

*Journal of Organometallic Chemistry*, 426 (1992) 131–141  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22293

## Struktur und Dynamik von $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$

Stephan Michaelis, Klaus R. Pörschke \*, Richard Mynott, Richard Goddard  
 und Carl Krüger

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 13. August 1991)

### Abstract

Reaction of the (1,4-diazabutadiene)bis(alkene)nickel(0) complexes  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  and  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$  with ethyne gives the dinuclear nickelole complex  $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**2**). A single-crystal X-ray structure study of **2**·0.5 toluene (**2a**) reveals strongly distorted coordination geometries of the formally nickel(II) and nickel(0) centres. From the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of dissolved **2** it can be concluded that a rapid dynamic process proceeds in solution even at  $-80^\circ\text{C}$  (!), presumably a rotation of the  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}^0$  fragment around the bonding axis to the nickelacyclopentadiene component. At higher temperatures a further dynamic process takes place, leading to an exchange of the bonding environments of the nickel atoms.

### Zusammenfassung

Die (1,4-Diazabutadien)bis(alken)nickel(0)-Komplexe  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  und  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$  reagieren mit Ethin zu dem zweikernigen Nickelol-Komplex  $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**2**). Kristallines **2**·0.5 Toluol (**2a**) zeigt laut Röntgenstrukturanalyse stark verzerrte Koordinationsgeometrien der formalen Nickel(II)- und Nickel(0)-Zentren. Allerdings lassen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von gelöstem **2** auf einen bei  $-80^\circ\text{C}$  raschen (!) dynamischen Prozess schließen, bei dem vermutlich das  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}^0$ -Fragment um die Bindungsachse zur Nickelacyclopentadien-Komponente rotiert. Bei höherer Temperatur ist ein weiterer dynamischer Prozeß festzustellen, der einen Austausch der Bindungsverhältnisse der Nickel-Zentren bewirkt.

---

Kürzlich [1,2] berichteten wir über die Synthese und Eigenschaften von  $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**1**) \* einschließlich seiner Molekülstruktur.

\* *Abkürzungen:* bipy = 2,2'-Bipyridyl; cod = 1,5-*cis,cis*-Cyclooctadien; D = Mittelpunkt der bezeichneten Bindungen; 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad = Bis-1,4-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabutadien; 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad = Bis-1,4-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien; Ph = Phenyl; thf = Tetrahydrofuran.

tur. Der Nickelol-Komplex **1** zeigt einen mit dem der Ferrol-Komplexe (s.u.) eng verwandten Aufbau, bei dem an eine Nickelacyclopentadien-Struktureinheit ( $\text{Ni}(2)-\text{C}$  1,85, 1,89;  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  1,39, 1,40;  $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$  1,42 Å) ein weiteres Nickelatom koordiniert ist ( $\text{Ni}(1)-\text{C}_{\text{Alken}}$  2,03–2,11). Der Nickela-Fünfring ist gewinkelt (C(1), C(2), C(3), C(4) planar; Ni(2), C(1), C(4)/C(1), C(2), C(3), C(4) 14,8°, weggerichtet von Ni(1); den Ni(1)–Ni(2)-Abstand von 2,607(1) Å interpretierten wir im Sinn einer schwachen, "bindenden Wechselwirkung". Auffällig sind die starken Verzerrungen der Koordinationsgeometrien des formal zweiwertigen, pseudo-quadratisch-planaren Ni(2) ( $\text{Ni}(2), \text{N}(3), \text{N}(4)/\text{Ni}(2), \text{C}(1), \text{C}(4)$  27,7°) und des formal nullwertigen, pseudo-tetraedrischen Ni(1) ( $\text{Ni}(1), \text{N}(1), \text{N}(2)/\text{Ni}(1), \text{D}_{\text{C}(1)-\text{C}(2)}, \text{D}_{\text{C}(3)-\text{C}(4)}$  41,2°). Die Struktur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

Ein asymmetrischer konformativer Grundzustand von **1** ließ sich auch aus den Tieftemperatur- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ableiten. So wurden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75,5 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ) für insgesamt 56 C-Atome 52 Signale aufgelöst: die aus zwei Ethin-Molekülen entstandene  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit lieferte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vier und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale (2C isochron).

Mit Temperaturerhöhung tritt Koaleszenz der Signale von **1** ein. Dabei sind beide Hälften eines jeweiligen 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ -dad-Liganden wie auch die beiden Liganden im Zeitmittel äquivalent; nunmehr liefert die  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit jeweils zwei  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren haben wir durch eine Umkehr der Koordinationsverzerrungen der Nickelzentren und einen Austausch der Bindungsverhältnisse der beiden Nickelatome erklärt (Fig. 2). Zwei scharfe Methyl-Signale der Isopropyl-Substituenten ( $84^\circ\text{C}$ ) zeigen, daß die sterisch sehr anspruchsvollen Aryl-Gruppen keiner schnellen Rotation um die N–C-Bindungsachse unterliegen.

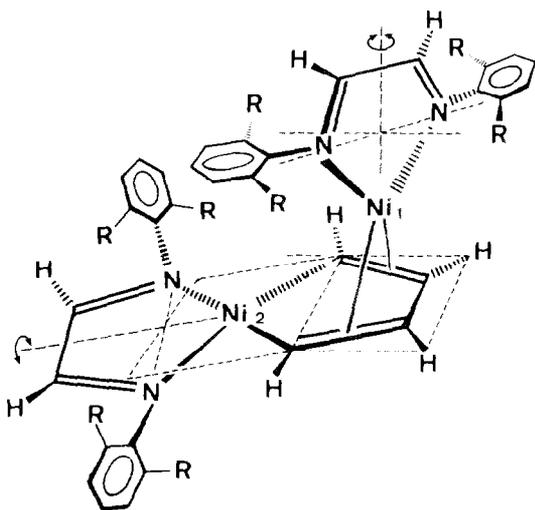


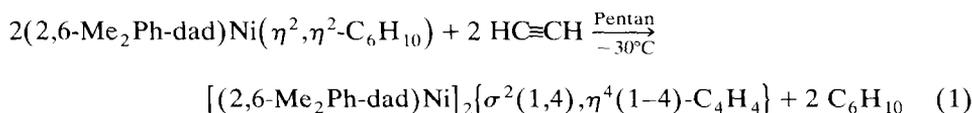
Fig. 1. Schematische Darstellung der Koordinationsgeometrie-Verzerrungen der Nickel-Zentren in **1** und **2**.



