

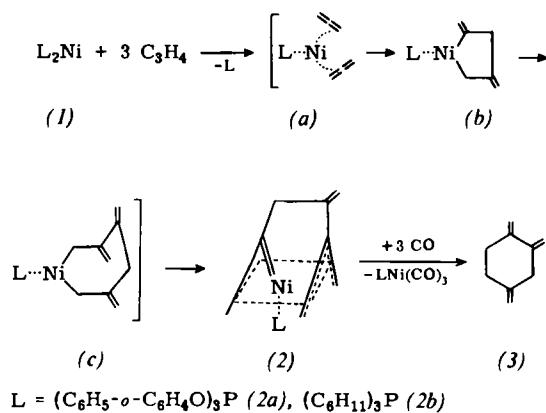
vollständigen Strukturbestimmung durch dreidimensionale Röntgen-Analyse führten.

Unsere Untersuchungen über Bis(tri-2-biphenylphosphit)nickel (1)^[6] haben gezeigt, daß dieser Komplex mit koordinativ ungesättigtem Nickel(0) es ermöglicht, Zwischenprodukte der Allen-Oligomerisation abzufangen.

Allen reagiert mit (1) (3:1) in Toluol bei 20°C zu einem orangefarbenen, kristallinen Produkt (2a) der Zusammensetzung C₉H₁₂NiL [L=(C₆H₅-o-C₆H₄O)₃P], das sich mit Triphenylphosphan oder Kohlenmonoxid quantitativ zu 1,2,4-Trimethylencyclohexan (3) umsetzen läßt. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von (2a), das dem des analogen Pd-Komplexes^[7] ähnlich ist, geht hervor, daß eine freie C=C-Bindung sowie ein *cis*-Bis(π-allyl)nickel-System vorliegt: τ=5.3(1H), 5.6(1H), 7.40(2H), 7.56(2H), 7.63(2H), [8.60d(2H); J=10.4 Hz], [8.68 d(2H); J=9.7 Hz].

Ganz analog kann auch die entsprechende Verbindung (2b) mit Tricyclohexylphosphan als zusätzlichem Liganden L dargestellt werden, deren Struktur sowohl anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ($\tau = 4.84(1\text{H}), 5.26(1\text{H}), 6.90(2\text{H}), 7.05(4\text{H})$, [8.13d (2H), $J = 10\text{ Hz}$], [8.21d (2H); $J = 9\text{ Hz}$]) als auch durch Röntgen-Strukturanalyse^[8] bewiesen wurde.

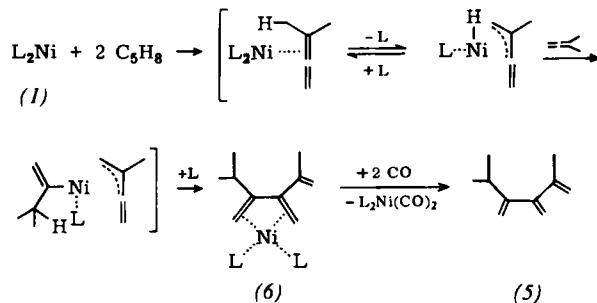
Wir nehmen an, daß (2) in mehreren Schritten über folgende Zwischenstufen gebildet wird:



Stufe (a) entspricht einem $\text{LNi-Bis(olefin)-Komplex}$, in dem je eine der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zweier Allenmoleküle wie bei einem analogen Bis(äthylen)-System^[9] so an den LNi-Rest gebunden sind, daß sich die vier C-Atome mit dem LNi praktisch in einer Ebene befinden. Eine $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung führt zu (b) mit zwei $\text{Ni}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen, von denen die Metall-Vinylbindung erneut an Allen zu (c) addiert wird. Der Ligand in (c) klappt schließlich unter Bildung eines *cis*-Bis(π -allyl)nickel-Systems mit formal fünffach koordiniertem Nickel um. Bei erhöhter Temperatur oder unter dem Einfluß von Donoren werden die Allylgruppen von (2) miteinander verknüpft, und 1,2,4-Trimethylencyclohexan (3) spaltet sich ab. In (2) liegen asymmetrische Allylgruppen vor^[8], so daß insbesondere die der „*exo*“-Methylengruppe gegenüberstehende Allylgruppe mit einer $\text{C}=\text{C}$ - und einer $\text{C}-\text{C}$ -Bindung zu schreiben ist.

