Zum Substituenteneinfluß in neuen Ni(0)-Butadiin-Komplexen

On the Influence of Substituents in New Ni(0) Butadiyne Complexes

Uwe Rosenthal*, Siegmund Pulst, Perdita Arndt, Wolfgang Baumann,
Annegret Tillack, Rhett Kempe

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“** an der Universität Rostock,
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 377–384 (1995); eingegangen am 4. Oktober 1994

Butadiyne Ni(0) Complexes, Phosphane, Crystal Structure

It has been shown that disubstituted butadiynes react with $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [1] or $(\text{cod})_2\text{Ni}$ [2] in the presence of Ph_3P to yield mononuclear complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R}' = \text{R} = \text{SiMe}_3$ (**1**), 'Bu (**2**), Ph (**3**) and $\text{R}' = \text{'Bu}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ (**4**) or $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ (**5**)) or dinuclear complexes $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2), \eta^2(3:4)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R}' = \text{R} = \text{SiMe}_3$ (**6**), Ph (**7**)) depending on the stoichiometry applied. For $\text{R}' = \text{R} = \text{'Bu}$ or $\text{R}' = \text{'Bu}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ the dinuclear complexes could not be obtained. Some of the mononuclear complexes with symmetrical ($\text{R}' = \text{R} = \text{SiMe}_3$, 'Bu , Ph) and unsymmetrical disubstituted ($\text{R}' = \text{'Bu}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$) butadiynes have been characterized by X-ray crystal structure analysis to study the influence of different substituents on the structural details of the bonding. As compared to the alkyne complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ the influence of the different substituents in mononuclear butadiyne-complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$ is strongly diminished by the conjugated uncomplexed $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond.

1. Einleitung

Das Komplexierungsverhalten disubstituierter Butadiine ist bisher nur vereinzelt untersucht worden. Beispiele kennt man vom Pt(0) [3], Mn [4], Fe(0) [5], Co(0) [6, 7, 8], Mo(IV) [9], W(IV) [9, 10, 11, 12], Ru(0) [13], Rh(I) [14], Ni(0) [15, 16, 17], Sn [18] und Ca(II) [19]. Typische Beispiele für Molekülstrukturen solcher Komplexe sind: $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2), \eta^2(3:4)\text{-MeC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CMe})$ [4], $\{(\text{py})\text{WCl}_4\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2), \eta^2(3:4)\text{-PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ [10], $\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2(1:2)\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ [14], $\{(\text{cod})\text{Ni}\}_4(\mu^2\text{-}\eta^2(1:2), \eta^2(3:4)\text{-PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ [15].

Mit dem unsubstituierten Butadiin (Diacetylen) konnte eine Reihe ein- und zweikerniger Komplexe des Nickel(0) $\text{L}_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})$ und

$(\text{L}_2\text{Ni})_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2), \eta^2(3:4)\text{-HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})$ ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}$, dipy), dargestellt sowie teilweise strukturell charakterisiert werden [20].

Vor einigen Jahren haben wir die strukturellen Einflüsse der Alkylsubstituenten auf die Alkin-komplexierung in Komplexen des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$, CH_2OMe und CO_2Me untersucht [21]. Wir haben dabei gefunden, daß bei Akzeptor-Substituenten in den IR-Spektren die stärksten Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, in den ^{13}C -NMR-Spektren die größten Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ und eine stärkere Aufweitung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu finden sind. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem Rückbindungsmodell von Dewar, Chatt und Duncanson [22].

Es stand nun die Frage nach einem analogen Substituenten-Einfluß in Komplexen disubstituierter Butadiine $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$ an.

2. Ergebnisse und Diskussion

Nach einer Methode von G. Wilke [1] bilden sich bei der Umsetzung disubstituierter Butadiine mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ im Molverhältnis 1:1 die

* Sonderdruckanforderungen an
Prof. Dr. U. Rosenthal.

** Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

einkernigen Butadiin-Komplexe des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$, **1–5**, die auch aus $(\text{cod})_2\text{Ni}$ und Ph_3P im Molverhältnis 1:2 bei anschließender Zugabe der Butadiine gewonnen werden können (Gl. (1)).

