

REAKTIONEN VON HETEROOLEFINEN AN ZENTRALMETALLEN IN NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN: STABILE ALDEHYDKOMPLEXE DES NICKEL(0) UND VERWANDTE VERBINDUNGEN

DIRK WALTHER *

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, 69 Jena (D.D.R.)

(Eingegangen den 5. Oktober 1979)

Summary

Nickel(0) complex moieties with a high electron density at the central atom are able to yield stable complexes with many aromatic aldehydes. ^1H NMR spectroscopic data give evidence about olefin-like bonding of the aldehyde group and indicate a high charge transfer. Chelate ligands like tetramethylethylenediamine yield stable complexes of the composition $(\text{TME})\text{NiL}$ (L = aldehyde, benzil, α,β -unsaturated carbonyl compounds). Some reactions and properties of typical mixed ligand complexes are described.

Zusammenfassung

Aromatische Aldehyde lassen sich stabil an Nickel(0)-Komplexrümpfe mit hoher Elektronendichte am Zentralmetall finden. Anhand von ^1H -NMR-Spektren kann auf eine olefinanaloge Bindung der Aldehydgruppierung und auf einen starken Ladungstransfer geschlossen werden. Chelatliganden wie Tetramethylethylenediamin bilden stabile Komplexe der Zusammensetzung $(\text{TME})\text{-NiL}$, wobei L u.a. Aldehyde, Benzil und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen darstellen. Einige Reaktionen und Eigenschaften typischer Gemischtliganden-Komplexe werden beschrieben.

Einführung

Aldehyd-Metall(0)-Komplexverbindungen mit einer Koordination der Carbonylgruppe an das Zentralatom sind selten (vergl. z.B. [1–5]), obwohl die Hetero- π -Bindung $-\text{HC}=\text{O}$ für Zentralmetalle hoher Ladungsdichte ein attraktiver Partner sein kann: Das LUMO des "Oxaolefins" liegt nur unwesentlich höher als das vergleichbarer Olefine, während das HOMO bei signifikant niedrigeren Energiewerten liegt [6]. 4 Merkmale kennzeichnen dabei den Unter-

schied zur Koordinationschemie der Olefine:

1. Die Anwesenheit freier Elektronenpaare am Heteroatom lässt alternative Wechselwirkungen zu (end on oder side on Koordination).
2. α -ständige C—H-Bindungen sind reaktiver als in Olefinen.
3. Die Polarität der Hetero- π -Bindung ist grösser als die olefinischer Bindungen.
4. In der olefinanalogen Koordination besitzt die π -Bindung eine relativ grosse Bedeutung, da das zur σ -Bindung benötigte HOMO des Hetero- π -Systems sehr niedrig liegt.

Da Existenzfeld stabiler "Oxaolefin"-Komplexe und verwandter Verbindungen wird daher einerseits von einer kritischen Grösse der Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Komplexrumpf}} - \text{LUMO}_{\text{C=O}}$ begrenzt, andererseits können Folgereaktionen koordinierter "Oxaolefine" diesen Existenzbereich einschränken. Solche Reaktionen an Carbonyl- oder nachbarständigen Gruppen besitzen potentiell präparatives Interesse, insbesondere dann, wenn man Umwandlungsreaktionen mit anderen Partnern mit berücksichtigt [7]. Bei 2 technischen Prozessen spielen Aldehyd—Metall-Wechselwirkungen eine Rolle: Aus Cobalt-Acyl-Hydriden entstehen bei der Hydroformylierungsreaktion Aldehyde, die das Endprodukt des katalytischen Zyklus darstellen können [8]. In neuerer Zeit wird die Reduktion von "side on" koordinierten Aldehyden auch als Reaktionsschritt bei der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert [9]. Ein Modellkomplex des Osmiums mit koordiniertem Formaldehyd konnte 1979 isoliert und strukturell aufgeklärt werden [4].

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Reaktionen von Hetero- π -Systemen an Zentralmetallen in niedrigen Oxydationsstufen wird über Darstellung und Eigenschaften von Nickel(0)-Komplexen mit besonders hoher Elektronendichte des Zentralatoms berichtet. An einigen Reaktionen soll dabei untersucht werden, in welcher Weise sich das Reaktionsverhalten von Carbonylgruppen im koordinierten und "quasi-reduzierten" Zustand ändert.

