

Reaktion von (1,4-Diazabutadien)bis(alken)nickel(0)-Komplexen mit Ethin

Werner Bonrath, Stephan Michaelis, Klaus R. Pörschke *, Barbara Gabor, Richard Mynott und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. April 1990)

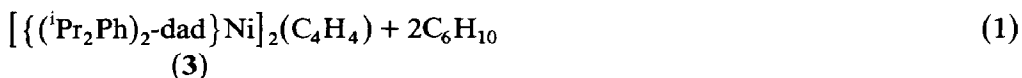
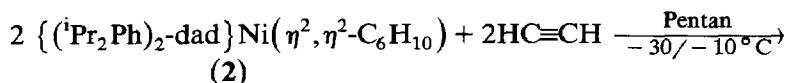
Abstract

The (1,4-diazabutadiene)bis(alkene)nickel(0) complexes $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [$({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N=CHCH=N-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$] (1) and $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (2) react with ethyne above -100°C (1) or -30°C (2) with coupling of two ethyne molecules to afford the dinuclear complex $[\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (3) which contains a ferrol-type nickelacyclopentadiene-nickel(0) bonding element. A single-crystal X-ray structure study of 3 revealed strongly distorted coordination geometries of the nickel centers, which are also present in solution at low temperature (^1H , ^{13}C -NMR). At higher temperatures dynamic processes take place by which the coordinative distortions at the nickel centers are reversed and the bonding situations of the nickel atoms are exchanged. However, a rotation of the phenyl groups around the N–C bonds can be excluded. Similarly, $[\{(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (4) has been obtained and characterized.

Zusammenfassung

Die (1,4-Diazabutadien)bis(alken)nickel(0)-Komplexe $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [$({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N=CHCH=N-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$] (1) und $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (2) reagieren mit Ethin ab -100°C (1) bzw. -30°C (2) unter Verknüpfung zweier Ethin-Moleküle zu zweikernigem $[\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (3) mit einem Nickelacyclopentadien-Nickel(0)-Bindungselement vom Ferrol-Typ. Laut Kristallstrukturanalyse zeigen die Nickelzentren von 3 stark verzerrte Koordinationsgeometrien; diese liegen bei tiefer Temperatur auch in Lösung vor (^1H , ^{13}C -NMR). Mit steigender Temperatur ist für 3 in Lösung ein dynamisches Verhalten zu beobachten, indem sich die Koordinationsverzerrungen an den Nickelatomen umkehren wie auch die Bindungsverhältnisse beider Nickelatome ausgetauscht werden. Eine Rotation der Phenylgruppen um die N–C-Bindungsachsen ist dagegen auszuschließen. In entsprechender Weise wurde $[\{(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (4) hergestellt und charakterisiert.

In einer vorausgegangenen Mitteilung [1] berichteten wir über Synthese und Eigenschaften der (1,4-Diazabutadien)bis(alken)nickel(0)-Komplexe $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1**) und $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (**2**) * (C_6H_{10} = 1,5-Hexadien). Die Umsetzung der beiden Komplexe mit Ethin in Pentan führt für **1** schon ab -100°C (!) sofort und für **2** ab -30°C in wenigen Minuten zu einer blauen Lösung, aus der sich langsam feine dunkle Kristalle $\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (**3**) mit bis zu 70% Ausbeute abscheiden (optimale Reaktionsführung bei -30 bis -10°C) [1,2]. Analog zur Synthese von **3** ist auch die Synthese von $\{(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (**4**) möglich, das aufgrund seiner ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften vermutlich den prinzipiell gleichen Aufbau wie **3** zeigt. Wir berichten hier über Einzelheiten der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **3** einschließlich der Einkristall-Strukturanalyse.



