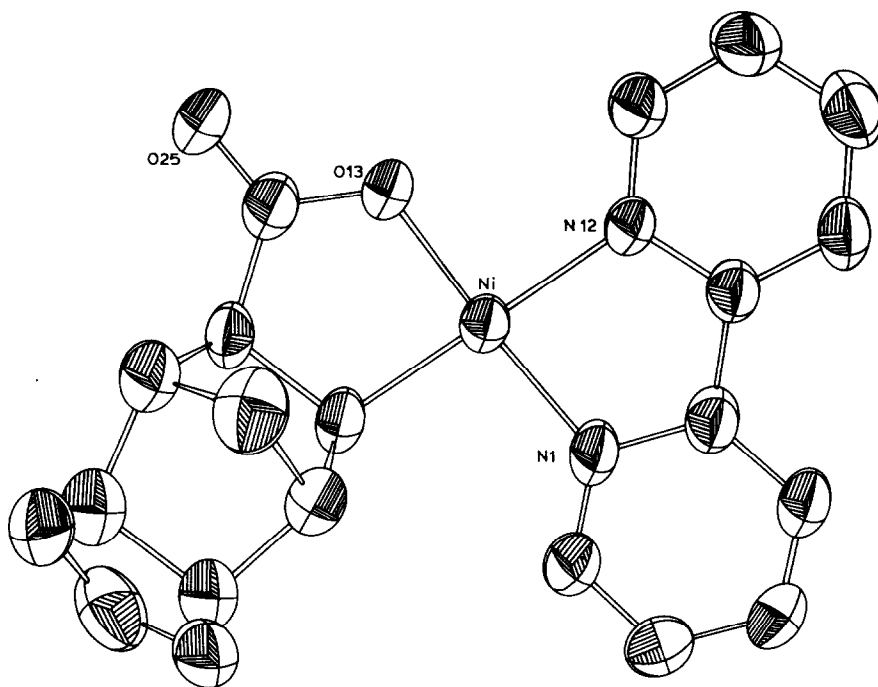


Fig. 2. Molekülstruktur der Verbindung I.

Von den drei Verknüpfungsmöglichkeiten (Fig. 3) wird *exo-exo* realisiert (vergl. [2d]). Die Reaktion verläuft also stereoselektiv sehr wahrscheinlich als Konsequenz einer bereits im Nickel(0)-Komplex erfolgenden einzähligen Koordination des dcp in *exo*-Position. Eine *endo-endo*-Verknüpfung wäre am ehesten zu erwarten, wenn dcp zweizählig koordiniert. Diese Koordinationsart wird mit grösseren Zentralatomen wie Pd und Pt gefunden [4].

Der Ni–C-Abstand der  $\sigma$ -Bindung beträgt 1.929(5) Å und entspricht damit der Summe der Kovalenzradien von Ni<sup>II</sup> (1.18 Å) und C( $sp^3$ ) (0.77 Å) [5,6]. Der Ni–O(1)-Abstand liegt mit 1.845 Å ebenfalls im Erwartungsbereich (Summe der Kovalenzradien 1.84 Å). Da im Cyclopententeil die Lage der Doppelbindung unsymmetrisch in bezug auf C(8) und C(9) ist, sind zwei Regioisomere zu erwarten, deren Bildungswahrscheinlichkeit gleich sein sollte. Die gefundenen Bindungsabstände C(3)–C(4) und C(4)–C(5) sind mit 1.390(10) und 1.410(10) Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich und liegen zwischen den Werten einer C–C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung. Dieser Befund lässt sich zwanglos durch die Annahme deuten, dass beide Isomere in etwa gleicher Menge im Kristall vorliegen, so dass die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur eine Überlagerung der beiden Isomerenstrukturen darstellt. Von den insgesamt denkbaren 24 Isomeren werden im Zuge einer topo- und stereoselektiven Reaktion lediglich 2 Isomere gebildet. Der Komplexrumpf (bipy)Ni besitzt also in hohem Masse die Fähigkeit, selektierend zu wirken.

Die Diskussion der Bindungsverhältnisse im Metallacyclus soll im Vergleich zu Verbindungen geführt werden, die wie früher beschrieben, aus Aldehyden bzw. Azomethinen und CO<sub>2</sub> am elektronenreichen Nickel(0)-Komplexrumpf gebildet werden [1f,g]. Fig. 4 stellt die relevanten Angaben einander gegenüber. In allen drei Metallacyclen sind die Ni–C- $\sigma$ -Bindungen faktisch gleich, auch die Ni–O-Bindungslängen sind analog, so dass die "Bindungsstärke" der verschiedenen dianionischen Fragmente an das Zentralatom Ni<sup>II</sup> vergleichbar ist. Der unterschiedliche *trans*-Effekt der carbanionischen Gruppen im Vergleich zur einzähligen Carboxylatgruppe wird durch die unterschiedlichen Ni–N-Bindungenlängen im Chelatfünfring mit den N–N-Neutralliganden reflektiert. Dabei sind die Abstände zwischen dem Zentralatom und den  $sp^2$ -hybridisierten N-Atomen des 2,2'-Bipyridins jeweils geringer als die Abstände des Zentralatoms zu den  $sp^3$ -hybridisierten N-Atomen des Tetramethylethyldiaminliganden.

