

# Verschiedenartige Koordinationen bei ( $\eta^2$ -Alken)-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)organylnickel(II)-Komplexen

Herbert Lehmkuhl\*, Jürgen Näser, Gerlinde Mehler, Thomas Keil, Friedhelm Danowski, Reinhard Benn<sup>\*)</sup>, Richard Mynott<sup>\*)</sup>, Gerhard Schroth<sup>\*)</sup>, Barbara Gabor<sup>\*)</sup>, Carl Krüger<sup>\*)</sup> und Peter Betz<sup>\*\*)</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 9. Juli 1990

**Key Words:** ( $\eta^2$ -Alkene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)organylnickel(II) complexes, stability and reactivity of / Cyclopentadienyl ligands, substituted / Chelating alkenylcyclopentadienyl / Nickel complexes

## Various Coordinations in ( $\eta^2$ -Alkene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)organylnickel(II) Complexes

A series of ( $\eta^2$ -alkene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)organylnickel(II) complexes with substituted cyclopentadienyl ligands is synthesized in order to compare the structures, the thermal stabilities, and chemical reactivities. In (allyl)( $\eta^5$ -Cp')Ni compounds the allyl moiety is  $\eta^3$ -coordinated when Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> (**1**), C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub> (**2**), indenyl (**3**), [Hydridotri(pyrazolyl)borato] (**4**) (as an equivalent of the cyclopentadienyl ligand), and [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>)] (**22**). It is found that the [( $\eta^2$ -alkene)alkyl( $\eta^5$ -Cp')nickel] compounds [Cp' = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; alkene = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, alkyl = Me (**10**), Et (**9**) or alkene = (1-2- $\eta^2$ )-1,3-butadiene, alkyl = Me (**11**); Cp' = C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>; alkene = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, alkyl = Me (**12**)] are thermally more stable and less reactive than their  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> analogues; the largest increase in thermal stability is

observed when the  $\eta^5$ -Cp' and the  $\eta^2$ -alkene functions are connected by substitution of the cyclopentadienyl ligand with an alkenyl group of suitable chain length. In the case of compounds of the general type [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>4</sub>((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub>))(ligand)Ni(II)] with Ph<sub>3</sub>P as the ligand these complexes are cationic [R = H, n = 3 (**14**<sup>+</sup>) or R = Me, n = 2 (**17**<sup>+</sup>)]. On the other hand, the compounds with anionic ligands are neutral complexes (R = H, n = 3, ligand = methyl (**19**), ethyl (**20**), isopropyl (**21**) or R = Me, n = 3 and ligand = iodide (**24**), bromide (**25**), methyl (**26**), ethyl (**27**)). In **14**<sup>+</sup>, **17**<sup>+</sup>, **19**–**21** and **24**–**27** the C=C bond of the alkenyl group is  $\eta^2$ -coordinated to the nickel atom. X-ray structures have been determined for **4** and **25**.

Wir haben kürzlich über die Insertion koordinierten Ethylens in Organyl-Nickel-Bindungen bei ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethylen)organylnickel-Komplexen berichtet<sup>1–5)</sup> und in diesem Zusammenhang auch die Synthesen einiger analoger Nickelverbindungen mit pentamethyliertem Cp\*-Liganden und Organylresten wie Vinyl<sup>6)</sup> oder in *p*-Stellung verschiedenartig substituiertem Phenyl<sup>5)</sup> beschrieben. Die ( $\eta^2$ -Ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)organylnickel-Komplexe sind bezüglich der Ethylen-Insertion reaktionsträger<sup>5–7)</sup> als ihre Analoga mit unsubstituiertem ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Liganden, sie sind thermisch gegenüber Zerfall stabiler und häufig gut kristallisierbar<sup>5)</sup>.

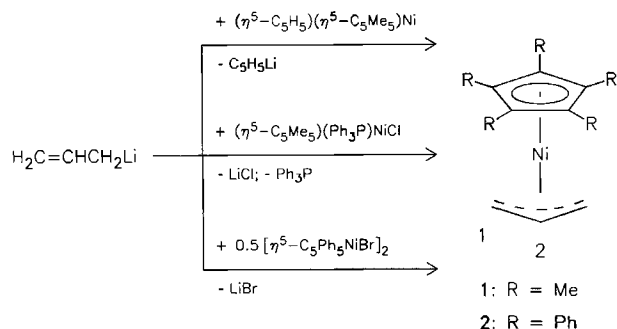
Wir waren daher an Synthesen und Reaktivitätsvergleichen einander ähnlicher (Ligand)( $\eta^2$ -olefin)organylnickel-Komplexe mit verschiedenartigen, jedoch dem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest vergleichbaren Liganden interessiert und wählten dazu außer der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>- die C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>-, die Indenyl-, die (3-Alkenyl)- bzw. (4-Alkenyl)cyclopentadienylgruppe sowie das Hydridotri(pyrazolyl)borat-Anion aus. Beim C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>- und C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>-Liganden sind die induktiven Effekte der Substituenten entgegengesetzt gerichtet<sup>8)</sup>, der Indenylrest kann  $\eta^5$ - oder  $\eta^3$ -koordiniert sein<sup>9)</sup>, und die Alkenylcyclopentadienyl-Liganden haben die Möglichkeit einer intramolekularen  $\eta^2$ : $\eta^5$ -Koordination<sup>10)</sup>. Das tridentate Hydridotri(pyrazolyl)borat-Anion ähnelt aus komplexchemischer Sicht dem Cyclopentadienyl-Anion<sup>11)</sup>.

## ( $\eta^3$ -Allyl)(ligand)nickel-Verbindungen

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Nickelocen mit Allylmagnesiumhalogenid erhält man ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel<sup>12–14)</sup>. Bei der analogen Reaktion des Nickelocens mit Allyllithium werden außer CpNiAllyl die beiden *cis,trans*-isomeren Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel-Komplexe<sup>2)</sup> erhalten. Im Gegensatz zur Magnesiumverbindung vermag hier Allyllithium nicht mehr zwischen der Ablösung des ersten und derjenigen des zweiten Cp-Liganden zu unterscheiden. Anders als die Allylverbindungen verhalten sich Alkyl- und Aryllithium, bei deren Umsetzung mit Nickelocen in Gegenwart von Olefin die Halbsandwich-Komplexe Cp( $\eta^2$ -olefin)NiR erhalten werden<sup>2,5,15)</sup>. Versuche, bei Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel durch Reaktion mit Organyllithium oder Organylmagnesiumhalogenid und Olefin einen  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden gegen den Organylrest auszutauschen, waren im allgemeinen erfolglos. Auch nach längeren Reaktionszeiten wurden keine Farbänderungen beobachtet, und in den Lösungen ließen sich weder Cp\*Li noch die erwarteten nickelorganischen Produkte nachweisen. Geht man dagegen vom gemischten Nickelocen CpNiCp\*<sup>16)</sup> aus, so wird mit Allyl-, Aryl- oder Alkylolithium nur der unsubstituierte Cp-Ligand ausgetauscht<sup>17,18)</sup>. Mit Allyllithium entsteht dunkelviolette, sublimierbare **1** (Schema 1) mit 83% Ausbeute<sup>19)</sup>. **1** wird auch bei der Umsetzung von Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)NiCl mit Allyllithium erhalten. Hier entstehen jedoch bei der Trennung von **1** und Ph<sub>3</sub>P durch fraktionierende Sublimation starke Ausbeuteverluste.

<sup>\*)</sup> NMR-Untersuchungen. — <sup>\*\*)</sup> Kristallstrukturanalysen.

Schema 1

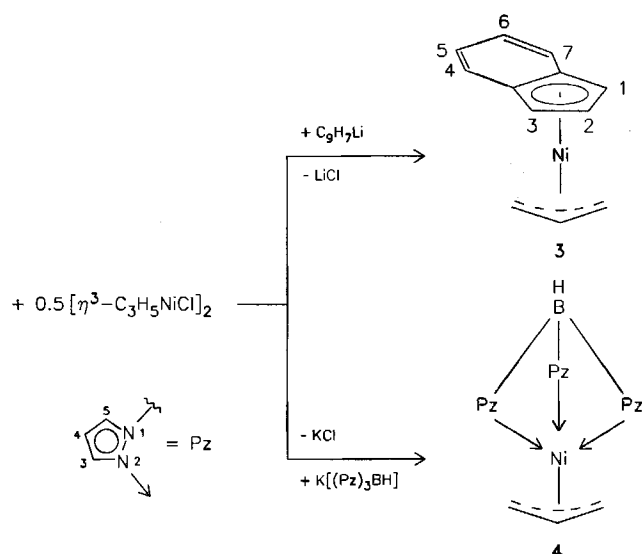


Zur Darstellung von  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Ni}$  (**2**) gingen wir vom dimeren  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{NiBr}]_2$  aus. Dieses dimere Nickelbromid kann aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  erhalten werden<sup>20</sup>. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, daß das Produkt mit  $(\text{C}_5\text{Ph}_5)(\text{CO})\text{NiBr}$  verunreinigt ist. Die Darstellung wurde daher variiert und anstelle von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  Bis(1,5-cyclooctadien)nickel mit  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  umgesetzt<sup>19</sup>.

Die Reaktion von  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{NiBr}]_2$  mit Allyllithium nach Schema 1 gab grünes kristallines **2**. Anstelle von Allyllithium kann auch Allylmagnesiumbromid eingesetzt werden.

Ausgangspunkt für die  $(\eta^3\text{-Allyl})$ -Komplexe des  $(\eta^5\text{-Indenyl})$ - und des [Hydridotri(pirazolyl)borato]nickels **3** und **4** war das dimere  $\eta^3$ -Allylnickelchlorid, das entsprechend Schema 2 mit Indenyllithium bzw. Kalium-hydridotri(pirazolyl)borat umgesetzt wurde<sup>21</sup>. **3** erhielten wir nach Sublimation bei 60–80 °C i. Vak. mit 78% Ausbeute und **4** nach Kristallisation aus Pentan in nicht optimierter Ausbeute von 14%. Beide Verbindungen sind rote, kristalline Feststoffe.

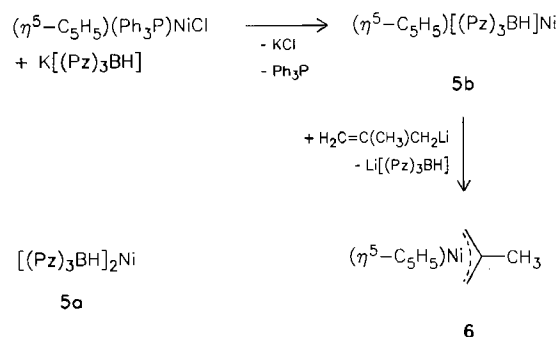
Schema 2



$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[(\text{Pz})_3\text{BH}]\text{Ni}$  (**5b**) ( $\text{Pz}$  = Pirazolyl), das aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}$  durch Umsetzung mit  $\text{K}[(\text{Pz})_3\text{BH}]$  (Molverhältnis 1:1) als 2:1-Gemisch mit  $[(\text{Pz})_3\text{BH}]_2\text{Ni}$  neben einer nicht bestimmten Menge Nickelocen erhalten wurde, reagiert mit 2-Methylallyllithium unter selektiver Ablösung

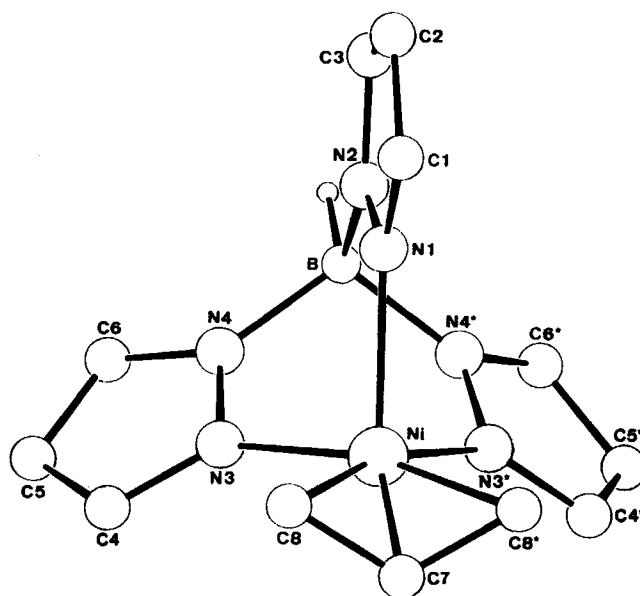
des  $[(\text{Pz})_3\text{BH}]$ -Restes und Austausch gegen den Methallylrest zum bekannten  $\eta^5\text{-Cp}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{nickel}$  **6**<sup>14</sup> (Schema 3).

