

ben-Vorstufen nicht in Betracht, weil sie zumindest aus **3a** und **3b** unter den Reaktionsbedingungen erst gar nicht entstehen. Allerdings kann sich der in Schema 1 formulierte Mechanismus erweitern, wenn Phosphazine gemäß Gleichung (e) rasch entstehen; sie liefern unter den Reaktionsbedingungen von Gleichung (a) ebenfalls Olefine **5**.

Somit sind rheniumhaltige Spezies an jedem Schritt des Katalysecyclus beteiligt. MTO bewirkt aber auch die Wittig-Olefinierung von Aldehyden mit sonst wenig reaktiven Phosphor-Yliden, so daß hier eine Erweiterungsmöglichkeit dieser wichtigen Reaktion offenstehen könnte [Gl. (f)]. Ferner ist an eine Verallgemeinerung der katalytischen Diazoalkan-Zersetzung gemäß Gleichung (d) zu denken. Ungünstig für die Anwendungsbreite der Umsetzung nach Gleichung (a) ist die Ketazin-Bildung aus Aldehyd und Diazoalkan, die bei anderen Komponenten als **3a,b** eine Rolle spielen kann; Ketazine sind gegenüber MTO inert.

MTO ist die erste Organometallverbindung, mit der eine katalytische Olefinsynthese aus leicht zugänglichen Vorstufen gelingt. Diese Eigenschaft ist nicht ohne weiteres auf andere Metalloxide übertragbar: So ergibt der Mo^{VI} -Komplex $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ als Katalysator im System Benzaldehyd/Diazomalonat/Triphenylphosphoran^[16] selbst in siedendem Benzol hauptsächlich das Phosphor-Ylid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 67 %), während MTO bereits bei Raumtemperatur zu 90 % das erwünschte Olefin liefert. Durch gezielten Austausch der Methylgruppe von MTO gegen funktionalisierte Reste^[3c] sollte sich die Anwendungsbreite der hier vorgestellten Olefinsynthese erweitern lassen. Außerdem lohnt sich die Suche nach Analogkomplexen anderer, billigerer Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen und in hohen Oxidationsstufen.

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4807]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 70197-13-6; **2a**, 18-84-2; **2b**, 14371-10-9; **2c**, 2385-77-5; **2d**, 5392-40-5; **2e**, 100-52-7; **2f**, 1122-91-4; **2g**, 555-16-8; **3a**, 623-73-4; **3b**, 6773-29-1; **4a**, 603-35-0; **4b**, 63995-70-0; **4c**, 998-40-3; **(E)-5aa**, 15790-86-0; **(Z)-5aa**, 15790-85-9; **5ab**, 36825-11-3; **(E,E)-5ba**, 39806-16-1; **(E,Z)-5ba**, 38447-06-2; **(R,E)-5ca**, 137172-05-5; **(R,Z)-5ca**, 137170-91-3; **(E,X)-5da**, 137057-25-1; **(Z,X)-5da**, 137057-26-2; **5db**, 132549-07-6; **(E)-5ea**, 4192-77-2; **(Z)-5ea**, 4610-69-9; **5eb**, 6626-84-2; **(E)-5fa**, 24393-53-1; **(Z)-5fa**, 136265-11-7; **(E)-5ga**, 24393-61-1; **(Z)-5ga**, 51507-21-2; **5gb**, 6626-84-2; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$, 27741-65-7; Cyclobutanon, 1191-95-3.

- [1] Zusammenfassungen: a) H.-J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 85; H. Pommer, P. C. Thieme, *ibid.* 109 (1983) 165; b) H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E 1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 616ff.
 [2] a) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J.-R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1733; b) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reiβig: *Organic Synthesis Highlights*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991, S. 192ff.
 [3] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351; b) W. A. Herrmann, R. Serrrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon, J. Behm, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3247; c) W. A. Herrmann, C. C. Romao, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* 103 (1991) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 185.
 [4] Beispiel (1) in Tabelle 1): Eine Lösung von 4.53 g (30 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd **2g**, 7.90 g (30.1 mmol) $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, **4a** und 250 mg (1 mmol) MTO **1** in 100 mL Benzol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 3.15 mL (30 mmol) Ethyldiazoacetat **3a** versetzt. Nach 2 h Rühren zieht man das Solvens im Vakuum ab und filtriert den braunen Rückstand mit *n*-Hexan/Ethylacetat (6:1) über eine SiO_2 -Säule. Aus dem gelben Eluat erhält man durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan 6.72 g (93 %) analysenreines $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) als *E/Z*-Isomerengemisch (92:8).
 [5] W. A. Herrmann, U. Flessner, unveröffentlicht.
 [6] X. Lu, H. Fang, Z. Ni, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 77.