Die Chelatringe mit den dianionischen Kopplungsprodukten sind, wie Fig. 4

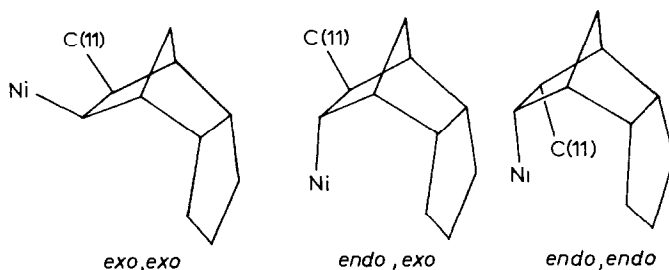


Fig. 3. Möglichkeiten der oxidativen Kopplung am Norbornenteil.

ausweist, in allen 3 Fällen nicht eben. Interessant ist, dass der Abstand des am Nickel gebundenen C-Atoms zum benachbarten Atom im Chelatfünfring (C, N oder O) im Vergleich zum Abstand dieses Ringsatoms zum C-Atom der Carboxylatgruppe deutlich vergrößert ist. Die oxydative Kopplung führt also zu einer "starken" Bindung zwischen den koppelnden Atomen, die sich im Falle der Ringsysteme b und c (Fig. 4) in einem hohem Doppelbindungsanteil ausdrückt. Ursache dafür ist die Delokalisierung des freien Elektronenpaares, die durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschreibbar ist:



Man sollte daher erwarten, dass reduktive Entkopplungsreaktionen für Verbindungen, die Metallcyclen des Typs b und c enthalten, mit höherer Aktivierungsenergie verlaufen, als die entsprechende Reaktion mit Metallcyclen des Typs a. Das ist allerdings nicht der Fall wie sowohl DTA-Messungen an den kristallinen Verbindungen, als auch thermische Reaktionen in Lösung belegen: In beiden Fällen wurde gefunden, dass I die thermisch signifikant stabilere Verbindung ist (vgl. experimenteller Teil).

## Experimenteller Teil

### Synthese von I

1.6 g (5 mmol) 2,2'-Bipyridin-cycloocta-1,5-dien-nickel(0) werden in 70 ml THF gelöst und mit ca. 5 ml Dicyclopentadien versetzt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird nunmehr  $\text{CO}_2$  bis zur Sättigung eingeleitet. Nach etwa 36stündigem Stehen werden die gebildeten tief braunroten Kristalle abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt in mikrokristalliner Form gewonnen werden. Ausbeute 70%. IR (*d*-Nujol)  $\nu(\text{CO})$   $1624\text{ cm}^{-1}$ ; MS (75 eV) 156 (bipy), 132 (dcp), 44 ( $\text{CO}_2$ ); Analyse: Gef.: C, 65.6; H, 4.98; N, 7.02; Ni, 14.72.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$  (391.1) ber.: C, 64.48; H, 5.15; N, 7.16; Ni, 15.01%.

Hydrolyse mit 20%iger HCl oder Protolyse mit Acetylaceton:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (farbloses

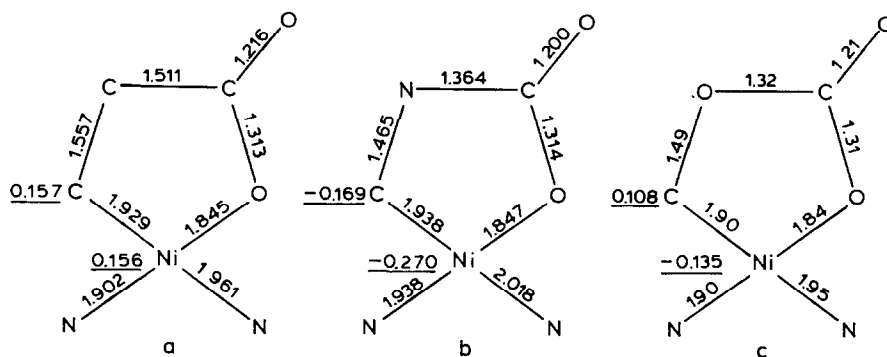


Fig. 4. Vergleich relevanter Bindungsparameter in Metallacyclen, die durch oxydative Kopplung von  $\text{CO}_2$  mit ungesättigten Substraten entstanden sind. Die unterstrichenen Zahlen geben die Abweichungen von der least squares Ebene an (Angaben in Å). a, Verbindung I; b,  $(\text{TMED})\text{NiCH}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})\text{COO}$  [1f]; c,  $(\text{bipy})\text{NiCH}(\text{CH}_3)\text{OCCO}$  [1g].