Darstellung und spektroskopisches Verhalten

Die Ligandaustauschreaktion (Gl. 1) führt zu gut kristallisierenden, rot bis orange gefärbten Komplexverbindungen mit Benzaldehyd und seinen Derivaten (Tabelle 1). Die Verbindungen, die in THF und Benzol gut löslich sind, sind erwartungsgemäss diamagnetisch und sind, vor allem im gelösten Zustand, stark sauerstoffempfindlich.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung I ist das Signal des aldehydischen Protons erheblich nach hohem Feld verschoben und tritt jenseits der Signale der aromatischen Protonen bei δ 5.58 ppm auf (Tabelle 2). Die Differenz von 4.02 ppm gegenüber freiem Benzaldehyd ist ein starkes Argument für eine olefinanaloge Koordination der Aldehydgruppe mit starker Ladungsübertragung von Elektronen aus dem $\text{HOMO}_{\text{Komplexrumpf}}$ zum antibindenden Orbital der Carbonylgruppe. Die zusätzliche Kopplung des Aldehydprotons mit den beiden Phosphordonoratomen führt zur Aufspaltung in das beobachtete Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 5 Hz.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung I ist das Signal des aldehydischen Protons erheblich nach hohem Feld verschoben und tritt jenseits der Signale der aromatischen Protonen bei δ 5.58 ppm auf (Tabelle 2). Die Differenz von 4.02 ppm gegenüber freiem Benzaldehyd ist ein starkes Argument für eine olefinanaloge Koordination der Aldehydgruppe mit starker Ladungsübertragung von Elektronen aus dem $\text{HOMO}_{\text{Komplexrumpf}}$ zum antibindenden Orbital der Carbonylgruppe. Die zusätzliche Kopplung des Aldehydprotons mit den beiden Phosphordonoratomen führt zur Aufspaltung in das beobachtete Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 5 Hz.

TABELLE 1

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES TYPUS L_2NiL'

(Alle Messungen erfolgten in deuteriertem Nujol bei Raumtemperatur. Cy_3P = Tricyclohexylphosphin; Ph_3P = Triphenylphosphin; TME = N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin)

Nr.	L	L'	Kristallfarbe	IR (1300–1800 cm^{-1})	
I	Cy_3P	Benzaldehyd	orangerot	1600(s) 1451(s)	1582(s) 1398(m)
II	Cy_3P	2,4-Dimethoxy- benzaldehyd	hellrot	—	—
III	Ph_3P	Anisaldehyd	orangerot	—	—
IV	Ph_3P	2,4-Dimethoxy- benzaldehyd	rot	—	—
	L_2	L'			
V	TME	Benzaldehyd	rotbraun	1705(w) 1450(s)	1590(s) 1390(m)
VI	TME	Zimtaldehyd	blutrot	1579(ss) 1353(m)	1472(m)
VII	TME	Crotonaldehyd	orangerot	1565(ss) 1402(m)	1471(m) 1334(m)
VIII	TME	Benzalaceto- phenon	tiefblau	1552(s) 1531(s)	1470(s) 1420(m)
IX	TME	Benzil	grün	1588(s) 1490(m) 1441(m)	1555(s) 1462(m)
X	TME	Diphenylace- tylen	dunkelrot	1581(s) 1500(w)	1720(s) 1452(s)

Die Zugabe von Triphenylphosphit lässt dieses Triplett nach wenigen Sekunden verschwinden, und es tritt stattdessen das Signal des freien Benzaldehydprotons bei 9.60 ppm auf, ausserdem entsteht Tetrakis(triphenylphosphit)nickel(0).