Fig. 2. Austausch der Bindungsverhältnisse von Ni<sup>0</sup> und Ni<sup>II</sup> bei erhöhter Temperatur.

### $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4), \eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$ (**2**)

Analog zur Herstellung von **1** wurden durch Umsetzung der (1,4-Diazabuta-dien)-bis(alken)nickel(0)-Komplexe  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  und  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-1,5-Hexadien})$  mit Ethin in Pentan zwischen  $-100$  und  $0^\circ\text{C}$  feine blaue Kristalle von  $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4), \eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**2**; 64%) erhalten [3]. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan ließen sich größere Kristalle des Toluol-haltigen Produkts  $[(2,6\text{-Me}_2\text{Ph-dad})\text{Ni}]_2\{\sigma^2(1,4), \eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\} \cdot 0.5$  Toluol (**2a**) gewinnen.



**2** zeigt einen Schmelzpunkt von  $195^\circ\text{C}$  und ist wie **1** bemerkenswert beständig. Für beide Komplexe werden in den Massenspektren (70 eV) die Molekül-Ionen als Hauptkomponenten (**2** ( $155^\circ\text{C}$ ):  $M^+$  696 (für  $^{58}\text{Ni}$ )) beobachtet. Diese fragmentieren jeweils durch Abspaltung eines  $\text{R}_2\text{Ph-dad}$ -Liganden. Die Verdrängung eines  $\text{R}_2\text{Ph-dad}$ -Liganden in **1** oder **2** (z.B. mit CO oder Phosphanen) ließ sich jedoch nicht erreichen; gleichfalls konnte kein weiterer Einschub von Ethin in den Nickela-Fünfring erzielt werden. **2** ist gut in Ether und thf löslich, dagegen kaum in Pentan (im Unterschied zu **1**).

Für festes **2** haben wir einen ähnlichen Aufbau wie für **1** angenommen [2]; dieser wird durch die jetzt vorliegende Einkristall-Strukturanalyse von **2a** bestätigt. In den Hochtemperatur-Lösungs- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1** und **2** kommt zudem der gleiche Austausch der Bindungsverhältnisse der Nickel-Zentren zum Ausdruck. Die NMR-Spektren von **2** lassen allerdings (im Unterschied zu **1**) ein dynamisches Verhalten auch bei tiefer Temperatur erkennen.

#### Kristall-Strukturanalyse von **2a**

Obleich für **2a** und **1** die Umgebung der Moleküle im Kristall unterschiedlich ist (verschiedene Raumgruppen; **2a** enthält Kristall-Toluol), stimmt die Molekülstruktur von **2a** (Fig. 3) [4\*] mit der des  $2,6\text{-}^1\text{Pr}_2\text{Ph-dad}$ -Derivats **1** im wesentlichen überein. So sind die zentralen  $\text{Ni}_2\{\sigma^2(1,4), \eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$ -Teile von **2a** und **1** mit einer rms-Abweichung (rms = root of mean square, Wurzel der gemittelten Quadrate) von  $0.05 \text{ \AA}$  fast deckungsgleich, und die vier Stickstoffatome weisen nur geringfügig größere Abweichungen auf (maximal  $0.37 \text{ \AA}$  für N(3)). Im Nickela-cyclopentadien-Komplextteil betragen die Abstände  $\text{Ni}(2)\text{-C}$   $1.86$  bzw.  $1.88 \text{ \AA}$ ,

\* Literaturnummern mit einem Sternchen deuten Bemerkungen in der Literaturliste an.

