

η^2 -Alkin-Komplexe des η^5 -Cyclopentadienylnickel-1-norbornyls

 Herbert Lehmkuhl^a, Vladimir Dimitrov^{b,*}
^a Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, BG-1113 Sofia, Bulgaria

Eingegangen den 20. Oktober 1995; in revidierter Form den 26. Januar 1996

Abstract

Cp₂Ni reacts at –50°C with 1-norLi (1-nor = 1-norbornyl = bicyclo[2.2.1]heptane-1-yl) in THF to give CpNi-1-norbornyl (**3**) which is stable up to –30°C. **3** reacts with alkynes to complexes of the type CpNi(1-nor)(η^2 -RC≡CR) (R = Me (**5a**), SiMe₃ (**5b**), Ph (**5c**), CH₂OMe (**5d**), CH₂NMe₂ (**5e**), CH₂OSiMe₃ (**5f**)) which are stable at room temperature. **5f** forms when chromatographing on Al₂O₃ the complex CpNi(1-nor)(HOCH₂C≡CCH₂OH) (**5g**). In some cases the complexes (CpNi-1-nor)₂(RC≡CR) (R = SiMe₃ (**6b**), Ph (**6c**)) and (CpNi)₂(RC≡CR) (R = Me (**7a**), SiMe₃ (**7b**), Ph (**7c**), CH₂NMe₂ (**7e**), CH₂OSiMe₃ (**7f**), CH₂OH (**7g**)) are observed in small concentrations as products of thermal decomposition. The compounds were characterized by analytical and spectroscopic data (MS, ¹H and ¹³C NMR).

Zusammenfassung

Cp₂Ni reagiert bei –50°C mit 1-norLi (1-nor = 1-Norbornyl = Bicyclo[2.2.1]-hept-1-yl) zu dem in THF-Lösung bis –30°C stabilen CpNi-1-norbornyl (**3**). **3** reagiert mit Alkinen zu den bei Raumtemperatur stabilen Komplexen vom Typ CpNi(1-nor)(η^2 -RC≡CR) (R = Me (**5a**), SiMe₃ (**5b**), Ph (**5c**), CH₂OMe (**5d**), CH₂NMe₂ (**5e**), CH₂OSiMe₃ (**5f**)). Aus **5f** entsteht beim Chromatographieren auf Al₂O₃ der CpNi(1-nor)(HOCH₂C≡CCH₂OH)-Komplex (**5g**). In einigen Fällen wurden als Produkte einer thermischen Zersetzung die Komplexe (CpNi-1-nor)₂(RC≡CR) (R = SiMe₃ (**6b**), Ph (**6c**)) und (CpNi)₂(RC≡CR) (R = Me (**7a**), SiMe₃ (**7b**), Ph (**7c**), CH₂NMe₂ (**7e**), CH₂OSiMe₃ (**7f**), CH₂OH (**7g**)) in kleinen Konzentrationen beobachtet. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (MS, ¹H- und ¹³C-NMR) charakterisiert.

Keywords: η^2 -Alkyne complexes; η^5 -Cyclopentadienylnickel-1-norbornyl; Alkyl; Cyclopentadienyl; Nickel; Nuclear magnetic resonance (NMR); Alkyne

1. Einleitung

Bei früheren Untersuchungen haben wir durch Reaktion von Nickelocen mit Methyllithium und 2-Butin oder Bis(trimethylsilyl)acetylen bei –78°C in THF erstmals Alkinkomplexe des CpNi-methyls erhalten [1]. Diese Verbindungen sind thermolabil und bilden oberhalb einer bestimmten Temperatur (–30°C für den 2-Butin- und 0°C für den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex) die bekannten (CpNi)₂(Alkin)-Komplexe [1–3]. Wir hofften durch den Einsatz des 1-Norbornylrestes

