

## Synthese und Reaktivität von Dienylmetall-Verbindungen

### XXXI \*. Die Koordination trifunktioneller Phosphan-Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen

Norbert Kuhn\*, Manfred Winter und Ewald Zimmer

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. Oktober 1987)

#### Abstract

The trifunctional phosphane ligands L-L-L ( $L-L-L = (R_2P)_3CH$ ,  $(R_2PCH_2)_3CCH_3$ ,  $(R_2PCH_2)_2PR$ ;  $R = C_6H_5$ ) form mono- and dinuclear complexes of the types  $CpNi(L-L-L)X$ ,  $CpNi(L-L-L)_2X$ ,  $(CpNi)_2(L-L-L)X]X$  and  $(CpNiX)_2(L-L-L)$ . The terminal, chelating, and bridging coordination was deduced from NMR data. The formation of mononuclear complexes containing trifunctional coordinated ligands was not observed.

#### Zusammenfassung

Die trifunktionellen Phosphanliganden L-L-L ( $L-L-L = (R_2P)_3CH$ ,  $(R_2PCH_2)_3CCH_3$ ,  $(R_2PCH_2)_2PR$ ;  $R = C_6H_5$ ) bilden ein- und zweikernige Komplexe der Zusammensetzung  $CpNi(L-L-L)X$ ,  $CpNi(L-L-L)_2X$ ,  $(CpNi)_2(L-L-L)X]X$  und  $(CpNiX)_2(L-L-L)$ . Die endständige, chelatartige und verbrückende Koordinierung folgt aus NMR-Daten. Die Bildung einkerniger Komplexe mit trifunktionell koordinierten Liganden wird nicht beobachtet.

#### Einleitung

Die Übergangselemente des ersten Zehnerblocks im Periodensystem folgen beim Aufbau von Cyclopentadienylmetall-Komplexen meist der sog. "18-Elektronen-Regel". Demnach lassen sich einkernige Verbindungen des zweiwertigen Nickels fast ausnahmslos den Strukturtypen  $CpNiL_2]^+$  und  $CpNiLX$  zuordnen [1]. Die relative Stabilität der 20-Elektronen-Anordnung im Nickelocen (I) beruht auf der Term-

\* XXX. Mitteilung siehe Lit. 9.

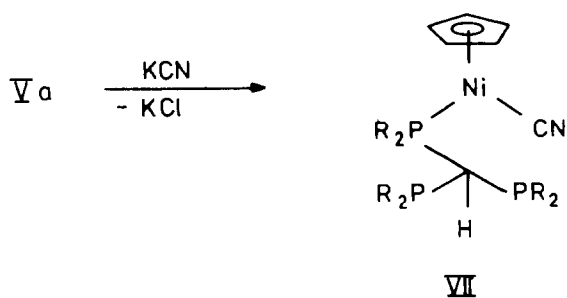
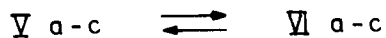
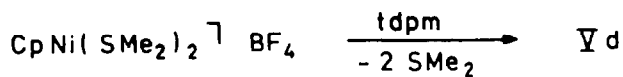
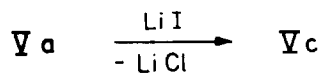
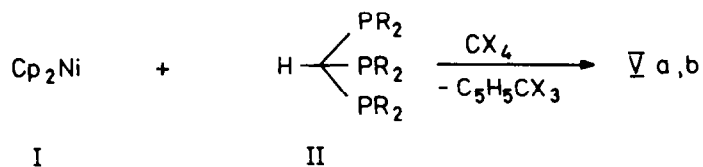
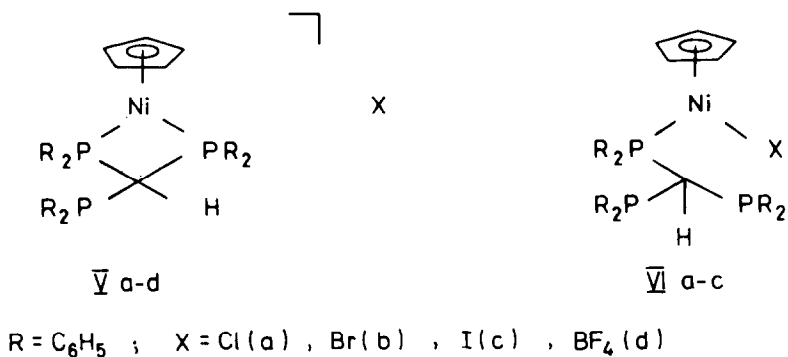
folge, die den zwei ungepaarten Elektronen Orbitale nur schwach antibindenden Charakters zuweist [2]. Verbindungen des Typs  $\text{CpNiL}_3^+$  sind bislang nicht bekannt geworden. Da die Nutzung des Chelat-Effekts eine zusätzliche Stabilisierung möglich macht, haben wir die Koordinierung der trifunktionellen Phosphane Tris(diphenylphosphino)methan (II, tdpm), 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (III, tdme) und Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan (IV, bdpp) untersucht.

