

Synthese, Struktur und Reaktivität zweikerniger Pentamethyl-Cyclopentadien-Nickelkomplexe mit verbrückenden Butadienliganden

Jörg J. Schneider ^{a,*}, Uwe Denninger ^{b,1}, Richard Goddard ^b, Carl Krüger ^b,
Christian W. Lehmann ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität/GH-Essen, Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

^b Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr, Germany

Eingegangen am 10 Dezember 1999

Abstract

$[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ **3** was obtained from $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ **1** and magnesiumbutadiene. The crystal structure of **3** was determined by X-ray diffraction and displays an elongated Ni–Ni bond compared with the Ni–Ni bonded dimer $[(\eta^5\text{-Cp})\text{NiPEt}_3]_2$ **4** containing an unbridged Ni–Ni bond. Compound **3** contains the butadiene ligand in a nonplanar *s-trans* arrangement bridging two $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -fragments. In situ NMR experiments show that: (a) reaction of **3** with diphenylethyne gives $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ **5** by displacement of butadiene and (b) reaction of **3** with triethylphosphine gives a mixture of $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-syn-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{PEt}_3)]$ **9a** and $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-anti-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{PEt}_3)]$ **9b**. Compounds **5**, **9a** and **9b** are accessible on a preparative scale via a one pot reaction of **1** with magnesium butadiene in the presence of either toluene, or PEt_3 . The molecular structure of **9a** was determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

$[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ **3** entsteht bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ **1** mit Magnesiumbutadien. Die Kristallstruktur von **3** wurde bestimmt und zeigt einen, im Vergleich zum Dimer $[(\eta^5\text{-Cp})\text{NiPEt}_3]_2$ **4** mit unverbrückter Ni–Ni-Bindung, deutlich elongierten Ni–Ni-Abstand der vermutlich auf den erhöhten sterischen Raumanspruch der Me_5Cp -Liganden in **1** im Vergleich zu den Cp-Liganden in **4** zurückzuführen ist. In **3** liegt der Butadienligand in einer nicht-planaren *s-trans*-Konfiguration vor und überbrückt zwei $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente. **3** reagiert mit Diphenylethin unter Verdrängung des Butadienliganden und Ausbildung des Tolan verbrückten Alkinkomplexes $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ **5**. Mit Triethylphosphan findet eine σ - π -Umlagerung des komplexierten Butadiens in der Koordinationssphäre beider $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente unter Ausbildung der beiden strukturisomeren Komplexe $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-syn-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{PEt}_3)]$ **9a** und $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-anti-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{PEt}_3)]$ **9b** statt. Die Molekülstruktur von **9a** konnte durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Nickel; Butadiene; Alkyne; Phosphine

1. Einleitung

Mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren kann Butadien zu 1,2-Divinyldicyclobutan, 3-Vinylcyclohexen, 1,5-Cyclooctadien [1] und 1,5,9-Cyclododecatrien [2] cyclooligomerisiert bzw. zu 1,2- [2,3], 1,4-*cis*- [4] oder 1,4-*trans*-Polybutadien [5] polymerisiert werden. Diese

* Corresponding author. Tel.: +49-201-183-2413; fax: +49-201-183-4195.

E-mail address: joerg.schneider@uni-essen.de (J.J. Schneider)

¹ Present address: Bayer AG, LS-P/ITL, U 18, 51368 Leverkusen, Germany.

Prozesse werden zum Teil in großem Umfang industriell genutzt. Nickelkatalysatoren spielen bei diesen Cyclooligo- und Polymerisationen des Butadiens eine herausragende Rolle [1,4b,5b].

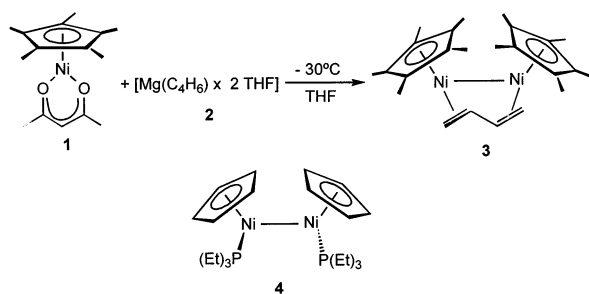
Die mechanistischen Vorstellungen für diese Prozesse gehen von einer primären Komplexierung des Butadiens an das katalytisch aktive Metallatom aus. Nickel-Butadien-Komplexe gelten daher als Modellverbindungen für die genannten Umwandlungen des Butadiens.

Freies Butadien existiert in zwei rotameren Formen, wobei die *s-trans* im Vergleich zur *s-cis* Konformation die energetisch bevorzugte ist [6]. Komplexiert an Metalle kann Butadien eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsformen ausbilden. In der überwiegenden Mehrzahl an Komplexen wird es entweder in der *s-cis* oder in der *s-trans* Konformation, jeweils als η^4 -Butadien Ligand, gebunden. Für beide rotameren Formen finden sich Beispiele als Ligand sowohl für die Koordination nur eines Metalles, als auch als Brückenligand zwischentrennenunterschiedlichen Übergangsmetallen [6]. Zusätzlich dazu existiert auch noch eine Reihe weiterer ungewöhnlicher Koordinationsformen dieses überaus vielseitigen C_4 -Bausteins [7].