Bei den Komplexen handelt es sich um gut ausgebildete Kristalle, die gelb bis rot und bei Raumtemperatur stabil sind. Die Feststoffe kann man kurzzeitig an der Luft handhaben, während Lösungen in THF, Diethylether oder Toluol oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

In den IR-Spektren treten für **1–5** Valenzschwingungen für die nicht komplexierte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bei 2077 bis 2188 cm^{-1} und für die komplexierte Dreifachbindung bei 1726 bis 1774 cm^{-1} jeweils im Erwartungsbereich auf.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die für Alkine als Zweielektronen-Donatoren typischen Tieffeld-Koordinations-Verschiebungen. Die Resonanzen liegen bei 108 bis 145 ppm.

Ein Überblick zu ausgewählten spektroskopischen Daten der Verbindungen ist in Tab. I gegeben.

Die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ zeigen in Analogie zu den Untersuchungen an den Alkin-komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ [21] die größten Werte bei den Substituenten, die hinsichtlich der induktiven Effekte die schwächeren Donatoren sind.

Die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ an den komplexierten und den nicht komplexierten alkinischen C-Atomen in den ^{13}C -NMR-Spektren lassen keinen Trend erkennen. Im Vergleich zu Komplexen disubstituierter Alkine werden danach Substituenteneffekte in den Butadiin-Komplexen durch die in Konjugation befindliche Dreifachbindung ausgeglichen.

Ein ähnliches Bild zeigt auch eine Gegenüberstellung der Röntgenkristallstrukturanalysen, die für **1**, **2** und **3** ausgeführt werden konnten [23] (Tab. II, Abb. 1–3).

In Tab. III sind ausgewählte Abstände und Winkel für **1**, **2** und **3** verglichen.

Die Grundstrukturen für **1**, **2** und **3** sind weitgehend identisch. Das zentrale Nickelatom ist jeweils trigonal-planar durch die Atome P(1) und P(2) sowie das Zentrum der Dreifachbindung koordiniert. Die komplexierten C-Atome der Butadiene und die P-Liganden sind nahezu symme-

Substituent R	SiMe ₃ 1	^t Bu 2	Ph 3
IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [cm^{-1}]			
Freies Diin	2068	2144	2151
Kompl. Diin: C(3) $\equiv$ C(4)	2077/2117	2188	2157
C(1) $\equiv$ C(2)	1726	1774	1771
Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu$			
C(1)C(2)	–342	–370	–380
^{13}C -NMR [ppm]			
δ Komplex (δ freies Diin)			
C(1)	140,1 (86,2)	145,8 (86,2)	138,6 (83,0)
C(2)	137,5 (89,5)	108,1 (65,2)	117,1 (75,7)
C(3)	99,2 (89,5)	73,0 (65,2)	84,2 (75,7)
C(4)	110,7 (86,2)	110,2 (86,2)	107,4 (83,0)
Koordinationsverschiebung $\Delta\delta$			
C(1)	53,9	59,6	55,6
C(2)	48,0	42,9	41,4
C(3)	9,7	7,8	8,5
C(4)	24,5	24,0	24,4

Tab. I. Ausgewählte spektroskopische Daten der Ni(0)-Komplexe disubstituierter Butadiene $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR})$ im Vergleich mit den dazugehörigen freien Butadienen $\text{R}-\text{C}(1)\equiv\text{C}(2)-\text{C}(3)\equiv\text{C}(4)-\text{R}$.

$$\Delta\nu = \nu(\text{kompl. Diin}) - \nu(\text{freies Diin}); \Delta\delta = \delta(\text{kompl. Diin}) - \delta(\text{freies Diin}).$$