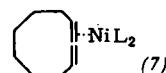
Anders verläuft die Umsetzung von (1) mit 1,1-Dimethylallen (1:2) in Toluol. Bei 20°C erhält man einen hellgelben, schwerlöslichen Stoff (4) der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NiL_2$ [$L = (C_6H_5-o-C_6H_4O)_3P$], welcher mit Kohlenmonoxid bei -78°C oder mit Triphenylphosphan bei 80°C in 90-95% Ausbeute zu 2,5-Dimethyl-3,4-dimethy-

len-1-hexen (5) reagiert. Dieses Trien bildet sich am L_2Ni^0 -System bei $60^\circ C$ katalytisch. Bisher konnte noch nicht entschieden werden, ob in (4) die Allenmoleküle bereits verknüpft sind oder ob dies erst im Augenblick der Verdrängung geschieht. Wahrscheinlich liegt ein Komplex mit (5) entsprechend (6) vor, der möglicherweise über eine π -Allylstufe entsteht, die im Sinne eines bei einem Propylen-NiL-Komplex gefundenen Gleichgewichts^[10] erzeugt wird:



(6) entspricht dem aus (1) und Butadien entstehenden Komplex^[6].

Die einfachste Zwischenstufe fanden wir bei der Reaktion von (1) mit 1,2-Cyclononadien (1:1), wobei ein Cyclo-nonadien-NiL₂-Komplex (7) gebildet wird.



1,2-Cyclononadien wird durch Triphenylphosphan aus (7) unverändert verdrängt. Bei 60°C wird es jedoch an (1) katalytisch oligomerisiert; im Reaktionsprodukt lassen sich massenspektrometrisch Trimere bis Hexamere nachweisen.

Eingegangen am 15. September 1971 [Z 542a]

- [1] W. Brenner, P. Heimbach, H.J. Hey, E.W. Müller u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).
 - [2] R.E. Benson u. R.V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4247 (1959).
 - [3] F.W. Hoover u. R.V. Lindsey, J. Org. Chem. 34, 3057 (1969).
 - [4] S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani u. S. Ueda, Tetrahedron Lett. 1969, 297.
 - [5] S. Otsuka, A. Nakamura, S. Ueda u. K. Tani, Chem. Commun. 1971, 863.
 - [6] M. Englert, P.W. Jolly u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 84 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 77 (1971).
 - [7] T. Okamoto, Y. Sakakitara u. S. Kunchika, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 2658 (1970).
 - [8] B.L. Barnett, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 84, 121 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).
 - [9] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., im Druck.
 - [10] H. Bönnemann, Angew. Chem. 82, 699 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 736 (1970).

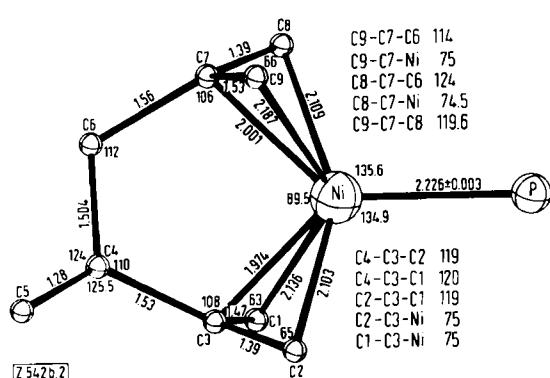
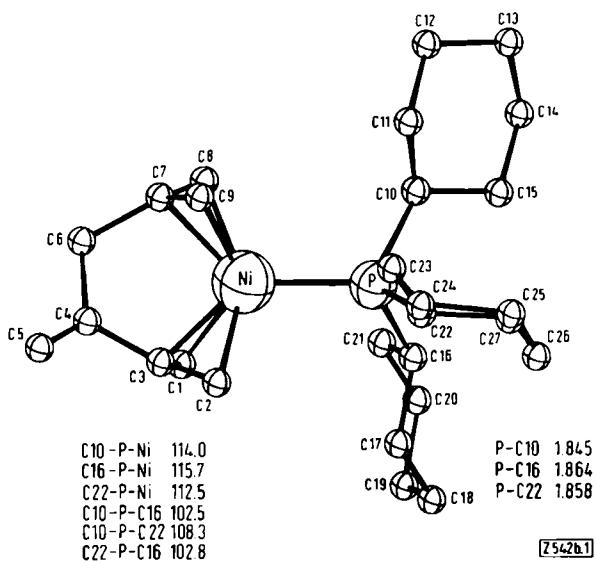
Molekülstruktur eines überbrückten *cis*-Bis(π -allyl)nickel-Systems