Seit einiger Zeit interessieren wir uns für Synthese, Struktur und Reaktivität metallorganischer Dimere mit M–M-Bindung [8]. Vor diesem Hintergrund haben wir die Reaktion von Me_5CpNi -Fragmenten mit Magnesiumbutadien untersucht und die Molekülstruktur des resultierenden Butadienkomplexes mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Folgereaktion des so erhaltenen Butadienmetallkomplexes mit PEt_3 bzw. einem Alkin geben Aufschluss über die Reaktivität des komplexierten Butadienliganden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Als Syntheseweg zur Einführung eines verbrückenden Butadienliganden wählten wir die Methasereaktion von $[(\eta^5-Me_5Cp)Ni(acac)]$ **1** mit Magnesiumbutadien (1).



Tatsächlich erhält man auf diesem Wege Verbindung **3** mit verbrückend koordiniertem Butadienliganden in Form dunkelroter Kristalle in mäßiger Ausbeute. Das Massenspektrum von **3** zeigt den Molekülpeak bei 440

m/e, der die charakteristische Isotopenverteilung entsprechend zweier Nickelatome aufweist. Im IR-Spektrum findet man bei 3040 cm^{-1} eine Bande für olefinische C–H-Valenzschwingungen. Die Bande bei 1465 cm^{-1} wird der Valenzschwingung einer koordinierten C=C-Doppelbindung zugeordnet. Die NMR-Spektren (1H , ^{13}C) sind mit denen in der Literatur von Lehmkuhl und Keil für **3** bereits beschriebenen, vollkommen identisch [9]. Lehmkuhl und Keil charakterisieren $[(\eta^5-Me_5Cp)Ni]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-C_4H_6)$ **3** allerdings lediglich als Nebenprodukt bei der Zersetzung von $[(\eta^5-Me_5Cp)Ni(\eta^2-C_2H_4)(vinyl)]$ bei Temperaturen oberhalb $-10^\circ C$ [9]. Aufgrund der beobachteten kleinen $^3J(H-H)$ -Kopplung von $3.0 \pm 0.3\text{ Hz}$ postulieren sie für das Diensystem eine *s-cis*-Konformation. Wir beschreiben hier einen direkten präparativen Zugang zu diesem Zweikernkomplex der es nun erlaubt die Reaktivität von **3** erstmals näher zu untersuchen. Zudem berichten wir über die Kristallstruktur von **3** die definitiven Aufschluss über die Koordinationsgeometrie des Butadienliganden gibt.

2.1. Molekülstruktur von **3**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3** im Kristall. Der Ni–Ni-Abstand ist mit $2.496(1)\text{ \AA}$ im Vergleich zu dem im strukturell verwandten Ni_2 -Komplex $[(\eta^5-Cp)NiPEt_3]_2$ **4** [8a] ($2.407(1)\text{ \AA}$) mit unverbrückter Ni–Ni-Bindung deutlich elongiert. Noch kürzere Ni–Ni-Abstände als in **3** und **4** finden sich in den alkinverbrückten Komplexen **6–8**, die, wie **4**, aber im Gegensatz zu **3**, alle unsubstituierte Cp-Liganden enthalten. Dies deutet auf den erhöhten sterischen Anspruch der Me_5Cp^- gegenüber den Cp-Liganden, als Ursache für die Ni–Ni-Bindungselongation von **3** gegenüber den Komplexen **4** und **6–8** hin. Für **4** ist der elongierte Ni–Ni-Abstand im Vergleich zu den alkinverbrückten Komplexen **6–8** zudem ein direkter Hinweis auf die durch die PEt_3 -Liganden verursachte starke räumliche Überfrachtung der Koordinationssphäre beider Nickelatome, die aufgrund der sterisch unkritischen Cp-Ligandensubstitution als ursächlich für die unerwartet lange Ni–Ni-Bindung in **4** angesehen werden kann. Diese Vermutung hatten wir als Ursache für die hohe Reaktivität von **4** in Additions- und Insertionsreaktionen schon früher gemacht [8a]. Durch den jetzt möglichen, direkten Vergleich der Ni–Ni-Bindungsparameter der Komplexe **3** und **4** mit **6** [10], **7** [11] und **8** [12] wird dies erhärtet. In Zukunft wird zu prüfen sein, inwieweit auch für **3** ein zu **4** ähnlich vielfältiges Reaktivitätsmuster beobachtet wird.