- [7] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 876.
 [8] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 371.
 [9] Übersichten: a) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* 19 (1986) 342; b) *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249; c) *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98.
 [10] M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 348.
 [11] Vgl. die Desoxygenierung von Epoxiden durch Organovanadium(III)-Komplexe: J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 762.

Nickel(0)-Carbenkomplexe

Von Barbara Gabor, Carl Krüger, Bernd Marcinke, Richard Mynott und Günther Wilke*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

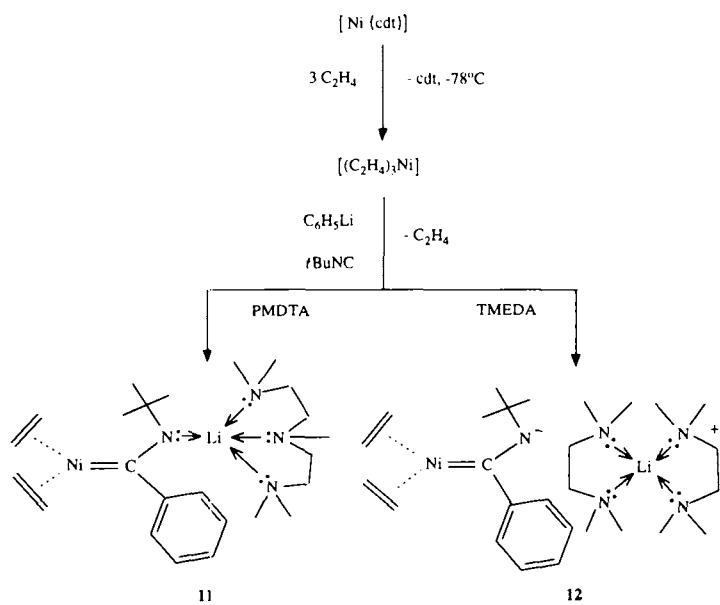
Isocyanide lassen sich, z. B. mit *n*-Butyllithium, in α -Stellung metallieren^[11]. Uns interessierte, ob $[\text{Ni}(\text{CNCH}_3)_4]$ **1** ebenfalls mit *n*BuLi reagiert und dabei $[\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{Li})_4]$ **2** liefert. In Pentan unlösliches **1** geht bei -20°C mit vier Äquivalenten *n*BuLi in Lösung. Weder unmittelbar noch bei anschließender Hydrolyse wird *n*-Butan freigesetzt. Offenbar addiert sich *n*BuLi an die C=N-Bindung, wobei möglicherweise $[\text{Ni}\{=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NLi}(\text{CH}_3)\}_4]$ **3** entsteht, das jedoch bisher nicht isoliert werden konnte, da es Folgereaktionen unterliegt.

Versuche, **2** aus LiCH_2NC und $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ zu erhalten, führten unter Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien (cod) und CH_2 -Verlust zu $\text{Li}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ **4**^[2], das mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ den homoleptischen Komplex von Trimethylsilylisocyanid $[\text{Ni}\{\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ **5**^[3] ergibt. Ganz analog liefert $[(\text{tpp})_3\text{NiCN}][\text{Li}(\text{THF})_2]$ **6** ($\text{tpp} = \text{Triphenylphosphoran}$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ $[(\text{tpp})_3\text{Ni}\{\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ **7**. Eine zu **6** analoge Verbindung entsteht aus $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ ($\text{cdt} = \text{all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien}$) und dem Additionsprodukt von Phenyllithium an *tert*-Butylisocyanid **8**. Neben Benzol und Isobuten findet man ein Addukt von LiCN an $[\text{Ni}(\text{cdt})]$, und zwar in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) $[(\text{cdt})\text{NiCN}][\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ **9** und von Pentamethyldiethylenetriamin (PMDTA) $[(\text{cdt})\text{NiCN}][\text{Li}(\text{PMDTA})]$ **10**. Laut NMR-Spektren sind alle drei C=C-Bindungen von cdt an das Ni-Atom koordiniert. **9** und **10** können auch direkt aus $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ und LiCN hergestellt werden^[4].

