

Homoleptische Alkin–Nickel(0) Komplexe: Kombination von Nickel(0) Zentren mit Alkynylsilanen $R_n^1 Si(-C\equiv C-R^2)_{4-n}$ zu nickelorganischen Analoga von Siloxanen

Dirk Walther^{a,*}, Thomas Klettke^a, Helmar Görls^b, Wolfgang Imhof^b

^a Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena, Germany

^b Max-Planck-Arbeitsgruppe CO₂-Chemie, Lessingstraße 12, D-07743 Jena, Germany

Eingegangen 26 September 1996

Abstract

(cod)₂Ni reacts with Ph₃Si–C≡C–CMe₃ to form the mixed complex (cod)Ni(alkyne) (1), (cdt)Ni and Ph₃Si–C≡C–CMe₃ yield the homoleptic compound (alkyne)₂Ni (2) (cod: cycloocta-1.5-diene, cdt: cyclododeca-1.5.9-triene). Both crystal structures were determined by X-ray diffraction analysis. In 2 the Ni(0) center is surrounded by the four carbon atoms of the alkynes yielding a distorted nickel-centered C₄ tetrahedron (NiC₄).

Reaction of the alkynylsilanes Ph₂Si(–C≡C–R)₂ (R = CMe₃, SiMe₃) and of PhSi(–C≡C–CMe₃)₂ with (cdt)Ni gives dimeric compounds of the type [(alkynylsilane)Ni(0)]₂ (3–5), which have been characterized by X-ray diffraction determination. 3–5 show very similar structures in the solid state. Two silicon-centered C₄ tetrahedra (SiC₄) are connected with two NiC₄ tetrahedra by the four carbon atoms which are related to the two different kinds of tetrahedra. This structural principle can be compared with the structure of tetrasiloxanes. According to the temperature-dependent ¹³C NMR spectra of 5 several conformers can be detected in solution.

Zusammenfassung

(cod)₂Ni reagiert mit Ph₃Si–C≡C–CMe₃ unter Bildung des Gemischtligandenkomplexes (cod)Ni(alkin) (1) (cdt)Ni und Ph₃Si–C≡C–CMe₃ liefern die homoleptische Verbindung (Alkin)₂Ni (2) (cod: Cycloocta-1.5-dien, cdt: Cyclododeca-1.5.9-trien). Beide Strukturen wurden durch Kristallstrukturanalyse bestimmt. In 2 ist das Ni(0)-Zentrum von den vier Acetylenkohlenstoffatomen der Alkine umgeben und bildet ein verzerrtes Tetraeder (NiC₄). Die Reaktion der Alkynylsilane Ph₂Si(–C≡C–R(R=CMe₃, SiMe₃)) und PhSi(–C≡C–CMe₃)₂ mit (cdt)Ni führt zu den dimeren Verbindungen des Typs [(Alkynylsilan)Ni(0)]₂ (3–5), die durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Sie zeigen sehr ähnliche Strukturen im Festkörper. Zwei siliciumzentrierte C₄-Tetraeder sind mit zwei NiC₄-Tetraedern durch vier beiden Tetraederarten gemeinsam angehörenden Kohlenstoffatomen verknüpft. Dieses Strukturprinzip kann mit der Struktur von Tetrasiloxanen verglichen werden. Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektren von 5 zeigen, daß in Lösung verschiedene Konformere gebildet werden.

Keywords: Nickel; Alkynes; Crystal structure; Silicon

1. Einleitung

In der Organometallchemie des Ni(0) fehlte bis vor kurzem der einfachste Vertreter homoleptischer Alkinmetallkomplexe, (Alkin)₂Nickel(0), obwohl es eine ganze Reihe von Versuchen gegeben hat, diesen auch für die katalytische Chemie wichtigen Verbindungstyp

zu synthetisieren [1]. Nickel(0) konnte aber in makrocyclische Triene eingeschlossen werden, so daß der trigonal ebene Komplex (Alkin)₃Ni resultierte [2].

Wir haben unlängst gezeigt, daß es überraschenderweise möglich ist, Bis(alkin)–nickel(0)–komplexe in großer Auswahl zu synthetisieren, wenn Alkinole und -diole mit wenig reaktiven C≡C-Dreifachbindungen eingesetzt werden. Ein zusätzliches Stabilisierungsprinzip für den Festkörperzustand sind Wasserstoffbrückenbindungen der OH-Gruppen, die ein beson-

* Corresponding author.

deres Muster supramolekularer Strukturen organisieren [3].

Unter Verwendung spezieller Alkinole gelang es auch, Verbindungen des Typs $(\text{Alkin})_4\text{Nickel}_3$ herzustellen [4]. Intramolekulare Wasserstoffbrücken konnten für diesen Verbindungstyp auch in Lösung als stabilisierendes Prinzip nachgewiesen werden.

Alle von uns charakterisierten $(\text{Alkin})_2\text{Nickel}(0)$ -Komplexe besitzen eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Alkinkohlenstoffe um das Zentralatom. Sie realisieren damit das gleiche Strukturprinzip, wie es in den viel weniger reaktiven Platin(0)-Komplexen gefunden wurde, von denen einige schon länger bekannt sind [5].

Dieser verallgemeinerbare Befund eröffnet die Möglichkeit, Alkin-Nickel(0)-Kombinationen mit neuartigen strukturellen Motiven zu konstruieren, wenn man die Alkinbausteine entsprechend modifiziert.

So sollte es z. B. möglich sein, Alkinylsilane $\text{Ph}_n\text{Si}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')_{4-n}$ ($n = 1-3$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3$) mit ihren Dreifachbindungen an Nickel(0) zu koordinieren, so daß letztendlich aus der Kombination von Siliciumtetraedern und tetraedrisch koordiniertem Nickel Oligomere, Cyclooligomere oder Polymere resultieren sollten, die strukturell Analogien zu Siloxanen oder Silikaten aufweisen. Über die ersten Untersuchungen dazu wird hier berichtet.

2. Synthesen von $(\text{cod})\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)$ (1) und von $[\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3]_2\text{Ni}$ (2)

Die Reaktion von $(\text{cod})_2\text{Ni}$ mit t-Butyl-triphenylsilyl-acetylen in THF liefert durch Austausch eines Liganden die Verbindung $(\text{cod})\text{Ni}(\text{alkin})$. Dieser Komplex stellt einen der wenigen bekannten Vertreter von $(\text{alkin})(\text{cod})\text{Ni}$ -Komplexen dar, in denen das Alkin terminal koordiniert ist [3].