Der Diederwinkel zwischen beiden Me_5Cp-Ni -Fragmenten in **3** beträgt 84.2° ($Cp-Ni-Ni^*-Cp^*$). Diese Verdrillung ist wahrscheinlich ebenfalls eine Folge des Raumanspruchs der Me_5Cp -Liganden. Dadurch wird

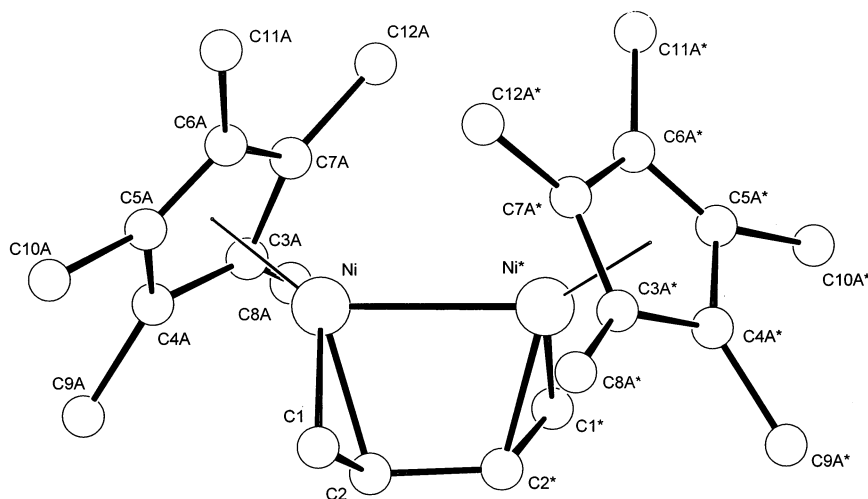


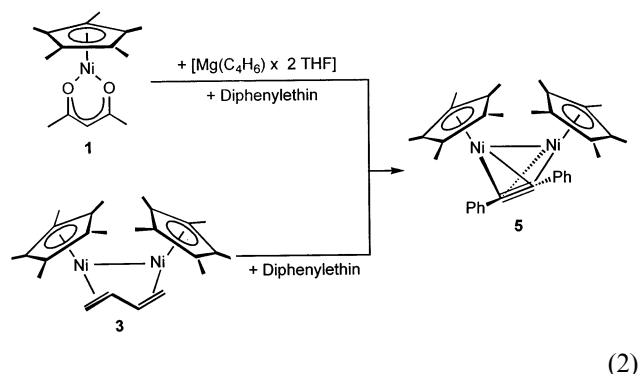
Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni–C1 1.985(3), Ni–C2 1.939(2), Ni–Ni 2.496(1), C2–C2* 1.466(4), C1–C2 1.404(4); C2*–C2–C1 120.4(3).

der Butadienligand in eine gewinkelte Konformation gezwungen und es resultiert eine *s-trans* Konformation des η^4 -koordinierten Butadiens. Der Diederwinkel C1–C2–C2*–C1* beträgt -132.6° . Der Diederwinkel zwischen den (berechneten) Wasserstoffatompositionen an C2 bzw C2* beträgt -57° . Mit diesem experimentell bestimmten Winkel läßt sich die $^1\text{H-NMR}$ $^3J(\text{H-H})$ -Kopplungskonstante über die Karplus-Beziehung [13] zu 2.2 Hz ermitteln. Dieser Wert stimmt mit dem aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelten Wert von 3.0 Hz recht gut überein [9] (Tabelle 1).

2.2. Reaktivität von **3**

Von Interesse war es, die Reaktivität des koordinierten Butadienliganden in **3** gegenüber C–C-Mehrfachbindungssystemen zu untersuchen. Hieraus können sich möglicherweise Aufschlüsse über die Möglichkeit von C–C-Verknüpfungsreaktionen des koordinierten Butadienliganden in Hinblick auf Oligo- oder Polymerisationsreaktionen ergeben.

Bemerkenswerterweise reagiert **3** bei 20°C aber weder mit zugesetztem 2-Norbornen noch mit Butadien. Setzt man **3** hingegen im NMR-Rohr mit Diphenylethin um, so läßt sich die Verdrängung des Butadiens unter gleichzeitiger Bildung von $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ **5** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Auf präparativem Weg führt die Umsetzung von **1** mit Magnesiumbutadien in Gegenwart von Diphenylethin in 34% Ausbeute zu **5** (2). Die analytischen Daten von **2** sind in Einklang mit denen die für das unsubstituierte Derivat $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ **6** dokumentiert sind [14].



