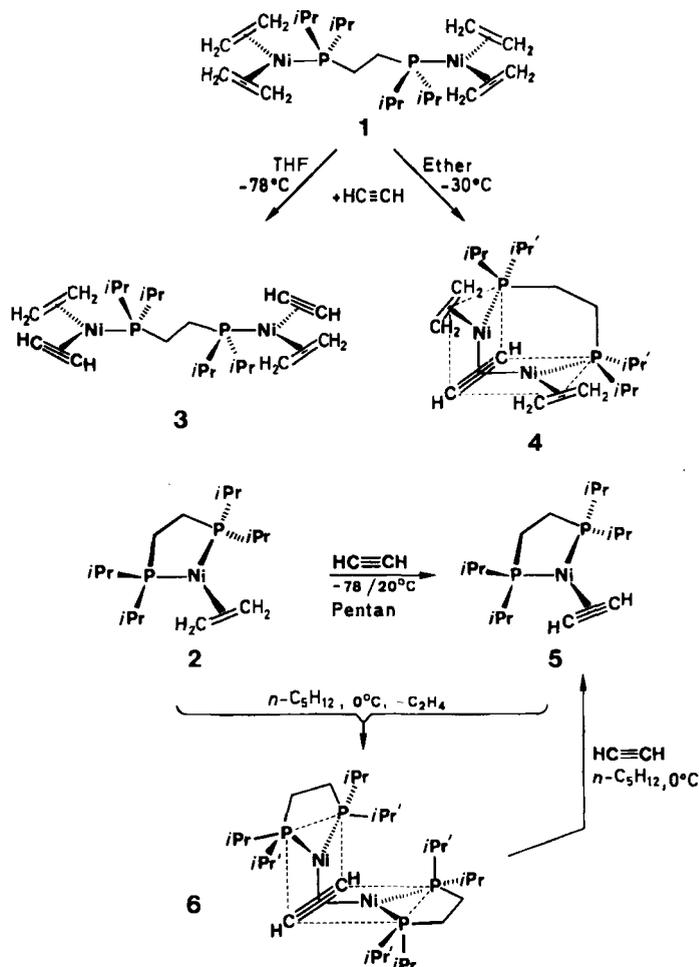


- [2] a) X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4616. Ein monomeres Phosphinoboran mit einer Aminogruppe am Bor - (tmp)ClBPMe<sub>s</sub> (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) - wurde ebenfalls beschrieben [2b]. Die Bindungslängen und -winkel legen nahe, daß das Bor-p-Orbital eher an der Bindung zu Stickstoff als an der zu Phosphor beteiligt ist; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 889.
- [3] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.
- [4] Kristalldaten von **1**, bei 130 K mit Mo<sub>Kα</sub> (λ = 0.71069 Å); a = 14.136(5), b = 14.078(6), c = 22.303(8) Å, β = 90.45(3)° monoklin, P<sub>2</sub>/n, Z = 4, 4185 unabhängige Reflexe mit (I > 2σ(I)), R = 0.077. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52671, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Daher besteht ein Unterschied zwischen **1** und den Diphosphadi-boretanen [(tmp)BPMes]<sub>2</sub> [**2b**], [(tmp)BP(2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [**6**] und [(tmp)BPCEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [**7**], in denen alle Phosphorzentren pyramidal sind.
- [6] A. M. Arif, J. E. Boggs, A. H. Cowley, J.-G. Lee, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6083.
- [7] R. T. Paine, P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2681.
- [8] Der BP-Abstand in Borphosphid BP beträgt beispielsweise 1.96 Å: J. A. Perri, S. La Placa, B. Post, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 310. Für weitere Diskussionen siehe [3].
- [9] H. V. R. Dias, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer, Berlin 1978.
- [11] O. Exner, U. Folli, S. Marcaccioli, P. Vivarelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1983, 757.



