

tion als flüssiges Nebenprodukt^[2] entstehenden Aminodiiminophosphorans und mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Toluol rein isolieren läßt. Seine Struktur ist durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[3] (vgl. Abb. 1).

Koordination und Bindungsverhältnisse am Phosphor sind nicht ungewöhnlich und geben somit keine Hinweise für eine Erklärung der extremen Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals. Der fünfgliedrige Ring ist nahezu planar (Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch N1,N2,N3,N4 und N1,P,N4: 7.8°). Die mit ca. 15° beträchtliche Differenz zwischen den beiden P—N5—Si-Winkeln ist auf eine sterische Wechselwirkung zwischen der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe und den *tert*-Butylgruppen zurückzuführen (vgl. ^[4]).

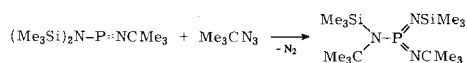
Das ¹H- bzw. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die bei unterschiedlicher Stereochemie der beiden Trimethylsilylgruppen zu erwartenden drei bzw. vier Signalgruppen^[5]. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen zwischen 25 und 100°C lassen keine Änderung in der Signalmultiplizität erkennen – ein Befund, der in Zusammenhang mit den Strukturdaten durch sterische Fixierung der (Me₃Si)₂N-Gruppe gedeutet werden kann. Die unterschiedliche Konfiguration der beiden Me₃Si-Gruppen sowie die verschiedenen P—N—Si-Bindungswinkel erklären die große Differenz der P-C- bzw. P-H-Kopplungskonstanten.

Überraschend im Vergleich zu den bisher bekannten Phosphanen mit dem Skelett PN₃ ist hingegen die Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals (δ=36.4, H₃PO₄ ext.), die für (3a) (δ=23.9^[1]) irrtümlich als Indiz für eine vierfache Koordination des Phosphors angesehen wurde. Es ist noch ungeklärt, wodurch diese Abschirmung des ³¹P-Kerns in den Tetraaza-λ³-phospholinen verursacht wird.

Eingegangen am 2. Januar 1978 [Z 896]

[1] E. Niecke, H. G. Schäfer, Angew. Chem. 89, 817 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 783 (1977).

[2] Einer Konkurrenzreaktion nach



E. Niecke, W. Flick, H. G. Schäfer, noch unveröffentlicht.

[3] Die Verbindung kristallisiert monoklin, P2₁/n, mit a=1010.5(4), b=1493.3(7), c=1472.0(6) pm, β=92.10(3)°, V=2220·10⁶ pm³, Z=4. Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturaktoren von 2420 beobachteten Reflexen [I ≥ 1.96 σ(I)] konvergierte zum ungewichteten R-Wert von 8.3 % (Syntex P2₁-Diffraktometer, Syntex XTL-Programmsystem).

[4] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976).

[5] 30proz. in CH₂Cl₂ (¹H-NMR) bzw. 60proz. in CDCl₃ (¹³C-NMR) rel. TMS int.: δ=0.10, 0.30, ⁴J_{HP}=0.1, 3.6 Hz [N(SiMe₃)₂]; 1.45 [NCMe₃] bzw. δ=3.5, 4.5, ³J_{CP}<0.2, 16.6 Hz [N(SiC₃)₂]; 30.9, 56.7, ³J_{CP}=7.8, ²J_{CP}=15.6 Hz [NCC₃].

Asymmetrische Synthese von α-Alkyl-α-aminocarbon-säuren durch Alkylierung von 1-chiral-substituierten 2-Imidazolin-5-onen^[1]

Von Ulrich Schöllkopf, Hans-Heinrich Hausberg, Inga Hoppe, Marcos Segal und Udo Reiter^[*]

Wegen der enormen Bedeutung optisch aktiver Aminosäuren kommt asymmetrischen Aminosäure-Synthesen besonde-

res Interesse zu. Von präparativem Nutzen sind aber nur solche Verfahren, die relativ einfach und mit guten chemischen Ausbeuten durchführbar sind, die hohe optische Ausbeuten ergeben und bei denen das chirale Hilfsagens zurückgewonnen werden kann^[2].

