

# Binukleare Nickel(II)-Komplexe mit Oxalamidinen als Brückenliganden: Synthese und Strukturen von Verbindungen mit planarer, tetraedrischer, tetragonal-pyramidaler und oktaedrischer Koordination

Dirk Walther\*, Michael Stollenz, Lars Böttcher und Helmar Görls

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 2000.

Professor Ernst Gottfried Jäger zum 65. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Oxalamidine  $R^1-NH-C(=NR^2)-C(=NR^2)-NH-R^1$  reagieren mit  $Ni(acac)_2$  selektiv unter Bildung der planaren Komplexe  $[(acac)Ni(oxalamidinat)Ni(acac)]$ . Zwei Kristallstrukturanalysen der binuklearen Komplexe mit  $R = R' = Ph$  (**1**) bzw. p-Tolyl (**2**) zeigen, daß die brückenbildenden Oxalamidinate jeweils zweizählig an das Nickel(II)-Zentrum binden.

Das voluminösere Fragment  $(Ph_3P)NiBr$  wird hingegen nur an Oxalamidinate mit sterisch weniger aufwendigen Substituenten unter Bildung von Komplexen des Typs  $[(Ph_3P)NiBr]_2(oxalamidinat)$  koordiniert, und zwar mit tetraedrischer Koordination des  $Ni^{II}$ , wie die Kristallstrukturanalysen ausweisen.

Oxalamidine, die zusätzliche Donorfunktionen in den Seitenketten enthalten, reagieren sehr unterschiedlich, aber immer unter Bildung binuklearer Komplexe, z. B. zu

$[(acac)_2Ni]_2(H_2E)$  (**8**) (mit  $R^1: -(CH_2)_3-PPh_2$ ,  $R^2: p-Tolyl$ ), in dem das Oxalamidin als zweizähliger P,N-Neutralligand fungiert und  $Ni^{II}$  in einer oktaedrischen Umgebung vorliegt.  $H_2F$  (mit  $R^1: -(CH_2)_3-PPh_2$ ,  $R^2: Mesityl$ ) hingegen bildet unter Eliminierung von Acetylaceton den planaren Komplex  $[(acac)Ni]_2(F)$  (**9**) mit dianionischem Oxalamidinat **F**. In Komplex **9** erfolgt im Festzustand keine Koordination der Donorgruppen der Seitenketten – im Unterschied zum analogen binuklearen Komplex  $[(acac)Ni]_2(H)$  (**10**), ( $R^1: -CH_2-CH_2-2-pyridyl$ ,  $R^2: Mesityl$ ). In diesem Komplex wird eine verzerrt tetragonal-pyramidale Koordination des  $Ni^{II}$  erreicht. **2** reagiert mit einem Überschuß an  $LiCH_3$  in sehr guten Ausbeuten unter Eliminierung des Oxalamidins zu der Clusterverbindung  $Li_4(THF)_4Ni_2Me_8$ , während **9** unter ähnlichen Bedingungen in geringen Ausbeuten den THF-ärmeren Cluster  $Li_2(THF)_2Li_2Ni_2Me_8$  liefert.

## Binuclear Nickel(II) Complexes with Oxalamidates as Bridging Ligands: Synthesis and Structures of Compounds with Planar, Tetrahedral, Tetragonal-pyramidal, and Octahedral Coordination

**Abstract.** Oxalamidines  $R^1-NH-C(=NR^2)-C(=NR^2)-NH-R^1$  react selectively with  $Ni(acac)_2$  under formation of the planar complexes  $[(acac)Ni(oxalamidinate)Ni(acac)]$ . Two crystal structures of the binuclear complexes with  $R = R' = Ph$  (**1**) or p-tolyl (**2**) show that the bridging oxalamidates bind as bidentate ligands at each Nickel(II) atom. In contrast, the more sterically demanding fragment  $(Ph_3P)NiBr$  can only coordinate at sterically less demanding oxalamidates to form complexes of the type  $[(Ph_3P)NiBr]_2(oxalamidinate)$  with tetrahedral coordination of  $Ni^{II}$  found by X-ray analyses.

Oxalamidines containing additional donor atoms in the side arms react very different, but in each case under formation of binuclear complexes, such as  $[(acac)_2Ni]_2(H_2E)$  (**8**) (with  $R^1: -(CH_2)_3PPh_2$ ,  $R^2: p-tolyl$ ) in which the oxalamidine

acts as bidentate neutral P,N-ligand and the  $Ni^{II}$  atom has an octahedral environment.  $H_2F$  (with  $R^1: -(CH_2)_3PPh_2$ ,  $R^2: Mesityl$ ), however, yields the planar complex  $[(acac)Ni]_2(F)$  (**9**) with dianionic oxalamidinate under elimination of acetylaceton. There is no coordination of the donor groups of the side arms in the solid state of complex **9**, in contrast to the analogous binuclear complex  $[(acac)Ni]_2(H)$  (**10**) ( $R^1: -CH_2-CH_2-2-pyridyl$ ,  $R^2: Mesityl$ ). In this complex a distorted tetragonal-pyramidal coordination of  $Ni^{II}$  is achieved.

**2** reacts with an excess of  $LiCH_3$  under elimination of the oxalamidinate to form the cluster compound  $Li_4(THF)_4Ni_2Me_8$  in very good yields, while **9** yields the THF poorer cluster  $Li_2(THF)_2Li_2Ni_2Me_8$  under similar conditions.

**Keywords:** Nickel; Catalysts; Structure elucidation

\* Prof. D. Walther

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Jena  
August-Bebel-Straße 2  
D-07743 Jena  
Fax: 0 36 41-94 81 02  
e-mail: cdw@rz.uni-jena.de

### Einleitung

Das Design neuer aktiver und selektiv wirkender Katalysatoren auf der Basis von Koordinations- und Organometallverbindungen und der kontrollierte Aufbau von Oligo- oder Polymetallverbindungen mit linearen, cyclischen oder dendritischen Architekturen auch in

Nanodimensionen mit einer Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten sind aktuelle Gebiete der Chemie, die eng mit dem Entwurf und der systematischen Untersuchung der Komplexchemie neuer Liganden mit leicht durchstimmbaren elektronischen und sterischen Eigenschaften verknüpft sind.

Obwohl unter diesem Gesichtspunkt das Potential von Oxalamidinen  $R-NH-C(=NR')-C(=NR')-NH-R$  als Liganden außerordentlich erfolgversprechend erscheint, ist deren Koordinations- und Organometallchemie bislang sehr wenig entwickelt. Abgesehen von zwei frühen Arbeiten, in denen über schlecht definierte unlösliche polymere Metallverbindungen berichtet wird [1–2], konnten erst in jüngerer Zeit einige Komplexverbindungen von *Döring* und *Beckert* hergestellt und strukturell charakterisiert werden [3–6]. Der 1.4-Diazadierteil von Oxalamidinen konnte z. B. in monomeren Molybdäncarbonylverbindungen koordiniert werden, binucleare Molybdäncarbonylkomplexe mit zweifach deprotoniertem Oxalamidin wurden ebenfalls beschrieben. Wir konnten zeigen, daß das  $(bipy)_2Ru^{II}$ -Fragment entweder am Diazadierteil von Oxalamidinen koordiniert oder in Zweikernkomplexen gebunden wird, in denen das zweifach deprotonierte Oxalamidinat als Brückenligand fungiert [7]. Dinucleare Magnesium-oxalamidinate reagieren mit Kohlendioxid zu trimeren Carbamatokomplexen, die als strukturelle Modelle für Rubisco dienen [8].

Organometallverbindungen mit Oxalamidinliganden waren, abgesehen von der Fixierung des  $Cp_2Ti$ -Fragments in  $[Cp_2Ti]_2(oxam)$  [9] bzw.  $Cp_2Ti(oxam)-Mo(CO)_4$  [6], bisher unbekannt. Erst in jüngster Zeit konnten wir die ersten  $\sigma$ -Organylverbindungen des Nickels herstellen und strukturell charakterisieren [10].

Definierte *Oligometallverbindungen* mit Oxalamidinen als Brückenliganden waren ebenfalls bis vor kurzem nicht bekannt. Gleiches gilt für Untersuchungen zur Steuerung katalytischer Reaktionen von Metallzentren durch diese Liganden. In einer vorläufigen Mitteilung haben wir kürzlich die ersten binuclearen Nickelkomplexe beschrieben, deren katalytische Aktivität in Oligomerisations- und Polymerisationsreaktionen, sowie bei der katalytischen Kreuzkopplung von  $R-MgX$  mit  $R'-X$  untersucht und die ersten Tri- und Tetrametallkomplexe mit brückenbildenden Oxalamidinliganden synthetisiert [11].

In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über die Synthese und Struktur von Nickel(II)-Komplexen mit Oxalamidinliganden, die zusätzliche Donorliganden in den Seitenketten besitzen und damit eine noch größere Variationsbreite hinsichtlich der Koordinationsmöglichkeiten aufweisen als einfache Oxalamidine, die in einigen Fällen zum Vergleich ihrer Komplexchemie herangezogen werden.