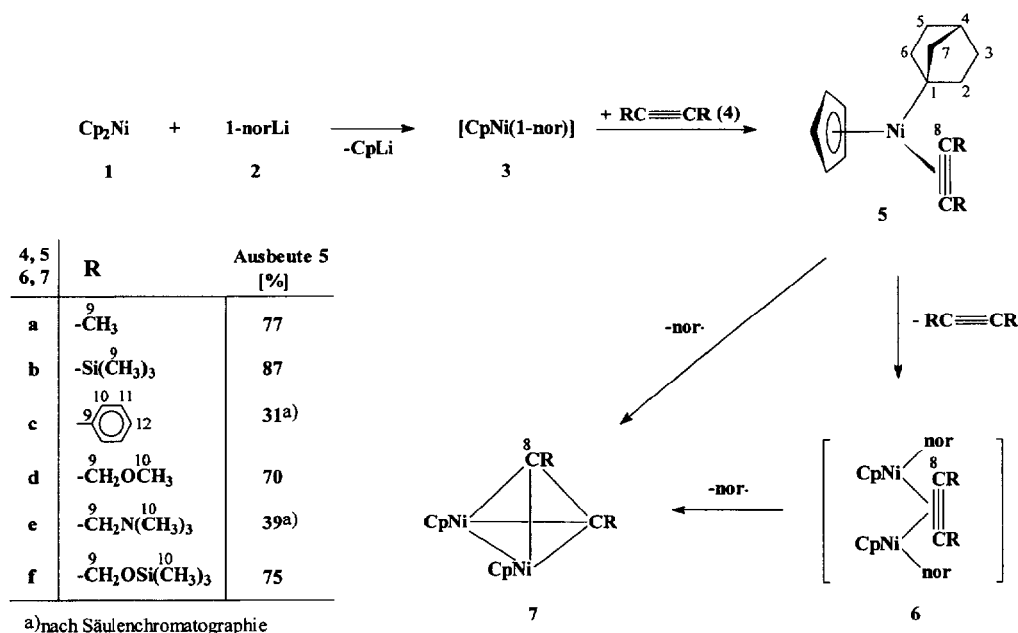
(1-nor = Bicyclo[2.2.1]-hept-1-yl), mit dem bekanntlich eine Reihe ungewöhnlich stabiler Übergangsmetall-Organyle erhalten wurden [4–6], zu stabileren Komplexen des CpNi-1-norbornyls mit Alkine zu gelangen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Nickelocen (**1**) reagiert in THF und Et₂O (oder Gemischen aus beiden) mit 1-Norbornyllithium (**2**) bei –50°C zu einer dunkelroten Lösung des elektronisch und koordinativ ungesättigten CpNi-1-norbornyls (**3**) [7], das bis mindestens –30°C thermisch stabil ist. Bei Zugabe eines Alkins wird CpNi(1-nor) durch Komplexbildung abgefangen, und es entstehen die Komplexe **5a–f** mit guten Ausbeuten (Schema 1). Nach NMR-Un-

* Corresponding author.

¹ Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung von 1989–1990 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.



Schema 1.

tersuchungen (Tabelle 1) ist das Alkin η^2 -, senkrecht zur trigonal-planaren Koordinationsebene gebunden [1,9].

Die Verbindungen **5a–f** können kurzzeitig bei Raumtemperatur gehandhabt werden und sind somit stabiler als die bekannten Alkin-Komplexe des CpNi-methyls [1]. Bei längerem Stehen bei Raumtemperatur beobachtet man bei **5a–c** und **5e–f** die Bildung der Komplexe $(\text{CpNi})_2(\text{RC}\equiv\text{CR})$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**7a**), SiMe_3 (**7b**), Ph (**7c**), CH_2NMe_2 (**7e**) und $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (**7f**), die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden (Schema 1, Tabellen 1 und 2). So wurde z.B. bei der Verbindung

5a in THF- d_8 -Lösung nach 10 h bei RT ein **5a–7a**-Verhältnis von 31:1 und nach 10 Tagen bei RT ein Verhältnis von 13:1 festgestellt. Die Bildung der Komplexe **7** erfolgt wahrscheinlich infolge einer homolytischen Abspaltung des 1-Norbornyl-Restes, der dann als Norbornan NMR-spektroskopisch identifiziert werden kann. Bei den Verbindungen **5b** und **5c** wurde außerdem das Auftreten der Komplexe vom Typ **6** NMR-spektroskopisch beobachtet, bei denen unter Abspaltung von Alkin aus **5** zwei CpNi-1-norbornyl-Fragmente an ein Alkin koordiniert sind. Diese Beobachtung wurde auch massenspektrometrisch durch das Auftreten