	1	2	3	4
Farbe	orange	gelb	rot	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	11,762(1)	10,469(1)	12,029(1)	10,586(1)
b [Å]	10,731(1)	17,805(1)	13,998(2)	17,648(2)
c [Å]	33,858(2)	24,538(3)	14,662(2)	25,150(2)
α [°]	90	90	107,614(8)	90
β [°]	93,356(3)	101,000(6)	100,10(1)	101,713(5)
γ [°]	90	90	114,184(9)	90
Elementarzellenvolumen [Å ³]	4266,2(6)	4489,9(7)	2015,3(4)	4600,5(7)
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1,214	1,207	1,294	1,204
Formeleinheiten Z	4	4	2	4
Strahlung	CuK α	MoK α	MoK α	MoK α
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,12	0,54	0,60	0,55
$\theta_{\max}$	75,1	27,4	27,4	23,35
Gemessene Reflexe	8696	10475	9548	6848
Symmetrieunabhängige Reflexe	8514	10242	9183	6679
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7123	7954	7873	3825
Anzahl verfeinerte Parameter	446	497	497	480
R_1^*	0,054	0,061	0,038	0,057
wR_2^*	0,139	0,171	0,094	0,150
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,67	0,92	0,48	0,61

Tab. II. Kristallographische Daten für 1–4.

* Bezieht sich auf alle beobachteten Reflexe.

trisch gebunden. Bei fast allen Abständen und Winkeln sind innerhalb der Fehlerbreite keine signifikanten Unterschiede festzustellen, die auf Substituenteneinflüsse zurückzuführen sind.

Eine Ausnahme bildet der Winkel C1–C2–C3, der einen Trend zu einer geringeren Abwinkelung bei stärkerer Komplexierung erkennen läßt. Möglicherweise ist, wie in [9], eine Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der freien C $\equiv$ C-Dreifachbindung in der Ni–C1–C2-Ebene mit der Ni–C-Bindung zu diskutieren.

Beim Vergleich von Strukturen der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CR})$ mit R = SiMe₃ [24], C $\equiv$ CSiMe₃ **1** und Ph [25] (Tab. IV) zeigt sich für die beiden ersten Verbindungen, daß die Einführung einer unkomplexierten Dreifachbindung einen größeren C1–C2-Abstand, d.h. eine stärkere Komplexierung bewirkt. Auffällig ist weiterhin, daß in **1** der Ni–C(R)- im Vergleich zum Ni–C(Si)-Abstand verkürzt ist, was mit einer geringeren Abweichung von der Alkinlinearität einhergeht. Dieses bleibt anders als für R = Ph ohne

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Konsequenzen für die Abstände der *trans*-ständigen P-Atome zum Ni.

Während ein Substituenteneinfluß in **1**, **2** und **3** bei den spektroskopischen und strukturellen Vergleichen kaum nachzuweisen ist, ergibt er sich bei komplex-chemischen Untersuchungen. So erfolgen bei Umsetzungen mit unsymmetrisch substituierten Butadiinen zu **4** und **5** nach Gl. (1) vorzugsweise Komplexierungen jeweils an den SiMe₃-freien C≡C-Dreifachbindungen. Die Regioselek-

Tab. III. Ausgewählte Strukturdaten der Ni(0)-Komplexe disubstituierter Butadiine **1**, **2** und **3**.

Substituent R	SiMe ₃ 1	^t Bu 2	Ph 3
Bindungslängen [Å]			
C(1)–C(2)	1,288(4)	1,279(4)	1,286(3)
C(2)–C(3)	1,392(4)	1,401(4)	1,389(3)
C(3)–C(4)	1,213(4)	1,190(5)	1,197(3)
Ni–C(1)	1,924(3)	1,911(3)	1,886(2)
Ni–C(2)	1,895(3)	1,902(3)	1,896(2)
Ni–P(1)	2,1780(8)	2,1806(9)	2,1777(6)
Ni–P(2)	2,1781(8)	2,1658(9)	2,1696(5)
Winkel [°]			
C(2)–C(1)–R	138,1(2)	140,3(3)	138,8(2)
C(1)–C(2)–C(3)	147,9(3)	149,3(3)	151,3(2)
P(2)–Ni–P(1)	114,65(3)	113,75(4)	113,35(2)
C(1)–Ni–C(2)	39,42(11)	39,18(13)	39,74(8)

Tab. IV. Ausgewählte Strukturdaten der Ni(0)-Komplexe.