3 ist in Pentan sehr gut, dagegen kaum in Ethanol löslich. Mit einer Zersetzungstemperatur von $> 200^\circ\text{C}$ ist **3** thermisch unerwartet stabil; des weiteren erwies es sich chemisch als sehr unreaktiv. Verdrängungsreaktionen von **3** mit CO, cod, cot, PMe_3 , P(OPh)_3 , NH_3 oder $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$ konnten nicht erzielt werden. Gegenüber Alkoholen ist es bei 80°C mehrere Stunden beständig. Mit Me_3SiCl erfolgt innerhalb 24 h keine Umsetzung; Pyrolyse wie auch Protolysen mit Acetylaceton oder HCl-Gas lieferten keinen gaschromatographisch nachweisbaren Kohlenwasserstoff. **3** reagiert in THF bei 20°C nicht mit H_2 .

Im Massenspektrum (200°C) von **3** tritt als Hauptkomponente das Molekül-Ion M^+ 920 (für ^{58}Ni) auf; dieses fragmentiert unter Abspaltung eines $({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ -Liganden. Aus dem Isotopenmuster geht eindeutig der zweikernige Aufbau von **3** hervor. Der Vergleich der IR-Spektren von **3** und dem mit deuteriertem Ethin erhaltenen $[\{({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{D}_4)$ (**3a**) ließ keine charakteristischen Unterschiede erkennen. Im Elektronenspektrum einer Lösung von **3** in Benzol erscheinen jeweils eine Haupt- und Nebenbande im sichtbaren wie im infraroten Bereich.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** sind temperaturabhängig. Im 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum bei -80°C werden für insgesamt 56 C-Atome 52 Signale aufgelöst. Folglich sind alle C-Atome inäquivalent, so dass der Komplex kein Symmetrieelement aufweist. Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen der dad-Liganden vier Resonanzen für die aus zwei Ethin-Molekülen entstandene $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit beobachtet [$\delta_{\text{H}} = 5.48, 4.91, 4.88$ und 4.61 (jeweils 1 H)]. Eine 2D-COSY Aufnahme sowie die Kopplungen aus einer Spektrensimulation bestätigen, dass die Alkine verknüpft sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei $\delta_{\text{C}} = 135.8$ ($^1J(\text{CH}) = 152$ Hz), 129.8 ($^1J(\text{CH}) = 154$ Hz), 116.7 (2C, $^1J(\text{CH}) = 162$ Hz) nur

* Abkürzungen: cod = 1,5-Cyclooctadien; cot = Cyclooctatetraen; $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ = Bis-1,4-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabutadien; $({}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ = Bis-1,4-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien; Ph = Phenyl.

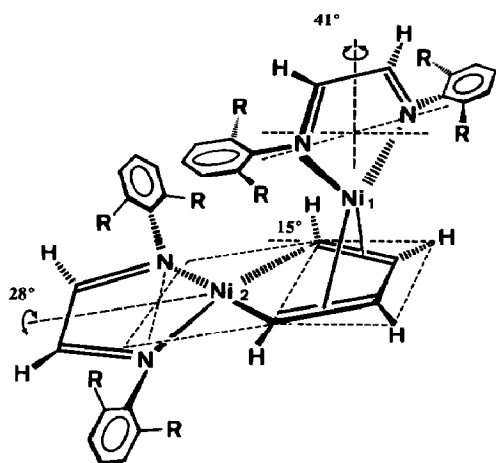


Fig. 1. Schematische Darstellung der Komplexstruktur von 3.