Schema 3



Die Molekülstruktur von **4** zeigt Abb. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Molekülstruktur von **4** im Kristall zeichnet sich durch eine durch die Atomlagen des zentralen Nickels, die Atome N1, N2, B, H des Hydrido-pirazolylborato-Liganden sowie das Atom C7 der an Nickel  $\eta^3$ -gebundenen Allyl-Gruppe bestimmte, kristallographisch bedingte Spiegelebene aus. Unterschiedliche Ni–N-Abstände (s. Tab. 1) zeigen an, daß die Koordination des Nickels am besten durch eine quadratische pyramidale Anordnung beschrieben werden kann, wobei die Atome C8 und N3 die Basis bestimmen. Während die senkrecht zur Basis am Nickel gebundene Allyl-Gruppe die üblicherweise gefundene Geometrie aufweist, ist der Pirazolylborat-Ligand überraschend mit unterschiedlichen Ni–N-Abständen an Nickel gebunden, wobei die Basisbindung Ni–N3 gegenüber dem Standardwert (2.08 Å) um 0.1 Å verkürzt, die apikale Bindung Ni–N1 jedoch um 0.07 Å signifikant verlängert ist.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**

Ni - N(1)	2.153(3)	Ni - N(3)	1.978(2)
Ni - C(7)	1.947(3)	Ni - C(8)	2.012(3)
B - N(2)	1.538(5)	B - N(4)	1.546(2)
B - H(B)	1.14(4)	N(1) - N(2)	1.357(4)
N(1) - C(1)	1.331(5)	N(2) - C(3)	1.355(5)
N(3) - N(4)	1.368(3)	N(3) - C(4)	1.329(3)
N(4) - C(6)	1.346(3)	C(1) - C(2)	1.372(6)
C(2) - C(3)	1.364(6)	C(4) - C(5)	1.390(4)
C(5) - C(6)	1.371(4)	C(7) - C(8)	1.392(3)
C(8)* - Ni - C(8)	72.5(1)	N(3)* - Ni - N(3)	89.5(1)
C(8) - Ni - N(3)	97.9(1)	C(8) - Ni - N(1)	102.6(1)
C(7) - Ni - N(1)	126.6(1)	N(3) - Ni - N(1)	89.4(1)
N(4)* - B - N(4)	106.7(2)	H(B) - B - N(4)	113.0(1)
H(B) - B - N(2)	107(2)	N(4) - B - N(2)	108.8(1)
C(1) - N(1) - N(2)	105.8(3)	C(1) - N(1) - Ni	138.6(2)
N(2) - N(1) - Ni	115.6(2)	C(3) - N(2) - N(1)	109.6(3)
C(3) - N(2) - B	131.7(3)	N(1) - N(2) - B	118.7(3)
C(4) - N(3) - N(4)	106.4(2)	C(4) - N(3) - Ni	136.2(2)
N(4) - N(3) - Ni	117.3(1)	C(6) - N(4) - N(3)	109.5(2)
C(6) - N(4) - B	130.1(2)	N(3) - N(4) - B	120.3(2)
C(2) - C(1) - N(1)	111.3(3)	C(3) - C(2) - C(1)	105.3(3)
C(2) - C(3) - N(2)	108.0(3)	C(5) - C(4) - N(3)	110.5(2)
C(6) - C(5) - C(4)	105.1(2)	C(5) - C(6) - N(4)	108.4(2)
C(8)* - C(7) - C(8)	117.5(3)	C(8) - C(7) - Ni	72.0(1)
C(7) - C(8) - Ni	66.9(1)		

In den Komplexen **1–3** ist der Allylligand erwartungsgemäß ebenfalls  $\eta^3$ -gebunden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR- $J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Atome C-1 und -2 in den Allylgruppen von **1–4** liegen zwischen 156 und 160 Hz für C-1 und 161–167 Hz für C-2. Vergleicht man die  $\delta(^1\text{H}\text{-NMR})$ -Werte der Allyl-H-Atome in **1–4** mit denjenigen des  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nickel}$ , so beobachtet man bei **1** Verschiebung zu höherem und bei **2** und **4** solche zu tieferem Feld, siehe Tab. 2.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der  $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{Ligand})\text{Ni}$ -Komplexe **1–4** und deren Substitutionsverschiebungen  $\Delta\delta$  gegenüber  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$ 

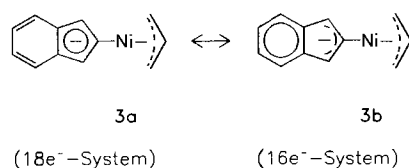
H- bzw. C-Atom	1	2	3	4
$\eta^3\text{-Allyl } ^1\text{H-NMR}$ :				
1-H ( <i>syn</i> )	2.02 (d) <sup>a)</sup>	2.95 (d) <sup>b)</sup>	2.83 (d) <sup>c)</sup>	2.95 (d) <sup>d)</sup>
1-H ( <i>anti</i> )	1.04 (d)	1.94 (d)	1.35 (d)	1.81 (d)
2-H	5.08 (m)	5.70 (m)	4.42 (m)	6.35 (m)
$^{13}\text{C-NMR}$ :				
C-1	42.2 (t) <sup>e)</sup>	49.9 (t) <sup>e)</sup>	45.1 (t) <sup>f)</sup>	47.1 (t) <sup>g)</sup>
C-2	93.7 (d)	98.3 (d)	99.5 (d)	93.1 (d)
Substitutionsverschiebungen $\Delta\delta$ <sup>h)</sup>				
$^1\text{H-NMR}$ :				
1-H ( <i>syn</i> )	-0.73	0.20	0.08	0.20
1-H ( <i>anti</i> )	-0.29	0.61	0.02	0.48
2-H	-0.23	0.39	-0.89	1.04
$^{13}\text{C-NMR}$ :				
C-1	2.0	9.6	4.9	6.8
C-2	2.2	6.8	8.0	1.5

<sup>a)</sup> 200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $\delta \approx 3.58$ ), 293 K. — <sup>b)</sup> 200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta \approx 5.32$ ), 293 K. — <sup>c)</sup> 400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  ( $\delta \approx 7.15$ ), 300 K. Indenylrest (Bezeichnung siehe Schema 2):  $\delta = 5.66$  (d, 1-H,  $^3J_{1,2} = 3.0$  Hz), 6.37 (t, 2-H), 7.01 (m, 4-H), 6.88 (m, 5-H). — <sup>d)</sup> 200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 193 K. Pyrazolylrest (Bezeichnung siehe Schema 2):  $\delta = 7.79$  und 7.68 (2 d, 3-, 5-H), 6.15 (m, 4-H). — <sup>e)</sup> 75.5 MHz;  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $\delta \approx 25.28$ ), 293 K. — <sup>f)</sup> 75.5 MHz;  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 311 K. — <sup>g)</sup> 75.5 MHz;  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 193 K. — <sup>h)</sup>  $\Delta\delta_n = \delta_n(\text{I bis 4}) - \delta[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]$ .  $^1\text{H-NMR}^{14a)}$ :  $\delta = 2.75$  [d, 1-H(*syn*)], 1.33 [d, 1-H(*anti*)], 5.31 (m, 2-H),  $^{13}\text{C-NMR}^{14b)}$ : 40.24 (t, C-1), 91.54 (d, C-2).

cyclopentadienyl)nickels, so beobachtet man bei **1** Verschiebung zu höherem und bei **2** und **4** solche zu tieferem Feld, siehe Tab. 2.

Bei **3** sind die  $\delta$ -Werte für 1-H(*syn*) und 1-H(*anti*) nur geringfügig zu höheren Werten verschoben, das *meso*-Proton in 2-Stellung des Allylrestes wird dagegen stark abgeschirmt. Bei den Allyl-C-Atomen in **1–4** beobachtet man generell Tieffeldverschiebungen, allerdings unterschiedlichen Ausmaßes<sup>22)</sup>, siehe Tab. 2.

Aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen läßt sich der Bindungszustand in der  $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{indenyl})\text{nickel}$ -Verbindung **3** am besten durch die Resonanzstrukturen **a** und **b** beschreiben.



Bis(indenyl)nickel ist im Gegensatz zum paramagnetischen, grünen Grundkörper Nickelocen diamagnetisch und rot<sup>9b)</sup>. Aus dem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von Bis(indenyl)nickel mit denjenigen von Bis( $\eta^5\text{-indenyl}$ )-eisen und des isoelektronischen Bis( $\eta^5\text{-indenyl}$ )cobalt-Kations schließt Köhler<sup>9a)</sup> auf das Vorliegen von  $\eta^3\text{-Indenyl-Ni}$ -Bindungen bei Bis(indenyl)nickel. Die Signale der quartären Brücken-C-Atome C-3a und -7a sind bei den beiden  $\eta^5\text{-Indenylmetall}$ -Verbindungen von Eisen und Cobalt durch Ligand-Metall-Komplexierung im Vergleich mit Inden stark hochfeldverschoben. Die Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$  liegen im Erwartungsbereich von -40 bis -50 ppm. Bei Bis(indenyl)nickel und auch bei **3** sind die entsprechenden  $\Delta\delta$ -Werte für C-3a und -7a wesentlich geringer und betragen -10 für Bis(indenyl)nickel und -25 für **3**, s. Tab. 3. Wir schließen hieraus und aus dem Vergleich der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Brücken-C-Atome mit denjenigen des Indenylnatriums<sup>9c)</sup>, daß bei **3** nur eine partielle Beteiligung der Brücken-C-Atome C-3a und -7a am Ligand-Metall-Bindungssystem vorliegt, so daß die kanonische Form **3b** einen wesentlichen Beitrag zur Beschreibung des Bindungszustands liefern sollte.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Indenyl-Liganden in **3** und deren Vergleich mit Bis(indenyl)nickel, -eisen, -cobalt-Kation und Inden

	$\delta(^{13}\text{C})$ -Werte						
	C-1	C-2	C-4	C-5	C-7	C-6	C-3a C-7a
<b>3</b>	74.1	101.6			118.6	122.7	120.1
$(\text{Indenyl})_2\text{Ni}^{9a)}$	67.6	106.6			124.3	117.1	134.1
$(\eta^5\text{-Indenyl})_2\text{Fe}^{9a)}$	61.9	69.8			126.5	122.7	87.0
$(\eta^5\text{-Indenyl})_2\text{Co}^{9a)}$	76.7	83.0			130.7	122.8	98.3
Inden <sup>9a)</sup>	133.6	131.8	123.4	126.0	120.6	124.2	144.6 143.3

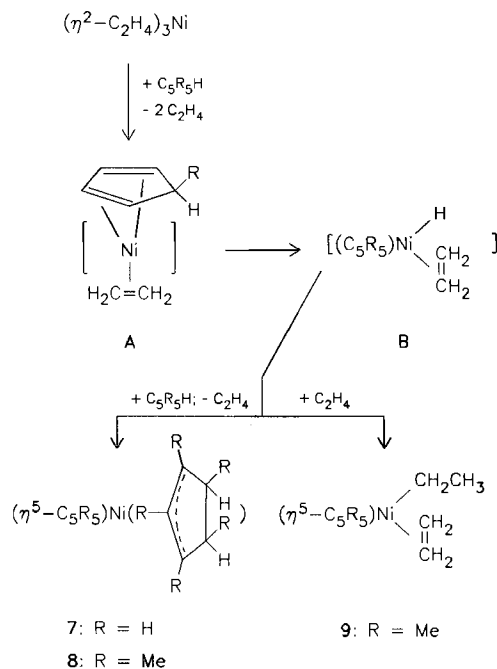
#### Alkyl( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-ethylen})\text{nickel-Komplexe mit substituierten Cp-Liganden}$

Nach der Umsetzung von Tris( $\eta^2\text{-ethylen})\text{nickel(0)}^{23)}$  mit Cyclopentadien wurde als einziges identifizierbares nickel-

organisches Reaktionsprodukt das bekannte  $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-cyclopentenyl})\text{nickel}$  (**7**)<sup>24</sup> mit 76% Ausbeute isoliert. Verwendeten wir anstelle des Cyclopentadiens 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien als Reaktionspartner, so entstand außer der nicht eindeutig identifizierten, jedoch wahrscheinlich zu **7** analogen Verbindung **8** auch Ethyl( $\eta^2\text{-ethylen}$ )( $\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$ )nickel (**9**) (Schema 4).

Zur Bildung von **7–9** nehmen wir an, daß zunächst durch oxidative Substitution von Ethen durch  $\text{C}_5\text{R}_5\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) über die Nickel(0)-Spezies **A** eine  $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ni}$ -hydrid-Zwischenstufe **B** entsteht<sup>25</sup> (Schema 4). Deren Ni–H-Addition an eine C=C-Bindung in  $\text{C}_5\text{R}_5\text{H}$  führt dann zu **7** bzw. **8** oder an Ethylen zur Ethylnickelverbindung **9**.

