

## tmeda-NICKEL-KOMPLEXE

### I. (tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> UND {(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ , $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)}

WOLFGANG SCHRÖDER \* und KLAUS R. PÖRSCHKE\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1986)

#### Summary

Tris(ethene)nickel(0) reacts with tmeda and butadiene in ether below  $-40^\circ\text{C}$  to yield a deep-red solution of (tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3a**), from which red crystals of the thermolabile dinuclear complex {(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ , $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)} (**3b**) can be separated. Results in the formation of mononuclear **3a**, which also forms upon dissociation of **3b** in solution, was identified from its <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra. Above  $-40^\circ\text{C}$ , **3a,b** decompose in solution, with coupling of the butadiene ligands to afford Ni( $\eta^3$ , $\eta^3$ , $\eta^2$ -C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>), which was shown to be an intermediate of the nickel-catalyzed cyclotrimerisation reaction of butadiene. Thus **3a,b** are the first butadiene complexes of nickel that are catalytically active despite the presence of stabilizing ligands.

#### Zusammenfassung

Aus Tris(ethen)nickel(0) entsteht mit tmeda und Butadien in Ether unterhalb  $-40^\circ\text{C}$  eine tiefrote Lösung von (tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3a**), aus der sich rote Kristalle des thermolabilen Zweikern-Komplexes {(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ , $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)} (**3b**) abscheiden. Einkerniges **3a**, das sich als ein Dissoziationsprodukt von **3b** in Lösung bildet, ist <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  wandeln sich **3a,b** in Lösung unter Verknüpfung der Butadien-Liganden in Ni( $\eta^3$ , $\eta^3$ , $\eta^2$ -C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>) um, das eine Zwischenstufe der Nickel-katalysierten Butadien-Cyclotrimerisation darstellt. Somit sind **3a,b** die ersten Nickel-Butadien-Komplexe, in denen die katalytische Aktivität des Nickels trotz stabilisierender Liganden bewahrt ist.

---

Nach dem HSAB-Prinzip von Pearson [1] bildet Nickel(0) als "weiche Säure" vorzugsweise Komplexe mit "weichen Basen", da diese Liganden aufgrund unbe-

\* Teil der Diplomarbeit von W. Schröder, Universität Bonn, 1986.

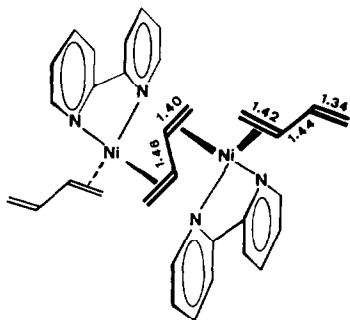
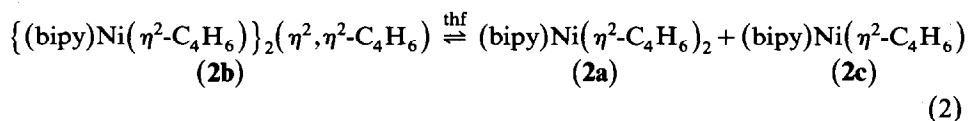
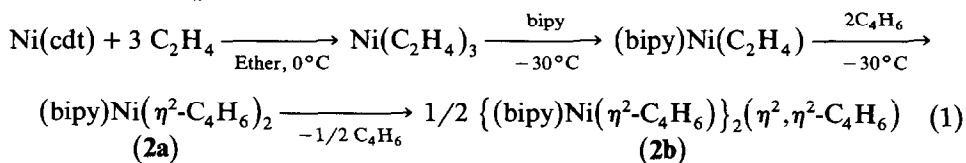


Fig. 1. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\{(bipy)Ni(\eta^2-C_4H_6)\}_2(\eta^2, \eta^2-C_4H_6)$  (**2b**).