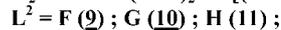
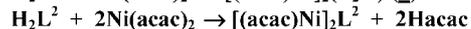
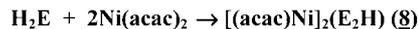
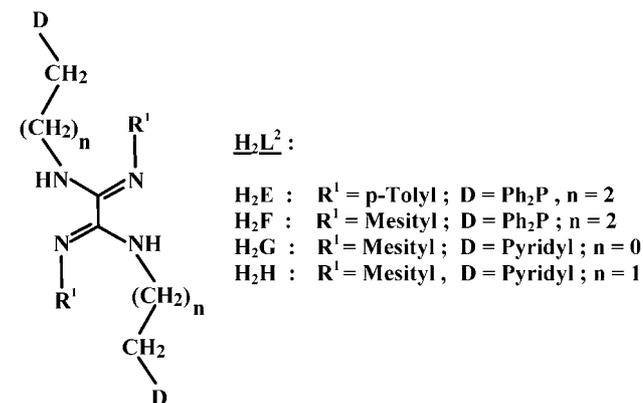
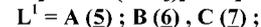
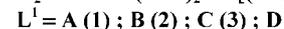
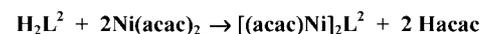
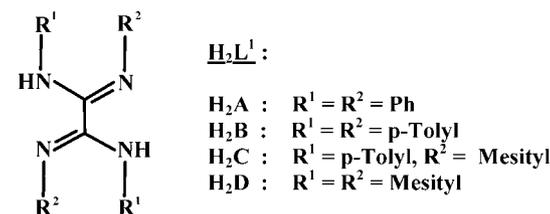
Angesichts dieser Variationsbreite ist bei Oxalamidinatokomplexverbindungen mit zusätzlichen Donor-

atomen in den Seitenketten nicht nur die Bildung unterschiedlicher Isomere zu erwarten, in denen die zusätzlichen Donoratome entweder koordiniert oder ungebunden vorliegen, sondern diese Komplexe können auch als „Metalloliganden“ betrachtet werden, die Oligometallverbindungen bilden können, indem die Donoratome der N-Substituenten mit weiteren Metallkomplexfragmenten reagieren. Schließlich sind die katalytischen Eigenschaften der Komplexe von Interesse, zumal sie aufgrund der Variationsbreite der Oxalamidinatligenanden in weiten Grenzen steuerbar sein dürften.

## Ergebnisse und Diskussion

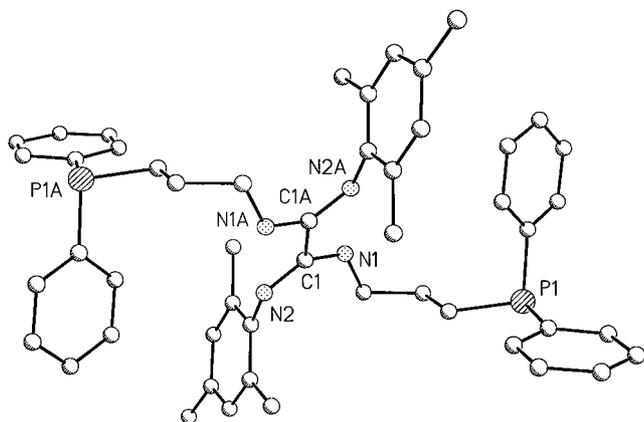
### 1. Die Liganden

Schema 1 enthält die in die Untersuchung einbezogenen brückenbildenden Chelatliganden [3, 11–13].



**Schema 1** Die Oxalamidinliganden  $H_2A-H_2H$  und Darstellung der Komplexe.

Oxalamidine mit Phosphinseitenketten ( $H_2E, H_2F$ ) wurden in Analogie zu bereits prinzipiell bekannten Synthesen von Oxalamidinen aus den Imidoylchloriden  $R-N=C(Cl)C(Cl)=N-R$  und donorfunktionalisierten primären Aminen durch Aminolyse hergestellt. Abbildung 1 zeigt die Kristallstrukturanalyse des



**Abb. 1** Molekülstruktur des Liganden **H<sub>2</sub>F** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

C1–N1 1.351(2), C1–N2 1.290(2), C1–C1A 1.539(3), N1–C1–N2 131.0(2), N1–C1–C1A 113.1(2), N2–C1–C1A 115.9(2).

Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome A: –X, –Y + 1, –Z + 2.

Phosphinderivates **H<sub>2</sub>F**, das die erwartete trans-Anordnung der Phosphin- bzw. Aminogruppen aufweist.

Die beiden N–H-Protonen befinden sich an den basischeren, durch die Phosphinseitenkette substituierten Stickstoffdonoratomen und gehen Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Iminstickstoffgruppen ein. Das Oxalamidinsystem ist planar. Relevante Bindungslängen und -winkel, die im Erwartungsbereich liegen, sind in der Legende zu Abbildung 1 aufgelistet. Auch das 2-Pyridin-ethylderivat **H<sub>2</sub>H** (Schema 1) hat eine analoge Struktur mit ähnlichen Bindungslängen und -winkeln im Oxalamidin-Grundgerüst [18].

## 2. Binukleare Nickelkomplexe mit *N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>*-Tetra-aryl-oxalamidinen als Brückenliganden

Die Oxalamidine **H<sub>2</sub>A–H<sub>2</sub>D** reagieren mit Ni(acac)<sub>2</sub> zunächst unter Addition als Neutralliganden, wie die Farbvertiefung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur nach dunkelgrün zeigt, gefolgt von der Eliminierung von Acetylaceton, die bereits bei Raumtemperatur einsetzt und innerhalb von ca. 1 h bei 100 °C in Toluol vollständig verläuft. Dabei bilden sich die dunkelroten binuklearen Komplexe **1–4** (Schema 1), die in kristalliner Form in guten Ausbeuten isoliert werden können und zwar unabhängig von der Größe der N-Substituenten (vergl. [11]).

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> setzt sich unter Substitution eines Ph<sub>3</sub>P- und eines Bromliganden zu den orange-braunen binuklearen Komplexverbindungen [(Ph<sub>3</sub>P)BrNi(**A**)NiBr(PPh<sub>3</sub>)] (**5**) und [(Ph<sub>3</sub>P)BrNi(**B**)NiBr(PPh<sub>3</sub>)] (**6**) um, wenn **H<sub>2</sub>A** und **H<sub>2</sub>B** zunächst mit 2 Äquivalenten Methyllithium und anschließend mit 2 Äquivalenten des Ausgangskomplexes in THF zur Reaktion gebracht werden (Schema 1). Der sterisch

aufwendigere Ligand **H<sub>2</sub>C** reagiert unter ähnlichen Bedingungen nur noch unvollständig unter Bildung eines analogen Komplexes **7**, der aber nur in verunreinigter Form erhalten werden kann. **Li<sub>2</sub>D**, das vier voluminöse Mesitylgruppen enthält, setzt sich nicht mehr unter Bildung einer analogen binuklearen Komplexverbindung um.

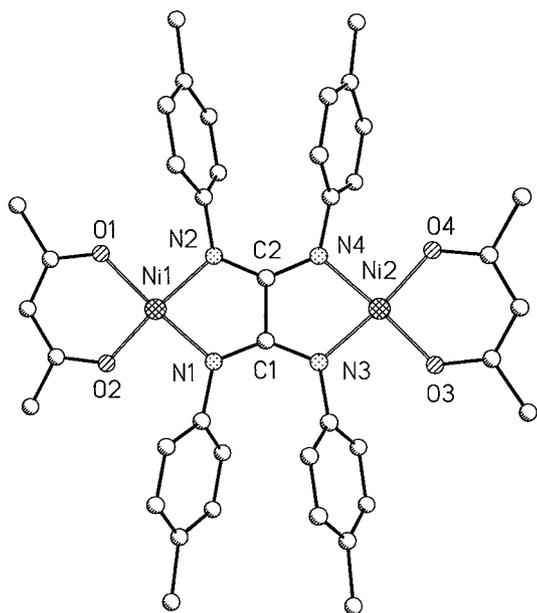
Hier wird also eine Grenze der Fähigkeit, das Komplexfragment NiBr(PPh<sub>3</sub>) zu koordinieren erkennbar, die durch sterische Zwänge gezogen wird: Die sterisch aufwendigeren Mesitylgruppen lassen nicht mehr genügend Raum für die stabile Koordination dieses ebenfalls sterisch anspruchsvollen NiBr(PPh<sub>3</sub>)-Fragments – im Unterschied zur in allen Fällen realisierbaren Komplexierung des schlankeren Fragments Ni(acac) in den Komplexen **1–4**, das diesem Zwang nicht unterliegt.

Für **1** und **2**, sowie für die Komplexe **5** und **6** wurden Einkristalle erhalten, die für Kristallstrukturanalysen gut geeignet waren. Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **2** und enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel; Verbindung **1** hat die gleiche Struktur.

In Abbildung 3 ist die Struktur des binuklearen Komplexes **6** wiedergegeben; die analoge Verbindung **5** mit dem deprotonierten Liganden Oxalamidinat **A<sup>2-</sup>** hat eine gleichartige Struktur. Für **7** wurde aufgrund schlechterer Kristallqualität lediglich das Strukturmotiv erhalten, das aber eindeutig zeigt, daß eine analoge Struktur wie in **5** und **6** vorliegt.

