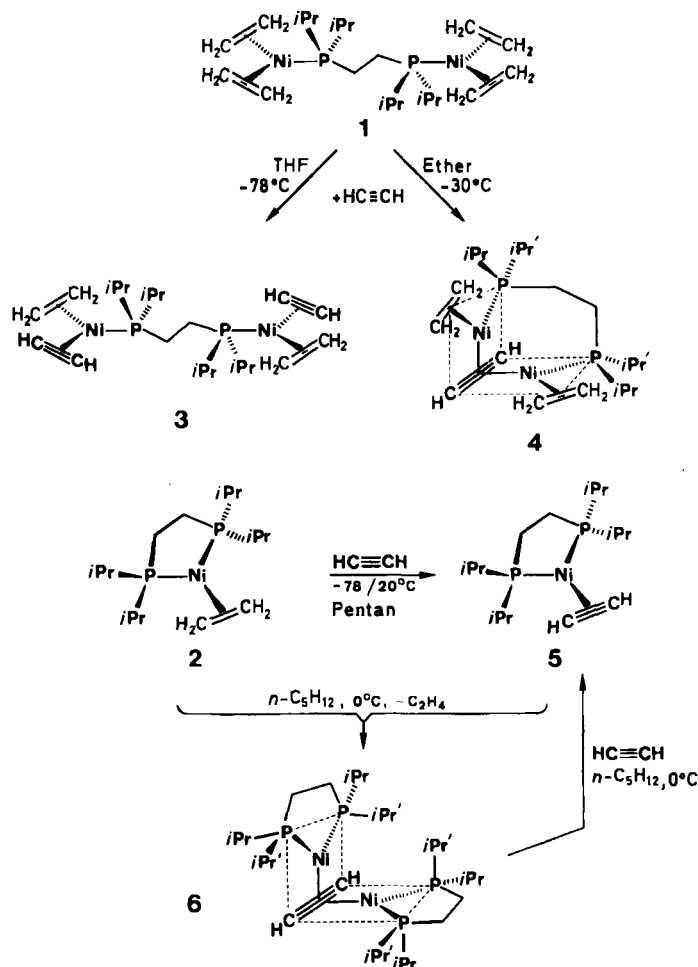


- [2] a) X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4616. Ein monomeres Phosphinboran mit einer Aminogruppe am Bor - (tmp)CIBPHMes (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) - wurde ebenfalls beschrieben [2b]. Die Bindungslängen und -winkel legen nahe, daß das Bor-p-Orbital eher an der 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 $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); $a = 14.136(5)$, $b = 14.078(6)$, $c = 22.303(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.45(3)^\circ$ monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, 4185 unabhängige Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.077$. - 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 $\{[(\text{tmp})\text{BPMe}_2]_2$ [2b], $\{[(\text{tmp})\text{BP}(2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$ [6] und $\{[(\text{tmp})\text{BPCeEt}_3]_2$ [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 \AA : 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*

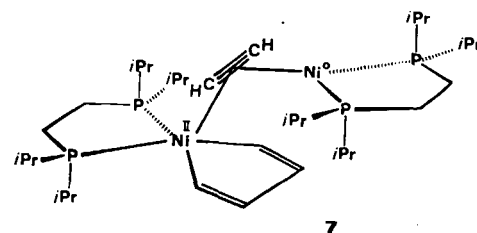
Die Ni-katalysierten Cyclooligomerisationen von Acetylen nach Reppe verlaufen wahrscheinlich nach einem schrittweisen Mechanismus mit einer Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe^[1]. Verbindungen dieses Typs sind für andere Metalle bereits bekannt^[2], wogegen mit Nickel bisher nur Derivate hergestellt wurden^[3]. Bei unseren Untersuchungen über Ethin-Komplexe von Nickel(0)^[4] 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)^[5] mit stöchiometrischen Mengen $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ in Pentan sind die kristallinen Ethenkomplexe $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2\}$ 1 und $\{(\text{C}_2\text{H}_4)\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\}_2\}$ 2 isolierbar. Reaktion von 1 mit Ethin in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C liefert den Ethen/Ethin-haltigen Zweikernkomplex $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)_2\}_2\}$ 3^[6] als farblose feinkristalline und sehr empfindliche Verbindung. Bei Durchführung der Reaktion in Ether bei -30°C konnten gelbe Kristalle von $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\text{C}_2\text{H}_2)\}_2\}$ 4^[7] mit einem Brücken-Ethinliganden isoliert werden. Aus 2 entsteht mit Ethin der auch in Lösung besonders beständige Ethin-Komplex $\{(\text{C}_2\text{H}_2)\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\}_2\}$ 5 (C_2H_2 : $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{H}} = 7.29$, $\delta_{\text{C}} = 123.8$, $J(\text{CH}) = 202 \text{ Hz}$). Durch Reaktion von 5 mit dem Ethen-Komplex 2 bei 0°C erhält man unter Ethen-Freisetzung $\{(\text{C}_2\text{H}_2)\{\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\}_2\}$ 6 ($\mu\text{-}\text{C}_2\text{H}_2$: $\nu = 1315 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{H}} = 5.52$, $\delta_{\text{C}} = 86.3$, $J(\text{CH}) = 188 \text{ Hz}$), in dem der Ethinligand zwei Bis(phosphano)nickel(0)-Einheiten verbrückt. 6 wird von Ethin bei 0°C unter Bildung von 5 gespalten. Von 5 ($d(\text{C}\equiv\text{C}) =$

$1.287(7) \text{ \AA}$) und 6 ($d(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.335(7) \text{ \AA}$) liegen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vor^[8].