Der Komplexrumpf " $(Cy_3P)_2Ni$ " ist ein typisches Beispiel für ein ligandstabilisiertes Zentralmetall hoher Elektronendichte, und es ist daher zu erwarten, dass dieser Rumpf besonders geeignet ist, Liganden niedriger σ -Donorfähigkeit, aber hohen π -Akzeptorvermögens stabil zu binden. Dabei wird die Wechselwirkungsenergie $HOMO_{\text{Komplexrumpf}}-LUMO_{\text{Ligand}}$ für diesen Fall so gross, dass sie den Hauptbetrag zur Bindungsenergie Komplexrumpf–Ligand liefert (vergl. [10]). Eine Erniedrigung von $HOMO_{\text{Komplexrumpf}}$, wie das z.B. für " $(t-BuNC)_2Ni$ " oder " $(COD)Ni$ " der Fall ist, führt hingegen zur Verringerung dieser Wechselwirkungsenergie mit der Konsequenz, dass stabile Aldehydkomplexe nicht zu erhalten sind [11]. Erst wenn $LUMO_{\text{Ligand}}$ seinerseits verringert wird, können stabile Verbindungen isoliert werden (Beispiele sind: $(t-BuNC)_2Ni[OC(CF_3)_2]$ und $(COD)Ni[OC(CF_3)_2]$ [12,13].

Erhöht man hingegen die effektive Ladungsdichte am Zentralatom durch Liganden hoher Donorfähigkeit, sind weitere stabile Komplexverbindungen zu erwarten, die koordinierte Aldehyde und vergleichbare Liganden enthalten. Auf diese Weise sind Synthesen solcher Verbindungen planbar. Ein extremes Beispiel für diesen Fall ist der Komplexrumpf " $(R_2NCH_2CH_2NR_2)Ni$ ", in dem der Chelatligand nur Donoreigenschaften besitzt. Komplexverbindungen des

TABELLE 2

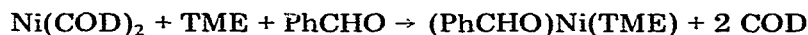
¹H-NMR-DATEN VON VERBINDUNGEN DES TYP (Cy₃P)₂NiL' UND (TME)NiL'

Die Messungen erfolgten, sofern nicht anders vermerkt, in deuteriertem Benzol. Die um 7.0 ppm liegenden Signale überlagern sich zum Teil mit denen des Lösungsmittels.

Nr.	δ (ppm)	Zuordnung	δ (ppm)	Zuordnung	
I	5.58(t)	CHO	9.61(s)	CHO	
	2.02(m)	C ₆ H ₁₁	7.40(m)	C ₆ H ₅	
	1.60(m)	C ₆ H ₁₁	6.88(m)	C ₆ H ₅	
	1.21(m)	C ₆ H ₁₁	Benzaldehyd unkoordiniert		
	7.01(m)	C ₆ H ₅			
	7.64(m)	C ₆ H ₅			
II	7.88(d)	C ₆ H ₅	10.10(s)	CHO	
	6.80-		7.60(d)	C ₆ H ₅	
	5.80(m)	C ₆ H ₅	6.40(d)	C ₆ H ₅	
	3.34(d)	CH ₃ O	4.00(s)	CH ₃ O	
	3.06(d)	CH ₃ O	3.96(s)	CH ₃ O	
	2.10(m)	C ₆ H ₁₁	2,4-Dimethoxybenzaldehyd unkoordiniert		
	1.70(m)	C ₆ H ₁₁			
	1.20(m)	C ₆ H ₁₁			
V	7.2-				
	6.8(m)	C ₆ H ₅			
	2.30(s)	CHO (?)			
	2.02-				
VI ^a	1.25(m)	TME			
	8.22(d)	CHO	9.52(d)	CHO	Zimtaldehyd unkoordiniert
	7.04(s)	C ₆ H ₅	7.20(m)	C ₆ H ₅	
VII	6.87(s)	C ₆ H ₅	6.50(m)	CH=	Crotonaldehyd unkoordiniert
	8.80(d)	CHO	9.30(d) ^b	CHO	
	3.40(m)	CH=	6.80(m)	CH=	
	0.70(s)	CH ₃	6.00(m)	CH=	niert
	2.20	TME	1.96(d)	CH ₃	
	1.80	TME			
	1.30(m)	TME			

^a Lösungsmittel THF. ^b Lösungsmittel CCl₄.