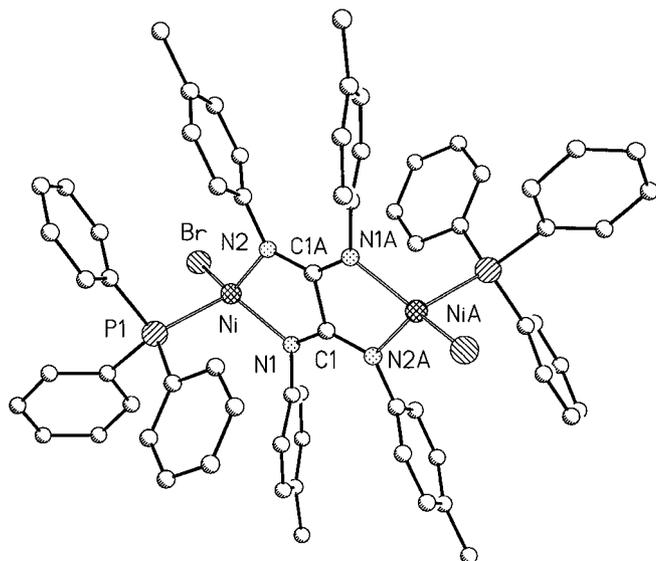
Danach fungiert in allen Fällen das Oxalamidinat als symmetrisch gebundener dianionischer Brückenligand, der jeweils zweizählig an den beiden Nickel(II)-Atomen koordiniert ist. In den Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** sind die wesentlichen Bindungslängen und -winkel in den Oxalamidinatliganden nahezu gleich. Die C1–C2-Bindungsabstände zwischen den zwei CN<sub>2</sub>-Einheiten (zwischen 1,508 und 1,528 Å) weisen diese Bindungen als Einfachbindungen aus, das heißt, die Konjugation des π-Elektronensystems beschränkt sich lediglich auf die beiden N–C–N-Bindungen, die jeweils gleich sind und deren Bindungslängen zwischen denen einer C–N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung liegen. Damit ist die Bindungssituation typisch für Komplexverbindungen, in denen symmetrisch substituierte Oxalamidinate als Brückenliganden fungieren. Von besonderem Interesse ist aber, daß in **1** und **2** eine planar-quadratische Konfiguration der Ni<sup>II</sup>-Zentralatome realisiert ist, während beide Ni<sup>II</sup>-Atome in **5** und **6** tetraedrische Koordination haben, offensichtlich aus sterischen Gründen, weil die sterisch aufwendigen Liganden PPh<sub>3</sub> und Bromid anstelle der beiden Sauerstoffdonoratome des Acetylacetonatliganden nur eine tetraedrische Koordination ermöglichen.

Trotz des Paramagnetismus der tetraedrischen Verbindungen **5** und **6** sind deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gut



**Abb. 2** Molekülstruktur des binuclearen Komplexes **2** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

Ni1–O1 1.860(3), Ni1–O2 1.853(4), Ni1–N1 1.890(4), Ni1–N2 1.907(4), Ni2–O3 1.844(3), Ni2–O4 1.859(4), Ni2–N3 1.893(4), Ni2–N4 1.896(4), C1–N1 1.327(6), C1–N3 1.337(6), C1–C2 1.513(4), C2–N2 1.335(6), C2–N4 1.327(6), O1–Ni1–O2 94.1(1), O1–Ni1–N1 173.4(2), O1–Ni1–N2 91.0(2), O2–Ni1–N1 91.1(2), O2–Ni1–N2 170.9(2), N1–Ni1–N2 84.3(1), O3–Ni2–O4 94.6(1), O3–Ni2–N3 91.2(2), O3–Ni2–N4 173.8(2), O4–Ni2–N3 170.9(2), O4–Ni2–N4 90.4(2), N3–Ni2–N4 84.3(1), N1–C1–N3 135.4(7), N1–C1–C2 112.6(4), N3–C1–C2 112.0(4), N2–C2–N4 133.3(6), N2–C2–C1 113.2(4), N4–C2–C1 113.5(4).



**Abb. 3** Molekülstruktur von **6** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

Ni–Br 2.337(1), Ni–P1 2.313(1), Ni–N1 1.948(3), Ni–N2 1.960(3), C1–N1 1.321(5), C1–N2A 1.329(5), C1–C1A 1.527(8), Br–Ni–P1 107.52(4), Br–Ni–N1 130.9(1), Br–Ni–N2 125.5(1), P1–Ni–N1 102.3(1), P1–Ni–N2 102.7(1), N1–Ni–N2 82.9(1), N1–C1–N2A 132.8(4), N1–C1–C1A 114.0(4), N2A–C1–C1A 113.2(4).

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome A: –X + 1, –Y + 2, –Z + 1

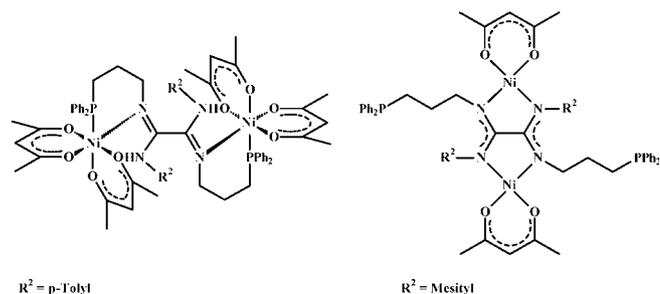
auswertbar (s. experimenteller Teil), so daß sich hier durch Vergleich mit **1** und **2** mit planarer Koordination des Nickels an den gleichen Liganden die Möglichkeit ergibt, den Einfluss des paramagnetischen Zentrums auf die chemische Verschiebung der Protonen im Oxalamidinliganden festzustellen. Interessant ist z. B., daß die paraständige Methylgruppe der aromatischen Reste in **6** bei 35,5 ppm absorbiert, während sie im diamagnetischen **2** bei 2,37 ppm gefunden wird [11].

### 3. Binucleare Komplexverbindungen mit Oxalamidinliganden, die zusätzliche Phosphoratome in den Seitenketten enthalten

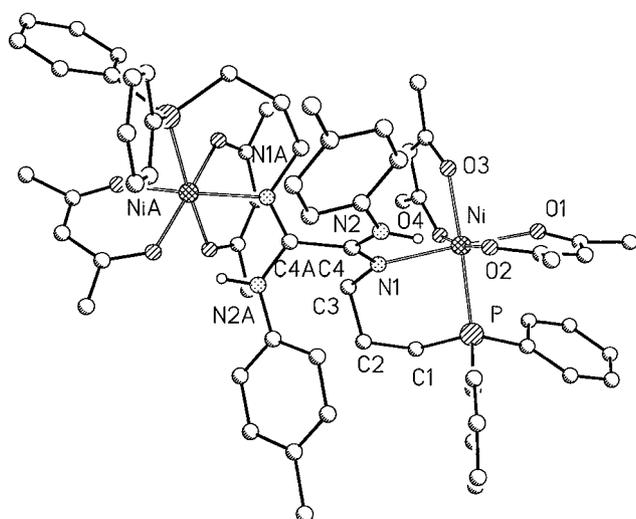
Wenn P-Donorgruppen enthaltende Oxalamidinliganden zur Reaktion mit Ni(acac)<sub>2</sub> verwendet werden, lassen sich – in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der N-Substituenten im Oxalamidin – zwei unterschiedliche Typen binuclearer Ni-Komplexe erhalten, die in Form der Verbindungen **8** und **9** in Abbildung 4 wiedergegeben sind.

Enthält der Oxalamidinligand neben den (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–PPh<sub>2</sub>-Seitenketten zwei p-Tolylgruppen an den N-Substituenten (in **H<sub>2</sub>E**), bildet sich als Reaktionsprodukt mit Ni(acac)<sub>2</sub> der Zweikern-Nickel(II)-Komplex [(acac)<sub>2</sub>Ni]<sub>2</sub>(**H<sub>2</sub>E**) (**8**), in dem das Oxalamidin als Neutralligand fungiert. Abbildung 5 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von Einkristallen, die durch Kristallisation aus Methylenchlorid gewonnen werden konnten, mit relevanten Bindungslängen und -winkeln.

In dieser Komplexverbindung **8** ist das Oxalamidin zwar ebenfalls als zweizähliger Brückenligand koordiniert, doch werden neben den sp<sup>2</sup>-hybridisierten N-Donoratomen, die wie im freien Liganden transständig zueinander angeordnet sind, die beiden P-Donoratome unter Bildung zweier Chelatsechsringe mit P,N-Donorsatz zur Komplexbildung herangezogen, so daß beide NH-Funktionen unkoordiniert vorliegen. Auf diese Weise wird jeweils eine oktaedrische Anordnung mit PNO<sub>4</sub>-Donorsatz an den beiden Nickel(II)-Zentren realisiert. Mit der Komplexbildung geht eine Tautomerisierung im Liganden einher: Die NH-Gruppen sind nunmehr mit den p-Tolylsubsti-



**Abb. 4** Strukturen der Komplexe **8** und **9**.



**Abb. 5** Molekülstruktur von **8** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkel/°.

Ni–P 2.434(1), Ni–O1 2.059(2), Ni–O2 2.058(2), Ni–O3 2.031(2), Ni–O4 2.043(2), Ni–N1 2.198(2), P–C1 1.850(4), C4–N1 1.303(4), C4–N2 1.358(4), C4–C4A 1.529(5), O1–Ni–O2 86.91(9), O1–Ni–O3 91.7(1), O1–Ni–O4 88.47(9), O1–Ni–P 90.70(8), O1–Ni–N1 176.9(1), O2–Ni–O3 84.3(1), O2–Ni–O4 172.6(1), O2–Ni–P 98.38(7), O2–Ni–N1 94.69(9), O3–Ni–O4 90.0(1), O3–Ni–P 176.52(7), O3–Ni–N1 91.1(1), O4–Ni–P 87.48(8), O4–Ni–N1 90.19(9), P–Ni–N1 86.46(7), N1–C4–N2 119.0(2), N1–C4–C4A 121.9(3), N2–C4–C4A 118.9(3).