## Verknüpfung zweier Ethinmoleküle am Nickelatom zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex

Von Klaus-Richard Pörschke\*

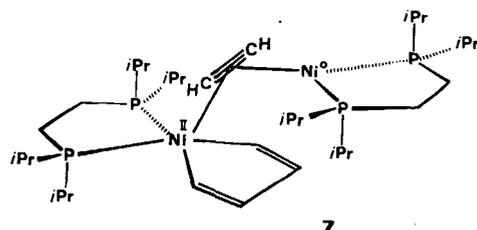
Die Ni-katalysierten Cyclooligomerisationen von Acetylen nach *Reppé* verlaufen wahrscheinlich nach einem schrittweisen Mechanismus mit einer Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe<sup>[1]</sup>. Verbindungen dieses Typs sind für andere Metalle bereits bekannt<sup>[2]</sup>, wogegen mit Nickel bisher nur Derivate hergestellt wurden<sup>[3]</sup>. Bei unseren Untersuchungen über Ethin-Komplexe von Nickel(0)<sup>[4]</sup> beobachteten wir jetzt eine von Nickel(0) bei -78°C (!) herbeigeführte Verknüpfung zweier Ethinmoleküle zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex mit Bis(diisopropylphosphino)ethan als stabilisierendem Liganden.

Bei Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0)<sup>[5]</sup> mit stöchiometrischen Mengen  $iPr_2PC_2H_4PiPr_2$  in Pentan sind die kristallinen Ethenkomplexe  $[(\mu-iPr_2PC_2H_4PiPr_2)\{Ni(C_2H_4)_2\}]$  **1** und  $[(iPr_2PC_2H_4PiPr_2)Ni(C_2H_4)]$  **2** isolierbar. Reaktion von **1** mit Ethin in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C liefert den Ethen/Ethin-haltigen Zweikernkomplex  $[(\mu-iPr_2PC_2H_4PiPr_2)\{Ni(C_2H_4)(C_2H_2)_2\}]$  **3**<sup>[6]</sup> als farblose feinkristalline und sehr empfindliche Verbindung. Bei Durchführung der Reaktion in Ether bei -30°C konnten gelbe Kristalle von  $[(\mu-iPr_2PC_2H_4PiPr_2)\{Ni(C_2H_4)_2(\mu-C_2H_2)\}]$  **4**<sup>[7]</sup> mit einem Brücken-Ethinliganden isoliert werden. Aus **2** entsteht mit Ethin der auch in Lösung besonders beständige Ethin-Komplex  $[(iPr_2PC_2H_4PiPr_2)Ni(C_2H_2)]$  **5** ( $\nu = 1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_H = 7.29$ ,  $\delta_C = 123.8$ ,  $J(CH) = 202\text{ Hz}$ ). Durch Reaktion von **5** mit dem Ethen-Komplex **2** bei 0°C erhält man unter Ethen-Freisetzung  $[(iPr_2PC_2H_4PiPr_2)Ni_2(\mu-C_2H_2)]$  **6** ( $\mu-C_2H_2$ :  $\nu = 1315\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_H = 5.52$ ,  $\delta_C = 86.3$ ,  $^1J(CH) = 188\text{ Hz}$ ), in dem der Ethinligand zwei Bis(phosphan)nickel(0)-Einheiten verbrückt. **6** wird von Ethin bei 0°C unter Bildung von **5** gespalten. Von **5** ( $d(C\equiv C) =$

1.287(7) Å) und **6** ( $d(C\equiv C) = 1.335(7)\text{ Å}$ ) liegen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vor<sup>[8]</sup>.

Läßt man bei -78°C auf eine Lösung von **1** in Pentan gleichzeitig  $iPr_2PC_2H_4PiPr_2$  und Ethin im Überschuß einwirken, so scheiden sich im Verlauf von 48 h feine gelbe Kristalle des Nickelacyclopentadien-Komplexes **7** ab. Offenbar bildet sich **7** über **3**; vermutlich geht der Brücken- $iPr_2PC_2H_4PiPr_2$ -Ligand von **3** unter Einfluß des zugesetzten  $iPr_2PC_2H_4PiPr_2$  in eine Chelat-Anordnung über, und im Zuge dieser Umorientierung werden zwei Ethinmoleküle mit Nickel zur Nickelacyclopentadien-Gruppe verknüpft, während ein drittes Ethinmolekül als Ligand das Ni<sup>II</sup>- und das Ni<sup>0</sup>-Zentrum verbrückt.