## Ergebnisse

Die Koordinierung von tdpm (II) an das CpNi-Fragment gelingt, wie auch für die bifunktionellen Liganden  $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$  berichtet [3], durch nucleophilen Angriff des Liganden auf das metallische Zentrum in Nickelocen und nachfolgende Spaltung der NiC-Bindung mit  $\text{CX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , Schema 1). Die hierbei in guten Ausbeuten anfallenden Komplexe  $\text{CpNi}(\text{tdpm})\text{X}$  (Va,b;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind ionisch gebaut; das Iodid Vc lässt sich durch Umsetzung von Va mit LiI (wfr.) erhalten. Entsprechend der chelatartigen Koordination des Phosphorliganden zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei magnetisch inäquivalente Phosphoratome (vgl. Tabelle 1); hierbei ordnen wir das vergleichsweise bei tiefem Feld liegenden Dublett den koordinierten Phosphoratomen zu.

Ein Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Va–c zeigt einen geringfügigen Einfluss des Gegenions auf die Verschiebung. Trotz mehrfacher Umkristallisation der analysenreinen Substanzen sind zusätzlich zu den genannten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei weitere Signalgruppen geringer Intensität (ca. 10%) zu beobachten, die wir den in Lösung im Gleichgewicht mit V stehenden Neutralkomplexen VI zuschreiben ( $^{31}\text{P}$ -NMR VIa:  $\delta$  1.81 (d), 25.7 (t) ppm,  $^2J(\text{P},\text{P})$  11.0 Hz; VIb:  $\delta$  1.81 (d), 23.7 (t) ppm,  $^2J(\text{P},\text{P})$  8.0 Hz; VIc:  $\delta$  0.11 (d), 23.11 (t) ppm,  $^2J(\text{P},\text{P})$  10.7 Hz). Dieser Befund dokumentiert die mässigen Chelateigenschaften von tdpm und zeigt eine Parallele zum Verhalten von  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$  in  $\text{CpNi}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)\text{Cl}$ , in dem die Tendenz zur monofunktionellen Koordination des Phosphorliganden ebenfalls belegt ist [4]. Der Austausch des Halogenids in Va–c gegen das nicht-nucleophile Gegenion  $\text{BF}_4^-$  – das Tetrafluoroborat Vd lässt sich bequem durch Umsetzung von  $\text{CpNi}(\text{SMe}_2)_2\text{BF}_4$  [5] mit tdpm erhalten – unterbindet erwartungsgemäss die Öffnung des Chelatrings durch das Anion. Umgekehrt liegt der durch Umsetzung von Va mit NaCN zugängliche Cyano-Komplex  $\text{CpNi}(\text{tdpm})\text{CN}$  (VII) in Lösung ausschliesslich als Neutralkomplex vor. Die gegenüber VI deutliche Abschirmung der nicht koordinierten Phosphoratome (ca. 20 ppm) zeigt die dort offenkundig stattfindende Beeinflussung des einzähnig gebundenen Liganden durch das Koordinationszentrum; jedoch haben wir in VII keine Koaleszenz durch Temperaturerhöhung beobachtet.