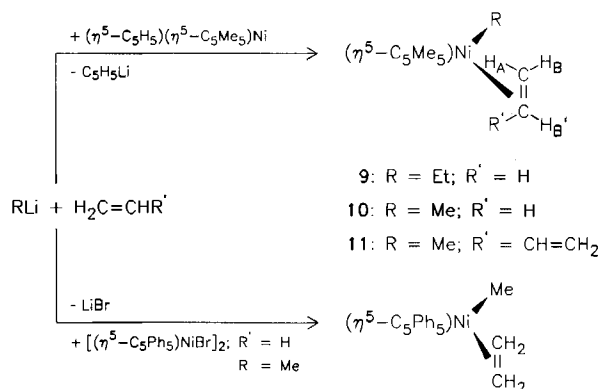
Schema 4



Als bessere präparative Methode für **9** eignet sich die Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}$  mit Ethyllithium und Ethylen in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  (Schema 5), wobei der unsubstituierte Cp-Ligand selektiv gegen die Ethylgruppe ausgetauscht wird. Auf gleiche Weise konnten mit Methyllithium der  $(\eta^2\text{-Ethylen})\text{methyl}(\eta^5\text{-pentaphenylcyclopentadienyl})\text{nickel}$  (**12**) wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert, konnte jedoch trotz zahlreicher Kristallisationsversuche nicht in analysereiner Form isoliert werden.

Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann man schließen, daß die Struktur der Komplexe **9**, **10** und **12** derjenigen von  $\text{Cp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{PhNi}^5$  mit trigonal-planarer Koordinationsgeometrie bezüglich der Schwerpunkte des  $\text{Cp}^*$ -Liganden und des Ethylens sowie des  $\alpha\text{-C}$ -Atoms der Organylgruppe entspricht. Das komplexierte Ethylen steht senkrecht zur Koordinationsebene. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen sind infolge Rotation des Ethylens um die Koordinationsbindungsachse temperaturabhängig<sup>2,5</sup>. In **11** ist das 1,3-Butadien  $\eta^2$ -koordiniert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11** beobachtet man bei 253 K zwei Rotationsisomere

Schema 5



12

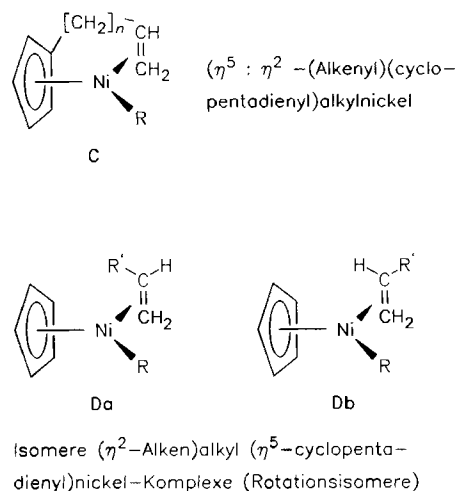
bezüglich der Stellung des Butadiens zur Koordinationsbindungsachse<sup>2</sup> im Verhältnis 55:45.

$(\eta^2\text{-Ethylen})\text{methyl}(\eta^5\text{-pentaphenylcyclopentadienyl})\text{nickel}$  (**12**) bildet sich bei der Reaktion des dimeren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{NiBr}]_2$  mit Methyllithium und Ethylen bei  $-40^\circ\text{C}$ . **12** wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert, konnte jedoch trotz zahlreicher Kristallisationsversuche nicht in analysereiner Form isoliert werden.

#### $[\eta^5\text{-}\eta^2\text{-(Alkenyl)cyclopentadienyl}]\text{nickel-Komplexe}$

$(\eta^1\text{-}\eta^2\text{-Alkenyl})(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}$ -Verbindungen sind thermisch beträchtlich stabiler als  $(\eta^2\text{-Alken})\text{alkyl}(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}$ -Komplexe<sup>3,26</sup>. Wir führen dies auf den Chelateffekt des Alkenylliganden und – bei geeigneter Kettenlänge – auf die Bildung eines konformativ weitgehend starren Chelatrings zurück<sup>3,27</sup>. In einem solchen Ring mit an Ni koordiniertem 3- oder 4-Alkenylliganden zeigen  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen, daß die  $\beta\text{-H}$ -Atome vom Metallatom fortweisen<sup>27</sup>, so daß ein Zerfall der Verbindung unter Metall- $\beta\text{-H}$ -Eliminierung nur nach Dekomplexierung der C=C-Bindung der Alkenylkette erfolgen kann. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen ist daher von der Kettenlänge des Alkenylliganden

Schema 6

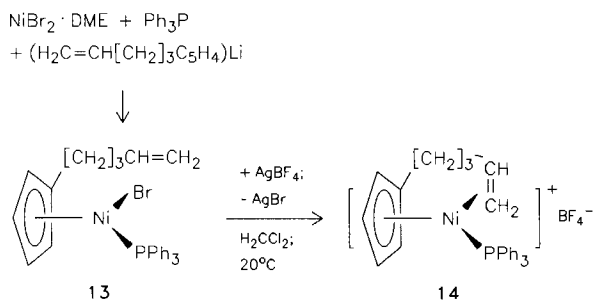


den  $-\text{[CH}_2\text{]}_n\text{CH=CH}_2$  abhängig und nach unseren Ergebnissen für  $n = 3$  größer als für  $n = 2$  oder 4<sup>26,27)</sup>.

Dementsprechend wurde jetzt versucht, Alkenylreste geeigneter Kettenlänge an den  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden zu binden, um auf diese Weise Cp'-Ni-alkyl-Verbindungen als Komplexe vom Typ C (Schema 6) zu stabilisieren.

Modellbetrachtungen an C zeigen, daß eine mit dem  $\eta^5$ -Cp'-Liganden direkt verknüpfte Alkenylkette- $[\text{CH}_2]_n\text{CH=CH}_2$  bei  $n = 3$  für eine intramolekulare Koordination der Vinyleinheit an das Metallatom optimal geeignet sein sollte. Wir überprüften diese Annahme am kationischen Modellkomplex **14** (Schema 7), für den ebenfalls eine trigonalplanare Struktur und ähnliche Bindungsabstände wie für C zu erwarten waren. **14** ließ sich aus dem entsprechenden Nickelbromid-Komplex **13** mit nicht-kordiniertem 4-Pentenylrest durch Umsetzung mit  $\text{AgBF}_4$  darstellen (Schema 7). Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$  beim Vergleich von **14** mit **13** ergibt sich, daß in **14** die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an Ni koordiniert ist, die  $\Delta\delta$ -Werte betragen  $-1.41$  (4-H),  $-2.06$  [5-H(E)] und  $-1.03$  [5-H(Z)].

Schema 7

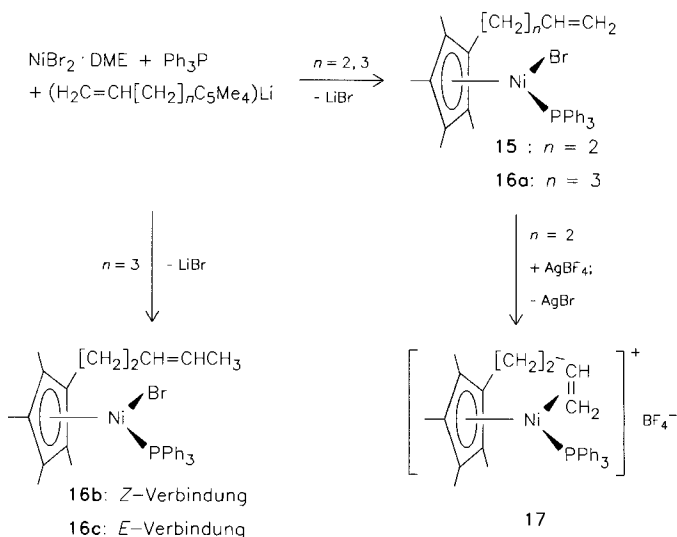


Lösungen von  $(\eta^2\text{-1-Alken})(\text{alkyl})(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}$ -Komplexen D geben infolge Rotation des Alkens um die Koordinationsachse temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Unterhalb ca. 213 K sind zwei Rotamere **Da** und **b** (Schema 6) im Verhältnis 80:20 bis 95:5 beobachtbar. Deren Zuordnung erfolgte mittels Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie<sup>2)</sup>. Aufgrund von Modellbetrachtungen an C ( $n = 2, 3$ ) und der NMR-spektroskopischen Befunde bei **14** ist hier eine Rotation der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung um die Koordinationsachse unmöglich. Es bildet sich dasjenige Isomere, das der Form **a** bei den  $(\eta^2\text{-1-Alken})\text{nickel}$ -Komplexen entspricht (Schema 6).

Bei den Versuchen, analog zur Synthese von **13** und **14** entsprechende 1-(Alkenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Verbindungen aus  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$  und den Lithiumcyclopentadieniden  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_n)\text{Me}_4\text{C}_5\text{Li}$  ( $n = 2, 3$ ) herzustellen, erhielten wir im Fall von  $n = 2$  Verbindung **15** und aus dieser mit  $\text{AgBF}_4$  den ionischen Komplex **17**.

Bei  $n = 3$  erhielten wir dagegen ein Gemisch der isomeren Nickelbromidkomplexe **16**, den Hauptanteil bildeten die *Z,E*-Isomeren **16b** und **c** mit in die 3-Stellung des Pentenylrestes gewandelter  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (Schema 8). In **17** ist

Schema 8

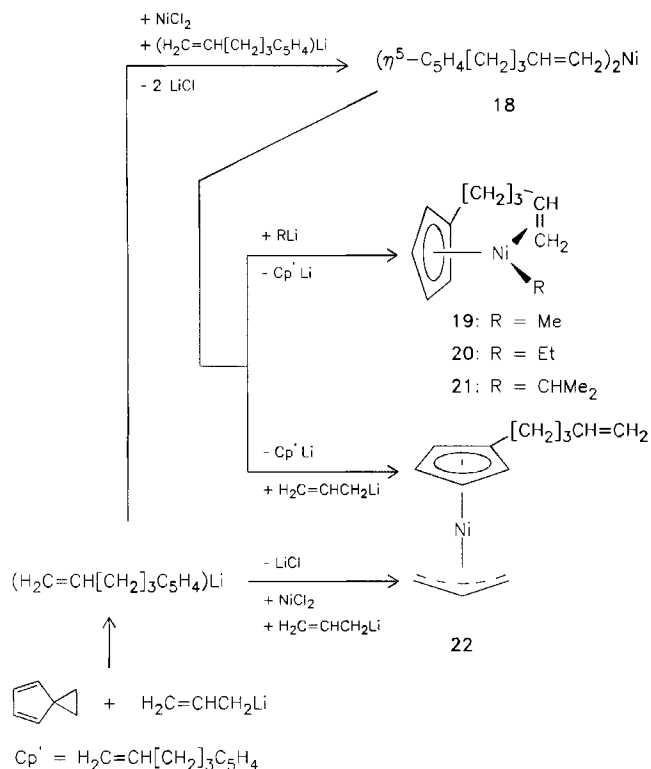


die  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Bindung an Ni koordiniert, beim Vergleich von **17** und **15** betragen die  $^1\text{H}$ -NMR-Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$   $-1.24$  (3-H),  $-1.96$  [4-H(E)] und  $-1.36$  [4-H(Z)]. Sowohl bei **14** als auch bei **17** ist eine Rotation des  $\eta^5:\eta^2$ -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden um seine Koordinationsbindungsachse ohne Dekomplexierung der  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Bindung nicht möglich. Bei **14** ergeben die vier nicht-äquivalenten Cp-Protonen vier  $^1\text{H}$ -NMR-Signale mit unterschiedlichen  $\delta$ -Werten zwischen 5.92 und 5.01, und bei **17** zeigen die quartären C-Atome des Cyclopentadienylringes fünf  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zwischen  $\delta = 116.4$  und 107.4 und die vier nicht-äquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen vier  $^{13}\text{C}$ -Signale im Bereich von  $\delta = 10.7$ –9.7.

Ein geeignetes Edukt für nicht-ionische Verbindungen des Typs C (Schema 6) ist das Nickelocenderivat **18** (Schema 9), das bei der Reaktion mit Methylolithium oder -magnesiumchlorid (Molverhältnis 1:1) den Methylnickelkomplex **19** gibt. Gleichartige Reaktionen von **18** mit Ethyl- und Isopropylolithium führen zu den Alkylnickel-Komplexen **20** und **21**. **19**–**21** sind rote, viskose, bei Raumtemperatur stabile Öle, sie sind bei 50–90°C/0.0001 Torr flüchtig und unter diesen Bedingungen destillierbar. Die Destillation ist allerdings von teilweiser Zersetzung begleitet. Ersetzt man in den Komplexen **19**–**21** die an Ni gebundene Alkyl- durch eine Allylgruppe, in dem man **18** mit Allyllithium oder  $\text{NiCl}_2$  mit Lithium-[(4-pentenyl)cyclopentadienid] und Allyllithium (Molverhältnis 1:1:1) umsetzt, so sind im gebildeten **22** der Allyligand  $\eta^3$ -koordiniert und die 4-Pentenylgruppe nicht an Nickel  $\eta^2$ -komplexiert. Für die olefinischen Protonen in **22** treten im Vergleich zu 1-Penten keine  $^1\text{H}$ -NMR-Koordinationsverschiebungen auf (Schema 9).

Bei **19** betragen dagegen die  $^{13}\text{C}$ -Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$  der olefinischen C-Atome gegenüber denjenigen in 1-Penten  $-62.8$  für C-4 und  $-63.2$  für C-5 und entsprechen der Erwartung für eine an Ni koordinierte  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung; z.B. werden für  $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1:\eta^2\text{-4-pentenyl})\text{nickel}$   $\Delta\delta$ -Werte von  $-58.7$  (C-4) und  $-69.0$  (C-5) gefunden<sup>27)</sup>.