Die Umsetzung von **1** mit Triethylphosphan führt hingegen nicht zur Verdrängung des Butadienliganden, wie im Falle der Umsetzung mit Tolan, sondern zu einer Umlagerung des komplexierten Butadienliganden in der Koordinationsphäre der beiden $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}$ -Fragmente. Nach NMR-Analyse erhält man ein Gemisch der beiden strukturisomeren Verbindungen, $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]\{\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^1\text{-syn-C}_4\text{H}_6\}(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{PET}_3)$ **9a** und $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}]\{\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^1\text{-anti-C}_4\text{H}_6\}[(\eta^5\text{-Me}_5\text{-Cp})\text{Ni}(\text{PET}_3)]$ **9b**. In präparativem Maßstab gelingt die Darstellung von **9a** und **9b**, wenn man $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ mit Magnesiumbutadien in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Triethylphosphan in einer Eintopfreaktion direkt umsetzt (35% Gesamtausbeute) (3). Beide Verbindungen fallen dabei als Mischung im Verhältnis (6:1) an. Eine Auftrennung beider Substanzen war bislang erfolglos. Im Gegensatz zur Reaktion mit Tolan (2) kommt es bei der Umsetzung von **3** mit PET_3 somit nicht zu einer Substitution des Butadienliganden sondern zu einem Bruch der

Tabelle 1

Kristallographische daten von **3** und **9a**^{a,b}

	3	9a
Formel	C ₂₄ H ₃₆ Ni ₂	C ₃₀ H ₅₁ Ni ₂ P
Molekülgewicht (g mol ⁻¹)	442.0	560.1
Kristallgröße (mm)	0.40 × 0.40 × 0.50	0.14 × 0.35
Kristallfarbe	Schwarz	Dunkelgrün
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe [Nr.]	C2/c [15]	P $\bar{1}$ [2]
Z	4	2
Zelldimensionen		
<i>a</i> (Å)	10.390(1)	8.537(1)
<i>b</i> (Å)	14.063(1)	12.163(1)
<i>c</i> (Å)	15.281(1)	16.273(2)
α (°)		72.05(1)
β (°)	98.02(1)	87.88(1)
γ (°)		74.02(1)
<i>V</i> (Å ³)	2210.9	1543.2
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.33	1.21
λ (Å)	1.54178 (Cu–K α)	0.71069 (Mo–K α)
Monochromator	Graphit	Graphit
μ (cm ⁻¹)	21.17	12.92
Absorptionskorrektur	ψ -scan	Keine
Max./min.	0.515–0.552	–
<i>F</i> (000)	944	604
[<i>Sin</i> Θ/ λ] _{max}	0.63	0.65
<i>T</i> (K)	293	293
Gemessene reflexe	9740 ($\pm h \pm k + l$)	9043 ($\pm h \pm k + l$)
Unabhängige reflexe	2272	7020
Beobachtete reflexe [<i>I</i> > 2(<i>I</i>)]	2183	5062
Verfeinerte parameter	208	296
<i>R</i> / <i>R</i> _w [<i>w</i> = 1/ $\sigma^2(F_o)$]	0.047/0.059	0.051/0.059
Error of fit	0.14	2.09
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.41	0.54

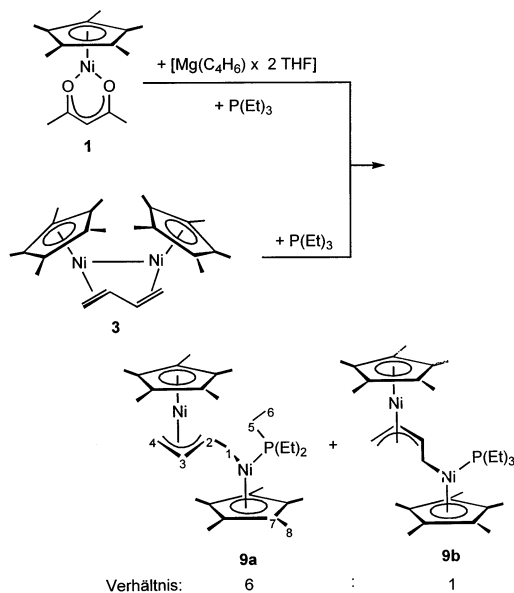
^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Rd., Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-113895 (**3**) oder CCDC-113896 (**9a**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^b Enraf–Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode ω –2 θ , Lösung der Strukturen durch Schweratommethode, Verfeinerung mittels Full-Matrix-Least-Square-Methode (*F*₀), Wasserstoffpositionen berechnet und mit fixierten Temperaturfaktoren [0.05 Å²] auf der Basis von *F*(rel) in den letzten Verfeinerungszyklus aufgenommen. Die Ringkohlenstoffpositionen der Me₅Cp Ringe in **3** weisen eine 50:50 Fehlordnung auf. Die Allylkohlenstoffatome C2 und C3 des Butadienliganden von **9a** zeigen eine 60:40 Fehlordnung (C2/C2a, C3/C3a) und wurden isotrop verfeinert.

Metall–Metall-Bindung, wobei das Butadien einer σ – π -Umlagerung unterliegt.

