

**Nickel(II)– η^3 -allyl- und Nickel(II)– η^5 -cyclopentadienyl-Komplexe
mit N-heterocyclischen Carben-Liganden und
Gold(I)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von Diplom-Chemikerin

Raphaela Greven

aus Linnich

2010

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. K.-R. Pörschke

Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2011

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Prof. Dr. Klaus-Richard Pörschke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim an der Ruhr
in der Zeit von August 2007 bis Oktober 2010.

Herrn Prof. Dr. A. Fürstner danke ich für die Aufnahme an das Institut
und die mir zur Bearbeitung des Themas gebotenen Möglichkeiten.

Herrn Prof. Dr. K.-R. Pörschke danke ich für die Überlassung des Themas,
die freundliche Atmosphäre, zahlreiche fördernde Diskussionen,
stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Herrn R. Ettl und Frau D. Bartels danke ich für die zahlreichen
NMR-Tieftemperaturmessungen und ihre Kooperationsbereitschaft.

Herrn Dr. W. Schrader, Herrn Klein und Herrn Jopek danke ich für
die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der MS-Spektren.

Herrn Dr. C. Lehmann und seinen Mitarbeitern, insbesondere Frau A. Dreier
und Herrn Dr. R. Goddard, danke ich für die Kristallstrukturanalysen.

Meinen Kollegen Frau Dr. C. M. Creusen und Herrn Dr. H. Cui
danke ich für die gute Zusammenarbeit und zahllose Unterhaltungen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, Frau W. BenMustapha und Herrn U. Blumenthal,
danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und stetige Hilfsbereitschaft.

Den Auszubildenden Frau A.-K. Hahn und Herrn D. Sträter
gilt mein Dank für die Unterstützung im Labor.

Doy las gracias a Sra. Sandra Brun Masso por las muchas nuevas palabras en español.

Meiner Freundin Jessica Johnen danke ich für die Durchsicht meiner Arbeit.

Meinem lieben Freund Andreas danke ich für seine aufbauenden Worte und
stetige Unterstützung in dieser Zeit
sowie seine Hilfsbereitschaft beim Lösen von Computerproblemen.

Meinen Eltern gilt mein Dank für die Unterstützung im Studium.

Teile dieser Dissertation wurden bereits auf einer Konferenz vorgestellt:

Poster:

Raphaela Greven and Klaus-Richard Pörschke

Mono- and Dinuclear NHC–Ni– π -Allyl-Complexes with Weakly Coordinating Anions

Euchems, Turin/Italien, September 2008

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil	1
I Einleitung	1
II (π-C₃H₅)Ni(NHC)X-Komplexe (X = Me, OTf, Al{OC(CF₃)₃})₄)	9
II.1 Bekanntes über N-heterocyclische Carbene	9
II.2 Synthese von (π -C ₃ H ₅)Ni(NHC)CH ₃ (24a,b)	11
II.2.1 Massenspektren von 24a,b	11
II.2.2 NMR-Spektren von 24a,b	12
II.3 Synthese von (π -C ₃ H ₅)Ni(NHC)OTf (25a,b)	14
II.3.1 Massenspektren von 25a,b	15
II.3.2 NMR-Spektren von 25a,b	15
II.4 Synthese von [(π -C ₃ H ₅)Ni(IPr)(CH ₂ Cl ₂)] [Al{OC(CF ₃) ₃ }] ₄ (26(CH₂Cl₂)) und [{(π -C ₃ H ₅)Ni(IBu)} ₂ (μ -Cl)] [Al{OC(CF ₃) ₃ }] ₄ (27)	17
II.4.1 Massenspektren von 26(CH₂Cl₂) und 27	18
II.4.2 NMR-Spektren von 26 und 26(CH₂Cl₂)	19
II.4.3 NMR-Spektren von 27	22
II.4.4 Reaktion von 27 in THF	25
II.5 Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen	29
II.6 Vergleich der Komplexe mit bekannten Verbindungen	33

III	Versuche zur Darstellung von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{NiY}\}_n$-Komplexen (R = H, Me)	
	(Y = OTf, BF ₄ , SbF ₆)	37
III.1	Bekanntes über Donorligand-freie (π -Allyl)MY-Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen	37
III.2	Synthese von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (R = H, Me) (32a,b)	38
III.2.1	Spektren von $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (32a)	39
III.3	Umsetzung von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (5a,b) mit AgBF ₄ und AgSbF ₆	40
III.4	Vergleich der Nickel-Komplexe mit den Palladium-Derivaten	41
IV	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$-Komplexe (NHC = IPr, IMes; X = Me, H, OTf, Al{OC(CF₃)₃})₄)	43
IV.1	Bekanntes über $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexe	43
IV.2	Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Me}$ (39a,b)	44
IV.2.1	Massenspektren von 39a,b	45
IV.2.2	NMR-Spektren von 39a,b	45
IV.3	Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (40a,b)	47
IV.3.1	Massenspektren von 40a,b	47
IV.3.2	Röntgen-Strukturanalyse von 40a	48
IV.3.3	Röntgen-Strukturanalyse von 40b	50
IV.3.4	NMR-Spektren von 40a,b	51
IV.3.5	Synthese von $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (41a,b)	53
IV.4	Zur Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (42a,b)	54
IV.4.1	Massenspektren von 42a,b	56
IV.4.2	NMR-Spektren von 42a,b	56
IV.5	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (44a,b) .	57
IV.5.1	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (45a)	57
IV.5.2	Massenspektren von 44a,b und NMR-Spektren von 44a,b und 45b	58
IV.6	Vergleich der 18-e-Komplexe mit den analogen 16-e-Komplexen	61
V	Neue L₂Ni(CH₃)₂- und L₂Ni(Me)I-Komplexe	63
V.1	Vormerkung	63

V.2	Versuche zur Synthese von (tmeda)Ni(Me)Cl	63
V.3	Synthese von (tmeda)Ni(Me)I (48)	64
V.3.1	Massenspektren von 48	65
V.3.2	NMR-Spektren von 48	66
V.4	Austausch des tmeda-Liganden in 47 und 48	67
V.4.1	Synthese von (d ⁱ ppe)NiMe ₂	69
V.4.2	Synthese von (d ^t bpe)NiMe ₂	71
V.4.3	Umsetzung von (tmeda)NiMe ₂ (47) mit C ₆ H ₄ - <i>o</i> -(CH ₂ P ^t Bu ₂) ₂	72
V.4.4	Thermolysemechanismus von (d ^t bpe)NiMe ₂ (52) und (dbpx)NiMe ₂ (57)	74
V.4.5	Synthese von (dmpe)Ni(Me)I (58) und (d ⁱ ppe)Ni(Me)I (59)	75
V.4.6	Reaktion von 47 mit {CHN(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)} ₂	77
V.4.7	Reaktion von 47 mit {CHN(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr ₂)} ₂ oder {CHN(^t Bu)} ₂	79
V.4.8	Reaktion von 48 mit {CHN(^t Bu)} ₂ oder {CHN(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)} ₂	80
V.4.9	Reaktion von 48 mit {CHN(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr ₂)} ₂	80
V.4.10	Reaktion von 48 mit 2,2'-Bipyridin	81
V.5	Verhalten von 48 gegenüber TICp	82
V.6	Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungsergebnisse	82
VI	Nickel(0)-Komplexe mit bidentaten Di-<i>tert</i>-butylphosphin-Liganden	85
VI.1	Vorangegangene Arbeiten	85
VI.2	Bekanntes über (dbpx)-Ni(0)-Komplexe	86
VI.3	Synthese von (dbpx)Ni(C ₂ H ₄) (56)	87
VI.3.1	NMR-Spektren von 56	88
VI.3.2	Reaktion von 56 mit CO zu (dbpx)Ni(CO) ₂ (66)	89
VI.3.3	Reaktion von 56 mit NO zu (dbpx)Ni(NO) ₂ (67)	90
VI.3.4	Reaktivität von 56 gegenüber Ethin, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod, cot und H ₂	91
VI.4	Bekanntes über (d ^t bpf)-Ni(0)-Komplexe	91

VI.5	Synthese von $(d^t\text{bpf})(\text{C}_2\text{H}_4)$ (69)	92
VI.5.1	NMR-Spektren von 69	93
VI.5.2	Reaktion von 69 mit CO zu $(d^t\text{bpf})(\text{CO})_2$ (70)	94
VI.5.3	Reaktivität von 69 gegenüber NO, Ethin, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod, cot, H_2 und MeI	95
VI.6	Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungen	95
VII	Gold(I)-Komplexe mit bidentaten Di-tert-butylphosphin-Liganden	99
VII.1	Vorbemerkungen	99
VII.2	Synthese von $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (71)	100
VII.2.1	Massenspektren von 71	101
VII.2.2	NMR-Spektren von 71	101
VII.2.3	Röntgen-Strukturanalyse von 71	102
VII.3	Synthese von $(d^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (72)	103
VII.3.1	Spektren von 72	104
VII.4	Synthese von $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (73)	105
VII.4.1	Spektren von 73	105
VII.5	Synthese von $(\text{dbpx})(\text{AuCl})_2$ (75)	106
VII.5.1	Massenspektren von 75	106
VII.5.2	NMR-Spektren von 75	107
VII.5.3	Weitere Versuche von AuCl mit dbpx oder $d^t\text{bpf}$	107
VII.6	Synthese von $(\text{dvds})(\text{AuCl})_2$ (77)	108
VII.6.1	Massenspektren von 77	109
VII.6.2	NMR-Spektren von 77	109
VII.7	Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungen	110
VIII	Schlußbetrachtung	111
IX	Zusammenfassung	113
X	Summary	119

Experimenteller Teil	125
XI Analytik und Ausgangsstoffe	125
XI.1 Analytische Methoden	125
XI.2 Lösungsmittel	126
XI.3 Ausgangsverbindungen	126
XII Synthesevorschriften	133
XII.1 (π -C ₃ H ₅)Ni(NHC)X-Komplexe	133
XII.1.1 (π -C ₃ H ₅)Ni(IPr)Me (24a)	133
XII.1.2 (π -C ₃ H ₅)Ni(IBu)Me (24b)	133
XII.1.3 (π -C ₃ H ₅)Ni(IPr)OTf (25a)	134
XII.1.4 (π -C ₃ H ₅)Ni(IBu)OTf (25b)	134
XII.1.5 [$(\pi$ -C ₃ H ₅)Ni(IPr)(CH ₂ Cl ₂)] [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (26 (CH ₂ Cl ₂)) . . .	135
XII.1.6 (π -C ₃ H ₅)Ni(IPr)(Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄) (26)	136
XII.1.7 [{(π -C ₃ H ₅)Ni(IBu)} ₂ (μ -Cl)] [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (27)	136
XII.2 Donorligand-freie (π -C ₃ H ₅)Ni(OTf)-Komplexe	136
XII.2.1 {(π -C ₃ H ₅)Ni(μ -OTf)} ₂ (32a)	136
XII.3 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(NHC)X-Komplexe	137
XII.3.1 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IPr)Me (39a)	137
XII.3.2 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IMes)Me (39b)	138
XII.3.3 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IPr)H (40a)	138
XII.3.4 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IMes)H (40b)	139
XII.3.5 Ni(IPr)(C ₂ H ₄) ₂ (41a)	139
XII.3.6 Ni(IMes)(C ₂ H ₄) ₂ (41b)	139
XII.3.7 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IPr)OTf (42a)	140
XII.3.8 (η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IMes)OTf (42b)	140
XII.3.9 [$(\eta^5$ -C ₅ H ₅)Ni(IPr)(CH ₂ Cl ₂)] [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (44a)	141
XII.3.10 [$(\eta^5$ -C ₅ H ₅)Ni(IMes)(CH ₂ Cl ₂)] [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (44b)	141
XII.3.11 [$(\eta^5$ -C ₅ H ₅)Ni(IMes)(C ₂ H ₄)] [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (45b)	142

XII.4	Synthese und Reaktionen von (tmeda)Ni(Me)I (48) und verwandte Reaktionen	142
XII.4.1	(tmeda)Ni(Me)I (48)	142
XII.4.2	(d ⁱ ppe)NiMe ₂ (51)	143
XII.4.3	(d ^t bpe)NiMe ₂ (52)	143
XII.4.4	(dmpe)Ni(Me)I (58)	144
XII.4.5	(d ⁱ ppe)Ni(Me)I (59)	144
XII.4.6	{CHN(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)} ₂ NiMe ₂ (60) und [{CHN(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)} ₂] ₂ Ni (61)	145
XII.4.7	[{CHN(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)} ₂] ₂ Ni (61)	145
XII.4.8	[{CHN(^t Bu)} ₂] ₂ Ni (62)	146
XII.4.9	[{CHN(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr ₂)} ₂] ₂ Ni (63)	147
XII.4.10	(bipy)NiMe ₂ (49)	147
XII.5	(dbpx)Ni(0)-Komplexe	148
XII.5.1	(dbpx)Ni(C ₂ H ₄) (56)	148
XII.5.2	(dbpx)Ni(CO) ₂ (66)	149
XII.5.3	(dbpx)Ni(NO) ₂ (67)	149
XII.6	(d ^t bpf)Ni(0)-Komplexe	150
XII.6.1	(d ^t bpf)Ni(C ₂ H ₄) (69)	150
XII.6.2	(d ^t bpf)Ni(CO) ₂ (70)	151
XII.7	Gold(I)-Komplexe	151
XII.7.1	(d ^t bpe)(AuCl) ₂ (71)	151
XII.7.2	(d ^t bpe)AuCl (72)	152
XII.7.3	[(d ^t bpe)Au(CH ₂ Cl ₂)]SbF ₆ (73)	152
XII.7.4	(dbpx)(AuCl) ₂ (75)	153
XII.7.5	(dvds)(AuCl) ₂ (77)	153

Abkürzungsverzeichnis

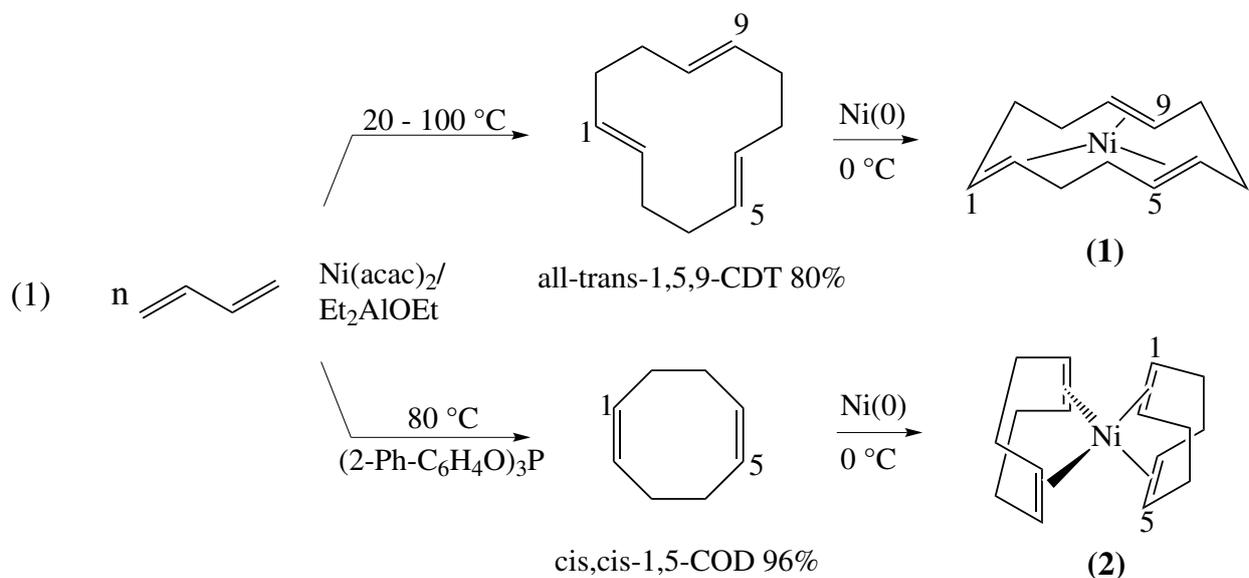
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
AlR^F_4	$\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
Ar	aromatischer Rest
Ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridyl
cdt	<i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien
cod	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
cot	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
n.d.	not detected
d	Dublett
dbpx	1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)xylol
$d^i\text{ppe}$	1,2-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)ethan
DMF	Dimethylformamid
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
$d^t\text{bpe}$	Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan
$d^t\text{bpf}$	1,1'-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ferrocen
dvds	Divinyltetramethyldisiloxan
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
Gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
IBu	$\text{C}(\text{N}(^t\text{Bu})\text{CH})_2$
IMes	$\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\text{CH})_2$

<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IPr	$C(N(C_6H_3-2,6-iPr_2)CH)_2$
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
L	Ligand
m	Multipllett
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minuten
MS	Massenspektroskopie
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Trifluoromethansulfonat
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
T	Temperatur
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan

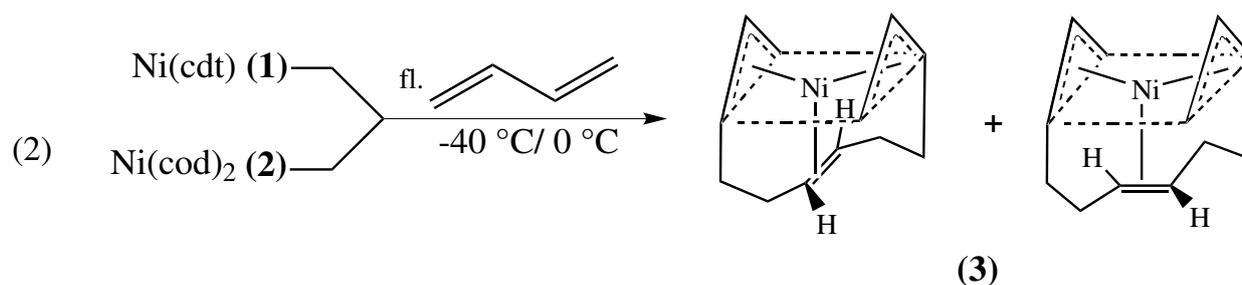
Theoretischer Teil

I Einleitung

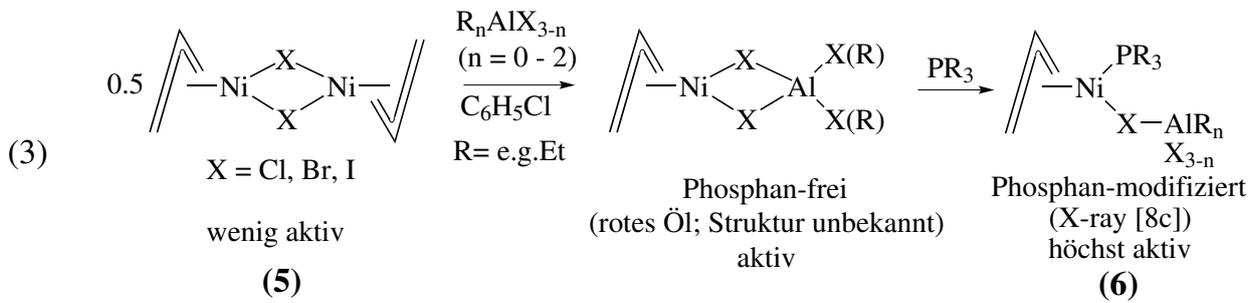
Vor genau 50 Jahren (1960) erhielt Wilke mit Ni(cdt) (**1**) und Ni(cod)₂ (**2**) die ersten *homoleptischen Alken-Übergangsmetall-Komplexe* [1]. Beide Verbindungen ergaben sich aus Untersuchungen über die katalytische Cyclotrimerisation des 1,3-Butadien zu 1,5,9-Cyclododecatrien. Als Katalysatoren dienten zunächst Titan-haltige Metallorganische Mischkatalysatoren (Ziegler-Katalysatoren) [2]. Später zeigte sich, dass auch Nickel(0) die Cyclotrimerisation des Butadiens katalysieren kann [3]. Besetzt man eine Koordinationsstelle des Ni(0) mit Triphenylphosphit, so entsteht ein Katalysator, der Butadien zu 1,5-Cyclooctadien dimerisiert [4]. Durch Reduktion von Ni(acac)₂ mit AlEt₃ zu Ni(0) in Gegenwart von t,t,t-cdt gelang es Wilke, **1** in Form von roten Kristallen zu isolieren [1]. Durch Verdrängung des cdt durch cod konnten gelbe Kristalle von **2** erhalten werden, das gleichfalls auf direktem Wege zugänglich ist (Gl. 1).



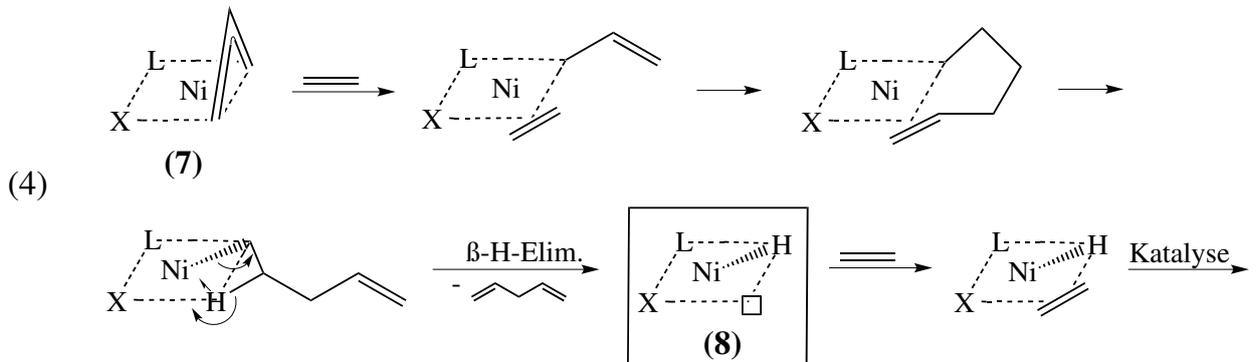
Durch die Entdeckung dieser beiden Komplexe begann die Entwicklung einer breiten Organonickel-Chemie. Gegenüber anderen Ni(0)-Komplexen zeichnen sich **1** und **2** durch eine höhere Reaktionsfähigkeit aus. So erfolgt mit Butadien bereits bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine vollständige Verdrängung der Cycloalkene unter Bildung des 2,6,10-Dodeka-1,12-triendylnickels (**3**), einer offenkettigen Zwischenstufe der Butadien-Cyclotrimerisation (Gl. 2). Wilke führte aufgrund der vollständigen Verdrängbarkeit der Cycloalkane die Begriffe des „nackten“ [5] bzw. „ligandenfreien“ [6] Nickels ein. Heute werden so allgemein Ni(0)-Alken-Komplexe mit leicht verdrängbaren Liganden bezeichnet. Der Zwischenkomplex **3** war der erste Komplex, in dem zwei Allyl-Gruppen an ein Metallatom koordiniert waren. In der Folge gelang es, den Grundkörper Bis($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)nickel, $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**4**), zu synthetisieren. Mit der Isolierung von **3** und **4** wurde die weitere neue Stoffklasse der *homoleptischen Allyl-Übergangsmetall-Komplexe* begründet.



Aus Gleichung 2 ist bereits zu entnehmen, dass Ni(0)-Alken- und Ni(II)- π -Allyl-Komplexe eng miteinander verbunden sind. Ausgehend von **1** und **2** sind mit Allylhalogeniden unter milden Bedingungen π -Allyl-nickel(II)-halogenide $\{(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\mu\text{-X})\}_2$ (**5**) zu erhalten (Allyl = C_3H_5 oder $\text{C}_3\text{H}_4\text{Me}$) [7]. Die zweikernigen halogenverbrückten Komplexe **5** lassen sich durch Addukt-Bildung mit Phosphanen PR_3 und Lewis-Säuren wie $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) in einkernige Addukte $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{PR}_3)(\mu\text{-X})\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ (**6**) spalten (Gl. 3) [8].