Tabelle 1

^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **5**, **6** und **7** (für die Nummerierung der C-Atome siehe Schema 1; für NMR-Daten der Verbindungen **7a** und **7b** siehe [1]; für ^{13}C -NMR-Daten der Alkine **4a–c** und **4g** siehe [8])

Verb.	Cp	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	$\Delta\delta$ (C=C)
5a ^a	94.22	33.79	41.40	31.61	32.23	47.15	62.81	11.65	—	—	—	–10.8
5b ^a	94.62	35.28	43.00	32.07	31.83	49.73	103.96	0.99	—	—	—	–10.1
5b ^b	94.36	35.26	42.68	31.80	31.48	49.45	103.64	0.68	—	—	—	—
6b ^b	94.55	34.76	42.88	31.93	30.06	48.97	111.45	—	—	—	—	—
7b ^b	86.51	—	—	—	—	—	109.50	1.23	—	—	—	—
5c ^a	95.71	43.54	42.68	32.33	32.11	47.68	85.99	129.13	132.76	129.08	128.29	–3.9
6c ^a	93.10	54.16	— ^c	— ^c	— ^c	43.77	92.38	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	—
7c ^a	88.50	—	—	—	—	—	99.08	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	—
5d ^c	93.82	37.72	40.88	30.89	30.76	46.57	71.70	65.66	57.82	—	—	–11.0
	[172] ^d		[131] ^d	[130] ^d	[139] ^d	[133] ^d		[147] ^d	[141] ^d			
5e ^a	94.93	36.57	42.29	32.14	32.74	47.96	70.68	56.39	45.35	—	—	–9.6
7e ^a	88.02	—	—	—	—	—	101.01	61.01	45.90	—	—	—
5f ^a	93.60	36.78	40.87	34.00	30.48	46.30	71.56	56.73	–0.17	—	—	–12.3
7f ^a	86.93	—	—	—	—	—	81.59	—	—	—	—	—
5g ^a	94.67	38.99	42.19	32.04	32.44	47.80	74.89	56.76	—	—	—	–9.4
7g ^a	87.78	—	—	—	—	—	84.35	50.59	—	—	—	—

^a 50.3 MHz, THF- d_8 , 300 K. ^b 50.3 MHz, Benzol- d_6 , 300 K. ^c 75.5 MHz, Toluol- d_8 , 311 K. ^d $J_{\text{C-H}}$ in Hz. ^e Die entsprechenden ^{13}C -Signale sind wegen Überlagerung mit Signalen von **5c** nicht eindeutig sichtbar.

Tabelle 2

¹H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **6** und **7** (die aufgeführten Daten umfassen nur Signale, die zugeordnet werden konnten; für NMR-Daten von **7a** und **7b** siehe [1]).

7a ^a	5.13 (s, Cp), 2.23 (s, CH ₃ C)
6b ^b	5.31 (s, Cp)
7b ^b	5.09 (s, Cp)
6c ^a	5.34 (s, Cp)
7c ^a	5.29 (s, Cp)
7e ^a	5.16 (s, Cp), 3.35 (s, CH ₂ N), 2.33 (s, CH ₃ N)
7f ^a	5.21 (s, Cp), 4.56 (s, CH ₂ O), 0.07 (s, CH ₃ Si)
7g ^a	5.22 (s, Cp), 4.52 (s, CH ₂ O)

^a 200 MHz, THF-*d*₈, 300 K. ^b 200 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K.

charakteristischer Fragmente unterstützt [10]. Die Verbindungen **5** können weitgehend frei von Komplexen **7** erhalten werden, wenn die Aufarbeitung der Reaktionsgemische unterhalb 0°C erfolgt oder eine säulenchromatographische Reinigung angewendet wird (s. Experimenteller Teil). Die NMR-Daten der Komplexe **6** und **7**, die in Tabellen 1 und 2 aufgeführt sind, wurden aus Proben entnommen, in denen die Verbindungen **6** und **7** in größeren Konzentrationen auftraten.