## Schema 9

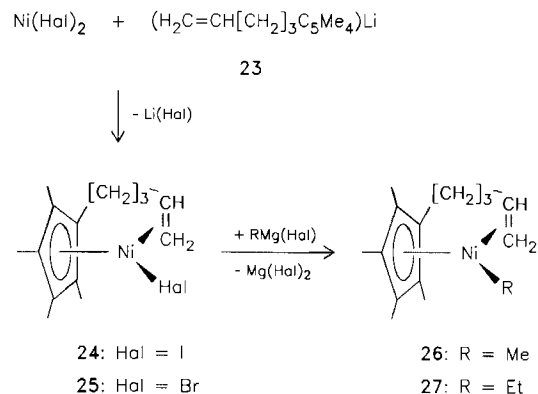


Halbsandwich-Komplexe des Nickels vom Typ  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiX}]_n$  [ $n = 1, 2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , acetylacetonato (acac)] sind nicht bekannt und offensichtlich nicht stabil. Setzt man beispielsweise  $\text{NiCl}_2(\text{THF})_n$  oder  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$  mit Lithiumcyclopentadienid im Verhältnis 1:1 um, so isoliert man als nickelorganische Verbindung lediglich Nickelocen. Ähnlich wie die genannten Nickeldihalogenide verhält sich Bis(acetylacetonato)nickel  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ , das mit  $\text{CpLi}$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4[\text{CH}_2]_3\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Li}$  oder Indenyllithium auch bei Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 nur das entsprechende Nickelocen neben nicht umgesetztem  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  gibt. Kölle et al.<sup>28)</sup> fanden, daß bei Ersatz des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$  gegen den  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-}$  Liganden Halbsandwichkomplexe  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{NiX}]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bei  $-20$  bis  $-10^\circ\text{C}$  ausreichend stabil sind, um massenspektrometrisch und durch Abfangreaktionen nachgewiesen zu werden.<sup>29)</sup>

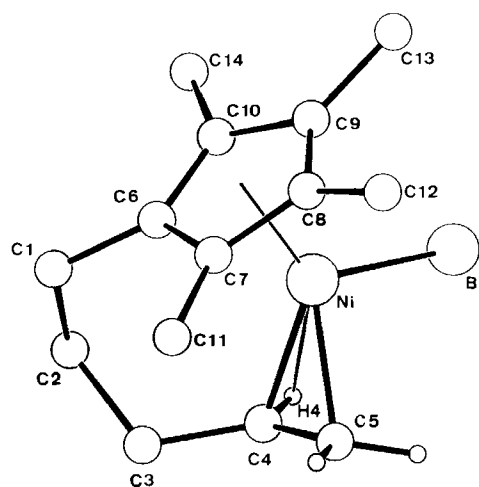
Ausgehend von Nickeldiiodid oder  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$  erhielten wir durch Reaktion mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4[\text{CH}_2]_3\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Li}$  (**23**) (Molverhältnis 1:1) die bei Raumtemperatur stabilen Nickelhalogenid-Komplexe **24** und **25** (Schema 10). Es sind rote, kristalline Feststoffe, sie sind monomer (MS), und die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des 4-Pentenylrestes ist an Ni koordiniert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$  der olefinischen H-Atome, verglichen mit 1-Penten, betragen bei **24**  $-0.25$  (4-H),  $-0.16$  [5-H(E)] und  $-2.45$  [5-H(Z)] sowie bei **25**  $-0.26$  (4-H),  $-0.14$  [5-H(E)] und  $-2.22$  [5-H(Z)]. Auffallend ist der geringe Wert für  $\Delta\delta$  bei den zum Halogen-Atom hinweisenden Protonen 4-H und 5-H(E).

Aus einer Kristallstrukturanalyse von **25** (Abb. 2 und Tab. 4) läßt sich eine gewisse Beeinflussung dieser Protonen durch

## Schema 10



das Halogen-Atom ableiten. Die entsprechenden intramolekularen Abstände betragen  $2.7 \text{ \AA}$  für  $\text{H4}-\text{Br}$  bzw.  $3.0 \text{ \AA}$  für  $\text{H5a}-\text{Br}$ . Allerdings ergibt sich ein kürzerer Kontakt zwischen  $\text{H4}$  und  $\text{Ni}$  ( $2.3 \text{ \AA}$ ). Wie in vergleichbaren Verbindungen liegt Nickel trigonal-planar vor, wobei jeweils der Schwerpunkt der Cyclopentadienyl-Einheit, der Mittelpunkt der leicht unsymmetrisch am Nickel  $\eta^2$ -gebundenen Doppelbindung  $\text{C4}-\text{C5}$  sowie das Br-Atom die Koordinationsebene bestimmen. Sämtliche Kohlenstoffatome der Cp-Einheit sind innerhalb der Fehlergrenze äquidistant zum Nickel; die Vinyl-Einheit steht orthogonal zur so definierten Koordinationsebene. Hieraus ergibt sich, daß weder durch die spannungsfreie Verknüpfung des Cp-Ringes mit der olefinischen Einheit noch durch das voluminöse Halogen-Atom sterische Einflüsse zu beobachten sind. In bekannter Art sind jedoch die Methyl-Substituenten am Cp gleichsinnig um  $0.06-0.1 \text{ \AA}$  vom Metall wegweisend angeordnet.

Abb. 2. Molekülstruktur von **25**

Die Umsetzung von **24** oder **25** mit Methylmagnesiumchlorid oder Methyllithium in THF bei Raumtemperatur führt zur Methylverbindung **26** (Schema 10), die bei ca.  $80^\circ\text{C}/0.0001 \text{ Torr}$  als rotbraunes Öl destilliert werden kann. Bei einer analogen Reaktion von **24** mit Ethylmagnesiumio-

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **25**. D1: Mittelpunkt der Bindung C4–C5, D2: Schwerpunkt des Cp-Ringes

Br – Ni	2.352(1)	Ni – D(1)	1.920(1)
Ni – D(2)	1.740(1)	Ni – C(4)	2.054(8)
Ni – C(5)	2.029(7)	Ni – C(6)	2.110(6)
Ni – C(7)	2.079(6)	Ni – C(8)	2.151(6)
Ni – C(9)	2.127(7)	Ni – C(10)	2.142(6)
Ni – H(4)	2.33(8)	C(1) – C(2)	1.53(1)
C(1) – C(6)	1.50(1)	C(2) – C(3)	1.54(1)
C(3) – C(4)	1.51(1)	C(4) – C(5)	1.39(1)
C(4) – H(4)	1.10(8)	C(6) – C(7)	1.462(9)
C(6) – C(10)	1.383(9)	C(7) – C(8)	1.411(9)
C(7) – C(11)	1.50(1)	C(8) – C(9)	1.417(9)
C(8) – C(12)	1.48(1)	C(9) – C(10)	1.465(9)
C(9) – C(13)	1.50(1)	C(10) – C(14)	1.48(1)
C(5) – Ni – C(4)	39.7(3)	C(5) – Ni – D(2)	133.5(3)
C(5) – Ni – Br	97.2(2)	C(4) – Ni – D(2)	130.6(2)
C(4) – Ni – Br	95.4(2)	D(2) – Ni – D(1)	135.4(1)
D(2) – Ni – Br	127.4(1)	D(1) – Ni – Br	96.7(1)
C(6) – C(1) – C(2)	114.1(6)	C(3) – C(2) – C(1)	111.9(8)
C(4) – C(3) – C(2)	115.2(7)	C(5) – C(4) – C(3)	125.0(8)
C(5) – C(4) – Ni	69.2(4)	C(3) – C(4) – Ni	115.5(6)
C(4) – C(5) – Ni	71.1(4)	C(10) – C(6) – C(7)	107.7(6)
C(10) – C(6) – C(1)	127.9(6)	C(7) – C(6) – C(1)	124.3(6)
C(11) – C(7) – C(8)	124.8(6)	C(11) – C(7) – C(6)	125.4(6)
C(8) – C(7) – C(6)	109.4(5)	C(12) – C(8) – C(9)	125.8(6)
C(12) – C(8) – C(7)	127.9(6)	C(9) – C(8) – C(7)	106.2(6)
C(13) – C(9) – C(10)	125.3(6)	C(13) – C(9) – C(8)	125.1(6)
C(10) – C(9) – C(8)	109.4(6)	C(14) – C(10) – C(9)	125.0(6)
C(14) – C(10) – C(6)	127.7(6)	C(9) – C(10) – C(6)	107.2(6)

did wird der Ethylnickelkomplex **27** als dunkelrotes Öl erhalten. **27** ist ebenfalls i.Vak. destillierbar, erhitzt man die Verbindung jedoch längere Zeit (5 d) auf 60 °C, zersetzt sie sich zu nicht identifizierten Produkten. Die charakteristischen Protonensignale der koordinierten  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Gruppe und des Ethylrestes sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht mehr beobachtbar, und es gibt auch keinen Hinweis auf das Vorliegen einer durch  $\beta$ -H-Eliminierung aus der Ethyl-Nickel-entstehenden Hydrid-Nickel-Bindung.

P. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung seines Anteils an dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. – NMR: Bruker WP-80 FT, Bruker AM-200 FT und WH-400 FT ( $^1\text{H}$ -NMR), Bruker WM-300 FT ( $^{13}\text{C}$ -NMR), Bruker AM-200 FT ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

Folgende Ausgangsprodukte wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Allyllithium (aus  $\text{AllylMgCl}$  und Li-Sand; Ausb. 61 %, bezogen auf  $\text{AllylCl}$ )<sup>30</sup>, Kalium-[hydridotri(pyrazolyl)borat]<sup>31</sup>, Indonyllithium<sup>32</sup>,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ <sup>33</sup>,  $[\eta^3\text{-AllylNiCl}]_2$ <sup>34</sup>,  $\text{Tris}(\eta^2\text{-ethylen})\text{nickel}^{23}$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}^{35}$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}^{16}$ , Spiro[4.2]hepta-4,6-dien<sup>36</sup>.

**Dimeres Bromo( $\eta^5$ -pentaphenylcyclopentadienyl)nickel:** Die Literaturvorschrift<sup>20</sup> wurde wie folgt modifiziert: 2.47 g (9.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und 4.72 g (9.0 mmol)  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  wurden bei –40 °C in 80 ml THF suspendiert. Anschließend wurde bis auf Raumtemp. erwärmt, wobei Rotfärbung der Reaktionsmischung auftrat. Nach 4 h wurde die Suspension filtriert, der braune Feststoff mit wenig THF gewaschen und i.Vak. getrocknet. Nachdem aus dem auf 30 ml eingeeengten Filtrat auch bei –80 °C kein Feststoff mehr ausfiel, gab man zum Filtrat 30 ml Pentan und erhielt so durch Aus-

fällen weitere 0.82 g Produkt; Gesamtmenge 3.95 g (6.75 mmol, 75 %).

$\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{Ni}_2$  (1168.4) Ber. Br 13.68 Ni 10.05  
Gef. Br 13.44 Ni 9.91

**( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (1):** 2.00 g (7.7 mmol)  $\text{CpCp}^*\text{Ni}$  und 10 mmol Allyllithium wurden bei –50 °C in 60 ml THF gelöst. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt. Nach ca. 1 h entfernte man das Lösungsmittel i.Vak., nahm den Rückstand in 30 ml Pentan auf, filtrierte vom Unlöslichen ab und destillierte vom Filtrat das Pentan i.Vak. ab. Zurück blieben 1.50 g (6.4 mmol, 83 %) analysenreines **1**, siehe Tab. 3. **1** sublimiert bei 50 °C/0.0001 Torr und bildet dunkelviolette Kristalle.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe Tab. 2, MS-Daten Tab. 5, Analyse Tab. 6.