drei Signale für diese Einheit zu beobachten, da zwei Resonanzen bis -80°C nicht aufgelöst sind. Die Beobachtung unterschiedlicher dad-Liganden mit jeweils unterschiedlichen Hälften steht im Einklang mit der Kristallstruktur (s.u.). Der Aufbau von 3 ist zur besseren Übersicht in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Mit Temperaturerhöhung tritt Koaleszenz der Signale ein, und im ^{13}C -NMR-Spektrum werden bei 84°C nur 10 Signale beobachtet. Der $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit sind zwei Signale zuzuordnen; die restlichen acht Linien stammen von den dad-Liganden. Aus den Resonanzen folgt, dass nunmehr jeweils beide dad-Liganden wie auch ihre Hälften im Zeitmittel äquivalent sind. Diese Temperaturabhängigkeit der Spektren ist durch zwei dynamische Prozesse erklärbar. Zum einen findet eine Umkehr der Koordinationsverzerrungen der Nickelzentren statt (Fig. 1), des weiteren werden die Bindungsverhältnisse der beiden Nickelatome ausgetauscht (Fig. 2). Allerdings zeigt die Beobachtung von zwei scharfen Methyl-Signalen der Isopropylgruppen (84°C), daß die Phenyl-Substituenten offenbar keiner schnellen Rotation um die N-C-Bindungsachse unterliegen (siehe aber 4, experimenteller Teil).

Die Einkristall-Strukturanalyse [3*] ergab für 3 (Fig. 3) einen Aufbau vom Ferrol-Typ [4]. An eine Nickelacyclopentadien-Struktureinheit mit kurzen $\text{Ni}(2)\text{-C}$ -Bindungen ($1.85\text{--}1.89\text{ \AA}$) und alternierenden $\text{C}=\text{C}$ - ($1.39, 1.40$) und C-C -Bindungslängen (1.42) ist das Nickelatom $\text{Ni}(1)$ mit typischen $\text{Ni-C}_{\text{Alken}}$ -Bindungsabständen ($2.03\text{--}2.11$) gebunden. Durch die Abwinkelung des Nickela-Fünfrings

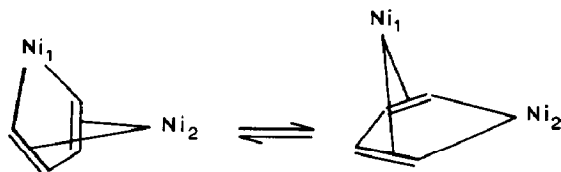


Fig. 2. Austausch der Bindungsverhältnisse von Ni^0 und Ni^{II} bei erhöhter Temperatur.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

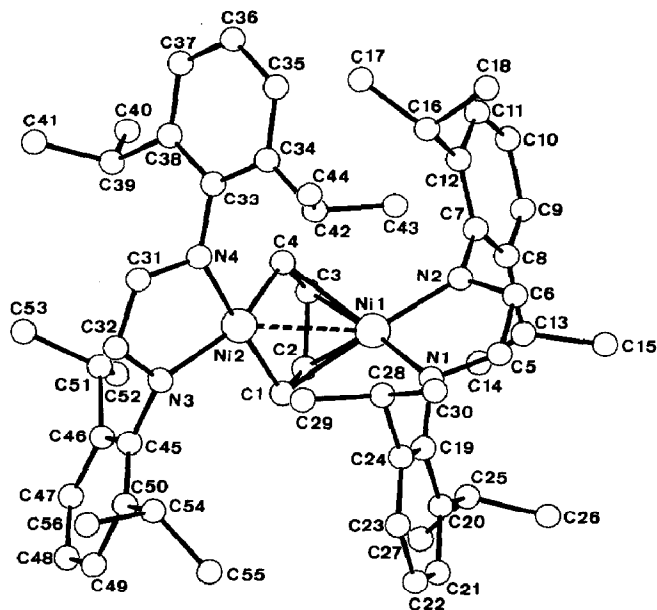


Fig. 3. Kristallstruktur von $\{[(^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{dad}]\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4)\}$ (3). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): Ni(1)–Ni(2) 2.607(1), Ni(1)–C(1) 2.041(4), Ni(1)–C(2) 2.054(4), Ni(1)–C(3) 2.033(4), Ni(1)–C(4) 2.107(4), Ni(2)–C(1) 1.887(4), Ni(2)–C(4) 1.855(4), C(1)–C(2) 1.392(5), C(2)–C(3) 1.417(6), C(3)–C(4) 1.403(5), N(1)–Ni(1)–N(2) 84.1(1), N(3)–Ni(2)–N(4) 84.0(1), C(1)–Ni(2)–C(4) 82.2(2), C(1)–C(2)–C(3) 111.0(3), C(2)–C(3)–C(4) 112.8(3).

