

C-H- und Si-H-Aktivierung

AlCp* als Steuerligand: C-H- und Si-H-Bindungsaktivierung am reaktiven Intermediat [Ni(AlCp*)₃]**

*Tobias Steinke, Christian Gemel, Mirza Cokoja, Manuela Winter und Roland A. Fischer**

Dank der bahnbrechenden Arbeiten der Gruppen von Schnöckel, Uhl, Roesky und Jutzi sind die carbenoiden Verbindungen ER (E = Al, Ga, In; R = Cp*, C(SiMe₃)₃ u.ä.)^[1] seit gut 10 Jahren zugänglich und gelten inzwischen als potente, wenn auch exotische Liganden in der Koordinationschemie.^[2] Ihre Bindungseigenschaften gegenüber d-Metallzentren ähneln denen des isolobalen CO und der Phosphane PR₃.^[3] Sie bieten aber auch weitergehende Perspektiven, wie die Existenz der ungewöhnlichen homoleptischen Cluster [Pt₂(GaCp*)₅]^[4] und [Pd₃(InCp*)₈]^[5] oder die bemerkenswerte Fluxionalität der Käfigverbindungen [(*p*-cumol)Ru(GaCp*)₃Cl₂], [Cp*Ru(ER)₃Cl] (E = Ga, In; R = Cp*, C(SiMe₃)₃)^[6] und [Cp*Rh(InR)₃(Cl)₂] (R = Cp*, C(SiMe₃)₃)^[7] andeuten.

Während CO und Phosphane als Stütz- und Steuerliganden für Reaktivität und Selektivität in der Organometallchemie geradezu prototypisch sind, ist über ein entsprechendes Potenzial der Liganden ER nie berichtet worden.^[8] Die koordinative Bindung M–E ist vergleichsweise polar, für Al und Ga relativ stark,^[3] und der sterische Anspruch der Liganden ER ist vergleichsweise hoch,^[9]

[*] T. Steinke, Dr. C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Organometallics & Materials Chemistry
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

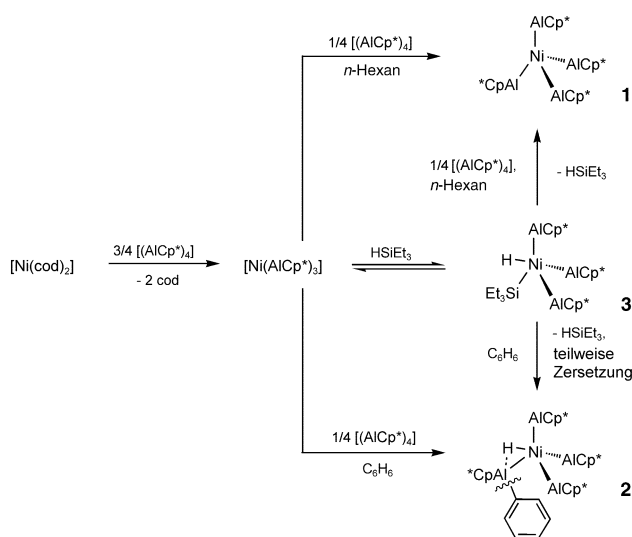
[**] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, XXXI. Mitteilung. XXX. Mitteilung siehe Lit. [7]. Die Autoren danken der Heraeus AG für großzügige Chemikalienspenden. Cp* = C₅Me₅.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sodass weder dissoziative noch assoziative Reaktionsmechanismen am Zentralmetall der Komplexe $[M_n(ER)_b]$ eine unmittelbare Chance haben. Nicht zuletzt von diesem Standpunkt aus betrachtet sollte von einer metallorganischen Chemie dieser Verbindungen wohl nicht viel zu erwarten sein: So verhält sich beispielsweise der aus $[Ni(cod)_2]$ und vier Äquivalenten $AlCp^*$ in Hexan bequem herstellbare Komplex $[Ni(AlCp^*)_4]$ (**1**) im Gegensatz zu seinen klassischen Analoga $[Ni(CO)_4]$ und $[Ni(PR_3)_4]$ gegenüber etablierten Reaktionspartnern entweder enttäuschend inert (z.B. mit PPh_3 , CO, Alkenen, Alkinen), oder es tritt eine völlig unspezifische Zersetzung ein (z.B. mit I_2 , CH_2Cl_2).