setzter  $d$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale eine Rückbindung vom Metall zulassen. Erste bipy-Komplexe des Nickel(0) waren rotes  $(bipy)Ni(CO)_2$  [2] sowie die Alken-haltigen Komplexe  $(bipy)Ni(H_2C=CHCN)_2$  [3],  $(bipy)Ni(cot)$  [4] und  $(bipy)Ni(cod)$  \* [5]. Mit Ethen als einfachstem Alken wurde in unserem Arbeitskreis ausgehend von  $Ni(cdt)$  über  $Ni(C_2H_4)_3$  ein  $(bipy)Ni(C_2H_4) \cdot 1/2cdt$  (**1**) [6] erhalten. Mit überschüssigem Butadien entsteht hieraus in Lösung vermutlich zunächst das einkernige  $(bipy)Ni(\eta^2-C_4H_6)_2$  (**2a**), während sich der Zweikern-Komplex  $\{(bipy)Ni(\eta^2-C_4H_6)\}_2(\eta^2, \eta^2-C_4H_6)$  (**2b**) in Form dunkelgrüner, bei 20°C beständiger Kristalle abscheidet (Gl. 1) [7]. Laut Röntgenstrukturanalyse sind in **2b** die beiden Nickelatome tetraedrisch von bipy und zwei Butadien-Liganden koordiniert, wobei an jedes Nickelatom ein Butadien-Ligand jeweils über nur eine Doppelbindung gebunden ist und ein gemeinsamer Butadien-Ligand in planarer *s-trans*-Konformation über beide Doppelbindungen die Nickelzentren verbrückt (Fig. 1). Wie die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen, dissoziiert **2b** in Lösung in die Einkern-Komplexe **2a** und **2c** (Gl. 2). Eine Dissoziation ist auch für andere  $(bipy)Ni(Alken)_n$ -Komplexe beobachtet worden [3b].



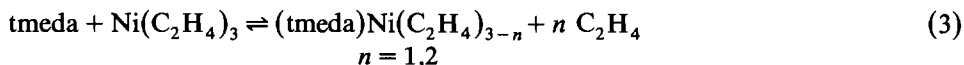
Eine Komplexbildung von Nickel(0) mit *tmeda*, das nur  $n$ -Donoreigenschaften aufweist und den "harten Basen" zugerechnet wird, ist nach Jonas und Mitarb. dann zu erwarten, wenn gleichzeitig starke  $\pi$ -Akzeptoren am Nickelatom gebunden

\* *bipy* = 2,2'-Bipyridyl, *cdt* = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien, *cod* = 1,5-Cyclooctadien, *cot* = Cyclooctatetraen, *tmeda* = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

sind, die dessen Ladungsdichte verringern [8]. So wurden durch Umsetzung von Ni(cdt) oder Ni(cod)<sub>2</sub> mit tmeda und *cis,trans*-Stilben, Maleinsäureanhydrid, Azobenzol, Benzophenon [8], Benzaldehyd [9a] oder Tolan [9b] Verbindungen (tmeda)Ni( $\pi$ -Ligand) mit trigonal-planarer Komplexgeometrie des Nickels erhalten, wie diese für (tmeda)Ni(O $\text{CPh}_2$ ) durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt ist [8,10]. Mit abnehmender Akzeptorstärke der  $\pi$ -Liganden wird die thermische Stabilität der Verbindungen geringer [8]. Uns interessierte in Ergänzung dieser Untersuchungen, ob sich (tmeda)Ni(0)-Komplexe auch mit den relativ schwachen  $\pi$ -Akzeptoren Ethen und Butadien bilden.

### Zur Reaktion von Tris(ethen)nickel(0) mit tmeda [11]

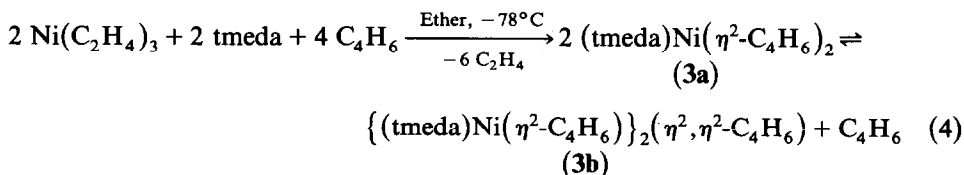
Für die gelbe Lösung des aus Ni(cdt) [12] und Ethen in Ether oder Pentan herstellbaren Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [13] beobachtet man bei der Zugabe von tmeda bei -78°C eine Intensivierung der Farbe. Unterhalb -100°C liess sich jedoch nur Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zurückgewinnen, so dass ein (tmeda)Ni(0)-Ethen-Komplex in Lösung allenfalls im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten vorliegt, im Unterschied zum isolierbaren bipy-Komplex **1**.