Tab. 5. Massenspektren der verdampfbaren Komplexe

Nr.	Verdampfungs- temp. [°C]	m/z (%)
<b>1</b>	40	234 (70) [ $\text{M}^+$ ], 194 (40) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4$ ], 192 (100) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6$ ]
<b>2</b>	170	544 (100) [ $\text{M}^+$ ], 504 (85) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4$ ]
<b>3</b>	55	214 (62) [ $\text{M}^+$ ], 174 (100) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4$ ], 115 (52), 58 (16)
<b>4</b>	70	312 (25) [ $\text{M}^+$ ], 271 (100) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5$ ], 203 (28)
<b>5a</b>	130	484 (100) [ $\text{M}^+$ ], 417 (95), 271 (70) [ $(\text{Pz})_3\text{BHNi}$ ]
<b>9</b>	–10	250 (10) [ $\text{M}^+$ ], 222 (51) [ $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$ ], 194 (82), 192 (100), 133 (16), 119 (21), 91 (18)
<b>10</b>	–10	236 (36) [ $\text{M}^+$ ], 192 (100), 150 (12), 133 (19), 78 (18)
<b>18</b>	110	324 (100) [ $\text{M}^+$ ], 191 (95), 150 (25), 137 (80), 123 (30), 91 (28), 58 (28)
<b>19</b>	0	206 (85) [ $\text{M}^+$ ], 191 (30) [ $\text{M}-\text{CH}_3$ ], 164 (15), 150 (90), 137 (100), 124 (28), 91 (40), 77(33), 58
<b>21</b>	40	234 (32) [ $\text{M}^+$ ], 192 (85) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6$ ], 136 (100), 58 (30)
<b>22</b>	8	232 (72) [ $\text{M}^+$ ], 191 (100) [ $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5$ ], 137 (74), 105 (56), 91 (27), 58 (34)
<b>24</b>	60	374 (54) [ $\text{M}^+$ ], 246 (92), 204 (25), 192 (83), 133 (83), 119 (100), 91 (80), 58 (32), 41 (70)
<b>25</b>	80	328 (35) [ $\text{M}^+$ ], 246 (100), 204 (13), 192 (80), 133 (30), 119 (30), 91 (28), 58 (8), 41 (24)
<b>26</b>	20	262 (62) [ $\text{M}^+$ ], 247 (31) [ $\text{M}-\text{CH}_3$ ], 234 (18), 220 (11), 192 (100)
<b>27</b>	18	276 (23) [ $\text{M}^+$ ], 248 (42) [ $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$ ], 192 (100), 133 (34), 119 (26), 91 (21), 58 (12), 41 (18)

**( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentaphenylcyclopentadienyl)nickel (2):** 3.42 g (2.93 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5\text{NiBr})_2]^{19}$  und 6.15 mmol Allyllithium wurden bei –80 °C in 80 ml THF suspendiert. Dann wurde auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 d destillierte man das Lösungsmittel i.Vak. ab, nahm den Rückstand in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und versetzte die Lösung mit 10 ml luftfreiem Wasser. Die etherische Phase wurde abgetrennt, mit luftfreiem Wasser gewaschen und anschließend über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Von der Etherphase wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Es blieben 2.0 g ca. 90proz. **2** als grüner Feststoff zurück, der zur weiteren Reinigung in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst wurde. Nach Filtrieren fielen aus dem Filtrat bei –20 °C in 3 d 0.44 g (0.81 mmol) **2** als grüne Kristalle aus. Die Mutterlauge wurde mit Hexan versetzt und auf –20 °C gekühlt. In 3 d erhielt man weitere 0.55 g (1.00 mmol) **2**, Gesamtausbe. 31 %. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten s. Tab. 2, Analyse Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

**( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -indenyl)nickel (3):** Zu 1.24 g (4.59 mmol)  $[\eta^3\text{-AllylNiCl}]_2$  in 40 ml THF wurde bei –30 °C eine Lösung von

Tab. 6. Elementaranalysen

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analysen				
		C	H	Halogen	Ni	P
1	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Ni (235.0)	Ber. 66.45	8.58	–	24.98	
		Gef. 66.04	9.27	–	24.74	
2	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> Ni (545.3)	Ber. 83.69	5.55	–	10.76	
		Gef. 82.17	5.61	–	10.85	
3	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Ni (214.9)	Ber. 67.06	5.63	–	27.32	
		Gef. 66.79	5.77	–	27.31	
4	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>6</sub> Ni (312.8)	Ber. 46.08	4.83	–	18.76	
		Gef. 45.94	4.93	–	18.69	
5a	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Ni (484.8)	Ber. 44.60	4.16	–	12.11	
		Gef. 44.03	3.88	–	12.62	
9	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Ni (251.0)	Ber. 66.98	9.64	–	23.38	
		Gef. 66.28	10.67	–	23.08	
10	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Ni (237.0)	Ber. 65.88	9.36	–	24.76	
		Gef. 66.08	9.02	–	24.83	
11	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Ni (263.1)	Ber. 68.48	9.20	–	22.32	
		Gef. 68.31	9.12	–	22.34	
17	C <sub>31</sub> H <sub>34</sub> BF <sub>4</sub> NiP (583.1)	Ber. 63.85	5.88	–	10.07	5.31
		Gef. 63.80	6.20	–	10.10	5.43
18	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> Ni (325.1)	Ber. 73.89	8.06	–	18.05	
		Gef. 73.68	8.19	–	17.98	
19	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Ni (206.9)	Ber. 63.83	7.79	–	28.37	
		Gef. 64.70	7.87	–	27.15	
21	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Ni (235.0)	Ber. 66.44	8.58	–	24.98	
		Gef. 67.69	9.32	–	22.80	
22	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Ni (233.0)	Ber. 67.02	7.79	–	25.19	
		Gef. 67.86	7.97	–	23.94	
24	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Ni (374.9)	Ber. 44.85	5.65	I: 33.85	15.65	
		Gef. –	–	32.15	14.79	
25	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> BrNi (327.9)	Ber. 51.27	6.45	Br: 24.36	17.90	
		Gef. 52.72	6.48	23.64	17.05	

1.12 g (9.20 mmol) Indenyllithium in 20 ml THF getropft. Nach 24 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den Rückstand in 100 ml Pentan auf. Nach Filtrieren und vergeblichen Kristallisationsversuchen aus Pentan entfernte man das Pentan i. Vak. und sublimierte **3** bei 60–80 °C/0.0001 Torr. Man erhielt 1.54 g (7.16 mmol, 78%) **3** als rotes, kristallines Sublimat. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten s. Tab. 2, Analyse Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

( $\eta^3$ -Allyl)[hydridotri(pyrazolyl)borato]nickel (**4**): Zu einer Suspension von 1.20 g (6.8 mmol) NiCl<sub>2</sub> · 0.63 THF in 20 ml THF tropfte man bei –30 °C eine Lösung von 6.8 mmol Allyllithium in 20 ml THF. Nach Erwärmen auf Raumtemp. tropfte man zu der roten Reaktionslösung 20 ml THF-Lösung von 6.8 mmol K[(Pz)<sub>3</sub>BH]. In 24 h schlug die Farbe der Lösung nach Rotbraun um. Man destillierte THF i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 70 ml Pentan auf und filtrierte. Das Filtrat engte man i. Vak. auf 30 ml ein. Aus der Lösung fielen 0.30 g (0.96 mmol, 14%) **4** als große, rote Kristalle aus. Die Ausbeute wurde nicht optimiert. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten s. Tab. 2, Analyse Tab. 6, MS-Daten Tab. 5. – <sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 243 K):  $\delta$  = –4.0 (d).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**<sup>37</sup>: Formel C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BN<sub>6</sub>Ni, Molmasse 312.8, Kristallgröße 0.25 × 0.47 × 0.43 mm, Kristallfarbe dunkelrot,  $a$  = 15.426(1),  $b$  = 10.507(1),  $c$  = 8.647(1) Å,  $V$  = 1401.5 Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}}$  = 1.48 g cm<sup>–3</sup>,  $\mu$  = 19.45 cm<sup>–1</sup>, Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 1.54178 Å,  $F(000)$  = 648, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*,  $Z$  = 4, Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meß-

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å<sup>2</sup>] von **4**.

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \hat{a}_i \cdot \hat{a}_j$$

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ni	0.0876(1)	0.2500	0.0237(1)	0.043(1)
B	0.0272(2)	0.2500	0.3636(4)	0.042(2)
N(1)	–0.0443(2)	0.2500	0.1051(3)	0.045(2)
N(2)	–0.0542(2)	0.2500	0.2611(3)	0.043(1)
N(3)	0.1160(1)	0.3825(2)	0.1781(2)	0.040(1)
N(4)	0.0826(1)	0.3680(2)	0.3235(2)	0.040(1)
C(1)	–0.1241(2)	0.2500	0.0468(4)	0.049(2)
C(2)	–0.1854(2)	0.2500	0.1616(5)	0.056(2)
C(3)	–0.1397(2)	0.2500	0.2966(5)	0.052(2)
C(4)	0.1645(2)	0.4870(2)	0.1816(3)	0.050(1)
C(5)	0.1632(2)	0.5411(3)	0.3282(3)	0.058(2)
C(6)	0.1109(2)	0.4631(3)	0.4146(3)	0.049(1)
C(7)	0.1255(3)	0.2500	–0.1909(4)	0.055(2)
C(8)	0.0813(2)	0.3632(3)	–0.1636(3)	0.059(2)
Hb	0.004(2)	0.2500	0.488(4)	0.044
H(1)	–0.130(2)	0.2500	–0.063(4)	0.040
H(2)	–0.242(3)	0.2500	0.144(5)	0.069
H(3)	–0.154(3)	0.2500	0.395(5)	0.058
H(4)	0.194(2)	0.518(3)	0.090(3)	0.059
H(5)	0.196(2)	0.616(3)	0.365(3)	0.057
H(6)	0.097(2)	0.461(4)	0.523(4)	0.089
H(7)	0.191(2)	0.2500	–0.200(4)	0.048
H(8a)	0.018(2)	0.367(3)	–0.177(3)	0.055
H(8b)	0.107(2)	0.442(3)	–0.159(3)	0.067

methode  $\omega - 2\Theta$ ,  $(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max.}}$  = 0.63 Å<sup>–1</sup>, Meßtemperatur 20 °C, gemessene Reflexe 3176 ( $\pm h, +k, +l$ ), unabhängige Reflexe 1535, davon beobachtet 1326 [ $I > 2\sigma(I)$ ], 138 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome lokalisiert und isotrop verfeinert,  $R$  = 0.039,  $R_w$  = 0.051 [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ], EOF = 3.0, max. Restelektronendichte 0.21 e Å<sup>–3</sup>.

Umsetzung von Cp(Ph<sub>3</sub>P)NiCl mit K[(Pz)<sub>3</sub>BH] zu einer Mischung von **5a** und **b** und anschließende Reaktion mit Methylallyllithium zu **6**: Mittels Feststoffdosiertrichter wurden in 3 h zu einer Lösung von 1.80 g (7.22 mmol) K[(Pz)<sub>3</sub>BH] in 150 ml THF 3.00 g (7.22 mmol) Cp(Ph<sub>3</sub>P)NiCl gegeben. Man ließ 3 d reagieren, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und löste eine NMR-Probe des Rückstands in [D<sub>8</sub>]THF. Laut <sup>11</sup>B-NMR lag ein Gemisch aus **5a** und **b** im Verhältnis 35:65 vor.

Bis[hydridotri(pyrazolyl)borato]nickel (**5a**) wurde zur Identifizierung durch Reaktion von 17.6 mmol NiCl<sub>2</sub> mit 8.9 g (33.5 mmol) K[(Pz)<sub>3</sub>BH] in 100 ml THF hergestellt. Nach 3 h wurde die Suspension filtriert. Aus dem roten Filtrat fielen bei –80 °C 3.37 g (7.0 mmol, 40%) **5a** als violette Kristalle aus. – Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5. – <sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 293 K):  $\delta$  = –32.8.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[hydridotri(pyrazolyl)borato]nickel (**5b**): <sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 293 K):  $\delta$  = –53.4. – Eine 35:65-Mischung von **5a** und **b** mit 7.22 mmol Ni wurde in 30 ml THF gelöst und bei –40 °C mit 0.45 g (7.22 mmol) 2-Methylallyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand mit 250 ml Pentan und filtrierte. Der Feststoff (2.04 g) enthielt laut <sup>11</sup>B-NMR **5a** und Li[(Pz)<sub>3</sub>BH] ( $\delta$  = –2.2, d) im Molverhältnis 1:3. Im Pentanfiltrat ließ sich durch <sup>1</sup>H-NMR als einziges nickelorganisches Produkt **6**<sup>14</sup> nachweisen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **6** entsprechen denen der Lit.<sup>14</sup>

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^3$ -cyclopentenyl)nickel (**7**): 110 ml Ether wurden bei –78 °C mit Ethylen gesättigt. Zur kalten Lösung gab



man 0.49 g (3.43 mmol) Tris( $\eta^2$ -ethylen)nickel. Nach Erwärmen auf  $-10^\circ\text{C}$  tropfte man während 3 h 30 ml auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlte Etherlösung von 0.226 g (3.43 mmol) Cyclopentadien zu. Die anfangs zitronengelbe Lösung färbte sich dunkelrot. Es wurde filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. bei  $-30^\circ\text{C}$  abdestilliert. Als fester, dunkelroter Rückstand blieben 0.25 g (1.3 mmol, 76%) **7**, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den Literaturangaben<sup>24)</sup> entspricht.