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse,

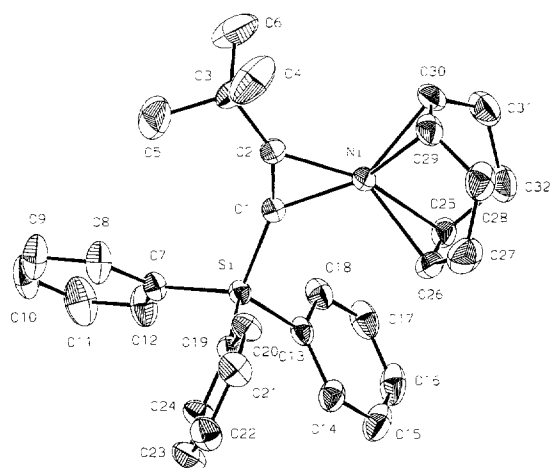


Abb. 1. Kristallstrukturanalyse von Verbindung 1 $(\text{cod})\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)$.

Tabelle 1
Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in 1

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| Ni-C1 | 192.7(2) | Ni-C2 | 188.3(2) |
| C1-C2 | 127.4(3) | C1-Si | 182.4(2) |
| C2-C3 | 149.8(3) | | |
| C1-Ni-C2 | 39.1(1) | Ni-C2-C1 | 72.3(2) |
| Ni-C1-C2 | 68.6(2) | C1-C2-C3 | 146.4(2) |
| C2-C1-Si | 157.2(2) | | |

ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gefundenen Werte liegen im Bereich für Cyclooctadiennickel(0)alkindiol-Verbindungen [3]. Auffällig ist lediglich die im ^{13}C -NMR-Spektrum angezeigte unsymmetrische Art der Koordination der Olefingruppen des Cyclooctadiens. Es werden zwei Signale bei 90 und 98 ppm gefunden, die belegen, wie die unterschiedlichen Substituenten am Alkin diese Gruppen beeinflussen können.

Durch Umsetzung von t-Butyl-triphenylsilyl-acetylen mit $(\text{cod})\text{Ni}$ in THF gelingt es, den Bis(alkin)-nickel(0)-Komplex (Verbindung 2) darzustellen, der aus Ether-Pentan-Mischungen auch in Form von orangefarbenen luftempfindlichen Einkristallen gewonnen werden kann. 2 bildet sich in guten Ausbeuten und ist in Festzustand auch bei Raumtemperatur stabil. Die in THF sehr gut, in Ether mäßig lösliche Verbindung ist der erste eindeutig strukturell charakterisierbare Bis(alkin)nickel(0)-Komplex, der keine OH-Gruppen enthält.

Erwartungsgemäß zeigt Verbindung 2 im ^1H -NMR-Spektrum nur Signale für die Methyl- und die Phenylprotonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz, THF- d_8 , 25°C) sind die beiden Signale für die koordinierten Alkinkohlenstoffe bei 117.9 (Si-C≡) und bei 165.1 (C-C≡) ppm zu finden.

Für die Beurteilung der Fragestellung, in welcher Weise sich NiC_4 - und Bis- bzw. Trisalkinylsilantetraeder miteinander zu Oligomeren kombinieren lassen, ist die Kristallstruktur von 2 besonders interessant.

Abb. 2 zeigt die Struktur, Tabelle 2 enthält

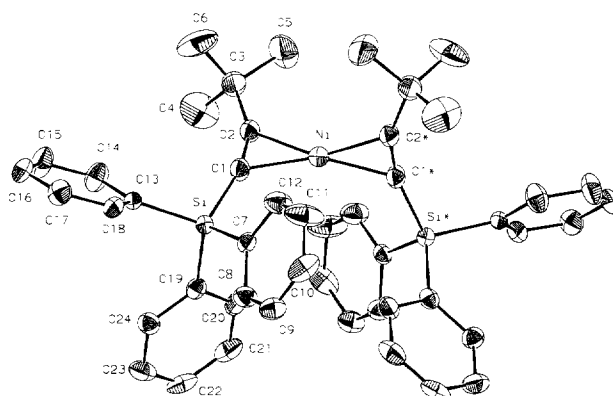


Abb. 2. Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2 $(\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2\text{Ni}$.

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **2**

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| Ni–C1 | 191.6(6) | Ni–C2 | 190.4(6) |
| C1–C2 | 125.0(9) | C1–Si | 184.1(7) |
| C2–C3 | 147.2(9) | | |
| C1–Ni–C2 | 38.2(3) | Ni–C2–C1 | 71.4(4) |
| Ni–C1–C2 | 70.4(4) | C1–C2–C3 | 153.3(6) |
| C2–C1–Si | 163.2(5) | | |

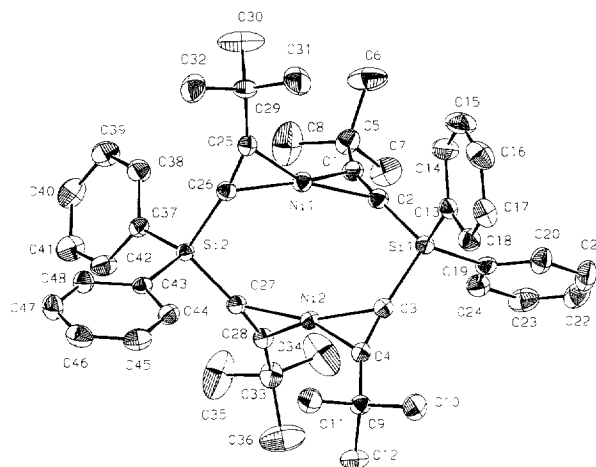
ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für **2**. Wichtigste Aussage ist, daß in **2** die beiden Alkine in analoger Weise verzerrt tetraedrisch um das Nickel(0) koordinieren, wie es in anderen Bis(alkin)-Komplexen des Nickel(0) ebenfalls gefunden wurde.

3. Synthese, Strukturen und Reaktionen von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2\text{Ni}]_2$ (**3**), $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{Ni}]_2$ (**4**) und $[\text{PhSi}(\text{C}\equiv\text{CMe}_3)_3\text{Ni}]_2$ (**5**)

Läßt man die Reaktion zwischen (cdt)Ni und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2$ im Molverhältnis 1:3.3 ablaufen, so ist eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten denkbar: Neben $(\text{Alkin})_2\text{Ni}$ können auch Oligomere $(\text{Alkin})_n\text{Ni}_m$ mit variablem n und m und ausschließlich terminal koordinierten Alkinen gebildet werden, aber auch Spezies mit Brückenalkinen. Die NMR-Spektren dieser Reaktionsmischungen zeigen jedoch, daß sich nur zwei Verbindungen in größerer Menge bilden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C) weist lediglich terminal koordinierende Alkingruppen aus, und zwar nur zwei (bei 115.8 für $\text{SiC}\equiv$ und bei 158.5 ppm für $\text{C}-\text{C}\equiv$) neben zwei Signalen für nicht koordinierte Alkingruppen (bei 76.6 und 119.0 ppm). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (79.5 MHz, THF- d_8 , 25 °C) werden nur zwei Signale bei –37.3 und bei –39.7 ppm gefunden. Da das ^{29}Si -Signal des freien Alkins bei –50.9 ppm nicht indiziert wird, lassen sich die NMR-spektroskopischen Daten mit der bevorzugten Bildung von zwei Ni–Alkin-Spezies in Einklang bringen.