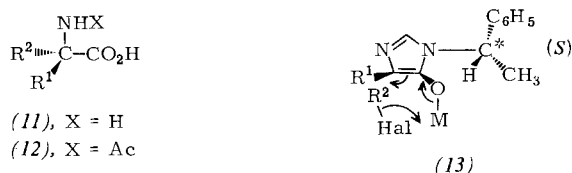
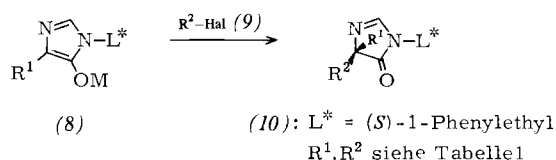
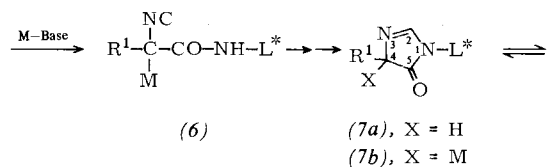
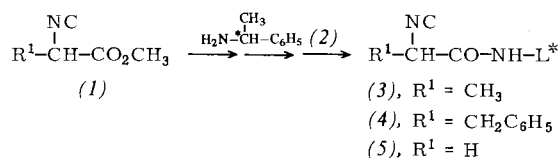
Wir berichten über eine asymmetrische Synthese von α-Alkyl-α-aminosäuren (11), die in vielen Fällen (vgl. Tabelle 1) diesen Kriterien genügt^[3]. Hierbei werden die 4-metallierten 4-Alkyl-1-[(S)-1-phenylethyl]-2-imidazolin-5-one (7) oder deren Tautomere (8) mit R²-Hal (9) alkyliert und die 4,4-disubstituierten Imidazolinone (10) zu den Aminosäuren (11) hydrolysiert. Nach der Hydrolyse läßt sich das für die Synthese von (7), H statt M, verwendete (S)-1-Phenylethylamin (2) rückgewinnen. Im Falle von Alkylierungsmitteln (9) mit großen Gruppen R², z. B. Benzylhalogeniden, beträgt die Induktion an C-4 von (10) nahezu 100 %; sie nimmt mit kleiner werdendem R² ab (vgl. Tabelle 1). Die Stereoselektivität der Umsetzung ist auf der Stufe des Imidazolinons (10) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmbar (meist schon bei 60 MHz und ohne Verschiebungsreagentien), und zwar am besten am Dublett der Methylprotonen der Phenylethylgruppe, die bei beiden Diastereomeren unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Eine Induktion > 95 % (vgl. Tabelle 1) nehmen wir an, wenn im NMR-Spektrum nur ein Diastereomer erkennbar ist.

Die 2-Imidazolin-5-one (7a) erhält man entweder aus den α-Aminosäure-(S)-1-phenylethylamiden mit Orthoameisensäureester^[4] oder (besser) durch baseinduzierte Cyclisierung der 2-Isocyanalkansäure-(S)-1-phenylethylamide (3), (4). Die Isolierung des Imidazolinons (7a) ist jedoch nicht erforderlich. Setzt man die Amide (3), (4) – dargestellt aus 2-Isocyanalkansäure-methylester (1) und (S)-1-Phenylethylamin (2) – mit einem Äquivalent eines Metallierungsmittels (M-Base wie Butyllithium, Kalium-*tert*-butylalkoholat, Natriumhydroxid etc.) um, so entstehen die 4-metallierten Imidazolinone (7b) in situ. Die Cyclisierung (6) → (7b) vollzieht sich anscheinend sehr rasch, so daß man mit diesem (bequemerem) in-situ-Verfahren [Methode A, vgl. Tabelle 1] die gleichen Ergebnisse bekommt wie ausgehend von (7a). Bei einigen Versuchen sind wir von Isocyanessigsäure-(S)-1-phenylethylamid (5) ausgegangen. (5) wurde mit zwei Äquivalenten Butyllithium zweifach metalliert und dann mit R¹-Hal umgesetzt, wobei die Zwischenstufe (6), M=Li, entstand, die zu (7b) ⇌ (8) cyclisierte, woraus mit R²-Hal schließlich (10) erhalten wurde [Methode B, vgl. Tabelle 1]. Um auf diesem Weg eine möglichst hohe optische Ausbeute zu erreichen, erscheint es ratsam, den kleineren Substituenten als R¹-Hal zuerst einzuführen [vgl. in Tabelle 1 z. B. (10a) mit (10o), (10j) mit (10p)]. Erwartungsgemäß ändert sich die Vorzugskonfiguration an C-4 von (10), wenn man die Reihenfolge der Einführung von R¹ und R² vertauscht [vgl. in Tabelle 1 z. B. (10a) mit (10o), (10n) mit (10t), (10l) mit (10q)].