*Ethyl( $\eta^2$ -ethylen)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (9):* Zu 100 ml einer bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Ethylen gesättigten Lösung von 1.29 g (5.0 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )Ni wurden 0.21 g (5.85 mmol) Ethyllithium gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis zum vollständigen Farbumschlag von Grün nach Rot mehrere Stunden bei  $-78^\circ\text{C}$  gehalten. Bei dieser Temp. wurden dann die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Den Rückstand extrahierte man mit 100 ml gekühltem Pentan, filtrierte und destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt 1.22 g (4.86 mmol, 97%) **9** als roten Feststoff. —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 193 K):  $\delta$  = 2.34 (m, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.63 (s, Me, Cp\*), 0.57 (t,  $\text{CH}_3$ , Et),  $-0.30$  (q,  $\text{CH}_2\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  ( $\delta \equiv 20.49$ , 311 K):  $\delta$  = 99.73 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , Cp\*), 56.41 (t,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 16.21 (q, C-2, Et), 9.15 (q, Me, Cp\*), 8.56 (t, C-1, Et). — Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

*( $\eta^2$ -Ethylen)methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (10):* Analog zur Herstellung von **9** wurden aus 3.43 g (13.29 mmol)  $\text{CpCp}^*\text{Ni}$  und 32.2 mmol Methylolithium bei  $-40^\circ\text{C}$  nach zweimaligem Extrahieren mit 50 ml Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  2.96 g (12.5 mmol, 94%) **10** als roter Feststoff erhalten. Durch Aufnehmen in 20 ml Pentan erhielt man beim Stehenlassen des Filtrats bei  $-78^\circ\text{C}$  **10** als rote, nadelförmige Kristalle, Schmp.  $40^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 193 K):  $\delta$  = 2.42 (m,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_{A'}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.32 (m,  $\text{H}_B$ ,  $\text{H}_{B'}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.62 (s, Me, Cp\*),  $-1.33$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 311 K):  $\delta$  = 99.80 (s, C, Cp\*), 55.74 (dd,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 9.08 (q, Me, Cp\*),  $-4.32$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). — Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

*(1-2- $\eta^2$ -1,3-Butadien)methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)nickel (11):* Zu einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.40 g (13.2 mmol)  $\text{CpCp}^*\text{Ni}$  und 9.9 g (183.9 mmol) 1,3-Butadien tropfte man eine etherische Lösung von 16 mmol Methylolithium. Nach dem Farbumschlag von Grün nach Rot wurde, wie bei **9** beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt 2.52 g (9.58 mmol, 73%) **11** als rotes, viskoses Öl. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 193 K):  $\delta$  = 142.61 (d, C-3,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 110.26 (t, C-4), 99.89 (s, C, Cp\*), 70.74 (d, C-2,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 53.17 (t, C-1,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 8.79 (q, Me, Cp\*),  $-5.12$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). — Analysen s. Tab. 6.

*( $\eta^2$ -Ethylen)methyl( $\eta^5$ -pentaphenylcyclopentadienyl)nickel (12):* Eine Suspension von 2.71 g (2.32 mmol)  $[\text{C}_5\text{Ph}_5\text{NiBr}]_2$  in 80 ml THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Ethylen gesättigt und mit 6.0 ml einer 1.02 M THF-Lösung von 6.12 mmol Methylolithium tropfenweise versetzt. Man ließ auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmen und destillierte nach 3 d das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der braune Rückstand wurde mit 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, es wurde filtriert, das Filtrat auf 30 ml eingeeengt und mit 200 ml Pentan versetzt. Den ausgefallenen Feststoff filtrierte man ab und trocknete i. Vak. Die Operationen der Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und des Ausfällens mit Pentan wurden wiederholt. Man isolierte 0.60 g (1.09 mmol, 24%) **12** als gelbbraunen Feststoff. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 243 K):  $\delta$  = 7.10 (m, *meta*-, *para*-H, Ph), 6.83 (d, *ortho*-H, Ph), 3.37 (m, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $-0.41$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 311 K):  $\delta$  = 134.3 (s, C-1, Ph), 132.4 (d, C-2, Ph), 128.3 (d, C-3, Ph), 127.2 (d, C-4, Ph), 108.9 (s, C-1 bis -5, Cp), 64.3 (t, C-1, -2,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 0.50 (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ).

*$[\eta^5\text{-(4-Pentenyl)cyclopentadienyl}]$ lithium aus Spiro[4.2]hepta-4,6-dien und Allyllithium:* Zu 185 ml 0.75 M etherischer Lösung von 138.75 mmol Allyllithium tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  50 ml einer ethe-

rischen Lösung von 12.80 g (139.1 mmol) Spiro[4.2]hepta-4,6-dien, erwärmte die Lösung auf Raumtemp. und destillierte i. Vak. ca. 150 ml Ether ab, wobei ein beigefarbener Niederschlag des Lithiumcyclopentadienids entstand. Zur Suspension gab man 100 ml Pentan, filtrierte und isolierte 14.38 g (102.6 mmol, 74%) des Lithiumcyclopentadienids als Feststoff nach Waschen und Trocknen i. Vak. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.85 (m, 4'-H), 5.43 und 5.46 (2 m, 2- und 5-H, Cp, 3- und 4-H, Cp), 4.97 [m, 5'-H(Z)], 4.86 [m, 5'-H(E)], 2.45 (t, 1'-H) 2.08 (m, 3'-H), 1.61 (m, 2'-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Li}$  (140.1) Ber. C 85.70 H 9.35 Li 4.95

Gef. C 84.90 H 9.30 Li 4.88

*Bromo[ $\eta^5\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ (triphenylphosphan)nickel (13):* 0.98 g (7.0 mmol)  $[\eta^5\text{-(4-Pentenyl)cyclopentadienyl}]$ lithium, 7.0 mmol  $\text{NiBr}_2$  und 7.0 mmol  $\text{PPh}_3$  in 150 ml THF gaben in 3 d eine weinrote Lösung. Nach Abdestillieren des THF i. Vak. nahm man den Rückstand in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtrierte und destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt 3.12 g **13** als rotes Öl. Es war laut  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zu ca. 5% durch zwei andere P-haltige Verbindungen verunreinigt. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.76 (m, 4'-H), 5.44 und 4.18 (2 s, 2- und 5-H, Cp, 3- und 4-H, Cp), 5.00 (m, 5'-H), 2.1–2.0 (2 m, 1'-, 3'-H), 1.72 (m, 2'-H). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 35.6 (**13**); 37.0, 36.2 zwei weitere Signale geringer Intensität.

*$[\eta^5\text{-(4-Pentenyl)cyclopentadienyl}]$ (triphenylphosphan)nickel-tetrafluoroborat (14):* 4.83 mmol **13** und 4.83 mmol  $\text{AgBF}_4$  in 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 24 h bei Raumtemp. gehalten. Man filtrierte, destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und kühlte die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$ . Da auch nach 14 d keine Kristallisation zu beobachten war, destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, suspendierte den festen Rückstand in 150 ml Pentan und trennte den grünen Feststoff durch Filtrieren ab. Nach Trocknen erhielt man 2.05 g, die laut  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum und Analyse aus **14** und  $[\eta^5\text{-(4-Pentenyl)cyclopentadienyl}]$ bis(triphenylphosphan)nickel-tetrafluoroborat im Verhältnis 87:13 bestanden. — **14**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{CCl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 5.92, 5.86, 5.33, 5.01 (4 breite s, 2- bis 5-H, Cp), 4.35 (m, 4'-H), 3.97 [dd, 5'-H(Z),  $^3J_{4',5'-\text{H(Z)}} = 15.1$ ,  $J_{\text{P},5'-\text{H(Z)}} = 1.8$  Hz], 2.94 [dd, 5'-H(E),  $^3J_{4',5'-\text{H(E)}} = 8.0$ ,  $J_{\text{P},5'-\text{H(E)}} = 5.8$  Hz]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{D}_2\text{CCl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 42.05.

*$[\eta^5\text{-(3-Butenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ lithium:* siehe Lit.<sup>38)</sup>

*Bromo[ $\eta^5\text{-(3-butenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ (triphenylphosphan)nickel (15):* Eine Suspension von 1.46 g (4.74 mmol)  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$  und 1.24 g (4.74 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 40 ml THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0.88 g (4.84 mmol) ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_2\text{C}_5\text{Me}_4$ )Li versetzt. Die grüne Reaktionsmischung färbte sich rot. Nach 3 h destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den öligen Rückstand in 50 ml Toluol auf, filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. auf 20 ml ein und fügte 100 ml Pentan zu. Beim Stehenlassen der Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  schied sich **15** als rotes Öl ab, das von der überstehenden 2. Phase getrennt, mit wenig Pentan gewaschen und anschließend i. Vak. vom restlichen Pentan befreit wurde. Man isolierte 1.13 g (1.96 mmol, 41%) **15** als schwer kristallisierendes, rotes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 193 K):  $\delta$  = 5.78 (m, 3'-H), 4.96 (m, 4'-H), 1.45 und 1.23 (2 s, 4 Me, Cp\*). —  $^{31}\text{P}$  (81.0 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 40.2.

*$[\eta^5\text{-(3-Butenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ (triphenylphosphan)nickel-tetrafluoroborat (17):* Zu 1.13 g (1.96 mmol) **15** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0.40 g (2.05 mmol)  $\text{AgBF}_4$  gegeben. Man beobachtete einen raschen Farbwechsel von Rot nach Grün,

und es fiel AgBr aus. Nach 2–3 h wurde filtriert, das Filtrat auf 10 ml i. Vak. eingengt und mit 50 ml Ether versetzt. Das ausfallende **17** wurde abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.03 g (1.77 mmol, 90%) **17**. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{CCl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 4.51 [m, 3'-H,  $^3J_{3',4'-\text{H}(\text{Z})}$  = 14.8,  $^3J_{3',4'-\text{H}(\text{E})}$  = 8.2,  $^3J_{3',2'-\text{H}}$  = 5.6,  $^3J_{3',2'-\text{H}'}$  = 0 Hz], 3.60 [dd, 4'-H(Z),  $J_{\text{P},4'-\text{H}(\text{Z})}$  = 2.0 Hz], 3.34 (m, 2'-H), 3.00 [dd, 4'-H(E),  $J_{\text{P},4'-\text{H}(\text{E})}$  = 8.8 Hz], 2.38 (m, 2'-H'), 2.07 (m, 1'-H), 1.56 (m, 1'-H'), 2.45 (s, Me, Cp), 2.18 (d, Me, Cp,  $J_{\text{P},\text{H}}$  = 1.5 Hz), 1.25 (s, Me, Cp), 0.78 (d, Me, Cp,  $J_{\text{P},\text{H}}$  = 3.0 Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{CCl}_2$ , 311 K):  $\delta$  = 116.4, 114.3, 114.0, 107.42 und 107.38 (5 s, C-1 bis -5, Cp), 99.5 (d, C-3'), 66.6 (t, C-4'), 35.7 und 20.1 (2 t, C-1', -2'), 10.7, 10.0, 9.8 und 9.7 (4 q, Me, Cp). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{D}_2\text{CCl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 41.15. — Analysen s. Tab. 6.

$[\eta^5\text{-}1\text{-(4-Pentenyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}]$ lithium (**23**): Zu einer Lösung von 66 mmol 4-Pentenylmagnesiumbromid in 80 ml Ether tropfte man bei Raumtemp. 100 ml etherische Lösung von 50 mmol 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopenten-1-on. Nach 24 h hydrolysierte man bei 0°C mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Nach der Phasentrennung extrahierte man die wäßrige Phase mit Ether, wusch die vereinigten Etherphasen mit Wasser und versetzte die Etherphase mit 1 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 300 mg Iod. Nach 24 h wurde die Etherphase mit wäßriger 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt und anschließend zunächst mit ges. NaCl- dann mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und anschließend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivitätsstufe 1) wurde der Ether abdestilliert. Man erhielt 9.97 g gelbes Öl als Rohprodukt. — MS (70 eV, Verdampfungstemperatur 20°C):  $m/z$  (%) = 190 (35) [ $\text{M}^+$ ], 175 (37), 149 (26), 135 (100), 121 (40), 107 (40), 91 (24), 41 (22). — Zum Rohprodukt in 300 ml Hexan tropfte man ohne weitere Reinigung in 2 h 50 ml Hexanlösung von 65.0 mmol Butyllithium, filtrierte die erhaltene Suspension, wusch den Feststoff mehrmals mit Pentan und trocknete i. Vak. Man erhielt 6.9 g (35.2 mmol, 70% bezogen auf Cyclopentenon) **23** als beigefarbenen Feststoff. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.83 (m, 4'-H), 4.96 und 4.86 [2 m (überlagert), 5'-H(Z), -H(E)], 2.09 (m, 3'-H), 1.99 (m, 1'-H), 1.70 und 1.69 (2 s, 2-, 5-Me, 3-, 4-Me, Cp), 1.27 (2'-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 311 K):  $\delta$  = 140.5 (d, C-4'), 113.9 (t, C-5'), 112.4 (s, C-1, Cp), 106.6 und 106.2 (2 s, C-2, -5 und C-3, -4, Cp), 35.4 und 33.0 (2 t, C-1' und C-3'), 26.9 (t, C-2'), 10.8 und 10.7 (2 q, 2-, 5-Me, 3-, 4-Me, Cp).