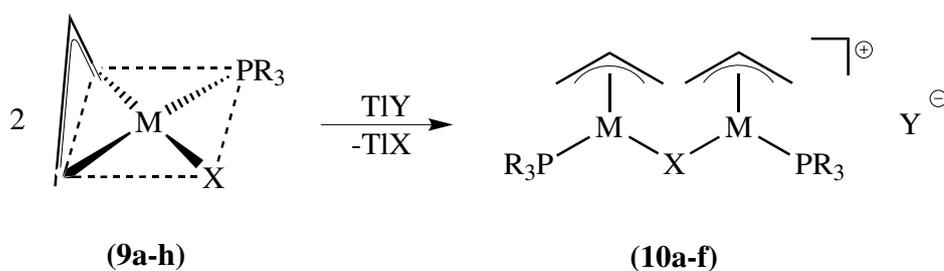
Komplexe dieser Art erwiesen sich als hocheffiziente Katalysatoren hinsichtlich der Ethen- und Propen-Dimerisierung. Im Fall der Propen-Dimerisierung ließ sich mit $t\text{Bu}^i\text{Pr}_2\text{P}$ als Steuerligand eine 90%-ige Selektivität der Bildung von 2,3-Dimethylbuten-1 erzielen [8]. Katalysator der Reaktion ist jedoch nicht der $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{L})\text{X}$ -Komplex **7**, sondern ein Nickel-hydrid **8** [9]. Dieses wird in einer vorausgehenden stöchiometrischen Reaktion mit dem Olefin gebildet. Nach $\pi\text{-}\sigma$ -Isomerisierung [10] der Allylgruppe schiebt sich das Olefin, z.B. Ethen, in die Ni–C- σ -Bindung ein. Der gebildete Pentenyl-Rest unterliegt einer β -Wasserstoff-Eliminierung, wobei unter 1,4-Pentadien-Freisetzung das Nickel-hydrid als Katalysator entsteht (Gl. 4).



Obwohl die Addukte **6** nur Vorstufen des Katalysators darstellen, kommt ihnen ein gewisses Interesse zu. Seit den Untersuchungen von Wilke und Mitarbeitern in den Jahren 1968–1988 [8] ist die Chemie der nicht bzw. schwach koordinierenden Anionen erheblich entwickelt worden. Anfang der 1980er Jahre galten Anionen wie z.B. BF_4 , PF_6 , SbF_6 , SO_3CF_3 und ClO_4 als „nicht koordinierend“. Zunehmend wurden jedoch auch Komplexe bekannt, in denen Kationen und Anionen assoziiert vorliegen. Dies führte zur Suche nach Anionen mit möglichst geringer Nukleophilie. Heute kann man sagen,

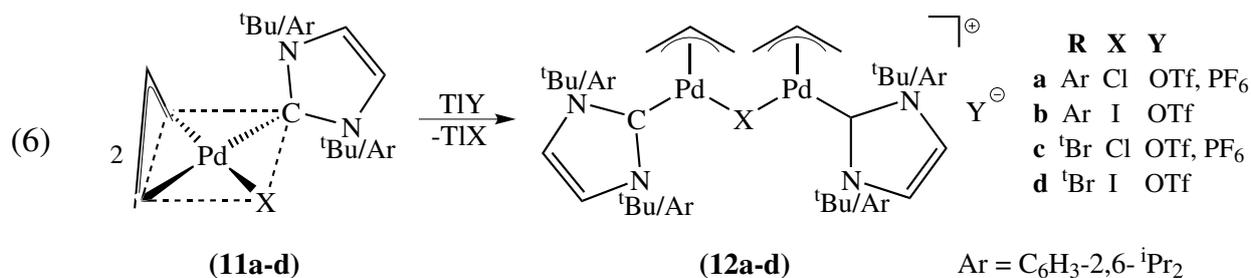
dass es keine „nicht koordinierenden Anionen“ gibt, sondern dass jedes Anion bei ausreichend starker Elektrophilie des Kations bestrebt ist, sich an dieses anzulagern [11]. Beispiele für schwach koordinierende Anionen mit extrem geringer Nukleophilie sind $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$ [12], die Boranat-Anionen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ [13] und $\text{B}\{(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}3,5\text{-(CF}_3)_2\}_4^-$ [14] sowie poly- und perfluorierte Alkoxy- und Aryloxy-Metallate vor allem des Bors [15] und Aluminiums ($\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$) [16][17]. Hiervon zeichnet sich $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ durch seine Inertheit und den leichten Zugang aus.

In unserer Arbeitsgruppe wurde untersucht, ob sich aus $(\pi\text{-Allyl})\text{M}(\text{L})\text{X}$ -Verbindungen durch Austausch von X gegen komplexe Anionen ionische Verbindungen isolieren lassen. Zunächst untersuchte Alberti [18] Nickel- und Palladium-Komplexe mit sperrigen Phosphanen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$; $\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{P}^t\text{Bu}_3$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) (**9a–h**). Er versetzte diese Komplexe mit Thalliumsalzen TlY der komplexen Anionen $\text{Y} = \text{OTf, PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4, \text{B}\{(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}3,5\text{-(CF}_3)_2\}_4$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ in CH_2Cl_2 als schwach koordinierendem Lösungsmittel. Wie sich zeigte, reagieren **9a–h** nur mit einem halben Äquivalent TlY , wobei zuvor nicht bekannte ionische Zweikern-Komplexe $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**10a–f**) entstehen, in denen die Metallzentren über ein Halogenid-Ion verbrückt sind (Gl. 5).



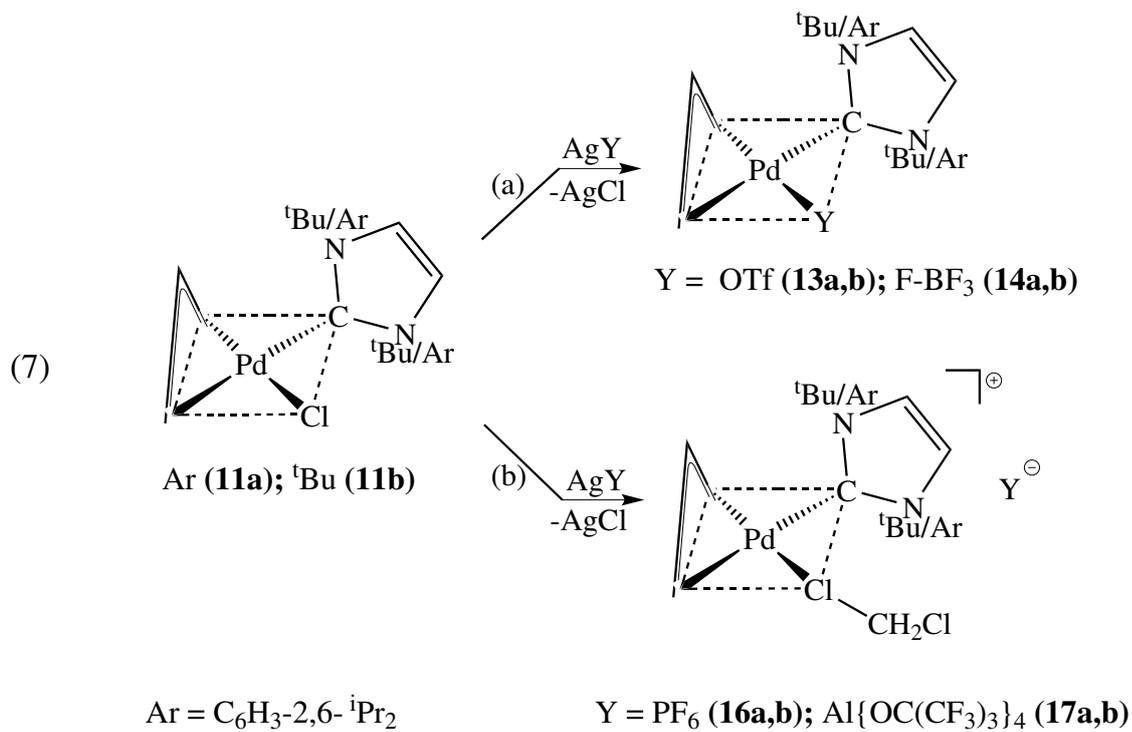
	M	R	X		M	R	X	Y	
(5)	a	Ni	ⁱ Pr	Cl	a	Ni	ⁱ Pr	Br	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	b	Ni	ⁱ Pr	Br	b	Ni	^t Bu	Br	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	c	Ni	^t Bu	Cl	c	Pd	ⁱ Pr	Cl	$\text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	d	Ni	^t Bu	Br	d	Pd	ⁱ Pr	Br	$\text{OTf, B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	e	Pd	ⁱ Pr	Cl	e	Pd	^t Bu	Cl	$\text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	f	Pd	ⁱ Pr	Br	f	Pd	^t Bu	Br	$\text{OTf, B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{BArF, Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$
	g	Pd	^t Bu	Cl					
	h	Pd	^t Bu	Br					

Analog setzte Ding [19] Palladium-Komplexe N-heterocyclischer Carbene ($(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{X}$ ($\text{NHC} = \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ und $\text{C}(\text{N}(^t\text{Bu})\text{CH})_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) (**11a–d**) mit TIY zu zweikernigen Komplexen $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**12a–d**) um (Gl. 6). Zu den Zweikern-Komplexen **12c,d** mit verbrückendem Iodid gelangte er auch, wenn er von den Iodiden **11c,d** ausging (deren Pd–I-Bindung stärker ist als die Pd–Cl-Bindung) und diese mit AgY umsetzte (als stärkstem Nukleophilfänger).



NMR-Untersuchungen der ionischen Zweikernkomplexe **10a–f** und **12a–d** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten, dass die Komplexe als Mischung von Diastereomeren vorliegen. Dieser Befund wurde auch durch eine Kristall-Strukturanalyse bestätigt.

Von Chernyshova [20] wurden die Palladium-Chloride $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**11a,b**) mit AgY ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) umgesetzt. Sie erhielt mit AgOTf und AgBF_4 die neuen einkernigen Komplexe $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**13a,b**) und $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{BF}_4$ (**14a,b**) (Gl. 7a). In der Kristall-Strukturanalyse von **14a,b** zeigte sich, dass der BF_4 -Ligand über eine Pd- μ -F- BF_3 -Brücke gebunden ist. In Anwesenheit von THF wurden ionische THF-Solvate $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{THF})]\text{BF}_4$ (**15a,b**) erhalten. Setzte sie **11a,b** mit $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 um, so bildeten sich die CH_2Cl_2 -Solvate $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ (**16a,b**) und $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**17a,b**) (Gl. 7b). Werden die beiden Komplexe für zwei Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum gehalten, so verlieren sie reversibel größtenteils (PF_6) oder vollständig ($\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) das in ihnen erhaltene CH_2Cl_2 unter Bildung der neutralen Komplexe $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18a,b**) und $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4)$ (**19a,b**).



In Untersuchungen dieser Art bislang nicht berücksichtigt ist das Verhalten von π -Allyl–Nickel–NHC-Komplexen gegenüber TIY- oder AgY-Verbindungen in nicht Solvatkomplex-bildenden Lösungsmitteln.

Problemstellung

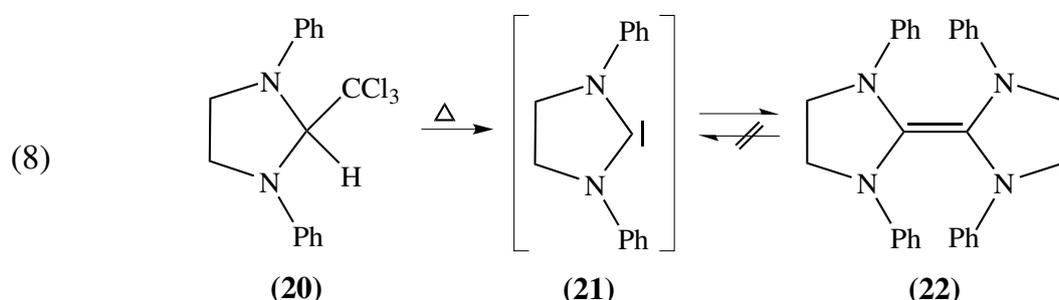
In Weiterführung oben beschriebener Untersuchungen habe ich mich mit folgenden experimentellen Problemen beschäftigt:

- $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ sollte mit sperrigen Carbenen (NHC) in einkernige 16e-Komplexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ überführt und in diesen das Halogenid-Ion gegen nicht oder schwach koordinierende Anionen wie $\text{Y} = \text{OTf}, \text{SbF}_6$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ durch Umsetzung mit den entsprechenden Silber-Reagenzien AgY ausgetauscht werden.
- In analoger Weise sollte für einkernige 18e-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ geprüft werden, ob auch in diesen das Halogenid-Ion gegen nicht oder schwach koordinierende Anionen durch Umsetzung mit AgY -Reagenzien ausgetauscht werden kann.
- Als für Katalysen interessante Species können die hypothetischen 12e-Komplexe $[(\text{NHC})\text{NiH}]^+\text{Y}^-$ und $[(\text{NHC})\text{NiCH}_3]^+\text{Y}^-$ angesehen werden. Im Hinblick auf entsprechende Syntheseveruche wurde $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{I}$ hergestellt und seine Reaktivität untersucht.
- Entsprechend dem Interesse unserer Arbeitsgruppe an $\text{Ni}(0)$ -Komplexen mit sterisch aufwändigen Liganden sollten die Eigenschaften von $\text{Ni}(0)$ -Komplexen mit 1,2-Bis-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)benzol und 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen als Liganden untersucht und ihr Verhalten gegenüber kleinen Molekülen wie z.B. Ethen, Ethin, H_2 , CO und 1,5-Hexadien bestimmt werden.
- Ähnlich wie $\text{Ni}(0)$ hat $\text{Au}(I)$ eine d^{10} -Konfiguration. Es sollte geprüft werden, inwieweit sich das Verhalten von $\text{Au}(I)$ bezüglich der Koordination mit sperrigen Liganden von dem von $\text{Ni}(0)$ unterscheidet.

II (π -C₃H₅)Ni(NHC)X-Komplexe (X = Me, OTf, Al{OC(CF₃)₃}₄)

II.1 Bekanntes über N-heterocyclische Carbene

Carbene galten viele Jahre als kurzlebig und instabil [21]. Ein Fortschritt wurde erzielt, als es Fischer und Mitarbeiter in den 60er Jahren gelang, mit Heteroatomen (O, N) substituierte Carbene an Übergangsmetallen zu stabilisieren [22]. In diesen Fischer-Carben-Komplexen liegen die Metalle in niedrigen Oxidationsstufen vor und das Carben hat elektrophile Eigenschaften. Später gelang es Schrock, heteroatomfreie Carben-Komplexe mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen zu synthetisieren [23]. In den Schrockschen Carben-Komplexen haben die Carbene nukleophile Eigenschaften. Grundlegende Vorarbeiten für die Isolierung freier Carbene erfolgten durch Wanzlick [24]. Aus 1,3-Diphenyl-2-(trichloromethyl)imidazolidin (**20**) versuchte er, durch thermische α -Eliminierung von Chloroform ein Imidazolin-2-ylidin (**21**) herzustellen, allerdings wurde dabei das Dimer **22** als elektronenreiches Alken isoliert (Gl. 8). In thermischen Reaktionen ließen sich die Wanzlick-Alkene mit Metallen zu Fischer-Carben-Komplexen umsetzen [25].

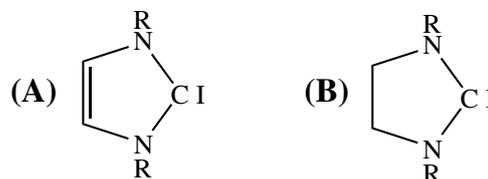


Zwei Jahrzehnte später gelang es Arduengo, freie Carbene zu isolieren. Er deprotonierte 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid mit NaH in THF [25a][26]. Seither sind

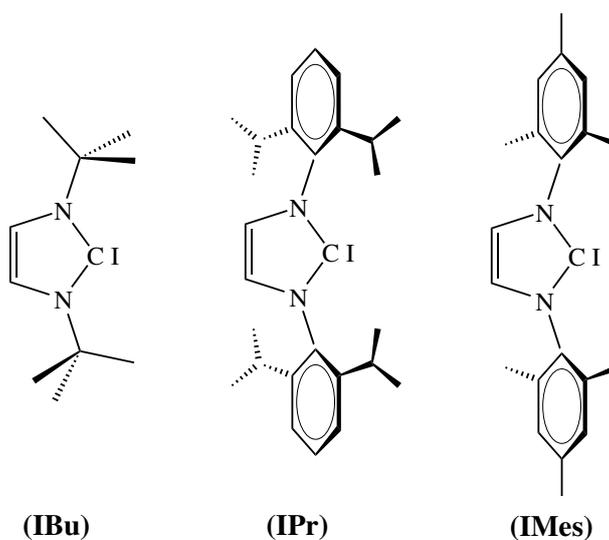
zahllose „Arduengo-Carbene“ (NHC) synthetisiert worden, die innerhalb der metallorganischen Chemie eine breite Anwendung gefunden haben.

Arduengo-Carbene sind als Liganden mit Phosphanen vergleichbar und diesen in vieler Hinsicht überlegen. Ähnlich wie Phosphane lässt sich für Carbene der sterische Einfluss durch Substituenten modifizieren. Carbene besitzen jedoch stärkere σ -Donoreigenschaften, welche höhere Komplexstabilitäten bewirken [27]. Aufgrund der hohen Stabilität braucht bei Katalysen kein Ligandenüberschuss eingesetzt werden, und die Katalysator-Komplexe sind auch bei hohen Temperaturen stabil. Des Weiteren sind Carbene geruchsfrei und besitzen eine niedrige Toxizität.

Abhängig vom Sättigungsgrad des Fünfrings sind zwei Arten von NHCs zu unterscheiden, nämlich die aromatischen Imidazol-2-ylidene (**A**), die für eine breite Palette von R stabil sind, und die 4,5-Dihydroimidazol-2-

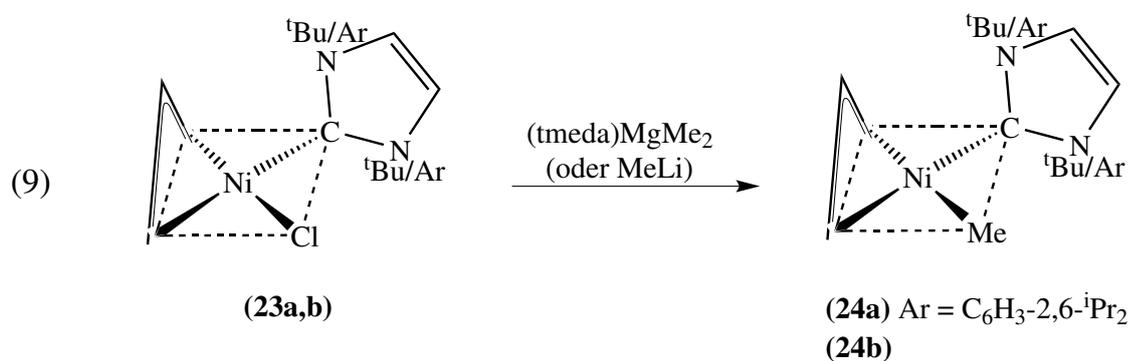


ylidene (**B**), die durch sterisch anspruchsvolle Gruppen stabilisiert werden müssen. In ihren Ligandeneigenschaften sind die beiden Typen von NHCs einander ähnlich. In unserer Arbeitsgruppe wurden $C(N(tBu)CH)_2$ (**IBu**) und $C(N(C_6H_3-2,6-^iPr_2)CH)_2$ (**IPr**) wiederholt eingesetzt [19][20]. $C(N(C_6H_2-2,4,6-Me_3)CH)_2$ (**IMes**) kam erst in dieser Arbeit zum Einsatz.



II.2 Synthese von $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**24a,b**)

Versetzt man eine gelbe Lösung der Chloride $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = C(N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)CH)₂ [28], C(N(^tBu)CH)₂ [26d]) (**23a,b**) in Ether mit (tmeda)MgMe₂, so färbt sich die Reaktionslösung orange. Aus Pentan werden bei -20 °C lange Nadeln der Ni-Me-Derivate $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**24a,b**) in über 85% Ausbeute erhalten (Gl. 9). Bei der Umsetzung von **23a,b** mit LiMe war nur für C(N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)CH)₂ als Ligand die Synthese der Methylverbindung **24a** unter zumal schlechter Ausbeute möglich. Die Verbindungen **24a,b** sind bei Raumtemperatur und an der Luft mehrere Tage stabil.



Eine Umsetzung der Chloride **23a,b** mit LiAlH₄ zu entsprechenden Ni-Hydriderivaten gelang nicht.

II.2.1 Massenspektren von **24a,b**

In den EI-Massenspektren von **24a** (90 °C) und **24b** (40 °C) werden die Molekülionen $m/z = 502$ (39%) bzw. 294 (48%) mit hoher Intensität beobachtet. Diese fragmentieren durch reduktive Eliminierung der Methyl- und Allylgruppen zu $[\text{Ni}(\text{NHC})]^+$ (446, 54 bzw. 238, 100), welches für **24b** gleichzeitig das Basis-Ion ist. Für **24a** tritt als weiteres markantes Ion $[(\text{IPr} - \text{CH}_4)\text{Ni}]^+$ (430, 86) auf, dass durch Methanabspaltung des IPr-Liganden entstanden ist. Basis-Ion ist hier $[\text{IPr} - \text{H}]^+$ (387). Für **24b** wird des Weiteren $\{(\text{CHN})_2(\text{^tBu})\text{C}\}\text{Ni}^+$ (181, 55) beobachtet.

Im ESIpos-Massenspektrum von **24a** (THF) erscheint als einziger Peak $[\text{IPr} - \text{H}]^+$ (387). Im Spektrum des *t*Bu-Derivats **24b** wird neben dem Basis-Ion $[\text{IBu} + \text{H}]^+$ (181) das Ion $[\text{MeC}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{CH}\}_2]^+$ (195, 65) gefunden, welches durch Übertragung der Methyl-Gruppe auf den IBu-Liganden entstanden ist. Interessanterweise tritt im ESIneg-Massenspektrum von **24a** als Basis-Ion $[\mathbf{24a} - \text{H}]^-$ (501) auf, das heißt, das Molekül ist fast vollständig erhalten geblieben.

II.2.2 NMR-Spektren von **24a,b**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Me}$ -Komplexe **24a,b** in CD_2Cl_2 und THF- d_8 sind für den Komplex mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand (**24a**) in Tabelle II.1 und für den Komplex mit $\text{C}(\text{N}(t\text{Bu})\text{CH})_2$ als Ligand (**24b**) in Tabelle II.2 aufgeführt. Zudem sind für die $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Gruppen die chemischen Verschiebungen schematisch in den Abbildungen II.3 und II.4 zusammen mit Vergleichsdaten dargestellt. Die Zuordnung der C_3H_5 -NMR-Daten wurde, wie schon von Chernyshova für die C_3H_5 -Pd-Komplexe, durch Vergleich mit bekannten C_3H_5 -haltigen Komplexen getroffen [20]. So ist für die Phosphan-Komplexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{X}$ eine Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der jeweiligen C_3H_5 -Methylen-Gruppen aufgrund einer starken Spin-Spin-Kopplung zum trans-ständigen Phosphan-Liganden leicht möglich [29]. Weil die C_3H_5 -NMR-Daten der NHC-Komplexe mit denen der Phosphan-Komplexe übereinstimmten, wurde angenommen, dass für die C_3H_5 -Resonanzen der NHC-Komplexe die Zuordnung der C_3H_5 -Resonanzen der Phosphan-Komplexe übernommen werden kann.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Methyl-Komplexe **24a,b** in CD_2Cl_2 und THF- d_8 sind zwischen -80 und 25 °C weder lösungsmittelabhängig, noch temperaturabhängig. Für die $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Gruppe werden bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum fünf Signale und im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale erhalten. Zusätzlich findet man für **24a,b** ein NiCH_3 -Signal (**24a**: $\delta(\text{H}) -1.89$, $\delta(\text{C}) -15.9$; **24b**: $\delta(\text{H}) -0.69$, $\delta(\text{C}) -15.3$; in CD_2Cl_2).