Typs (R₂NCH₂CH₂NR₂)Ni(aldehyd) und analoge Verbindungen sollten daher stabil sein, sofern nicht durch die hohe Elektronendichte des Zentralatoms Umwandlungsreaktionen (z.B. metallinduzierte Kupplungen [14] oder oxydative Additionsreaktionen [15]) begünstigt werden. Lässt man Tetramethylethylen-diamin (TME) und Benzaldehyd bei Raumtemperatur auf Ni(COD)₂ einwirken, so bildet sich nach kurzer Zeit eine rotbraune Reaktionslösung, aus der metallisch glänzende rotbraune Kristalle der analytischen Zusammensetzung (TME)Ni(OCHPh) isoliert werden können:

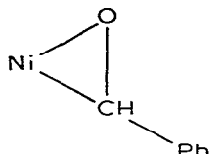


Die Umsetzung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Zugabe von Ether oder überschüssigen Cycloocta-1,5-diens verschiebt die Gleichgewichtslage in Richtung der Ausgangsprodukte, Verbindung V ist diamagnetisch und besonders in Lösung thermisch empfindlich, wobei Nickel, Benzaldehyd und TME freigesetzt werden.

Der in überschüssigem TME, Benzol und THF lösliche Komplex liefert mit Benzil-bis(*N*-phenylimin) in guten Ausbeuten den Bis(diazabutadien)-Komplex

[16], sowie zu ca. 60% Benzaldehyd. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V in C_6D_6 weist jenseits des Bereichs der Aromatenprotonen bei tieferem Feld kein Protonensignal des aldehydischen Protons mehr auf. Wie Tabelle 2 zeigt, treten zwischen 2.2 und 1.2 ppm 3 Signalgruppen auf. Da in diesem Bereich die Protonen des komplex gebundenen TME Signale zeigen, ist wegen der Überlappung der Signalgruppen eine Zuordnung nur mit Vorbehalt zu treffen (Tabelle 2).

Die erhebliche Hochfeldverschiebung des Aldehydprotonensignals um mehr als 7 ppm spricht für eine starke Ladungsübertragung, so dass der Benzaldehyd weitgehend in der reduzierten Form vorliegt und die Bindung als "echter" Dreiring mit einer Ni—C- und einer Ni—O- σ -Bindung beschrieben werden kann:



Obwohl spektroskopisch Anzeichen für die Acyl-Hydrid-Form nicht gefunden wurden, ist der Übergang in diese Spezies möglicherweise der erste Schritt von Folgereaktionen von Komplex V.

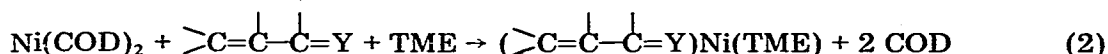
$\text{Ni}(\text{COD})_2$ reagiert mit Benzil und TME in nahezu quantitativen Ausbeuten zu Verbindung IX (Tabelle 1). Die Substitutionsreaktion erfolgt stufenweise zunächst unter Bildung von Benzil-cycloocta-1,5-dien-nickel(0), das unter bestimmten Bedingungen isoliert werden kann [2]. Anschliessend wird COD gegen TME unter Wärmeentwicklung substituiert, eine Reaktion, die vorhersehbar ist, weil das relativ stark π -acide Benzil einen starken Donor als Zweitliganden bevorzugt: In diesem Fall wird die Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Komplexrumpf}}-\text{LUMO}_{\text{Benzil}}$ energetisch besonders günstig und die stabilste Ligand—Metall-Kombination erreicht.

Das IR-Spektrum von IX (Tabelle 1) zeigt, dass im Bereich der CO-Valenzfrequenzen keine Bande mehr auftritt. Die bei 1595 cm^{-1} liegende Absorptionsbande ist den C=C-Valenzschwingungen der Phenylsubstituenten zuzuordnen. Eine weitere Bande mittlerer Intensität bei 1560 cm^{-1} zeigt eine weitere C=C-Valenzschwingung an, so dass diese Daten in Übereinstimmung mit einer *cis*-Anordnung des Benzils stehen, wobei der Endiolat-nickel(II)-Struktur das grösste Gewicht zukommt. Aus sterischen Gründen liegen die beiden Phenylsubstituenten nicht in der C=C-Ebene, so dass sich ihre Wirkung auf einen induktiven Effekt beschränkt.