Aus der Reaktionsmischung kann lediglich die orange-rote Verbindung **3** isoliert werden, die entsprechend der Elementaranalyse die Zusammensetzung $[(\text{Alkin})\text{Ni}]_n$ aufweist. Sie ist in Lösung und im Festzustand bei Raumtemperatur stabil, aber luftempfindlich. Ihr NMR-Spektrum in THF- d_8 weist eindeutig aus, daß n einen einzigen Wert hat: Im ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, 25 °C) findet man neben den vier Signalen für die Phenylkohlenstoffe und den beiden Signalen für die Methylkohlenstoffe lediglich noch die der beiden Alkinkohlenstoffe bei 115.8 und 158.7 ppm ($\text{Si}-\text{C}\equiv$ bzw. $\text{C}-\text{C}\equiv$, koordiniert).

Das ^{29}Si -Spektrum (79.5 MHz, 25 °C) enthält nur ein Signal bei –37.8 ppm, das im Vergleich zu dem des freien Alkins stark tieffeldverschoben ist. Im ^1H -NMR-

Abb. 3. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **3** $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2\text{Ni}]_2$.

Spektrum sind lediglich die Methyl- und die Phenylprotonen zu erwarteten Intensitätsverhältnissen erkennbar.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt bei der Massenzahl 804 den höchsten Peak für ^{58}Ni und das charakteristische Isotopenmuster, was auf $n = 2$, also die Bildung eines Dimeren, hinweist. Die Kristallstrukturanalyse der aus Pentan bei –25 °C erhaltenen Einkristalle von **3** bestätigt die spektroskopischen Befunde. Abb. 3 enthält die Struktur, Tabelle 3 relevante Bindungslängen und -winkel.

Nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse bildet Verbindung **3** ein cyclisches Dimeres, bestehend aus

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **3**

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Ni1–C1 | 188.4(3) | Ni1–C2 | 192.7(3) |
| Ni1–C25 | 188.9(3) | Ni1–C26 | 192.2(3) |
| Ni2–C3 | 191.5(3) | Ni2–C4 | 188.6(3) |
| Ni2–C27 | 192.3(3) | Ni2–C28 | 188.6(3) |
| C1–C2 | 125.3(4) | Si1–C2 | 182.5(3) |
| Si1–C3 | 183.0(3) | C3–C4 | 126.3(4) |
| C25–C26 | 125.4(4) | Si2–C26 | 183.1(3) |
| Si2–C27 | 183.5(3) | C27–C28 | 125.2(4) |
| C1–Ni1–C2 | 38.4(1) | Ni1–C1–C2 | 72.7(2) |
| Ni1–C2–C1 | 68.9(2) | C2–C1–C5 | 154.4(3) |
| C1–C2–Si1 | 166.2(2) | Ni1–C2–Si1 | 123.4(2) |
| C2–Si1–C3 | 106.1(1) | C3–Ni2–C4 | 38.8(1) |
| Ni2–C3–C4 | 69.3(2) | Ni2–C4–C3 | 71.8(2) |
| C3–C4–C9 | 153.6(3) | C4–C3–Si1 | 169.2(2) |
| Ni2–C3–Si1 | 121.0(1) | C25–Ni1–C26 | 38.4(1) |
| Ni1–C25–C26 | 72.2(2) | Ni1–C26–C25 | 69.4(2) |
| C26–C25–C29 | 153.9(3) | C25–C26–Si2 | 170.9(2) |
| Ni1–C26–Si2 | 118.6(1) | C26–Si2–C27 | 106.0(1) |
| C27–Ni2–C28 | 38.4(1) | Ni2–C27–C28 | 69.2(2) |
| Ni2–C28–C27 | 72.4(2) | C27–C28–C33 | 154.9(3) |
| C28–C27–Si2 | 162.2(2) | Ni2–C27–Si2 | 127.3(1) |
| C1–Ni1–C25 | 143.5(1) | C1–Ni1–C26 | 149.7(1) |
| C2–Ni1–C25 | 154.2(1) | C2–Ni1–C26 | 161.7(1) |
| C3–Ni2–C27 | 160.6(1) | C3–Ni2–C28 | 150.4(1) |
| C4–Ni2–C27 | 154.5(1) | C4–Ni2–C28 | 143.3(1) |

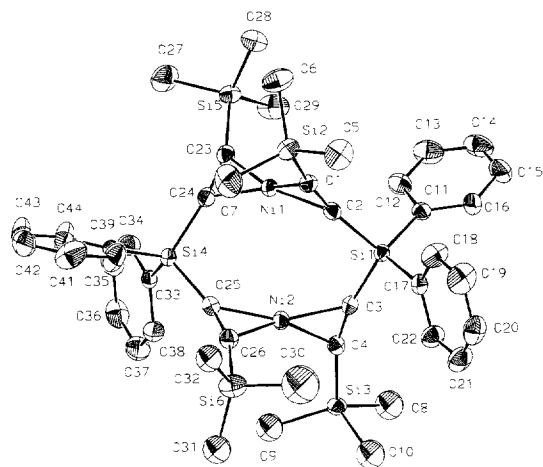


Abb. 4. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **4** $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{Ni}]_2$.

zwei Silicium- und zwei Nickeltetraedern “ (Si_2Ni_2) ”, also ein metallorganisches Analogon zum Cyclotrasiloxansystem. Die NiC_4 -Tetraeder sind verzerrt. Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel treten keine signifikanten Unterschiede zu Verbindung **2** auf. Formaler Ersatz der *t*-Butylgruppe im Alkynylsilan durch die Trimethylsilylgruppe und somit Veränderung der elektronischen Eigenschaften der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung führt zur analogen Verbindung **4** $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{Ni}]_2$, deren Struktur in ihren wesentlichen Parametern mit der von **3** übereinstimmt (Abb. 4).

Sie ist die erste homoleptische Nickel(0)–Alkin-Verbindung mit einem 1,2-Disilylacetylen. In Tabelle 4 sind die relevanten Daten der Kristallstruktur aufgelistet. **4** ist in Lösung im Vergleich zu **3** allerdings wesentlich instabiler und kann nur unterhalb von -25°C ohne Zersetzung gelöst werden.

Geht man zum Alkynylsilan $\text{Ph}-\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3$ über, erhöht man also die Zahl der Alkingruppen, so ist prinzipiell denkbar, daß sich mit $\text{Ni}(0)$ ein vernetztes System bildet, vergleichbar mit Schichtsilikaten oder analogen Siloxanen.