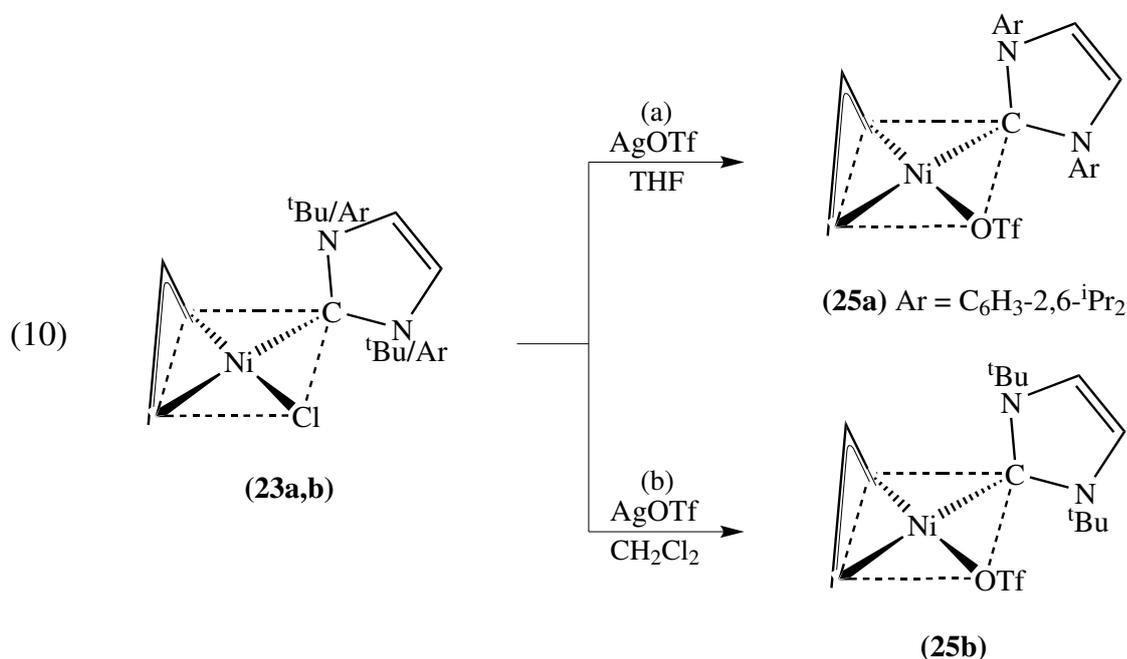
Im ¹H-NMR-Spektrum des IPr-Derivats **24a** werden für die *iso*-Propyl-Gruppen zwei CH-Signale und vier Methyl-Signale beobachtet. Der Imidazolring liefert nur ein CH-Signal und die Phenyl-Protonen nicht aufgelöste Signale. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten sechs Signale der Phenylringe, weitere sechs Signale der *iso*-Propyl-Gruppen, ein Carben-C-Atom-Signal sowie ein Signal der Doppelbindungs-C-Atome des Imidazolrings auf. Daraus geht hervor, dass die beiden „Hälften“ des C(N(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)CH)₂-Liganden äquivalent sind. Es ist bekannt, dass für N-C₆H₃-2,6-ⁱPr₂-Gruppen keine Rotation um die N–C_{Aryl}-Bindung möglich ist [20].

Die Signale der C₃H₅-Gruppe lassen auf eine Asymmetrie dieses Liganden und damit des gesamten Komplexes schließen (C₁-Symmetrie). Hieraus folgt, dass bei Raumtemperatur keine π – σ -C₃H₅-Isomerisierung stattfindet. Die Spektren sind mit einer quadratisch-planaren Komplexgeometrie vereinbar, bei der die endständigen Allyl-C-Atome, das Carben-C-Atom und die Methylgruppen in einer Ebene liegen. Die Spektren belegen für den IPr-Liganden eine freie Rotation um die Ni–C-Bindung, während die Aryl-Gruppen senkrecht zur Imidazol-Ebene angeordnet sind. Daraus folgt, dass im IPr-Liganden die vier ⁱPr-Gruppen paarweise inäquivalent sind. Aufgrund der Diastereotopie der Me-Gruppen treten insgesamt vier Me-Signale auf, und innerhalb der Phenylringe sind alle H- und C- Atome inäquivalent.

Für den IBu-Komplex **24b** treten im ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale für die ^tBu-Gruppen sowie zwei Signale für den Imidazol-Ring auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man für die ^tBu-Gruppen insgesamt 4 Signale, für den Imidazol-Ring zwei CH-Signale und ein Carben-C-Atom-Signal. Aus den Daten der C₃H₅-Gruppe folgt auch hier C₁-Symmetrie des Komplexes, somit ist eine π – σ -C₃H₅-Isomerisierung auszuschließen. Die Inäquivalenz der beiden „Hälften“ des IBu-Liganden zeigt, dass der Ligand nicht um die Ni–C-Bindung rotiert.

II.3 Synthese von $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**25a,b**)

Werden die Chloride **23a,b** mit der stöchiometrischen Menge AgOTf umgesetzt, so gelangt man unter AgCl-Eliminierung zu einkernigen Triflat-Komplexen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**25a,b**) (Gl. 10). Wie sich herausstellte, ist diese Reaktion lösungsmittelabhängig; so erwies sich für die Umsetzung von **23a** mit AgOTf THF als das geeignete Lösungsmittel, während die Umsetzung von **23b** in Methylenchlorid durchgeführt werden muss. Wird die Umsetzung von **23a** in Methylenchlorid durchgeführt, so entstehen aufgrund einer Deprotonierung des Dichlormethans als Nebenprodukte die Imidazoliumsalze (IPr)HCl und (IPr)HOTf. Andererseits kommt es im Falle der Umsetzung von **23b** in THF zur Bildung eines kationischen THF-Solvatkomplexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})(\text{THF})]\text{OTf}$, auf den in Kap. II.3.2 noch eingegangen wird. Das IPr-Derivat **25a** ist in Lösung und im isolierten Zustand sowohl thermisch als auch an der Luft stabiler als das IBu-Derivat **25b**. Die OTf-Komplexe **25a,b** sind in Ether mäßig und in Pentan wenig löslich, in CH_2Cl_2 und THF dagegen gut löslich.



Des Weiteren sollte die Synthese eines halogen-verbrückten dinuklearen Nickel-Triflat-Komplexes $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{OTf}$ durch Umsetzung der Chloride **23a,b** mit nur 0.5 AgOTf durchgeführt werden. Durch NMR-Analyse wurde festgestellt, dass die Chlorid- (**23a,b**) und Triflat-Verbindung (**25a,b**) in gleichen Verhältnissen nebeneinander vorliegen. Den von Ding erhaltenen zweikernigen Palladium-Komplexen $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (X = Cl, I; Y = OTf, PF₆; **12a–d**) konnten somit keine Nickel-Analoga $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{OTf}$ an die Seite gestellt werden.

II.3.1 Massenspektren von **25a,b**

In den EI-Massenspektren von **25a** (165 °C) und **25b** (105 °C) werden die Molekülonen $m/z = 636$ (8%) bzw. 428 (7%) beobachtet. Diese fragmentieren beide durch Abspaltung der Allyl-Gruppe zu $[\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}]^+$ (595, 27 bzw. 387, 17). Basis-Ion von **25a** ist $[\text{IPr}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$ (429), als weiteres markantes Ion wird $[\text{IPr} - \text{H}]^+$ (387, 61) gefunden. Für **25b** werden aus $[\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}]^+$ durch schrittweise *iso*-Butan-Eliminierung das Basis-Ion $[\{(\text{CHN})_2(\text{tBu})(\text{H})\text{C}\}\text{Ni}(\text{OTf})]^+$ (331) und $[\{\text{CHN}(\text{H})\}_2\text{CNi}(\text{OTf})]^+$ (275, 38) gebildet, zudem tritt in geringer Intensität $[\{(\text{CHN})_2(\text{tBu})\text{C}\}\text{Ni}]^+$ (181, 8) auf.

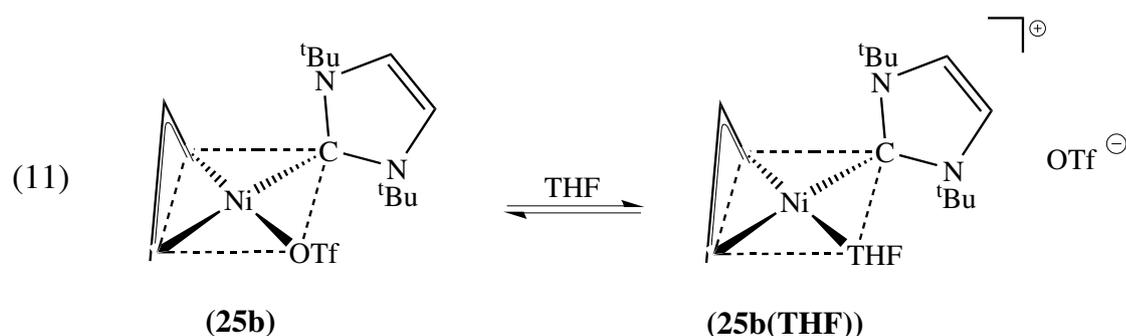
In den ESIpos-Massenspektren von **25a,b** (THF) beobachtet man nach Abspaltung der OTf-Gruppe die Ionen $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$ (487, 100 bzw. 279, 34). Weiterhin werden die Ionen $[\text{IPr} - \text{H}]^+$ (387, 25) und $[\text{IBu} + \text{H}]^+$ (181, 100) gefunden. In den ESI_{neg}-Massenspektren von **25a,b** tritt als einziges Ion $[\text{OTf}]^-$ (149) auf.

II.3.2 NMR-Spektren von **25a,b**

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ -Komplexe **25a,b** in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ sind für den Komplex mit C(N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)CH)₂ als Ligand (**25a**) in Tabelle II.1 und für den Komplex mit C(N(*t*Bu)CH)₂ als Ligand (**25b**) in Tabelle II.2 aufgeführt. Zudem sind für die $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Gruppen die chemischen Verschiebungen schematisch in den Abbildungen II.3 und II.4 dargestellt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Triflat-Komplexes **25a** mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand sind in CD_2Cl_2 und $\text{THF-}d_8$ nicht lösungsmittelabhängig, wohl aber temperaturabhängig im Unterschied zu den Chlorid- (**23a,b**) und Methyl-Komplexen (**24a,b**). Die Spektren sind bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig aufgelöst. Die Signale der C_3H_5 -Gruppe sind verbreitert und für den IPr-Ligand treten im ^1H -NMR-Spektrum für die *iso*-Propyl-Gruppen ein CH-Signal und zwei Methyl-Signale auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden nur vier Signale der Phenylringe und drei Signale der *iso*-Propyl-Gruppen beobachtet. Die NMR-Spektren lassen auf den langsamen Ablauf einer $\pi\text{-}\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$ -Isomerisierung schließen, die für den IPr-Liganden zusammen mit dessen Rotation um die Ni–C-Bindung im Zeitmittel zu C_{2v} -Symmetrie führt. Auch hier ist eine Rotation der $\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$ -Gruppen um die N-C_{Aryl} -Bindung auszuschließen.

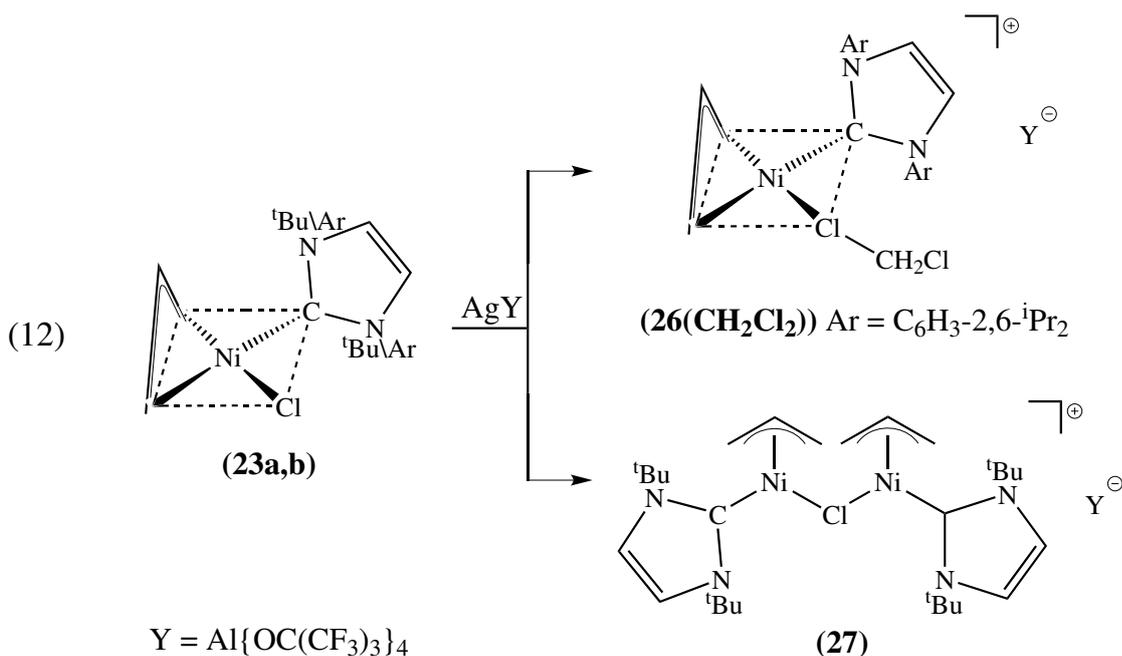
Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Triflat-Komplexes **25b** mit $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ als Ligand sind in CD_2Cl_2 und $\text{THF-}d_8$ im Unterschied zu allen bisher besprochenen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexen sowohl lösungsmittel- als auch temperaturabhängig. Die Spektren von **25b** in CD_2Cl_2 zeigen bei Raumtemperatur verbreiterte Signale; hingegen liegen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig aufgelöste Spektren vor, deren Signalmuster mit denen des Methylkomplexes **24b** übereinstimmen. In $\text{THF-}d_8$ zeigen die Spektren von **25b** bei Raumtemperatur einen scharfen Signalsatz. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man für die C_3H_5 - und IBu-Gruppen interessanterweise jeweils zwei Signalsätze. Diese werden verwandten Komplexen zugeschrieben, die in einem langsamen Gleichgewicht stehen (Gl. 11). Der Signalsatz bei höherem Feld wird dem Neutralkomplex **25b** zugeordnet, während der Signalsatz bei tieferem Feld auf einen nicht isolierten, kationischen THF-Solvatkomplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})(\text{THF})]\text{OTf}$ (**25b(THF)**) zurückgeführt wird.



Beide Komplexe zeigen das gleiche Signalmuster wie für einen C_1 -symmetrischen Komplex, d.h. der Ligandenaustausch erfolgt unter Erhalt der C_1 -Symmetrie der Komplexe. Offenbar täuschen die NMR-Spektren von **25b** bei Raumtemperatur das Vorliegen eines einzigen C_1 -symmetrischen Komplexes in Lösung vor, es läuft jedoch ein Austauschprozess ab.

II.4 Synthese von $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) und $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\}_2(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**)

Setzt man eine Lösung der Chloride $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ ($\text{NHC} = \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH}_2), \text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)$) (**23a,b**) mit einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ um, so fällt AgCl aus und es entsteht eine rote Lösung. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich ausgehend von **23a** Kristalle von $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) isolieren (Gl. 12). **26(CH₂Cl₂)** ist bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Ausgehend von **23b** wird bei der Reaktion lediglich ein halbes Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ umgesetzt, und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wird der stabile dinukleare, eine Halogen-Brücke enthaltene Komplex $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\}_2(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) isoliert (Gl. 12).



Die Synthese eines einkernigen IBu-Komplexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, der zu **26(CH₂Cl₂)** analog wäre, gelang nicht. Ebenso gelang es nicht, aus **23a** und einem halben Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ einen zu **27** analogen zweikernigen IPr-Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})_2(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zu synthetisieren, dabei wurde ein Gemisch von nicht umgesetztem **23a** und **26(CH₂Cl₂)** erhalten.

Wie in der Einleitung beschrieben, setzte Ding die zu $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**23a,b**) analogen einkernigen Palladium-Chloride $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**11a,b**) mit TIY um und erhielt die zweikernigen Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**12a–b**). Aufgrund dieser Ergebnisse sollte versucht werden, durch Umsetzung mit einem Äquivalent der Chlorid-Verbindung **23a** und einem halben Äquivalent TlBF_4 den zweikernigen Halogenid-verbrückten Ni-Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})_2(\mu\text{-Cl})]\text{BF}_4$ zu erhalten. Durch NMR-Analyse zeigte sich jedoch, dass hauptsächlich die einkernige Chlorid-Verbindung **23a** unverändert vorliegt. Als Nebenkomponente wird das Imidazoliumsalz $\text{C}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}\}_2\cdot\text{HCl}$ gefunden. Auch wenn **23a** mit einem großen Überschuss TlBF_4 in Methylenechlorid mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, lässt sich keine verbesserte Umsetzung feststellen.

Hält man den kristallinen CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **26(CH₂Cl₂)** bei 20 °C im Vakuum, so wird im Verlauf von ca. zwei Stunden das gebundene CH_2Cl_2 entfernt und es verbleibt ein Feststoff der Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4)$ (**26**).

II.4.1 Massenspektren von **26(CH₂Cl₂)** und **27**

Von **26(CH₂Cl₂)** ließ sich kein EI-Massenspektrum erhalten. Im ESIpos-Massenspektrum (CH_2Cl_2) wird das CH_2Cl_2 -freie Kation $[(\text{IPr})\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$ mit $m/z = 487$ zu 100% relativer Intensität beobachtet. Weiterhin wurden $[\text{IPr} + \text{H}]^+$ und $[\text{IPr} - \text{H}]^+$ (489, 48 bzw. 487, 25) gefunden. Im ESI_{neg}-Massenspektrum tritt als einziger Peak $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ (967) auf.

Auch der Ionenkomplex **27** zersetzt sich bei dem Versuch, ihn im EI-Massenspektrometer zu vermessen (155 °C). Als markante Ionen beobachtet man als Basis-Ion $[(\text{IBu})\text{Ni} - \text{H}]^+$ (237) sowie $\{[(\text{CHN})_2(\text{tBu})\text{C}]\text{Ni}\}^+$ (181, 49%). Im ESIpos-Massenspektrum von **27** (CH_2Cl_2) konnte in geringer Menge M^+ mit $m/z = 1560$ nachgewiesen werden. Nach vollständiger $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Abspaltung liegt das unveränderte Kation $\{[(\text{IBu})\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2\text{Cl}\}^+$ (593, 19) vor. Die Ionen der Massen (469, 30) und (255, 100) ließen sich nicht identifizieren. Darüber hinaus treten die Fragmente $[(\text{IBu})\text{Ni} - \text{H}]^+$ (237, 41) und $\{[(\text{CHN})_2(\text{tBu})\text{C}]\text{Ni}\}^+$ (181, 35) auf. Das ESIneg-Massenspektrum enthält als einzigen Peak $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ (967).

II.4.2 NMR-Spektren von **26** und **26(CH₂Cl₂)**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) in CD_2Cl_2 und $\text{THF-}d_8$ sind in Tabelle II.1 aufgeführt. Zudem sind die chemischen Verschiebungen für die C_3H_5 -Gruppe schematisch in Abbildung II.3 dargestellt. Außerdem wurden die Spektren von **26** in CD_2Cl_2 und $\text{THF-}d_8$ aufgenommen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **26a(CH₂Cl₂)** sind lösungsmittel- und temperaturabhängig. Werden die Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen, so wird der ursprüngliche CH_2Cl_2 -Ligand gegen CD_2Cl_2 ausgetauscht. Die Spektren zeigen bei -80 °C das typische Signalmuster eines C_1 -symmetrischen Komplexes mit freier Drehbarkeit des IPr-Liganden, das heißt, alle C_3H_5 -Protonen und -C-Atome sind unterschiedlich, und der IPr-Ligand hat lokale C_2 -Symmetrie.

Oberhalb -30 °C beobachtet man ein verändertes Signalmuster. Für den IPr-Liganden treten im ^1H -NMR-Spektrum für die *iso*-Propyl-Gruppen nunmehr ein CH-Signal und zwei Methyl-Signale auf. Die C_3H_5 -Gruppe liefert ein Signal für das *meso*-H-Atom und jeweils ein Signal für die jetzt äquivalenten *syn*- und *anti*-Protonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden vier Signale der Phenyl-C-Atome, drei Signale der *iso*-Propyl-Gruppen und neben dem Signal des Allyl-C2-Atoms ein sehr breites Signal der Allyl-C1- und -C3-Atome beobachtet. Die C_3H_5 -Gruppe zeigt somit

lokale C_5 -Symmetrie; offenbar findet ein syn–syn/anti–anti-Austausch der Protonen und ein Austausch der endständigen C-Atome der C_3H_5 -Gruppe statt. Die Signale des IPr-Liganden sind mit dessen lokaler C_{2v} -Symmetrie vereinbar; eine Rotation der N- C_6H_3 -2,6- $i\text{Pr}_2$ -Gruppen um die N- C_{Aryl} -Bindungen ist nach wie vor auszuschließen. Die Spektren lassen auf den Ablauf eines dynamischen Prozesses schließen, bei dem der ursprünglich C_1 -symmetrische Komplex racemisiert, das heißt, mit dem spiegelbildlichen Enantiomeren im Gleichgewicht steht.

Zur Erklärung des Austausches ist eine π – σ - C_3H_5 -Isomerisierung auszuschließen, da die syn- und anti-Stellungen der Protonen erhalten bleiben. Hierzu im Gegensatz wäre eine π – σ - C_3H_5 -Isomerisierung mit einer syn–anti-Protonen-Äquilibrierung verbunden. Zudem sollte angesichts der extrem unterschiedlichen Coliganden der $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Gruppe – einerseits der Carben-Ligand als sehr starker Donor und andererseits ein Cl-Atom des CD_2Cl_2 -Liganden als extrem schwacher Donor – eine eventuelle π – σ - C_3H_5 -Isomerisierung „selektiv“, also nur auf einer Seite der C_3H_5 -Gruppe verlaufen [29b][30]. Der Racemisierungsprozess ließe sich grundsätzlich durch eine $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Rotation um 180° erklären, bei der alle C-Atome der Allylgruppe koordiniert bleiben. Für eine solche $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ -Rotation, bei der in d^8 -Komplexen ein tetraedrischer Übergangszustand durchlaufen würde, ist eine sehr hohe Energiebarriere anzunehmen, so dass auch ein solcher Prozess auszuschließen ist. Die spektroskopischen Befunde scheinen somit darauf hinzuweisen, dass der IPr-Ligand von seiner Koordinationsstelle auf die des CD_2Cl_2 -Liganden wechselt. Formal dissoziiert dabei der CD_2Cl_2 -Ligand ab und es wird ein 14e-Intermediat (evtl. Übergangszustand) gebildet, das C_5 -symmetrische Y-Geometrie annehmen kann (siehe Abb. II.1). Hierdurch wird der C_1 -symmetrische Komplex in sein Spiegelbild überführt. Der vorgeschlagene Austausch erinnert an das spektroskopische Verhalten von $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IBu})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**17a**), das auf eine „mehr zentrale“ Stellung des IBu-Liganden zum Allyl-Liganden hinweist [20]. Für den lösungsmittelfreien Komplex **26** beobachtet man das gleiche spektroskopische Verhalten wie für den ionischen CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **26**(CH_2Cl_2). Dies weist darauf hin, dass **26** in CD_2Cl_2 unter Bildung von **26**(CH_2Cl_2) resolvasiert wird.