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome A:  $-X + 1, Y, -Z + 3/2$

tuenten verknüpft, während im freien Liganden die beiden Protonen an den basischeren Stickstoffatomen gebunden sind, also als zwei  $\text{HN}-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ -Gruppen vorliegen. Der ungewöhnlich lange P–Ni-Abstand (2,43 Å) weist auf eine verhältnismäßig schwache Wechselwirkung der P-Donoratome mit den Metallzentren hin.

Von besonderem Interesse ist, daß in der binuklearen Verbindung **8** beide NH-Funktionen Wasserstoffbrückenbindungen zum benachbarten Sauerstoffatom eines Acetylacetonatoliganden bilden. Damit kann die Struktur von **8** gewissermaßen als Momentaufnahme auf dem Weg zur Eliminierung von Acetylaceton angesehen werden, die durch einen Angriff des N–H-Protons auf koordiniertes Acetylacetonat eingeleitet wird.

Diese Eliminierung von Acetylaceton wird bei der Bildung des Zweikernkomplexes **9** (Abb. 4) aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  und dem Liganden  $\text{H}_2\text{F}$  als schnelle Reaktion beobachtet. Offenbar wird bei dieser Umsetzung wegen der sterisch aufwendigen Mesitylsubstituenten an zwei N-Donorgruppen ein erhöhter sterischer Zwang ausgeübt als in **8**, in dem p-Tolylsubstituenten vorliegen. Daher wird eine zu **8** analoge oktaedrische Koordination beider Nickel(II)-Zentralatome am Anfang der Reaktion nur als instabile Zwischenstufe durchlaufen, die unter Abspaltung von Acetylaceton und Verringerung der Koordinationszahl des Nickels auf vier schnell zum Komplex  $(\text{acac})\text{Ni}(\text{F})\text{Ni}(\text{acac})$  (**9**) weiterreagiert.

Dabei findet ein durchgreifender Reorganisationsprozess statt, in dem nicht nur die Seitenarme „abheben“, die die beiden  $\text{PPh}_2$ -Gruppen tragen, sondern es erfolgt auch noch eine zusätzliche Wanderung der beiden Nickelzentren unter Stabilisierung des Systems zugunsten der Chelatfünfringbildung mit N,N-Koordination des dianionischen Oxalamidinatligenanden (Abb. 4), so wie sie in den Komplexen **1** und **2** realisiert ist.

Zwei Phospingruppen in den Seitenketten bleiben im kristallinen Zustand unkoordiniert, wie das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse klar ausweist. Wegen der unzureichenden Qualität der Einkristalle wurde allerdings nur das Strukturmotiv ermittelt, das aber zweifelsfrei zeigt, daß die in Abbildung 4 wiedergegebene Koordination mit freien P-Donoratomen vorliegt (s. Kristalldaten im experimentellen Teil). Damit sind die Bindungsverhältnisse im kristallinen Zustand des Komplexes **9** denen der Komplexe **1** und **2** sehr ähnlich.

Die NMR-Spektren von **9** zeugen aber davon, daß in Lösung offensichtlich eine Koordination des Phosphoratoms erfolgt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur wird statt des für eine symmetrische Struktur mit unkoordinierten  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen zu erwartenden Signals (freier Ligand bei  $\delta = -16,0$ ) nur ein breites tieffeldverschobenes  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 32,5 ppm gefunden, das im Bereich koordinierender  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen liegt. Das weist auf die zusätzliche Koordination des Phosphoratoms an Nickel(II) hin, wobei mehrere Spezies ausgebildet werden können: Durch intramolekulare Wechselwirkung mit den Nickelzentren ist die Ausbildung zusätzlicher Chelatsechsringe möglich. **9** kann aber prinzipiell auch als „Metalloligand“ fungieren, d.h. mit einem zweiten Komplex **9** unter intermolekularer Koordination reagieren. Ferner ist auch eine Isomerisierung in dem Sinne möglich, daß in **9** ein intramolekularer Übergang in eine P,N-Koordination erfolgt, wobei eine Azomethingruppe aus der Koordinationssphäre herausgedrängt wird. Wegen dieser Vielzahl von möglichen Reaktionen ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum also nicht zweifelsfrei interpretierbar. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefern keine zusätzlichen Informationen.

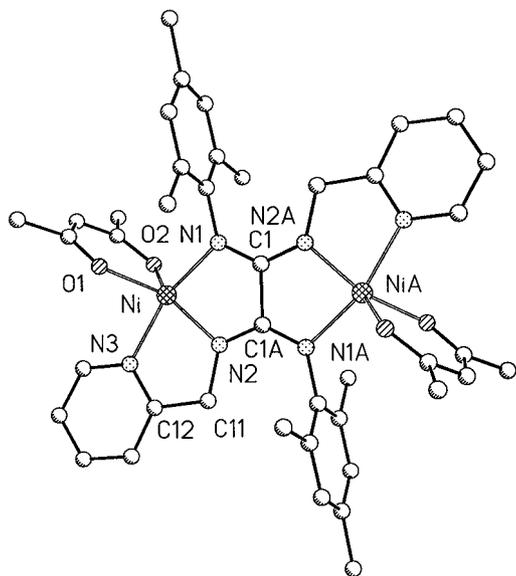
#### 4. Binukleare Komplexverbindungen mit Oxalamidinliganden, die zusätzliche Stickstoffdonoren in den Seitenketten enthalten

Die Pyridingruppen enthaltenden Liganden  $\text{H}_2\text{G}$  und  $\text{H}_2\text{H}$  reagieren sehr schnell mit  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  unter Eliminierung von Acetylaceton und Bildung der binuklearen Nickelkomplexe  $(\text{acac})\text{Ni}(\text{G})\text{Ni}(\text{acac})$  (**10**) und  $(\text{acac})\text{Ni}(\text{H})\text{Ni}(\text{acac})$  (**11**). Beide Verbindungen haben die gleiche analytische Zusammensetzung wie **9**, das den zu **G** analogen Liganden **F** mit Phospingruppen

in den Seitenketten enthält, sie unterscheiden sich aber gravierend in den physikalischen Eigenschaften: **10** und **11** sind paramagnetisch und tiefgrün, während **9** rotviolett und diamagnetisch ist. Die Ursache für diesen Unterschied liegt in den unterschiedlichen Molekülstrukturen im festen Zustand: In **10** und **11** fungieren beide Liganden als Brückenliganden, die je ein Nickelatom als dreizählige Chelatbildner binden, so daß die Koordinationszahl 5 erreicht wird. Im Gegensatz zu den Phosphindonorgruppen sind die Pyridin-substituenten der Seitenketten also in die Komplexbildung einbezogen, wie die Molekülstrukturen beider Verbindungen ausweisen, die durch Kristallstrukturanalysen ermittelt wurden. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Strukturen und listen ausgewählte Bindungslängen und -winkel auf.

In beiden Komplexverbindungen **10** und **11** sind die Ni<sup>II</sup>-Zentren jeweils verzerrt tetragonal-pyramidal von drei N-Donoratomen des Oxalamidins und von zwei O-Donoren eines Acetylacetonatliganden umgeben. Das Ausmaß der Verzerrung ist in **11** geringer als in **10**, weil in **11** anstelle des Chelatfünfrings in **10** ein Chelatsechseck ausgebildet wird. Die Verbindungen sind paramagnetisch.

Der Bromokomplex (Br)Ni(H)Ni(Br) (**12**) wird aus 2 Äquivalenten (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> und einem Äquivalent Li<sub>2</sub>H unter Eliminierung beider Triphenylphosphin-



**Abb. 6** Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **10** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

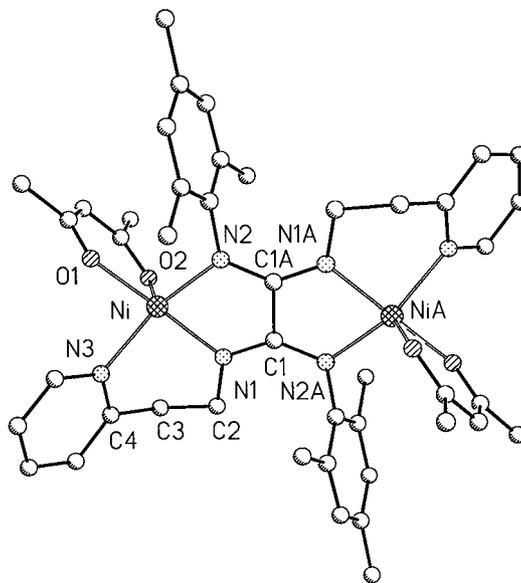
Ni–O1 1.978(2), Ni–O2 1.979(2), Ni–N1 2.052(3), Ni–N2 1.970(2), Ni–N3 2.080(3), C1–N1 1.318(4), C1–N2A 1.335(4), C1–C1A 1.544(6), N2–C11 1.455(4), C11–C12 1.501(4), O1–Ni–O2 92.2(1), O1–Ni–N1 97.1(1), O1–Ni–N2 131.1(1), O1–Ni–N3 91.5(1), O2–Ni–N1 101.5(1), O2–Ni–N2 136.2(1), O2–Ni–N3 95.1(1), N1–Ni–N2 81.1(1), N1–Ni–N3 161.0(1), N2–Ni–N3 80.5(1), N1–C1–N2A 132.4(3), N1–C1–C1A 114.9(3), N2A–C1–C1A 112.8(3).

Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome A:  $-X + 1/2$ ,  $-Y + 3/2$ ,  $-Z + 1$

liganden in glatter Reaktion gebildet. Die Verbindung ist diamagnetisch und planar-quadratisch aufgebaut, wie die Kristallstrukturanalyse ausweist (Abb. 8) – im Unterschied zu den Komplexen **5–7** mit tetraedrischer Ligandumgebung und Ph<sub>3</sub>P in der Koordinationssphäre. In **12** fungiert das Oxalamidinat als planarer [3 + 3]-Brückenligand und die beiden Bromoliganden sind trans-ständig zueinander angeordnet. Bindungslängen und -winkel entsprechen den üblichen Werten.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen ein sehr einfaches Muster, aus dem hervorgeht, daß die im kristallinen Zustand gefundene symmetrische Struktur auch in Lösung vorliegt. So werden z. B. die für diese Struktur zu erwartenden dreizehn Signale im Erwartungsbereich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden (s. experimenteller Teil). Damit unterscheidet sich **12** deutlich von der Verbindung **9**, in der die Ph<sub>2</sub>P-Donorgruppen der Seitenkette in Lösung sehr flexibel sind.

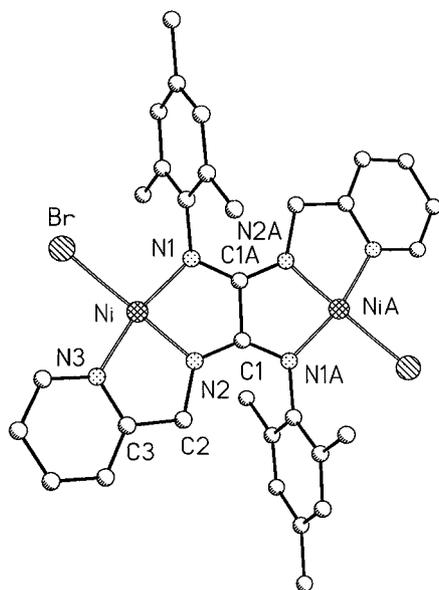
Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Oxalamidinatoliganden in Abhängigkeit von z. T. nur geringfügigen Unterschieden in den sterischen und elektronischen Parametern ganz unterschiedliche Komplexstrukturen mit Ni<sup>II</sup>-enthaltenden Fragmenten ausbilden: von den Koordinationszahlen 4 (mit tetraedrischer oder planarer Koordination), über die Koordinationszahl 5 (mit verzerrt tetragonal-pyramidaler



**Abb. 7** Molekülstruktur von **11** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

Ni–O1 2.017(3), Ni–O2 1.996(3), Ni–N1 2.009(3), Ni–N2 2.018(3), Ni–N3 2.084(3), C1–N1 1.325(5), C1–N2A 1.329(5), C1–C1A 1.546(7), N1–C2 1.470(4), C2–C3 1.535(5), C3–C4 1.514(5), O1–Ni–O2 91.2(1), O1–Ni–N1 169.8(1), O1–Ni–N2 95.5(1), O1–Ni–N3 88.0(1), O2–Ni–N1 98.9(1), O2–Ni–N2 105.2(1), O2–Ni–N3 101.9(1), N1–Ni–N2 81.0(1), N1–Ni–N3 90.8(1), N2–Ni–N3 152.6(1), N1–C1–N2A 132.5(3), N1–C1–C1A 113.8(4), N2A–C1–C1A 113.8(4).

Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome A:  $-X + 1$ ,  $-Y + 2$ ,  $-Z + 1$



**Abb. 8** Molekülstruktur von **12** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°.

Ni–Br 2.322(1), Ni–N1 1.908(5), Ni–N2 1.847(5), Ni–N3 1.916(5), C1–N2 1.324(8), C1–N1A 1.318(8), C1–C1A 1.494(9), C2–N2 1.461(8), C2–C3 1.486(8), Br–Ni–N1 95.1(1), Br–Ni–N2 174.5(2), Br–Ni–N3 96.8(1), N1–Ni–N2 84.4(2), N1–Ni–N3 167.0(2), N2–Ni–N3 84.1(2), N1A–C1–N2 134.1(5), N1A–C1–C1A 114.6(7), N2–C1–C1A 111.3(6).

Symmetrioperationen für äquivalente Atome A:  $-X + 1, -Y + 1, -Z + 1$

Anordnung) mit jeweils dianionischen Liganden bis zur Koordinationszahl 6 (mit neutralen Oxalamidin). Das demonstriert die große Bandbreite an komplexchemischen Eigenschaften der Oxalamidine, die sich auch in ganz unterschiedlichen Steuerwirkungen bei katalytischen Reaktionen widerspiegeln dürften.

So ist z. B. die Verbindung **5** ein hochselektiver Katalysator bei der Kreuzkopplung von MesitylMgBr mit *p*-Tolylbromid, der mit 100% Selektivität nur Mesityl-*p*-tolyl bildet, wenn bei Raumtemperatur in THF gearbeitet wird; die strukturell analoge binukleare Komplexverbindung **9** ist hingegen in dieser katalytischen Reaktion inaktiv.

Besonders interessant sind aber die Umsetzungen einiger Verbindungen mit einem Überschuß an Methylolithium in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Bei der Reaktion von **2** mit LiMe konnten z. B. in guten Ausbeuten (bis 70%) gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{THF})_4\text{Ni}_2\text{Me}_8]$  isoliert werden, deren Synthese in ähnlich hohen Ausbeuten uns durch Umsatz der metallorganischen Verbindung  $(\text{CH}_3)\text{Ni}(\text{G})\text{Ni}(\text{CH}_3)$  mit Methylolithium unlängst gelungen ist [10]. Komplex **9** reagiert hingegen außer unter Bildung von Zersetzungsprodukten und elementarem Nickel auch unter Kristallisation geringer Mengen einer gelben oxalamidinatfreien Methylverbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_4(\text{THF})_2\text{Ni}_2\text{Me}_8$ , die wir ebenfalls kürzlich auf anderem Wege isolieren und strukturell charakterisieren konnten [10].

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon und mittels modifizierter Schlenk-Technik durchgeführt. Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluol, Pentan und Heptan wurden mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und von Natrium/Benzophenon destilliert.

Die Trocknung von Methylchlorid erfolgte durch Calciumhydrid. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden in analoger Weise vorbehandelt. Methylolithium (1,6 M in Diethylether), 2-(Aminomethyl)pyridin und 2-(2-Aminoethyl)pyridin (Fluka) wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker AC 200 F. Die Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT SSQ 710 aufgenommen. C, H, N-Analysen wurden mit einem Leco CHNS-932 durchgeführt. Die Analyse der Nickelwerte erfolgte mittels Perchlorsäureaufschluß und anschließender Titration mit 0,01 M EDTA-Lösung gegen Murexid. Die Darstellung der Liganden **H<sub>2</sub>A–H<sub>2</sub>D** und **H<sub>2</sub>G** erfolgte nach bekannten Vorschriften [13, 14]. Synthesen und NMR-Spektren der Komplexe **1–4** wurden bereits von uns beschrieben [11].

## Darstellung der Liganden H<sub>2</sub>E, H<sub>2</sub>F und H<sub>2</sub>H

**3-Aminopropylidiphenylphosphan:** 14,799 g (79,56 mmol) Diphenylphosphan und 4,408 g (77,33 mmol) Allylamin werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 523 mg (3,19 mmol) AIBN versetzt und bei  $53^{\circ}\text{C}$  24 h gerührt. Das nicht umgesetzte Allylamin wird abdestilliert und der ölige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Die zweite Fraktion enthält das Produkt als farbloses Öl. Ausb.: 14,446 g (77%).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,10$  (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 1,45–1,64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,01–2,13 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,74 (t ( $J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz), 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7,26–7,45 (m, 10H, Ph–).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24,8$  (d ( $J_{\text{CP}} = 11,7$  Hz),  $\text{CH}_2$ ), 29,6 (d ( $J_{\text{CP}} = 15,5$  Hz),  $\text{CH}_2$ ), 42,8 (d ( $J_{\text{CP}} = 13,6$  Hz),  $\text{CH}_2$ ), 127,9 (d ( $J_{\text{CP}} = 6,8$  Hz), Ph), 132,2 (d ( $J_{\text{CP}} = 16,6$  Hz), Ph), 133,4 (d ( $J_{\text{CP}} = 18,3$  Hz), Ph), 138,3 (d ( $J_{\text{CP}} = 13,4$  Hz), Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15,7$  (s).

**Ligand H<sub>2</sub>E:** 6,161 g (25,35 mmol) 3-Aminopropylidiphenylphosphan und 2,603 g (25,77 mmol) Triethylamin, gelöst in 120 ml Toluol, werden unter Eisbadkühlung und Rühren langsam mit einer Lösung von 3,854 g (12,63 mmol) *N,N'*-Bis-[4-Methylphenyl]oxalimidoylchlorid in 45 ml Toluol versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über 24 h und zweistündigem Kochen unter Rückfluß wird der Niederschlag abfiltriert und fünfmal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum wird der amorphe Rückstand mit insgesamt 300 ml Diethylether extrahiert. Die Extraktionslösung engt man zur Trockne ein und trocknet weitere 2 h im Hochvakuum. Es wird ein orangefarbener, amorpher Feststoff erhalten. Ausb.: 6,430 g (71%).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,90$ –3,51 (m (breit), 18H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6,58–8,00 (m (breit), 30H, NH, CH).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20,9$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 128,4–132,8 (CH).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15,9$  (s). MS(DCI mit  $\text{H}_2\text{O}$ ): *m/e* (%): 719 [ $\text{M}^+ + 1$ ] (22), 718 [ $\text{M}^+$ ] (4), 491 [ $\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3$ ] (1).