Die grössere Zahl der die Phosphoratome verbindenden Kohlenstoffatome macht tdme (III) gegenüber tdpm zu einem potentiell stärkeren Chelatliganden. Die analog zu V zugänglichen Chelat-Komplexe VIIIa–d (Schema 2) weisen dementsprechend keine Neigung zur Koordination ihrer Gegenionen auf. Jedoch haben wir auch hier keine trifunktionelle Koordination unter Ausbildung einer 20-Elektronen-Konfiguration am Koordinationszentrum beobachtet. Die gegenüber tdpm erhöhte Befähigung von tdme zur multifunktionellen Koordination erlaubt hier jedoch die Ausbildung von Zweikernkomplexen. Die Umsetzung von Nickelocen/ $\text{CBr}_4$  mit



Schema 1

tdme im Verhältnis 2/1 führt zur verbrückenden Koordinierung dieses Liganden in den Komplexen IXa,b (X = Cl, Br), das Tetrafluoroborat IXc wird durch Umsetzung von VIII d mit Nickelocen/CBr<sub>4</sub> erhalten.

Der Austausch des Gegenions in VIII gegen den Cyano-Liganden sollte zur

Tabelle 1

NMR-Daten und Molare Leitfähigkeit der Komplexe V–IX, XII und XIII

| Verbindung | <sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ ppm) <sup>a</sup>   | <sup>31</sup> P-NMR ( $\delta$ (ppm); $J$ (Hz)) <sup>a,b</sup>                        | $\lambda$ (cm <sup>2</sup> /ohm mol) <sup>c</sup> |
|------------|---|---|---|
| Va         | Cp 5.10, CH nicht beobachtet, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);                              | P <sub>a</sub> –28.09 (t), P <sub>b</sub> –2.25 (d),<br>$J$ (P,P) 25.9                | 38.6  |
| Vb         | Cp 5.40, CH nicht beobachtet, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);                              | P <sub>a</sub> –25.50 (t), P <sub>b</sub> –1.25 (d),<br>$J$ (P,P) 24.9                | 34.6  |
| Vc         | Cp 5.06, CH nicht beobachtet, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);                              | P <sub>a</sub> –27.6 (t), P <sub>b</sub> 2.16 (d),<br>$J$ (P,P) 26.6                  | 30.8  |
| Vd         | Cp 5.43, CH 4.0 (breit), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–7.8 (m);                                   | P <sub>a</sub> –27.6 (t), P <sub>b</sub> 1.6 (d),<br>$J$ (P,P) 26.2                   | 42.7  |
| VIa        | –   | P <sub>a</sub> 1.81 (d), P <sub>b</sub> 25.7 (t),<br>$J$ (P,P) 11.0                   | –   |
| VIb        | –   | P <sub>a</sub> 1.81 (d), P <sub>b</sub> 23.7 (t),<br>$J$ (P,P) 8.0                    | –   |
| VIc        | –   | P <sub>a</sub> 0.11 (d), P <sub>b</sub> 23.1 (t),<br>$J$ (P,P) 10.7                   | –   |
| VII        | Cp 4.87, CH 4.2 (breit), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);                                   | P <sub>a</sub> –20.21 (d), P <sub>b</sub> 20.8 (t),<br>$J$ (P,P) 6.8                  | –   |
| VIIIa      | Cp 4.57, CH <sub>2</sub> 2.67 (m), CH <sub>3</sub> 0.8, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.8–8.0 (m);    | P <sub>a</sub> –31.05, P <sub>b</sub> 25.43   | 27.2  |
| VIIIb      | Cp 4.90, CH <sub>2</sub> 2.7 (m), CH <sub>3</sub> 0.70, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.8–8.0 (m);    | P <sub>a</sub> –16.3, P <sub>b</sub> 23.7   | 17.6  |