**7** ist durch seine IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren charakterisiert<sup>[9]</sup>. Die C≡C-Valenzschwingung des Brük-



ken-Ethinliganden von **7** liegt mit  $\nu = 1315\text{ cm}^{-1}$  bei gleicher Wellenzahl wie die von **6**. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten des Ethinliganden von **7** ( $\delta_H = 5.96$ ,  $\delta_C = 98.8$ ,  $^1J(CH) = 190\text{ Hz}$ ) sind ähnlich denen von **6** und lassen

[\*] Dr. K.-R. Pörschke  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

ebenfalls auf einen verbrückenden Ethinliganden schließen (vgl. Werte von 5). Der  $\mu$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Ligand liefert mit  $\delta_H = 5.09$ , 4.85 und  $\delta_C = 115.6$  ( $^1J(\text{CH}) = 151$  Hz, NiCH=CH-), 110.8 ( $^1J(\text{CH}) = 143$  Hz, Ni-CH=) die für ein Metallalkenyl erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für die beiden  $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}i\text{Pr}_2$ -Liganden jeweils erhaltenen Singulets zeigen, daß die P-Atome des einen Liganden mit denen des Nachbarliganden nicht koppeln.

Eingegangen am 4. September,  
ergänzte Fassung am 8. Oktober 1987 [Z 2422]

- [1] P. W. Jolly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 653f.
- [2] Beispiele: a) Ti: H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) 61; b) Mo: M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4389; c) W: M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, J. Leonelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 589; M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6806; d) Fe: G. Dettlaf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 213; e) Co: H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *ibid.* 272 (1984) 251.
- [3] H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 355.
- [4] a) K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 199; b) K. R. Pörschke, R. Mynott, *ibid.* 42 (1987) 421; c) K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 323; d) K. R. Pörschke, *XIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, 8.-13. September 1985, Abstracts Nr. 207.
- [5] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [6] 3: 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.10$ , 6.34 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 2.72 (8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.25 (m, 4H, PCH), 1.93 (4H, PCH<sub>2</sub>), 1.08 (m, 24H, PCH<sub>3</sub>); 32.4-MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 51.6$ .
- [7] 4: 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.08$  (1H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 4.86 (t,  $J(\text{PH}) = 17.2$  Hz, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 2.49, 2.27 (m, 8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.25 (m, 4H, PCH), 2.1 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>), 1.1 (m, 24H, PCH<sub>3</sub>); 32.4-MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 34.7$ .
- [8] K. R. Pörschke, W. Bonrath, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [9] 7: IR-Spektrum (KBr,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\nu = 3010$  cm<sup>-1</sup> ( $\text{=C-H}$  oder  $\text{=C-H}$ ),  $\nu = 1315$  cm<sup>-1</sup> (C=C),  $\nu = 756$  cm<sup>-1</sup> (C-H);  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 400 MHz, relativ zu TMS,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.96$  (m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 5.09 (m, 2H, Ni-CH=), 4.85 (m, 2H, =CH-), 2.20, 2.16 (m, 4H, PCH), 1.94, 1.91 (m, 4H, PCH), 1.5-0.9 (8 Multipletts, 48H, PCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 75.5 MHz, relativ zu TMS,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 115.6$  (m, 2C,  $^1J(\text{CH}) = 151$  Hz, =CH-), 110.8 (m, 2C,  $^1J(\text{CH}) = 143$  Hz, Ni-CH=), 98.8 (m,  $^1J(\text{CH}) = 190$  Hz, HC=CH);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 32.4 MHz, relativ zu 85proz. wäßriger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 83.6$ , 71.4, Intensitätsverhältnis 1:1.