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ bildet mit Organolithium-^[5] und -magnesiumverbindungen^[6] definierte Carbanionkomplexe. Metallierte Aldimine, so das Addukt von Phenyllithium an *tert*-Butylisocyanid **8**, sollten als maskierte Acylcarbanionen^[7] ebenfalls an Nickel(0)-Komplexe koordinierbar sein. In diesem Sinne reagiert **8** mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ in Gegenwart eines Äquivalentes PMDTA unter Bildung von **11** (gelbe Kristalle)^[8]. Mit TMEDA erhält man **12**.

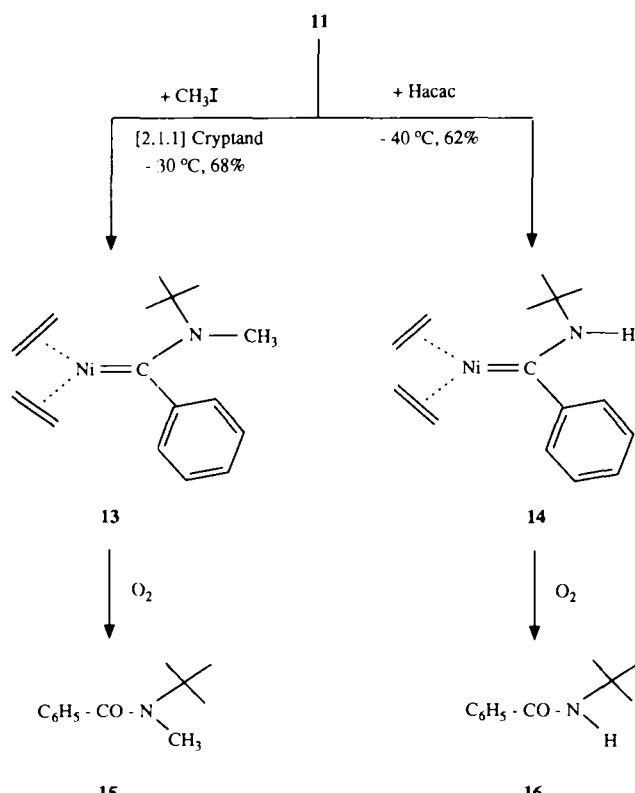
Während Lithiumacetyl- und -carbamoylnickel(0)-Olefinkomplexe nicht in neutrale Nickel(0)-Carbenkomplexe überführt werden können^[9], gelingt die Alkylierung von **11** mit CH_3I in Gegenwart von [2.1.1]Cryptand zu dem neutralen 16e-Nickel(0)-Carbenkomplex **13**^[10]. Ohne Cryptand werden nur amorphe Produkte erhalten. Die Protonierung von **11** mit Acetylacetone (Hacac) in Ether führt in vergleichbarer Weise zu **14**^[11], **13** und **14** fallen in Form orangegelber Kristalle an, die in Ether und THF gut, in Pentan schlecht löslich sind. Es handelt sich bei ihnen um die ersten 16e-Nickel(0)-

[*] Prof. Dr. G. Wilke, B. Gabor, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. B. Marcinke, Dr. R. Mynott
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr



Carbenkomplexe, die darüber hinaus nur Olefine als weitere Liganden enthalten.

Zur chemischen Charakterisierung wurden **13** und **14** mit Sauerstoff zu den Säureamiden **15** bzw. **16** umgesetzt. **13** und **14** sind bis etwa Raumtemperatur stabil und konnten anhand von NMR-Spektren charakterisiert werden. Die 400 MHz-¹H- und 75.5 MHz-¹³C-NMR-Spektren von Lösungen von **13**^[10] in [D₈]THF sind temperaturabhängig. Bei -30 °C



findet man für die Ethen-C-Atome ein scharfes Signal bei $\delta = 48.6$ und für die diastereotopen geminalen Ethenprotonen ein AA'BB'-Multiplett ($\delta_A = 2.38$, $\delta_B = 2.18$). Mit $\delta = 280.4$ liegt das Signal des Carben-C-Atoms in dem für Aminocarbenkomplexe charakteristischen Bereich^[12]. Bei -110 °C

ist die Rotation der Ethenliganden um die Bindungssachse zum Ni-Atom eingefroren, d. h. die Ethen-C-Atome liefern jetzt zwei scharfe Signale bei $\delta = 50.4$ und 46.0.