| VIIIc      | Cp 4.57, CH <sub>2</sub> 2.7 (m), CH <sub>3</sub> 0.80, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.8–8.0 (m);    | P <sub>a</sub> –30.2, P <sub>b</sub> 25.8   | 27.4  |
| VIIIId     | Cp 4.93, CH <sub>2</sub> 2.8 (m), CH <sub>3</sub> 0.8, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);     | P <sub>a</sub> –30.3, P <sub>b</sub> 26.0   | 41.4  |
| IXa        | Cp 4.90, CH <sub>2</sub> 2.8 (m), CH <sub>3</sub> 0.7, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0 (m);     | P <sub>b</sub> 10.6, P <sub>b'</sub> 25.3,<br>(P <sub>b</sub> /P <sub>b'</sub> = 1/2) | 14.8  |
| IXb        | Cp 4.83, 4.96, CH <sub>2</sub> 2.87 (m), CH <sub>3</sub> 0.7, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.6–8.0;  | P <sub>b</sub> 8.7, P <sub>b'</sub> 23.5,<br>(P <sub>b</sub> /P <sub>b'</sub> = 1/2)  | 21.6  |
| IXc        | Cp 4.8, 4.9, CH <sub>2</sub> 2.7 (m), CH <sub>3</sub> 0.7, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.7–7.9 (m); | P <sub>b</sub> 10.6, P <sub>b'</sub> 23.3,<br>(P <sub>b</sub> /P <sub>b'</sub> = 1/2) | 37.0  |
| XIIa       | Cp 5.13, CH <sub>2</sub> 2.4–3.5 (m), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.0–8.0 (m);                      | P <sub>a</sub> –40.5 (t), P <sub>b</sub> 24.9 (d),<br>$J$ (P,P) 57.2                  | 20.3  |
| XIIb       | Cp 5.17, CH <sub>2</sub> 2.4–3.5 (m), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.0–7.9 (m);                      | P <sub>a</sub> –43.4 (t), P <sub>b</sub> 25.3 (d),<br>$J$ (P,P) 52.3                  | 17.5  |
| XIIc       | Cp 5.00, CH <sub>2</sub> 2.7–3.3 (m), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.9–7.7 (m);                      | P <sub>a</sub> –39.8 (t), P <sub>b</sub> 24.2 (d),<br>$J$ (P,P) 53.7                  | 20.3  |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Verbindung | $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ ppm) <sup>a</sup>   | $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ (ppm); $J$ (Hz)) <sup>a,b</sup>   | $\lambda$ ( $\text{cm}^2/\text{ohm mol}$ ) <sup>c</sup> |
|------------|---|--|---|
| XIIId      | Cp 5.07, CH <sub>2</sub> 2.4–3.5 (m),<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.9–8.0 (m);       | P <sub>a</sub> –43.4 (t), P <sub>b</sub> 25.4 (d),<br>$J(\text{P,P})$ 52.3   | 32.3  |
| XIIIa      | Cp 4.96, 5.16, CH <sub>2</sub> 2.7–3.4 (m),<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.8–8.1;     | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 5.7 (t), P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>31.1 (d), $J(\text{P,P})$ 8.8 | 15.3  |
| XIIIb      | Cp 4.77, 5.00, CH <sub>2</sub> 2.6–3.7 (m),<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.9–8.0 (m); | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 4.0 (t), P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>31.1 (d), $J(\text{P,P})$ 9.0 | 28.7  |

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> P<sub>a</sub> = nicht koord. P-Atom, P<sub>b</sub> = koord. P-Atom. <sup>c</sup> ca. 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25 °C.