Allerdings haben wir durch Umsetzung von Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit tmeda und Paraformaldehyd einen thermolabilen gemischt-ligandhaltigen Komplex (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>CO) erhalten, den wir später näher beschreiben [14]. (tmeda)Ni-Komplexe mit CO, cod oder cot als  $\pi$ -Liganden konnten wir nicht herstellen.

### (tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3a**) und {(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)}<sub>2</sub>( $\eta^2, \eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) (**3b**)

Setzt man eine etherische Lösung von Tris(ethen)nickel(0) mit tmeda und Butadien im Überschuss bei -78°C um, so entsteht eine rote Lösung, vermutlich von (tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3a**), aus der sich dunkelrote Kristalle {(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)}<sub>2</sub>( $\eta^2, \eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) (**3b**) in 90%-iger Ausbeute abscheiden. Es ist anzunehmen, dass der Zweikern-Komplex **3b** deshalb anstelle von einkernigem **3a** isoliert wird, da er weniger löslich ist und dem Gleichgewicht nach Gl. 4 entzogen wird. Führt man die Reaktion in Pentan durch, so kristallisiert **3b** sehr fein aus.



{(tmeda)Ni( $\eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)}<sub>2</sub>( $\eta^2, \eta^2$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) (**3b**), dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt wurde, ist nur unterhalb -40°C beständig. In Analogie zum stöchiometrisch gleich zusammengesetzten bipy-Komplex **2b** nehmen wir für **3b** einen zweikernigen Aufbau mit annähernd tetraedrischer Koordination des Nickelatoms durch einen chelatisierenden tmeda-Liganden und durch je eine Doppelbindung zweier Butadien-Moleküle an, wobei ein Butadien-Ligand beide

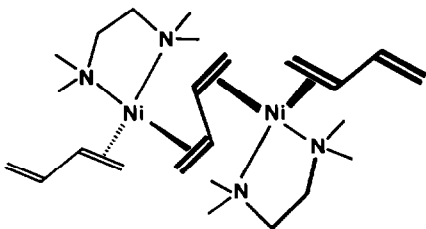
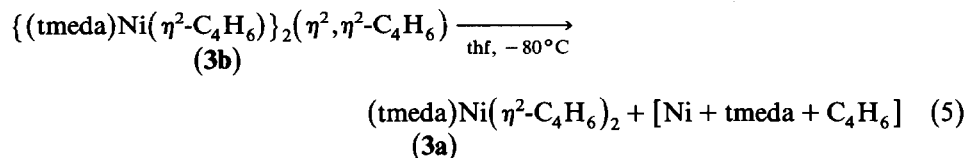


Fig. 2. Strukturvorschlag für  $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$  (**3b**).

Nickelatome verbrückt. Somit stellt **3b** den ersten isolierten  $(\text{tmeda})\text{Ni}(0)$ -Komplex mit vierfach koordiniertem Nickelatom dar.

Festes **3b** zersetzt sich oberhalb  $-45^\circ\text{C}$  unter Nickelabscheidung und Freisetzung gasförmigen Butadiens. Bei  $-78^\circ\text{C}$  ist es in thf und Toluol gut löslich, dagegen nur wenig in Ether oder Methanol. Den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (thf) ist jedoch zu entnehmen, dass der Zweikern-Komplex **3b** beim Lösen bei  $-78^\circ\text{C}$  in einkerniges  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$  (**3a**) sowie tmeda und Butadien dissoziiert, zudem verbleibt Nickel(0) in Lösung (Gl. 5). Löst man **3b** in Gegenwart von überschüssigem Butadien, so bildet sich laut NMR-Spektren hauptsächlich **3a**.



Der  $(\text{tmeda})$ Nickel-Butadien-Komplex **3b** ähnelt damit nicht nur im Aufbau sondern auch im Lösungsverhalten dem  $(\text{bipy})$ Nickel-Butadien-Komplex **2b** (Gl. 2). Anders als für den bipy-Komplex **2c** konnte jedoch ein " $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ " spektroskopisch nicht belegt werden. Möglicherweise liegen vergleichbar schwache Wechselwirkungen vor wie zwischen  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  und tmeda (Gl. 3), so dass Nickel(0) von tmeda- und Butadien-Liganden in Lösung gehalten wird, die in ihren NMR-Signalen freien Molekülen entsprechen.