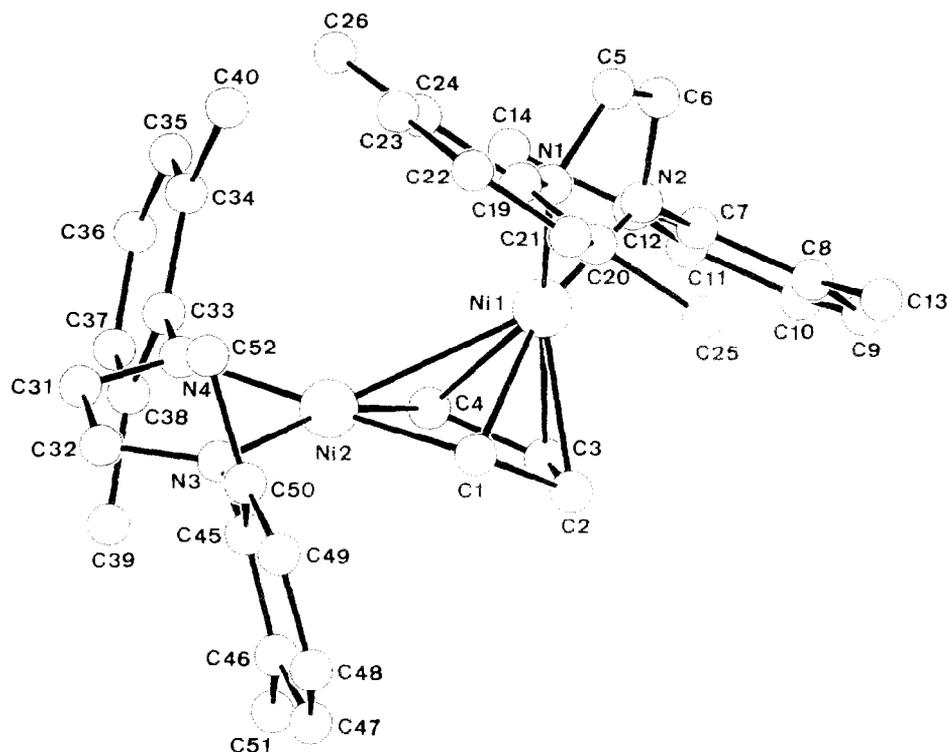


Fig. 3. Molekülstruktur von 2a (ohne Kristall-Toluol). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Ni(1)–Ni(2) 2.586(1), Ni(1)–C(1) 2.046(4), Ni(1)–C(2) 2.061(5), Ni(1)–C(3) 2.040(5), Ni(1)–C(4) 2.124(4), Ni(2)–C(1) 1.882(4), Ni(2)–C(4) 1.856(5), C(1)–C(2) 1.392(6), C(2)–C(3) 1.435(7), C(3)–C(4) 1.394(7), Ni(1)–N(1) 1.884(4), Ni(1)–N(2) 1.909(4), Ni(2)–N(3) 1.894(3), Ni(2)–N(4) 1.921(3), N(1)–Ni(1)–N(2) 83.7(2), N(3)–Ni(2)–N(4) 83.1(1), C(1)–Ni(2)–C(4) 82.0(2), C(1)–C(2)–C(3) 110.1(4), C(2)–C(3)–C(4) 112.8(4).

$C_{\alpha}$ – $C_{\beta}$  1.39 und  $C_{\beta}$ – $C_{\beta}$  1.44 Å. Der zentrale Nickela-Fünfring (C(1)–Ni(2)–C(4) 82°) ist bezüglich  $C(1) \cdots C(4)$  um 12(2)° gewinkelt, weggerichtet von Ni(1). Ni(1) ist an den Nickela-Fünfring mit Ni(1)– $C_{\text{Alken}}$ -Abständen von 2.04–2.12 Å und einem Kontakt Ni(1)–Ni(2) 2.586(1) Å gebunden. In den (2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)Ni-Komplexeiten betragen die Ni–N-Abstände im Mittel 1.90(2) Å mit gleichen N–Ni–N-Winkeln von ca. 83°. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie an dem formalen Nickel(0)-Zentrum fällt mit Ni(1),N(1),N(2)/Ni(1), $D_{C(1)-C(2)}$ ,  $D_{C(3)-C(4)}$  40,3° (anstelle 90° bei ideal-tetraedrischer Geometrie) ähnlich groß aus wie in **1**. An dem Nickel(II)-Zentrum ist die Koordinationsverzerrung (bezogen auf quadratisch-planar) aber mit Ni(2),N(3),N(4)/Ni(2),C(1),C(4) 19,1° geringer als in **1** (27,7°). Der Winkel zwischen den Verbindungslinien  $D_{N(3),N(4)}\text{-Ni(2)}$  und  $D_{C(1),C(4)}\text{-Ni(2)}$  beträgt 165(3)°; diese Abweichung vom Idealwert 180° ist durch die Wechselwirkung Ni(1)–Ni(2) erklärbar. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß sich im Festzustand durch den Me/<sup>1</sup>Pr-Austausch der R-Substituenten der Komplexe [(2,6-R<sub>2</sub>Ph-dad)Ni]<sub>2</sub>{ $\sigma^2(1,4)$ , $\eta^4(1-4)$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>} die Koordinationsgeometrien der Nickel-Zentren nicht signifikant ändern.

### Festkörper-CP / MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2**

Die röntgenographisch für kristallines **2a** festgestellte Asymmetrie konnte auch durch Festkörper-NMR-Spektroskopie belegt werden. Im 75.5 MHz CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (27°C) von **2** beobachtet man für 40 Kohlenstoffatome ca. 20 aufgelöste Linien. Für die Aryl-Gruppen lassen sich die vier *ipso*-C-Atome ( $\delta$  158.2, 154.9, 154.1, 153.0 ppm) unterscheiden, während die Signale der übrigen Ring-C-Atome ( $\delta$  132–122 ppm) sowie der Methyl-C-Atome ( $\delta$  22–18 ppm) unvollständig aufgelöst wurden. Jeweils drei Signale wurden für die vier N=CH-Gruppen ( $\delta$  148.3 (2C isochron), 143.6, 139.8 ppm) und das Nickelacyclopentadien-System erhalten ( $\delta(\text{NiC}_\alpha\text{H})$  136.5 (ein weiteres Signal, erwartet bei  $\delta$  129 ppm, ist überlagert);  $\delta(\text{NiCH}=\text{C}_\beta\text{H})$  116.6, 115.8 ppm). Bis 125°C tritt keine Linienverbreiterung ein, so daß für **2** im Festzustand keine Strukturdynamik erkennbar ist.

### Lösungs- $^1\text{H}$ - und - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2**

Für gelöstes **2** ist die im Kristall festgestellte Asymmetrie bereits bei tiefer Temperatur aufgehoben; so werden bei  $-80^\circ\text{C}$  im 75.5 MHz  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur 17 Signale und auch im 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weniger Signale gefunden, als für eine asymmetrische Struktur zu erwarten wären.

Das Nickelacyclopentadien-System liefert im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale (jeweils 2C) bei  $\delta(\text{C})$  132.6 ( $^1J(\text{CH})$  152 Hz) und 116.7 ppm (161 Hz) ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{H})$  4.82 und 4.76 ppm). Für die 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden werden jeweils zwei gleichintensive Signale (2C) der CH=N-, C<sub>*ipso*</sub>- und C<sub>*para*</sub>-Atome erhalten, so daß die beiden "Hälften" der C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe sowie die eines jeden 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden äquivalent sind (beide 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden sind aber verschieden). Somit liegt im gelösten Komplex im Zeitmittel eine Spiegelebene vor, die durch die Nickelatome senkrecht zur Ebene der C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Einheit verläuft und die die 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden halbiert. Bezüglich der Ausrichtung der 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-Gruppen ist festzustellen, daß die *ortho*- und *meta*-Aryl-C-Atome sowie die Methylgruppen jeweils drei Signalgruppen 2C, 2C, 4C liefern. Folglich sind in einem 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden "oben" und "unten" der 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-Gruppen verschieden und im anderen äquivalent. Beim Herabsetzen der Meßtemperatur auf  $-110^\circ\text{C}$  beobachtet man einige geringfügige Verbreiterungen aber keine weiteren Aufspaltungen der Signale.