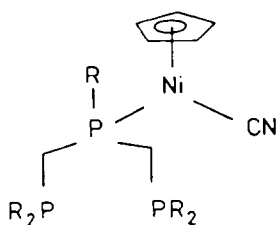
einzähnigen Koordination von tdme führen. Entsprechende Versuche ergaben den Neutralkomplex CpNi(tdme)CN (X) jedoch nur als Gemisch mit dem Zweikernkomplex (CpNiCN)<sub>2</sub>(tdme) (XI), das sich nicht auftrennen liess ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  Cp 4.87, 5.23 ppm).

Das Koordinationsverhalten des Liganden bdpp (IV) ist zu dem von tdme weitgehend analog. Dementsprechend wurden die ionisch gebauten Komplexe CpNi(bdpp)]X (XIIa–d; X = Cl, Br, I, BF<sub>4</sub>) sowie (CpNi)<sub>2</sub>Br(bdpp)]X (XIIIa,b; X = Br, BF<sub>4</sub>) nach den für die Synthese von VIII und IX beschriebenen Verfahren erhalten (Schema 3). Die erwartete "symmetrische" Chelat-Koordinierung von bdpp ergibt sich hierbei aus den  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1).

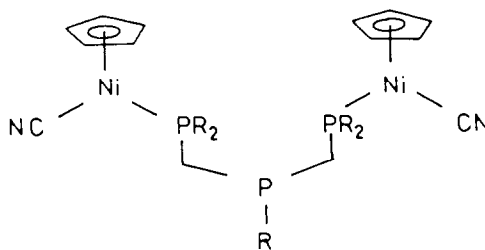
Auch für bdpp lieferte die Umsetzung mit Ni(CN)<sub>2</sub> und Nickelocen in Anlehnung an bekannte Synthesestrategien [6] nur geringe Ausbeuten eines Gemisches zweier Substanzen der vermuteten Strukturen XIV und XV, das nicht aufgetrennt werden konnte ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  Cp 5.03, 5.10 ppm).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass der Chelateffekt der hier untersuchten trifunktionellen Liganden zur Stabilisierung einer 20-Elektronen-Konfiguration am CpNi-Fragment offenkundig nicht hinreichend ist. Vielmehr entsprechen die Eigenschaften von tdpm denen von R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>, während die Koordinationschemie von tdme und bdpp Parallelen zu der von R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PR<sub>2</sub> aufweist.