Isomerengemisch von  $\text{Bromo}[\eta^5\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethyl-}1\text{-(4-pentenyl)-cyclopentadienyl}](\text{triphenylphosphan})\text{nickel}$  (**16a–c**): 9.52 mmol  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$  und 9.52 mmol  $\text{PPh}_3$  wurden bei –80°C in 200 ml THF suspendiert. Man versetzte mit 1.87 g (9.54 mmol) **23**, ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmen, destillierte von der dann roten Lösung das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 100 ml Pentan auf und filtrierte. Das Filtrat wurde 24 h bei –20°C gehalten. Man isolierte 1.56 g (2.64 mmol, 28%) **16** als rote Kristalle.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BrNiP}$  (590.2)

Ber. C 65.12 H 6.15 Br 13.54 Ni 9.95 P 5.25

Gef. C 65.43 H 6.32 Br 13.21 Ni 9.82 P 5.17

Laut  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  liegt **16** als Isomerengemisch der Verbindungen **16a–c** vor.

$\text{Bromo}[\eta^5\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethyl-}1\text{-(4-pentenyl)-cyclopentadienyl}](\text{triphenylphosphan})\text{nickel}$  (**16a**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.73 (m, 4'-H), 5.0 (m, 5'-H), 1.45 (d,  $J_{\text{P},\text{H}}$  = 1.5 Hz) und 1.25 (d,  $J_{\text{P},\text{H}}$  = 1.9 Hz) (2-, 5-Me und 3-, 4-Me, Cp). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  ( $\delta \equiv 128.6$ ), 311 K):  $\delta$  = 138.7 (d, C-4'), 114.9 (t, C-5').

$\text{Bromo}[\eta^5\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethyl-}1\text{-(Z)-3-pentenyl}]cyclopentadienyl](\text{triphenylphosphan})\text{nickel}$  (**16b**):  $^1\text{H-NMR}$  (Bedingungen wie **16a**):  $\delta$  = 5.47 (m, 3'-H), 5.43 (m, 4'-H), 1.47 und 1.25 (2 s, 2-, 5-Me und 3-, 4-Me, Cp), 1.49 (d,  $\text{CH}_3\text{-}5'$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (Bedingungen wie **16a**):  $\delta$  = 130.3 (d, C-3'), 124.5 (d, C-4'), 108.3 (s, C-1, Cp), 105.8 und 103.1 (2 s, C-2, -5 und C-3, -4, Cp), 28.0 (t, C-2'), 25.5 (t, C-1'), 12.8 (q, C-5'), 10.3 und 10.2 (2 q, 2-, 5-Me und 3-, 4-Me, Cp).

$\text{Bromo}[\eta^5\text{-}2,3,4,5\text{-tetramethyl-}1\text{-(E)-3-pentenyl}]cyclopentadienyl](\text{triphenylphosphan})\text{nickel}$  (**16c**):  $^1\text{H-NMR}$  (Bedingungen wie **16a**):  $\delta$  = 5.38 (m, 3'-H), 5.36 (m, 4'-H), 1.56 (d,  $\text{CH}_3\text{-}5'$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (Bedingungen wie **16a**):  $\delta$  = 131.4 (d, C-3'), 125.3 (d, C-4'), 108.4 (s, C-1, Cp), 105.6 und 103.2 (2 s, C-2, -5 und C-3, -4, Cp), 33.6 (t, C-2'), 25.9 (t, C-1'), 18.0 (q, C-5'). Laut  $^{13}\text{C-NMR}$  betrug das Verhältnis **16a/b/c** = 10:63:27.

$\text{Bis}[\eta^5\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ nickel (**18**): 2.37 g (13.22 mmol) Nickeldichlorid-Tetrahydrofuran(1/0.69) und 26.5 mmol  $[\eta^5\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ lithium in 200 ml THF wurden 5 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Abdestillieren des THF i. Vak. nahm man den grünen, öligen Rückstand in 250 ml Ether auf, gab 80 ml luftfreies Wasser zu, trennte die etherische Phase ab und trocknete sie über Molekularsieb (4 Å). Nach Abdestillieren des Ethers blieben 2.71 g (8.33 mmol, 63%) **18** als grünes Öl zurück. — Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

$\text{Methyl}[\eta^5\text{:}\eta^2\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ nickel (**19**): Zu 1.46 g (4.50 mmol) **18** in 100 ml Ether tropfte man bei –78°C 20 ml 0.3 M THF-Lösung von 6.0 mmol Methylmagnesiumchlorid, ließ auf Raumtemp. erwärmen, destillierte i. Vak. die Lösungsmittel ab und extrahierte den Rückstand mit 200 ml Pentan. Nach Filtrieren des Extraktes wurde vom Filtrat zunächst das Pentan abdestilliert. Anschließend destillierte man **19** bei 70–80°C (Bad)/0.0001 Torr als rotes Öl, Ausb. 0.56 g (2.71 mmol, 60%). —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.72, 5.49, 4.91 und 4.07 (4 breite s im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1, 2- bis 5-H, Cp), 3.66 [m, 4'-H,  $^3J_{4',5'-\text{H}(\text{Z})}$  = 13.1,  $^3J_{4',5'-\text{H}(\text{E})}$  = 7.6 Hz], 3.07 [d, 5'-H(Z)], 2.60 [d, 5'-H(E)], –0.66 (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 311 K):  $\delta$  = 108.2 (s, C-1, Cp), 104.7, 104.5, 95.6 und 91.9 (4 d, C-2 bis -5, Cp), 76.2 (d, C-4'), 51.3 (t, C-5'), –19.2 (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). — Analysen s. Tab. 6.

$\text{Ethyl}[\eta^5\text{:}\eta^2\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ nickel (**20**): Zu 2.29 g (7.04 mmol) **18** in 100 ml THF wurden bei Raumtemp. 22.0 ml etherische Lösung von 7.04 mmol Ethyllithium gegeben. Von der rotbraunen Lösung destillierte man die Lösemittel i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand mit 200 ml Pentan, filtrierte und destillierte vom Filtrat das Pentan ab. Extraktion mit Pentan, Filtrieren und Abdestillieren des Lösemittels wurden zweimal wiederholt. Man erhielt 1.44 g rotbraunes Öl, das durch  $^1\text{H-NMR}$  als **20** identifiziert wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta$  = 5.71, 5.46, 4.87 und 4.04 (4 breite s im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1, 2- bis 5-H, Cp), 3.45 (m, 4'-H), 3.04 [d, 5'-H(Z)], 2.44 [d, 5'-H(E)], 1.9–1.3 (mehrere m, 1'-, 2'-, 3'-H), 0.94 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.62 (m, 3'-H'), 0.39 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ), 0.11 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ).

$\text{Isopropyl}[\eta^5\text{:}\eta^2\text{-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}]$ nickel (**21**): Zu 2.00 g (6.15 mmol) **18** in 150 ml THF tropfte man bei –78°C 13.6 ml 0.45 M Lösung von 6.15 mmol Isopropyllithium in Hexan. Nach dem sofortigen Farbumschlag der Lösung von Grün nach Rot ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen und destillierte i. Vak. die Lösungsmittel ab. Den Rückstand extrahierte man mit 250 ml Pentan, filtrierte und destillierte das Pentan vom Filtrat ab. Die zuletzt genannten Operationen wurden zweimal wiederholt. Bei der Destillation bei 80–100°C (Bad)/0.0001 Torr erhielt man 0.55 g (2.34 mmol, 38%) **21** als rotbraunes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300):  $\delta$  = 5.71, 5.42, 4.82 und 3.97 (4 breite s im In-

intensitätsverhältnis 1:1:1:1, 2- bis 5-H, Cp'), 3.30 (m, 4'-H), 3.00 [d, 5'-H(Z)], 2.31 [d, 5'-H(E)], 2.0–1.2 (mehrere m, 1'-, 2'-, 3'-H), 1.06 und 0.97 [2 d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.62 (m, 3'-H'), –0.29 [m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

(η<sup>3</sup>-Allyl)[η<sup>5</sup>-(4-pentenyl)cyclopentadienyl]nickel (**22**): Bei der ersten Herstellung von **18** entsprechend Schema 9 und beim Versuch, das rohe **18** durch Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Hexan zu reinigen, trat eine rasch laufende violette Zone auf, die wir eluierten. Nach Abdestillieren des Hexans i. Vak. blieb ein violettes, viskoses Öl zurück, das sich als **22** erwies und durch eine Verunreinigung des Eduktes [H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]Li durch Allyllithium gebildet worden war. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 300 K): δ = 5.73 (m, 4'-H), 5.20 [m, 2-H, Allyl, <sup>3</sup>J<sub>2,1-H(syn)</sub> = 6.2, <sup>3</sup>J<sub>2,1-H(anti)</sub> = 11.1 Hz], 5.20 und 5.16 (2 s, 2-, 5-H und 3-, 4-H, Cp), 5.00 und 4.96 [2 m (überlagert), 5'-H(Z), 5'-H(E)], 2.59 [d, 1-H(syn), Allyl], 2.17 (m, 1'-H), 1.99 (m, 3'-H), 1.53 (m, 2'-H), 1.34 [d, 1-H(anti) Allyl]. – Zur Überprüfung wurde **22** auf unabhängigem Weg hergestellt:

Bei –40 °C wurden zu 7.04 mmol **18** in 200 ml THF 7.5 ml 0.93 M THF-Lösung von 7.04 mmol Allyllithium getropft. Man beobachtete einen sofortigen Farbumschlag von Grün nach Rot. Nach Erwärmen auf Raumtemp. destillierte man i. Vak. das Lösungsmittel ab, extrahierte den Rückstand mit 200 ml Pentan, filtrierte den Extrakt, engte das Filtrat auf 60 ml ein und filtrierte. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; den Rückstand (2.15 g) destillierte man bei 80 °C (Bad)/0.0001 Torr und erhielt 1.21 g (5.19 mmol, 74%) **22** als rotviolette Flüssigkeit. – Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

Iodo[η<sup>5</sup>: η<sup>2</sup>-2,3,4,5-tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl]nickel (**24**): Zu 9.30 g (47.4 mmol) **23** und 14.8 g (47.4 mmol) Nikkeldiiodid in 300 ml Et<sub>2</sub>O tropfte man bei Raumtemp. 30 ml THF. Die Reaktionsmischung färbte sich tiefrot. Die Lösungsmittel wurden nach 2 h i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Pentan (200 ml) aufgenommen. Man filtrierte, destillierte vom Filtrat das Pentan i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 200 ml frischem Pentan auf, filtrierte und engte das Filtrat auf 100 ml ein. Beim Stehenlassen der Lösung bei –78 °C erhielt man 6.48 g (17.28 mmol, 37%) **24** als dunkelrote Kristalle. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 300 K): δ = 5.43 [m, 4'-H, <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(E)</sub> = 8.3, <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(Z)</sub> = 14.1 Hz], 4.72 [d, 5'-H(E)], 2.47 [d, 5'-H(Z)], 1.88, 1.83, 1.82 und 0.70 (4 s, 2- bis 5-Me, Cp). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 311 K): δ = 114.7 (s, C-1, Cp), 106.1, 105.6, 100.9 und 100.2 (4 s, C-2 bis -5, Cp), 82.6 (d, C-4'), 59.0 (t, C-5'), 28.2, 27.2 und 20.2 (3 t, C-1', -3', -2'), 14.7, 10.1, 9.9 und 9.5 (4 q, 2- bis 5-Me, Cp). – Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

Bromo[η<sup>5</sup>: η<sup>2</sup>-2,3,4,5-tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl]nickel (**25**): Zu 3.16 g (10.2 mmol) NiBr<sub>2</sub> · DME in 150 ml Ether wurde in 30 min die Lösung von 10.4 mmol [H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>Me]<sub>2</sub>MgBr in 50 ml THF getropft. Nach 18 h destillierte man von der rotbraunen Suspension die Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand extrahierte man mit 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrierte, destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. ab und löste den Rückstand in Pentan/THF (100:10). Nach Abtrennen von Unlöslichem durch Filtrieren erhielt man aus dem Filtrat bei –78 °C in 4 d 1.00 g (3.05 mmol, 30%) **25** als rotbraune Kristalle. Die Ausb. wurde nicht optimiert. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 300 K): δ = 5.44 (m, 4'-H), 4.74 [d, 5'-H(E)], <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(E)</sub> = 9 Hz], 2.70 [d, 5'-H(Z)], <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(Z)</sub> = 14 Hz], 1.88, 1.83, 1.41 und 0.54 (4 s, 2- bis 5-Me). – Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **25**<sup>37</sup>: Formel C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrNi, Molmasse 327.9, Kristallgröße 0.30 × 0.19 × 0.44 mm, Kristallfarbe dunkelrot, a = 8.431(1), b = 14.115(2), c = 11.707(1) Å, β =

95.92(1)°, V = 1386.0 Å<sup>3</sup>, d<sub>ber.</sub> = 1.57 g cm<sup>–3</sup>, μ = 42.36 cm<sup>–1</sup>, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, F(000) = 672, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z = 4, Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode ω – 2Θ, (sin Θ/λ)<sub>max.</sub> = 0.70 Å<sup>–1</sup>, Meßtemperatur 20 °C, gemessene Reflexe 4384 (±h, ±k, ±l), unabhängige Reflexe 4043, davon beobachtet 2160 [I > 2σ(I)], 181 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome lokalisiert und isotrop verfeinert, Methyl-H-Atompositionen berechnet und nicht in die Verfeinerung aufgenommen, R = 0.068, R<sub>w</sub> = 0.053 [w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)], EOF = 1.98, max. Restelektronendichte 1.27 e Å<sup>–3</sup> am Br-Atom.