2.3. NMR-spektroskopische charakterisierung von **9a** und **9b**

Bereits die ¹H-bzw. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung gibt weitestgehenden Aufschluß über die un-



terschiedliche Koordinationsgeometrie der beiden jeweils μ_2 – η^3 : η^1 -koordinierten Butadienliganden in den beiden Isomeren **9a** und **9b** (Abb. 2). Die Methylenprotonen des Phosphanliganden von **9a** zeigen diastereotopes Verhalten [15]. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich zwei Dubletts von Quartetts, so dass beide Protonen untereinander keine Kopplung zeigen. Die sechs Protonen des Butadien-Liganden von **9a** erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum alle bei unterschiedlichem Feld. Für die *syn*- und *anti*-Protonen an C-4 wird jeweils ein Dublett bei 1.93 und 1.03 ppm beobachtet. H_{meso}(C3) erscheint bei 4.97 ppm als Dublett von Triplets. Die ³J_{2,3}-Kopplung weist einen Wert von 10.2 Hz auf. Dieser Wert ist charakteristisch für eine *anti*-Kopplung von Allylprotonen. H(C2) erscheint als Multiplett bei 2.52 ppm. Die beiden Protonen an C1 finden sich bei 0.55 und 0.14 ppm und zeigen neben den Kopplungen zum Proton an C2 sowie der Kopplung untereinander noch jeweils eine P–H-Kopplung.

Im Gegensatz zu **9a** können für **9b** im ¹H-NMR-Spektrum aber nicht alle Signale beobachtet werden.

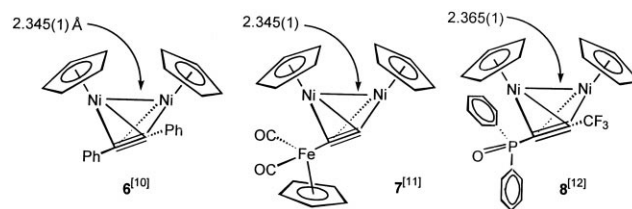


Abb. 2.

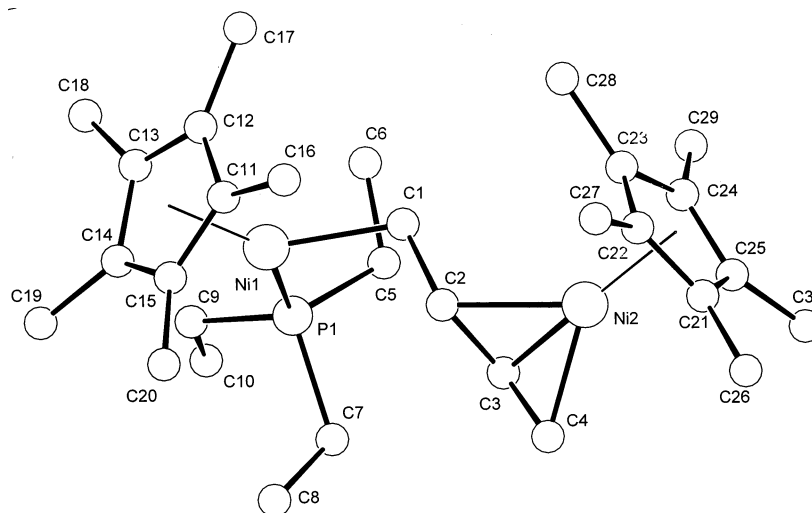


Abb. 3. Molekülstruktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni1–P1 2.128(1), Ni1–C1 1.978(4), C1–C2 1.477(9), C2–C 31.45(1), C3–C4 1.400(9); Ni2–C2 2.086(7), Ni2–C3 1.926(8), Ni2–C4 1.967(5), C1–Ni1–P1 94.1(1), Ni1–C1–C2 109.2(4), C3–C2–C1 120.7(6), C2–C3–C4 114.4(6).

Die Signale für die Protonen an C4 finden sich bei 0.28 und -0.31 ppm. Alle anderen Signale des Butadien-Liganden werden von den intensitätsstärkeren Signalen der Verbindung **9a** überdeckt. Für eine weitergehende Identifizierung des Isomers **9b** ist daher das ^{13}C -Spektrum aussagekräftiger. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können alle Signale des Butadien-Liganden beider Isomere, **9a** und **9b** nebeneinander beobachtet und zugeordnet werden. Wie erwartet, beobachtet man für die vier Kohlenstoffatome des Butadien-Liganden von **9a** unterschiedliche Signale. Die Resonanz von C4 ist hochfeldverschoben und erscheint bei 37.9 ppm. Die Resonanz des *meso*-Kohlenstoffatoms C3 findet sich bei 87.6 ppm. Das Signal für C2 wird durch den benachbarten ^{31}P -Kern in ein Dublett aufgespalten und erscheint bei 75.1 ppm. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms C1 findet man bei 5.4 ppm mit einer $^2J(\text{P}-\text{C})$ -Kopplung von 17 Hz.

Im Vergleich zu **9a** werden die Resonanzsignale für C3 und C1 des C₄-Liganden in **9b**, zu tieferem, die für C2 und C4 zu höherem Feld verschoben.

2.4. Molekülstruktur von **9a**

Abb. 3 zeigt das Ergebnis der an einem durch manuelle Auslese erhaltenen Kristall des Isomers **9a** durchgeführten Einkristallstrukturanalyse und bestätigt die aus den Spektren abgeleitete Struktur.