**Ligand H<sub>2</sub>F:** 5,495 g (22,61 mmol) 3-Aminopropylidiphenylphosphan und 2,340 g (23,17 mmol) Triethylamin, gelöst in 130 ml Toluol, werden unter Rühren mit einer Lösung von 4,066 g (11,26 mmol) *N,N'*-Bis-[2,4,6-Trimethylphenyl]oxalimidoylchlorid in 70 ml Toluol und 10 ml THF versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß über 45 h wird der Niederschlag ab-

filtriert und dreimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Niederschlagsbildung eingengt und dieser dann abfiltriert. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem THF erhält man einen farblosen Feststoff. Ausb.: ca. 40%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,36 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1,77–1,85 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2,03 (s, 12 H, Mes-CH<sub>3</sub>-ortho), 2,23 (s, 6 H, Mes-CH<sub>3</sub>-para), 2,67–2,70 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6,75 (s, 4 H, Mes-CH-meta), 7,25–7,66 (m, 22 H, Ph, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18,4 (s, Mes-CH<sub>3</sub>-ortho), 20,7 (s, Mes-CH<sub>3</sub>-para), 25,1 (d(J<sub>CP</sub> = 12,1 Hz), CH<sub>2</sub>), 26,7 (d(J<sub>CP</sub> = 17,0 Hz), CH<sub>2</sub>), 42,9 (d(J<sub>CP</sub> = 14,5 Hz), CH<sub>2</sub>), 127,9, 128,3–128,8 (m, CH), 130,7 (d(J<sub>CP</sub> = 9,4 Hz), Ph-CH), 131,0 (s, C), 132,6 (d(J<sub>CP</sub> = 18,3 Hz), Ph-CH), 138,3 (d(J<sub>CP</sub> = 13,0 Hz), Ph-C), 143,9 (s, C), 144,8 (s, C). <sup>31</sup>P-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = -16,0 (s). MS: m/e (%): 775 [M<sup>+</sup> + 1] (67), 774 [M<sup>+</sup>] (41), 655 [M<sup>+</sup>-Mes] (8), 589 [M<sup>+</sup>-PPh<sub>2</sub>] (4), 561 [M<sup>+</sup>-Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (6), 547 [M<sup>+</sup>-Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (22), 387 [M<sup>+</sup>/2] (66), 242 [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>] (100).

**Ligand H<sub>2</sub>H:** 3,811 g (31,1 mmol) 2-(2-Aminoethyl)pyridin und 3,095 g (30,6 mmol) Triethylamin, gelöst in 125 ml Toluol, werden unter Rühren mit 5,178 g (14,3 mmol) N,N'-Bis-[2,4,6-Trimethylphenyl]oxalimidoylchlorid versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß über 48 h wird der Niederschlag abfiltriert und fünfmal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt und mit 80 ml Diäthylether aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat vollständig entfernt. Das gebildete Öl wird mit 30 ml Pentan durch Anreiben zur Kristallisation gebracht, filtriert und portionsweise mit insgesamt 40 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen des Niederschlags im Hochvakuum erhält man einen sehr schwach beige gefärbten Feststoff. Ausb.: 5,402 g (71%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,03 (s, 12 H, Mes-CH<sub>3</sub>-ortho), 2,24 (s, 6 H, Mes-CH<sub>3</sub>-para), 2,66–2,69 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3,02 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6,77 (s, 4 H, Mes-CH-meta), 6,85 (d(<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,7 Hz), 2H, 3-, 6-Pyridyl), 7,01–7,07 (m, 2H, 4-, 5-Pyridyl), 7,30 (s(breit), 2H, NH<sub>2</sub>), 7,48 (t(<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz), 2H, 4-, 5-Pyridyl), 8,43 (d, (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4,3 Hz), 2H, 3-, 6-Pyridyl). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18,3 (s, Mes-CH<sub>3</sub>-ortho), 20,6 (s, Mes-CH<sub>3</sub>-para), 38,6, 41,6 (s, CH<sub>2</sub>), 121,2, 123,0, 127,9 (s, CH), 128,0, 130,9 (s, C), 136,0 (s, CH), 144,0, 145,0 (s, C), 149,3 (s, CH), 158,9 (s, C). MS(DCI mit H<sub>2</sub>O): m/e (%): 534 [M<sup>+</sup> + 2] (100), 533 [M<sup>+</sup> + 1] (17), 440 [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (5), [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (3), 266 [M<sup>+</sup>/2] (8). C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub> (532,74); C 76,79 (ber. 76,66), H 8,08 (7,57), N 15,32 (15,78).

### Darstellung der Komplexe

**Komplex 6:** 373,6 mg (0,96 mmol) Tetra-p-tolyl-oxalsäureamidin (**H<sub>2</sub>B**) werden in THF bei -78 °C mit 2 Äquivalenten Methylithium versetzt. Bei Raumtemperatur wird die klare gelbe Lösung zu 1,422 mg (1,92 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> in THF hinzugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort braun, und nach kurzer Zeit fällt ein brauner Niederschlag, die Lösung wird um die Hälfte eingengt und filtriert. Anschließend wird der mikrokristalline Niederschlag mit Ether gewaschen. Eine Reinigung erfolgt durch Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Zugabe von Pentan bis die Kristallisation einsetzt. Nach Stehen bei -20 °C werden braune paramagnetische Kristalle erhalten. C<sub>66</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1246,36); C 63,56 (ber. 63,60), H 4,73 (4,69), N 4,33 (4,50), Br 14,37 (12,82), Ni 10,19 (9,42)%. Ausb.: 0,75 g (63%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -24,8 (4H, s, -Tolyl), -14,0 (breit, 4H, Toly), -4,0 (s, 18H, PPh<sub>3</sub>), 14,5 (s, 12H, PPh<sub>3</sub>), 22,0 (s, 4H, Toly), 24,0 (4H, s, Toly), 35,5 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). MS(FAB): m/e (%): 984 [M<sup>+</sup> - PPh<sub>3</sub>] (0,01%), 720 [M<sup>+</sup> - 2 PPh<sub>3</sub>] (0,04%), 582 [(NiBr)A] (0,01%).

Einkristalle von **6**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus Methylenchlorid erhalten. Sie enthalten ein Molekül Methylenchlorid pro Nickel, das nicht koordiniert.

In Analogie dazu wurden die Verbindungen **5** und **7** hergestellt.

**Komplex 5:** Ausb.: ca. 76%. C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub> · 2 THF (1334,5); C 62,83 (ber. 63,00), H 5,01 (4,99), N 4,12 (4,20), Br 12,35 (11,97), Ni 9,73% (9,85)%.

<sup>1</sup>H NMR: (THF-d<sub>8</sub>). -25 bis -23,5 (8H, breit, Ph), -13 (4H, breit, Ph), -4,5 (18H, PPh<sub>3</sub>), 13,5 (12H, PPh<sub>3</sub>), 22, 24 (breit, 8H, Ph).

MS(FAB): m/e (%): 666 [M<sup>+</sup> - 2 PPh<sub>3</sub>] (35%), 526 [(NiBr)B<sup>+</sup>] (30%).

Verbindung **7** konnte nicht in reiner Form erhalten werden, da die gebildeten braunen Kristalle stets mit freiem Liganden verunreinigt waren. Die Züchtung von Einkristallen von **7** in einer Mischung mit freiem Liganden gelang aber durch Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nachfolgende Zugabe von Pentan und Stehen bei -20 °C.

**Komplex 8:** 0,891 g (3,46 mmol) Bis(acetylacetonato)-nickel(II) werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 1,245 g (1,73 mmol) **H<sub>2</sub>E** in 15 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die Reaktionslösung auf ca. 3 ml ein und fügt 50 ml Heptan hinzu. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man nach 24 h den gebildeten Niederschlag ab, wäscht viermal mit 5 ml Heptan und trocknet den Feststoff 3 h im Hochvakuum. Man erhält ein beigebraunes Pulver. Ausb.: 1,421 g (67%). C<sub>66</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> (1232,71); C 63,83 (ber. 64,31), H 6,32 (6,21), N 4,40 (4,55), Ni 9,25 (9,52)%.

MS(FAB): m/e (%): 1137 [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-2H] (2), 933 [M<sup>+</sup>-3(acac)] (8), 834 [M<sup>+</sup>-4(acac)] (2).

**Komplex 9:** Zu einer Lösung von 0,209 g (0,81 mmol) Bis(acetylacetonato)-nickel(II) in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 0,316 g (0,407 mmol) **H<sub>2</sub>F**, in 10 ml Toluol gelöst, hinzugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die Reaktionslösung zur Trockne ein und fügt 15 ml Pentan hinzu. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, fünfmal mit 10 ml Pentan gewaschen und 1 h im Hochvakuum getrocknet. Es wird ein rotviolettes Pulver erhalten. Ausb.: 0,289 g (65%). C<sub>60</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> (1088,58); C 66,04 (ber. 66,20), H 5,99 (6,30), N 4,96 (5,15), Ni 10,81 (10,79)%.

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32,5 (s, breit). MS(FAB): m/e (%): 1086 [M<sup>+</sup>] (1), 987 [M<sup>+</sup>-(acac)] (8), 989 [M<sup>+</sup>-(acac) + 2] (8).