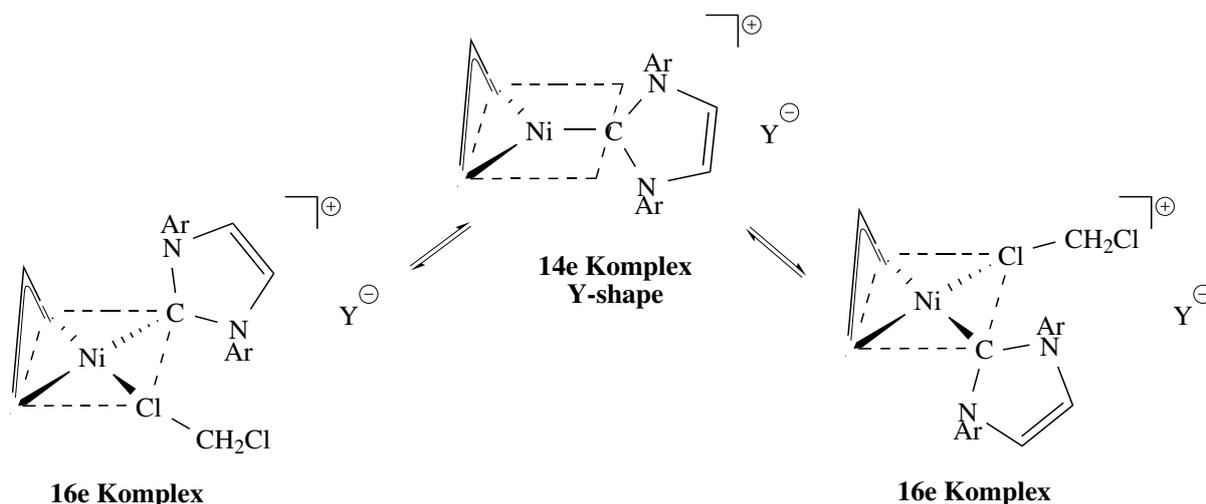
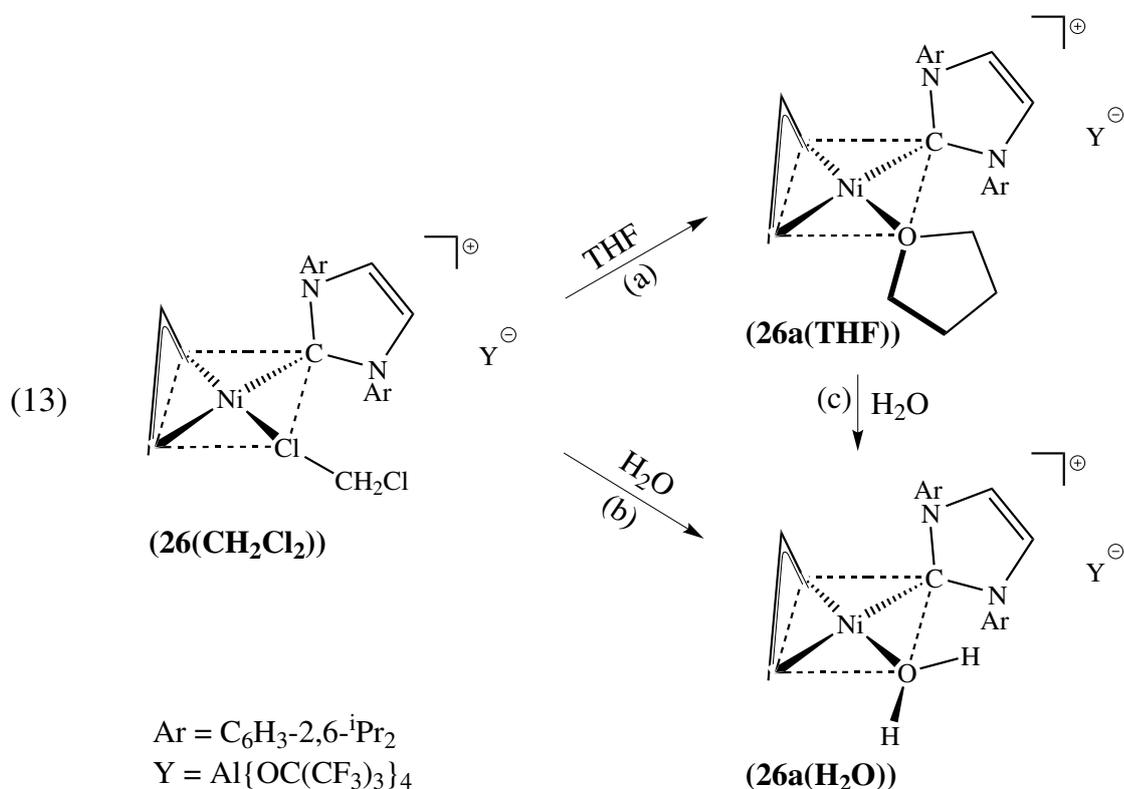


Abbildung II.1: 14e-Intermediat von **26(CH₂Cl₂)**

Werden die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **26** und **26(CH₂Cl₂)** in THF-*d*₈ aufgenommen, so erhält man bei Raumtemperatur vollständig aufgelöste NMR-Spektren, deren Signalmuster mit denen des Chlorid- (**23a**) und Methyl-Komplexes (**24a**) und damit eines C₁-symmetrischen Komplexes übereinstimmen. Diese Spektren werden dem ionischen THF-Solvatkomplex $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{IPr})(\text{THF})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26a(THF)**) (Gl. 13a) zugeschrieben, der nicht isoliert wurde. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **26a(THF)** in THF-*d*₈ sind in Tabelle II.1 aufgeführt. Zudem sind die chemischen Verschiebungen für die C₃H₅-Gruppe schematisch in Abbildung II.3 dargestellt. Im Unterschied zu **23a** bzw. **24a** ist das Signal des *meso*-H der C₃H₅-Gruppe von **26a(THF)** zu deutlich tieferem Feld verschoben.

Nach Zugabe von wenig Wasser zur THF-Lösung vom **26a(THF)** beobachtet man das Signalmuster eines neuen C₁-symmetrischen Komplexes. Die Spektren werden dem Hydrat-Komplex **26a(H₂O)** (Gl. 13b) zugeordnet, der gleichfalls nicht isoliert wurde. Dieser wird durch Austausch des THF-Liganden gegen H₂O gebildet, vereinbar mit einer höheren Donorstärke von H₂O. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **26a(H₂O)** in THF-*d*₈ sind in Tabelle II.1 aufgeführt, zudem sind die chemischen Verschiebungen für die C₃H₅-Gruppe schematisch in Abbildung II.3 dargestellt. Die höhere Donorstärke des

H_2O spiegelt sich besonders in der chemischen Verschiebung des *meso*-H₂ der Allyl-Gruppe wieder, die für den Hydratkomplex **26a(H₂O)** in THF-*d*₈ bei höherem Feld liegt als das Signal des THF-Addukts **26a(THF)**.



II.4.3 NMR-Spektren von 27

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Zweikern-Komplexes $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\}_2(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen. THF-*d*₈ ist als Lösungsmittel nicht geeignet, da der Komplex gespalten wird (siehe Kap. II.4.4). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind nicht temperaturabhängig. In Tabelle II.2 sind die NMR-Daten von **27** bei Raumtemperatur aufgeführt.

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für den Zweikern-Komplex **27** – wie für die einkernigen Komplexe **23b**, **24b** und **25b** – zwei Signale für den Imidazol-Ring und fünf Signale für die Allyl-Gruppe. Die Signale von H₁s und H_{3a} liegen sehr eng nebeneinander. Für **27** treten jedoch vier Signale für die ^tBu-Gruppen der beiden IBu-Liganden auf, wohingegen die einkernigen Komplexe nur zwei ^tBu-Signale aufweisen. Im ¹³C-NMR-

Spektrum von **27** tritt für die Allyl-Gruppe ein doppelter Signalsatz auf, während man für den Imidazol-Ring neben dem Carben-C-Atom-Signal für die CH-Gruppen des Imidazol-Rings nur ein Signal beobachtet. Die ^tBu-Gruppen weisen für die quaternären und Methyl-C-Atome insgesamt nur vier Signale auf (ähnlich wie für die Einkern-Komplexe). Die für die Allyl-Gruppe im ¹³C-NMR-Spektrum und für den IBu-Liganden im ¹H-NMR-Spektrum auftretenden doppelten Signalsätze lassen auf das Vorliegen zweier sehr ähnlicher Komplexteile schließen; offenbar sind beide Komplexteile C₁-symmetrisch, aber nicht alle Signale der Komplexteile sind getrennt.

Die Spektren lassen sich dadurch erklären, dass zwei C₁-symmetrische Komplex-teile über das Chlorid-Ion verbrückt sind. Der zweikernige-Komplex **27** bildet somit eine Mischung von Diastereomeren (Abb. II.2), die bis Raumtemperatur keinen Austausch zeigen.

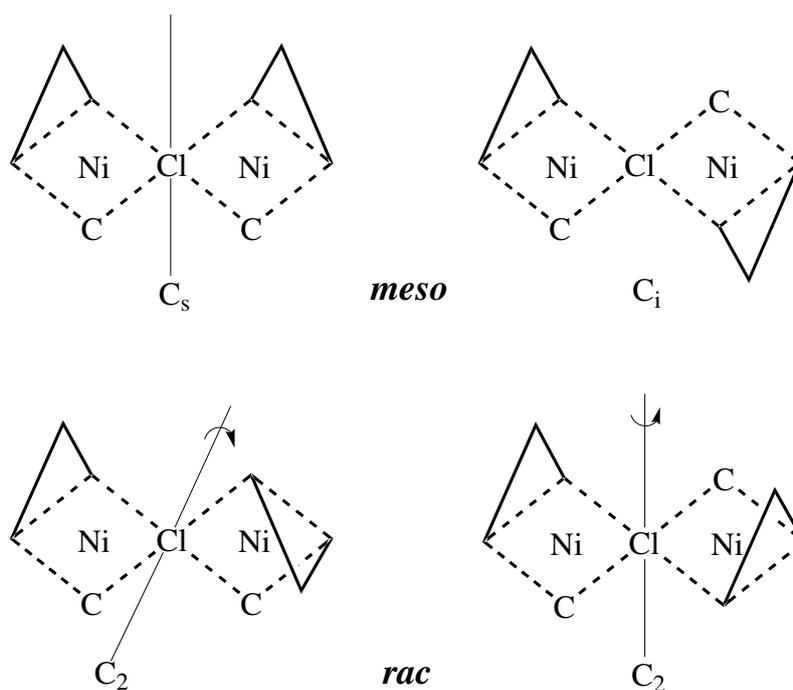


Abbildung II.2: Diastereomerenmischung von **27**

Im *meso*-Diastereomer weisen die beiden $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ -Hälften entgegengesetzte Chiralität auf ¹. Von den denkbaren Konformeren ist dasjenige hervorzuheben, bei dem C_s -Symmetrie vorliegt. Unter der Annahme einer gewinkelten Ni– μ -Cl–Ni-Bindung (siehe **27** in Gleichung 12) ist C_i -Symmetrie auszuschließen.

In den *rac*-Diastereomeren haben die beiden $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ -Hälften gleiche Chiralität. Es gibt zwei Rotamere, die C_2 -Symmetrie zeigen, auch bei einer gewinkelten Ni– μ -Cl–Ni-Bindung. Durch Rotation um die Ni–Cl-Bindung werden die Rotamere ineinander überführt, sie sind NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Die beiden für **27** erhaltenen NMR-Signalsätze können somit dem *meso*- und den *rac*-Isomeren der Diastereomerenmischung zugeordnet werden.

Da die beiden Hälften des IBu-Liganden getrennte Signalsätze hervorrufen, kann eine Rotation um die Ni–C-Bindung ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist aufgrund des Vorliegens der Diastereomere eine π – σ -Allyl-Isomerisierung auszuschließen.

Ähnliche Spektren wie für **27** wurden von Ding für die analogen Palladium-Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ (**12a–d**) beobachtet [19]. Für IBu als Ligand und X = Cl wurden gut aufgelöste Spektren der Diastereomere erst ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, während bei Raumtemperatur eine schnelle Epimerisierung erfolgte. Mit X = I waren die Diastereomere jedoch auch bei Raumtemperatur stabil. Interessanterweise war für IPr als Ligand und X = Cl, I die Diastereomerenmischung gleichfalls bei Raumtemperatur stabil, während hier der analoge Ni-Komplex nicht zugänglich war (siehe Bildung von **26(CH₂Cl₂)** in Kapitel II.4).

¹ Um die Konfiguration eines formal quadratisch-planaren Allyl-Komplexes $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{X})(\text{Y})$ zu bestimmen, betrachtet man das Molekül von dem zentralen C-Atom der Allyl-Gruppe in Richtung des Metallatoms. Für die in der Koordinationsebene gebundenen Atome lässt sich nach CIP eine Prioritätsreihenfolge bestimmen. Folgt diese dem Uhrzeigersinn (clockwise), liegt C-Konfiguration vor, folgt diese gegen den Uhrzeigersinn (anticlockwise), liegt A-Konfiguration vor [31].

Tabelle II.1: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{C}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}\}_2)\text{X}$ -Komplexe **23a–26**

Solvens	T	Allyl						$\delta(\text{C})$		
		$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$			C2	C3	Cl
	$^\circ\text{C}$	H2	H3s	H1s	H3a	H1a				
23a	CD_2Cl_2	25	4.74	3.10	2.27	2.23	0.90	108.7	69.5	44.6
23a	$\text{THF-}d_8$	25	4.67	2.97	2.20	2.16	0.86	108.1	64.5	44.3
24a	CD_2Cl_2	25	4.26	2.40	2.25	1.49	0.72	107.4	55.2	51.9
24a	$\text{THF-}d_8$	25	4.18	2.36	2.16	1.47	0.73	106.5	54.4	50.6
25a	CD_2Cl_2	25	4.99	3.86	2.58	2.02	0.90	111.1	n.d.	n.d.
25a	$\text{THF-}d_8$	25	5.00	3.81	2.53	2.01	0.89	111.8	n.d.	n.d.
26a (THF)	$\text{THF-}d_8$	25	5.42	3.71	2.13	1.06	0.78	106.2	54.1	50.3
26a (H_2O)	$\text{THF-}d_8$	-80	5.10	3.36	2.05	1.07	0.76	113.1	56.0	56.0
26 (CH_2Cl_2)	CD_2Cl_2	-80	5.21	3.44	3.44	2.11	2.11	119.4	n.d.	n.d.

Solvens	T	$\text{C}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}\}_2$					
		$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$		
	$^\circ\text{C}$	phenyl	NHC	CHMe_2			
23a	CD_2Cl_2	25	7.49, 7.35	7.11	3.20, 2.73	1.41, 1.33, 1.14, 1.08	
23a	$\text{THF-}d_8$	25	7.43, 7.33	7.36	3.29, 2.84	1.40, 1.33, 1.30, 1.08	
24a	CD_2Cl_2	25	7.40, 7.26	7.10	3.26, 2.80	1.30, 1.28, 1.17, 1.06	

Tabelle II.2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der $(\pi\text{-Allyl})\text{Ni}(\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2)\text{X}$ -Komplexe **23b–27**

Solvens	T	$\delta(\text{H})$						$\delta(\text{C})$						$\delta(\text{H})$						$\delta(\text{C})$					
		H2	H3s	H1s	H3a	H1a	C2	C3	C1	NCH	'Bu	NiC	NCH	Me	NiC	NCH	CMe ₃	Me	NiC	NCH	CMe ₃	Me			
23b	CD_2Cl_2	25	5.31	3.27	2.78	2.36	1.39	106.2	64.7	43.8	7.20, 7.12	2.17, 1.89	177.7	119.2, 119.2	58.6, 58.2	32.1, 31.7									
23b	$\text{THF-}d_8$	25	5.18	3.15	2.69	2.26	1.29	106.5	65.0	43.9	7.37, 7.29	2.18, 1.89	179.6	120.5, 120.3	59.5, 59.0	32.6, 32.2									
24b^a	CD_2Cl_2	25	4.74	2.40	2.37	1.96	1.34	105.2	51.8	50.6	7.16, 7.13	1.85, 1.66	191.6	118.3, 117.8	58.0, 57.8	31.4, 31.1									
24b^b	$\text{THF-}d_8$	25	4.67	2.35	2.33	1.92	1.33	106.1	52.3	51.0	7.30, 7.26	1.86, 1.67	192.3	119.5, 119.1	58.5, 58.3	32.0, 31.7									
25b	CD_2Cl_2	25	5.52	3.70	2.75	2.34	1.42	107.5	62.7	41.0	7.19, 7.11	2.12, 1.80	170.9	118.9, 118.5	57.7, 57.3	31.1, 30.7									
25b	$\text{THF-}d_8$	25	5.56	3.79	2.87	2.28	1.38	107.5	63.5	59.5	7.86, 7.40	2.23, 1.92	n.d.	119.6, 119.3	57.9, 57.4	30.7, 30.4									
26b(THF)	$\text{THF-}d_8$	25	5.49	3.16	2.67	2.67	1.30	109.5	61.4	44.1	7.51, 7.42	1.73, 1.68	172.9	121.6, 121.5	58.9, 58.8	29.7									
26b(H₂O)	$\text{THF-}d_8$	25	6.04	3.40	2.80	2.35	1.54	110.7	63.0	42.8	7.60, 7.51	2.20, 1.18	n.d.	121.7, 121.5	59.7	32.4, 32.1									
27	CD_2Cl_2	25	5.37	3.14	2.73	2.68	1.61	108.2	64.9	64.7	7.23, 7.15	2.10, 1.83	173.0	120.0, 119.4	58.8, 58.4	32.1, 31.7									

n.d. = not detected. ^aNiCH₃: $\delta(\text{H}) - 0.69$, $\delta(\text{C}) - 15.3$ ^bNiCH₃: $\delta(\text{H}) - 0.66$, $\delta(\text{C}) - 14.9$

II.5 Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Das Lösungs-Verhalten der Neutral-Komplexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$ mit X = Cl (**23a,b**), Me (**24a,b**), OTf (**25a,b**) und der Ionen-Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ mit X = CH_2Cl_2 (**26(CH₂Cl₂)**), THF (**26a,b(THF)**), H_2O (**26a,b(H₂O)**) sowie des Zweikern-Komplexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]_2(\mu\text{-Cl})[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**), wie es aus den NMR-Untersuchungen hervorgegangen ist, lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Verbindungen **23a,b**, **24a,b**, **25a**, **26a,b(THF)** und **26a,b(H₂O)** liegen in CD_2Cl_2 und in THF- d_8 zwischen $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ unverändert vor; entsprechendes gilt auch für **25b** und **27** in CD_2Cl_2 . **26(CH₂Cl₂)** zeigt in CD_2Cl_2 -Lösung unterhalb $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Zeitmittel C_s -Symmetrie des Komplexes, die auf einen Platzwechsel des CH_2Cl_2 und des IPr-Liganden hindeutet, eventuell unter Bildung eines Y-geometrischen Zwischenzustands (Abb. II.1).

Für den IBu als Ligand enthaltenden OTf-Komplex **25b** werden in THF- d_8 -Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Signalsätze beobachtet. Diese werden dadurch erklärt, dass **25b** in THF- d_8 -Lösung teilweise einer Liganden-Dissoziation unterliegt und mit dem ionischen THF-Solvatkomplex **25b(THF)** in einem langsamen Gleichgewicht steht (Gl. 11). Bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ wird für die THF-Lösung von **25b** lediglich ein Signalsatz eines C_1 -symmetrischen Komplexes beobachtet. Offenbar unterliegen die Komplexe **25b** und **25b(THF)** einer schnellen Austausch-Reaktion, bei der die C_1 -Symmetrie der Komplexe erhalten bleibt.

Der ionische CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **26(CH₂Cl₂)** bildet in THF- d_8 -Lösung den ionischen THF-Solvatkomplex **26a(THF)** (Gl. 13). Demgegenüber unterliegt der Zweikern-Komplex **27** in THF- d_8 -Lösung einer Ni- μ -Cl-Bindungsspaltung mit Bildung des Chloridkomplexes **23b** und des ionischen THF-Solvatkomplexes **26b(THF)** im Verhältnis 1:1 (Gl. 14).

Zum Vergleich sind die ^1H - und ^{13}C -Allyl-Resonanzen der Komplexe **23** – **27** für IPr als Ligand in Abbildung II.3 und für IBu als Ligand in Abbildung II.4 schematisch dargestellt. So zeigt sich, dass für die Verbindungen **25a,b** und **26a,b(X)** (X = H_2O ,

THF, CH₂Cl₂) mit einem schwachen Donor X die Signale der Kerne H3s, H3a und C3, die sich in *trans*-Stellung zum NHC-Liganden befinden, bei relativ tiefem Feld und die Signale der Kerne H1s, H1a und C1, die sich in *trans*-Stellung zu X befinden, bei relativ hohem Feld erscheinen. Grund für dieses Verhalten scheint eine verringerte Elektronendelokalisierung und deshalb erhöhte Polarisierung der C₃H₅-Gruppe zu sein. So zeigen die Atome, die sich in *trans*-Stellung zum NHC-Liganden befinden, einen partiellen olefinischen Charakter. Die Atome, die sich in *trans*-Stellung zum Donor-Liganden befinden, zeigen dagegen partiellen carbanionischen Charakter. Mit zunehmender Donorstärke von X, zeigten das *meso*-Proton H2 sowie die Kerne H3s, H3a und C3 (*trans* zu NHC) eine Hochfeldverschiebung. In den Methyl-Verbindungen **24a,b** liegt H3s sogar oberhalb von H1s, die Resonanz von H3a nähert sich der von H1a, und C3 ist zu höherem Feld als C1 verschoben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Me-Gruppe ein stärkerer Elektronendonator als der NHC-Ligand ist und die beiden Enden der Allyl-Gruppe dadurch ihre elektronischen Charakteristika ausgetauscht haben; das heißt, C1, H1s und H1a haben nun formal olefinischen Charakter und C3, H3s und H3a formal carbanionischen Charakter.

Hieraus folgt, dass in den Komplexen (π -C₃H₅)Ni(NHC)X die chemische Verschiebung der Allyl-Gruppe vor allem durch die relative Donorstärke von X und die damit verbundene Elektronendelokalisierung innerhalb der Allyl-Gruppe bestimmt wird und nicht so sehr durch den starken Donorliganden NHC, wie häufig angenommen [32].

Neben der C₃H₅-Gruppe stellt in den Spektren der Komplexe **23** – **27** auch der NHC-Ligand ein Monitor-Ligand für die elektronischen Verhältnisse des Ni(II)-Zentrums dar. Wie die Abbildungen II.3 und II.4 zeigen, liegt das ¹³C-Signal des an Ni koordinierten NHC-Donor-C-Atoms für die besonders elektronenreichen Methyl-Komplexe **24a,b** bei tiefstem Feld (hohe Werte der chemischen Verschiebung $\delta(C)$). Mit abnehmender Donorstärke von X verschiebt sich das Signal zu höherem Feld, da durch den schwachen Donor eine geringere Beladung des Metall-Zentrums und damit schwächere Rückbindung zum NHC-Liganden stattfindet. Somit kann die Signallage von $\delta(C)$ als Indiz des Ausmaßes der Rückbindung vom Nickel-Atom zum Carben-Liganden gewertet werden.

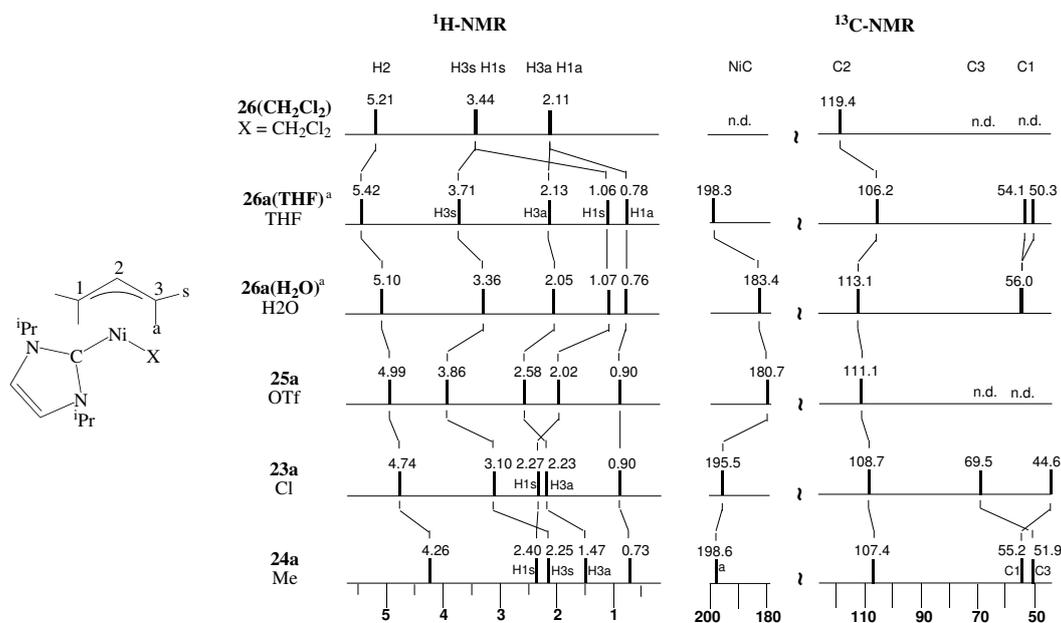


Abbildung II.3: Schematische Darstellung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Allylgruppe und der ^{13}C -Resonanz von NiC des NHC-Liganden der neutralen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}_2)\text{X}$ - und kationischen $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Ni}\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH}_2)\text{X}\}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Komplexe bei 25 °C.