Einen eindeutigen Strukturbeweis erbrachte eine Kristallstrukturanalyse von **13** bei -173 °C^[13]. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die Liganden um das Nickelatom trigonal-planar angeordnet sind. Zwei Koordinationsstellen werden

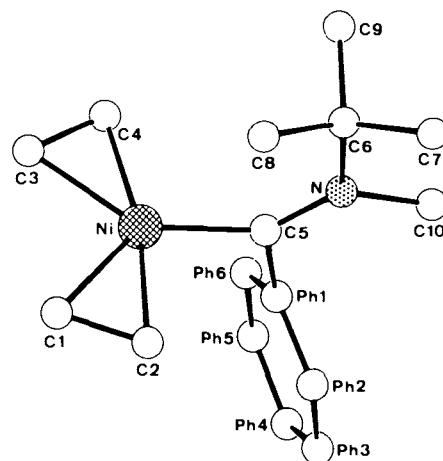
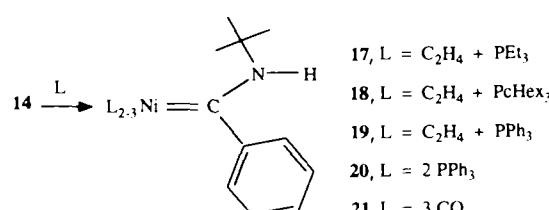


Abb. 1. Struktur von **13** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni-C1 2.008(1), Ni-C2 2.008(1), Ni-C3 2.000(1), Ni-C4 1.999(1), Ni-C5 1.889(1), C5-N 1.320(1), C5-Ph1 1.503(1), C1-C2 1.392(2), C3-C4 1.398(2); Ph1-C5-Ni 115.3(1), Ph1-C5-Ni 108.7(1), N-C5-Ni 136.1(1)[13, 16].

durch die Etheneinheiten besetzt, die dritte durch den planaren Aminocarbenliganden. Die Koordinationsebene des Metalls (Ni, Mittelpunkt C1-C2, Mittelpunkt C3-C4) bildet mit der Ebene des Carbens (N, C5, Ph1) einen Diederwinkel von 81.3°, der Phenylring mit der letztgenannten Ebene einen Interplanarwinkel von 74.3°. Aus den Torsionswinkeln (Ph1, C5, N, C6 = 180° und Ph1, C5, N, C10 = 4.9°) ergibt sich eine Einebnung der Koordinationsgeometrie des Stickstoffatoms und damit ein Doppelbindungsanteil für C5-N (1.320(1) Å), der typisch für Aminocarbenkomplexe ist.

Durch Umsetzung von **14** mit Phosphanen PR₃ (R = Et, Cyclohexyl (cHex), Ph) lassen sich ein oder zwei Ethenliganden verdrängen, wobei die Monophosphankomplexe **17**–**19** in guten Ausbeuten in Form roter Kristalle sowie der Bisphosphankomplex **20** entstehen. Mit CO erhält man sowohl aus **14** als auch aus **13** die Tricarbonylnickel-Carbenkomplexe **21** bzw. **22**, die aus [Ni(CO)₄] und lithiumorganischen Verbindungen nicht zugänglich sind.



Überraschenderweise nimmt die Verdrängung der Ethenliganden aus **14** dann einen ganz anderen Verlauf, wenn Chelatphosphan R₂PCH₂CH₂PR₂ eingesetzt werden. Zwischen -20 °C und Raumtemperatur erhält man die Komplexe **23** und **24**, in denen Imine an Nickel(0) koordiniert sind, d. h. auf dem Weg von **14** nach **23** und **24** findet eine Umlagerung statt^[14]. Die Strukturen gehen eindeutig aus den NMR-Spektren

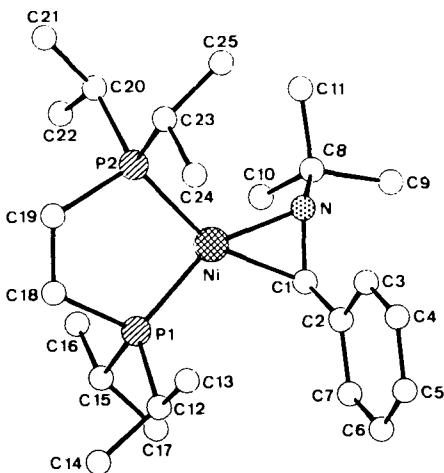
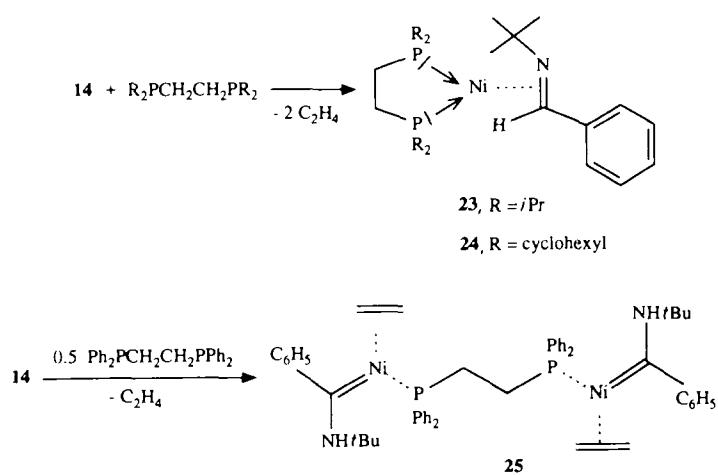