Der Butadienligand ist an Ni1- η^1 -gebunden und über C2–C4 an Ni2- η^3 -koordiniert. Aufgrund der Fehlordnung des Allylteils des koordinierten Butadienliganden (60:40) lassen sich jedoch keine detaillierten Aussagen über die genauen Bindungsverhältnisse treffen. Der Abstand C1–C2 liegt mit 1.477(9) Å schon bereits deutlich im Bereich von C–C-Einfachbindungen.

3. Fazit

Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ **1** mit Magnesiumbutadien **2** ermöglicht erstmals die direkte Darstellung des Nickelbutadien-Zweikernkomplexes **3**. **3** enthält ein verbrückendes Butadienmolekül in der *s-trans* Konfiguration, wie die Kristallstrukturanalyse belegt. Diphenylethin verdrängt das koordinierte Butadien in **3** unter Ausbildung des Ethinkomplexes **5**. Setzt man **3** hingegen mit Triethylphosphan um, so wird die Metall–Metall-Bindung gebrochen und es kommt zu einer σ - π -Umlagerung, bei der das Butadien als η^3 : η^1 -C₄-Ligand an die beiden Ni-Metallzentren gebunden wird. Es entstehen die zwei strukturierten Verbindungen, **9a** und **9b**, im Verhältnis 6:1. Die Kristallstruktur des hauptsächlich gebildeten Isomers **9a**, belegt die μ - η^3 : η^1 -Koordination des Butadien Liganden.

4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. —MS [16]: Finnigan MAT 311A/DF bei 70 eV. —IR: 7199 Nicolet-FT-IR; die Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AM 200 und AC 200. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS. — ^{31}P -NMR: Bruker AM 200; externer Standard H_3PO_4 . Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe. Mülheim an der Ruhr.

4.1. Chemikalien

Triethylphosphan (Strem), Diphenylethin (Fluka), 2-Norbornen (Aldrich), $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ [17] und

Magnesiumbutadien [18] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

4.2. $(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Butadien})\text{bis}[(\eta^5\text{-}1,2,3,4,5\text{-pentamethylcyclopenta-}2,4\text{-dien-}1\text{-yl})\text{nickel}]$ **3**

Zu einer Suspension von 492 mg (2.21 mmol) Magnesiumbutadien in 20 ml THF gibt man bei -30°C eine Lösung von 1.268 g (4.33 mmol) $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ in 10 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei ändert sich die Farbe nach rot. Zu der Lösung gibt man Aluminiumoxid und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird auf eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben und mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die eluierte rotviolette Lösung wird im Vakuum eingengt und bei -30°C kristallisiert. Man erhält **3** in Form dunkler Kristalle. Ausbeute: 198 mg (21%). — IR: $= 3040\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C-H}$), 1465 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ (koordiniert)). — ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen identisch zu [9]. — MS (70 eV), m/z (%): 440 (21) $[M^+]$, 384 (100) $[M^+ - \text{C}_4\text{H}_8]$, 247 (11) $[\text{Me}_5\text{CpNi}(\text{C}_4\text{H}_6)^+]$, 192 (28) $[\text{Me}_5\text{CpNi}^+ - \text{H}]$. — $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ni}_2$ (441.9) Ber. C 65.23 H 8.21 Ni 26.56; gef. C 65.16 H 8.36 Ni 26.38.

4.3. $(\mu\text{-Diphenylethin})\text{bis}[(\eta^5\text{-}1,2,3,4,5\text{-pentamethylcyclopenta-}2,4\text{-dien-}1\text{-yl})\text{nickel}]$ **2**

Zu einer Suspension von 304 mg (1.36 mmol) Magnesiumbutadien in 20 ml THF gibt man bei -30°C eine Lösung von 787 mg (2.68 mmol) $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})$ und 239 mg (1.34 mmol) Diphenylethin in 10 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird auf 20°C erwärmt. Dabei ändert sich die Farbe nach rotbraun. Die Reaktionslösung wird mit Aluminiumoxid versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben und mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Man erhält eine rotviolette Lösung, die im Vakuum stark eingengt wird. Man läßt bei 0°C kristallisieren. **5** wird in Form schwarzer quaderförmiger Kristalle erhalten. Ausbeute: 257 mg (34%). — ^1H NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $= 1.47$ (s, 30 H, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), $7.05\text{--}7.42$ (m, 10 H, aromatische H). — ^{13}C NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $= 10.30$ (q, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), 95.0 (s, C-Ph), 97.2 (s, $\text{Me}_5\text{Cp-C}$), 127.0 (d, Ph-*p*-C), 128.8 (d, Ph-*o*-C), 130.5 (d, Ph-*m*-C), 138.2 (s, Ph-*i*-C). — MS (70 eV), m/z (%): 564 (98) $[M^+]$, 430 (26) $[M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14}]$, 384 (100) $[M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}]$. — $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Ni}_2$ (566.1) Ber. C 72.14 H 7.12 Ni 20.74; gef. C 72.28 H 7.41 Ni 20.11.