Aus dieser frustrierenden Sackgasse befreite uns jüngst eine interessante Beobachtung: Wählt man für die Synthese von **1** nicht Hexan sondern Benzol als Lösungsmittel, so bildet sich überraschend nicht **1**, sondern man erhält eine neue Verbindung **2**, die nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan in Form von gelben prismatischen Einkristallen in nahezu quantitativer Ausbeute isolierbar ist (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1**, **2** und **3** aus $[Ni(cod)_2]$ und $[(AlCp^*)_4]$.

Die Einkristallstrukturanalyse^[10] belegt die nach NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vermutete Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1). Das Nickelzentrum ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, die beiden axialen Positionen sind von einem Hydrid(H1)- und einem $AlCp^*(Al3)$ -Liganden, die drei äquatorialen Positionen von zwei weiteren $AlCp^*$ -Liganden (Al1 und Al2) und der Gruppe $\{AlCp^*(Ph)\}$ (Al4) besetzt. Die äquatorialen Liganden weichen um rund 20° von der Coplanarität ab. Der Hydridligand wurde in einer von der ideal axialen Stellung stark abweichenden, verbrückenden Position zur offenbar sehr elektrophilen $\{AlCp^*(Ph)\}$ -Einheit lokalisiert (Ni–H 1.50(4) Å, H–Al 1.76(3) Å). Der Ni–H-Abstand ist etwas kleiner als in $[NiH(cdt)\{Al(CH_3)_2N(C_7H_{13})\}]$ (cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien) (Ni–H 1.65(3) Å, Al–H 1.57(3) Å),^[11] dem einzigen uns bekannten vergleichbaren Ni–H–Al-Komplex, gleichzeitig ist der Al–H-Abstand jedoch etwas größer.

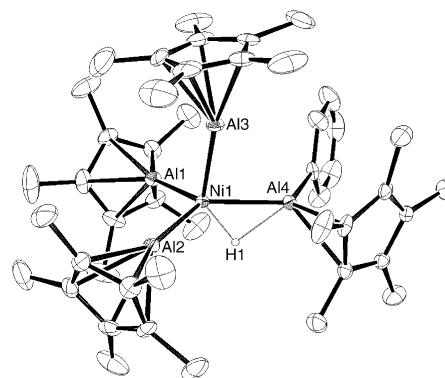


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2** (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel $[\circ]$: Ni1–Al1 2.2105(11), Ni1–Al2 2.2062(10), Ni1–Al3 2.1688(11), Ni1–Al4 2.2912(11), Ni1–H1 1.50(4), Al4–H1 1.76(3), Al4–C41 2.131(4), Al4–C42 2.323(4), $Cp^*_{Zentrum}$ –Al2 1.909, $Cp^*_{Zentrum}$ –Al3 1.915, C–C (Phenyl) 1.340(9)–1.405(7); Al1–Ni1–Al2 106.66(4), Al1–Ni1–Al4 118.19(4), Al2–Ni1–Al4 131.57(4), H1–Ni1–Al3 136.6(13), $Cp^*_{Zentrum}$ –Al1–Ni1 162.39, $Cp^*_{Zentrum}$ –Al2–Ni1 169.14; Al1–Ni1–Al2–Al4 157.6(5).

Die Ni–Al-Bindungslängen entsprechen den unterschiedlichen Oxidationsstufen der Al-Zentren (formal Al^I für $AlCp^*$ und Al^{III} für die $\{AlCp^*(Ph)\}$ -Gruppe).