Ni(2), C(1), C(4)/C(1), C(3), C(4) um 14.8° (C(1), C(2), C(3), C(4) planar, ± 0.02 Å) weggerichtet von Ni(1) ergibt sich ein Ni(1)–Ni(2)-Abstand von 2.607 Å, der im Sinn einer schwachen, bindenden d^8 – d^{10} -Wechselwirkung interpretiert werden kann (vgl. Ni–Ni in $\text{M}_A^+[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{H})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ -Komplexen: 2.58, 2.60 Å [5*]). Bemerkenswert sind die starken Verzerrungen der Koordinationsgeometrien des formal zweiwertigen, pseudo-quadratisch-planaren Ni(2) (Ni(2), N(3), N(4)/Ni(2), C(1), C(4) 27.7°) und des formal nullwertigen, pseudo-tetraedrischen Ni(1) (Ni(1), N(1), N(2)/Ni(1), D(1)_{C(1)–C(2)}, D(2)_{C(3)–C(4)} 41.2°).

Nach tom Dieck und Diercks et al. reagiert zu 1, 2 analoges $\{(^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{dad}\}\text{Ni}(\text{cod})$ [6] mit disubstituierten Alkinen zu Komplexen $(\text{dad})\text{Ni}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ und mit 1-Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$) zu Dimerisationsprodukten $\{(\text{dad})\text{Ni}(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}')\}_2$ [7a,b]. Für das Derivat mit $\text{R}' = \text{CH}_3$ wurde das Vorliegen einer "cisoiden Butadiendiyl-Einheit C_2 -symmetrisch etwa in einer Ebene senkrecht zur Ni–Ni-Bindung (2.54 Å)" angenommen [7b,c*]. Carpenter et al. [8] konnten kürzlich durch Austauschreaktionen ein $\{(\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)\text{Ni}\}_2\text{-(CH=C(Ph)C(Ph)=CH)}^2\text{+}[\text{PF}_6]_2^-$ herstellen, in dem laut Strukturanalyse ein ähnliches Bindungselement vorliegt. Im Unterschied zu den Vergleichsverbindungen ist die C_4 -Kette in 3 durch Verknüpfung zweier Ethin-Moleküle bei sehr milden Bedingungen (bis -100°C !) entstanden, und der Ferrol-artige Komplexaufbau ist unsymmetrisch [12*].

Schon früher ist uns bei -78°C die Nickel-induzierte Verknüpfung zweier Ethin-Moleküle zum Phosphan-haltigen Nickelacyclopentadien-Komplex $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4)(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)$ [9] gelungen. Der zweikernige Aufbau der durch Alkin-Verknüpfung entstandenen Nickelacyclopentadien-

bzw. Nickel-butadiendiyl-Komplexe kann möglicherweise als Beleg für die Wilke'sche [10] Annahme des Vorliegens eines "nahezu-bindenden Abstandes zweier Nickelatome zueinander" [10b] im Katalysator-Komplex der cot-Synthese nach Reppe gesehen werden.