Die Lösungen von **3b** in thf reagieren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit CO, cod und cot zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  bzw.  $\text{Ni}(\text{cot})_2$ . Mit Acetylen tritt eine Zersetzung der Reaktionslösungen ein, während sich bei der Umsetzung von **3b** mit  $\text{CO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  orangefarbenes  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{COO})$  [15] in 55%-iger Ausbeute niederschlägt. Oberhalb  $-40^\circ\text{C}$  bilden sich in Lösungen (thf) von **3b** unter Verknüpfung dreier Butadien-Liganden zu einer  $\text{C}_{12}$ -Kette die beiden Isomeren des  $(\eta^3, \eta^3, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{18})\text{Ni}$  [16], die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Damit sind **3a, b** die ersten ligandenstabilisierten Nickel(0)-Butadien-Komplexe [17], die wie "nacktes Nickel" eine Cyclotrimerisation von Butadien zu cdt herbeiführen [18].

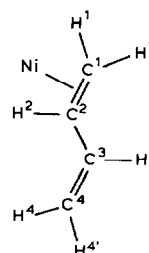
### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Nachweis von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$ (**3a**)

Die 400 MHz  $^1\text{H}$ - und 75.5 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Lösungen von  $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$  (**3b**) in  $\text{thf-}d_8$  bei  $-80^\circ\text{C}$  zeigen neben Signalen von freiem tmeda und Butadien die Resonanzen von  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$

TABELLE 1

400 MHz  $^1\text{H}$ - UND 75.5 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR RESONANZEN DER BUTADIEN-LIGANDEN IN (tmeda)Ni( $\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ )<sub>2</sub> (**3a**) UND (bipy)Ni( $\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ )<sub>2</sub> (**2a**) (thf-*d*<sub>8</sub>, -80 °C; chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) in ppm bezogen auf internes TMS; *J* in Hz) <sup>a</sup>

	(tmeda)Ni( $\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ ) <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	(bipy)Ni( $\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ ) <sub>2</sub> [ <b>7b</b> ] ( <b>2a</b> )
$\delta(\text{H}^1)$	1.50	1.89
$J(\text{H}^1\text{H}^2)$	7.2	8.0
$\delta(\text{H}^{1'})$	1.65	1.98
$J(\text{H}^{1'}\text{H}^2)$	10.7	10.4
$\delta(\text{H}^2)$	3.62	3.16
$J(\text{H}^2\text{H}^3)$	10.2	10.0
$\delta\text{H}^3$	5.47	5.61
$\delta\text{H}^4$	4.67	4.08
$J(\text{H}^4\text{H}^3)$	16.9	16.8
$\delta(\text{H}^{4'})$	4.48	4.66
$J(\text{H}^{4'}\text{H}^3)$	9.9	10.8
$\delta(\text{C}^1)$	47.60 (t)	49.7
$J(\text{CH})$	150	<sup>b</sup>
$\delta(\text{C}^2)$	58.20 (d)	66.7
$J(\text{CH})$	149	<sup>b</sup>
$\delta(\text{C}^3)$	146.35 (d)	143.0
$J(\text{CH})$	146	<sup>b</sup>
$\delta(\text{C}^4)$	99.28 (t)	99.0
$J(\text{CH})$	155	<sup>b</sup>



Freies tmeda:  $\delta(\text{H}) = 2.27, 2.13$ ;  $\delta(\text{C}) = 58.82$  (t,  $J(\text{CH})$  130 Hz), 42.4 (q,  $J(\text{CH})$  132 Hz)

Freies Butadien [19]:  $\delta(\text{H})$  6.36, 5.23, 5.11;  $\delta(\text{C})$  138.7 (d,  $J(\text{CH})$  153 Hz), 118.3 (t,  $J(\text{CH})$  157 Hz)

<sup>a</sup> Signallagen des tmeda-Liganden von **3a** siehe Text. <sup>b</sup> Wert war nicht genau zu ermitteln.