Tab. 8. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å<sup>2</sup>] von **25**.  

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Br	0.0644(1)	0.2519(1)	0.1020(1)	0.056(1)
Ni	0.1314(1)	0.1360(1)	0.2431(1)	0.034(1)
C(1)	0.080(1)	–0.0873(5)	0.2644(8)	0.047(5)
C(2)	0.168(1)	–0.0873(6)	0.1566(9)	0.063(6)
C(3)	0.325(1)	–0.0313(6)	0.1741(9)	0.058(6)
C(4)	0.3080(9)	0.0746(5)	0.1599(8)	0.050(5)
C(5)	0.3711(9)	0.1412(6)	0.2390(8)	0.048(5)
C(6)	0.0363(8)	0.0095(4)	0.3036(6)	0.037(4)
C(7)	0.1264(7)	0.0621(5)	0.3962(5)	0.036(4)
C(8)	0.0515(7)	0.1500(4)	0.4109(5)	0.035(4)
C(9)	–0.0799(8)	0.1543(5)	0.3253(6)	0.040(4)
C(10)	–0.0900(7)	0.0656(5)	0.2601(6)	0.037(4)
C(11)	0.2652(8)	0.0243(5)	0.4735(6)	0.053(5)
C(12)	0.0943(9)	0.2226(5)	0.5001(6)	0.056(5)
C(13)	–0.1984(8)	0.2334(5)	0.3112(7)	0.055(5)
C(14)	–0.2181(9)	0.0415(6)	0.1681(7)	0.059(5)
H(1a)	0.142(7)	–0.118(4)	0.325(5)	0.03(2)
H(1b)	–0.012(7)	–0.118(4)	0.248(5)	0.03(2)
H(2a)	0.107(7)	–0.059(4)	0.087(5)	0.03(2)
H(2b)	0.181(7)	–0.157(5)	0.133(5)	0.05(2)
H(3a)	0.398(8)	–0.052(5)	0.114(6)	0.07(2)
H(3b)	0.384(7)	–0.048(4)	0.253(5)	0.05(2)
H(4)	0.247(9)	0.097(5)	0.077(7)	0.09(2)
H(5a)	0.394(6)	0.211(4)	0.214(4)	0.03(2)
H(5b)	0.421(8)	0.128(4)	0.314(6)	0.05(2)
H(11a)	0.2339	–0.0320	0.5173	0.080
H(11b)	0.3543	0.0037	0.4293	0.080
H(11c)	0.3105	0.0716	0.5309	0.080
H(12a)	0.0882	0.1963	0.5795	0.080
H(12b)	0.2046	0.2466	0.4984	0.080
H(12c)	0.0210	0.2770	0.4915	0.080
H(13a)	–0.2580	0.2418	0.3799	0.080
H(13b)	–0.1500	0.2947	0.2950	0.080
H(13c)	–0.2824	0.2201	0.2450	0.080
H(14a)	–0.1744	0.0295	0.0933	0.080
H(14b)	–0.2801	–0.0150	0.1858	0.080
H(14c)	–0.2970	0.0949	0.1530	0.080

Methyl[η<sup>5</sup>: η<sup>2</sup>-2,3,4,5-tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl]nickel (**26**): Zu 1.32 g (3.52 mmol) **24** in 150 ml THF tropfte man bei –78 °C 5.3 ml einer 1.33 M THF-Lösung von 7.05 mmol Methylmagnesiumchlorid. Nach Erwärmen auf Raumtemp. filtrierte man die rotbraune Suspension, destillierte vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte den Rückstand mit Pentan. Nach Filtrieren und vollständigem Entfernen des Pentans vom Filtrat i. Vak. konnte **26** bei 70–80 °C/0.0001 Torr bei einer Kurzwegdestillation als rotbraunes Destillat (0.31 g, 1.18 mmol, 33%) erhalten werden. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 300 K): δ = 3.55 [m, 4'-H, <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(E)</sub> = 7.7, <sup>3</sup>J<sub>4',5'-H(Z)</sub> = 12.7 Hz], 2.83 [d, 5'-H(E)], 2.18 [d, 5'-H(Z)], 1.93, 1.87, 1.43 und 1.29 (4 s, 2- bis 5-Me,

Cp),  $-0.94$  (s,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 311 K):  $\delta = 102.29, 101.94, 100.19, 99.26$  und  $98.76$  (5 s, C-1 bis -5, Cp),  $74.76$  (d, C-4'),  $55.00$  (t, C-5'),  $31.19$  und  $30.20$  (2 t, C-1', -3'),  $21.12$  (t, C-2'),  $9.89, 9.57, 9.52, 9.24$  (4 q, 2- bis 5-Me, Cp),  $-4.86$  (q,  $\text{CH}_3\text{Ni}$ ). — Analysen Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

Ethyl[ $\eta^5$ : $\eta^2$ -2,3,4,5-tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl]-nickel (27): Wie bei 26 beschrieben wurden aus  $1.89$  g ( $5.04$  mmol) 24 und  $5.8$  ml  $1.72$  M THF-Lösung von  $10.0$  mmol Ethylmagnesiumiodid  $0.83$  g ( $3.0$  mmol, 59%) 27 als dunkelrotes Destillat erhalten. —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 300 K):  $\delta = 3.38$  [m, 4'-H,  $^3J_{4',5'-\text{H(E)}} = 7, ^3J_{4'-5'-\text{H(Z)}} = 13$  Hz],  $2.68$  [d, 5'-H(E)],  $2.20$  [d, 5'-H(Z)],  $1.93, 1.89, 1.52$  und  $1.28$  (4 s, 2- bis 5-Me, Cp),  $0.92$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ni}$ ),  $0.13$  (m,  $\text{CHNi}$ ),  $-0.37$  (m,  $\text{CH}'\text{Ni}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 311 K):  $\delta = 102.5, 102.2, 99.9, 99.1$  und  $98.5$  (5 s, C-1 bis -5, Cp),  $74.9$  (d, C-4'),  $55.8$  (t, C-5'),  $31.3$  und  $30.6$  (2 t, C-1' und -3'),  $21.3$  (t, C-2'),  $16.3$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ni}$ ),  $10.1, 9.8, 9.7$  und  $8.8$  (4 q, 2- bis 5-Me, Cp),  $10.8$  (t,  $\text{CH}_2\text{Ni}$ ). — Analysen s. Tab. 6, MS-Daten Tab. 5.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 129447-17-2 / 2: 129447-18-3 / 3: 129447-19-4 / 4: 129447-20-7 / 5a: 16842-13-0 / 5b: 129447-40-1 / 6: 74558-79-5 / 7: 31811-17-3 / 8: 129519-61-5 / 9: 129447-21-8 / 10: 129447-22-9 / 11: 129447-23-0 / 12: 129447-24-1 / 13: 129447-25-2 / 14: 129447-27-4 / 15: 129447-28-5 / 16a: 129447-29-6 / 16b: 129447-41-2 / 16c: 129447-42-3 / 17: 129447-31-0 / 18: 129466-66-6 / 19: 129447-32-1 / 20: 129447-33-2 / 21: 129447-34-3 / 22: 129447-35-4 / 23: 129421-29-0 / 24: 129447-36-5 / 25: 129447-37-6 / 26: 129447-38-7 / 27: 129447-39-8 /  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ : 100189-33-1 /  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl}]_2$ : 12145-00-5 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )( $\text{Ph}_3\text{P}$ )NiCl: 31904-79-7 / ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )Ni: 75730-73-3 /  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ : 1295-35-8 /  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ : 50696-82-7 /  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$ : 56849-84-4 /  $\text{K}[(\text{Pz})_2\text{BH}]$ : 18583-60-3 /  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$ : 34164-50-6 /  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ : 129421-30-3 /  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li}$ : 119859-32-4 /  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{Me}_4\text{MgBr}$ : 129421-31-4 /  $\text{NiCl}_2$ : 7718-54-9 /  $\text{NiBr}_2$ : 13462-88-9 /  $\text{NiI}_2$ : 13462-90-3 / 1,3-Butadien: 106-99-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Spiro[4.2]hepta-4,6-dien: 765-46-8 / 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopenten-1-on: 54458-61-6 / Allyllithium: 3052-45-7 / Indenyllithium: 20669-47-0 / 2-Methylallyllithium: 61777-16-0 / Ethyllithium: 811-49-4 / Isopropyllithium: 1888-75-1

<sup>1)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **246** (1983) C9.

<sup>2)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott, S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3231.

<sup>3)</sup> H. Lehmkuhl, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 495.

<sup>4)</sup> H. Lehmkuhl in *Organometallics in Organic Synthesis* (A. de Meijere, H. tom Dicck, Hrsg.), S. 185–202, Springer, Berlin-Heidelberg 1987.

<sup>5)</sup> H. Lehmkuhl, T. Keil, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, J. Popławska, M. Bellenbaum, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1931.

<sup>6)</sup> H. Lehmkuhl, T. Keil, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) C38.

<sup>7)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.* **277** (1984) C18.

<sup>8)</sup> N. G. Connelly, W. E. Geiger, G. A. Lane, S. J. Raven, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6219.

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **107** (1974) 570. — <sup>9b)</sup> H. P. Fritz, F. H. Köhler, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **19** (1969) 449. — <sup>9c)</sup> R. T. Baker, T. H. Tulip, *Organometallics* **5** (1986) 839.

<sup>10)</sup> J. Okuda, K. H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1645.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 17. — <sup>11b)</sup> S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *In-*

*org. Chem.* **28** (1989) 1091. — <sup>11c)</sup> S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115.

<sup>12)</sup> W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1601.

<sup>13)</sup> T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 187.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Mehler, R. Benn, G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 744. — <sup>14b)</sup> R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **4** (1985) 209.

<sup>15)</sup> H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2542.

<sup>16)</sup> H. Werner, T. Dernberger, *J. Organomet. Chem.* **198** (1980) 97.

<sup>17)</sup> F. Danowski, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, 1984.

<sup>18)</sup> Eine Ausnahme von dieser Regel beobachtet man bei der Umsetzung von  $\text{CpNiCp}^*$  mit  $\text{MeLi}$  in Abwesenheit von Olefin, siehe H. Lehmkuhl, C. Krüger, S. Pasynkiewicz, J. Popławska, *Organometallics* **7** (1988) 2038.

<sup>19)</sup> T. Keil, *Dissertation*, Universität Essen (GHS), 1987.

<sup>20)</sup> W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97.

<sup>21)</sup> Eine analoge Umsetzung von  $[\eta^3\text{-Allyl}]\text{nickelchlorid}]_2$  mit  $\text{CpNa}$  wurde für die erste Synthese von  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}$  benutzt, siehe E. O. Fischer, G. Bürger, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2409.

<sup>22)</sup> Generell beobachtet man Tieffeldverschiebungen der Signale der olefinischen C-Atome im koordinierten 1,5-Cyclooctadien (COD) auch bei  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{COD})]$ -Komplexen beim Vergleich mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{COD})]$ , siehe H. Bönemann, W. Brinjoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231.

<sup>23)</sup> K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.

<sup>24)</sup> H. Lehmkuhl, A. Rufinska, C. Naydowski, R. Mynott, *Chem. Ber.* **117** (1984) 376, siehe dort weitere Literatur.

<sup>25)</sup> Eine ähnliche Reaktion einer  $\text{Ni}(0)$ -Verbindung mit Cyclopentadien ist für Bis(tricyclohexylphosphan)nickel(0) bekannt, siehe K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **81** (1969) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 519.

<sup>26)</sup> H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott, C. Krüger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2447.

<sup>27)</sup> H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 317.

<sup>28)</sup> U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 77.

<sup>29)</sup> E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **4** (1985) 1680.

<sup>30)</sup> K. Jonas, persönliche Mitteilung.

<sup>31)</sup> S. Trofimenko, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 99.

<sup>32)</sup> O. Meth-Cohn, S. Gronowitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 81.

<sup>33)</sup> H. Lehmkuhl, K. Mehler, G. Hauschild, *Chem. Ber.* **116** (1983) 438.

<sup>34)</sup> P. W. Jolly, G. Wilke in *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. I, S. 345, Academic Press, New York-London 1974.

<sup>35)</sup> H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **6** (1966) 86.

<sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> R. Riemschneider, R. Schönfelder, *Z. Naturforsch., Teil B*, **18** (1963) 979. — <sup>36b)</sup> C. F. Wilcox, R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3866.

<sup>37)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54675 (4) und (25) der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>38)</sup> In der Zwischenzeit haben Okuda et al. die von ihnen ebenfalls entwickelte Synthese von  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{Me}_4]\text{Li}$  aus 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopenten-1-on<sup>38)</sup>, 3-Butenylmagnesiumbromid und Butyllithium beschrieben: J. Okuda, K. H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) C1.

<sup>39)</sup> Diese Methode lehnt sich an eine Pentamethylcyclopentadien-Synthese an: F. X. Kohl, P. Jutz, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 119.