Wachs); MS (75 eV) 178 ( $M^+$ ), 160 ( $M^+ - H_2O$ ), 133, 132, 111, 105, IR  $\nu(CO) = 1699 \text{ cm}^{-1}$ .

I kann auch aus  $Ni(COD)_2/bipy$  (Molverhältnis 1/1) und dcp mit  $CO_2$  hergestellt werden. Auch eine Mischung aus  $Ni(dcp)_3$  (vergl. [3] und bipy (1/1) in THF kann bei tiefen Temperaturen mit  $CO_2$  zu I umgesetzt werden, in diesem Fall ist die Ausbeute an reinem Produkt allerdings niedriger.

#### Thermische Messungen (DTA)

10 mg der Substanz werden in einem abgeschlossenen Röhrchen pro Minute um 5 K erwärmt: I: 230 °C, exothermer Peak (dcp +  $CO_2$ );  $(TMED)NiCH(Ph)N(Ph)COO$  171 °C exothermer Peak ( $CO_2$  + Azomethin);  $(bipy)Ni(CH(CH_3)OCOO$  152 °C exothermer Peak ( $CO_2$  + Produkte).

In Lösung (THF) wird I bei 55 °C thermisch nicht zersetzt, während die beiden anderen Verbindungen unter reduktiver Entkopplung abreagieren.

#### Röntgenstrukturanalyse

Die Messungen erfolgten mit einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\mu$  11.67  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\omega$ -2 $\theta$  scan-Technik). Es wurden die Daten für  $2\theta \leq 55^\circ$  gesammelt. Für jeden Reflex wurde ein 96-Schritt-Profil ermittelt. Zur Kalkulation der Intensitäten wurde eine Profilanalyse nach Lehmann und Larsen [7] durchgeführt. Es wurden 4346 Reflexe vermessen, von denen 2932 mit  $I \geq 3\sigma(I)$  für die nachfolgenden Berechnungen verwendet wurden. Die Daten wurden mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Kristall-Daten: monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a$  11.867(2),  $b$  11.426(2),  $c$  13.474(2) Å;  $\beta = 108.4(6)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$ .

Eine Patterson-Synthese lieferte die Koordinaten des Nickelatoms eine anschließende Fourier-Synthese ergab die Lageparameter sämtliche Nichtwasserstoffatome. Block-diagonal least squares Verfeinerung der Lage- und isotropen thermischen Parameter lieferte  $R = 0.11$  für 105 Parameter. Full-matrix least-squares Verfeinerung unter Einschluss der anisotropen thermischen Parameter für die Nichtwasserstoffatome ergab  $R = 0.064$  (235 Parameter, 2932 Reflexe). Aus einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die Wasserstofflagen ermittelt. Die abschliessende Verfeinerung unter Einschluss der Wasserstoffatome bei fixen thermischen isotropen Parametern lieferte einen  $R$ -Wert von 0.053.

Atom-Koordinaten sind in Tab. 2 enthalten. Die Numerierung der Atome ist aus Fig. 1 zu ersehen.

Eine Liste der Strukturfaktoren kann von den Autoren auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

#### Literatur

- (a) D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 21 (1981) 416; (b) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser und R. Kirmse, V. Mikrosymposium über Element- und Organometallchemie, Bad Frankenhausen, DDR, 1981, Abstracts S. 14; (c) E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 483 (1981) 63; (d) D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 22 (1982) 228; (e) D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog, Z. Chem., 22 (1982) 308; (f) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist und L. Andersen, J. Organomet. Chem., 240 (1982) 289; (g) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, J. Organomet. Chem., 224 (1982) 81; (h) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und J. Leban, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 835; (i) D. Walther, E. Dinjus und H. Schütz, Z.



- Chem., 23 (1983) 408; (j) D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, Z. Chem., 23 (1983) 237; (k) D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 24 (1984) 63.
- 2 (a) G. Burkhart und H. Hoberg, Angew. Chem., 94 (1982) 75; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 76; (b) H. Hoberg, D. Schäfer und G. Burkhart, J. Organomet. Chem., 228 (1982) C21; (c) H. Hoberg und D. Schäfer, J. Organomet. Chem., 238 (1982) 383; (d) 236 (1982) C28; (e) 251 (1983) C51; (f) 255 (1983) C15.
- 3 P.A. Jolly und G. Wilke, The organic Chemistry of Nickel, Vol. I Organonickel Complexes, Academic Press New York und London, 1974, S. 290.
- 4 J.K. Stille und D.B. Fox, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 1274.
- 5 K.W. Muir in Molecular Structures, Vol. I, London 1973, S. 580.
- 6 G.R. Davies, R.H.B. Mais und P.G. Owston, J. Chem. Soc. A, (1967) 1750.
- 7 M.S. Lehmann und F.K. Larsen, Acta Cryst. A 30 (1974) 580.