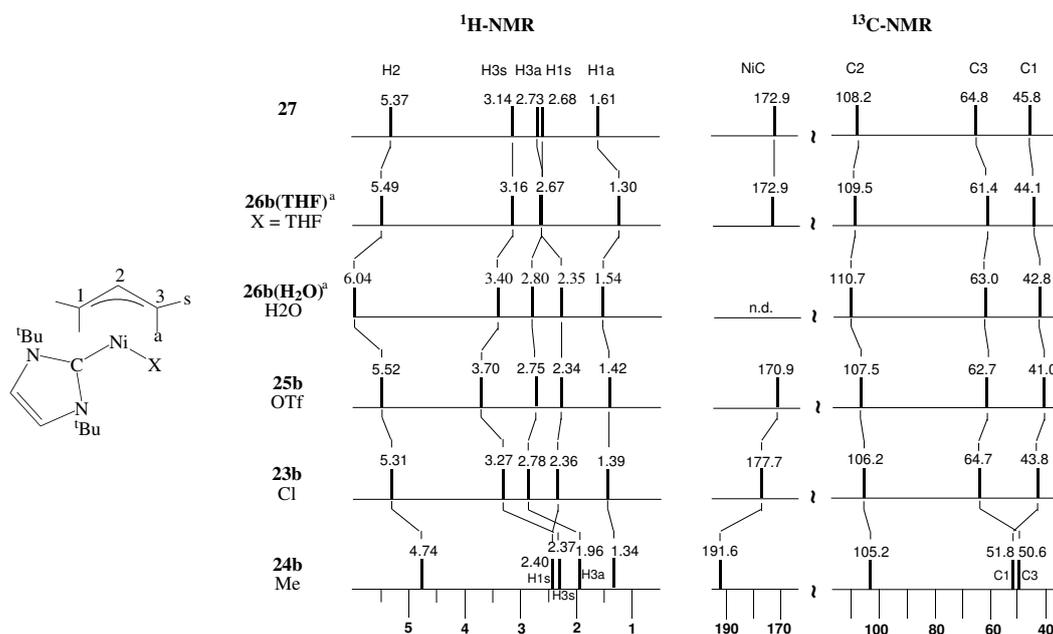


Abbildung II.4: Schematische Darstellung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Allylgruppe und der ^{13}C -Resonanz von NiC des NHC-Liganden der neutralen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{C}(\text{N}(t\text{Bu})\text{CH}_2)\text{X}$ und kationischen $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}\{\text{C}(\text{N}(t\text{Bu})\text{CH}_2)\text{X}\}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Komplexe sowie des Zweikern-Komplexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}(\text{N}(t\text{Bu})\text{CH}_2)_2)(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ bei 25 °C.

Auf der Grundlage der NMR-spektroskopischen Daten lassen sich die Anionen und Lösungsmittel-Liganden in einer Reihe ansteigender Donorstärke (Nukleophilie) bezüglich der $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]^+$ -Einheit anordnen:



In dieser Reihe ist $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ der schwächste Donor. Daher ist es verständlich, dass beim Lösen des solvens-freien Komplexes **26** in CD_2Cl_2 der ionische CH_2Cl_2 -Solvatkomplex **26(CH₂Cl₂)** gebildet wird und dass dieser beim Lösen in THF aufgrund der stärkeren Donorstärke von THF in den ionischen THF-Solvatkomplex **26a(THF)** überführt wird. Durch Zugabe von Wasser lässt sich das THF unter Bildung von **26a(H₂O)** ersetzen.

Ein zu **26** analoger Komplex mit $\text{C}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_2$ als Ligand konnte nicht hergestellt werden, stattdessen wurde der Zweikernkomplex **27** erhalten. Vermutlich ist für die $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]^+$ -Einheit der Cl-Ligand ein stärkerer Donor als CH_2Cl_2 , dadurch kann aus CH_2Cl_2 nur ein Zweikern-Komplex isoliert werden. Wird die Reaktion dagegen in THF durchgeführt, so wurde aufgrund der hohen Donorstärke von THF der einkernige ionische THF-Solvatkomplex **26b(THF)** erhalten. Auch hier kann das THF durch den noch stärkeren Donor H_2O unter Bildung des Hydratkomplexes **26b(H₂O)** verdrängt werden.

Die Donorstärke von OTf^- und THF ist nicht eindeutig in der oben stehenden Reihe einzuordnen. Da **25a** in THF-Lösung noch unverändert vorliegt, erwies sich für die $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})]^+$ -Einheit OTf^- als der stärkere Donor. **25b** steht in einer THF-Lösung jedoch mit **25b(THF)** in einem Gleichgewicht, dies lässt auf eine ähnliche Donorstärke von OTf^- und THF gegenüber der $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]^+$ -Einheit schließen.

Die Chlorid- **23a,b** und Methylkomplexe **24a,b** zeigen keine Lösungsmittelabhängigkeit. Die durch Substitution des Cl-Atoms in **23a,b** mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ erhaltenen Methylkomplexe **24a,b** sind am Ende der Reihe (größte Donorstärke) aufzuführen.

Wegen der niedrigen, aber dennoch vorhandenen Donorstärke von CH₂Cl₂ und ähnlicher Lösungsmittel ist zu erwarten, dass gleich starke oder schwächere Anionen als [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻ gleichfalls ionische Solvatkomplexe wie [(π -C₃H₅)-Ni(IPr)(CH₂Cl₂)]⁺ liefern, die sich lediglich in den Gegenionen unterscheiden. Somit ist für sehr schwach koordinierende Anionen die Zugänglichkeit Solvens-freier Komplexe in einer Lösung begrenzt durch die Donorstärke des Lösungsmittels.

II.6 Vergleich der Komplexe mit bekannten Verbindungen

Die orangefarbenen (NHC)Ni–methyl-Komplexe (π -C₃H₅)Ni(IPr)Me (**24a**) und (π -C₃H₅)Ni(IBu)Me (**24b**) entsprechen den von Chernyshova beschriebenen hellgelben bzw. farblosen (NHC)Pd–methyl-Komplexen (π -C₃H₅)Pd(IPr)Me und (π -C₃H₅)Pd(IBu)Me [20]. Alle Verbindungen sind bei Raumtemperatur haltbar. Laut NMR-Spektren gehen die chiralen Komplexe in Lösung bei 25 °C keine π – σ -Allyl-Isomerisierung ein. Unterschiede zeigen sich aber im massenspektroskopischen Verhalten. Während für die Ni-Komplexe in den EI-Massenspektren die Molekülionen in hoher Intensität auftreten (40–50%), sind diese für die Pd-Komplexe lediglich nachweisbar (1–2%). Andererseits treten für die Pd-Komplexe die nach Abspaltung der Methylgruppen erhaltenen Ionen [(π -C₃H₅)Pd(NHC)]⁺ in hoher Intensität auf (35–50%), während die Molekülionen der Ni-Komplexe einer reduktiven Eliminierung von Methyl- und Allyl-Gruppen unterliegen und die Ionen [Ni(NHC)]⁺ zu 54–100% hervorrufen. In den ESIpos-Massenspektren lassen sich wie schon für die Palladium-Komplexe auch für die Nickel-Komplexe keine Molekülionen der Methyl-Verbindungen nachweisen. Während jedoch für die Palladium-Komplexe Palladium-haltige Ionen wie [(π -C₃H₅)Pd(NHC)]⁺ und [(NHC)PdMe]⁺ angetroffen werden, sind alle Ionen der Ni-Komplexe Nickel-frei (z.B. [IBu + H]⁺ und [IPr – H]⁺).

Den gelb-braunen bzw. rotbraunen Ni–triflat-Komplexen (π -C₃H₅)Ni(IPr)OTf (**25a**) und (π -C₃H₅)Ni(IBu)OTf (**25b**) entsprechen die farblosen bis hellgelben Pd-Komplexe (π -C₃H₅)Pd(IPr)OTf (**13b**) und (π -C₃H₅)Pd(IBu)OTf (**13a**). Alle Komplexe

zeigen in CD_2Cl_2 -Lösung oberhalb $-80\text{ }^\circ\text{C}$ laut NMR eine dynamische Struktur. In $\text{THF-}d_8$ zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten: Während die Pd-Komplexe in THF-Lösung eine mehr oder weniger ausgeprägte Solvataion eingehen (20% für IBu-Komplexe und 50% für IPr-Komplexe), unterliegt der Ni(IPr)-Komplex **25a** keiner THF-Solvataion, während die THF-Solvataion von **25b** partiell erfolgt (wie für Pd). Das Verhalten der Ni- und Pd-triflat-Komplexe in EI- und ESIpos-Massenspektren ist ähnlich: So findet man in den EI-Spektren das Molekülion M^+ in geringer Intensität (1–8%), und in den EISpos-Spektren tritt $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{NHC})]^+$ als intensives Ion (meist Basis-Ion) auf. Anders als bei den Palladium-Komplexen $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**11a,b**) konnte bei den Nickel-Analoga mit TIY keine Umsetzung zu zweikernigen Komplexen $\{[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-X})\}\text{Y}$ erzielt werden. Auch mit $1/2\text{ AgY}$ wurden die einkernigen Komplexe **25a,b** erhalten.

Leider gelang es nicht, den Palladium-Komplexen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{BF}_4$ (**14a,b**) und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{PF}_6$ (**16a,b**) analoge Ni-Komplexe an die Seite zu stellen; ein analoger Komplex des Nickels war auch mit SbF_6 als Anion nicht zugänglich. Unterschiede zeigten sich des Weiteren mit PF_6 und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ als Gegenionen. So waren für Palladium die Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{z.B. PF}_6$ (**16b**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**17b**)) und $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IBu})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{z.B. PF}_6$ (**16a**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**17a**)) isolierbar [20]. Für Nickel ließ sich die zu **17b** analoge Verbindung $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) gleichfalls isolieren, nicht aber das PF_6 -Derivat. Unerwarteterweise wurde anstelle einer zu **17a** analogen Ni-IBu-Verbindung der zweikernige Komplex $\{[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]_2(\mu\text{-Cl})\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) als ein bei Raumtemperatur beständiges Diastereomerenmisch gebildet, das nicht mit weiterem $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 reagiert. Demgegenüber gelang es nicht, den hierzu analogen Zweikern-Komplex $\{[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})]_2(\mu\text{-Cl})\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ herzustellen, das heißt, entsprechende Reaktionen führen (bei hälftigem Umsatz) zum Einkern-Komplex **26(CH₂Cl₂)**. Bisher ließ sich das unterschiedliche Reaktionsverhalten nicht befriedigend erklären; möglicherweise sind subtile elektronische Einflüsse (weniger sterische Faktoren) ausschlaggebend.

Bezüglich $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\}_2(\mu\text{-Cl})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) ist dessen Beständigkeit als Diastereomerengemisch hervorzuheben. Hierin ähnelt der Komplex den Iodid-verbrückten Pd–IBu- und Pd–IPr-Komplexen $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IPr})\}_2(\mu\text{-I})]\text{Y}$ (**12b**) und $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IBu})\}_2(\mu\text{-I})]\text{Y}$ (**12d**), die bei 22 °C laut NMR gleichfalls als Diastereomerengemisch vorliegen, während die Chlorid-verbrückten Derivate nur unterhalb –30 °C als Diastereomerengemisch vorliegen und oberhalb dieser Temperatur π – σ -Allylisomerisierung eingehen [19] (wie auch die Ni–Phosphan-Komplexe $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (R = *i*Pr, *t*Bu; X = Cl, Br) (**10a–d**) [18]).

Dem ionischen Pd–CH₂Cl₂-Solvat-Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**17b**) kann das Ni-Derivat $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{[Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) an die Seite gestellt werden, während der zu $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Pd}(\text{IBu})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{[Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**17a**) analoge Ni-Komplex – wie oben schon beschrieben – nicht zugänglich ist, da die Reaktion auf der Stufe des Zweikern-Komplexes **27** stehen bleibt. **26(CH₂Cl₂)** zeigt in CH₂Cl₂-Lösung bei –30 °C laut NMR-Spektren im Zeitmittel C₅-Symmetrie, die auf einen Platzwechsel des CH₂Cl₂- und IPr-Liganden hindeutet. Dieser lässt sich durch Dissoziation des CH₂Cl₂-Liganden und Bildung eines Y-geometrischen Zwischenzustands $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})]^+$ erklären.

Wie im Fall der Pd-Komplexe lässt sich auch für den Ni-Komplex das Solvens-Molekül CH₂Cl₂ im Vakuum reversibel entfernen, wobei die Verbindung $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})]\text{[Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26**) verbleibt. Da der Nickel-Komplex wie schon der Palladium-Komplex pulverförmig anfällt, war es nicht möglich, eine Einkristall-Strukturanalyse durchzuführen. Es bleibt daher ungeklärt, ob diese Komplexe ionisch sind mit einem formalem $14e\text{-}[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{IPr})]^+$ -Kation oder ob die stark elektrophilen Kationen mit den sehr schwach nukleophilen $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen über schwache M– μ -F–C-Wechselwirkungen assoziieren. In den ESIpos-Massenspektren des ionischen Solvatkomplexes **26(CH₂Cl₂)** und des neutralen solvatfreien Komplexes **26** wird wie in den Spektren der Palladium-Analoga als größtes nachweisbares Ion $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{IPr})]^+$ gefunden. Durch die ESI-Spektren lassen sich der Solvat-Komplex und die Solvat-freie Verbindung somit nicht unterscheiden.

III Versuche zur Darstellung von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{NiY}\}_n$ - Komplexen (R = H, Me) (Y = OTf, BF_4 , SbF_6)

III.1 Bekanntes über Donorligand-freie $(\pi\text{-Allyl})\text{MY}$ -Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen

Im Zusammenhang mit der Synthese von $(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{NHC})\text{OTf}$ (R = H, Me) hat Chernyshova die Reaktion von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ mit AgOTf in Abwesenheit weiterer Liganden untersucht. Dabei erhielt sie für R = H einen polymeren Pd-Triflat-Komplex $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**28a**) und für R = Me einen dimeren Komplex $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (**28b**) [20]. Durch Kristallstrukturanalyse wurde für **28a** eine Kettenstruktur aus alternierenden $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}$ -Fragmenten und über die O-Atome gebundenen Triflat-Anionen nachgewiesen. Die Ketten bilden chirale Helices, bei denen drei Moleküleinheiten eine vollständige Wendel ergeben (siehe Abb. III.1).

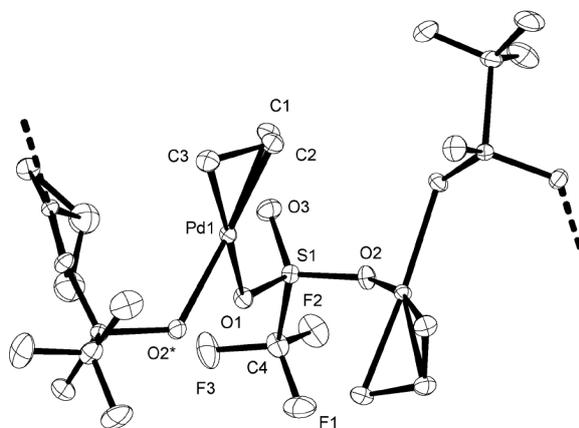


Abbildung III.1: Molekülstruktur von **28a** im Kristall

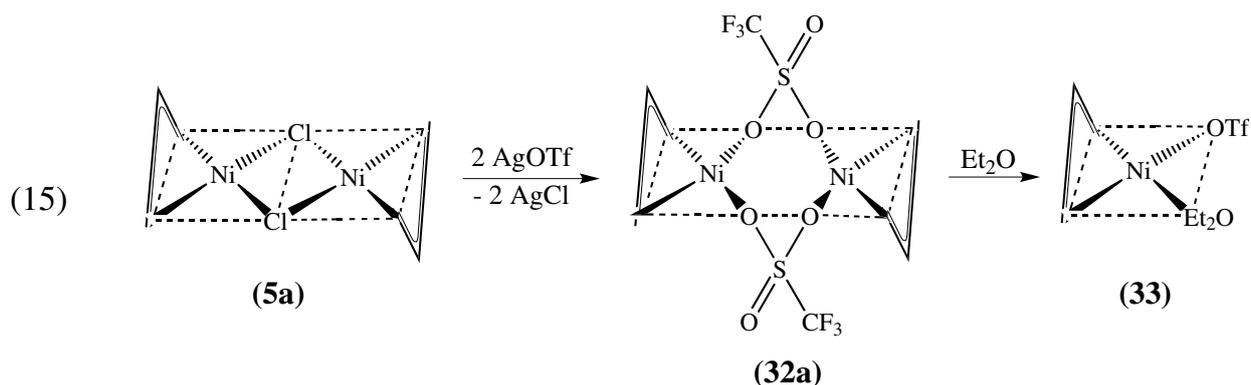
Für Nickel sind bereits Donorligand-freie Acetat- und Trifluoracetat-Komplexe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{CR})\}_2$ (R = CH_3 , CF_3) (**29a,b**) bekannt. Durch Kristallstrukturanalyse wurde für **29b** eine dimere Struktur nachgewiesen, in der Trifluoracetat-Gruppen die Nickel-Zentren verbrücken [33]. Analoge dimere Acetat- und Trifluoracetat-Verbindungen wurden bereits früher für Palladium erhalten [34]. Des Weiteren wurde das Vorliegen der sehr instabilen, als Dimer an-

genommenen Komplexe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-BF}_4)\}_2$ (**30**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SbF}_6)\}_2$ (**31**) vorgeschlagen. Da sich die Kristalle während des Trocknens zersetzen, wird angenommen, dass das Lösungsmittel (CH_2Cl_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) zur Stabilisierung beiträgt und in Lösung Gleichgewichte zwischen den Dimeren **30** und **31** und den Solvat-Komplexen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Solvent})(\text{X})$ und $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Solvent})_2][\text{X}]$ vorliegen [35].

Angesichts dieser Verbindungen stellte sich die Frage, ob zu $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**28a,b**) sowie $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-BF}_4)\}_2$ (**30**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SbF}_6)\}_2$ (**31**) analoge Nickel-Komplexe hergestellt werden können.

III.2 Synthese von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (R = H, Me) (**32a,b**)

$\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5a**) reagiert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit AgOTf in Methylenchlorid unter Bildung einer roten Verbindung $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**), die sich im Verlauf mehrerer Tage feinkristallin abscheidet (Gl. 15). Der Komplex ist in nicht oder nur schwach solvatisierenden Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Toluol) sehr gut löslich. Die Verbindung ist als Feststoff und in Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Aus einer etherischen Lösung von **32a** kristallisiert sternförmig das ebenfalls thermisch sehr empfindliche Etherat $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$ (**33**), das im Vakuum Et_2O verliert und in ein amorphes Pulver übergeht.



Die Umsetzung von $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5b**) mit AgOTf in CH_2Cl_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu einer roten Lösung, die bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Für sie wird das Vorliegen des Methallyl-Derivates $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32b**) angenommen, das bislang nicht isoliert wurde.

III.2.1 Spektren von $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**)

Das EI-Massenspektrum von **32a** (45 °C) zeigt die Ionen der doppelten ($\{[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{OTf})_2]^+, 496\%$) und der einfachen Formelmasse ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{OTf})]^+, 248$). Des Weiteren wurde $\{[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}]_2\text{OTf}\}^+$ (347) gefunden.

Die im ESIPos-Massenspektrum (CH₂Cl₂) auftretenden Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Im ESIneg-Massenspektrum werden die Ionen $[\text{Ni}_2(\text{OTf})_5]^-$ (861, 15%) und $[\text{Ni}(\text{OTf})_3]^-$ (505, 60%) gefunden; als Basis-Ion tritt $[\text{OTf}]^-$ (149) auf. Die Ionen der hohen Massen können als Indiz für einen kettenförmigen Aufbau des Moleküls angesehen werden.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten des Triflat-Komplexes $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**) wurden in CD₂Cl₂ bei –80 °C aufgenommen und sind zusammen mit denen von $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5a**) als Vergleichsverbindung in Tabelle III.1 aufgeführt. Für die π-C₃H₅-Gruppe werden im ¹H-NMR-Spektrum drei Signale und im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale erhalten, das heißt, alle Allylgruppen sind zumindest im Zeitmittel äquivalent und symmetrisch gebunden. Dies schließt für **32a** möglicherweise eine dimere, ringförmige Struktur mit OTf-verbrückten (π-C₃H₅)Ni-Einheiten aus, da hier Ringisomere zu erwarten wären (siehe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)\}_2$ (**29b**) [33]).

Tabelle III.1: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Allylgruppe des $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ -Komplexes **32a** und Vergleichsverbindungen^a

	$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$	
	CH _(meso)	CH _{2(syn)}}	CH _{2(anti)}}	CH	CH ₂
$\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (5a)	5.56br.	2.97	2.04br.	107.5	54.9
$\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (32a) ^b	5.95br.	3.19	2.07	111.0	51.5

^a Solvens CD₂Cl₂. Temperatur –80 °C. ^b OTf: $\delta(\text{C})$ 117.9, J(CF) = 316 Hz.

Leider waren die bisher erhaltenen Kristalle von **32a** für die Durchführung einer Kristall-Strukturanalyse zu fein. Somit kann über den Aufbau keine sichere Aussage getroffen werden. Während die hohe Löslichkeit in CH₂Cl₂ und Toluol einen wenig

assozierten Aufbau etwa als Dimeres oder Trimeres nahe legt, ist aufgrund des ESIneg-Spektrums der CH_2Cl_2 -Lösung auch ein höher assoziierter Aufbau mit Kettenstruktur nicht auszuschließen. Denkbar ist auch, dass der Komplex im Kristall zum Beispiel als Dimer mit Ringstruktur vorliegt, während in Lösung die Ringe aufbrechen und sich zu größeren Einheiten zusammenlagern.

III.3 Umsetzung von $\{(\pi\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5a,b**) mit AgBF_4 und AgSbF_6

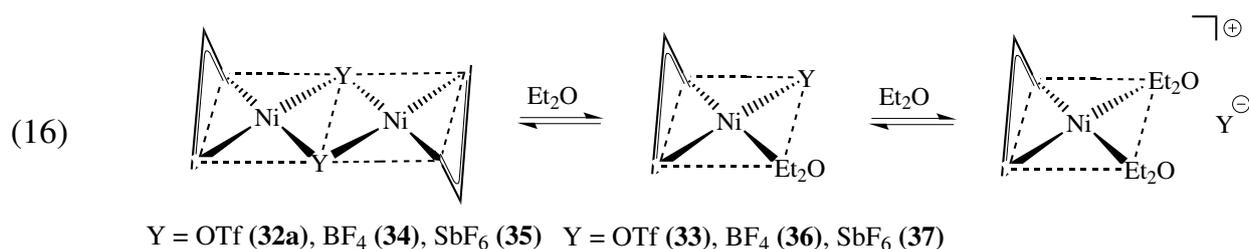
Weiterhin wurde die Umsetzung von $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5a**) mit zwei Äquivalenten AgBF_4 oder AgSbF_6 in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionslösungen färbten sich dunkelrot und es fiel AgCl aus. Die vermuteten Reaktionsprodukte $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-BF}_4)\}_n$ (**34**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SbF}_6)\}_n$ (**35**) waren in THF, Toluol und Methylenchlorid nur bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für kurze Zeit stabil und zersetzten sich unter Entfärbung der Reaktionslösung und Abscheidung von Nickel. In Ether waren beide Komplexe bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage stabil. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Kristalle erhalten, die als Solvat-Komplexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_4$ (**36**) und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{SbF}_6$ (**37**) angesehen werden. Bei dem Versuch **36** und **37** im Vakuum vom Lösungsmittel zu befreien, zersetzten sich beide Komplexe. Es lässt sich vermuten, dass analog zu den Palladium-Komplexen **30** und **31** auch die Nickel-Komplexe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-BF}_4)\}_n$ (**34**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SbF}_6)\}_n$ (**35**) in Lösung im Gleichgewicht mit den Solvat-Komplexen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})(\text{X})$ oder $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{X}]$ stehen [35].