**Komplex 10:** Zu einer Lösung von 0,961 g (3,7 mmol) Bis(acetylacetonato)-nickel(II) in 40 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 0,942 g (1,9 mmol) **H<sub>2</sub>G**, in 30 ml Toluol gelöst, hinzugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die Reaktionslösung auf 10 ml ein. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 10 ml Toluol gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. Es wird ein hellgrünes Pulver erhalten. Ausb.: 1,435 g (94%). C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> (818,29); C 61,88 (ber. 61,65), H 5,92 (5,91), N 10,17 (10,27), Ni 14,25 (14,35)%.

MS(FAB): m/e (%): 816 [M<sup>+</sup>] (2), 717 [M<sup>+</sup>-(acac)] (10), 618 [M<sup>+</sup>-(2acac)] (7), 561 [M<sup>+</sup>-(Ni)-(2acac) + 1] (11).

**Komplex 11:** Zu einer Lösung von 0,284 g (1,1 mmol) Bis(acetylacetonato)-nickel(II) in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 0,294 g (0,6 mmol) **H<sub>2</sub>H**, in 15 ml Toluol gelöst, hinzugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die Reaktionslösung zur

Trockne ein. Der pulverförmige Rückstand wird in 20 ml Diethylether aufgenommen, abfiltriert, fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen blaßgrünen, schwach glänzenden Feststoff. Ausb.: 0,444 g (96%).  $C_{44}H_{52}N_6O_4Ni_2$  (846,34); C 62,68 (ber. 62,44), H 6,89 (6,19), N 9,23 (9,93), Ni 13,11 (13,87)%.

MS(FAB): m/e (%): 844 [ $M^+$ ] (14), 745 [ $M^+$ -(acac)] (100), 646 [ $M^+$ -(2acac)] (34), 589 [ $M^+$ -(Ni)-(2acac) $^+$  + 1] (57).

**Komplex 12:** Zu einer Lösung von 0,558 g (1,1 mmol)  $H_2G$  in 60 ml THF werden bei  $-78^\circ C$  unter Rühren 1,5 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-Butyl-lithium in Hexan langsam zutropft. Nach 1 h Rühren bei  $-78^\circ C$  und 1 h bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung bei  $-78^\circ C$  mit 1,642 g (2,2 mmol) Bis(triphenylphosphino)-nickel(II)bromid, gelöst in 60 ml THF, versetzt. Nach 24 h Rühren unter Erwärmung auf Raumtemperatur engt man auf 15 ml ein, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, der dreimal mit je 5 ml THF gewaschen und drei Stunden im Hochvakuum getrocknet wird. Man erhält ein hellviolett Pulver. Ausb.: 0,387 g (45%).  $C_{32}H_{34}N_6Ni_2Br_2$  (779,88); C 48,98 (ber. 49,28), H 4,72 (4,39), N 10,20 (10,78), Br 20,75 (20,49), Ni 14,38 (15,05)%.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2,18 (s, 6H,  $CH_3$ , Mes- $CH_3$ -para), 2,64 (s, 12H,  $CH_3$ , Mes- $CH_3$ -ortho), 3,41 (s, 4H,  $CH_2$ ), 6,55–6,59 (m, 2H, 3-Pyridyl), 6,68 (s, 4H, CH, Mes-CH-meta), 6,85 ( $t^3J_{HH}$  = 6,4 Hz), 2H, 5-Pyridyl), 7,44 ( $t^3J_{HH}$  = 7,6 Hz), 2H, 4-Pyridyl), 8,65 ( $d^3J_{HH}$  = 5,7 Hz), 2H, 6-Pyridyl).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 19,5 (Mes- $CH_3$ -ortho), 21,1 (Mes- $CH_3$ -para), 54,3 ( $CH_2$ ), 120,0 (CH), 122,3 (CH), 127,3 (CH), 135,0, 135,3 (C), 137,8 (CH), 141,3 (C), 153,3 (CH), 163,1, 164,8 (C). MS (FAB): m/e (%): 699 [ $M^+$  - Br + 2] (1), 618 [ $M^+$  - 2Br] (2), 559 [ $M^+$  - 2Br] (3).

Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus THF gewonnen.

**Katalytische Kreuzkopplung:** Die Reaktion zwischen MesMgBr und p-Bromtoluol erfolgte in THF bei Raumtemperatur mit dem Katalysator **5** (Katalysator:Substrate 1:500). Die Ausbeuten und Reinheit wurden durch GC bestimmt. Nach 48 h waren ca. 96% umgesetzt. Es wurde die selektive Bildung von Mesityl-p-tolyl gefunden.

**Kristallstrukturanalysen:** Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator) bei  $-90^\circ C$ . Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte für die Verbindungen **5**, **6**, **7** und **12** [14, 15]. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS [16]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen  $F_o^2$  verfeinert (SHELXL-97 [17]). Die Wasserstoffatome der Verbindungen  $H_2F$ ,  $H_2G$  sowie der Ligandteil  $H_2E$  der Verbindung **8** wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der restlichen Verbindungen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatom, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen [17]. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwandt. Wegen der unzureichenden Qualität der Einkristalle sind die Kristallstrukturanalysen

der Verbindungen **7** und **9** daher nicht beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

Kristalldaten für  $H_2F$  [18]:  $C_{50}H_{56}N_4P_2$ , Mr = 774,93  $gmol^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0,20 \times 0,12 \times 0,08$   $mm^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 9,1167(3),  $b$  = 10,4202(6),  $c$  = 12,6036(6) Å,  $\alpha$  = 89,982(2),  $\beta$  = 75,685(3),  $\gamma$  = 74,705(3)°,  $V$  = 1116,35(9) Å $^3$ ,  $T$  =  $-90^\circ C$ ,  $Z$  = 1,  $\rho_{calcd.}$  = 1,153  $gcm^{-3}$ ,  $\mu(Mo-K\alpha)$  = 1,35  $cm^{-1}$ ,  $F(000)$  = 414, insgesamt 8129 Reflexe bis  $h(-10/11)$ ,  $k(-13/12)$ ,  $l(-15/16)$  im Bereich von  $2,54^\circ \leq \theta \leq 27,49^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{max}$  = 97,3%, davon 5002 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{int}$  = 0,026, 4091 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 365 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{obs}$  = 0,049,  $wR2_{obs}$  = 0,131,  $R1_{all}$  = 0,063,  $wR2_{all}$  = 0,1413, GOOF = 1,009, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 1,241/−0,237  $e \text{ \AA}^{-3}$ .

Kristalldaten für  $H_2G$  [18]:  $C_{34}H_{40}N_6$ , Mr = 532,72  $gmol^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0,20 \times 0,18 \times 0,12$   $mm^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  = 9,8207(7),  $b$  = 8,4370(5),  $c$  = 18,949(1) Å,  $\beta$  = 103,859(3)°,  $V$  = 1524,4(2) Å $^3$ ,  $T$  =  $-90^\circ C$ ,  $Z$  = 2,  $\rho_{calcd.}$  = 1,161  $gcm^{-3}$ , (Mo-K $\alpha$ ) = 0,7  $cm^{-1}$ ,  $F(000)$  = 572, insgesamt 5966 Reflexe bis  $h(-12/12)$ ,  $k(-10/10)$ ,  $l(-24/24)$  im Bereich von  $3,28^\circ \leq \theta \leq 27,50^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{max}$  = 99,4%, davon 3472 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{int}$  = 0,086, 1875 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 253 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{obs}$  = 0,113,  $wR2_{obs}$  = 0,180,  $R1_{all}$  = 0,228,  $wR2_{all}$  = 0,215, GOOF = 1,114, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0,451/−0,245  $e \text{ \AA}^{-3}$ .

Kristalldaten für **1** [18]:  $C_{36}H_{34}N_4Ni_2O_4$ , Mr = 704,09  $gmol^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,18 \times 0,16 \times 0,12$   $mm^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 7,4280(4),  $b$  = 10,3436(6),  $c$  = 11,3436(7) Å,  $\alpha$  = 102,663(4),  $\beta$  = 96,932(4),  $\gamma$  = 103,260(4)°,  $V$  = 814,16(8) Å $^3$ ,  $T$  =  $-90^\circ C$ ,  $Z$  = 1,  $\rho_{calcd.}$  = 1,436  $gcm^{-3}$ , (Mo-K $\alpha$ ) = 12,02  $cm^{-1}$ , psi-scan, transmin: 0,8127, transmax: 0,8692,  $F(000)$  = 366, insgesamt 6060 Reflexe bis  $h(-9/9)$ ,  $k(-12/13)$ ,  $l(-14/14)$  im Bereich von  $3,13^\circ \leq \theta \leq 27,50^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{max}$  = 98,2%, davon 3690 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{int}$  = 0,043, 2834 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 208 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{obs}$  = 0,065,  $wR2_{obs}$  = 0,117,  $R1_{all}$  = 0,092,  $wR2_{all}$  = 0,124, GOOF = 1,066, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0,550/−0,484  $e \text{ \AA}^{-3}$ .