(**3a**) (Tab. 1). Ein Austausch der Liganden mit den freien Molekülen ist in den Spektren nicht erkennbar; demnach sind die Liganden in **3a** relativ fest gebunden.

Der tmeda-Ligand von **3a** liefert in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die N-CH<sub>2</sub> ( $\delta(\text{H})$  2.83, 2.34; breit) und N-CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $\delta(\text{H})$  2.50, 2.00) jeweils Signalpaare, während man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die N-CH<sub>3</sub>-Gruppen gleichfalls zwei Resonanzen ( $\delta(\text{C})$  52.8, 45.7; q) aber für die N-CH<sub>2</sub>-Gruppen nur eine Resonanz ( $\delta(\text{C})$  59.5; t) findet ( $J(\text{CH})$  136 Hz). Demnach sind die zwei N-CH<sub>2</sub>-Gruppen äquivalent, die beiden Protonen einer jeden Gruppe jedoch unterschiedlich. Die grosse Halbwertsbreite der N-CH<sub>2</sub>-Protonen-Signale kann auf einen bei -80 °C verlangsamten Konformationswechsel im (tmeda)Ni-Fünfring zurückgeführt werden. Die paarweise vertretenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der N-CH<sub>3</sub>-Gruppen werden von äquivalenten N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen mit jeweils verschiedenen CH<sub>3</sub>-Gruppen hervorgerufen.

Die Butadien-Liganden von **3a** liefern im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sechs gleich intensive scharfe Signale. Drei Resonanzen ( $\delta(\text{H})$  5.47, 4.67, 4.48) sind zwei unkomplexierten Doppelbindungen zuzuordnen, während drei stark hochfeldverschobene Signale ( $\delta(\text{H})$  3.62, 1.65, 1.50) von den Protonen komplexierter Doppelbindungen hervorgerufen werden. Entsprechend werden für die Butadien-C-Atome vier gleich intensive Signale erhalten, die den beiden Kohlenstoffatomen der unkomplexierten Doppelbindungen ( $\delta(\text{C})$  146.3, 99.3) und denen komplexierter Doppel-

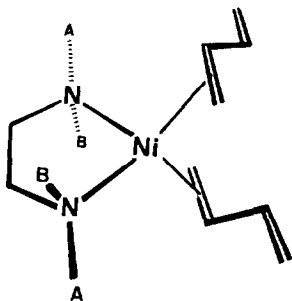


Fig. 3. Strukturvorschlag für  $(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2$  (**3a**).

bindungen ( $\delta(\text{C})$  58.2, 47.6) zugeordnet werden können. Aus der vicinalen Kopplung  $^3J(\text{H}^2\text{H}^3)$  10.2 Hz ist abzuleiten [19], dass die Butadien-Liganden in der *s-trans*-Form vorliegen.

Die NMR-Resonanzen des tmeda-Liganden lassen neben einer  $\text{C}_2$ -Symmetrie des Komplexes nur eine  $\sigma$ -Symmetrie zu. Unter Berücksichtigung der beiden gleichartig  $\eta^2$ -gebundenen Butadien-Liganden und unter der Annahme einer tetraedrischen Komplexgeometrie des Nickel(0), wie sie für vierfach koordinierte Nickel(0)-Komplexe bisher ausschliesslich angetroffen wurde, ist für gelöstes **3a** eine Struktur mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie nach Fig. 3 abzuleiten.

### Arbeitsvorschriften

Zum absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die Herstellung von  $\text{Ni}(\text{cdt})$  [12] und  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  [13] erfolgte nach Literaturangaben. Lösungsmittel und tmeda wurden über  $\text{NaAlEt}_4$  getrocknet und vor Gebrauch frisch umkondensiert. 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WH 400; 75.5 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 300. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

### $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ (**3b**)

Eine aus 1.165 g (5.00 mmol) 95%-igem  $\text{Ni}(\text{cdt})$  und Ethen hergestellte gelbe Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 20 ml Ether wird unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  mit 2 ml tmeda versetzt und über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert. Bei Zugabe von 2 ml Butadien bei  $-78^\circ\text{C}$  färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Über Nacht scheiden sich dunkelrote Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber bei  $-78^\circ\text{C}$  zweimal mit je 10 ml Pentan wäscht und anschliessend im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 1.12 g (87.5%). Die Substanz ist ausserordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff und zersetzt sich bei  $-40^\circ\text{C}$ . Sie löst sich gut in kaltem thf, wenig in Ether und ist nahezu unlöslich in Pentan.