Das 1H -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6 bei Raumtemperatur zeigt zwei Singuletts bei 1.84 (45 H) und 2.04 ppm (15 H) für die C_5Me_5 -Gruppen, Signale für einen Phenylliganden ($\delta = 7.35$ –7.15 ppm, 5 H) und ein Hydrid-Signal ($\delta = -11.10$ ppm, 1 H). Bei $-80^\circ C$ in $[D_8]Toluol$ konnte weder eine Aufspaltung noch eine nennenswerte Verbreiterung der Signale des koordinierten Cp^* -Liganden am Al4 beobachtet werden: Das weist auf einen schnellen fluktuationalen Prozess mit sehr niedriger Aktivierungsenergie hin, bei dem die gemäß Röntgenstrukturanalyse nicht äquivalenten Methylgruppen des Rings äquilibrieren. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum weist nur ein Signal im Bereich terminal koordinierter $AlCp^*$ -Liganden auf ($\delta = -41.2$ ppm), möglicherweise ist das Signal des $\{AlCp^*(Ph)\}$ -Liganden durch das breite Probenkopfsignal (66.8 ppm) verdeckt. Im NMR-Experiment wurde gefunden, dass C_6H_6 nicht gegen C_6D_6 austauscht (**2** mehrere Stunden in C_6D_6 bei $80^\circ C$), was auf kinetische Inertheit von Komplex **2** hindeutet. Auch mit PPh_3 oder CO wurde keine Reaktion beobachtet.

Wir vermuten, dass die weder für $[Ni(CO)_4]$ noch für $[Ni(PR_3)_4]$ oder andere d^{10} -Ni-Komplexe bekannte Aktivierung von Benzol^[12] in unserem Fall an einem reaktiven, unterkoordinierten Fragment $[Ni(AlCp^*)_n]$ ($n < 4$) über das Intermediat $[Ni(AlCp^*)_n(H)(Ph)]$ verläuft. Dabei scheint sich das Fragment $[Ni(AlCp^*)_n]$ jedoch nicht dissoziativ aus $[Ni(AlCp^*)_4]$ (**1**) zu bilden, sondern es stellt vielmehr eine Zwischenstufe auf dem Weg zu kinetisch inertem **1** dar, die von geeigneten Reaktionspartnern abgefangen wird, bevor sich **1** in nennenswertem Umfang bildet. Die anschließende Wanderung des Phenylliganden auf eine $AlCp^*$ -Einheit unter Oxidation des Aluminiumzentrums und Bildung einer Al–C-Bindung sowie Koordination des vierten Äquivalents $AlCp^*$

trägt sicherlich zur Triebkraft der Reaktion bei. Diese Hypothese folgt aus unseren Beobachtungen in der Pd/In-Chemie: Dort haben wir die der klassischen CO-Insertion in M-C-Bindungen entsprechende Reaktion von InCp* mit Pd-CH₃-Einheiten unter Abspaltung von [(CH₃)₂InCp*] beschrieben.^[5] Die Struktur von **2** kann man daher auch als Side-on-Koordination des elektrophilen Teilchens [H-AlCp*(Ph)] an das neutrale, gewiss sehr elektronenreiche d¹⁰-Fragment {Ni(AlCp*)₃} auffassen.

Senkt man die Triebkraft der AlCp*-Insertion und setzt [Ni(cod)₂] mit drei Äquivalenten AlCp* in Gegenwart von H-SiEt₃ um (Schema 1), so bildet sich nahezu quantitativ der Hydridosilylkomplex [Ni(AlCp*)₃(H)(SiEt₃)] (**3**) der in Form von großen, gelben, prismatischen Einkristallen aus Hexan in 80% Ausbeute anfällt.

Die Molekülstruktur von **3** im Festkörper (Abbildung 2)^[13] belegt wieder ein trigonal-bipyramidal koordinier-

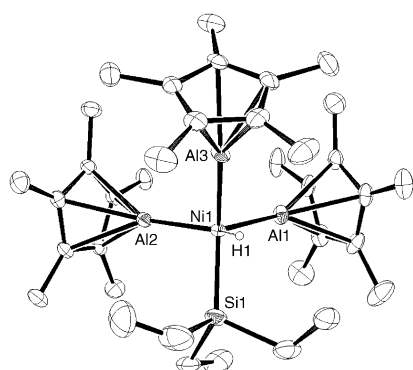


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **3** (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme von H1 aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1-Al1 2.203(8), Ni1-Al2 2.208(10), Ni1-Al3 2.180(7), Ni1-Si1 2.239(8), Ni1-H1 1.424(5), Cp*_{Zentrum}-Al3 1.917, Cp*_{Zentrum}-Al2 1.945; Al1-Ni1-Al3 99.2(4), Al3-Ni1-Si1 132.45(17), Al1-Ni1-Si1 112.3(2), H1-Ni1-Al2 140.6(2), Cp*_{Zentrum}-Al3-Ni1 166.38, Cp*_{Zentrum}-Al2-Ni1 176.19.