α,β -Ungesättigte Aldehyde können am Nickel(0)-Zentralatom entweder allein oder in Gegenwart unterschiedlicher Zweitliganden koordiniert werden. Einen zusammenfassenden Überblick über bekannte Komplexe mit diesen Liganden vermittelt Ref. 17. In den Fällen, in denen aus spektroskopischen Daten Hinweise zur Struktur vorliegen, fungiert stets der Olefinteil als Koordinationspartner, während die Carbonylgruppe mitunter zusätzlich koordinieren kann. Häufig sind aber die Bindungsverhältnisse im Detail ungeklärt, zumal offenbar Unterschiede in der kristallinen Form und im gelösten Zustand existieren und sich in Lösung verschiedene Gleichgewichte einstellen können (vergl. [17] und dort zitierte Lit.).

In TME reagiert $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit einer grossen Anzahl ungesättigter Verbin-

dungen des Typs $C=C-C=Y$ ($Y = O, NR$) zu gut kristallisierenden Komplexverbindungen, von denen in Tabelle 1 die Verbindungen VI–VIII aufgenommen sind. Allgemein vollzieht sich die Reaktion 2 bei Raumtemperatur schnell und



in hohen Ausbeuten. Die resultierenden Gemischtligandenkomplexe sind diamagnetisch, intensiv farbig, stark luftempfindlich und im allgemeinen nur mässig löslich in Benzol und THF. IR- und 1H -NMR-spektroskopische Daten enthalten die Tabellen 1 und 2.

Besonders aussagekräftig sind diese Daten für Verbindung VII, die keine Phenylgruppen enthält. Im kristallinen Zustand liegt offenbar die single *cis*-Form des Crotonaldehyds vor, da die CO- und C=C-Valenzschwingungen des freien Aldehyds (1695 und 1635 cm^{-1}) erheblich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Eine breite sehr intensive Bande bei 1565 cm^{-1} ist möglicherweise einer gekoppelten Schwingung des Gesamtsystems $C=C-C=O$ zuzuordnen. Mit dem Spektrum steht sowohl eine *Tetrahapto*anordnung des Crotonaldehyds als auch eine *Dihapto*koordination in Übereinstimmung, in der das Zentralatom über eine Ni–C- und Ni–O- σ -Bindung mit dem Chelatliganden verbunden ist.

In Lösung (C_6D_6) ist die Aldehydgruppe offensichtlich nicht koordiniert, wie die geringe Verschiebung des Protonensignals der $-CH=O$ -Gruppe gegenüber dem unkoordiniertem Zustand zeigt ($\Delta 0.5\text{ ppm}$). Die starke Tieffeldverschiebung der Signale der olefinischen Protonen belegt die Koordination über die C=C-Doppelbindung. Somit erweist sich VII in Lösung als "echter" Olefin-komplex mit einer starken Ladungsübertragung vom Zentralatom zum Olefin-teil des Crotonaldehyds. In gleicher Weise trifft das für Verbindung VI zu.

Dass auch Alkine stabil am Komplexrumpf $(R_2NCH_2CH_2NR_2)Ni$ koordinieren, wird durch die leichte Darstellbarkeit von Verbindung X belegt, in der das Diphenylacetylen als einzähliger Ligand fungiert.

Reaktionen

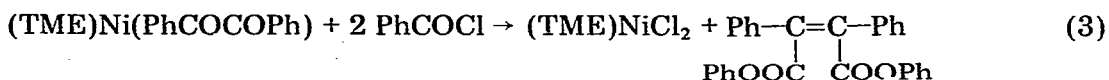
Durch starke π -Akzeptorliganden lassen sich die komplex gebundenen Aldehyde vom Zentralatom nickel verdrängen. So entsteht mit Triphenylphosphit der bekannte stabile Komplex $[(PhO)_3P]_4Ni$, mit Benzil-bis(*N*-phenylimin) der Bis(diazabutadien-nickel(0)-Komplex. Mit 2,2'-Bipyridin reagiert Verbindung V teilweise unter Verdrängung von TME zu $bipyNi(OCHPh)$, was an der UV/VIS-spektroskopischen Verfolgung dieser Reaktion leicht nachgewiesen werden kann.

Verbindung V reagiert in Gegenwart überschüssigen Benzaldehyds in TME unter C–C-Verknüpfung zweier Aldehydmoleküle.