Läßt man bei -78°C auf eine Lösung von 1 in Pentan gleichzeitig $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ 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- $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ -Ligand von 3 unter Einfluß des zugesetzten $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ 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^{II} - und das Ni^0 -Zentrum verbrückt.

7 ist durch seine IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert^[9]. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung des Brük-



ken-Ethinliganden von 7 liegt mit $\nu = 1315 \text{ cm}^{-1}$ bei gleicher Wellenzahl wie die von 6. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Ethinliganden von 7 ($\delta_{\text{H}} = 5.96$, $\delta_{\text{C}} = 98.8$, $J(\text{CH}) = 190 \text{ Hz}$) 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 $\mu\text{-C}_4\text{H}_4$ -Ligand liefert mit $\delta_{\text{H}} = 5.09$, 4.85 und $\delta_{\text{C}} = 115.6$ ($^1\text{J}(\text{CH}) = 151$ Hz, $\text{NiCH}=\text{CH}-$), 110.8 ($^1\text{J}(\text{CH}) = 143$ Hz, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$) die für ein Metallalkenyl erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die im ^{31}P -NMR-Spektrum für die beiden $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ -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- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 7.10$, 6.34 (m, 4H, C_2H_2), 2.72 (8H, C_2H_4), 2.25 (m, 4H, PCH), 1.93 (4H, PCH_2), 1.08 (m, 24H, PCH_3); 32.4-MHz- ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 51.6$.
- [7] 4: 200-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 6.08$ (1H, C_2H_2), 4.86 (t, $\text{J}(\text{PH}) = 17.2$ Hz, 1H, C_2H_2), 2.49, 2.27 (m, 8H, C_2H_4), 2.25 (m, 4H, PCH), 2.1 (m, 4H, PCH_2), 1.1 (m, 24H, PCH_3); 32.4-MHz- ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°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°C): $\nu = 3010$ cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$ oder $=\text{C}-\text{H}$), $\nu = 1315$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), $\gamma = 756$ cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 400 MHz, relativ zu TMS, -30°C): $\delta = 5.96$ (m, 2H, C_2H_2), 5.09 (m, 2H, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$), 4.85 (m, 2H, $=\text{CH}-$), 2.20, 2.16 (m, 4H, PCH), 1.94, 1.91 (m, 4H, PCH), 1.5-0.9 (8 Multipletts, 48H, PCH_3); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 75.5 MHz, relativ zu TMS, -30°C): $\delta = 115.6$ (m, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 151$ Hz, $=\text{CH}-$), 110.8 (m, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 143$ Hz, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$), 98.8 (m, $^1\text{J}(\text{CH}) = 190$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}$); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 32.4 MHz, relativ zu 85proz. wäßriger H_3PO_4 , -30°C): $\delta = 83.6$, 71.4, Intensitätsverhältnis 1:1.

Regioselektive Protonierung von Allylanionen**

Von Siegfried Hünig*, Norman Klaunzer und
Rüger Schlund

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

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

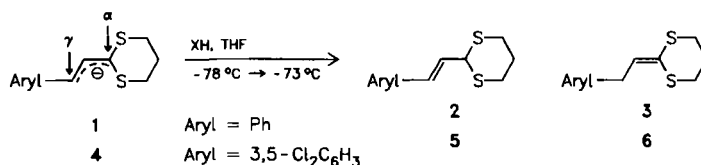
wurde dagegen gar nicht oder nur in sehr engen Grenzen studiert^[2,4,13]. Ziel unserer Untersuchung war es daher, die Regioselektivität der Protonierung eines substituierten Allylanions in Abhängigkeit von der Protonenquelle zu bestimmen.

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^[5] 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^[6] – in den Protonierungsvorgang eingreifen kann.

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

3. Da Wasser das Anion 1 ausschließlich in α -Stellung protoniert^[5], wurde das halogensubstituierte 4 mit einbezogen, bei dem auch mit wasserähnlichen Protonenquellen XH signifikante Unterschiede im α/γ -Protonierungsverhältnis zu erwarten waren.



In Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse zusammengefaßt^[8]. 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^[5]. Eine nachträgliche Äquilibration 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°C zu den Isomerenpaaren 2 und 3 [9] bzw. 5 und 6 [10].

Nummer	XH	2 : 3	5 : 6
1	D_2O	> 99 : 1	95 : 5
2	H_2O	> 99 : 1	87 : 13
3	CD_3OD	> 99 : 1	95 : 5
4	CH_3OH	> 99 : 1	77 : 23
5	$t\text{BuOH}$	> 99 : 1	
6	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ OH	> 99 : 1	
7	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	95 : 5	84 : 16 [a]
8	PhSH	92 : 8	90 : 10
9	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$	92 : 8	79 : 21
10	$i\text{Pr}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	88 : 12	44 : 56
11	$\text{Et}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	74 : 26	31 : 69
12	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	66 : 34	
13	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	66 : 34	10 : 90
14	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	> 99 : 1 [b]	

[a] $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ statt $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. [b] + 4 Äquiv. HMPA.

Zunächst bestätigt die ausschließliche α -Protonierung von 1 durch H_2O zu 2 den Literaturbefund^[5]. Die α -Protonierung von 1 ist so stark bevorzugt, daß mit allen OH- und OD-Säuren kein Unterschied zu registrieren ist (Nr. 1-6 in Tabelle 1). Bei 4 dagegen, in dem durch die Chlor-

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. N. Klaunzer, 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.