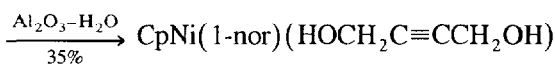
Die beobachteten Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ (Tabelle 1) sind sowohl auf eine Änderung der Ladungsdichte als auch der π -Bindungsanordnung in Liganden zurückzuführen. Darüber hinaus könnten bei Verbindung **5c** Anisotropieeffekte auftreten.

Der 1,4-Dimethoxybutin-2-Komplex **5d** zeigt eine bemerkenswerte Stabilität — auch nach längerem Stehen bei Raumtemperatur konnte keine Bildung von Spezies der Typen **6** oder **7** festgestellt werden. Darüber hinaus ist **5d** weitgehend oxidationsbeständig, so daß nach 1 h Luftkontakt die NMR-Spektren unverändert bleiben.

Bei **5f** kann die Me₃Si-Gruppe protolytisch vom koordinierten Liganden abgespalten werden. Beim Chromatographieren von **5f** auf einer Al₂O₃(II–III)-Säule wurde der entsprechende 2-Butindiol-1,4-Komplex **5g** erhalten (s. Gleichung (1)), der überraschender Weise aus **3** und Butindiol nicht dargestellt werden konnte. Die Verbindung **5g** ist so polar, so daß sie erst mit reinem Methanol von der chromatographischen Säule eluiert werden konnte. Bei längerem Stehen von **5g** wurde auch die Bildung des Komplexes Cp₂Ni₂(HOCH₂C≡CCH₂OH) **7g** in kleinen Konzentrationen NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



5f



5g

(1)

Zusammenfassend, gelang uns mit dem Einsatz des 1-Norbornylrestes eine erhöhte Stabilisierung der Koordination von unterschiedlichen Alkinen an das CpNi-1-norbornyl-Fragment zu erreichen. Die Stabilität der Komplexe ist offensichtlich dem größeren Donor-Einfluß des 1-Norbornylrestes im Vergleich zu anderen Organylresten zurückzuführen [11].

3. Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. NMR-Untersuchungen: Bruker AM-200 FT (¹H- und ¹³C-NMR), WH-400 FT (¹H-NMR) und WM-300 FT (¹³C-NMR); bei ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Daten dienten folgende Lösemittelrest-Signale als interner Standard: THF-*d*₈ (δ = 3.58), Benzol-*d*₆ (δ = 7.15), Toluol-*d*₈ (δ = 2.09) bzw. THF-*d*₈ (δ = 67.4), Benzol-*d*₆ (δ = 128.0), Toluol-*d*₈ (δ = 20.4). Nickelocen wurde aus NiCl₂ · THF [12] durch Umsetzung mit CpNa in THF hergestellt und durch Sublimation i. Vak. gereinigt. 1-Norbornyllithium wurde aus 1-Norbornylchlorid durch Umsetzung mit Li-Sand in *n*-Hexan dargestellt und durch eine Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan gereinigt [13]. Die Verbindungen 1,4-Bis(methoxy)butin-2 (**4d**), 1,4-Bis(dimethylamino)butin-2 (**4e**) und 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)butin-2 (**4f**) wurden uns von Dr. E. Langguth (ehemals ZIOC Rostock) überlassen.

3.1. Spektrale Daten von **4d–f**

4d. ¹H-NMR (200 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 3.87 (s, CH₂O), 3.12 (s, OCH₃). ¹³C-NMR (50.3 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 82.73 (s, CCH₂), 59.65 (t, CH₂O), 56.94 (q, OCH₃).

4e. ¹H-NMR (200 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 3.15 (s, CH₂C), 2.15 (s, CH₃N). ¹³C-NMR (50.3 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 80.27 (s, CH₂C), 48.19 (t, CH₂N), 44.01 (q, CH₃N).