tes Nickelzentrum mit ähnlichen Verzerrungen wie in **2**. Die äquatorialen Positionen werden von den Liganden AlCp* (Al1 und Al3) und SiEt₃ (Si1) besetzt; die Abweichung dieser Gruppen von der Coplanarität beträgt ca. 46°. Der Winkel der axialen Liganden H1-Ni1-Al2 ist mit 140.6(2)° auch in **3** weit von der Linearität entfernt. Im Unterschied zu **2** ist H1 aber nicht in einer verbrückenden Position (Ni-H-Al) zu finden, sondern koordiniert eindeutig terminal an Ni1 (Ni-H 1.424(5) Å). Entsprechend ist die Umgebung des Si-Atoms im Unterschied zur weitaus elektrophileren Al^{III}-Einheit in **2** als tetraedisch anzusehen, ohne Indikation einer hypervalenten Wechselwirkung mit der Ni-H-Einheit. Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** wird bei Raumtemperatur für die drei AlCp*-Gruppen nur ein Singulett bei δ = 1.88 ppm (45H) beobachtet, die SiEt₃-Gruppe zeigt erwartungsgemäß ein Triplett bei δ = 1.25 ppm (9H) und ein Quartett bei δ = 0.84 ppm (6H). Das Hydrid-Signal ist mit δ = -12.80 ppm (1H) im Vergleich zu **2** geringfügig hochfeldverschoben.

Wegen der starken Verbreiterung dieses Signals konnte keine direkte ²J(Si,H)-Kopplung bestimmt werden.

Die oxidative Addition von Silanen an Ni⁰-Komplexe ist an sich nicht ungewöhnlich. Beispielsweise reagiert [Ni(PPh₃)₄] mit Silanen H_nSiPh_{3-n} unter Abspaltung von H₂ und PPh₃ zu paramagnetischen Ni^{II}-Disilankomplexen nach einem dissoziativen Mechanismus.^[14] Allerdings wurden dabei bislang keine zu **3** analogen Monomere [L_nNiH(SiX₃)] isoliert und charakterisiert. Ferner wird die Vermutung, dass die Aktivierung der C-H- und Si-H-Bindungen am unterkoordinierten Fragment {Ni(AlCp*)₃} stattfindet, durch die Beobachtung gestützt, dass Erwärmen von **3** in C₆H₆ schon nach kurzer Zeit zur, bezogen auf AlCp*, quantitativen Bildung von **2** unter selektiver Abspaltung von Triethylsilan führt (Schema 1). Beim Erwärmen in THF bildet sich stattdessen langsam, aber ebenso quantitativ (wiederum bezogen auf AlCp*), der homoleptische Komplex [Ni(AlCp*)₄] (**1**), ohne dass das Lösungsmittel angegriffen würde. Der Verbleib der Nickelkomponente (25%) in diesem Fall konnte bisher nicht eindeutig aufgeklärt werden, jedoch deutet die Bildung von Spuren eines dunklen Niederschlags auf das Entstehen von Nickel.

Bemerkenswerterweise zeigt GaCp* gegenüber [Ni(cod)₂] keine ähnlich differenzierten Reaktionsmuster. Bei den Reaktionen von [Ni(cod)₂] mit GaCp* sowohl in Benzol als auch in HSiEt₃ entsteht ausschließlich der von Jutzi et al. erstmalig beschriebene homoleptische Komplex [Ni(GaCp*)₄].^[15] Vermutlich wirkt die bessere Löslichkeit und höhere Monomerisierungstendenz von [(GaCp*)₆] im Vergleich zu [(AlCp*)₄] der Generierung von reaktiven Intermediaten wie [Ni(GaCp*)₃] entgegen. Die kinetisch kontrollierten Aktivierungsreaktionen an diesem Intermediat konkurrieren mit Substitutions- und Assoziationsreaktionen, die zu kinetisch inertem [Ni(GaCp*)₄] führen. Eine bessere Abstimmung der Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner könnte somit durchaus zu Aktivierungsreaktionen auch an {Ni(GaCp*)_n}-Fragmenten führen. Wir arbeiten derzeit an der Entwicklung entsprechend modifizierter Liganden.