Bei der Umsetzung von $(\text{cdt})\text{Ni}$ mit diesem Tris-alkinyl-phenylsilan erfolgt aber nur eine, mit den Bis-alkinyl-bisphenylsilanen vergleichbare Reaktion: Die Bildung des Dimeren ist bevorzugt. **5** kann in Form orange-roter Kristalle in guten Ausbeuten mit analogen spektroskopischen Eigenschaften wie Verbindung **3** und **4** erhalten werden. **5** ist in Lösung ebenfalls temperaturempfindlich und nur bis 0°C stabil. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß **5** im Festzustand ganz analog gebaut ist, wie die cyclischen Dimeren **3** und **4** (Abb. 5). Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 angegeben. Verbindung **5** bildet sich gemäß Schema 1, in dem der strukturelle Bezug zu den Siloxanen besonders deutlich wird. Auch Verbindung **5** setzt sich also aus vier Tetraedern (zwei SiC_4 und zwei

Tabelle 4
Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$ in **4**

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Ni1–C1 | 191.6(3) | Ni1–C2 | 191.6(3) |
| Ni1–C23 | 191.5(4) | Ni1–C24 | 189.5(3) |
| Ni2–C3 | 190.4(3) | Ni2–C4 | 191.2(3) |
| Ni2–C25 | 191.1(3) | Ni2–C26 | 190.6(4) |
| C1–C2 | 25.5(5) | Si1–C2 | 184.1(4) |
| Si1–C3 | 183.4(3) | C3–C4 | 127.2(4) |
| C23–C24 | 126.3(5) | Si4–C24 | 183.7(3) |
| Si4–C25 | 183.0(4) | C25–C26 | 126.6(5) |
| C1–Ni1–C2 | 38.2(1) | Ni1–C1–C2 | 70.9(2) |
| Ni1–C2–C1 | 70.9(2) | C2–C1–Si2 | 163.6(2) |
| C1–C2–Si1 | 159.7(3) | Ni1–C2–Si1 | 129.4(2) |
| C2–Si1–C3 | 106.6(2) | C3–Ni2–C4 | 38.9(1) |
| Ni2–C3–C4 | 70.9(2) | Ni2–C4–C3 | 70.2(2) |
| C3–C4–Si3 | 163.1(3) | C4–C3–Si1 | 168.9(3) |
| Ni2–C3–Si1 | 118.7(2) | C23–Ni1–C24 | 38.7(1) |
| Ni1–C23–C24 | 69.8(2) | Ni1–C24–C23 | 71.5(2) |
| C24–C23–Si5 | 156.0(3) | C23–C24–Si4 | 164.6(3) |
| Ni1–C24–Si4 | 123.0(2) | C24–Si4–C25 | 105.9(2) |
| C25–Ni2–C26 | 38.7(2) | Ni2–C25–C26 | 70.4(2) |
| Ni2–C26–C25 | 70.9(2) | C25–C26–Si6 | 161.4(3) |
| C26–C25–Si4 | 160.7(3) | Ni2–C25–Si4 | 128.1(2) |
| C1–Ni1–C23 | 148.9(1) | C1–Ni1–C24 | 150.6(2) |
| C2–Ni1–C23 | 157.8(2) | C2–Ni1–C24 | 154.2(1) |
| C3–Ni2–C25 | 157.0(1) | C3–Ni2–C26 | 151.6(2) |
| C4–Ni2–C25 | 155.6(2) | C4–Ni2–C26 | 145.8(2) |

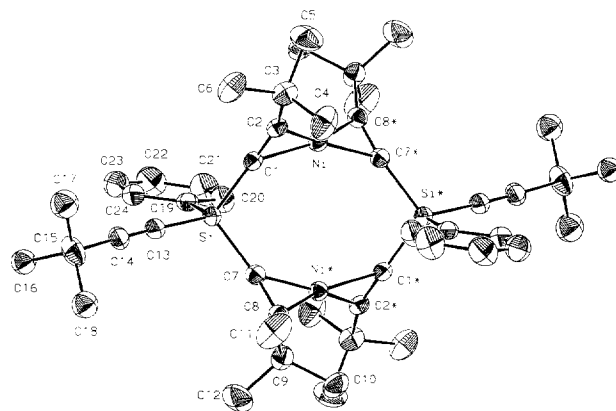
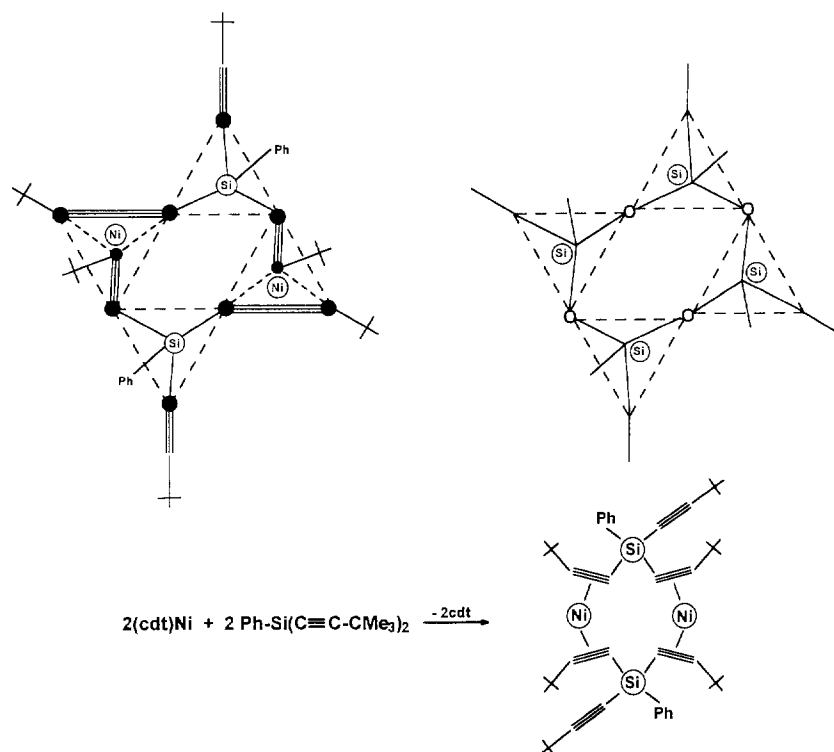


Abb. 5. Kristallstrukturanalyse von Verbindung **5** $[\text{PhSi}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3\text{Ni}]_2$.

Tabelle 5
Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$ in **5**

| | | | |
|-------------|----------|------------|----------|
| Ni–C1 | 190.9(4) | Ni–C2 | 190.8(4) |
| Ni*–C7 | 190.0(4) | Ni*–C8 | 188.0(4) |
| C1–C2 | 125.5(5) | Si–C1 | 183.0(4) |
| Si–C7 | 182.5(4) | C7–C8 | 127.0(6) |
| Si–C13 | 183.0(4) | C13–C14 | 117.5(6) |
| C1–Ni–C2 | 38.4(2) | Ni–C1–C2 | 70.8(3) |
| Ni–C2–C1 | 70.8(3) | C1–C2–C3 | 155.0(4) |
| C2–C1–Si | 165.3(4) | Ni–C1–Si | 121.5(2) |
| C1–Si–C7 | 104.4(2) | C7–Ni*–C8 | 39.2(2) |
| Ni*–C7–C8 | 69.6(3) | Ni*–C8–C7 | 71.2(2) |
| C7–C8–C9 | 151.0(4) | C8–C7–Si | 156.1(3) |
| Ni*–C7–Si | 131.9(2) | C1–Ni–C7* | 152.9(2) |
| C1–Ni–C8* | 152.5(2) | C2–Ni–C7* | 155.1(2) |
| C2–Ni–C8* | 150.8(2) | Si–C13–C14 | 178.5(4) |
| C13–C14–C15 | 178.7(5) | | |

Schema 1. Strukturelle Analogie zwischen **5** und Tetrasiloxanen.