Wird analog die Methallyl-Verbindung $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5b**) mit zwei Äquivalenten AgBF_4 oder AgSbF_6 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 umgesetzt, so wird ebenfalls eine rote Lösung erhalten, die sich bereits nach 30 min unter Bildung eines Metallspiegels und Abscheidung eines braunen dickflüssigen Niederschlags zersetzt. Da auch durch Einführung einer Methallyl-Gruppe keine Stabilisierung der Produkte erreicht werden konnte, wurden keine weiteren Versuche dieser Art durchgeführt.

III.4 Vergleich der Nickel-Komplexe mit den Palladium-Derivaten

Es wurde versucht, den bekannten Donorligand-freien Palladium-Komplexen $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-PdY}\}_n$ und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdY}\}_2$ mit den schwach koordinierenden Anionen Y = BF₄ (**30**), SbF₆ (**31**) und OTf (**28a**) sowie $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (**28b**) analoge Nickel-Komplexe an die Seite zu stellen. Insgesamt erscheinen die Nickel-Komplexe als thermisch weniger stabil als die Palladium-Komplexe.

$\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**) wurde in Form karminroter, sehr gut löslicher und nur bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ beständiger Kristalle isoliert; das bis ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ stabile Methallyl-Derivat $\{(\pi\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_2$ (**32b**) wurde bislang nur in Lösung erhalten. Aufgrund der hohen Löslichkeit ist für beide Verbindungen ein gering assoziierter Aufbau, z. B. als Dimeres, anzunehmen. Aus **32a** entsteht in Ether $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$ (**33**), das sich ebenfalls kristallin abscheidet, im Vakuum jedoch Et₂O verliert (Gl. 16). Die Komplexe unterscheiden sich von den bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ beständigen Palladium-Derivaten dahingehend, dass $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{OTf})\}_n$ (**28a**) polymer aufgebaut ist und in CH₂Cl₂ schwerlöslich ist, andererseits in Et₂O ein labiles und nicht isolierbares Etherat $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$ bildet, aus dem heraus sich **28a** Ether-frei abscheidet. Offenbar ist für das kleinere Ni-Zentrum in **32a** eine Oligomeren-Bildung wie in **28a** erschwert; zudem ist der Solvat-Komplex mit Et₂O (**33**) etwas beständiger als der Pd-analoge Komplex, so dass sich hieraus das Ether-freie **32a** nicht kristallin abscheidet.



Auch die Nickel-Komplexe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-BF}_4)\}_n$ (**34**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SbF}_6)\}_n$ (**35**), die sich schon bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zersetzen, erwiesen sich als thermisch weniger stabil als ihre Pd-Analoga. Eine in Et₂O eintretende Stabilisierung lässt die Bildung der Etherate $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_4$ (**36**) und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{SbF}_6$ (**37**) vermuten;

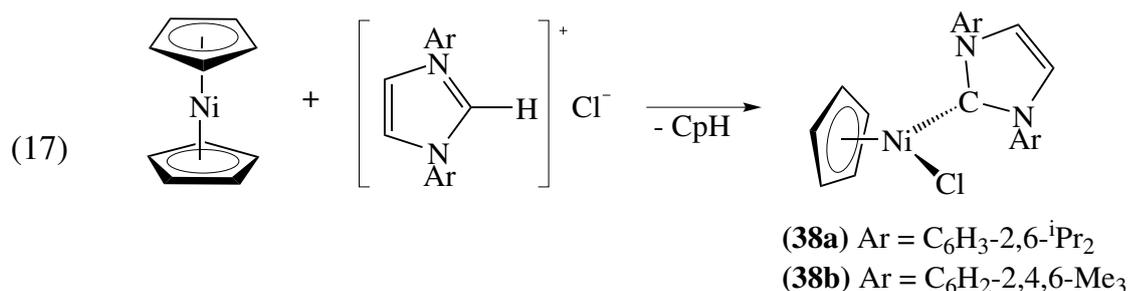
eventuell können sich auch ionische Solvat-Komplexe $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$) bilden. Somit scheint für die Nickel-Komplex wie für die Palladium-Komplexe in schwach koordinierenden Lösungsmitteln ein Gleichgewicht nach z.B. Gleichung 16 vorzuliegen. Durch die Einführung einer Methallyl-Gruppe konnte keine Stabilisierung der Nickel-Komplexe erreicht werden.

IV ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)X-Komplexe (NHC = IPr, IMes; X = Me, H, OTf, Al{OC(CF₃)₃}₄)

IV.1 Bekanntes über ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)X-Komplexe

Nachdem es gelungen war, nicht nur 16-e-Komplexe ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ni(NHC)X mit X = Cl (**23a,b**), Me (**24a,b**) und OTf (**25a,b**) herzustellen, sondern auch den Solvat-Komplex [$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$][Al{OC(CF₃)₃}₄] (**26(CH₂Cl₂)**), stellte sich die Frage, ob analoge 18-e-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)X gleichfalls zugänglich sind.

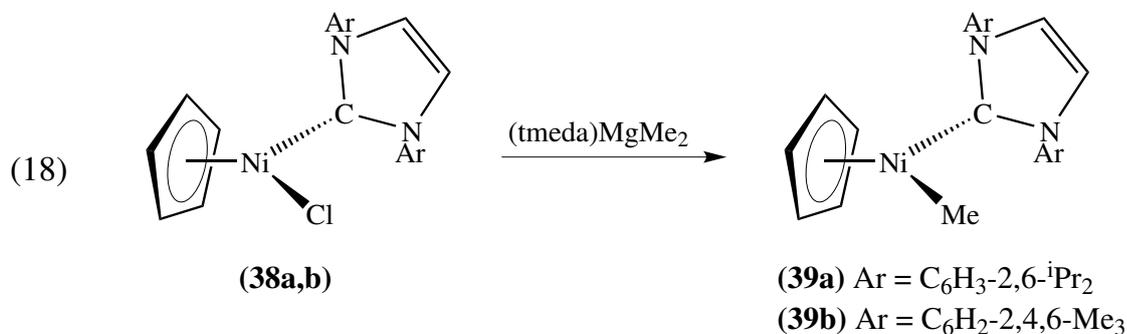
Zuvor hatten Cowley et al. (1999) durch Umsetzung äquimolarer Mengen Nickelocen und 1,3-Bis(2,6-dimethyl-4-bromo-phenyl)imidazol-2-ylid den Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(C{N(C₆H₂Me₂Br)CH}₂)($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) hergestellt. Des Weiteren erhielten sie durch Reaktion von Nickelocen mit Tetramethylimidazol-2-ylid im Überschuss [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}\{\text{N}(\text{Me})\text{CH}\}_2)_2$]⁺(C₅H₅)⁻ [36]. Durch Reaktion von Nickelocen mit 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid erhielten sie unter protolytischer Ablösung eines Cp-Rings als CpH ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Cl (**38b**) (Gl. 17) [37]. Auf gleichem Wege erhielten Nolan et al. [38] (2005) wie auch Pietrzykowski et al. (2006) [39] weitere ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)Cl-Komplexe (z.B. ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)Cl (**38a**) [38]). Aus **38b** entsteht mit MeLi ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Me (**39b**) in unterschiedlichen Ausbeuten (55% [37] und 10% [39]).



In Vorversuchen habe ich zeigen können, dass Nickelocen mit 1,3-Di-tert-butylimidazoliumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Toluol, Benzol, DMSO) bis ca. 130 °C nicht reagiert. Somit ist $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ bislang nicht zugänglich.

IV.2 Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Me}$ (**39a,b**)

Wird die violette Lösung der Chloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = IPr, IMes) (**38a,b**) in Ether mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ umgesetzt, so entsteht eine ockergelbe Lösung. Aus Pentan lassen sich sehr gut in feinen Nadeln die Ni–Me-Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Me}$ (**39a,b**) in über 80% Ausbeute kristallisieren (Gl. 18).



Durch Umsetzung der Chloride **38a,b** mit MeLi gelang die Synthese der Ni–Me-Derivate **39a,b** nur in sehr schlechten Ausbeuten (10%). Diese Befunde bestätigen die widersprüchlichen Angaben der anderen Arbeitsgruppen zu **39b** (siehe oben, [37],[39]) und entsprechen den allgemeinen Erfahrungen unserer Arbeitsgruppe, dass sich Methylierungen mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ oft besser als mit MeLi durchführen lassen. Beide Verbindungen lösen sich gut in den üblichen organischen Lösungsmitteln und sind bei Raumtemperatur und an der Luft mehrere Tage stabil.

IV.2.1 Massenspektren von **39a,b**

In den EI-Massenspektren von **39a,b** (beide 110 °C) werden die Molekülionen in sehr hohen Intensitäten beobachtet ($m/z = 526, 100\%$ bzw. $442, 76\%$). Diese fragmentieren durch Abspaltung der Methyl-Gruppe zu $[\text{CpNi(NHC)}]^+$ ($511, 32$ bzw. $427, 46$). Nach Cp-Abspaltung werden die Ionen $[(\text{NHC})\text{Ni}]^+$ ($446, 22$ bzw. $362, 57$) erhalten. Beide Spektren weisen $[\text{NHC} - \text{H}]^+$ ($387, 83$ bzw. $303, 100$) auf. Im Spektrum von **39a** werden außerdem die Ionen $[(\text{IPr} - 2\text{H})\text{Ni}]^+$ ($444, 39$) und $[(\text{IPr} - \text{CH}_3)\text{Ni}]^+$ ($430, 71$) beobachtet. In den ESIpos-Massenspektren von **39a,b** wird als einziges Ion $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389 bzw. 305) gefunden.

IV.2.2 NMR-Spektren von **39a,b**

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)Me-Komplexe **39a,b** in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ sind für den Komplex mit C(N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)CH)₂ als Ligand (**39a**) in Tabelle IV.1 und für C(N(C₆H₂-2,4,6-Me₃)CH)₂ als Ligand (**39b**) in Tabelle IV.2 aufgeführt.

Die NMR-Daten von **39a,b** in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ sind weder lösungsmittelabhängig, noch temperaturabhängig zwischen -80 und 25 °C. Für die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe wird im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum jeweils ein Signal erhalten. Zusätzlich findet man ein NiCH₃-Signal (**39a**: $\delta(\text{H}) -1.28, \delta(\text{C}) -35.89$; **39b**: $\delta(\text{H}) -1.29, \delta(\text{C}) -38.19$; in CD₂Cl₂).

Im ¹H-NMR-Spektrum des IPr-Derivats **39a** werden für die *iso*-Propyl-Gruppen ein CH-Signal und zwei Methyl-Signale beobachtet. Der Imidazolring liefert ein CH-Signal und die Phenyl-Protonen nicht aufgelöste Signale. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten vier Signale der Phenylring-C-Atome, drei Signale der *iso*-Propyl-Gruppen, ein Carben-C-Atom-Signal sowie ein Signal der Doppelbindungs-C-Atome des Imidazolrings auf.

Die Spektren sind mit einer pseudo-trigonal-planaren Komplexgeometrie vereinbar, bei der das Carben-C-Atom, die Methylgruppe und der Mittelpunkt des Cp-Liganden in der Komplexebene liegen. Die Ebene des Cp-Rings steht senkrecht zur Komplexebene. Den Spektren zufolge sind die beiden „Hälften“ des C(N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)CH)₂-Liganden

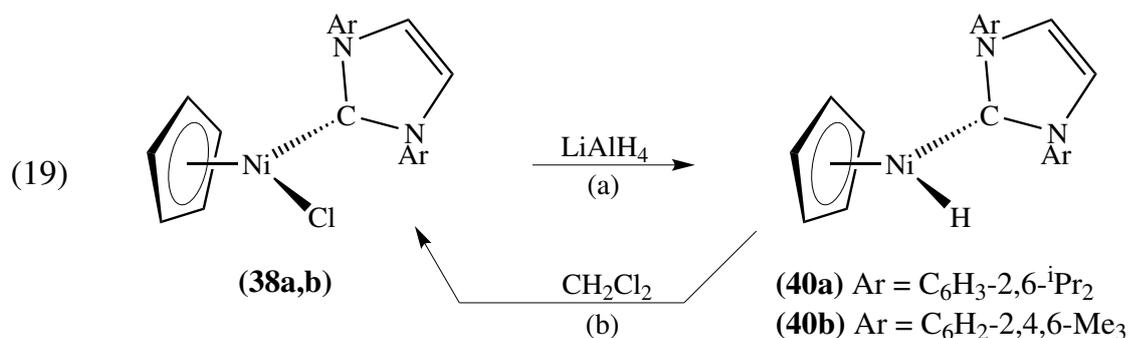
und die beiden „Seiten“ der Aryl-Gruppen jeweils äquivalent. Somit sind die zum Nickel gerichteten sowie die nach außen gerichteten Methyl-Gruppen der *iso*-Propyl-Gruppen jeweils äquivalent und es treten insgesamt zwei Me-Signale auf. Die Spektren belegen für den IPr-Liganden eine freie Rotation um die Ni–C-Bindung, während die Aryl-Gruppen senkrecht zur Imidazol-Ebene angeordnet sind. Wäre zudem eine Rotation um die N-Aryl-Bindung möglich, so wären alle Methyl-Gruppen äquivalent.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des IMes-Derivats **39b** wird für die *p*-Me- und für die *o*-Me-Gruppen jeweils ein Signal beobachtet. Für die beiden Phenyl-Ringe treten im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen in *meta*-Position ein Signal und im ^{13}C -NMR-Spektrum vier Signale auf. Der Imidazolring liefert im ^1H -Spektrum ebenfalls nur ein Signal und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal für die Doppelbindungs-C-Atome und ein Carben-C-Atom-Signal.

Die Spektren sind mit einer pseudo-trigonal-planaren Komplexgeometrie vereinbar, bei der das Carben-C-Atom, die Methylgruppe und der Mittelpunkt des Cp-Liganden in der Komplexebene liegen. Die Komplexebene ist zugleich Spiegelebene; zudem zeigt der IMes-Ligand im Zeitmittel C_{2v} -Symmetrie. Die Spektren belegen für den IMes-Liganden, dass von den beiden denkbaren Rotationen, nämlich der Rotation um die Ni–C-Bindung und der Rotation der Arylgruppe um die N-Aryl-Bindung mindestens eine Rotation möglich ist; vermutlich erfolgen hier beide Rotationen.

IV.3 Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (**40a,b**)

Versetzt man die Chloride **38a,b** in Ether mit LiAlH_4 , so bildet sich innerhalb einer halben Stunde eine rote Lösung. Nach dem Abtrennen unlöslicher Bestandteile lassen sich bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ rote Kristalle von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (**40a,b**) (Gl. 19a) in 65–75% Ausbeute isolieren. **40a,b** sind bei Raumtemperatur stabil und gut in THF und Ether löslich.



Werden die Ni–H-Komplexe **40a,b** mit Methylenchlorid versetzt, so reagieren sie zurück zu den Chloriden **38a,b** (Gl. 19b). **40a** ist in CH_2Cl_2 stabiler als **40b**, so wird für **40a** eine vollständige Reaktion erst nach mehreren Stunden erreicht, wogegen **40b** bereits nach wenigen Minuten vollständig in die Chloridverbindung **38b** überführt wird.

IV.3.1 Massenspektren von **40a,b**

In den EI-Massenspektren von **40a** ($115\text{ }^\circ\text{C}$) und **40b** ($110\text{ }^\circ\text{C}$) treten die Molekülonen $m/z = 512$ (73%) bzw. 428 (63%) in großen Intensitäten auf. Die Molekülonen fragmentieren durch reduktive Eliminierung von C_5H_6 zu $[(\text{NHC})\text{Ni}]^+$ (446, 15 bzw. 362, 47). Beide Spektren weisen die Basis-Ionen $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389 bzw. 305) auf. Im Spektrum von **40a** werden als weitere Ionen $[(\text{IPr} - 2\text{H})\text{Ni}]^+$ (444, 24) und $[(\text{IPr} - \text{CH}_3)\text{Ni}]^+$ (430, 46) gefunden. In den ESIpos-Massenspektren von **39a,b** tritt als einziges Ion $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389 bzw. 305) auf.

IV.3.2 Röntgen-Strukturanalyse von **40a**

Die Struktur des Komplexes **40a** wurde mittels Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. IV.1). Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14) mit acht Molekülen in der Elementarzelle (für weitere Informationen zur Raumgruppe $P2_1/n$ siehe [40]). Jeweils zwei unabhängige Moleküle befinden sich in der asymmetrischen Einheit. Hierdurch entsteht eine Schichtenstruktur, in der die Ebenen durch Drehung um C_2 -Achsen ineinander überführt werden. Im folgenden wird das Molekül 1 beschrieben.

Das Nickel-Atom ist pseudo-trigonal-planar von dem Carben ($\text{Ni1}-\text{C1} = 1.8493(11) \text{ \AA}$), dem Hydrid-Liganden ($\text{Ni1}-\text{H1} = 1.53(3) \text{ \AA}$) sowie dem Cp-Ring koordiniert. Zur Ebene Ni1,H1,C1 steht die Ebene des Imidazol-Rings im Winkel von 35° (siehe hierzu **40b**).

Der Abstand des Ni1 zu C29, C30 und C31 des Cp-Rings ist annähernd gleich und relativ lang (ca. 2.16 \AA); C30 befindet sich quasi-trans zum Hydridwasserstoff H1 ($\text{H1}-\text{Ni1}-\text{C30} = 156.3$). Der Abstand des Nickels zu C28 und C32 ist deutlich kürzer (ca. 2.12 \AA und 2.10 \AA); C32 befindet sich quasi-trans zum Carben-C1-Atom ($\text{C1}-\text{Ni1}-\text{C32} = 170.7^\circ$; vgl. $\text{C1}-\text{Ni1}-\text{C28} = 149.6^\circ$). Die $\text{C1}-\text{Ni1}-\text{Cn}$ -Winkel ($n = 28 - 32$) korrelieren weitgehend mit den $\text{Ni1}-\text{Cn}$ Längen, das heißt, je größer der Winkel, desto kürzer die Bindung.

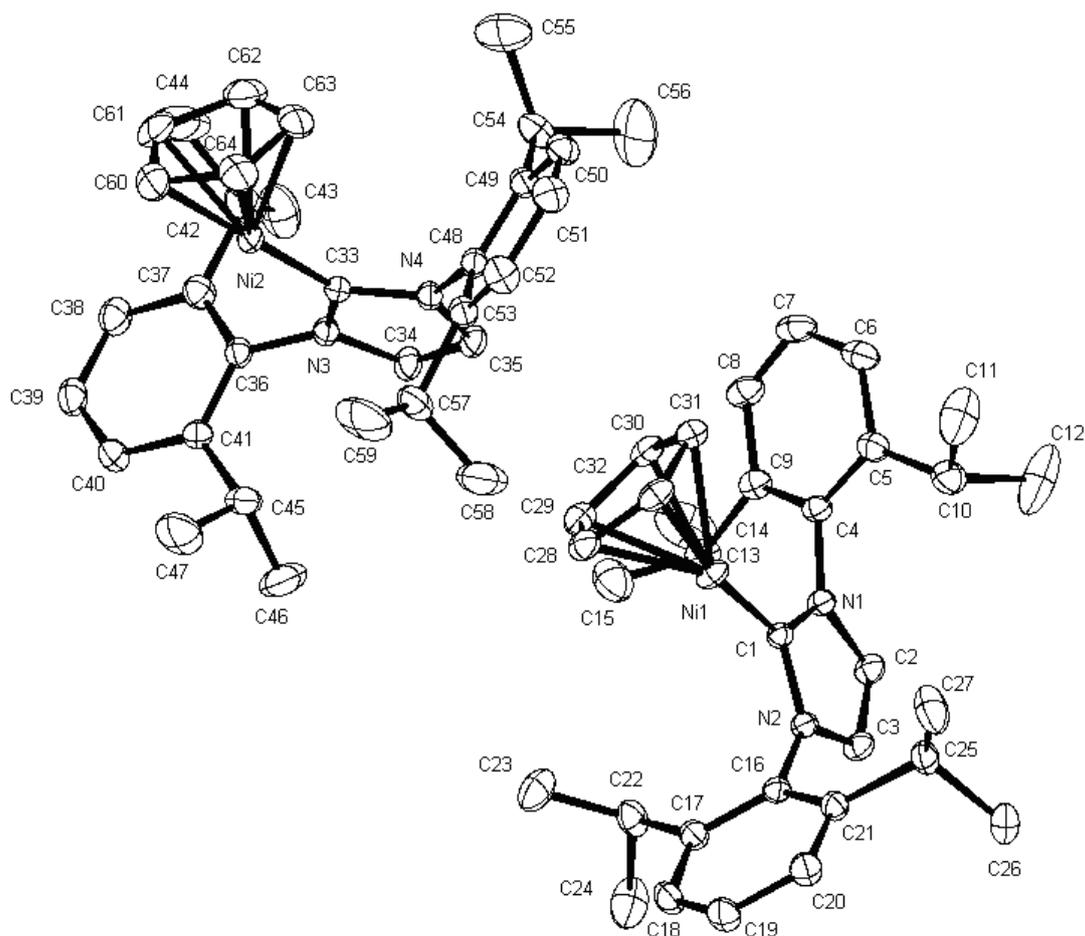


Abbildung IV.1: Molekülstruktur von **40a** im Kristall. Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni1–C1 = 1.8493(11), Ni1–C28 = 2.1183(13), Ni1–C29 = 2.1633(13), Ni1–C30 = 2.1699(12), Ni1–C31 = 2.1644(13), Ni1–C32 = 2.0708(12), C2–C3 = 1.3469(17), Ni1–H1 = 1.53(3), C1–Ni1–C28 = 149.57(5), C1–Ni1–C29 = 121.31(5), C1–Ni1–C30 = 115.22(5), C1–Ni1–C31 = 135.33(5), C1–Ni1–C32 = 170.65(6), C1–Ni1–H1 = 85.0(12), C28–Ni1–H1 = 104.7(12), C29–Ni1–H1 = 141.2(12), C30–Ni1–H1 = 156.3(12), C31–Ni1–H1 = 118.9(12), C32–Ni1–H1 = 93.1(12), Ni2–C33 = 1.8383(112), Ni2–C60 = 2.0663(14), Ni2–C61 = 2.1272(15), Ni2–C62 = 2.1378(15), Ni2–C63 = 2.1565(14), Ni2–C64 = 2.1498(15), C34–C35 = 1.3440(18), Ni2–H2 = 1.40(2), C33–Ni2–C60 = 179.45(7), C33–Ni2–C61 = 141.08(7), C33–Ni2–C62 = 114.73(6), C33–Ni2–C63 = 114.59(5), C33–Ni2–C64 = 140.15(6), C33–Ni2–H2 = 83.3(9), C60–Ni2–H2 = 96.7(9), C61–Ni2–H2 = 114.9(9), C62–Ni2–H2 = 152.8(9), C63–Ni2–H2 = 152.6(9), C64–Ni2–H2 = 115.2(9).