Die Hydrolyse der 4,4-disubstituierten Imidazolinone (10) erfordert in Abhängigkeit von R¹ und R² mehr oder weniger drastische Bedingungen. Im Prinzip kann man sauer oder alkalisch hydrolysieren. So erhielten wir z. B. (S)-α-Methylphenylalanin (11a) durch saure Hydrolyse [aus (10a)]^[5], doch erwies sich später die alkalische Hydrolyse (mit KOH in Ethanol/Wasser, Glykol/Wasser etc.) als günstiger^[6]. Die Aminosäuren (11) wurden als (gut kristallisierende) N-Acetyl-derivate (12) charakterisiert^[6].

Bei S-Konfiguration der 1-Phenylethylgruppe (L*) wird – wie an der Synthese des konfigurativen bekannten (S)-α-Methylphenylalanins^[3] (11a) sowie von (S)-α-Methyl-DOPA^[6] erkannt – die in den Formeln (10) und (11) gezeigte Konfiguration induziert [S wenn R² höhere Priorität hat als R¹, sonst R]. Folgende Modellvorstellung erklärt diesen Befund: In der für (8) günstigsten Konformation ist das Wasserstoffatom

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. H.-H. Hausberg, Dr. I. Hoppe, Dipl.-Chem. M. Segal, Dipl.-Chem. U. Reiter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen



Übereinstimmend damit hängt das Ausmaß der Induktion zwar von der Größe der eintretenden Gruppe R^2 ab [vgl. in Tabelle 1 z. B. (10o) mit (10n)], aber nicht von der des stationären Substituenten R^1 [vgl. in Tabelle 1 (10a), (10i) bis (10n)]^[8].

Arbeitsvorschrift

2-Isocyanalkansäure-(S)-1-phenylethylamide (3)–(5): 12.1 g (0.1 mol) (S)-1-Phenylethylamin (2) und 0.1 mol (1) rührt man zusammen mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure. (3): 11.3 g (0.1 mol) (1a), 12 h bei Raumtemperatur, 30 min bei 100°C; Kristallisation aus Methanol oder Chromatographie an Aluminiumoxid mit Ether; 16.4 g (81%) (3), Fp = 89°C. (4): 18.9 g (0.1 mol) (1b), 12 h bei 60°C, dann Methanol im Vakuum abgezogen; 26.5 g (95%) (4), Fp = 135–136°C (aus Isopropanol). (5): 9.9 g (0.1 mol) (1c), 12 h bei 30–35°C ohne Katalysator, sonst wie bei (4); 15 g (80%) (5), Fp = 122 bis 123°C (aus Essigester).

2-Imidazolin-5-one (7a): Zur Lösung von (3) oder (4) in Tetrahydrofuran gibt man bei –60°C 1 Äquivalent Butyllithium oder Kalium-*tert*-butylalkoholat, läßt unter Rühren auf –20°C erwärmen, neutralisiert mit Eisessig und arbeitet wie üblich auf. (7a), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$: Kp = 105°C/10^{–3} Torr (mit Enolform). (7a), $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$: als Rohprodukt verwendet (keine Enolform nachweisbar). (7a), $\text{R}^1 = \text{H}$: nicht darstellbar (instabil).