Es wird ein grüner kristalliner Komplex gebildet, der sich analytisch und laut IR-Spektrum als identisch mit Verbindung IX erweist. Bei der Hydrolyse wird Benzoin und wenig Benzil freigesetzt und damit die gleiche Reaktion beobachtet, die Verbindung IX gibt.

Die Reaktivität komplex fixierter "Oxaolefine" gegenüber nucleophilen Reagenzien ist stark abgeschwächt. So werden z.B. mit Aminen die sonst leicht

zugänglichen Azomethine nicht gebildet, auch eine Reaktion mit Hydrazin zu Hydrazonen wird nicht beobachtet. Ursache dieser eingeschränkten Reaktivität dürfte die Verminderung der positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoff sein, was andererseits Reaktionen mit Elektrophilen am koordinierten Sauerstoff ermöglicht. So reagiert das koordinierte Benzil in Verbindung IX mit Benzoylchlorid unter milden Bedingungen nahezu quantitativ unter Bildung von Stilbendioldibenzoat (Gl. 3).



Der Endiolester liegt in der *cis*-Form vor (vergl. [18]), was einen zusätzlichen Hinweis auf die für IX vorgeschlagene Struktur liefert.

Diese Reaktion stützt einen von Bauld vorgeschlagenen Mechanismus der Endiolatbildung aus $Ni(CO)_4$ und $R-X$, bei dem die intermediäre Bildung eines Gemischtligandenkomplexes $(Benzil)Ni(CO)_2$ postuliert wird [19].

Experimentelles

Darstellung der Verbindungen I–IV

Zu 5 mmol Ethylenkomplex $(R_3P)_2Ni(C_2H_4)$ in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren die in THF gelösten Aldehyde in äquimolarer Menge zugetropft. Dabei färben sich die Reaktionslösungen orange bis rot. Nach 3-stündiger Reaktionsdauer wird filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf wenige ml entfernt, anschliessend werden 30 ml Ether oder Pentan zugefügt. Die Komplexverbindungen kristallisieren bei $-20^\circ C$ in Form oranger Kristalle aus. Eine Reinigung kann durch erneutes Lösen der mit Pentan gründlich gewaschenen Kristalle in THF, Filtration, Einengen im Vakuum und Zugabe von Pentan erfolgen.

Darstellung von V

2.7 g $Ni(COD)_2$ werden in ca. 15 ml TME bei Raumtemperatur suspendiert. Unter Rühren werden etwa 10 ml frisch destillierten Benzaldehyds zugetropft. Nach 1 Stunde wird die rotbraune Reaktionslösung vom unumgesetzten Ausgangskomplex abfiltriert, und das Filtrat mit wenig Ether versetzt. Bei $-30^\circ C$ kristallisiert V in rotbraunen Nadeln aus. Die Lösung neigt zur Übersättigung, so dass die Zugabe von Impfkristallen vorteilhaft ist. Die Reinigung des Komplexes erfolgt durch Lösen von V in THF, dem wenig TME und Benzaldehyd zugegeben werden. Nach der Filtration wird das THF bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum entfernt und etwas ether zugegeben. In der Kälte kristallisiert die reine Verbindung wieder aus.

Darstellung von VI–VIII

2.7 g $Ni(COD)_2$ werden in THF suspendiert. Nach der Zugabe von 5 ml TME werden die ungesättigten Carbonylverbindungen, gelöst in THF in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur zugetropft. Nach ca. 4 Stunden wird die Lösung filtriert. Die ausgefallenen kristallinen Verbindungen werden gründlich mit Ether gewaschen.