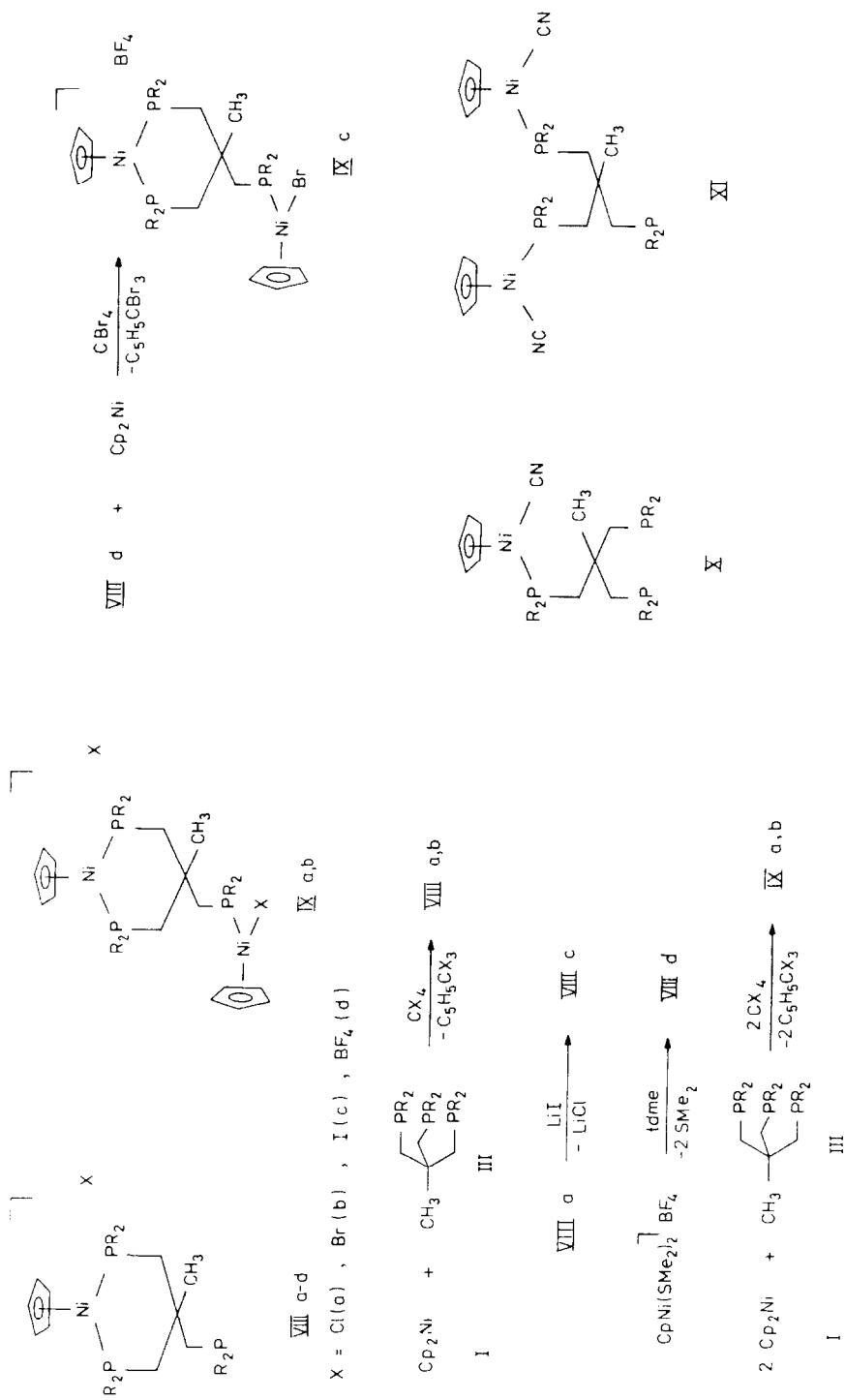
Die bislang unbekanntenen einkernigen Neutralkomplexe CpNi(R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>)-CN (XVIa,b; n = 2, 3; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) haben wir nach Umsetzung der Komplexkationen CpNi(R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> [3,7] mit NaCN in Lösung neben den bereits



XIV

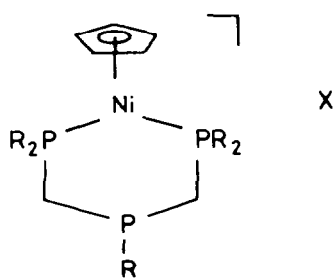


XV



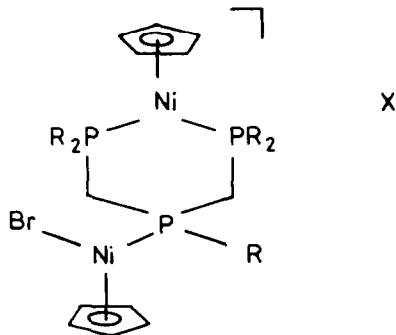
X = Cl (a), Br (b), I (c), BF<sub>4</sub> (d)