4.4. NMR-spektroskopischeverfolgung der reaktion von **1** mit diphenylethin

In ein NMR-Röhrchen werden **3** und Diphenylethin gegeben und anschließend $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufkondensiert.

Das Röhrchen wird abgeschmolzen und das Gemisch vorsichtig aufgetaut. Beim Aufwärmen der Lösung ändert sich die Farbe von rot nach braun und schlägt dann wieder nach rot um. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Neben wenig überschüssigem Tolan und Butadien wird ausschließlich **5** identifiziert.

4.5. $\{(\eta^5\text{-}1,2,3,4,5\text{-Pentamethylcyclopenta-}2,4\text{-dien-}1\text{-yl})\text{nickel}\}(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^1\text{-syn,anti-but-}2\text{-en-}1,4\text{-diyl})\text{-}[(\text{triethylphosphan})(\eta^5\text{-}1,2,3,4,5\text{-pentamethylcyclopenta-}2,4\text{-dien-}1\text{-yl})\text{nickel}]$ (**9a/9b**)

Zu einer Suspension von 601 mg (2.70 mmol) Magnesiumbutadien in 20 ml THF gibt man bei einer Temperatur von -30°C eine Lösung aus 1.382 g (4.71 mmol) $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ und 279 mg (2.36 mmol) Triethylphosphan in 10 ml THF. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich sofort nach grün-gelb. Man erwärmt auf 20°C und entfernt anschließend im Vakuum das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält **9a** und **9b** als Gemisch im Verhältnis 6:1 in Form quaderförmiger grüner Kristalle. Ausbeute: 466 mg (35%).

9a: ^1H -NMR (C_6D_6): $= 0.13$ (ddd, $J_{1'\text{-H}/1\text{-H}} = -8.5$ Hz, $J_{1'\text{-H}/2\text{-H}} = 12.1$ Hz, $J_{1'\text{-H}/\text{P}} = 10.5$ Hz, 1 H, 1'-H), 0.55 (dt, $J_{1\text{-H}/2\text{-H}} = J_{1\text{-H}/\text{P}} = 4.2$ Hz, 1 H, 1-H), 0.85 (dt, $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H}/\text{P}} = 15.0$ Hz, 9 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.03 (d, $J_{4\text{-H}_{\text{anti}}/3\text{-H}} = 10.2$ Hz, 1 H, 4- H_{anti}), 1.23 (dq, $J_{\text{H}/\text{P}} = 3.5$ Hz, 3 H, P- $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{-CH}_3$), 1.24 (dq, $J_{\text{H}/\text{P}} = 3.5$ Hz, 3 H, P- $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{-CH}_3$), 1.73 (s, 15 H, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), 1.93 (d, $J_{4\text{-H}_{\text{syn}}/3\text{-H}} = 5.9$ Hz, 1 H, 4- H_{syn}), 1.99 (s, 15 H, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), 2.52 (m, 1 H, 2-H), 4.97 (dt, $J_{3\text{-H}/2\text{-H}} = 10.2$ Hz, 1 H, 3-H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $= 5.4$ (dt, $J_{\text{CH}} = 133$ Hz, $J_{\text{CP}} = 17$ Hz, C-1), 8.0 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C-6), 10.8 (q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C-8), 10.9 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C-10), 15.1 (dt, $J_{\text{CH}} = 124$ Hz, $J_{\text{CP}} = 23$ Hz, C-5), 37.9 (t, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, C-4), 75.1 (dd, $J_{\text{CH}} = 149$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2$ Hz, C-2), 87.6 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C-3), 96.8 (s, C-9), 98.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C-7). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $= 30.5$.

9b: ^1H -NMR (C_6D_6): $= -0.31$ (1'-H), 0.55 (1-H), 0.83 (dt, $J_{\text{H}/\text{H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H}/\text{P}} = 15.0$ Hz, 9 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.76 (s, 15 H, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), 1.96 (s, 15 H, $\text{Me}_5\text{Cp-CH}_3$), die übrigen Signale werden von intensitätsstärkeren Signalen von **9a** überlagert. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $= 2.5$ (dt, C-1), 8.0 (q, C-6), 10.8 (q, C-8), 10.9 (q, C-10), 14.3 (dt, C-5), 38.6 (t, C-4), 76.9 (dd, C-2), 85.5 (d, C-3), 96.9 (s, C-9), 98.3 (d, C-7). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $= 30.3$. — $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{Ni}_2\text{P}$ (560.1) Ber. C 64.34 H 9.18 Ni 20.96 P 5.53; gef. C 64.31 H 9.39 Ni 20.91 P 5.47.

4.6. NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **3** mit triethylphosphan

In ein NMR-Röhrchen wird **3** gegeben. Bei -196°C wird ein Tropfen Triethylphosphan und anschließend $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufkondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und das Gemisch vorsichtig aufgetaut. Dabei erhält man eine grüne Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wird. Als Hauptprodukt wird neben freiem PET_3 **9a** und **9b** identifiziert.