Substituent R	SiMe ₃ ^a	C≡CSiMe ₃	Ph ^b
1			
Bindungslängen [Å]			
C(1)–C(2)	1,256(2)	1,288(4)	1,273(8)
Ni–C(Si)	1,927(2)	1,924(3)	1,926(6)
Ni–C(R)	1,927(2)	1,895(3)	1,884(6)
Ni–P(1)	2,172(1)	2,1780(8)	2,151(2)
Ni–P(2)	2,172(1)	2,1781(8)	2,176(2)
Winkel [°]			
C(2)–C(1)–(Si)	143,3(1)	138,1(2)	138,7(5)
C(1)–C(2)–(R)	143,3(1)	147,9(3)	148,2(5)
P(2)–Ni–P(1)	112,04(7)	114,65(3)	105,4(1)
C(1)–Ni–C(2)	38,14(7)	39,42(11)	39,0(3)

^a Zit. [24]; ^b Zit. [25].

tivität dieser Umsetzungen ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Für Komplex **5** mit R' = Ph ist sie eindeutig, denn in Lösung konnte NMR-spektroskopisch lediglich die Komplexierung an der phenylsubstituierten Dreifachbindung nachgewiesen werden. Dagegen zeigt **4** mit R' = ^tBu in Lösung ein Gleichgewicht (6:1) der Komplexierung an beiden verschiedenen Dreifachbindungen des Diins.

Im Festzustand konnte die Koordinierung an der ^tBu-substituierten Dreifachbindung durch eine Röntgenstrukturanalyse von **4** [23] (Tab. II) belegt werden.

Dabei ergeben sich ein analoges Grundgerüst und nahezu gleiche Abstände und Winkel wie in den Verbindungen **1**, **2** und **3**. Die Regioselektivität der Komplexierung ist zweifelsfrei ersichtlich (Abb. 4).

Die Koordinierung an der SiMe₃-freien Dreifachbindung ist bereits für WCl₄(Ph–C≡C–C≡C–SiMe₃)(OEt₂) [10] nachgewiesen worden. Die Wechselwirkung des elektronenarmen d²-Fragments WCl₄ mit der an der Phenyl-Gruppe gebundenen, elektronenreichen C≡C-Dreifachbindung wurde durch MO-Betrachtungen plausibel gemacht. Die gleiche Regioselektivität mit dem elektronenreichen d¹⁰-Rumpf (Ph₃P)₂Ni könnte überraschen, entspricht aber Austauschexperimenten des

Abb. 4. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit e.s.d.: Ni–C1 1,907(6), Ni–C2 1,898(5), Ni–P1 2,1675(15), Ni–P2 2,182(2), C1–C2 1,276(7), C2–C3 1,387(8), C3–C4 1,223(8); C1–C2–C3 149,3(6), C8–C1–C2 139,6(5), P1–Ni–P2 113,81(6), C1–Ni–C2 39,2(2).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ mit Tolan [26] oder $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [24], bei denen das komplexierte Alkin quantitativ substituiert wird.

Der Verlauf der Reaktionen mit unsymmetrisch substituierten Butadiinen ergänzt zudem die Resultate von Betrachtungen zur Komplexierung symmetrisch disubstituierter Butadiine. Dabei wurden die Dreifachbindungen stärker komplexiert, die die größten Wellenzahlverschiebung zeigen. Wegen der nur geringfügig spektroskopischen und strukturellen Unterschiede war allerdings keine eindeutige Aussage möglich.

Bei Reaktionen der einkernigen Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CR})$ **1** und **3** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bilden sich in glatter Reaktion die zweikernigen Butadiin-Komplexe des Typs $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2),\eta^2(3:4)\text{-R}'\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CR})$ ($\text{R}' = \text{R} = \text{SiMe}_3$ (**6**), Ph (**7**)) (Gl. (2)).

Erstaunlich ist, daß für $\text{R}' = \text{R} = \text{'Bu}$ und $\text{R}' = \text{'Bu}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$ trotz intensiver Bemühungen kein Zweikernkomplex zu erhalten war, obwohl wie

weiter oben dargestellt, bei dem unsymmetrisch substituierten Butadiin $\text{'BuC}\equiv\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ die Koordinierung bevorzugt an der zur 'Bu -substituierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung unter Ausbildung von **4** erfolgt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind mit Hilfe von Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Die Synthese der unsymmetrisch substituierten Butadiene erfolgt wie beschrieben [27]. Für spektroskopische Messungen wurden folgende Geräte verwendet: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker AC 250- und ARX 300-NMR-Spektrometer (Lösungsmittel $\text{THF-}d_8$, β -Methylensignale als Referenz ($\delta_{\text{H}} = 1,73$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 25,2$ ppm). Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen erfolgte mit Hilfe von ^1H -, ^{13}C -Polarisationstransfer-Experimenten (DEPT und INEPT), wobei eine auf $^3J(\text{C,H}) = 5$ Hz optimierte INEPT-Messung die Unterscheidung der quaternären C-Atome erlaubt. AMD 402-Massenspektrometer.