Scheme 2



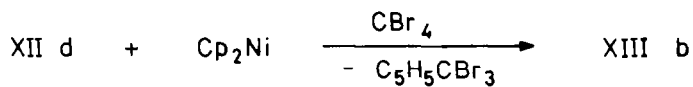
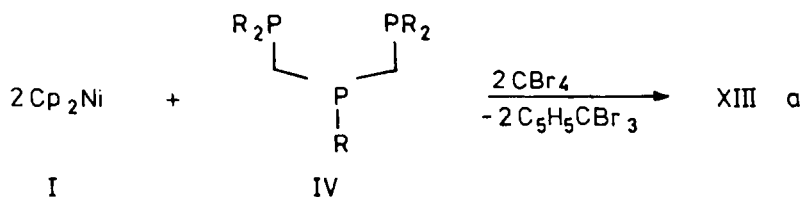
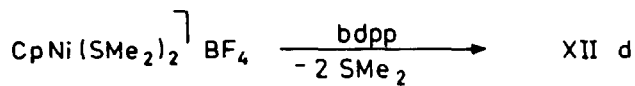
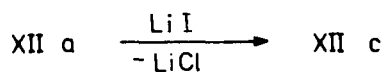
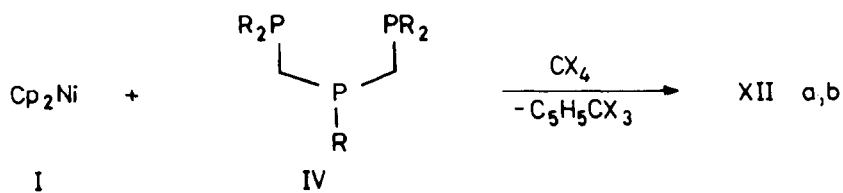
XII a-d

X = Cl (a) , Br (b) , I (c) , BF<sub>4</sub> (d)



XIII a,b

X = Br (a) , BF<sub>4</sub> (b)



Schema 3

Tabelle 2

Angaben zur Synthese und analytische Daten der Komplexe V–IX, XII und XIII

| Verbindung | Synthese (% Ausb.) <sup>a</sup> | Farbe     | Analysen (Gef. (ber.) (%)) |               |                 |
|------------|---------------------------------|-----------|----------------------------|---------------|-----------------|
|            |                                 |           | C                          | H             | Ni              |
| Va         | A (79)                          | grün      | 69,0<br>(69,30)            | 4,8<br>(5,00) | 8,2<br>(8,06)   |
| Vb         | A (84)                          | olivgrün  | 65,3<br>(65,32)            | 4,5<br>(4,71) | 7,5<br>(7,60)   |
| Vc         | C (64)                          | braungrün | 61,0<br>(61,57)            | 4,2<br>(4,44) | 6,7<br>(7,16)   |
| Vd         | D (60)                          | grün      | 64,2<br>(64,74)            | 4,5<br>(4,67) | 7,3<br>(7,53)   |
| VII        | E (15)                          | grün      | 71,3<br>(71,89)            | 4,7<br>(5,06) | 7,9<br>(8,17)   |
| VIIIa      | A (95)                          | grün      | 70,0<br>(70,48)            | 5,6<br>(5,67) | 7,4<br>(7,53)   |
| VIIIb      | A (96)                          | grün      | 66,9<br>(66,63)            | 5,2<br>(5,36) | 6,9<br>(7,08)   |
| VIIIc      | C (85)                          | braun     | 62,8<br>(63,15)            | 5,0<br>(5,08) | 6,6<br>(6,71)   |
| VIII d     | D (69)                          | grün      | 65,6<br>(66,07)            | 5,0<br>(5,31) | 7,1<br>(7,02)   |
| IXa        | B (81)                          | rot       | 64,1<br>(64,49)            | 5,2<br>(5,21) | 12,1<br>(12,36) |
| IXb        | B (75)                          | rot       | 59,5<br>(59,32)            | 4,4<br>(4,79) | 11,5<br>(11,37) |
| IXc        | F (74)                          | rot       | 58,5<br>(58,90)            | 4,4<br>(4,76) | 11,3<br>(11,29) |
| XIIa       | A (87) <sup>b</sup>             | grün      | 69,1<br>(69,40)            | 5,3<br>(5,43) | 7,6<br>(7,89)   |
| XIIb       | A (86) <sup>b</sup>             | grün      | 65,6<br>(65,49)            | 4,8<br>(5,12) | 7,2<br>(7,44)   |
| XIIc       | C (63)                          | braun     | 58,2<br>(58,66)            | 4,3<br>(4,53) | 8,0<br>(7,75)   |
| XIId       | D (87)                          | grün      | 61,8<br>(61,94)            | 4,5<br>(4,79) | 7,7<br>(8,18)   |
| XIIIa      | B (66)                          | rot       | 54,7<br>(55,17)            | 4,2<br>(4,31) | 12,9<br>(12,84) |
| XIIIb      | F (76)                          | rot       | 54,2<br>(54,76)            | 4,0<br>(4,28) | 12,2<br>(12,74) |