4f. ¹H-NMR (200 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 4.14 (s, CH₂O), 0.61 (s, CH₃Si). ¹³C-NMR (50.3 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K): δ = 83.84 (s, CH₂C), 51.17 (t, CH₂O), -0.22 (q, CH₃Si).

3.2. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(1-norbornyl)nickel (**3**) in THF und allgemeine Vorschrift zur Gewinnung von (η^2 -Alkin)(η^5 -cyclopentadienyl)-(1-norbornyl)nickel-Komplexen **5a–f**

Zu einer Lösung von 4–18 mmol Cp₂Ni in 100–150 ml THF (vorzugsweise 1/5-Gemisch aus THF–Et₂O)

wird bei -50°C die entsprechende Menge 1-Norbornyllithium (1/1-Molverhältnis) in fester Form gegeben. Man beobachtet einen Farbumschlag von Grün nach Rot und rührt noch 2 h bei ca. -50°C . Auf diese Weise dargestellte $[\text{CpNi}(1\text{-nor})]$ -Lösung kann mehrere Tage bei -30°C aufbewahrt werden.

Zur Bildung der Komplexe **5a–f** erfolgt die Zugabe des Alkins zu **3** zwischen -50°C und -30°C . Nach 2 h läßt man auf RT erwärmen und filtriert das ausgefallene CpLi ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der viskose Rückstand mit 100–150 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach erneuter Filtration wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand bei 10^{-3} Torr von Spuren Cp_2Ni und flüchtigen Verunreinigungen befreit.

3.3. $(2,3\text{-}\eta\text{-}2\text{-Butin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(1\text{-norbornyl})\text{-nickel}$ (**5a**)

Aus 3.31 g (17.54 mmol) Cp_2Ni , 1.79 g (17.56 mmol) 1-Norbornyllithium und 0.95 g (17.59 mmol) Butin-2 wurden 3.71 g (13.59 mmol, 77%) **5a** als dunkelrotes Öl erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte bis maximal 0°C .

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): $\delta = 5.22$ (s, Cp), 2.16 (s, 9-H), 1.74 (m, 4-H), 1.48–1.06 (mehrere m, Norbornyl), 0.75 (s, 7-H). Gef.: C, 69.86; H, 7.72; Ni, 22.23. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Ni}$ (273.0). Ber.: C, 70.38; H, 8.12; Ni, 21.50%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 272 (M^+ ; 28%), 219 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 46), 206 (12), 150 (100), 136 (18), 124 (CpNiH ; 29), 123 (CpNi ; 23); 91 (16), 67 (15), 58 (28).

3.4. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^2\text{-bis(trimethylsilyl)acetylen}](1\text{-norbornyl})\text{-nickel}$ (**5b**)

Aus 3.38 g (17.91 mmol) Cp_2Ni , 1.83 g (17.96 mmol) 1-Norbornyllithium und 3.06 g (17.96 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen wurden 6.12 g (15.72 mmol, 87%) **5b** als dunkelrotes Öl erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte bis maximal 0°C .

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): $\delta = 5.24$ (s, Cp), 1.80–1.00 (mehrere m, Norbornyl), 0.33 (s, 9-H). Gef.: C, 61.75; H, 8.25; Ni, 15.14; Si, 14.63. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{NiSi}_2$ (389.3). Ber.: C, 61.70; H, 8.80; Ni, 15.07; Si, 14.43%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 388 (M^+ ; 53), 293 ($\text{CpNi}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$; 11), 290 (28), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 69), 155 (100), 150 (82), 124 (CpNiH ; 12), 123 (CpNi ; 13), 73 (22).