Anerkennung

J.J.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Heisenbergstipendium und dem Fonds der chemischen Industrie für zusätzliche finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] (a) G. Wilke, B. Bogdanovi, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E.W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10. (b) B. Bogdanovi, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann, J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 143. (c) G. Wilke, in: M. Tsutsui (Ed.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, vol. 3, Plenum Press, New York, 1979, p. 1. (d) G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
- [2] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, *Makromol. Chem.* 69 (1963) 18.
- [3] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 126.
- [4] (a) R. Stewart, J. Darey, L. McLeod (Polymer Corp.), US. P. 3409604, 1959; *Chem. Abstr.* 58 (1963) 1554 g. (b) K. Ueda, A. Onishi, T. Yoshimoto, J. Honso, K. Maede (Bridgestone Tire Comp.), US. P. 3170907, 1959; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 16486 g.
- [5] (a) G. Natta, L. Porri, G. Mazanti (Montecatini), Ital. P. 536631, 1955; *Chem. Abstr.* 53 (1959) 3756 g. (b) P. Teyssie, M. Julemont, J. Thomassin, E. Walkiers, R. Warin, *Coordination Polymerization*, Academic Press, New York, 1975, S 327.
- [6] (a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344. (b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300. (c) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1. (d) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 120. (e) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723. (f) T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kaneshia, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5008. (g) H. Yamamoto, H. Yasudak, Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* 8 (1989) 105. (h) B. Hessen, J. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 135. (i) M. Tachikawa, J.R. Shapley, R.C. Haltiwanger, C.G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4651. (j) A.D. Hunter, P. Legzdins, C.R. Nurse, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1791. (k) A.D. Hunter, P. Legzdins, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, B.E. Bursten, M.G. Gatter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3843. (l) N.J. Christensen, A.D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* 8 (1989) 930. (m) G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* 5 (1986) 402. (n) G.M. Smith, H. Suzuki, D.C. Sonnenberger, V.W. Day, T.J. Marks, *Organometallics* 5 (1986) 549. (o) S.A. Benyunes, M. Green, M. McPartlin, C.B.M. Nation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1887. (p) S.A. Benyunes, M. Green, M.J. Grimshire, *Organometallics* 8 (1989) 2268. (q) G.E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Ross, J. Runsink, *Chem. Ber.* 124 (1991) 975.
- [7] (a) G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* 11 (1992) 4174. (b) E. Guggolz, F. Oberdorfer, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* 36B (1981) 1060. (c) A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann, K.H. Thiele, *Angew. Chem.* 103 (1991) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 435. (d) M.D. Fryzuk, W.E. Piers, S.J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8259. (e) M.D. Fryzuk, W.E. Piers, S.J. Rettig, F.W.B. Einstein, T. Jones, T.A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5709. (f) L.D. Field, M.G. Gardiner, C.H.L. Kennard, B.A. Messerle, C.L. Raston, *Organometallics* 10 (1991) 3176. (g) G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Crisch, H. Berke, P. Caubere, P. Vanderesse, *Organometallics* 4 (1985) 1591. (h) W. Beck, K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* 97 (1985) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 505. (i) M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* 8 (1989) 476. (j) M. Zöller, H.E. Sasse, M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425 (1976) 255. (k) K.H. Franzreb, C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch.* 37B (1982) 1058. (l) Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White, J.-M. Basset, A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 494. (m) J.A. King Jr., K.P.C. Vollhardt, *Organometallics* 2 (1983) 684. (n) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) C18. (o) K.H. Thiele, U. Böhme, S. Pasynkiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 600 (1991) 121. (p) H. Lehmkuhl, F. Dahnowski, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C11. (q) J.H.B. Chenier, J.A.K. Howard, J.S. Tse, B.J. Mike, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7290.
- [8] (a) U. Denninger, J.J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta.* 213 (1993) 123. (b) U. Denninger, J.J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, R. Krömer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 349. (c) J.J. Schneider, U. Denninger, J. Hagen, C. Krüger, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* 130 (1997) 143. (d) J.J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, F. Fabrizi de Biani, P. Zanella, C. Krüger, *Eur. Inorg. Chem.* (1999) in press.
- [9] H. Lehmkuhl, T. Keil, *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) C38.
- [10] (a) O.S. Mills, B.W. Shaw, *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) 595. (b) Y. Wang, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1122.
- [11] M. Akita, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* 11 (1992) 3468.
- [12] R.J. Restivo, G. Feregunson, T.W. Ng, A.J. Carty, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 172.
- [13] (a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 11. (b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870.
- [14] E.W. Randall, E. Rosenberg, L. Milone, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 271.
- [15] W.B. Jennings, *Chem. Rev.* 75 (1975) 307.
- [16] D. Henneberg, B. Weimann, E. Ziegler, *Chromatographica* 7 (1974) 483.
- [17] E.E. Bunel, L. Valle, J.M. Manriquez, *Organometallics* 4 (1985) 1680.
- [18] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.