NiC_4) zusammen, die eckenverknüpft sind. Das System enthält noch zwei freie Alkingruppen.

Daß in den homoleptischen Alkynylsilan-Ni(0)-Komplexen **3–5** jeweils das gleiche Strukturprinzip realisiert wird, überrascht etwas, kann doch prinzipiell eine Vielzahl isomerer Verbindungen aus der Kombination Ni(0)/Alkynylsilan gebildet werden. Die Organisation zu den beobachteten cyclischen Verbindungen mit Eckenverknüpfung spricht also für die besondere Stabilität gegenüber alternativen ringförmigen, kettenförmigen oder vernetzten Anordnungen.

Eine detailliertere Betrachtung des inneren Achtrings (gebildet aus jeweils zwei Si-, vier Alkin-C- und zwei Ni-Zentren) zeigt, daß die cyclischen Systeme durchaus unterschiedliche Konformere bilden können. **3** und **4** realisieren im Festzustand die twist-Konformation, **5** kristallisiert in einer eher sesselförmigen Anordnung dieser Atome, wie Abb. 6 ausweist.

Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen für all drei Verbindungen die hohe Stabilität der cyclischen Strukturen auch in Lösung, allerdings sind die Verbindungen **4** und **5** in bezug auf das Auftreten unterschiedlicher Konformere in Lösung flexibel. Verbindung **3** hingegen zeigt im Bereich von -100 bis 25°C keine signifikanten Unterschiede in den ^{13}C -NMR-Spektren (50.3 MHz) in $\text{THF-}d_8$, d.h. diese Verbindung bildet in diesem Temperaturbereich entweder nur einen Typ Achtring oder die Konformere wandeln sich sehr schnell ineinander um.

Schon bei -60°C (50.3 MHz) konnten im Fall von **4** die Signale der Alkin Kohlenstoffatome nicht mehr beobachtet werden. Hingegen sind sie bei -80°C (50.3 MHz) bei 145.4 und 152.3 ppm identifizierbar.

Für die Verbindung **5** allerdings ist es möglich, durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) die unterschiedlichen Konformere zu indizieren:

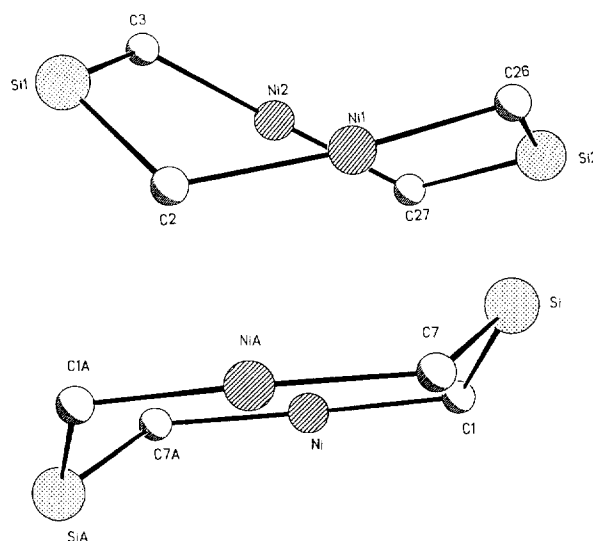


Abb. 6. Konformationen des inneren Achtrings in den Verbindungen **3** und **5**. (Der Achtring wird aus den zwei Si-, vier Alkin-C- und zwei Ni-Atomen gebildet; oben: twist-Anordnung in **3**, unten: sesselförmige Anordnung in **5**; in Verbindung **4** ist die Anordnung analog zu **3**.)

Während bei 25 °C keine Signale für die Alkinkohlenstoffe beobachtet werden konnten, die am Nickelzentrum koordiniert sind, treten bei 0 °C zwei Signale bei 157.9 und 158.3 ppm auf. Bei –20 °C werden fünf Signale (bei 156.8, 157.5, 157.9, 158.3 und 161.1 ppm) beobachtet. Bei dieser Temperatur ist also die Umwandlungsgeschwindigkeit der verschiedenen Konformeren so gering, daß sie beobachtbar sind.

Die erhebliche Stabilität der aus vier eckenverknüpften Tetraedern bestehenden cyclischen Verbindungen **3–5** wird auch durch die folgende Reaktion verdeutlicht: Wenn die trimere Verbindung $[\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_2\text{OH}]_4\text{Ni}_3$ mit drei durch Alkinbrücken verknüpften Ni(0)-Zentren (vgl. [3]) mit $\text{Si}-\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3$ umgesetzt wird, erfolgt die glatte Bildung von **5**, das isoliert werden kann, ohne daß ein weiterer Gemischtligandenkomplex beobachtet wird.

4. Zusammenfassung

Verbindung **2** ist die erste Bis(alkin)nickel(0)-Verbindung, die isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde, welche keine peripheren OH-Gruppen enthält.

2 kann als nickelorganisches Pendant zu offenkettigen Trisilikaten oder Trisiloxanen betrachtet werden—nur sind die Atome, die die drei Tetraeder verknüpfen, zwei C-Atome (anstelle von O-Atomen in Silikaten oder Siloxanen).

Die Bildung der aus vier Tetraederbausteinen bestehenden Komplexe **3–5** ist gegenüber anderen (cyclischen oder offenkettigen) Tetraederkombinationen energetisch eindeutig bevorzugt. **3–5** können in ihrem strukturellen Aufbau mit cyclischen Tetrasilikaten oder -siloxanen verglichen werden.

5 besitzt noch zwei freie Alkingruppen. Die Option, durch weitere Verknüpfung mit tetraedrischem Ni(0) zwei- oder dreidimensionale Vernetzungen durchzuführen, wird allerdings nicht wahrgenommen. Ein weiterer Beleg für die relativ hohe Stabilität des in **3–5** gefundenen Strukturprinzips.

Allerdings liegt es nahe, durch Wechsel des Haupt- und/oder Übergangsmetalls auch andere strukturelle Anordnungen zu realisieren. Schließlich dürften die Verbindungen sowohl in Lösung als auch auf Trägern als katalytische Systeme Interesse besitzen.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre bei Verwendung von Standardschlenk- und -vakuumtechniken durchgeführt. THF, Diethylether und Kohlenwasserstoffe wurden vor der Benutzung über Natrium getrocknet und destilliert.

200 MHz ^1H - und 50.3 MHz ^{13}C -NMR wurden mit einem Bruker AC 200 Spektrometer, 400 MHz ^1H -, 100.6 MHz ^{13}C -NMR und 79.5 MHz ^{29}Si NMR Spektren mit einem Bruker DRX 400 Spektrometer, Infrarot-Spektren mit einem Perkin–Elmer-FT-IR-Gerät (zwischen KBr-Scheiben) aufgenommen.