2-Imidazolin-5-one (10): Methode A: Zur Lösung von 3.03 g (15 mmol) (3) in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran

Tabelle 1. Dargestellte 2-Imidazolin-5-one (10) und *N*-Acetyl-aminosäuren (12).

R^1	R^2	Meth. [a]	(10)		Konfig.	(12)	
			Ausb. [b] [%]	e. e. [b] [%]		$[\alpha]_D^{25}$ (c, Solvens) [c]	Fp [°C]
(a) CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	A	60	>95, 90 [d]	S	– 4.7° (1.05, 1 N HCl) [e]	
		B	86	100	S		
(b) CH_3	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-3,4-(\text{OCH}_3)_2$	[f]	90	66	S	– 28.8° (2.0, CH_3OH) [g]	
(c) CH_3	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-4(\text{OCH}_3)$	A [d]		72 [5]	S	– 4.4° (1.0, 1 N HCl) [h]	
(d) CH_3	(1-Naphthyl)methyl	A	84	>95	S	– 91.38° (1.08, CH_3OH)	222
(e) CH_3	(2-Naphthyl)methyl	A	87	>95	S	– 92.31° (1.62, CH_3OH)	212
(f) CH_3	(2-Thienyl)methyl	A	80	>95	S	– 37.5° (1.0, CH_3OH)	224
(g) CH_3	(3-Benzothienyl)methyl	A	87	>95	S	– 69.5° (1.0, DMF)	244
(h) CH_3	(2-Brom-3-benzofuranyl)methyl	A	88	>95	S	– 77.6° (1.0, CH_3OH)	239
(i) C_2H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	85	95	S	+ 19.01° (1.875, CH_3OH)	223–225
(j) $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	75	90	S	+ 21.8° (1.665, CH_3OH)	264–265
(k) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	77	90	S	+ 12.9° (1.419, CH_3OH)	238–240
(l) $i\text{-C}_3\text{H}_7$ [i]	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	78	95	R		
(m) C_4H_9 [i]	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	67	95	S	+ 8.49° (1.46, CH_3OH)	199–200
(n) $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-4\text{Br}$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	B	72	100	R		
(o) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	A	89	20	R		
(p) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	A	86	43	R		
(q) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$ [i]	A	62	65	S		
(r) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_4H_9	A	72	55, 50 [d]	R		
(s) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	A	75	31	S		
(t) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-4\text{Br}$	A	87	100	S		

[a] Mit Butyllithium als M-Base und Bromiden als (9), falls nicht anders vermerkt.

[b] Am Rohprodukt ermittelt. – e. e. bedeutet optische Ausbeute.

[c] Optisch rein, falls nicht anders vermerkt.

[d] Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat.

[e] Für (11a). Lit. [3]: – 4.5° (1.0, 1 N HCl).

[f] Nach Makosza mit Veratrylchlorid, 50proz. NaOH, TEBA, CH_2Cl_2 , 25–40°C.

[g] 55% e. e.; optisch reines (12b): – 52° (2.0, CH_3OH) [6].

[h] Für (11c).

[i] Mit Iodid.

in der Ringebeine des Heterocyclus zum Sauerstoffatom hin orientiert^[7], das – koordiniert mit Metallatom und Solvens – der „größte“ Nachbar ist. Methyl- und Phenylgruppe sind unterhalb und oberhalb der diastereotopen Heterocyclen-Ebene angeordnet [vgl. (13)]; R^2 tritt bevorzugt von der Seite her ein, auf der sich die kleinere Methylgruppe befindet.