Von *Bobby L. Barnett, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay*^[1]
cis-Bis(π -allyl)nickel ist schon früher im Gleichgewicht mit
trans-Bis(π -allyl)nickel spektroskopisch nachgewiesen. Je-

[*] Dr. C. Krüger, Dr. B. L. Barnett und Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

doch nicht in Substanz isoliert und charakterisiert worden^[1]. Der nunmehr beschriebene^[2] Komplex von Nickel(0) mit Tricyclohexylphosphan und einem Trimerisationsprodukt des Allens als Liganden kristallisiert triklin (Elementarzelle: $a = 14.443(9)$, $b = 11.406(5)$, $c = 13.151(9)$ Å; $\alpha = 95.97 \pm 0.04$, $\beta = 135.65 \pm 0.04$, $\gamma = 100.32 \pm 0.03^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.195 \text{ g/cm}^3$) und ermöglicht so eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse.

Die Strukturbestimmung wurde nach der Schweratom-Methode mit 4533 Diffraktometerdaten, gesammelt in der Raumgruppe $B\bar{1}$, durchgeführt ($\lambda = 1.5418$ ^[3]). Dabei haben wir gefunden, daß ein Molekül Lösungsmittel (Toluol) statistisch ungeordnet um ein Symmetriezentrum im Kristallgitter angeordnet ist. Die anisotrope Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab einen abschließenden R-Faktor von 8.9%, wobei Wasserstoffatome mit isotroper Schwingung, Toluol mit partiellen Besetzungsfaktoren sowie das anomale Streuen der Schweratome berücksichtigt wurden^[4].



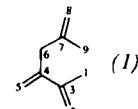
Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 1 wiedergegeben; Abbildung 2 zeigt die Geometrie des interessierenden Liganden (Abstände in Å, Winkel in $^\circ$).

Die Koordination um das Zentralatom ist – wie wir analog an zahlreichen Beispielen gefunden haben^[5] – trigonal planar, wenn man die Schwerpunkte der Allylgruppen betrachtet, wobei beide π -Allylgruppen sowie das verzerrt tetraedrische Tricyclohexylphosphan je eine Koordinationsstelle des Nickels besetzen. Nimmt man an, daß die Allylgruppe als zweizähniger Ligand zwei Koordinationsstellen besetzt, so ergibt sich eine tetragonale Pyramide. Die Gleichung der besten Ebene durch $\text{C3}, \text{C7}, \text{Ni}, \text{P}$ lautet:

$$-9.671x - 5.911y + 5.180z + 5.425 = 0$$

Sämtliche Cyclohexylringe liegen in Sesselform äquatorial gebunden vor; der mittlere $\text{C}-\text{C}$ -Bindungsabstand beträgt 1.52 Å, der mittlere Bindungswinkel 112°.

Interessant ist eine in beiden π -Allylgruppen gleichsinnige Asymmetrie der $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen, die eine Formulierung des Liganden entsprechend der möglichen Grenzstruktur (I) gerechtfertigt erscheinen läßt.



Hierbei weist die zu der mit 1.28 Å sehr kurzen Doppelbindung C4-C5 konjugierte Allylgruppe eine Tendenz zur Symmetrisierung auf. Das Metall-Ringsystem des Liganden scheint, wie die Winkel um das Atom C4 beweisen, sehr gespannt zu sein. Die Ebenen durch beide Allylgruppen schließen einen Diederwinkel von 29.6° ein.

Eingegangen am 15. September 1971 [Z 542 b]

[1] H. Bönnemann, B. Bogdanović u. G. Wilke, Angew. Chem. 79, 817 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 804 (1967).

[2] M. Englert, P. W. Jolly u. G. Wilke, Angew. Chem. 84, 120 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).

[3] Details zur Datensammlung und zu Rechenmethoden findet man in: C. Krüger, J. Organometal. Chem. 22, 697 (1970).

[4] Für Ni, P, C bzw. H benützen wir Streukurven von D. T. Cromer u. J. T. Waber, Acta Crystallogr. 18, 104 (1965), bzw. von J. McWheeny: International Tables for X-Ray Crystallography. (1962). Eine Liste der Strukturamplituden und Atomparameter ist von den Autoren (C. K.) auf Wunsch erhältlich.

[5] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem. 33, 109 (1971); C. Krüger u. Y.-H. Tsay, ibid., im Druck.