5.1. Röntgenstrukturanalysen

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit einem Enraf–Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo K α Strahlung und Graphit Monochromator durchgeführt. Die Kristalle wurden in einem Strom kalten Stickstoffs montiert. Die Daten sind auf Lorentz- und Polarisations-effekte hin korrigiert, es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch die Verwendung direkter Methoden (SHELXS-86) und anschließender Full-Matrix Least-Squares-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93). Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Darstellung der Strukturen erfolgte unter Verwendung der Programme XPLA and ZORTEP [6].

5.1.1. Strukturdaten für **1**

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{NiSi}$, $M_r = 507.41 \text{ g mol}^{-1}$, gelbe Quader, $0.40 \times 0.38 \times 0.36 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.485(2)$, $b = 12.128(3)$, $c = 12.789(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.87(1)$, $\beta = 74.55(1)$, $\gamma = 83.84(1)^\circ$, $V = 1354.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.244 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.778 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 540$, 5562 Reflexe in $h, \pm k, \pm l$ im Bereich $2.46 \leq \theta \leq 27.40^\circ$, 5235 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0119$, 4468 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 307 Parameter, $R = 0.0394$, $wR^2 = 0.1125$, GOOF = 1.048, größte Restelektronendichte 0.919 e \AA^{-3} .

5.1.2. Strukturdaten für **2**

$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{NiSi}_2$, $M_r = 739.75 \text{ g mol}^{-1}$, gelbe Quader, $0.40 \times 0.40 \times 0.36 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $a = 22.377(3)$, $b = 15.400(2)$, $c = 12.054(1) \text{ \AA}$, $V = 4153(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.183 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.556 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1568$, 4287 Reflexe in h, k, l im Bereich $2.33 \leq \theta \leq 27.43^\circ$, 4287 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.000$, 2361 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 231 Parameter, $R = 0.0894$, $wR^2 = 0.2499$, GOOF = 1.084, größte Restelektronendichte 0.587 e \AA^{-3} .

5.1.3. Strukturdaten für **3**

$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Si}_2$, $M_r = 806.53 \text{ g mol}^{-1}$, orangefarbener Quader, $0.40 \times 0.40 \times 0.36 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.396(1)$, $b = 12.005(2)$, $c = 17.734(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.50(1)$, $\beta = 71.77(1)$, $\gamma = 78.90(1)^\circ$, $V = 2260.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.185 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.915 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 856$, 6423 Reflexe in $-h, \pm k, \pm l$ im Bereich $2.33 \leq \theta \leq 23.71^\circ$, 6097 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0164$, 5025 Reflexe mit

$F_o > 4\sigma(F_o)$, 469 Parameter, $R = 0.0311$, $wR^2 = 0.0834$, GOOF = 1.030, größte Restelektronendichte $0.406 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

5.1.4. Strukturdaten für 4

$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Si}_6$, $M_r = 871.84 \text{ g mol}^{-1}$, orangefarbenes Blättchen, $0.82 \times 0.23 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.181(8)$, $b = 19.108(4)$, $c = 23.294(4) \text{ Å}$, $\beta = 103.657(9)$, $V = 4836(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.197 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.960 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1844$, 9947 Reflexe in $\pm h, k, -l$ im Bereich $2.27 \leq \theta \leq 26.28^\circ$, 9704 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0348$, 6885 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 473 Parameter, $R = 0.0429$, $wR^2 = 0.0930$, GOOF = 1.209, größte Restelektronendichte $0.575 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

5.1.5. Strukturdaten für 5

$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{Ni}_2\text{Si}_2$, $M_r = 814.59 \text{ g mol}^{-1}$, orangefarbener Ouader, $0.40 \times 0.38 \times 0.36 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 41.413(2)$, $b = 10.485(1)$, $c = 16.241(4) \text{ Å}$, $\beta = 98.99(1)^\circ$, $V = 2424.2(7) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.116 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.854 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 872$, 5716 Reflexe in $\pm h, k, l$ im Bereich $2.32 \leq \theta \leq 27.46^\circ$, 5526 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0497$, 3159 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 232 Parameter, $R = 0.0559$, $wR^2 = 0.1438$, GOOF = 1.088, größte Restelektronendichte $1.049 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Chemie, Physik, Mathematik GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, BRD, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405854 (1), CSD-405855 (2), CSD-405856 (3), CSD-405857 (4), CSD-405858 (5), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

5.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.2.1. $\text{Ph}_2\text{Si}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{Si}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$

$\text{Ph}_2\text{Si}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{Si}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$, wurden durch Reaktion von 3,3-Dimethylbut-1-in bzw. Trimethylsilylacetylen mit Butyllithium und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Phenyl-chlorsilanen dargestellt [7,8].

5.2.2. $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$ und $\text{PhSi}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3$

$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$ und $\text{PhSi}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3$ wurden analog zu entsprechenden Literaturvorschriften erhalten [9,10].

$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$. Elementaranal. Gef.: C, 83.47; H, 7.01; ber.: C, 84.65; H, 7.10. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 1.25 (s, CH_3 , 9H), 7.34–7.40, 7.75–7.80 (m, CH, 15H). $^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 28.3 (C– CH_3), 30.5 (CH_3), 76.8 (Si–C \equiv), 117.7, 118.4 (C–C \equiv und Si–C \angle) 127.7, 129.7, 134.3

(CH). Ausbeute: 60%. IR (Nujol): 2150, 2192 (C \equiv C) cm^{-1} .

$\text{PhSi}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)_3$. Elementaranal. Gef.: C, 82.72; H, 9.55; ber.: C, 82.69; H, 9.25. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25°C): δ 1.35 (s, CH_3 , 27H), 7.29–7.42, 7.61–7.67 (m, CH, 5H). $^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25°C): δ 29.2 (C– CH_3), 31.0 (CH_3), 78.1 (Si–C \equiv), 121.4 (C–C \equiv), 128.5, 130.3 (CH), 135.7 (Si–C \angle), 136.1 (CH). IR (Nujol): 2157, 2201 (C \equiv C) cm^{-1} .

5.2.3. (cdt)Ni und (cod) $_2$ Ni

(cdt)Ni und (cod) $_2$ Ni wurden nach Vorschrift dargestellt [11].

5.3. Darstellung der Nickel(0)–Alkin-Verbindungen

5.3.1. (cod)Ni($\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$) (Verbindung 1)

0.24 g (0.87 mmol) (cod) $_2$ Ni und 0.59 g (1.74 mmol) $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$ wurden in 15 ml Hexan bei Raumtemperatur suspendiert und dann bei 50°C 3 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 0°C stengelassen, das ausgefallene gelbe Produkt isoliert und bei 0°C aus Diethylether umkristallisiert: gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.38 g (0.75 mmol), 86%, T_z : 138°C .