<sup>a</sup> Vgl. Experimenteller Teil. <sup>b</sup> Als C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Addukt isoliert.

bekannten Zweikernkomplexen (CpNiCN)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>) [6] eindeutig nachweisen können\*.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Phosphan-Liganden wurden im Handel erworben

\* XVIa <sup>1</sup>H-NMR: δ(Cp) 5.13 ppm; <sup>31</sup>P-NMR: δ 32,0, 74,0 ppm; <sup>13</sup>C-NMR: δ(Cp) 93,1 ppm; XVIIb <sup>1</sup>H-NMR: δ(Cp) 5,10 ppm; <sup>31</sup>P-NMR: –18,0, 31,5 ppm.



und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nickelocen [8] und  $\text{CpNi}(\text{SMe}_2)_2\text{BF}_4$  [5] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. NMR-Daten und Werte der Molaren Leitfähigkeit sind in Tabelle 1 aufgeführt, Analysenwerte und Angaben zur Synthese finden sich in Tabelle 2.

Folgende Verfahren wurden zur Darstellung der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen angewendet:

*Methode A.* Jeweils 1 mmol Nickelocen, Phosphan-Ligand und  $\text{CX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) werden in 10 ml Benzol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Methode B.* Umsetzung von Nickelocen, Phosphan-Ligand und  $\text{CX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) im Verhältnis 2/2/1, sonst wie unter A.

*Methode C.* 1 mmol der Chloride VIa, VIIa oder XIIa wird mit 1 mmol Li (wfr.) in 20 ml Ether 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbliebene Rückstand wird mit 10 ml Dichlormethan extrahiert. Aus der Lösung lassen sich die gewünschten Komplexe durch Zugabe von 20 ml Ether ausfällen.

*Methode D.* 1 mmol  $\text{CpNi}(\text{SMe}_2)_2\text{BF}_4$  und 1 mmol des Phosphan-Liganden werden in 10 ml Dichlormethan 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gewünschten Komplexe lassen sich aus der filtrierten Lösung durch Zugabe von 20 ml Ether ausfällen.

*Methode E.* 1 mmol VIa und 1 mmol KCN werden in ein Gemisch aus 10 ml Toluol und 10 ml Wasser eingetragen und 5 min gerührt. Aus der filtrierten organischen Phase lässt sich VII nach Zugabe von 20 ml Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  ausfrieren.

*Methode F.* 1 mmol VIIIId bzw. XIIId wird mit jeweils 1 mmol Nickelocen und  $\text{CBr}_4$  in 10 ml Dichlormethan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der filtrierten Lösung lassen sich die gewünschten Komplexe durch Zugabe von 20 ml Ether ausfällen.

Zur Reinigung werden die ionisch gebauten Verbindungen aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

## Dank

Diese Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- 1 P.W. Jolly in Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 J.H. Schachtschneider, R. Prins und P. Ros, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967) 462; M.F. Rettig und R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3432; S.E. Anderson und R.S. Drago, Inorg. Chem., 11 (1972) 1564.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, Chem.-Ztg., 105 (1981) 376.
- 4 F. Sato und M. Sato, J. Organomet. Chem., 33 (1971) C73.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, J. Chem.-Ztg., 107 (1983) 73.
- 6 L.A. Kaempfe und K.W. Barnett, Inorg. Chem., 12 (1973) 2578.
- 7 A. Salzer und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 249.
- 8 N. Kuhn, Chem.-Ztg., 106 (1982) 146.
- 9 N. Kuhn, E. Zauder, R. Boese und D. Bläser, J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.