Für die Interpretation der Spektren ist die Annahme sinnvoll, daß das laut Kristallstruktur verzerrt quadratisch-planar koordinierte Nickel(II) (Ni(2)) in Lösung eine Umkehr der Verzerrung ("Libration" = Schwingen, Pendeln) erfährt, so daß hier im Zeitmittel eine ideal-quadratisch-planare Koordination vorliegt. Für den an Ni(2) gebundenen 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden ergibt sich hierdurch eine Äquilibrierung der beiden "Hälften" (sofern auch die Verzerrung an Ni(1) aufgehoben ist), während für die 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-Gruppen "oben" und "unten" unterschiedlich bleibt, solange keine schnelle Rotation um die C–N-Bindungen erfolgt.

Für die Koordinationsverhältnisse des formalen Nickel(0) (Ni(1)) kann nun gleichfalls eine Libration der Verzerrung diskutiert werden. Würde diese um eine ideal-tetraedrische Komplexgeometrie des Nickel(0) (mit D<sub>C(1)–C(2)</sub>, D<sub>C(3)–C(4)</sub> als Alken-Koordinationsstellen) als Gleichgewichtslage erfolgen, so verlief die N,N-Achse des 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden an Ni(1) im Zeitmittel innerhalb der oben

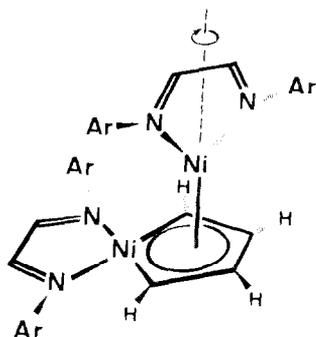


Fig. 4. Schematische Darstellung der Tieftemperatur-Bindungsverhältnisse von gelöstem **2** unter Berücksichtigung der angenommenen Rotation der "π-bindenden" (2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)Ni<sup>0</sup>-Gruppe um die Koordinationsachse zum Dien- bzw. Fünfring-System.

angegebenen Spiegelebene. N(1) und N(2) bzw. die "Hälften" des 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden wären inäquivalent im Widerspruch zu den Spektren.

Würde andererseits die Libration der Koordinationsverzerrungen an Ni(1) um eine quadratisch-planare Komplexgeometrie als Gleichgewichtslage erfolgen, so verlief die N,N-Achse des 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden an Ni(1) im Zeitmittel senkrecht zur Spiegelebene, und N(1), N(2) bzw. die "Hälften" des 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden wären äquivalent. Zur Erklärung der Spektren wäre aber zusätzlich erforderlich, daß mindestens eine Phenylgruppe eines der beiden 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden schnell rotiert [5a\*] (eine solche Rotation könnte auch abwechselnd erfolgen, abhängig von der Libration). Eine formal quadratisch-planare Koordination des Nickel(0) halten wir allerdings für wenig wahrscheinlich; zudem ist eine Arylgruppen-Rotation von dad-Liganden unseres Wissens bislang nicht nachgewiesen worden [5b\*].

Als einfachste Erklärung der Tieftemperatur-Lösungs-NMR-Spektren erscheint uns die Annahme einer bei  $-80^{\circ}\text{C}$  (!) ungehinderten Rotation der "π-bindenden" (2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)Ni<sup>0</sup>-Gruppe um die Koordinationsachse zum Dien- bzw. Fünfring-System (Fig. 4), ohne daß hierfür die Rotation einer Arylgruppe um eine N-C-Bindung erforderlich wäre.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2** sind temperaturabhängig. Bei 50°C werden im 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils nur noch ein Signal für die Imin- (4H; breit), Phenyl- (12H), Nickelacyclopentadien- (4H; NiCH<sub>α</sub>=, =C<sub>β</sub>H- isochron) und Methyl-Protonen (24H) gefunden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden bei 40°C insgesamt 8 Signale beobachtet, und zwar zwei Resonanzen der Nickelacyclopentadien-Gruppe sowie ein Imin-, ein Methyl- und vier Phenyl-C-Atom-Signale für die 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Liganden. Demnach erfolgt für **2** bei hoher Temperatur wie für **1** ein schneller Austausch der Bindungsverhältnisse der beiden Nickelzentren entsprechend Fig. 2.

## Diskussion

### Vergleichsverbindungen

Durch metathetische Umsetzung erhaltene einkernige Nickelol-Komplexe (R<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>)Ni{σ<sup>2</sup>(1,4)-C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>} (R = Ph, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) (**3a,b**) mit einem

quadratisch-planaren, koordinativ ungesättigten Ni<sup>II</sup>-Zentrum sind bereits seit längerem bekannt [6]. Charakteristisch für diese Komplexe sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die Signallagen δ(C) ca. 167 (NiC<sub>α</sub>) und ca. 157 ppm (NiCC<sub>β</sub>) des Nickelol-Systems sowie ihre Reaktivität gegenüber CO und Alkinen. Im System <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>/Nickel(0)/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> konnten wir durch eine Nickel-induzierte Verknüpfung zweier Ethin-Moleküle bei -78°C den zweikernigen Nickelol-Komplex [(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)Ni]<sub>2</sub>{σ<sup>2</sup>(1,4)-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>}(μ-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (**4**) isolieren [7]. In **4** ist die Nickel(0)-Komponente möglicherweise sowohl über den Brücken-Ethin-Liganden an das Nickel(II)-Zentrum als auch an dessen Dien-Teil (δ(C) 115.6 (NiCC<sub>β</sub>), 110.8 (NiC<sub>α</sub>)) gebunden.