Gef.: C, 56.25; H, 10.12; N, 10.76; Ni, 22.72.  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}_2$  (512.1) ber.: C, 56.29; H, 9.84; N, 10.94; Ni, 22.93%.

### Umsetzung von **3b** mit CO

Eine Lösung von 1.024 g (2.0 mmol) **3b** in 20 ml thf nimmt zwischen  $-78$  und  $-40^\circ\text{C}$  im Verlauf von 20 min 256 ml (10.4 mmol) CO auf und färbt sich dabei

hellgelb. Die CO-Aufnahme entspricht einem 65%-igen Umsatz zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (IR-Nachweis).

#### Umsetzung von **3b** mit *cod*

1.024 g (2.0 mmol) **3b** werden bei  $-78^\circ\text{C}$  in 60 ml Ether suspendiert und mit 10 ml *cod* versetzt. Die anfangs dunkelrote Lösung färbt sich dabei gelb, und nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, den man abfiltriert, mit kaltem Ether wäscht und bei  $20^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute an  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (IR-Identifizierung) 680 mg (62%).

#### *(tmeda)Ni(\eta^3-C\_3H\_4-CH\_2COO)* (**4**) aus **3b** und $\text{CO}_2$

Einer Lösung von 1.536 g (3.0 mmol) **3b** in 30 ml thf wird  $\text{CO}_2$  bei  $-78$  bis  $-60^\circ\text{C}$  zugeführt. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, den man über eine Kühlmantelfritte abtrennt, zweimal mit je 10 ml kaltem Pentan wäscht und bei  $-30^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 890 mg (54.3%).

Gef.: C, 48.28; H, 7.96; N, 10.25; Ni, 21.42.  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_2$  (273.0) ber.: C, 48.39; H, 8.12; N, 10.26; Ni, 21.50%. IR-Spektrum (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1625,  $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{Allyl})$  1465,  $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Allyl})$  3050  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Dank

Wir danken den Herren Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott für die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. G. Wilke für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

#### Literatur

- 1 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533; J. Chem. Educ., 45 (1968) 581, 643.
- 2 R.S. Nyholm und L.N. Short, J. Chem. Soc. A, (1953) 2670.
- 3 (a) A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5989; (b) T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3360.
- 4 G. Wilke, Pure Appl. Chem., 17 (1968) 179.
- 5 (a) H. Mori, K. Ikeda, I. Nagaoka, S. Hirayanagi, M. Ikeyama und A. Kihl, Jap. Pat. 70-28.574 (1970); Chem. Abstr., 74 (1971) 3729h; (b) E. Dinjus, I. Gorski, E. Uhlig und H. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 75; (c) P. Binger, M.J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem., 135 (1977) 405.
- 6 (a) W. Mayer und K.R. Pörschke, unveröffentlicht; (b) C. Krüger, Röntgenstrukturanalyse, unveröffentlicht.
- 7 (a) W. Mayer, G. Wilke, R. Benn, R. Goddard und C. Krüger, Monatsh. Chem., 116 (1985) 879; (b) P.W. Jolly und R. Mynott, unveröffentlicht.
- 8 K. Jonas, unveröffentlicht; K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978.
- 9 (a) D. Walther, J. Organomet. Chem., 190 (1980) 393; (b) D. Walther, Z. Chem., 20 (1980) 268.
- 10 K. Jonas und C. Krüger, unveröffentlicht.
- 11 Beobachtungen zusammen mit W. Bonrath und W. Kaschube.
- 12 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 13 K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem., 85 (1973) 620; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12 (1973) 565.
- 14 W. Schröder, K.R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger, Angew. Chem., 26 (1987) im Druck.
- 15 D. Walther und E. Dinjus, Z. Chem., 22 (1982) 228; 23 (1983) 237; D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 835.
- 16 B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J.C. Sekutowski und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 425.

- 17 R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P.W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 63.
- 18 (a) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 10; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 105; (b) B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 19 R.T. Hobgood, Jr. und J.H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.*, 12 (1964) 76.