3.5. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-diphenylacetylen})(1\text{-norbornyl})\text{-nickel}$ (**5c**)

Aus 1.82 g (9.64 mmol) Cp_2Ni , 0.98 g (9.62 mmol) 1-Norbornyllithium und 1.72 g (9.66 mmol) Diphenyl-

acetylen wurden 2.10 g Rohprodukt von **5c** erhalten. Dieses wurde in Hexan gelöst und chromatographiert (25×2.5 cm, gefüllt mit neutralem Al_2O_3 (II–III), Hexan) wobei eine rote Fraktion gesammelt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 1.20 g (3.02 mmol, 31%) **5c** als dunkelrote Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{Benzol-}d_6$, 300 K): $\delta = 8.05$ (m, $o\text{-H}_{(\text{Phenyl})}$), 7.19 (m, $\text{H}_{(\text{Phenyl})}$), 5.46 (s, Cp), 1.60–0.90 (mehrere m, Norbornyl), 0.79 (s, 7-H). Gef.: C, 77.33; H, 6.42; Ni, 15.82. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Ni}$ (397.2). Ber.: C, 78.63; H, 6.60; Ni, 14.78%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 396 (M^+ ; 21), 330 (7), 236 (9), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 18), 178 (100), 150 (34), 123 (CpNi ; 12), 95 (27), 81 (69), 67 (97), 58 (12).

3.6. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-bis(methoxy)butin-2}](1\text{-norbornyl})\text{-nickel}$ (**5d**)

Aus 1.46 g (7.74 mmol) Cp_2Ni , 0.79 g (7.75 mmol) 1-Norbornyllithium und 0.89 g (7.81 mmol) 1,4-Bis(methoxy)butin-2 wurden 1.8 g (5.40 mmol, 70%) **5d** als dunkelrotes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): $\delta = 5.30$ (s, Cp), 4.54 (m, 9-H, $^2J_{(9\text{-H(a)}, 9\text{-H(b)})} = -15.5$ Hz, $^5J_{(9\text{-H(a)}, 9'\text{-H(a)})} = 1.5$ Hz, $^5J_{(9\text{-H(a)}, 9'\text{-H(b)})} = 1.0$ Hz), 1.54–0.98 (mehrere m, Norbornyl), 0.81 (s, 7-H). Gef.: C, 65.59; H, 7.69; Ni, 17.53. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NiO}_2$ (333.1). Ber.: C, 64.91; H, 7.87; Ni, 17.62%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 332 (M^+ ; 23), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 94), 150 (100), 124 (CpNiH ; 36), 123 (CpNi ; 35), 58 (32), 45 (47).

3.7. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-bis(dimethylamino)butin-2}](1\text{-norbornyl})\text{-nickel}$ (**5e**)

Aus 0.95 g (5.03 mmol) Cp_2Ni , 0.52 g (5.10 mmol) 1-Norbornyllithium und 0.71 g (5.07 mmol) 1,4-Bis(dimethylamino)butin-2 wurden 1.58 g Rohprodukt von **5e** erhalten. Es wurde in Hexan gelöst und chromatographiert (25×2.5 cm, gefüllt mit neutralem Al_2O_3 (II–III)). Zunächst wurde mit 200 ml Hexan eluiert, danach mit Hexan– Et_2O (von 4:1 bis 1:2) und zuletzt mit 200 ml Et_2O , wobei eine rote Fraktion gesammelt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 0.70 g (1.95 mmol, 39%) **5e** als dunkelrotes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): $\delta = 5.26$ (s, Cp), 3.65 (m, 9-H, AB-Spinsystem, $^2J_{(9\text{-H(a)}, 9\text{-H(b)})} = 15.3$ Hz), 2.26 (s, 10-H), 1.71 (s, 4-H), 1.60–1.00 (mehrere m, Norbornyl), 0.76 (s, 7-H). Gef.: C, 66.34; H, 9.03; N, 7.94; Ni, 15.41. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Ni}$ (359.2). Ber.: C, 66.88; H, 9.98; N, 7.80; Ni, 16.34%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 358 (M^+ , 3), 313 (7), 270 (8), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 23), 198 (31), 150 (45), 58 (100).