TABELLE 3

AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I BIS X

Nr.		Aus- beute (%)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
			C	H	Ni	P oder N
I	$C_{43}H_{72}NiP_2O$	55	70.65 (71.17)	9.83 (10.00)	8.10 (8.09)	8.25 (8.54)
II	$C_{45}H_{76}NiP_2O_3$	45	68.54 (68.78)	9.12 (9.75)	7.12 (7.47)	7.71 (7.88)
III	$C_{44}H_{38}NiP_2O_2$	58	74.02 (73.45)	5.84 (5.32)	8.06 (8.16)	8.11 (8.61)
IV	$C_{45}H_{40}NiP_2O_3$	68	72.23 (72.12)	5.31 (5.38)	7.90 (7.83)	8.40 (8.26)
V	$C_{13}H_{22}N_2NiO$	45	56.02 (55.55)	7.34 (7.89)	20.23 (20.89)	9.67 (9.97)
VI	$C_{15}H_{24}N_2NiO$	88	58.42 (58.67)	7.56 (7.88)	19.30 (19.12)	8.79 (9.12)
VII	$C_{10}H_{22}N_2NiO$	76	49.72 (49.02)	8.87 (9.05)	24.29 (23.96)	11.54 (11.44)
VIII	$C_{21}H_{28}N_2NiO$	85	66.23 (65.82)	8.01 (7.37)	15.20 (15.32)	7.12 (7.31)
IX	$C_{20}H_{26}N_2NiO_2$	92	62.46 (62.39)	6.72 (6.77)	15.16 (15.28)	7.33 (7.28)
X	$C_{20}H_{26}N_2Ni$	60	67.45 (68.04)	7.03 (7.39)	17.04 (16.63)	7.54 (7.94)

Darstellung von IX

Zu 2.7 g $Ni(COD)_2$ werden 2 g Benzil, gelöst in THF unter Rühren zuge-
tropft. Dabei färbt sich die Lösung zunächst rot unter Bildung von (Benzil)Ni-
(COD). Anschliessend werden 5 ml TME zuge-
tropft, wobei nach kurzer Zeit
ein Farbumschlag nach braungrün erfolgt und ein grüner Niederschlag ausfällt.
Nach 3 Stunden wird filtriert und mit Ether gewaschen.

Reaktion mit Benzoylchlorid. 2 g von IX werden in 20 ml THF suspendiert.
Zu der gerührten Lösung werden 0.5 ml Benzoylchlorid bei Raumtemperatur
zugegeben. Nach 2 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der
organische Anteil wird in Ether gelöst und nach dem Abdestillieren des Ethers
aus der filtrierten Lösung aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute an En-
diolester 72%.

Alle Reaktionen wurden in trockenen Lösungsmitteln unter Argon durchge-
führt. Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen I–X enthält die Ta-
belle 3. Die UV/VIS-Messungen erfolgten am Specord UV/VIS, die IR-Auf-
nahmen mit dem Specord IR 72 (VEB Carl Zeiss Jena).

Literatur

- 1 D. Walther, Z. Chem., 15 (1975) 490.
- 2 D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 431 (1977) 17.
- 3 E. Dinjus, I. Gorski, H. Matschiner, E. Uhlig und D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 436 (1977) 39.
- 4 K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 503.
- 5 B.N. Chaudret, D.J. Cole-Hamilton, R.S. Nohr und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977) 1546.

- 6 W.L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 7 (a) K.N. Houk, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4092; (b) P. Heimbach, P.W. Jolly und G. Wilke, Adv. Organometal. Chem., 8 (1970) 29; (c) G.P. Chiosoli, G. Salerno, U. Bersellini, F. Dallatomasina und S. Preseglio, Trans. Met. Chem., 3 (1978) 174; (d) D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., 440 (1978) 22; (e) S. Akufagawa, Bull. Chem. Soc. Jap., 49 (1976) 3646; (f) R. Baker und M.J. Grimmin, J. Chem. Soc. Perkin I, (1979) 1264 (und weitere dort zit. Lit.).
- 8 R.F. Heck, Advan. Organometal. Chem., 4 (1966) 243.
- 9 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem., 88 (1976) 144.
- 10 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2780.
- 11 S.D. Ittel, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 223.
- 12 J. Browning, C.S. Cundy, M. Green and F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1969) 20.
- 13 M. Green, S.K. Shakhooki und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1971) 2828.
- 14 H. Hoberg und J. Korff, J. Organometal. Chem., 152 (1978) C39.
- 15 D. Walther und E. Dinjus, Z. Anorg. Allg. Chem., 454 (1979) 11.
- 16 D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem., 405 (1974) 8;
- 17 P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I, Academic Press, New York and London, 1974.
- 18 N.L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4345.
- 19 N.L. Bauld, Tetrahedron Lett., (1963) 1841.