Abb. 2. Struktur von 23 im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ni-P1 2.165(1), Ni-P2 2.188(1), Ni-N 1.915(3), Ni-C1 1.959(4), N-C1 1.375(5), C1-Ni 41.6(2), C1-Ni-P2 157.3(1), C1-Ni-P1 110.8(1), N-Ni-P2 116.7(1), N-Ni-P1 152.3(1), P2-Ni-F1 91.0(1) [15, 16].

tren und einer Kristallstrukturanalyse von 23 (Abb. 2)^[15] hervor. Setzt man 14 mit einem halben Äquivalent $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ um, so erhält man einen roten, feinkristallinen Niederschlag, dessen Zusammensetzung und spektroskopische Daten für das Vorliegen von 25 sprechen.



Die Ergebnisse sind für die Erklärung der eingangs geschilderten, möglicherweise zu einem Tetracarbennickel(0)-Komplex 3 führende Umsetzung von Bedeutung.

Ein eingegangen am 31. Juli 1991 [Z 4840]

CAS-Registry-Nummern:

11, 137057-22-8; 13, 137041-55-5; 14, 137041-54-4; 23, 137041-56-6; [Ni(cdt)], 12126-69-1.

- [1] U. Schölkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.* 80 (1968) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 805.
- [2] A. Möllbach, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [3] E. Bessler, B. M. Barbosa, W. Miller, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* 46 (1991) 490.
- [4] K. R. Pörschke, unveröffentlicht.
- [5] W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [6] K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* 117 (1984) 56.
- [7] G. E. Niznik, W. H. Morrison III, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 600.
- [8] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. *Arbeitsvorschrift* für 11: Zu einer Lösung von 2.57 g (30.6 mmol) LiC_6H_5 in 100 mL Ether werden bei -25°C 3.3 mL (29.2 mmol) tBuNC und 9.0 mL PMDTA gegeben. Aus der tiefroten Lösung fällt innerhalb 20 min ein

orangefarbener Niederschlag aus, der bei Zugabe einer aus 6.43 g (29.1 mmol) [Ni(cdt)] in 50 mL Ether hergestellten Lösung von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ in Lösung geht. Nach 12 h bei -78°C erhält man ein gelbes Kristallat, das kalt abgesaugt, mit kaltem Ether gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet wird. Ausb.: 8.2 g (62%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 1.27$ (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.93 - 2.09 (m, 8H; C_2H_4), 2.12 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 (s, 3H; NCH_3), 2.30 - 2.40 (m, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.96, 7.13, 5H; C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 260.0$ ($\text{Ni}=\text{C}$), 155.3, 123.8, 128.1, 124.3 (C_6H_5), 58.5, 56.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 43.4 (C_2H_4), 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.2 (NCH_3).

- [9] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 105 (1972) 588.

- [10] *Arbeitsvorschrift* für 13: 1.28 g (2.82 mmol) 11 in 20 mL THF werden bei -30°C mit 0.75 mL (2.86 mmol) 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diaza bicyclo[8.5.5]eicosan (Kryptofix 211) und 395 mg (2.8 mmol) CH_3I in 10 mL Ether umgesetzt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Man erwärmt innerhalb 1 h auf 0°C und zieht den Ether im Hochvakuum ab. Man nimmt den Rückstand in Pentan auf, filtriert und erhält aus der roten Lösung bei -78°C orangefarbene Prismen, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei 0°C getrocknet werden. 558 mg (68%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 1.52$ (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.18, 2.39 (m, 8H; C_2H_4), 2.99 (s, 3H; NCH_3), 6.67 - 7.16 (m, 5H; C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 280.4$ ($\text{Ni}=\text{C}$), 148.1, 120.5, 128.7, 124.6 (C_6H_5), 63.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.6 (C_2H_4), 38.4 (NCH_3), 29.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Massenspektrum (70 eV/50°C): m/z 289 (M^+) (ber. 289 für ^{58}Ni).