Der Hydridosilylkomplex **3** reagiert interessanterweise nicht nur mit Benzol, sondern auch mit einer Vielzahl weiterer Substrate. So entsteht der homoleptische Komplex **1** quantitativ bei der Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent AlCp*. Auch GaCp* oder PPh₃ setzen sich mit **3** entsprechend zu den heteroleptischen Komplexen [Ni(AlCp*)₃-(GaCp*)] bzw. [Ni(AlCp*)₃(PPh₃)] um, die, wie eingangs dargelegt, nicht durch direkte Substitution von AlCp* in **1** zugänglich sind. Diese reversible Silanaddition an [Ni(AlCp*)₃] weist die Richtung für ein allgemeines Konzept zur gezielten Generierung reaktiver, unterkoordinierter Fragmente [M(ER)_n], die auf anderem Wege bisher nicht erhältlich waren. Man darf gespannt sein, welche Reaktionen diese ungewöhnlichen Komplexfragmente noch eingehen werden.

Experimentelles

1: [Ni(cod)₂] (0.100 g, 0.364 mmol) und [(AlCp*)₄] (0.234 g, 0.364 mmol) wurden in Hexan (8 mL) suspendiert und 3 h auf 80°C

erwärmt. Nach dem Filtrieren der gelben Reaktionslösung wurde auf -30°C gekühlt. Dabei erhält man das Produkt in Form von gelben Kristallen. (Ausbeute: 0.230 g, 90 %). – Zers.: 94°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 1.92$ ppm (s, 60H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62.9 MHz, 25°C): $\delta = 112.9$ (C_5Me_3), 10.7 ppm (C_5Me_3). – $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 65.2 MHz, 25°C): $\delta = -37.3$ ppm. – C,H-Analyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Al}_4\text{Ni}$): ber.: C 67.92, H 8.49; gef.: 67.67, 8.54 %. – MS (70 eV): m/z (%): 136 (60) [Cp^*H^+], 121 (100) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{CH}_3$], 105 (45) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 41 (85) [C_3H_5^+], 27 (55) [Al^+].

2: [$\text{Ni}(\text{cod})_2$] (0.100 g, 0.364 mmol) und [$(\text{AlCp}^*)_4$] (0.234 g, 0.364 mmol) wurden in Benzol (8 mL) suspendiert und 3 h auf 70°C erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der gelbe Rückstand in Hexan (8 mL) gelöst, und das Produkt wurde durch langsames Abkühlen auf -30°C kristallisiert. (Ausbeute: 0.232 g, 81 %). – Zers.: 85°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 7.35$ – 7.15 (m, 5H), 2.04 (s, 15H), 1.84 (s, 45H), -11.10 ppm (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62.9 MHz, 25°C): $\delta = 136.4$ ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 125.9 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 125.4 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 117.6 (C_5Me_3 , 5C), 113.6 (C_5Me_3 , 15C), 13.5 (C_5Me_3 , 5C), 10.5 ppm (C_5Me_3 , 15C). – $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 65.2 MHz, 25°C): $\delta = -41.2$. – C,H-Analyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{Al}_4\text{Ni}$): ber.: C 70.33, H 8.47; gef.: 69.83, 8.12 %. – MS (70 eV): m/z (%): 328 (5) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{Ni}^+$], 136 (60) [Cp^*H^+], 121 (100) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{CH}_3$], 105 (45) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 41 (85) [C_3H_5^+], 27 (50), [Al^+].