Darstellung der Komplexverbindungen

Methode A: Unter Rühren werden bei R.T. zu 0,56 g (0,92 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [1] in 5 ml THF 0,92 mmol Butadiin in 10 ml THF gegeben, wobei in 4 h das entstehende Ethen über einen Blasenähler entweicht. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei 20 °C abkondensiert. Der hinterbleibende schaumige Rückstand löst sich in THF bei 40 °C und kristallisiert nach Überschichten mit *n*-Hexan. Nach 1 bis 2 d wird die Mutterlauge abgehebert, die entstandenen Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Methode B: Eine gelbe Suspension von 0,76 g (2,76 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ [2] in 20 ml THF wird mit 1,45 g (5,53 mmol) Ph_3P in 10 ml THF versetzt. Die braunrote Lösung wird auf –50 °C gekühlt und eine Lösung von 2,76 mmol Butadiin in 10 ml THF zugehebert. In 3 h wird auf R.T. erwärmt, wobei die Lösung klar orange bis orangerot wird. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei 20 °C abkondensiert. Der hinterbleibende schaumige Rückstand löst sich in THF bei 40 °C und kristallisiert nach Überschichten mit *n*-Hexan. Nach 1 bis 2 d wird die Mutterlauge entfernt, die entstandenen Kristalle mehrfach mit

n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ **1**

Methode A: 0,18 g (0,93 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ und 0,56 g (0,92 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ergeben 0,53 g (0,68 mmol, 73%). – *Methode B:* 0,76 g (2,76 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 1,45 g (5,53 mmol) PPh_3 und 0,54 g (2,77 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ergeben 1,81 g (2,33 mmol, 84%); orange Kristalle, Fp.: 150–153 °C (Zers.).

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{NiP}_2\text{Si}_2$ (777,8)

Ber. C 71,03 H 6,23 Ni 7,55%,
Gef. C 71,11 H 6,54 Ni 7,80%.

MS (FAB): $m/z = 777$ (M^+). – IR (Nujol): 1726 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert), 2117 , 2077 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ frei). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0,26$ (s, 9H, SiMe_3), $-0,11$ (s, 9H, SiMe_3), $7,05\text{--}7,23$ (m, 18H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$), $7,32\text{--}7,42$ (m, 12H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 41,7$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 28\text{ Hz}$), $40,4$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 28\text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 0,0$ (s, SiMe_3), $0,4$ (d, $^4J(\text{C,P}) = 1\text{ Hz}$, SiMe_3), $99,2$ (dd, $^3J(\text{C,P}) = 3\text{ Hz}/13\text{ Hz}$, C(3)), $110,7$ (d, $^4J(\text{C,P}) = 4\text{ Hz}$, C(4)), $137,5$ (dd, $^2J(\text{C,P}) = 8\text{ Hz}/31\text{ Hz}$, C(2)), $140,1$ (dd, $^2J(\text{C,P}) = 9\text{ Hz}/32\text{ Hz}$, C(1)).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-}^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu})$ **2**

Methode A: 0,15 g (0,92 mmol) $^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu}$ und 0,56 g (0,92 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ergeben 0,50 g (0,61 mmol, 67%). – *Methode B:* 0,65 g (2,37 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 1,25 g (4,77 mmol) PPh_3 und 0,38 g (2,34 mmol) $^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu}$ ergeben 1,39 g (1,70 mmol, 73%); gelbe, stäbchenförmige Kristalle, **2** kristallisiert mit einem Molekül THF pro Formeleinheit, Schmelzverhalten: 112 °C Farbänderung von gelb nach orange, 120 °C Tröpfchen, 132 °C Schmelzen (Zers.).