Elementaranal. Gef.: C, 75.76; H, 7.30; Ni, 11.60; $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{NiSi}$ (507.41), ber.: C, 75.75; H, 7.15; Ni, 11.57. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 1.20 (s, CH_3 , 9H), 1.66–1.20 (m, CH_2 , 8H), 5.04, 5.48 (m, CH(cod), 4H), 7.20–7.26, 7.83–7.86 (m, CH(Ph), 15H). $^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 29.7, 30.6 (CH_2); 31.9; (C CH_3), 90.5; 98.7; (CH(cod)), 118.8 (Si–C \equiv); 128.3; 128.5; 129.5; 130.0; 136.0; 136.4 (CH(Ph)), 136.5 (Si–C \angle), 166.6 (C–C \equiv). IR (Nujol): 1788 (C \equiv C) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 738 (M^+ ; 1), 340 ($M^+ - \text{Ni} - \text{Alkin}$; 38), 283 ($M^+ - \text{Ni} - \text{Alkin} - \text{C}_4\text{H}_9$; 100).

5.3.2. ($\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$) $_2$ Ni (Verbindung 2)

0.14 g (0.63 mmol) (cdt)Ni und 0.43 g (1.37 mmol) $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$ wurden in 10 ml Diethylether bei -40°C zusammengegeben und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wurden 10 ml Pentan zugegeben und die Reaktionslösung zur Kristallisation bei Raumtemperatur stengelassen: orange Kristalle. Ausbeute: 0.38 g (0.51 mmol), 81%. T_z : 157°C .

Elementaranal. Gef.: C, 78.31; H, 6.63; Ni, 8.01; $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{NiSi}_2$ (739.77), ber.: C, 77.93; H, 6.54; Ni, 7.93. $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25°C): δ 1.16 (s, CH_3 , 18H), 7.21–7.35, 7.58–7.60 (m, CH, 30H). $^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25°C): δ 30.9 (C CH_3), 31.6 (CH_3), 117.9 (SiC \equiv), 128.3, 130.0 (CH), 135.5 (Si–C \angle), 136.5 (CH), 165.1 (C–C \equiv). IR (Nujol): 1833, 1878 (C \equiv C) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni ; in Klammern: rel. Intensitäten): 738 (M^+ ; 1), 340 ($M^+ - \text{Ni} - \text{Alkin}$; 38), 283 ($M^+ - \text{Ni} - \text{Alkin} - \text{C}_4\text{H}_9$; 100).

5.3.3. $[Ph_2Si(-C\equiv C-CMe_3)_2]_2Ni_2$ (Verbindung 3)

0.19 g (0.86 mmol) (cdt)Ni und 0.30 g (0.86 mmol) $Ph_2Si(-C\equiv C-CMe_3)_2$ wurden in 10 ml Pentan bei $-40^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert, auf etwa 5 ml eingengt und dann bei $-25^\circ C$ stehengelassen: rot-orange Kristalle. Ausbeute: 0.38 g (47 mmol), 55%. T_Z : $123^\circ C$.

Elementaranal. Gef.: C, 71.40; H, 7.37; Ni, 14.48; $C_{48}H_{56}Ni_2Si_2$ (806.25), ber.: C, 71.48; H, 7.00; Ni, 14.55. 1H NMR (200 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 1.21 (s, CH_3 , 36H), 7.12–7.22, nicht komplexiert 7.93–7.97 (m, CH, 20H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): δ 30.9 (CH_3), 31.9 (C- CH_3), 115.8 (Si-C \equiv), 127.4, 129.2, 134.5 (CH), 134.9 (Si-C \angle), 158.5 (C-C \equiv).

Im Bereich $25^\circ C$ bis $-100^\circ C$ sind in den 1H (200 MHz, THF- d_8) und ^{13}C NMR Spektren (50.3 MHz, THF- d_8) keine signifikanten Veränderungen zu beobachten.

^{29}Si (79.5 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): δ -37.8. IR (Nujol): 1842, 1891 (C \equiv C) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 804 (M^+ ; 3), 402 (M^+ - Ni - Alkin; 6), 344 (M^+ - 2Ni - Alkin; 34), 287 (M^+ - 2Ni - Alkin - C_4H_9 ; 100).

5.3.4. Untersuchung von Reaktionslösungen (cdt)Ni + $Ph_2Si(-C\equiv C-CMe_3)_2$

(cdt)Ni und $Ph_2Si(-C\equiv C-CMe_3)_2$ wurden in den angegebenen Molverhältnissen in THF zur Reaktion gebracht (siehe oben). Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand in THF- d_8 aufgenommen und mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht.

5.3.4.1. (cdt)Ni:Alkin = 1:3.3. ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): für komplexierte Alkynylgruppen δ 30.9 (CH_3), 31.9 (C- CH_3), 115.8 (Si-C \equiv), 158.5 (C-C \equiv); für komplexierte Alkynylgruppen δ 28.2 (C- CH_3), 30.0 (CH_3), 76.6 (Si-C \equiv), 119.0 (C-C \equiv).

^{29}Si (79.5 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): für $[Ph_2Si(-C\equiv C-CMe_3)_2]Ni_2$ δ -37.7; weiteres Signal für koordiniertes Alkin δ -39.7.

5.3.4.2. (cdt)Ni:Alkin = 1:6.2. ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): für komplexierte Alkynylgruppen δ 32.7 (C- CH_3), 116.6 (Si-C \equiv), 159.4 (C-C \equiv); für nicht komplexierte Alkynylgruppen δ 29.1 (C- CH_3), 77.5 (Si-C \equiv), 119.8 (C-C \equiv).

^{29}Si (79.5 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): für koordiniertes Alkin δ -39.7, -49.4; für freies Alkin δ -50.9.

Zur IR-Untersuchung wurde ein Teil des öligen Rückstandes nach Entfernen des Lösungsmittels vermessen.

IR (pur): für komplexierte Alkynylgruppen 1837, 1886 (C \equiv C); für nicht komplexierte Alkynylgruppen 2156, 2198 (C \equiv C) cm^{-1} .

5.3.5. $[Ph_2Si(-C\equiv C-SiMe_3)_2]_2Ni_2$ (Verbindung 4)

0.24 g (1.08 mmol) (cdt)Ni und 0.41 g (1.08 mmol) $Ph_2Si(-C\equiv C-SiMe_3)_2$ wurden in 12 ml Pentan zur Reaktion gebracht und auf $-20^\circ C$ erwärmt. Nach Auflösung aller festen Bestandteile wurde bei $-20^\circ C$ filtriert, auf 5 ml eingengt und zur Kristallisation bei $-25^\circ C$ stehengelassen. Der ausgefallene mikrokristalline Niederschlag wurde isoliert, zum Umkristallisieren bei Raumtemperatur in Pentan gelöst und sofort wieder auf $-25^\circ C$ gebracht: rot-orange Kristalle. Ausbeute: 0.23 g (0.26 mmol), 24%. T_Z : $110^\circ C$.