Mit 1,4-Diazabutadienen wurden außer **1** und **2** weitere zweikernige Verbindungen vom Komplexotyp [(2,6-R<sub>2</sub>Ph-dad)Ni]<sub>2</sub>{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>} (R = Me, <sup>i</sup>Pr; R' = H, CH<sub>2</sub>OMe) erhalten und strukturell charakterisiert. Nach tom Dieck und Mitarbeitern [8] reagiert {1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien}(butadien)nickel(0) mit Ethin bei 20°C zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex [(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph)N=C(Me)C(Me)=N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph)]Ni<sub>2</sub>{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>} (**5**), dessen Festkörper-Struktur wie die von **1** und **2** asymmetrisch ist (verzerrte Koordinationsgeometrien an den Nickelzentren; gefalteter NiC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Ring (15.6°) mit C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 1.39, 1.41 Å und C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> 1.43 Å; Ni<sup>II</sup>-Ni<sup>0</sup>-Abstand 2.68 Å; keine NMR-Daten). Der in diesem Komplex vorhandene dad-Ligand des Nickel(0) ist mit CO unter Bildung eines Komplexes {(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph)N=C(Me)C(Me)=N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph)}Ni{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>}Ni(CO)<sub>2</sub> (**6**) verdrängbar [8,9\*]. Für **6** wies die Strukturanalyse einen symmetrischen Aufbau mit quasi-tetraedrischer Koordination des Nickel(0) durch die beiden olefinischen Doppelbindungen und zwei Carbonyl-Liganden aus. Das Nickelzentrum des planaren NiC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Rings (δ(C) 120.5 (NiCC<sub>β</sub>), 114.6 ppm (NiC<sub>α</sub>); C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 1.38, 1.39 Å; C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> 1.45 Å) ist unverzerrt quadratisch-planar koordiniert (Ni<sup>II</sup>-Ni<sup>0</sup>-Abstand 2.56 Å). Zwei CO-Ligand-Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen darauf schließen, daß die Ni(CO)<sub>2</sub>-Gruppe *nicht* um die Bindungsachse zur Nickelacyclopentadien-Gruppe rotiert.

Offenbar sind im Komplexotyp [(2,6-R<sub>2</sub>Ph-dad)Ni]<sub>2</sub>{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>R'<sub>2</sub>}, der *zwei* dad-Liganden mit sehr sperrigen (2,6-Dialkyl)aryl-Substituenten enthält, allgemein die Koordinationsgeometrien von Ni<sup>II</sup> und Ni<sup>0</sup> aus sterischen Gründen verzerrt. Ähnliche Koordinationsverzerrungen der Nickelzentren wurden auch für Ni(2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)<sub>2</sub> [10] und Ni(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad)<sub>2</sub> [11] festgestellt, während z.B. in **6** (*ein* Aryl-substituierter dad-Ligand) eine solche nicht auftritt. Eine im Festzustand asymmetrische, in Lösung dynamische Struktur ist auch für das aus (2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad)Ni(cod) mit Methylpropargylether erhaltene Kupplungsprodukt [(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad)Ni]<sub>2</sub>{C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>} (**7**) wahrscheinlich [12\*]. Eine hierfür zunächst angenommene symmetrische Bindung der C<sub>4</sub>-Kette an beide Nickel-Zentren stellt offenbar ein Energie-Maximum dar ("transition state for isomerization") [13a]; dennoch ist eine solche Bindungsform kürzlich für den zweikernigen Nickel(II)-Ionenkomplex [(Et<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PEt<sub>2</sub>)Ni]<sub>2</sub>{μ-σ<sup>2</sup>(1),σ<sup>2</sup>(4)-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>}[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> strukturanalytisch nachgewiesen worden [14].

Des Weiteren sind auch Heterometall-Komplexe mit einer Metall-Metallacyclopentadien-Einheit für Nickel bekannt. In dem durch Umsetzung von (Et<sub>2</sub>O)-PhAl{σ<sup>2</sup>(1,4)-C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>} mit Ni(cod)<sub>2</sub> erhaltenen Komplex (Et<sub>2</sub>O)PhAl{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>}Ni(cod) (**8**) ist ein Nickelatom quasi-tetraedrisch an einen cod-Liganden und das Dien-System (C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 1.36, C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> 1.52 Å) eines Aluminol-Rings

gebunden. Das Aluminiumatom ist aus der Dien-Ebene weg vom Nickel(0) ausgelenkt; der Ni–Al-Abstand von 2.75 Å entspricht der Summe der Kovalenzradien beider Metalle. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des cod-Liganden zeigen, daß die (cod)Ni-Gruppe bei Raumtemperatur *nicht* um die Achse zum Dien-System rotiert [15]. In dem nach Umsetzung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $(\text{Me}_4\text{C}_4)\text{NiCl}_2$  in geringer Ausbeute isolierten Komplex  $(\text{CO})_3\text{Fe}\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{Me}_4\}\text{Ni}(\text{C}_4\text{Me}_4)$  (**9**) ist ein (Cyclobutadien)Ni<sup>0</sup>-Fragment an eine Ferracyclopentadien-Einheit ( $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  1.43,  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$  1.39 Å; Ni–Fe 2.45 Å) koordiniert (keine NMR-Daten) [16]. Demgegenüber ist aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ , Nickelocen und Tolan der Komplex  $(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{Ph}_4\}\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  (**10**) zugänglich, der als Nickel-derivat eines Ferrocens (Ni– $\text{C}_\alpha$  1.93,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  1.43,  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$  1.45 Å; Ni–Fe 2.42 Å) aufgefaßt werden kann [17]. Die Struktur dieser Heterometall-Komplexe (**8–10**) ist bezüglich der Konfiguration des Metall-Metallacyclopentadien-Gerüsts offenbar deshalb statisch, da das vorhandene Isomere aufgrund der sehr unterschiedlichen Koordinationszentren nur mit einem hohen Energieaufwand in das andere überführbar wäre.