$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{NiP}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (817,8)

Ber. C 76,37 H 6,92 Ni 7,18%,
Gef. C 76,30 H 7,21 Ni 7,34%.

MS (FAB): $m/z = 745$ ($\text{M}^+ - \text{THF}$). – IR (Nujol): 1774 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert), 2188 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ frei). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,71$ (s, 9H, CMe_3), $0,79$ (s, 9H, CMe_3), $6,99\text{--}7,16$ (m, 18H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$ (meta+para)), $7,29\text{--}7,33$ (m, 6H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$ (ortho)), $7,35\text{--}7,44$ (m, 6H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$ (ortho)). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 303 K: $\delta = 41,4$ (s), 333 K: $41,7$ (Schwerpunkt eines AB-Systems). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 220 K: $\delta = 29,1$ (s, CMe_3), $30,9$ (s, CMe_3), $31,9$ (s, CMe_3), $35,2$ (t, $^3J(\text{C,P}) = 1\text{ Hz}$, CMe_3), $73,0$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 18\text{ Hz}$, C(3)), $108,1$ (dd, $^2J(\text{C,P}) =$

$5\text{ Hz}/35\text{ Hz}$, C(2)), $110,2$ (d, $^4J(\text{C,P}) = 5\text{ Hz}$, C(4)), $145,8$ (dd, $^2J(\text{C,P}) = 8\text{ Hz}/44\text{ Hz}$, C(1)).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ **3**

Änderung der Arbeitsvorschriften: Da das Produkt nur mäßig löslich in THF ist, wird die Reaktionslösung im Vakuum auf 5–10 ml eingengt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. – *Methode A:* 1,12 g (1,83 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, 0,37 g (1,83 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ ergeben 1,27 g (1,62 mmol, 88%). – *Methode B:* 1,15 g (4,18 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 2,20 g (8,39 mmol) PPh_3 und 0,85 g (4,20 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ ergeben 2,44 g (3,11 mmol, 74%); rote Kristalle oder orangefarbenes Pulver, Fp.: 175–180 °C (Zers.).

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{NiP}_2$ (785,6)

Ber. C 79,50 H 5,14 Ni 7,47%,
Gef. C 79,64 H 5,09 Ni 7,41%.

MS (FAB): $m/z = 785$ (M^+). – IR (Nujol): 1771 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert), 2157 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ frei). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6,74\text{--}6,92$ (m), $7,02\text{--}7,16$ (m), $7,29\text{--}7,44$ (m). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 40,7$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 21\text{ Hz}$), $41,7$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 21\text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 84,2$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 13\text{ Hz}$, C(3)), $107,4$ (d, $^4J(\text{C,P}) = 6\text{ Hz}$, C(4)), $117,1$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 33\text{ Hz}$, C(2)), $138,6$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 37\text{ Hz}$, C(1)).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-}^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ **4**

Methode A: 0,44 g (0,72 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, 0,13 g (0,73 mmol) $^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ergeben 0,36 g (0,43 mmol, 60%). – *Methode B:* 0,47 g (1,71 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 0,89 g (3,39 mmol) PPh_3 und 0,30 g (1,68 mmol) $^i\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ergeben 1,00 g (1,20 mmol, 71%); gelbe, stäbchenförmige Kristalle, Schmelzverhalten: 102 °C feucht, 119 °C Schmelzen (Zers.).

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{NiP}_2\text{Si}\cdot 0,5\text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ (797,8)

Ber. C 73,76 H 6,58 Ni 7,36%,
Gef. C 73,72 H 6,89 Ni 7,23%.

MS (FAB): $m/z = 760$ ($\text{M}^+ - 0,5\text{ THF}$). – IR (Nujol): 1759 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert), 2092 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ frei). Die NMR-Spektren zeigen zwei Regioisomere **4a** und **4b**, die in THF in einem Verhältnis von 6:1 vorliegen. Die Kristalle enthalten 0,5 THF/Formeleinheit.