tropft man bei –60°C 15 mmol Butyllithium (9.4 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) oder gibt 15 mmol Kalium-*tert*-butylalkoholat zu. Zur Lösung von (7b) \rightleftharpoons (8) werden bei –60°C 15 mmol $\text{R}^2\text{---Hal}$ (9) in ca. 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Bei Raumtemperatur zieht man das Solvens ab, nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf, wäscht die Lösung 2mal

mit je 20 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und arbeitet wie üblich auf (vgl. Tabelle 1). – Bei (4) wurden 0.84 g (3 mmol) in 15 ml THF bei -78°C mit 3 mmol BuLi metallisiert, zur Cyclisierung (6) \rightarrow (7) wurde auf Raumtemperatur erwärmt, dann bei -70°C 3 mmol (9) zugesetzt. Nach 3 h bei Raumtemperatur neutralisierte man mit Eisessig, entfernte das Lösungsmittel und arbeitete wie üblich auf. – Methode B: Zur Lösung von 1.9 g (10 mmol) (5) in 25 ml THF tropft man bei -78°C 20 mmol Butyllithium (13 ml einer 1.5 M Lösung in Hexan). Man rührt 10 min, gibt die Lösung von 10 mmol $\text{R}^1\text{—Hal}$ in 10 ml THF hinzu und läßt auf $+10^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Anschließend Zugabe von 10 mmol (9) in 10 ml THF, ca. 2 h Rühren, Aufarbeitung wie bei Methode A.

Aminosäuren (11) und (12): 2 g (10) werden mit 20 ml Ethanol, 10 ml Wasser und 2 g KOH (evtl. Glykol oder Triglykol statt Ethanol) bis zur vollständigen Hydrolyse unter Rückfluß gekocht (bis zu 20 h). Man setzt Wasser zu, evtl. nach Entfernen des Ethanols, extrahiert 2mal mit CH_2Cl_2 [Abtrennung von (2)]. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach den Eigenschaften von (11). Beim Ansäuern der wäßrigen Phase mit 6 N HCl fällt oft (11) aus. In anderen Fällen neutralisiert man die wäßrige Phase und engt im Vakuum ein. Für die Acylierung kann man das Rohprodukt (verunreinigt mit KCl) verwenden: 1 g (11) wird in 10 ml Dimethylformamid mit 2 Äquivalenten Essigsäureanhydrid 1 h auf 90°C erhitzt. Man engt bei 10^{-2} Torr ein und isoliert (12) durch Umkristallisation aus Ethanol oder Ethanol/Wasser.

Eingegangen am 9. Juni 1976,
ergänzt am 12. Oktober 1977 [Z 871]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 1. Mitteilung.
- [2] Zu bekannten Methoden, die jedoch nicht alle diese Kriterien erfüllen, vgl. H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972); W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, ibid. 97, 2567 (1975); E. J. Corey, R. J. McCaully, H. S. Sachdev, ibid. 92, 2476 (1970); B. W. Bycroft, G. L. Lee, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 988; S. Yamada, T. Oguri, T. Shioiri, ibid. 1976, 136; U. Schmidt, E. Öhler, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 42 (1976).
- [3] Zu einer Strecker-Synthese von α -Methyl- α -amino-säuren, die infolge einer asymmetrischen Umlagerung zweiter Art mit hoher optischer Ausbeute verläuft, bei der aber das chirale Hilfsagens zerstört wird, vgl. K. Weinges, G. Graab, D. Nagel, B. Stemmler, Chem. Ber. 104, 3594 (1971); K. Weinges, K. Gries, B. Stemmler, W. Schrank, ibid. 110, 2098 (1977).
- [4] W. Böll, H.-J. May, BASF AG, persönliche Mitteilung.
- [5] H.-H. Hausberg, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [6] W. Böll, BASF AG, persönliche Mitteilung.
- [7] Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist in (10a) das H-Atom der 1-Phenylethylgruppe in der Ebene des Heterocyclus zum O-Atom gerichtet; außerdem befindet sich die an C-4 eingetretene Benzylgruppe auf der gleichen Seite wie die Methylgruppe des Phenylethylrestes: W. Saenger, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, persönliche Mitteilung.
- [8] Führt man bei (7b) \rightleftharpoons (8) an C-2 eine Methylgruppe ein, so geht das Ausmaß der Induktion deutlich zurück [6].

Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel

Von Heinz Hoberg, Reinhild Krause-Göing und Richard Mynott^[*]

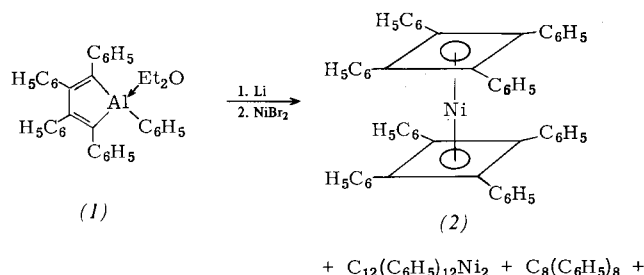
Bereits 1956 wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, Cyclobutadien durch Koordination an ein Übergangsmetall zu

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. R. Krause-Göing, Dr. R. Mynott ^[**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim/Ruhr 1

[**] ^{13}C -NMR-Analyse.

stabilisieren^[1]. Criegee et al. konnten bald darauf den ersten Monocyclobutadien-Komplex herstellen^[2], hingegen sind Bis-(cyclobutadien)-Komplexe vom Sandwichtyp bisher nicht isoliert worden^[3].

Wir können jetzt anhand spektroskopischer Daten sowie des chemischen Verhaltens zeigen, daß die durch Umsetzung von (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien (1) mit Li-Metall und NiBr_2 in ca. 5% Ausbeute erhältliche Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_8(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Ni}$ ^[4] das Octaphenylderivat von Bis(cyclobutadien)nickel (2) ist.



(2) kristallisiert in kleinen blauen Nadeln^[5], $\text{Fp} = 404^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – Im Massenspektrum findet man neben dem Molekülion bei $m/e = 770$ charakteristische Fragmente bei $m/e = 414$ [$\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ni}$], 236 [$\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}$] und 178 [$\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. Das vaporimetrisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht von 765 bestätigt den monomeren Aufbau des Komplexes.

Im IR- sowie im ^1H -NMR-Spektrum sind nur Phenylgruppen nachzuweisen. Im UV-Spektrum (Toluol) werden außerhalb des Phenylabsorptionsbereichs (oberhalb 280 nm) drei Banden bei 295 ($\lg \epsilon = 4.8$), 370 (4.4) und 450 (4.7) nm beobachtet. Besondere Bedeutung für die Strukturzuordnung von (2) hat die Bande bei 295 nm, da für Cyclobutadienübergangsmetallkomplexe ein Absorptionsmaximum nahe 300 nm charakteristisch ist^[6]; das Maximum bei 450 nm entspricht einem $d \rightarrow d$ -Übergang im Ni-Komplex.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) enthält nur fünf Signale, was auf eine hohe Symmetrie der Verbindung hindeutet und so ein (Tetraphenyl)nickelacyclopentadiensystem^[7] ausschließt.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15) des Komplexes (2) in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei 34°C , Bezugssignal $\beta\text{-CD}_2$ ($\delta_{\text{TMS}} = 25.3$).

	Signal	δ	Intensität
	1	133.8	klein
	2, 3	128.9	2
		128.4	2
	4	127.0	1
	5	114.5	klein

Die Signale bei $\delta = 128.9$, 128.4 und 127.0 im Verhältnis 2:2:1, erscheinen im Bereich protonierter Phenyl-C-Atome. Mit kleinerem Kippwinkel ($\alpha = 18^{\circ}$, Pulsfolge = 1.0 s) beobachtet man Resonanzen bei $\delta = 133.8$ und 114.5, die „quartären“ Phenyl- bzw. Cyclobutadien-C-Atomen zuzuordnen sind (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Chemische Verschiebung der Vierung-C-Atome in Cyclobutadien-Nickel-Komplexen.

Verbindung	Lösungsmittel	δ
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NiBr}_2]_2$ [a]	CDCl_3	100.1
$[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2]_2$ [b]	CDCl_3	108.0
(2)	$[\text{D}_8]\text{-THF}$	114.5

[a] H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2194 (1961). [b] Siehe [2a].