3: [$\text{Ni}(\text{cod})_2$] (0.050 g, 0.182 mmol) und [$(\text{AlCp}^*)_4$] (0.088 g, 0.136 mmol) wurden in Triethylsilan (1 mL) suspendiert und 3 h auf 75°C erwärmt. Das Produkt wurde durch langsames Abkühlen auf -30°C in Form von gelben Kristallen isoliert (Ausbeute: 0.101 g, 84 %). – Zers.: 98°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 1.88$ (s, 45H), 1.25 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 9H, CH_3), 0.84 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 6H, CH_2), -12.80 ppm (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62.9 MHz, 25°C): $\delta = 113.6$ (C_5Me_3), 20.6, 11.8, 10.4 ppm (C_5Me_3). – $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 65.2 MHz, 25°C): $\delta = -35.2$ ppm. – C,H-Analyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{Al}_3\text{SiNi}$): ber.: C 65.36, H 9.29; gef.: 65.19, 9.42 %. – MS (70 eV): m/z (%): 328 (1) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{Ni}^+$], 162 (5) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{15})\text{Al}^+$], 136 (20) [Cp^*H^+], 121 (45) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{CH}_3$], 105 (25) [$\text{Cp}^*\text{H}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 87 (80) [$\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$], 59 (100) [$\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$], 27 (25) [Al^+].

Eingegangen am 20. Oktober 2003 [Z53114]

Stichwörter: Aluminium · C-H-Aktivierung · Elemente der Gruppe 13 · Nickel · Si-H-Aktivierung

- [1] a) C. Dohmeier, R. Robel, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564–565; b) D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 37–40; c) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828–1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1729–1731; d) P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 176–179; e) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1–C5; f) O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, 8, 346–356; g) W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263–269.
- [2] Übersichtsartikel: a) R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2830–2850; b) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1289–1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1211–1215.
- [3] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571–582; b) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, 18, 3778–3780; c) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1683–1693.
- [4] D. Weiss, M. Winter, R. A. Fischer, C. Yu, K. Wichmann, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2000**, 2495–2496.

- [5] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4955–4957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4761–4763.
- [6] M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2003**, 1066–1067.
- [8] Bei dem zu ER chemisch entfernt verwandten Catecholborylliganden wurde an einem WCP*-Fragment die Aktivierung der aliphatischen C-H-Bindungen beobachtet: K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211–213.
- [9] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, 17, 1305–1314.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2**: $0.48 \times 0.44 \times 0.36$ mm, monoklin, $P2(1)/c$, $a = 18.223(3)$, $b = 12.351(2)$, $c = 21.333(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 104.516(4)$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 4648.3(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.123$ Mg m⁻³, $2\theta_{\text{max.}} = 50.160$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 213(2)$ K. 25865 gemessene Reflexe (8155 einzigartig) wurden auf einen Bruker-axs-SMART-Diffraktometer gemessen [$R(\text{int}) = 0.0497$]. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97. Die endgültigen Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ betrugen 0.0509 und 0.1433. Das Hydrid-Wasserstoffatom ließ sich gut lokalisieren; es wurde in die abschließende Strukturverfeinerung mit Lage- und Schwingungsparametern aufgenommen. CCDC-221918 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] K.-R. Pörschke, W. Kleimann, Y. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1267–1273.
- [12] An den reaktiven, nicht isolierbaren Ni⁰-Diphosphan-Fragmenten wurde beispielsweise eine η^2 -Koordination von Aromaten beobachtet. Beim Erwärmen zersetzen sich diese labilen Verbindungen ohne C-H-Aktivierung. Spuren von Nickelhydriden wurden auf Wasserspuren im Lösungsmittel zurückgeführt: I. Bach, K.-R. Pörschke, R. Goddard, C. Kopiske, C. Krüger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Organometallics* **1996**, 15, 4959–4966.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3**: $0.45 \times 0.35 \times 0.30$ mm, monoklin, $P2(1)/n$, $a = 11.89(5)$, $b = 19.14(9)$, $c = 17.91(9)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 95.11(16)$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 4060.0(34)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.082$ Mg m⁻³, $2\theta_{\text{max.}} = 50.160$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 213(2)$ K. 21699 gemessene Reflexe (7040 einzigartig) wurden auf einen Bruker-axs-SMART-Diffraktometer gemessen [$R(\text{int}) = 0.0651$]. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97. Die endgültigen Werte für $R1$ und $wR2(F^2)$ betrugen 0.0570 und 0.1562. Das Hydrid-Wasserstoffatom ließ sich gut lokalisieren; es wurde in die abschließende Strukturverfeinerung mit Lage- und Schwingungsparametern aufgenommen. CCDC-221919 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] M. F. Lappert, G. Speier, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 329–339.
- [15] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1999**, 18, 4462–4464.