Demgegenüber ist für einige Komplexe mit zwei gleichen (Ligand)Metall-Gruppen in Lösung eine dynamische Struktur nachgewiesen worden. Für den aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  zugänglichen Grundkörper der zweikernigen Ferrol-Komplexe,  $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**11**) [18], lassen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwischen  $-125$  und  $95^\circ\text{C}$  zwei basale und ein axialer CO-Ligand des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und drei äquivalente CO-Liganden des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  unterscheiden. Demnach werden die Carbonyl-Positionen am  $\text{Fe}^{\text{II}}$  rasch ausgetauscht, nicht aber die Bindungsverhältnisse der Eisen-Zentren [18c]. Allerdings werden am Ferracyclopentadien-Ring unsymmetrisch-substituierte, chirale Komplexe wie  $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\{\text{C}_4\text{H}(\text{tBu})\text{RR}'\}$  (R, R' = OMe) (**12**) leicht racemisiert. Aus kinetischen Messungen wurde hierfür eine Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal/mol abgeleitet. Ein  $\sigma/\pi$ -Bindungsaustausch der Eisen-Zentren erfolgt leichter für elektronenreiche Butadiendiyl-Gruppen. So wurden für das Anion **13a** des deprotonierten Komplexes mit R = OH, R' = OMe (**13**) die Aktivierungsenergie zu 21 kcal/mol und für das Dianion **14a** des zweifach deprotonierten Komplexes  $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2\{\text{C}_4\text{H}(\text{Et})(\text{OH})_2\}$  (**14**) die Energiebarriere zu ca. 13 kcal/mol abgeschätzt [19]. Der aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  und  $\alpha$ -Pyron photochemisch gewinnbare zweikernige Cobaltol-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\{\sigma^2(1,4),\eta^4(1-4)\text{-C}_4\text{H}_4\}$  (**15**) zeigt analog eine Äquilibrierung der Cyclopentadienyl- $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $140^\circ\text{C}$ . Durch Linienformanalyse wurde die Aktivierungsenergie dieses Austauschs zu ca. 21 kcal/mol ermittelt [20].

### Zu den Nickel-Komplexen 1 und 2

In Übereinstimmung mit MO-Studien [13] lassen sich die Bindungsverhältnisse des Nickel-Nickelacyclopentadien-Kerns von **1**, **2** im Sinne eines "aromatischen" Charakters des  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_4)$ -Rings erklären, wobei die Elektronen-Delokalisation des Dien-Teils durch die am  $d^8$ -Metall gebundenen Coliganden modifiziert und durch  $\pi$ -Bindung an ein zweites Metallzentrum erheblich verstärkt wird [13c]. Unter Einbeziehung des Metall–Metall-Bindungskontakts entsprechen die Bindungsverhältnisse des Nickel-Nickelacyclopentadien-Kerns denen eines Halbsandwich-Komplexes  $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , wobei eine CH-Gruppe durch ein Metall-Zentrum ersetzt wäre. Die in **1**, **2** und anderen Nickelol-Komplexen (z.B. **5–7**)

angetroffenen Bindungsverhältnisse ähneln denen der zweikernigen Ferrol- und Cobaltol-Komplexe; im Unterschied zu diesen sind mit der Paarung  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$  jedoch  $d^8$ - und  $d^{10}$ -Metallzentren (und nicht  $d^6/d^8$ -Metallzentren) kombiniert.

Vereinbar mit einem "aromatischen" Charakter des Nickel-Nickelacyclopentadien-Kerns zeigen **1**, **2** ähnliche Längen der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ - (1.39, 1.40 Å) und  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ -Bindungen (1.42 bzw. 1.44 Å; vgl. mit **8**) sowie kurze, mit einem Mehrfachbindungs-Anteil vereinbare  $\text{Ni-C}_\alpha$ -Bindungen (1.85–1.89 Å; vgl. (bipy)Ni( $\sigma^2(1,4)$ - $\text{C}_4\text{H}_8$ ):  $\text{Ni-C}_\alpha$  1.95 Å [21]). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Gruppen in **1** und **2** liegen mit  $\delta(\text{H})$  5.5–4.6 ppm im Bereich von ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Ni-Signalen (z.B. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Ni(Me)( $\text{C}_2\text{H}_4$ ):  $\delta(\text{H})$  5.33 ppm [22]). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Gruppen erscheinen mit  $\delta(\text{C})$  135–116 ppm zwar bei tieferem Feld als ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Ni-Signale ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Ni(Me)( $\text{C}_2\text{H}_4$ ):  $\delta(\text{C})$  93.2 ppm [22]), jedoch sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne von Nickel(0)-Alken-Komplexen erheblich höher abgeschirmt ( $\delta(\text{H})$  3.5–1.5 ppm;  $\delta(\text{C})$  80–20 ppm). Weiter deuten die hohe thermische Beständigkeit (200°C) und die Reaktionsträgheit von **1** und **2** (z.B. gegenüber Ethin) [23\*] auf eine besondere Stabilität des Nickel-Nickelacyclopentadien-Gerüsts hin, wie bei einem zumindest partiellen aromatischen Charakter zu erwarten wäre.