- [11] *Arbeitsvorschrift* für 14: Zu einer Suspension von 9.13 g (20.1 mmol) 11 in 80 mL Ether gibt man bei -40°C eine Lösung von 2.1 mL (20.4 mmol) Acetylaceton in 20 mL Ether und erwärmt auf 0°C . Nach 30 min wird ausgeschiedenes Lithiumacetylacetonat abfiltriert und die rote Lösung auf -78°C gekühlt. Die sich ausscheidenden orangefarbenen Kristalle werden abgetrennt, mit Pentan gewaschen und bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. 14 kristallisiert zunächst zusammen mit einem halben Äquivalent PMDTA, das durch Umkristallisation aus Pentan entfernt wird. 3.44 g (62%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 1.40$ (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.21 - 2.35 (m, 8H; C_2H_4), 7.0 - 7.18 (m, 5H; C_6H_5), 9.27 (s, 1H; NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 40°C): $\delta = 277.3$ ($\text{Ni}=\text{C}$), 150.4, 123.4, 128.5, 127.4 (C_6H_5), 57.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.3 (C_2H_4), 30.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Massenspektrum (70 eV/40°C): m/z 275 (M^+) (ber. 275 für ^{58}Ni).

- [12] B. E. Mann, B. F. Taylor: *$^{13}\text{C-NMR-Data for Organometallic Compounds}$* , Academic Press, London 1981.

- [13] Kristallstrukturanalyse von 13 (Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NNi}$, $M_r = 290.1$): Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.42$ mm, $a = 10.002(2)$, $b = 11.949(2)$, $c = 12.925(3)$ \AA , $\beta = 100.24(2)^\circ$, $V = 1520.1$ \AA^3 , $T = -173^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.27$ gcm^{-3} , $\mu = 12.66$ cm^{-1} , $F(000) = 624$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ \AA , Meßmethode $\omega-2\theta$, 19133 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$) [EDD-Bestimmung, X-X], $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} = 0.90$ \AA^{-1} , analytische Absorptionskorrektur (min: 1.253, max: 1.418), 9214 unabhängige und 7121 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 263 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen gefunden und in die Least-squares-Verfeinerung aufgenommen, $R = 0.039$, $R_w = 0.035$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$], maximale Restelektronendichte 0.91 e\AA^{-3} . Siehe auch [16].

- [14] *Arbeitsvorschrift* für 23: Zu einer Lösung von 861.5 mg (3.12 mmol) 14 in 25 mL Toluol gibt man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 0.95 mL (3.1 mmol) dippe in 5 mL Toluol und erwärmt 2 h auf -10°C . Man engt die Lösung im Hochvakuum stark ein und versetzt mit 20 mL Pentan. Innerhalb eines Tages scheiden sich bei -78°C Kristalle aus, die abgetrennt, mit Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Ölumpenvakuum getrocknet werden. Ausb.: 927 mg (62%). $F_p = 160^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 0.08$ - 1.35 (m, 24H; $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.25 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.63 - 2.28 (m, 4H; $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, 5.05 (d, 1H; $\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 6.75 - 7.27 (m, 5H; C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 150.4$, 124.9, 128.1, 121.9 (C_6H_5), 67.7 ($\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 56.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.9, 26.5, 25.1, 23.2 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_2$), 21.1, 21.0, 20.4, 20.0, 19.7, 18.8, 17.4, 16.7 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_2$), 20.7, 20.1 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (32.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 38°C): $\delta = 63.6$, 65.8 (d; $J_{\text{PP}} = 66.0$ Hz). Massenspektrum (70 eV/120°C): m/z 481 (M^+) (ber. 481 für ^{58}Ni).

- [15] Kristallstrukturanalyse von 23 ($\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{NiNP}_2$, $M_r = 482.3$): Kristallgröße $0.14 \times 0.29 \times 0.36$ mm, $a = 16.943(2)$, $b = 17.420(2)$, $c = 9.434(2)$ \AA , $\beta = 94.39(1)^\circ$, $V = 2776.2$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.15$ gcm^{-3} , $\mu = 8.25$ cm^{-1} , $F(000) = 1048$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ \AA , Meßmethode $\omega-2\theta$, 6267 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ \AA^{-1} , 3140 unabhängige und 2509 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 261 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.031$, $R_w = 0.033$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$], maximale Restelektronendichte 0.40 e\AA^{-3} . Siehe auch [16].

- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.