3.8. (η^5 -Cyclopentadienyl)[2,3- η -1,4-bis(trimethylsilyloxy)butin-2](1-norbornyl)-nickel (**5f**)

Aus 0.83 g (4.40 mmol) Cp_2Ni , 0.45 g (4.42 mmol) 1-Norbornyllithium und 0.94 g (4.08 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)butin-2 wurden 1.48 g (3.29 mmol, 75%) **5f** als dunkelrotes Öl erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte bis maximal 0°C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): δ = 5.22 (s, Cp), 4.56 (s, 9-H), 1.69 (s, 4-H), 1.45–1.00 (mehrere m, Norbornyl), 0.75 (s, 7-H), 1.10 (s, 10-H). Gef.: C, 58.64; H, 8.42; Ni, 13.02; Si, 12.38. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{NiO}_2\text{Si}_2$ (449.4). Ber.: C, 58.80; H, 8.52; Ni, 13.06; Si, 12.50%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 448 (M^+ ; 3), 382 (8), 306 (5), 264 (6), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 35), 150 (32), 147 (100), 73 (38).

3.9. (η^5 -Cyclopentadienyl)(2,3- η -butin-2-diol-1,4)(1-norbornyl)nickel (**5g**)

2.29 g (5.09 mmol) von **5f** gelöst in Hexan wurden chromatographiert (25×2.5 cm, gefüllt mit neutralem Al_2O_3 (II–III)). Die Verunreinigungen und die Zersetzungsprodukte wurden zunächst mit Hexan und dann mit Et_2O eluiert. Zuletzt wurde das Produkt als rote Fraktion mit Methanol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 0.55 g (1.80 mmol, 35%) **5g** als rotes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): δ = 5.29 (s, Cp), 4.55 (s, 9-H), 1.50–1.00 (mehrere m, Norbornyl), 0.80 (s, 7-H). Gef.: C, 60.90; H, 7.71; Ni, 14.47. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NiO}_2$ (305.0). Ber.: C, 63.00; H, 7.27; Ni, 19.24%. MS (70 eV): m/z (bez. auf ^{58}Ni , in Klammern: rel. Intensitäten) = 304 (M^+ ; 2), 286 ($M - \text{H}_2\text{O}$;

3), 218 ($\text{CpNiC}_7\text{H}_{11}$; 20), 150 (41), 123 (CpNi ; 27), 91 (31), 71 (47), 58 (10), 57 (73), 42 (81), 39 (100).

Literatur und Bemerkungen

- [1] H. Lehmkuhl, F. Danowski, G. Mehler, J. Poplawska und S. Pasynkiewicz, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 387.
- [2] (a) J.F. Tilney-Basset, *J. Chem. Soc.*, (1961) 577. (b) E.W. Randall, E. Rosenberg, L. Milone, R. Rosetti und P.L. Stanghellini, *J. Organomet. Chem.*, **64** (1974) 271. (c) R. Rosetti und P.L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta*, **15** (1975) 149.
- [3] M. Green, J.C. Jeffery, S.J. Porter, H. Razay und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2475.
- [4] B.K. Bower und H.G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2512.
- [5] V. Dimitrov, K.-H. Thiele und D. Schenke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527** (1985) 85.
- [6] V. Dimitrov, *J. Organomet. Chem.*, **282** (1985) 321.
- [7] H. Lehmkuhl und V. Dimitrov, in Vorbereitung.
- [8] (a) Für **4a**: δ = 73.60 ($\text{C}\equiv\text{C}$); E. Breitmeier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, S. 141. (b) Für **4b**: δ = 114.06 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4c**: δ = 89.90 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4g**: δ = 84.30 ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR-Datensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [9] (a) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott und S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 3231. (b) H. Lehmkuhl, T. Keil, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, J. Poplawska und M. Bellenbaum, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 1931.
- [10] Für **6b**: MS (70 eV): m/z = 533 [$\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_{11})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})$], 511 [$\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$], 460 [$\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_{11})_2(\text{C}\equiv\text{C})$]; für **6c**: MS (70 eV): m/z = 518 [$\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_{11})(\text{PhC}\equiv\text{CPh}) - 1$].
- [11] V. Dimitrov, K.-H. Thiele und R. Radeglia, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **503** (1983) 177.
- [12] H. Lehmkuhl, K. Mehler und G. Hauschild, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 438.
- [13] V. Dimitrov, K.-H. Thiele und A. Zschunke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **494** (1982) 144.