IV.3.3 Röntgen-Strukturanalyse von **40b**

Die Struktur des Komplexes **40b** wurde ebenfalls mittels Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. IV.2). Der Komplex kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (No. 62) mit vier identischen Molekülen in der Elementarzelle. Hierdurch entsteht eine Schichtenstruktur, bei der jede Schicht zugleich eine Spiegelebene darstellt. Innerhalb einer Schicht sind zwei Moleküle durch eine Drehspiegelachse ineinander überführbar. Die benachbarten Moleküle unterschiedlicher Ebenen werden durch Drehung um C_2 -Achsen ineinander überführt. Für weitere Informationen zur Raumgruppe Pnma (No. 62) siehe Literatur [40]; andere Moleküle, die in dieser Raumgruppe kristallisieren, können der Literatur [41] entnommen werden.

Das Nickel-Atom ist pseudo-trigonal-planar von dem Carben ($\text{Ni1-C1} = 1.8494(11) \text{ \AA}$), dem Hydrid-Liganden sowie dem Cp-Ring koordiniert. Der Hydrid-Ligand konnte nicht lokalisiert werden; dieser muss in der Spiegelebene liegen und ist quasi-trans zu C4 des Cp-Rings anzunehmen. Die Atome C4 des Cp-Rings, C1, C2, C3, N1 und N2 des Imidazolrings und C11, C14, C16 sowie C21, C24 und C26 der Phenylringe liegen gleichfalls in der Spiegel- und damit Koordinationsebene. Dies stellt insoweit eine Besonderheit dar, als in den anderen bekannten $\text{CpNi}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexen die Ebene des Imidazol- bzw. 4,5-Dihydroimidazol-Rings bevorzugt senkrecht zur Komplexebene angeordnet ist [37],[39] (siehe auch die Struktur von **40a**). Der Abstand des Nickels zu C4 entspricht annähernd dem zu den Nachbaratomen C5 und C5* im Cp-Ring und ist relativ lang (ca. 2.17 \AA). Demgegenüber ist der Abstand des Nickels zu C6 und C6* deutlich kürzer (ca. 2.10 \AA); dies wird auf die quasi-trans-Stellung von C6 und C6* ($\text{C1-Ni-C6} = 159.68^\circ$) zum Carben-C1-Atom zurückgeführt. Bedingt durch die Spiegelebene stehen die Ebenen der Phenylringe sowie die Ebene des Cp-Rings exakt senkrecht zur Ebene des Imidazolrings.

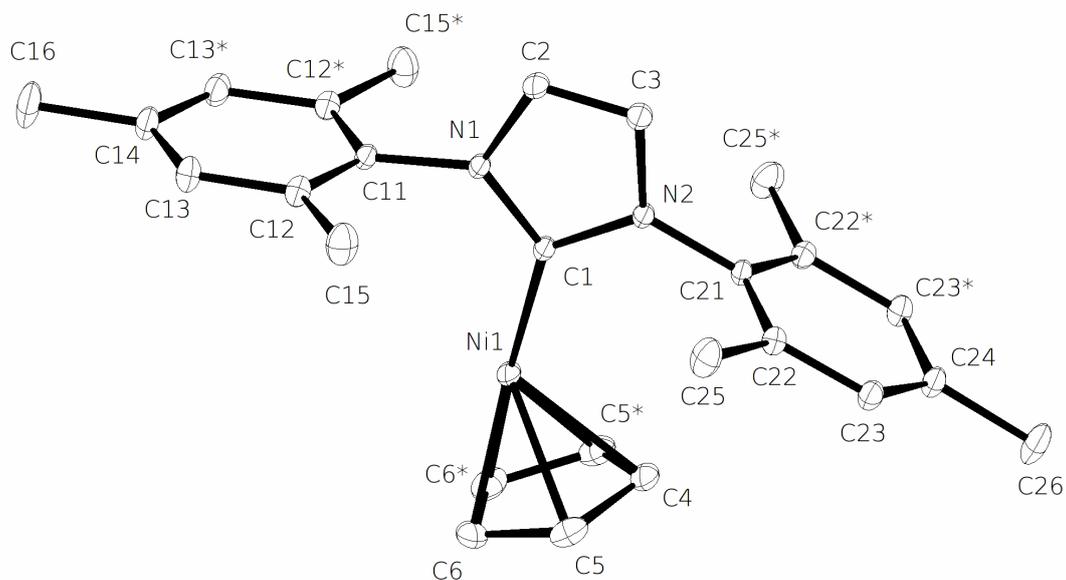


Abbildung IV.2: Molekülstruktur von **40b** im Kristall. Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni1–C1 = 1.8494(11), Ni1–C4 = 2.1715(12), Ni1–C5 = 2.1748(9), Ni1–C6 = 2.0991(9), C2–C3 = 1.3483(17), C1–Ni1–C4 = 133.58(5), C1–Ni1–C5 = 127.14(4), C1–Ni1–C6 = 159.68(3).

IV.3.4 NMR-Spektren von **40a,b**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ -Komplexe **40a,b** in $\text{THF-}d_8$ sind mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand (**40a**) in Tabelle IV.1 und mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3)\text{CH})_2$ als Ligand in Tabelle IV.2 (**40b**) aufgeführt. Aufgrund der bereits erwähnten Reaktion in Methylenchlorid (Kap. IV.3 Gl. 19b) konnten nur für den stabileren IPr-Komplex **40a** NMR-Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen werden (Tabelle IV.1).

Die NMR-Daten von **40a,b** sind zwar lösungsmittelabhängig, jedoch nicht temperaturabhängig zwischen -80 und 25 °C. Für die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe wird im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils ein Signal erhalten. Für die NiH-Gruppe findet man ein Signal bei $\delta(\text{H}) -24.3$ (**40a**) bzw. $\delta(\text{H}) -24.4$ (**40b**) ($\text{THF-}d_8$).

Im ^1H -NMR-Spektrum des IPr-Derivats **40a** werden für die *iso*-Propyl-Gruppen ein CH- und zwei Methyl-Signale beobachtet. Der Imidazolring liefert ein CH-Signal und die Phenyl-Protonen nicht aufgelöste Signale. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten vier Signale der Phenylringe, weitere drei Signale der *iso*-Propyl-Gruppen, ein Carben-C-Atom-Signal, sowie ein Signal der Doppelbindungs-C-Atome des Imidazolrings auf.

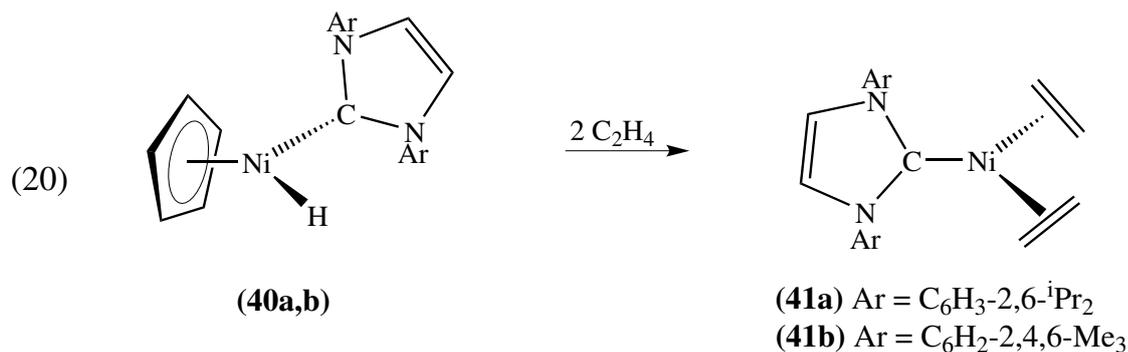
Das Signalmuster für den IPr-Liganden der Hydrid-Verbindung **40a** ist identisch mit dem Signalmuster des IPr-Liganden der Methylverbindung **39a**; somit sind auch die Spektren von **40a** mit einer pseudo-trigonal-planaren Komplexgeometrie vereinbar. Den Spektren zufolge sind die beiden „Hälften“ des $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ -Liganden und die beiden „Seiten“ der Aryl-Gruppen jeweils äquivalent. Somit sind jeweils die zum Nickel gerichteten und die nach außen gerichteten Methyl-Gruppen der *iso*-Propyl-Gruppen äquivalent und es treten insgesamt zwei Signale der diastereotopen Methyl-Gruppen auf (C_{2v} -Symmetrie im Zeitmittel). Die Spektren belegen für den IPr-Liganden eine freie Rotation um die Ni–C-Bindung, während die Aryl-Gruppen senkrecht zur Imidazol-Ebene angeordnet sind.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des IMes-Derivats **40b** wird für die *p*-Me- und für die *o*-Me-Gruppen jeweils ein Signal beobachtet. Der Imidazolring liefert im ^1H -Spektrum ebenfalls nur ein Signal und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal für die Doppelbindungs-C-Atome und ein Carben-C-Atom-Signal. Für die beiden Phenyl-Ringe treten im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen in *meta*-Position ein Signal und im ^{13}C -NMR-Spektrum vier Signale auf.

Das Signalmuster für den IMes-Liganden der Hydrid-Verbindung **40b** ist identisch mit dem Signalmuster des IMes-Liganden der Methylverbindung **39b**. Somit sind auch die Spektren von **40b** mit einer pseudo-trigonal-planaren Komplexgeometrie vereinbar. Die Komplexebene ist zugleich Spiegelebene; zudem zeigt der IMes-Ligand im Zeitmittel C_{2v} -Symmetrie. Wie für die Methylverbindung **39b** erfolgen vermutlich auch hier Rotationen um die Ni–C-Bindung und um die N-Aryl-Bindung.

IV.3.5 Synthese von $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41a,b**)

Wird eine etherische Lösung der Hydride **40a,b** mit einem Überschuss Ethylen versetzt, so tritt innerhalb von 2 Tagen ein Farbumschlag nach gelb ein. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ fallen gelbe Kristalle von $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41a,b**) in ca. 70% Ausbeute an (Gl. 20). Durch die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit dem Carben $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ erhielt bereits Chernyshova **41a** [20].



NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{NHC})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41a,b**)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**41a,b**) in $\text{THF-}d_8$ sind mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand (**41a**) in Tabelle IV.1 und mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\text{CH})_2$ als Ligand (**41b**) in Tabelle IV.2 aufgeführt.

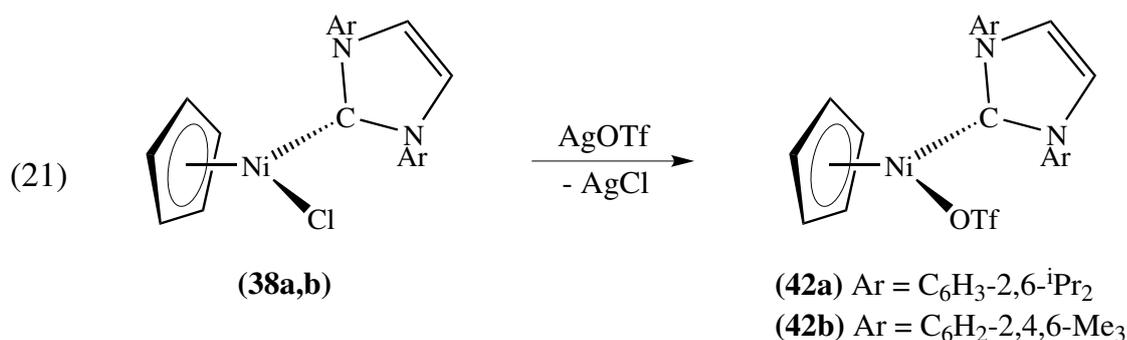
In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **41a** beobachtet man bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für die Ethen-Liganden ein breites koalesziertes ^1H -Signal ($\delta(\text{H})$ 1.74) und zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta(\text{C})$ 48.1, 45.6). Für den IPr-Liganden werden sechs ^1H - und neun ^{13}C -Signale beobachtet, vereinbar mit C_{2v} -Symmetrie des Komplexes. Aus der Diastereotopie der Methylgruppen folgt, dass die *N*-Aryl-Gruppen starr sind und nicht um die N–C-Bindungen rotieren.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **41b** beobachtet man bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für die Ethen-Liganden jeweils ein koalesziertes Signal ($\delta(\text{H})$ 1.86, $\delta(\text{C})$ 47.1). Für den IMes-Liganden werden vier ^1H - und acht ^{13}C -Signale beobachtet, vereinbar mit C_{2v} -Symmetrie des Komplexes.

IV.4 Zur Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**42a,b**)

Die Synthese der Nickel-Komplexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**25a,b**) führte zu der Frage, ob auch analoge Cyclopentadienyl-Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ zugänglich sind. Diesbezügliche Untersuchungen wurden für NHC = IPr und IMes durchgeführt.

Setzt man die Chloride **38a,b** in CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit der stöchiometrischen Menge AgOTf um, so fällt AgCl aus und es entsteht eine lila Lösung (Gl. 21); in dieser sollten die einkernigen Triflat-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**42a,b**) vorliegen. **42a,b** sind jedoch in CH_2Cl_2 , THF und Ether sehr gut löslich und konnten auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht kristallisiert werden. Die Produkte wurden somit isoliert, indem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Während **42a** laut spektroskopischen Untersuchungen unrein war, lag **42b** als reine Verbindung vor.



Weiterhin sollte überprüft werden, ob durch Umsetzung von der Chlorid-Verbindungen **38a,b** mit einem halben Äquivalent AgOTf oder durch Umsetzung äquimolarer Mengen **38a,b** und der entsprechenden Triflat-Verbindung **42a,b** halogenid-verbückte dinukleare Ni-Triflat-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-Cl})\text{OTf}$ (**43a,b**) erhalten werden. Die NMR-Analyse zeigte, dass die dinuklearen Komplexe **43a,b** und die einkernigen Chlorid- (**38a,b**) und Triflat-Verbindungen (**42a,b**) in einem Gemisch nebeneinander vorliegen. Es scheint, dass in **43a,b** das OTf -Anion mit dem verbückenden Chlorid um die Koordination am Nickel-Atom konkurriert.

Wie in der Einleitung beschrieben, setzte Chernyshova die einkernigen Palladium-Chloride $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**11a,b**) mit AgY ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) zu den einkernigen Komplexen $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{NHC})\text{Y}$ um, während Ding zuvor dieselben Komplexe **11a,b** mit TiY umsetzte und ausschließlich zu den zweikernigen Komplexen $[\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**12a–b**) gelangte. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte versucht werden, durch Umsetzung mit einem Äquivalent der Chlorid-Verbindungen **38a,b** und einem halben Äquivalent TlBF_4 die zweikernigen halogenid-verbrückten Ni-Komplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-Cl})]\text{BF}_4$ (**43a,b**) zu erhalten. Durch NMR-Analyse zeigte sich jedoch, dass keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat und die einkernigen Chlorid-Verbindungen **38a,b** zu über 90% unverändert vorliegen. Die Nebenkomponenten könnte möglicherweise die erwarteten Verbindungen **43a,b** sein. Auch wenn **38a,b** mit einem großen Überschuss TlBF_4 in Methylenchlorid mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, lässt sich keine verbesserte Umsetzung feststellen.

In den EI-Massenspektren der zuvor beschriebenen Versuchen treten neben kleineren Fragmenten, die auf **38a,b** zurückzuführen sind, größere Fragmente auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. In den ESIpos-Massenspektren wird als Basis-Ion $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389 bzw. 305) beobachtet und für die Verbindung mit IMes als Ligand treten zusätzlich zwei größere Fragmente auf, die nicht zugeordnet werden können (717 und 903). In den ESIneg-Massenspektren tritt als Basis-Ion $[\text{BF}_4]^-$ (87) auf und für die Verbindung mit IPr als Ligand zwei größere nicht zuzuordnende Fragmente (563 und 967).

Möglicherweise sind Thallium-Reagenzien nicht reaktiv genug, um eine Reaktion herbeizuführen. Des Weiteren haben die ausgefallenen TlCl -Salze im Vergleich zu den AgCl -Salzen ein größeres Löslichkeitsprodukt.

IV.4.1 Massenspektren von **42a,b**

In den EI-Massenspektren von **42a** (175 °C) und **42b** (165 °C) werden die Molekülionen in mittleren Intensitäten beobachtet ($m/z = 660, 28\%$ bzw. $576, 32\%$). Die Fragmentierung erfolgt durch Abspaltung des Cp-Liganden zu $[\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}]^+$ (595, 48 bzw. 511, 35). Des Weiteren werden aus **42a,b** durch Eliminierung von HOTf die Ionen $[\text{CpNi}(\text{NHC}) - \text{H}]^+$ (510, 23 bzw. 426, 25) erhalten. Hauptionen sind $[\text{Cp}(\text{NHC})]^+$ (453, 99 bzw. 369, 100) und $[\text{NHC} - \text{H}]^+$ (387, 100 bzw. 303, 75).

In den ESIpos-Massenspektren von (CH_2Cl_2) **42a,b** wird das durch OTf-Abspaltung erhaltene Ion $[\text{CpNi}(\text{NHC})]^+$ (511, 100% bzw. 427, 76%) gefunden. Weiterhin tritt $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389, 69 bzw. 305, 100) auf.

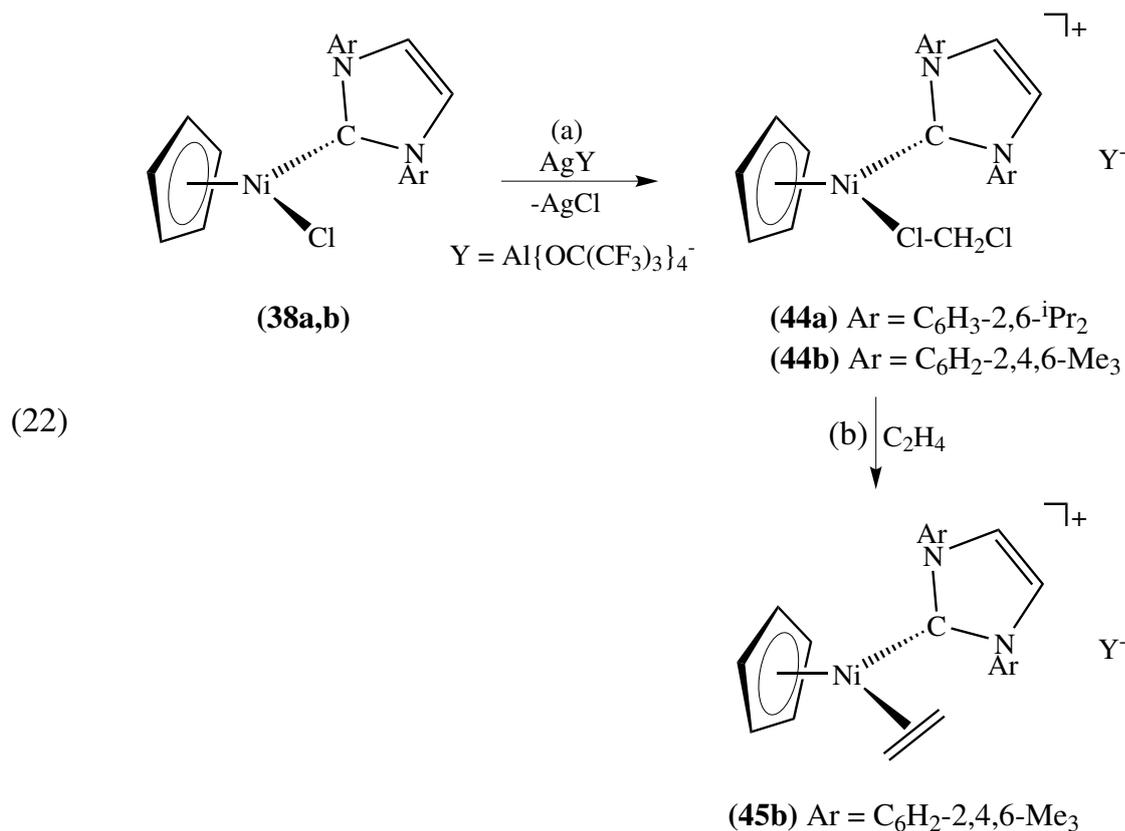
IV.4.2 NMR-Spektren von **42a,b**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Rohprodukte $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ **42a,b** sind mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand (**42a**) in Tabelle IV.1 und mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}\text{Me}_3)\text{CH})_2$ als Ligand (**42b**) in Tabelle IV.2 aufgeführt; Lösungsmittel sind CH_2Cl_2 und $\text{THF-}d_8$.

Die NMR-Daten von **42a,b** sind weder temperatur-, noch lösungsmittelabhängig. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigt die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe jeweils ein Signal. Wie ein Vergleich der Verbindungen in Tabelle IV.1 bzw. IV.2 zeigt, liegen für **42a,b** gleiche Signalmuster wie für die zuvor besprochenen Methyl- **39a,b** und Hydrid-Verbindungen **40a,b** vor, so dass auf einen gleichfalls pseudo-trigonal-planaren Aufbau der Komplexe **42a,b** geschlossen werden kann. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des IPr-Derivats **42a** zeigen das gesuchte Produkt als Hauptkomponente und als Nebenkomponenten das freie Carben und eine weitere unbekannte Verbindung. **42a** liegt dagegen als reine Substanz vor.

IV.5 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**)

Setzt man eine Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (**38a,b**) mit einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ um, so entsteht eine intensiv rote Lösung, aus der sich AgCl abscheidet. Nach Eliminierung des abgeschiedenen AgCl lassen sich bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**) erhalten (Gl. 22a).



IV.5.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**45a**)

Erste Versuche der Umsetzung einer etherischen Lösung von **44b** mit einem Überschuss Ethylen zeigten, dass innerhalb von zwei Stunden eine orange Lösung entsteht, aus der sich beim Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle abscheiden. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**45b**) (Gl. 22b) zugeordnet. Durch die Umsetzung von **44a** mit Ethylen konnte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**45a**) bisher nicht sauber erhalten werden.

IV.5.2 Massenspektren von **44a,b** und NMR-Spektren von **44a,b** und **45b**

In den ESIpos-Massenspektren von (CH_2Cl_2) **44a,b** wird das Basis-Ion $[\text{CpNi}(\text{NHC})]^+$ (511 bzw. 427) gefunden. Weiterhin tritt in geringen Intensitäten $[\text{NHC} + \text{H}]^+$ (389, 10 bzw. 305, 16) auf. In den ESI_{neg}-Massenspektren wird als einziges Ion $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ gefunden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**) in CD_2Cl_2 sind mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ als Ligand (**44a**) in Tabelle IV.1 und mit $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\text{CH})_2$ als Ligand (**44b**) in Tabelle IV.2 aufgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **45b** sind in Tabelle IV.2 aufgeführt.

Für die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe wird im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils ein Signal erhalten. Wie durch Vergleich der NMR-Daten der Tabellen IV.1 bzw. IV.2 ersichtlich wird, liegt in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **44a,b** und **45b** für den IPr- bzw. IMes-Liganden das gleiche Signalmuster wie bei den Methyl- (**39a,b**), Hydrid- (**40a,b**) und Triflat-Verbindungen (**42a,b**) vor. Somit kann auch hier auf eine pseudo-trigonal-planare Komplexgeometrie geschlossen werden. Für **45b** wird des Weiteren ein Ethylen-Signal bei $\delta(\text{H})$ 3.51 und $\delta(\text{C})$ 60.7 beobachtet.