4a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0,20$ (s, 9H, SiMe_3 frei), $0,83$ (s, 9H, CMe_3 koordiniert), $7,30\text{--}7,49$ (m, $\text{P-C}_6\text{H}_5$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (in THF): $\delta = 40,6$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 23\text{ Hz}$), $41,6$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 22\text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 0,2$ (s, SiMe_3), $31,7$ (s, CMe_3), $35,6$ (dd, $^3J(\text{C,P}) = 7\text{ Hz}/7\text{ Hz}$, CMe_3), $99,8$ (dd, $^3J(\text{C,P}) = 2\text{ Hz}/15\text{ Hz}$, C(3)), $107,3$ (d, $^4J(\text{C,P}) = 4\text{ Hz}$, C(4)).

108,0 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 5 \text{ Hz}/37 \text{ Hz}$, C(2)), 152,3 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 8 \text{ Hz}/46 \text{ Hz}$, C(1)).

4b: $^1\text{H-NMR}$ (in THF): $\delta = -0,26$ (s, 9H, SiMe_3 koordiniert), 0,84 (s, 9H, CMe_3 frei), 7,30–7,49 (m, P– C_6H_5). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 39,9$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 31 \text{ Hz}$), 42,4 (d, $^2J(\text{P,P}') = 31 \text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 0,6$ (s, SiMe_3), 30,9 (s, CMe_3), quartäre C von **4b** konnten nicht detektiert werden.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2(1:2)\text{-PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ **5**

Methode A: 0,90 g (1,47 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und 0,32 ml (0,29 g, 1,47 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ergeben 0,72 g (0,92 mmol, 63%). – *Methode B*: 0,97 g (3,53 mmol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 1,85 g (7,05 mmol) PPh_3 und 0,77 ml (0,70 g, 3,53 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ergeben 1,86 g (2,38 mmol, 67%); gelbe Kristalle, Fp.: 158–163 °C (Zers.).

$\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{NiP}_2\text{Si}$ (781,7)

Ber. C 75,28 H 5,68 Ni 7,51%,

Gef. C 75,10 H 5,66 Ni 7,60%.

MS (70 eV): $m/z = 781$ (M^+). – IR (Nujol): 1758 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert), 2106 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ frei). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0,14$ (s, 9H, SiMe_3), 6,81–6,86 (m, 5H, arom. H), 7,02–7,21 (m, 18H, arom. H), 7,36–7,46 (m, 12H, arom. H). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 38,8$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 21 \text{ Hz}$), 39,6 (d, $^2J(\text{P,P}') = 21 \text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 0,1$ (s, SiMe_3), 99,2 (dd, $^3J(\text{C,P}) = 3 \text{ Hz}/13 \text{ Hz}$, C(3)), 111,7 (d, $^4J(\text{C,P}) = 4 \text{ Hz}$, C(4)), 117,1 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 7 \text{ Hz}/39 \text{ Hz}$, C(2)), 125,9 (s, C– C_6H_5 (para)), 127,8 (s, C– C_6H_5 (meta)), 137,7 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 8 \text{ Hz}/45 \text{ Hz}$, C(1)).

$\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2),\eta^2(3:4)\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ **6**

1,18 g (1,96 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 10 ml THF gelöst und zu einer Lösung von 1,53 g (1,93 mmol) **1** in 5 ml THF gegeben. Das ent-

stehende Ethen kann über einen Blasenähler entweichen. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel langsam abgezogen und das Rohprodukt aus einem THF/Hexan-Gemisch umkristallisiert. Ausbeute: 2,00 g (1,47 mmol, 75%); feine, goldgelbe Nadeln. Fp.: 144–145 °C (Zers.).

$\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{P}_4\text{Ni}_2\text{Si}_2$ (1361,2)

Ber. C 72,35 H 5,79 Ni 8,62%,

Gef. C 72,04 H 6,02 Ni 8,73%.