Kristalldaten für **2** [18]:  $C_{40}H_{42}N_4Ni_2O_4$ , Mr = 760,20  $gmol^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,22 \times 0,20 \times 0,18$   $mm^3$ , monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a$  = 17,3927(8),  $b$  = 24,2278(8),  $c$  = 10,0069(4) Å,  $\beta$  = 118,853(2)°,  $V$  = 3693,3(3) Å $^3$ ,  $T$  =  $-90^\circ C$ ,  $Z$  = 4,  $\rho_{calcd.}$  = 1,367  $gcm^{-3}$ , (Mo-K $\alpha$ ) = 10,65  $cm^{-1}$ ,  $F(000)$  = 1592, insgesamt 8171 Reflexe bis  $h(-22/22)$ ,  $k(-28/31)$ ,  $l(-12/12)$  im Bereich von  $3,63^\circ \leq \theta \leq 27,46^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{max}$  = 94,8%, davon 6426 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{int}$  = 0,046, 5589 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 452 Parameter, 2 Restraints,  $R1_{obs}$  = 0,049,  $wR2_{obs}$  = 0,098,  $R1_{all}$  = 0,063,  $wR2_{all}$  = 0,103, GOOF = 1,035, Flack-Parameter 0,54(2), racemischer Zwilling, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0,462/−0,391  $e \text{ \AA}^{-3}$ .

Kristalldaten für **5** [18]:  $C_{62}H_{50}Br_2N_4Ni_2P_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ , Mr = 1360,09  $gmol^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,20 \times 0,18 \times 0,12$   $mm^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 11,1250(6),  $b$  = 12,3465(8),  $c$  = 12,7643(8) Å,  $\alpha$  = 112,948(3),  $\beta$  = 105,170(3),  $\gamma$  = 99,330(3)°,  $V$  = 1487,8(2) Å $^3$ ,  $T$  =  $-90^\circ C$ ,  $Z$  = 1,  $\rho_{calcd.}$  = 1,518  $gcm^{-3}$ ,  $\mu(Mo-K\alpha)$  = 22,53  $cm^{-1}$ , semiempirisch, transmin: 0,530, transmax: 0,653,  $F(000)$  = 690, insgesamt 12982 Reflexe bis  $h(-13/14)$ ,  $k(-16/13)$ ,  $l(-16/16)$  im

Bereich von  $3,11^\circ \leq \theta \leq 27,57^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 96,6\%$ , davon 6650 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,069$ , 4509 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 352 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,097$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,109$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,162$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,125$ , GOOF = 1,089, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,736/-0,645 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 6** [18]:  $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}_2\text{P}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 1416,20 \text{ g mol}^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9,3578(5)$ ,  $b = 13,0322(8)$ ,  $c = 13,8778(9) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 104,861(3)$ ,  $\beta = 97,732(3)$ ,  $\gamma = 95,547(3)^\circ$ ,  $V = 1605,7(2) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,465 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 20,91 \text{ cm}^{-1}$ , semiempirisch, transmin: 0,319, transmax: 0,363,  $F(000) = 722$ , insgesamt 16716 Reflexe bis  $h(-12/12)$ ,  $k(-16/16)$ ,  $l(-18/18)$  im Bereich von  $3,61^\circ \leq \theta \leq 27,51^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 98,8\%$ , davon 7286 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,071$ , 5084 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 370 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,093$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,112$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,150$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,126$ , GOOF = 1,100, Maximum und Minimum:  $0,644/-0,501 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,644/-0,501 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 7:**  $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}_2\text{P}_2$ ,  $M_r = 1302,45 \text{ g mol}^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,18 \times 0,12 \times 0,12 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,466(1)$ ,  $b = 12,779(2)$ ,  $c = 13,371(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 71,11(1)$ ,  $\beta = 69,63(1)$ ,  $\gamma = 72,519(8)^\circ$ ,  $V = 1550,3(4) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,395 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 19,92 \text{ cm}^{-1}$ , semiempirisch, transmin: 0,7156, transmax: 0,7960,  $F(000) = 670$ , insgesamt 12839 Reflexe bis  $h(-13/12)$ ,  $k(-15/16)$ ,  $l(-17/16)$  im Bereich von  $2,68^\circ \leq \theta \leq 27,52^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 95,9\%$ , davon 6856 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,084$ .

**Kristalldaten für 8** [18]:  $\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_8\text{P}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 1402,52 \text{ g mol}^{-1}$ , blaue Prismen, Kristallgröße  $0,34 \times 0,32 \times 0,28 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 20,0541(8)$ ,  $b = 17,5541(7)$ ,  $c = 21,1684(9) \text{ Å}$ ,  $\beta = 104,831(2)^\circ$ ,  $V = 7203,7(5) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,293 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7,69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2936$ , insgesamt 9705 Reflexe bis  $h(-26/26)$ ,  $k(-22/20)$ ,  $l(-27/27)$  im Bereich von  $3,13^\circ \leq \theta \leq 27,46^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 98,9\%$ , davon 6512 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,050$ , 5069 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 503 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,058$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,136$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,081$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,1487$ , GOOF = 1,062, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,579/-0,469 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 9:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_2 \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 1116,85 \text{ g mol}^{-1}$ , orange Prismen, Kristallgröße  $0,22 \times 0,20 \times 0,18 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14,7780(8)$ ,  $b = 20,566(1)$ ,  $c = 31,105(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 99,841(3)$ ,  $\beta = 100,332(4)$ ,  $\gamma = 103,442(4)^\circ$ ,  $V = 8819,4(9) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,262 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7,73 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3528$ , insgesamt 33463 Reflexe bis  $h(-18/16)$ ,  $k(-26/23)$ ,  $l(-25/40)$  im Bereich von  $1,37^\circ \leq \theta \leq 27,50^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 67,6\%$ , davon 27386 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,062$ .

**Kristalldaten für 10** [18]:  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 818,28 \text{ g mol}^{-1}$ , grüne Prismen, Kristallgröße  $0,22 \times 0,18 \times 0,08 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 24,8470(10)$ ,  $b = 9,4125(6)$ ,  $c = 18,6630(10) \text{ Å}$ ,  $\beta = 111,269(3)^\circ$ ,  $V = 4067,5(4) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,336 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9,74 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1720$ , insgesamt 7321 Reflexe bis  $h(-31/31)$ ,  $k(-11/12)$ ,  $l(-24/24)$  im Bereich von  $4,37^\circ \leq \theta \leq 27,47^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 93,6\%$ ,

davon 4366 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,037$ , 3356 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 244 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,058$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,120$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,083$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,130$ , GOOF = 1,067, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,460/-0,385 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 11** [18]:  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 931,26 \text{ g mol}^{-1}$ , grüne Prismen, Kristallgröße  $0,20 \times 0,18 \times 0,12 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7,8849(4)$ ,  $b = 10,9870(7)$ ,  $c = 13,5191(9) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 78,070(3)$ ,  $\beta = 83,732(3)$ ,  $\gamma = 80,935(3)^\circ$ ,  $V = 1128,01(12) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,371 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10,01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 488$ , insgesamt 7397 Reflexe bis  $h(-9/10)$ ,  $k(-14/14)$ ,  $l(-17/16)$  im Bereich von  $3,31^\circ \leq \theta \leq 27,51^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 96,2\%$ , davon 5002 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,040$ , 3761 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 280 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,076$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,136$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,114$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,150$ , GOOF = 1,054, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,690/-0,516 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 12** [18]:  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{Ni}_2$ ,  $M_r = 779,89 \text{ g mol}^{-1}$ , braune Prismen, Kristallgröße  $0,20 \times 0,20 \times 0,02 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9,4334(6)$ ,  $b = 11,0014(7)$ ,  $c = 16,0718(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 106,510(3)^\circ$ ,  $V = 1599,17(15) \text{ Å}^3$ ,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1,620 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 37,08 \text{ cm}^{-1}$ , semiempirisch, transmin: 0,5243, transmax: 0,9295,  $F(000) = 788$ , insgesamt 13068 Reflexe bis  $h(-12/10)$ ,  $k(-13/14)$ ,  $l(-19/18)$  im Bereich von  $3,23^\circ \leq \theta \leq 27,49^\circ$  gemessen, Vollständigkeit  $\theta_{\max} = 98,3\%$ , davon 3619 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,098$ , 2722 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 190 Parameter, 0 Restraints,  $R_{1\text{obs}} = 0,093$ ,  $wR_{2\text{obs}}^2 = 0,148$ ,  $R_{1\text{all}} = 0,141$ ,  $wR_{2\text{all}}^2 = 0,162$ , GOOF = 1,171, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0,684/-0,772 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] W. E. Hofman, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **1969**, 79, 129, *CA* **1970**, 73, 126513 r.
- [2] E. Papavil, *Anal. Stiint. Univ. Jasi*, Sect. 110, **1964**, 115; *CA* **1965**, 63, 14351 h.
- [3] P. Feeling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 405.
- [4] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 551.
- [5] R. Beckert, S. Vorwerk, D. Lindauer, M. Döring, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48 b, 1186.
- [6] M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, R. Beckert, D. Lindauer, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 748.
- [7] M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 303, 206.
- [8] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055.
- [9] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4740.
- [10] D. Walther, M. Stollenz, H. Görls, *Organometallics* (im Druck).
- [11] T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 945.
- [12] R. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2650.

- [13] P. Langer, M. Döring, J. Wuckelt, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 805.
- [14] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [15] Z. Otwinowski & W. Minor, "Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307–326, Academic Press **1997**.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A 46, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates und der Hinterlegungsnummern CCSD-151319 (**H<sub>2</sub>F**), CCSD-151320 (**H<sub>2</sub>G**), CCSD-151321 (**1**), CCSD-151322 (**2**), CCSD-151323 (**5**), CCSD-151324 (**6**), CCSD-151325 (**8**), CCSD-151326 (**10**), CCSD-151327 (**11**) und CCSD-151328 (**12**) angefordert werden.