Arbeitsvorschriften

$[(^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\{\text{Ni}\}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (3)

Einer dunkelroten Suspension von 1.55 g (3.0 mmol) $\{(^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (2) in 50 ml Pentan werden bei -30°C ca. 150 ml (6 mmol) Ethin zugeführt. Unter Umschwenken bildet sich sofort eine tiefblaue Reaktionslösung, aus der sich langsam dunkle Kristalle abscheiden. Nach Vervollständigung der Kristallisation bei -78°C werden die Kristalle mit einem Kapilliarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute 940 mg (68%). Gef.: C, 72.85; H, 8.45; N, 6.10; Ni, 12.49. $\text{C}_{56}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Ni}_2$ (922.7) ber.: C, 72.90; H, 8.30; N, 6.07; Ni, 12.73%. UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 548$ nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5650 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 646 (11444), 883 (2369), 1076 (10305). 400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 8.46, 7.97, 7.20, 6.73$ (jeweils s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.4–6.8 (12H, Ph), 4.00, 3.83, 3.23, 3.06, 3.03, 2.86, 2.78, 2.74 (jeweils m, 1H, CHMe_2), 1.4–0.5 (16 Signale, 48H, CH_3 , dad); 5.48, 4.91, 4.88, 4.61 (jeweils m, 1H, C_4H_4). 75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 151.8, 147.6, 144.5, 142.1$ (jeweils dd, $^1J(\text{CH}) = 172\text{--}175$ Hz, 1C, $\text{CH}=\text{N}$), 154.6, 152.8, 152.4, 151.9 (jeweils s, 1C, $=\text{N}-\text{C}_\alpha$), 143.3–138.2 (8 Signale, jeweils s, 1C, $=\text{NCC}_\beta$), 127.5–122.3 (12 Signale, jeweils d, 1C, CH_{Aren}), 28.8–28.2 (6 Signale aufgelöst, 8C, CHMe_2), 27.5–22.9 (15 Signale aufgelöst, 16C, CH_3 , dad); 135.8 (dd, $^1J(\text{CH}) = 152$ Hz, 1C), 129.8 (dd, $^1J(\text{CH}) = 154$ Hz, 1C), 116.7 (d, $^1J(\text{CH}) = 162$ Hz, 2C, C_4H_4).

$[(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\{\text{Ni}\}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ (4)

Synthese wie für 3 aus 3.0 mol $\{(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}\}\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ [11*] und Ethin; blaue Kristalle.

Ausbeute 670 mg (64%). Gef.: C, 68.74; H, 6.39; N, 7.97; Ni, 16.86. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}_2$ (698.2) ber.: C, 68.81; H, 6.35; N, 8.02; Ni, 16.82%, MS (70 eV, 155°C): m/z (%) = 696 (M^+ , 100), 432 ($M - \text{dad}^+$, 40), 322 ($\text{Ni}(\text{dad})^+$, 70). 400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 8.24, 6.92$ (jeweils s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.1–6.9 (12H, Ph), 2.14 (12H), 2.08 (6H), 2.05 (6H, jeweils s, CH_3 , dad); 4.82, 4.76 (jeweils m, 2H, C_4H_4). 200 MHz (50°C): $\delta = 7.5$ (breit, 4H, $\text{CH}=\text{N}$), 6.92 (12H, Ph), 2.10, 2.03 (jeweils s, 12H, CH_3 , dad); 4.87 (s, 4H, $\text{NiCH}_\alpha=\text{CH}$ und $\text{NiCH}=\text{CH}_\beta$ isochron, C_4H_4). 75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 148.8, 142.3$ (jeweils dd, 2C, $\text{CH}=\text{N}$), 156.4, 154.9 (jeweils s, 2C, $=\text{N}-\text{C}_\alpha$), 131.2 (4C), 130.1 (2C), 129.2 (2C, jeweils s, $=\text{NCC}_\beta$), 128.6 (4C), 128.2–125.0 (4 Signale, jeweils d, 2C, CH_{Aren}), 20.3 (2C), 18.9 (2C), 18.8 (4C, jeweils q, CH_3 , dad); 132.6 (dd, 2C, $^1J(\text{CH}) = 152$ Hz, $\text{NiC}_\alpha\text{H}=\text{}$), 116.7 (dd, 2C, $^1J(\text{CH}) = 161$ Hz, $\text{NiCH}=\text{C}_\beta\text{H}$, C_4H_4). Bei -110°C sind die Linien teilweise verbreitert. 40°C : $\delta = 145$ (breit, 4C, $\text{CH}=\text{N}$), 155.9 (4C), 130.5 (8C), 128.2 (8C), 125.2 (4C, jeweils Aren), 18.7 (8C, CH_3 , dad); 134.1 (2C, $\text{NiC}_\alpha\text{H}=\text{}$), 117.5 (2C, $\text{NiCH}=\text{C}_\beta\text{H}$, C_4H_4).

Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegt bei -80°C bezüglich der Koordinationsgeometrien an den jeweiligen Nickel-Zentren ein im Zeitmittel symmetrisches

Konformerer vor, wobei die beiden Phenylgruppen eines $(\text{Me}_2\text{Ph})_2\text{-dad}$ -Liganden um die N–C-Bindungsachsen rotieren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W. Bonrath, S. Michaelis und K.R. Pörschke, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 295; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 298.
- 2 W. Bonrath, Dissertation, Universität Bochum, 1988; W. Bonrath, S. Michaelis und K.R. Pörschke, *Chemiedozententagung 1990*, Ulm, B19.
- 3 Kristalldaten von 3: $P2_1/c$, a 12.548(1) $\text{\AA}$, b 24.644(2), c 17.321(1) $\text{\AA}$, β 103.65(1)°, V 5204.7 $\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.18 g cm^{-3} , λ 1.54179 $\text{\AA}$, μ 11.49 cm^{-1} , $R = 0.058$, $R_w = 0.059$; 10702 unabhängige Reflexe, davon 7440 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 559 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.34 $\text{e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54391, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 A.A. Hock und O.S. Mills, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 139; G. Dettlaff und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 213; L.J. Todd, J.P. Hickey, J.R. Wilkinson, J.C. Huffman und K. Folting, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 167.
- 5 R. Goddard, C. Krüger, K.R. Pörschke und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 85. Weitere Angaben zu Ni–Ni-Abständen für Nickel in den Oxidationsstufen 0, I und II sind zu entnehmen: H. König, M.J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und H.F. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5351.
- 6 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823; M. Svoboda, Dissertation, Universität Frankfurt, 1978.
- 7 (a) R. Diercks, Dissertation, Universität Hamburg, 1984; (b) R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893; (c) der Komplex ist im Kristall offenbar fehlgeordnet. NMR-spektroskopisch läßt sich für die Verbindung ähnlich wie für 3 ein unsymmetrisches Konformerer nachweisen. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 8.63, 8.05, 7.19, 6.84$ (jeweils s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.4–6.8 (12H, Ph), 4.05–2.60 (6 Signale aufgelöst für 8H, CHMe_2), 1.4–0.5 (12 Signale für 16 Gruppen aufgelöst, 48H, CH_3 , dad); 5.51, 4.98 (jeweils 1H, $\text{NiCH}=\text{}$), 2.75, 2.06 (jeweils 2H, CH_2O), 2.65, 2.42 (jeweils s, 3H, OCH_3 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2$).
- 8 C.J. Lawrie, H.E. Dankosh und B.K. Carpenter, *Organometallics*, im Druck.
- 9 K.R. Pörschke, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1321; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1288.
- 10 (a) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 677; (b) G. Wilke, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 3 (1979) 1; (c) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 189; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 185.
- 11 (dad)Ni-Komplexe mit nicht-aktivierten Alkenen (Ethen, 1,5-Hexadien, COD): S. Michaelis, geplante Dissertation, Universität Bochum; S. Michaelis und K.R. Pörschke, in Vorbereitung.
- 12 Über weitere Komplexe vom Typ $[(\text{dad})\text{Ni}]_2(\text{C}_4\text{H}_4)$ und $(\text{dad})\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CO})_2$ wurde kürzlich berichtet: J.C.M. Sinnema, G.H.B. Fendesak und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 237.