In zahlreichen zweikernigen Metallol-Komplexen sind die Metallacyclopentadien-Fünfringe nicht planar sondern gewinkelt. Die Strukturanalysen von **1** ( $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^0$  2.61 Å) und **2** ( $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^0$  2.59 Å) ergaben für den Nickelacyclopentadien-Fünfring eine Abwinkelung der Ebenen Ni(2), C(1), C(4)/C(1), C(2), C(3), C(4) um 14.8 bzw. 12.0° weggerichtet von Ni(1). Vergleicht man die  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^0$ -Abstände und Fünfring-Faltungen von **1** und **2** mit denen von **5** (2.68 Å; 15.6°) und **6** (2.56 Å; 0.2°), so ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^0$ -Abstand und Faltungswinkel ersichtlich. Vermutlich wird durch sterische und elektronische Einflüsse der Coliganden (unterschiedliche Raumerfüllung der substituierten 1,4-Diazabutadiene, "kleines" CO) primär der Ni-Ni-Abstand bestimmt; aus der optimalen Orbital-Überlappung des formalen  $\text{Ni}^0$  mit den Fünfring- $\text{Ni}^{\text{II}}$ , C-Atomen ergibt sich die jeweilige Abwinkelung des anscheinend leicht faltbaren Fünfrings.

Wie oben ausgeführt lassen sich die Koordinationsverzerrungen der formalen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^0$ -Zentren in **1** und **2** (sowie **5**) auf hauptsächlich sterische Gründe zurückführen. Die sterisch hochgehinderten, 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ -substituierten Derivate **1** und **5** zeigen für das formal zweiwertige, pseudo-quadratisch-planare Nickelzentrum annähernd gleiche Koordinationsverzerrungen von 27.7 bzw. 31.0°, während die Verzerrung für den 2,6- $\text{Me}_2\text{Ph}$ -substituierten Komplex **2** "nur" 19.1° beträgt. Die formal nullwertigen, pseudo-tetraedrischen Nickelzentren dieser Komplexe zeigen einheitlich einen Interplanarwinkel von ca. 41° (anstelle 90° im idealen pseudo-tetraedrischen Komplex). Wir interpretieren diesen Befund so, daß die beiden 2,6- $\text{R}_2\text{Ph}$ -dad-Liganden für  $\text{R} = ^i\text{Pr}$  möglichst "auf Lücke" angeordnet sind und hierzu die Koordinationsgeometrien beider Nickel-Zentren (stark) verzerrt sind. Für  $\text{R} = \text{Me}$  ist bereits eine gewisse Entspannung des Liganden-Systems möglich, wobei das Nickel(II)-Zentrum das größere Bestreben zeigt, die Verzerrung zu vermindern. Für die (2,6- $\text{Me}_2\text{Ph}$ -dad) $\text{Ni}^0$ -Gruppe sind die verschiedenen Ausrichtungen relativ zur Nickelacyclopentadien-Einheit energetisch offenbar nur wenig verschieden, wie das Struktur-dynamische Verhalten von **2** bei tiefer Temperatur zeigt.

Für die 1,4-Diazabutadien-Nickel-Komplexe **1** und **2** sind folgende Besonderheiten ihres *dynamischen Verhaltens* hervorzuheben:

(a) Für das 2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad-Derivat **2** wird bei tiefer Temperatur eine *Rotation der (2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)Ni<sup>0</sup>-Gruppe* um die Bindungsachse zum Nickela-cyclopentadien-Fragment angenommen (im Ferrol-Komplex **11** ist möglicherweise die Äquivalenz der (CO)<sub>3</sub>Fe<sup>0</sup>-Carbonyl-Liganden auf eine entsprechende Rotation zurückzuführen). Eine solche Rotation ist mit einem "aromatischen" Charakter des "Metalla-Metalocen"-Strukturelements vereinbar; bekanntlich ist in Metalloenen die Energiebarriere der Rotation eines Cyclopentadienyl-Rings um das Metallzentrum sehr klein (Ferrocen: 0,9 kcal/mol [24]). Unter diesem Gesichtspunkt ist vielmehr bemerkenswert, daß in den Nickel-Derivaten **6** und **8** offenbar keine Rotation der (Ligand)Nickel(0)-Komponente um die Bindungsachse zum Metallacyclopentadien-Ring erfolgt. Für den 2,6-<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad-Komplex **1** läßt sich das Ausbleiben einer solchen Rotation auf die sehr sperrigen 2,6-<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-Substituenten zurückführen, deren Methyl-Gruppen außerhalb der Phenyrlingebenen liegen.

(b) In den zweikernigen Metall-Metallacyclopentadien-Komplexen ist der *Metall-Metall-σ / π-Bindungsaustausch* mit einem Austausch der um zwei Einheiten verschiedenen Oxidationsstufen verbunden. Für **1** und **2** ist die Aktivierungsenergie dieses Bindungsaustauschs von uns mit ca. 13,5 kcal/mol abgeschätzt worden. Diese Energiebarriere ist wesentlich kleiner als die der neutralen Ferrol- (**12**) und Cobaltol-Komplexe (**15**), so daß die Dynamik von Metall-Metallacyclopentadien-Komplexen für die Nickel-Derivate **1** und **2** bislang am leichtesten zu verfolgen ist. Dies liegt vermutlich darin begründet, daß für Nickel ( $\epsilon_{\text{Ni}} = -0,25$  V für Ni → Ni<sub>aq.<sup>2+</sup></sub> + 2e) der Oxidationsstufenwechsel 0 ↔ II relativ leicht möglich ist, wie dies durch zahlreiche Beispiele belegt ist [25\*].

## Experimentelles

Zur Synthese von [(2,6-Me<sub>2</sub>Ph-dad)Ni]<sub>2</sub>{σ<sup>2</sup>(1,4),η<sup>4</sup>(1-4)-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>} (**2**) siehe Lit. 2. Durch Umkristallisation von **2** aus Toluol fiel **2a** an: C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> · 0,5C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Die NMR-Spektren wurden von Lösungen von **2** in THF-*d*<sub>5</sub> aufgenommen.

Wir danken Frau Barbara Gabor für die Lösungs- und Frau Dr. Ivana Topalovic für die Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

### <sup>1</sup>H-NMR

400 MHz, -80°C: δ 8,24, 6,92 (jeweils s, 2H, CH=N), 7,1–6,9 (12H, Ph), 2,14 (12H), 2,08 (6H), 2,05 (6H, jeweils s, CH<sub>3</sub>, dad); 4,82, 4,76 ppm (jeweils m, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>).