Elementaranal. Gef.: C, 60.58; H, 6.53; Ni, 13.58; $C_{44}H_{56}Ni_2Si_6$ (870.82), ber.: C, 60.69; H, 6.48; Ni, 13.48. 1H NMR (200 MHz, THF- d_8 , $-40^\circ C$): δ 0.18 (s, CH_3 , 36H), 7.31–7.42, 7.68–7.72 (m, CH, 20H). ^{13}C NMR (50.3 MHz, THF- d_8 , $-80^\circ C$): δ -0.1 (CH_3), 128.6, 130.7 (CH), 133.8 (Si-C \angle), 135.3 (CH), 145.4, 152.3 (C \equiv). IR (Nujol): 1828, 1841 (C \equiv C) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 868 (M^+ ; 2), 376 (M^+ - 2Ni - Alkin; 54), 361 (M^+ - 2Ni - Alkin - CH_3 ; 41), 83 (100).

5.3.6. $[PhSi(-C\equiv C-CMe_3)_3]_2Ni_2$ (Verbindung 5)

0.13 g (0.63 mmol) (cdt)Ni und 0.18 g (0.51 mmol) $PhSi(-C\equiv C-CMe_3)_3$ wurden in 8 ml Pentan bei $-40^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmung der Lösung auf Raumtemperatur wurde filtriert, auf etwa 4 ml eingengt und anschließend zur Kristallisation bei $-25^\circ C$ stehengelassen: rot-orange Kristalle. Ausbeute (bez. auf Ni): 0.14 g (0.17 mmol), 27%. T_Z : $131^\circ C$.

Elementaranal. Gef.: C, 71.20; H, 8.47; Ni, 14.58; $C_{48}H_{64}Ni_2Si_2$ (814.59), ber.: C, 70.78; H, 7.92; Ni, 14.41. 1H NMR (200 MHz, THF- d_8 , $-60^\circ C$): δ 1.04–1.35 (7 Signale, CH_3 , 54H), 7.29–7.39, 7.69–7.79, 8.21–8.24 (m, CH, 10H). 1H NMR (200 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): δ 1.21, 1.24, 1.26 (s, CH_3), 7.28–7.35 (m, CH), 7.83 (m, CH). ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $-20^\circ C$): δ 28.1, 28.3 (C CH_3), 29.8, 29.9, 30.5, 30.7 (CH_3), 31.8, 31.9 (C CH_3), 74.6, 76.1, 76.3, 76.6, 115.9, 116.4, 116.7, 117.4, 117.7, 119.4 (C \equiv und Si-C \angle), 127.1, 127.4, 127.6, 129.4, 129.8, 133.8, 133.9, 134.0, 134.3, 135.3 (CH), 156.8, 157.5, 157.9, 158.3, 161.1 (C \equiv). ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $0^\circ C$): δ 28.1, 28.2 (C CH_3), 29.8, 30.0, 80.8 (CH_3), 31.8 (C CH_3), 76.2, 76.7, 116.4, 116.7, 117.8, 119.4 (C \equiv und Si-C \angle), 127.2, 127.4, 127.6, 129.4, 129.7, 133.9, 134.3, 134.4, 135.3 (CH), 157.9, 158.3 (C \equiv). ^{13}C NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , $25^\circ C$): δ 30.7, 30.9 (C CH_3), 31.1, 31.6 (CH_3), 32.7 (C CH_3), 77.7, 117.7 (C \equiv), 128.2, 128.4, 130.2, 130.5, 134.7, 134.8, 135.4 (CH); Si-C \angle und C \equiv koordiniert nicht beobachtet. IR (Nujol): 1841, 1895 (C \equiv C koordiniert); 2155, 2199 (C \equiv C nicht koordiniert) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 812 (M^+ ; 1), 348 (M^+ - 2Ni - Alkin; 31), 291 (M^+ - 2Ni - Alkin - C_4H_9 ; 80), 41 (100).

5.3.7. Reaktion zwischen $[Me_3C-C\equiv C-CMe_2OH]_4Ni_3$ und $PhSi(-C\equiv C-CMe_3)_3$

0.15 g (0.20 mmol) $[Me_3C-C\equiv C-CMe_2OH]_4Ni_3$ [4], 0.14 g (0.40 mmol) $PhSi(-C\equiv C-CMe_3)_3$ in 8 ml Diäthylether wurden bei $-40^\circ C$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, dann eingeengt, bis ein Öl entstand. Der ölige Rückstand wurde in etwa 5 ml Pentan aufgenommen und zur Kristallisation bei $-25^\circ C$ stehengelassen. Ausbeute (bez. auf $PhSi(-C\equiv C-CMe_3)_3$): 0.07 g (0.09 mmol), 43%.

Elementaranal. Gef.: C, 70.87; H, 8.09; Ni, 14.49; $C_{48}H_{64}Ni_2Si_2$ (814.59), ber.: C, 70.78; H, 7.92; Ni, 14.41. IR (Nujol): 1847, 1892 ($C\equiv C$ koordiniert); 2152, 2195 ($C\equiv C$ nicht koordiniert) cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 812 (M^+ ; 1), 348 ($M^+ - 2Ni - Alkin$; 12), 291 ($M^+ - 2Ni - Alkin - C_4H_9$; 31), 67 (100).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Heidelberg), der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

[1] (a) E.L. Muetterties, W.R. Pretzer, M.G. Thomas, B.F. Beier, D.L. Thorn, W. Day und A.B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 100 (1978) 2090. (b) G.A. Ozin, D.F. McIntosh, W.J. Power und R.P. Messmer, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1782.
- [2] (a) J.D. Ferrera, A.A. Tanaka, C. Fierro und C.A. Tessier-Youngs, *Organometallics*, 8 (1989) 2089. (b) W.J. Youngs, J.D. Kinder, J.D. Bradshaw und C.A. Tessier, *Organometallics*, 12 (1993) 2406. (c) L. Guo, J.D. Bradshaw, C.A. Tessier und W.J. Youngs, *Organometallics*, 14 (1995) 586.
- [3] (a) D. Walther, A. Schmidt, A. Klettke, H. Görls und W. Imhof, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1373. (b) D. Walther, T. Klettke, A. Schmidt, H. Görls und W. Imhof, *Organometallics*, 15 (1996) 2314.
- [4] D. Walther, T. Klettke und H. Görls, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37 (1995) 1860.
- [5] (a) F.D. Rochon und T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1325. (b) R.J. Dubey, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31 (1975) 1860. (c) N.M. Boag, M. Green, D.M. Grove, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 2170. (d) N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 862.
- [6] (a) MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1990. (b) G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 46 (1990) 467. (c) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993. (d) L. Zsolnai, Universität Heidelberg, 1996.
- [7] A.C. Dema und C.M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7615.
- [8] U Krüerke, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 83.
- [9] E.J. Corey und H.A. Kirst, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1968) 5041.
- [10] N.J. Fitzmaurice, W.R. Jackson und P. Perlmutter, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 375.
- [11] B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.