MS (FAB): $m/z = 1098$ ($\text{M}^+ - \text{PPh}_3$). – IR (Nujol): 1647 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert, as), $1742/1755 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert, sy). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0,55$ (s, 18H, SiMe_3), 7,03–7,28 (m, P– C_6H_5), 7,40 (t, P– C_6H_5). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 37,4$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 33 \text{ Hz}$), 38,0 (d, $^2J(\text{P,P}') = 33 \text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 1,6$ (s, SiMe_3), 124,4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 147,8 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^2(1:2),\eta^2(3:4)\text{-PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ **7**

Eine Suspension von 0,15 g (0,19 mmol) **3** in 10 ml THF wird mit 0,13 g (0,21 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 6 ml THF versetzt. Nach 3 h Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel auf 5 ml eingeeengt und mit 3 ml Hexan überschichtet. Es bilden sich rote Kristalle von **7**, die ein THF-Molekül pro Formeleinheit enthalten. Ausbeute: 0,16 g (0,11 mmol, 55%). Fp.: 130–133 °C (Zers.).

$\text{C}_{88}\text{H}_{70}\text{P}_4\text{Ni}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (1441,0)

Ber. C 76,68 H 5,47 Ni 8,15%,

Gef. C 76,63 H 5,74 Ni 7,91%.

MS (FAB): $m/z = 1106$ ($\text{M}^+ - \text{THF}$, PPh_3). – IR (Nujol): 1688 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert, as), 1760 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ koordiniert, sy). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6,51$ (t, meta), 6,58 (t, para), 6,65 (d, ortho), 6,98 (t, meta), 7,00 (t, meta), 7,11 (t, para), 7,14 (t, para), 7,24 (t, ortho), 7,24 (t, ortho), 7,31 (t, ortho). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 39,0$ (d, $^2J(\text{P,P}') = 25 \text{ Hz}$), 39,3 (d, $^2J(\text{P,P}') = 25 \text{ Hz}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 123,5$ (s, C– C_6H_5 (para)), 127,1 (s, C– C_6H_5 (meta)), 128,6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 135,9 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

- [1] G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* **74**, 693 (1962).
- [2] G. Wilke, *Angew. Chem.* **72**, 581 (1960).
- [3] J. B. B. Heyns, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **160**, 337 (1978).
- [4] G. G. Cash, R. C. Pettersen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1630.
- [5] K. H. Pannell, G. M. Crawford, *J. Coord. Chem.* **2**, 251 (1973).
- [6] W. Hübel, R. Merenyi, *Chem. Ber.* **96**, 930 (1963).
- [7] A. Ragni, G. Peyronel, E. F. Trogu, *Atti Soc. Nat. Mat. Modena* **94**, 1 (1963).
- [8] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **92**, 570 (1980).
- [9] K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518**, 175 (1984).
- [10] M. Kersting, K. Dehnicke, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **309**, 125 (1986).
- [11] K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527**, 7 (1985).
- [12] K. Stahl, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **316**, 85 (1986).
- [13] N. W. Alcock, A. F. Hill, R. P. Melling, A. R. Thompson, *Organometallics* **12**, 641 (1993).
- [14] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **12**, 1359 (1993).
- [15] M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, The 30th International Conference on Coordination Chemistry July 24–29, 1994 Kyoto, Japan, Abstracts of Papers, Seite 229.
- [16] H. J. Riegel, Dissertation, Bochum (1982).
- [17] H. F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser, G. Cordier, *Chem. Ber.* **122**, 43 (1989).
- [18] W. J. Evans, R. A. Keyer, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 837.
- [19] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2454 (1990).
- [20] W. Bonrath, Dissertation (K.-R. Pörschke), Universität Bochum (1988); W. Bonrath, K.-R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **100**, 853 (1988).
- [21] U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **389**, 409 (1990).
- [22] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C71 (1951); J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [23] Röntgenkristallstrukturanalysen mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α - oder CuK α -Strahlung. Strukturlösung mit Direkten Methoden SHELXS-86 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* 1990, 46, 467–473), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren an F²: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.* 1993, in Vorb.). Strukturdarstellung: SCHAKAL-92 (E. Keller, Universität Freiburg (1992)). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [24] U. Rosenthal, W. Schulz, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **550**, 169 (1987).
- [25] T. Bartik, B. Happ, M. Iglewsky, H. Bandmann, R. Boese, P. Heimbach, T. Hoffmann, E. Wenschuh, *Organometallics* **11**, 1235 (1992).
- [26] U. Rosenthal, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] J. A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis* 128 (1983); R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **28**, 4591 (1972).