200 MHz, 50°C: δ 7,5 (breit, 4H, CH=N), 6,92 (12H, Ph), 2,10 (s, 24H, CH<sub>3</sub>, dad); 4,87 ppm (s, 4H, NiCH<sub>α</sub>=CH<sub>β</sub>- isochron, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>).

### <sup>13</sup>C-NMR

75,5 MHz, -80°C: δ 148,8, 142,3 (jeweils dd, 2C, CH=N), 156,4, 154,9 (jeweils s, 2C, =N-C<sub>α</sub>), 131,2 (4C), 130,1 (2C), 129,2 (2C, jeweils s, =NCC<sub>β</sub>), 128,6 (4C), 128,2–125,0 (4 Signale, jeweils d, 2C, CH<sub>Arten</sub>), 20,3 (2C), 18,9 (2C), 18,8 (4C, jeweils q, CH<sub>3</sub>, dad); 132,6 (dd, 2C, <sup>1</sup>J(CH) 152 Hz, NiC<sub>α</sub>H=), 116,7 ppm (dd, 2C, <sup>1</sup>J(CH) 161 Hz, NiCH=C<sub>β</sub>H-, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). Bei -110°C sind die Linien teilweise verbreitert.

75.5 MHz, 40°C:  $\delta$  145 (breit, 4C, CH=N), 155.9 (4C), 130.5 (8C), 128.2 (8C), 125.2 (4C, jeweils Aren), 18.7 (8C, CH<sub>3</sub>, dad); 134.1 (2C, NiC <sub>$\alpha$</sub> H=), 117.5 ppm (2C, NiCH=C <sub>$\beta$</sub> H-, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>).

## Literatur

- 1 W. Bonrath, S. Michaelis und K.R. Pörschke, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 295; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 298.
- 2 W. Bonrath, S. Michaelis, K.R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 255.
- 3 S. Michaelis, Dissertation, Universität Bochum, 1991.
- 4 Kristalldaten von **2a**:  $P\bar{1}$ ,  $a$  11.567(1),  $b$  16.464(1),  $c$  11.590(1) Å,  $\alpha$  73.62(1),  $\beta$  109.66(1),  $\gamma$  108.21(1)°,  $V$  1935.4 Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.28 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$  1.54178 Å,  $\mu$  14.34 cm<sup>-1</sup>,  $R=0.064$ ,  $R_w=0.085$ ; 7793 unabhängige Reflexe, davon 6473 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 415 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 1.03 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56012, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 (a) Es wäre erforderlich, daß ein Teil der Arylgruppen in **2** mit einer so geringen Energiebarriere rotiert, daß diese Rotation bis -110°C nicht ausfrierbar ist, der andere Teil aber bis etwa 0°C keine Rotation erkennen läßt; (b) Für (2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph-dad)Ni(CO)<sub>2</sub> wurde eine solche Rotation bis 27°C NMR-spektroskopisch ausgeschlossen. K.R. Pörschke, W. Bonrath und R. Mynott, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 5008.
- 6 H. Hoberg und W. Richter, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 355.
- 7 K.R. Pörschke, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1321; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1288.
- 8 J.C.M. Sinnema, G.H.B. Fendesak und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 237.
- 9 Die in 2,3-Stellung befindlichen Methyl-Substituenten des chelatartig gebundenen Diazabutadiens im Ausgangskomplex zeigen eine ecliptische Konformation, die vermutlich auf die Koordination des Liganden an Nickel(0) destabilisierend wirkt.
- 10 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823; M. Svoboda, Dissertation, Universität Frankfurt, 1978.
- 11 W. Bonrath, K.R. Pörschke, R. Mynott und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1647.
- 12 (a) R. Diercks, Dissertation, Universität Hamburg, 1984; (b) R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893; (c) siehe hierzu auch [2].
- 13 (a) R. Hoffmann, T.A. Albright und D.L. Thorn, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1; (b) D.L. Thorn und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 126; (c) D.L. Thorn und R. Hoffmann, *Nov. J. Chim.*, 3 (1979) 39.
- 14 C.J. Lawrie, H.E. Dankosh und B.K. Carpenter, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) C7.
- 15 C. Krüger, J.C. Sekutowski, H. Hoberg und R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 141.
- 16 (a) R. Bruce, K. Moseley und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2011; (b) E.F. Epstein und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 502.
- 17 S.B. Colbran, B.H. Robinson und J. Simpson, *Organometallics*, 4 (1985) 1594.
- 18 (a) W. Hübel und E. Weiss, *Chemistry and Industry*, 1959, 703; E. Weiss, W. Hübel und R. Merényi, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1155; (b) G. Dettlaf und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 213; (c) L.J. Todd, J.P. Hickey, J.R. Wilkinson, J.C. Huffman und K. Folting, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 167; S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
- 19 R. Case, E.R.H. Jones, N.V. Schwartz und M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1962) 256.
- 20 M. Rosenblum, B. North, D. Wells und W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1239.
- 21 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1289.
- 22 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3231.
- 23 Bereits früher sind Metallol-Komplexe (Eisen) als Zwischenstufen einer katalytischen Alkin-Cyclotrimerisation ausgeschlossen worden. W. Hübel und C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 103.
- 24 A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 415.
- 25 (a) Beispiele: Reaktion von Nickel(0) mit Butadien unter Bildung von  $\eta^1, \eta^3$ - bzw.  $\eta^3, \eta^3$ -Bis(allyl)nickel(II)-Komplexen [25b] sowie reduktive Eliminierung von 1,5-Hexadien aus L-Ni( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Komplexen [25c]; (b) R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P.W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatschenko und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 63; (c) B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 449; (d) Übersicht: K.R. Pörschke, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf 1988, S. 29 ff.