## Regioselektive Protonierung von Allylanionen\*\*

Von Siegfried Hünig\*, Norman Klauzner und Rieger Schlund

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Wegen der großen präparativen Bedeutung sind zahlreiche Studien über die  $\alpha/\gamma$ -Selektivität der Reaktion substituerter Allylanionen mit Elektrophilen wie Alkylierungsmitteln und Carbonylverbindungen durchgeführt worden<sup>[1]</sup>. Systematische Untersuchungen zur Regioselektivität der Protonierung existieren lediglich im Hinblick auf Substituenteneffekte am Allylanion<sup>[2]</sup>, Solvenseffekte<sup>[3]</sup>, den Einsatz verschiedener Basen<sup>[3]</sup> sowie für einige Allylmetallverbindungen<sup>[4]</sup>. Der Einfluß der Protonenquelle XH

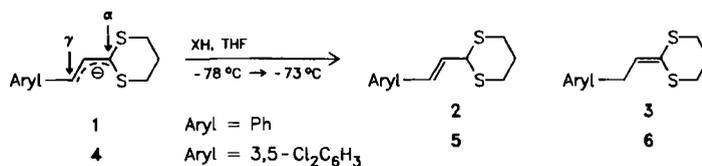
wurde dagegen gar nicht oder nur in sehr engen Grenzen studiert<sup>[2,4,13]</sup>. Ziel unserer Untersuchung war es daher, die Regioselektivität der Protonierung eines substituierten Allylanions in Abhängigkeit von der Protonenquelle zu bestimmen.

Als Modelle wählten wir die Anionen 1 und 4, deren Protonierung zu den Isomerenpaaren 2/3 bzw. 5/6 führt. Die Wahl der Modelle hatte folgende Gründe:

1. Die als Edukte eingesetzten Dithiane 2<sup>[5]</sup> und 5 sind glatt durch  $n\text{BuLi}$  deprotonierbar. Damit kann LDA als Base vermieden werden, dessen konjugierte Säure Diisopropylamin nach Zusatz einer Protonenquelle – wie an anderen Beispielen gezeigt<sup>[6]</sup> – in den Protonierungsvorgang eingreifen kann.

2. Die Anionen 1 und 4 sind so stark basisch<sup>[7]</sup>, daß sie auch noch von sehr schwachen Säuren quantitativ protoniert werden.

3. Da Wasser das Anion 1 ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung protoniert<sup>[5]</sup>, wurde das halogensubstituierte 4 mit einbezogen, bei dem auch mit wasserähnlichen Protonenquellen XH signifikante Unterschiede im  $\alpha/\gamma$ -Protonierungsverhältnis zu erwarten waren.



In Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse zusammengefaßt<sup>[8]</sup>. Sie lassen bereits erkennen, daß sich die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs auf Allylanionen durch die Wahl der Protonensäure prinzipiell im gleichen Maße steuern läßt wie durch die des Alkylierungsmittels<sup>[5]</sup>. Eine nachträgliche Äquilibrierung unter den Versuchsbedingungen konnte ausgeschlossen werden. Als Gleichgewichtslagen wurden für 2 : 3 = 35 : 65 und für 5 : 6 = 20 : 80 ermittelt (siedendes Methanol/KOH).

Tabelle 1. Produktverhältnisse bei der Protonierung der Anionen 1 und 4, als 0.1 M Lösung in THF mit  $n\text{BuLi}$  erzeugt, mit XH bei  $-78^\circ\text{C}$  zu den Isomerenpaaren 2 und 3 [9] bzw. 5 und 6 [10].

Nummer	XH	2 : 3	5 : 6
1	D <sub>2</sub> O	>99 : 1	95 : 5
2	H <sub>2</sub> O	>99 : 1	87 : 13
3	CD <sub>3</sub> OD	>99 : 1	95 : 5
4	CH <sub>3</sub> OH	>99 : 1	77 : 23
5	<i>t</i> BuOH	>99 : 1	
6	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH	>99 : 1	
7	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	95 : 5	84 : 16 [a]
8	PhSH	92 : 8	90 : 10
9	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	92 : 8	79 : 21
10	<i>i</i> Pr-CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	88 : 12	44 : 56
11	Et-CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	74 : 26	31 : 69
12	Me-CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	66 : 34	
13	Me-CH(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	66 : 34	10 : 90
14	Me-CH(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	>99 : 1 [b]	

[a] C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H statt CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. [b] + 4 Äquiv. HMPA.

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. N. Klauzner, Dipl.-Chem. R. Schlund  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Schwerpunktprogramm „Nichtkovalente Wechselwirkungen“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.