Tabelle IV.1: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(C(N(C₆H₂-2,6-^{*i*}Pr₂)CH)₂)X-Komplexe **38a–44a**

X	Solvens	T °C	Cp			C(N(C ₆ H ₂ -2,6- ^{<i>i</i>} Pr ₂)CH) ₂											
			$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{C})$		$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$								
			H	C	phenyl	NCH	CHMe ₂	CHMe ₂	NiC	<i>o</i>	<i>i</i>	<i>p</i>	<i>m</i>	NCH	CHMe ₂	CHMe ₂	
38a	Cl	CD ₂ Cl ₂	25	4.48	92.0	7.59, 7.43	7.16	2.82	1.40, 1.07	168.8	146.6	136.9	130.1	125.8	124.0	28.7	25.9, 22.3
38a	Cl	THF- <i>d</i> ₈	25	4.41	92.5	7.54, 7.43	7.40	2.89	1.37, 1.07	170.8	147.8	138.5	130.8	124.8	127.2	29.7	26.5, 23.1
39a^a	Me	CD ₂ Cl ₂	25	4.48	89.5	7.51, 7.35	7.00	2.84	1.36, 1.06	188.2	146.6	137.9	129.7	124.1	124.4	28.9	25.9, 22.5
39a^b	Me	THF- <i>d</i> ₈	25	4.49	89.2	7.52, 7.36	7.02	2.85	1.38, 1.08	187.9	146.3	137.5	129.4	123.7	124.1	28.6	25.6, 22.2
40a^c	H	CD ₂ Cl ₂	25	4.53	86.6	7.47, 7.30	6.95	2.79	1.36, 1.11	n.d.	146.5	138.6	129.6	124.0	123.2	28.9	24.9, 22.9
40a^d	H	THF- <i>d</i> ₈	25	4.45	86.9	7.41, 7.28	7.16	2.81	1.36, 1.11	n.d.	147.1	139.7	130.1	124.5	124.0	29.6	25.2, 23.5
41a^e		THF- <i>d</i> ₈	-80	-	-	7.36, 7.25	7.58	2.97	1.18, 1.16	204.4	146.2	138.0	129.6	124.2	124.9	29.1	26.1, 22.8
42a	OTf	CD ₂ Cl ₂	25	3.75	95.5	7.61, 7.47	7.36	2.80	1.44, 1.12	n.d.	144.9	135.5	129.4	127.2	123.3	28.2	25.0, 21.2
42a	OTf	THF- <i>d</i> ₈	25	3.72	95.5	7.60, 7.46	7.67	2.85	1.43, 1.11	n.d.	145.0	136.2	130.2	127.9	123.8	28.5	25.3, 21.5
44a	AIR ^F ₄	CD ₂ Cl ₂	-80	4.65	94.5	7.60, 7.46	7.34	2.46	1.38, 1.08	n.d.	144.8	134.3	130.9	127.2	124.5	28.6	25.7, 21.7

 n.d. = not detected. ^aNiCH₃; $\delta(\text{H})$ -1.28, $\delta(\text{C})$ -35.9. ^bNiCH₃; $\delta(\text{H})$ -1.21, $\delta(\text{C})$ -34.8. ^cNiH; $\delta(\text{H})$ -24.40. ^dNiH; $\delta(\text{H})$ -24.29. ^eNi(C₂H₄)₂; $\delta(\text{H})$ 1.74 $\delta(\text{C})$ 48.1, 45.6.

IV.6 Vergleich der 18-e-Komplexe mit den analogen 16-e-Komplexen

Es wurde gezeigt, dass nicht nur neutrale 16-e-Komplexe ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ni(NHC)X mit X = Cl (**23a,b**), Me (**24a,b**), OTf (**25a,b**) und der ionische Solvat-Komplex [$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ Ni(IPr)-(CH₂Cl₂)] [Al{OC(CF₃)₃}₄] (**26(CH₂Cl₂)**) zugänglich sind, sondern auch analoge 18-e-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(NHC)X mit X = Cl (**38a,b**), Me (**39a,b**), H (**40a,b**), OTf (**42a,b**) und der Solvat-Komplex [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ Ni(NHC)(CH₂Cl₂)] [Al{OC(CF₃)₃}₄] (**44a,b**).

Die (NHC)Ni–methyl-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)Me (**39a**) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Me (**39b**) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorid-Verbindung **38a,b** mit (tmeda)MgMe₂ in hoher Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von **38a,b** mit MeLi führte – wie schon für die 16-e-Komplexe – nur zu geringen Ausbeuten. Die Verbindungen **39a,b** sind bei Raumtemperatur haltbar, und die NMR-Spektren zeigen keine Lösungsmittelabhängigkeit. Wie für die 16-e-Komplexe **24a,b** treten in den EI-Massenspektren von **39a,b** die Molekülonen in hohen Intensitäten auf (76–100%), während sich in den ESIpos-Massenspektren keine Molekülonen nachweisen lassen und alle Fragmente Nickel-frei sind.

Die Umsetzung der Chlorid-Verbindungen mit LiAlH₄ zu Nickel-Hydrid-Komplexen gelang nur für die 18-e-Komplexe zu den bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)H (**40a**) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)H (**40b**). Beide Verbindungen reagieren in Methylchlorid zu den Chloriden **38a,b**. **40a** ist in CH₂Cl₂ stabiler als **40b**, so dass eine vollständige Reaktion erst nach mehreren Stunden erreicht wird, wogegen **40b** bereits nach wenigen Minuten in die Chloridverbindung überführt wird. Das Verhalten der CpNi(NHC)-Hydrid-Komplexe **40a,b** in den EI- und ESIpos-Massenspektren ist analog zu dem der Methylkomplexe **39a,b**.

Es gelang, den 16-e-Komplexen ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ni(NHC)OTf (**25a,b**) analoge 18-e-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)OTf (**42a**) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)OTf (**42b**) an die Seite zu stellen. Aufgrund der guten Löslichkeit der Komplexe konnten diese jedoch nicht kristallisiert werden. Die NMR-Spektren von **42a,b** sind in CD₂Cl₂ und THF-*d*₈ lösungsmittelunabhängig, somit ist in THF-Lösung eine Solvation auszuschließen (wie für **25a**, während für den 16-e-Komplex **25b** mit IBu als Ligand eine partielle THF-Solvation erfolgt). In

den EI-Massenspektren von **42a,b** treten die Molekülionen in mittleren Intensitäten auf (28–32%), während in den ESIpos-Spektren als intensives Ion (meist Basis-Ion) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]^+$ beobachtet wird (ähnliches Verhalten wie **25a,b**). Weder für die 16-e-Komplexe, noch für die 18-e-Komplexe war es möglich, durch Umsetzung der Chlorid-Verbindungen **23a,b** bzw. **38a,b** mit äquimolareren Mengen der Triflat-Verbindungen **25a,b** bzw. **42a,b** oder 0.5 AgOTf Halogenid-verbrückte dinukleare Ni-Triflat-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-Cl})\text{OTf}$ oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-Cl})\text{OTf}$ (**43a,b**) rein herzustellen. Lediglich für die 18-e-Komplexe wurde im NMR-Spektrum neben den ein-kernigen Chlorid- und Triflat-Verbindungen eine weitere Komponente gefunden, die als dinukleare Komplexe **43a,b** angesehen wird.

Analog zu dem 16-e-Solvat-Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) wurden auch 18-e-Solvat-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44b**) erhalten. Dem zweikernigen Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]_2(\mu\text{-Cl})[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) konnten keine 18-e-Analoga an die Seite gestellt werden. Im ESIpos-Massenspektrum von **44a,b** (wie auch von **26(CH₂Cl₂)**) wird das CH₂Cl₂-freie Kation $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ (Basis-Ion) beobachtet.

Im Gegensatz zu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**) ist für die analogen Cp-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44b**) eine Reaktion mit Ethylen festzustellen. So konnte für **44b** der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**45b**) isoliert werden.

Die $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ -Komplexe **38a,b** sind analog zu den Palladium-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IPr})\text{Cl}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{IMes})\text{Cl}$ [42]. Diese sind wie die Nickel-Analoga lange Zeit an der Luft stabil, zersetzen sich jedoch langsam in Lösung. Ein $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{IBu})\text{Cl}$ -Komplex ist weder für Nickel noch für Palladium bekannt. Zudem sind $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexe mit X = Me, H, OTf und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ offenbar nicht bekannt.

V Neue $L_2Ni(CH_3)_2$ - und $L_2Ni(Me)I$ -Komplexe

V.1 Vormerkung

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Nickel-katalysierte Propen-Dimerisierung zu 2,3-Dimethylbuten-1 über einen intermediären ionischen Ni–H-Komplex $[L-NiH]Y$ ($L = \text{z.B. } ^iPrP^tBu_2$, $Y = \text{komplexes Anion}$) als Katalysator verläuft. Dieser kann unter anderem aus $(\pi\text{-Allyl})Ni(PR_3)(\mu\text{-X})/AlR_nX_{3-n}$ (**6**) mit Propen in einer der Katalyse vorgelagerten stöchiometrischen Reaktion generiert werden.

Es stellte sich nun die Frage, ob analoge Komplexe $[L-NiH]Y$ vielleicht auch für $L = \text{NHC}$ zugänglich sind. Carbene sind Phosphanen als Liganden in Bezug auf Zugänglichkeit, geringe Toxizität, thermische Stabilität, Oxidationsstabilität, Donorstärke und sterischen Anspruch oft überlegen.

Als Ausgangsstoff für eine solche Synthese kommt zum Beispiel ein Komplex $(\text{tmeda})Ni(R)X$ ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -Tetramethylethylendiamin; $R = \text{z.B. Et}$; $X = \text{Halogenid}$) in Betracht. In diesem könnte möglicherweise der tmeda -Ligand durch das Carben verdrängt werden, das Halogenid-Ion durch eine Lewissäure abstrahiert und R durch $\beta\text{-H}$ -Eliminierung in ein Ni–Hydrid übergehen. Hierzu wurde in orientierenden Versuchen zunächst die Synthese von Verbindungen $(\text{tmeda})Ni(Me)X$ ($X = \text{Cl}$ oder I) angestrebt.

V.2 Versuche zur Synthese von $(\text{tmeda})Ni(Me)Cl$

Als denkbarer Weg zur Synthese von $(\text{tmeda})Ni(Me)X$ -Komplexen ($X = \text{z.B. Cl}$ oder I) wurde die Umsetzung von $(\text{tmeda})NiMe_2$ (**47**) mit 1 Äquivalent einer Säure HX gesehen. So sollte sich bei einer Reaktion von **47** mit 1 HCl $(\text{tmeda})Ni(Me)Cl$ ergeben. Um

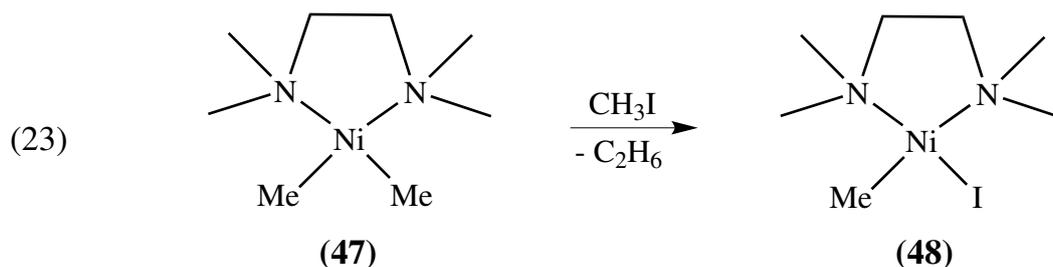
eine Protonierung des tmeda-Liganden auszuschließen, wurde HCl nicht direkt eingesetzt (etwa als Lösung in Diethylether), sondern (tmeda)(HCl)₂ (**46**).

(tmeda)(HCl)₂ (**46**) erhält man durch Umsetzung von tmeda in Methanol mit 2 HCl. Dabei entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der nach 30 min quantitativ ist. Nach Filtration und Waschen mit MeOH kann das Produkt aus heißem MeOH zu großen farblosen Plättchen umkristallisiert werden (90% Ausbeute). Offenbar hat **46** einen acyclischen Aufbau, indem an beide tertiäre Amin-N-Atome ein HCl-Molekül gebunden ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **46** (THF-*d*₈, 25 °C) beobachtet man für die NCH₂- und NCH₃-Protonen lediglich ein Signal (δ(H) 3.34). Interessanterweise wurde **46** auch erhalten, wenn tmeda mit nur 1 HCl umgesetzt wurde; ein 1:1-Addukt (tmeda)(HCl) war somit nicht zugänglich. Der Grund hierfür könnte die Schwerlöslichkeit von **46** sein, so dass sich dieses aus einem Gleichgewicht bevorzugt abscheidet.

Setzt man (tmeda)NiMe₂ (**47**) mit einem halben Äquivalent (tmeda)(HCl)₂ (**46**) in THF oder Ether bei –80 °C um, so scheidet sich bereits nach wenigen Minuten schwarzes Nickel aus der Reaktionslösung ab. Der erwartete Komplex (tmeda)Ni(Me)Cl ist auf diesem Wege somit nicht zugänglich. Es zeigte sich jedoch, dass die analoge Iod-Verbindung stabil ist; diese wird am einfachsten aus **47** und MeI hergestellt.

V.3 Synthese von (tmeda)Ni(Me)I (**48**)

Setzt man eine ockergelbe THF-Lösung von (tmeda)NiMe₂ (**47**) bei –40 °C mit einem Äquivalent MeI um, so entsteht innerhalb von zwei Stunden eine violette Reaktionslösung. Bei –80 °C werden Kristalle von (tmeda)Ni(Me)I (**48**) in über 85% Ausbeute erhalten (Gl. 23).



48 ist in Lösung bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Tage stabil, bei Raumtemperatur dagegen nur wenige Minuten. Es zersetzt sich unter Bildung eines Metallspiegels und Abscheidung eines grünen Niederschlags. Als Feststoff ist **48** bei Raumtemperatur haltbar. Die Kristalle sind in THF und Benzol sehr gut löslich. In Methylenchlorid tritt schon bei tiefer Temperatur Zersetzung ein.

Es gelang nicht, durch Umsetzung von **48** mit entsprechenden Silber-Reagenzien das Iodid-Ion gegen ein schwächer koordinierendes Anion wie OTf^- , BF_4^- oder SbF_6^- auszutauschen. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ scheidet sich nach wenigen Minuten schwarzes Nickel aus der Reaktionslösung ab. Komplexe des Typs $(tmeda)Ni(Me)X$ ($X = OTf, BF_4, SbF_6$) sind auf diesem Wege somit nicht zugänglich. Da sich auch $(tmeda)Ni(Me)Cl$ als instabil erwies, sind $(tmeda)Ni(Me)X$ -Komplexe offenbar nur für relativ fest gebundene Liganden X beständig.

Auch gelang es nicht, den $tmeda$ -Liganden durch die Carbene $C(N(C_6H_3-2,6-^iPr_2)CH)_2$ (**IPr**) und $C(N(^tBu)CH)_2$ (**IBu**) zu verdrängen. Hier scheidet sich ebenfalls nach wenigen Minuten schwarzes Nickel aus der Reaktionslösung ab. Ein $14e$ -Komplex $(NHC)Ni(Me)I$ konnte somit auf diesem Wege nicht hergestellt werden.

V.3.1 Massenspektren von **48**

Ein EI-Massenspektrum von **48** konnte nicht erhalten werden, weil sich **48** bereits zu Beginn der Messung zersetzt. Als Zersetzungsprodukte werden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ $tmeda$ ($m/z = 116$) und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ $(tmeda)NiI_2$ ($m/z = 428$) erhalten. Letzteres fragmentiert durch Abspaltung eines Iodid-Ions zu $[(tmeda)NiI]^+$ (301), welches Basis-Ion ist.

Anstelle eines ESIpos-Massenspektrums (THF) von **48** wurde ein Spektrum von $(tmeda)NiI_2$ erhalten. Basis-Ion ist $[(tmeda)NiI]^+$ (301). Als weitere Ionen treten $[(tmeda)NiI_2 + H]^+$ (429 , 15%), $[(tmeda)NiMe_2]^+$ (205 , 29) und $[tmeda + H]^+$ (117 , 11) auf.

V.3.2 NMR-Spektren von **48**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **48** in THF- d_8 wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen; die Daten sind zusammen mit den Daten des freien tmeda und denen von (tmeda)NiMe₂ (**47**) in Tabelle V.1 aufgeführt.

Zunächst ist festzuhalten, dass für (tmeda)NiMe₂ (**47**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für die NCH₂- und NCH₃-Gruppen des tmeda-Liganden jeweils zwei ^1H -Signale beobachtet werden, während ab $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nur insgesamt ein Signal für den tmeda-Liganden auftritt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird temperaturunabhängig ein NCH₂-Signal beobachtet. Für die NCH₃-Gruppe treten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Signale auf, diese rücken bei höherer Temperatur sehr eng zusammen oder koaleszieren. Somit ist der (tmeda)Ni-Chelat-Fünfring gefaltet (C_2 -Symmetrie); der Konformationswechsel des Fünfrings ist bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam und bei höherer Temperatur schnell. Für die NiCH₃-Gruppe erhält man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren temperaturunabhängig jeweils ein scharfes Singulett ($\delta(\text{H}) -1.39$, $\delta(\text{C}) -11.8$; bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (tmeda)Ni(Me)I (**48**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ war durch die Schwerlöslichkeit der Verbindung erheblich erschwert. Die hier erwarteten vier NCH₂- und vier NCH₃- ^1H -Signale waren nur unvollständig aufgelöst. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden zwei scharfe NCH₂-Signale und vier breite NCH₃-Signale gefunden, entsprechend einer quadratisch-planaren Struktur des Komplexes mit unterschiedlichen CH₂NMe_{*a*}Me_{*b*}-Hälften des tmeda-Liganden. Somit ist auch in **48** der (tmeda)Ni-Chelat-Fünfring gefaltet und sein Konformationsaustausch ist bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam. Ab $-50\text{ }^\circ\text{C}$ liefern die NCH₂- und NCH₃-Protonen überlagernde Signale, und im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der NCH₃-Gruppen koalesziert. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ sind im ^{13}C -NMR-Spektrum alle Signale stark verbreitert. Immerhin lassen die Spektren ab $-50\text{ }^\circ\text{C}$ den Schluss zu, dass die NCH₂- und NCH₃-Signale paarweise koalesziert sind aufgrund eines jetzt schnellen Konformationswechsels des Fünfrings. Für die NiCH₃-Gruppe erhält man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren temperaturunabhängig jeweils ein scharfes Singulett ($\delta(\text{H}) -1.03$, $\delta(\text{C}) -22.1$; bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabelle V.1: 1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(tmeda)NiMe_2$ (**47**), $(tmeda)Ni(Me)I$ (**48**) und $tmeda$

	°C	$\delta(H)$			$\delta(C)$		
		NiCH ₃	NCH ₂ und NCH ₃	NiCH ₃	NCH ₂	NCH ₃	
$tmeda$	25		2.80, 2.29		84.7	43.5	
47	-80	-1.39	2.72, 2.34, 2.20, 1.94	-11.2	59.1	49.5, 45.1	
47	-50	-1.39	2.29	-11.8	59.3	47.5 br.	
47	-20	-1.34	2.30	-12.8	59.6	47.6, 47.5	
48	-80	-1.06	2.94, 2.56, 2.47, 2.20, 1.92	-21.9	61.5, 57.0	52.3, 50.2, 47.1, 46.5	
48	-50	-1.03	2.48, 2.39, 2.18	-22.1	61.7, 57.2	46.4	
48	-20	-1.04	2.47, 2.30, 2.15	-21.9	61.8, 57.3	49.5, 48.7	

Lösungsmittel: THF- d_8

V.4 Austausch des $tmeda$ -Liganden in **47** und **48**

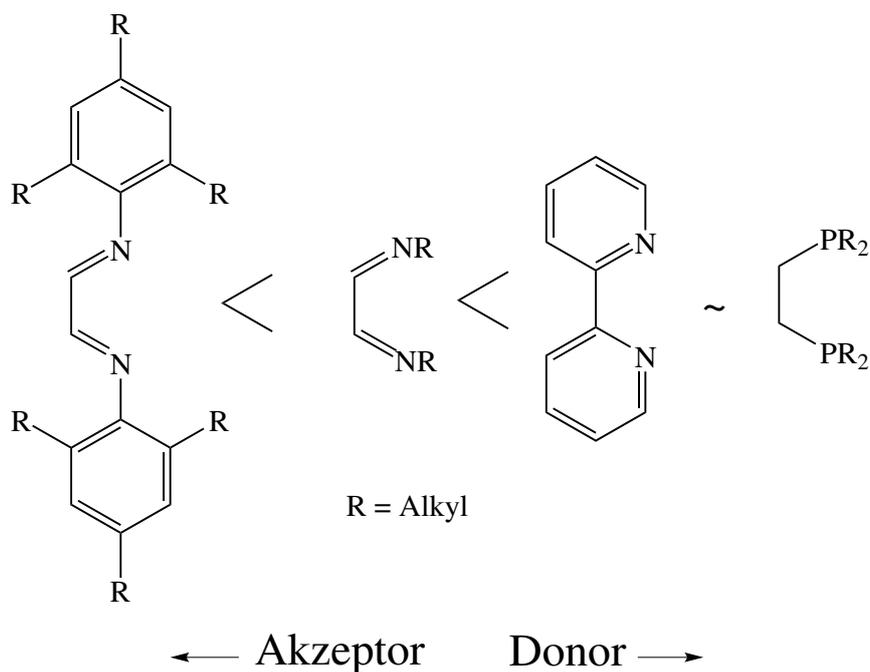
Hinsichtlich einer Charakterisierung von $(tmeda)NiMe_2$ (**47**) und $(tmeda)Ni(Me)I$ (**48**) stellte sich die Frage, durch welche Liganden der $tmeda$ -Ligand verdrängbar ist. Bislang sind nur wenige Komplexe vom Typ L_2NiMe_2 und $L_2Ni(Me)X$ bekannt. Während sich nach Wilke und Hermann ein eventuell generiertes $Ni(CH_3)_2$ -Fragment schon bei -130 °C zersetzt [7], zersetzt sich das $Ni(CH_3)I$ -Fragment bei -100 °C [43].

Kaschube konnte bereits zeigen, dass durch Verdrängung des $tmeda$ -Liganden in **47** mit $Me_2PC_2H_4PMe_2$ ($dmpe$) und 2,2'-Bipyridin ($bipy$) die beiden Komplexe $(bipy)NiMe_2$ (**49**) und $(dmpe)NiMe_2$ (**50**) herstellbar sind. In diesen Komplexen ist der sterische Einfluss der Liganden $bipy$ und $dmpe$ relativ gering. In Tabelle V.2 sind bekannte Komplexe mit $Ni(CH_3)_2$ - und $Ni(Me)I$ -Fragmenten aufgeführt.

Tabelle V.2: Bekannte (Ligand)Ni(CH₃)₂- und (Ligand)Ni(Me)I-Komplexe

Ligand	Ni(CH ₃) ₂	Ni(Me)I
{CHN(C ₆ H ₃ -2,6- <i>i</i> Pr ₂)} ₂	[44]	
2,2'-Bipyridin (bipy)	[45]	
N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (tmeda)	[45]	
1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe)	[45]	
Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan (d ^t bpe)	[46]	[46]

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene zweizählige Phosphane und 1,4-Diazabutadiene auf ihre Fähigkeit untersucht, die Ni(CH₃)₂- und Ni(Me)I-Fragmente zu stabilisieren. Die Liganden folgen in ihrem Donor/Akzeptorstärken-Verhältnis der in Abb. V.1 angegebenen Abstufung.

**Abbildung V.1:** Abstufung des Donor/Akzeptorstärken-Verhältnisses von zweizähligen Phosphanen und 1,4-Diazabutadienen

Die gute Koordinationsfähigkeit dieser Liganden wird im wesentlichen durch die hohe Donorstärke der freien Elektronenpaare an den Stickstoff- bzw. Phosphoratomen bestimmt sowie bei den 1,4-Diazabutadienen durch die unbesetzten, antibindenden Orbitale des π -Systems [47]. Die Überlappung dieser Ligandenorbitale mit besetzten Metall-d-Orbitalen trägt wesentlich zur Stabilisierung der Komplexbindung bei. Ein Aryl-Substituent am Stickstoffatom erhöht dessen Akzeptorfähigkeit durch weitere Absenkung der niedrig liegenden π^* -Orbitale des Systems [48]. Vergleicht man bipy mit 1,4-Diazabutadienen als Ligand, so bewirkt die Einbindung der Stickstoffatome eines 1,4-Diazadien-Strukturelements in ein verknüpftes anneliertes oder aromatisches Ringsystem (bipy) eine Schwächung der Akzeptoreigenschaften [48]. 1,4-Diazabutadiene können einzähnig, zweizähnig oder über das π -System am Metall koordiniert sein, jedoch wurde für Nickel-Komplexe bisher nur die zweizählige Variante gefunden [49].

V.4.1 Synthese von $(d^i\text{ppe})NiMe_2$ (**51**)

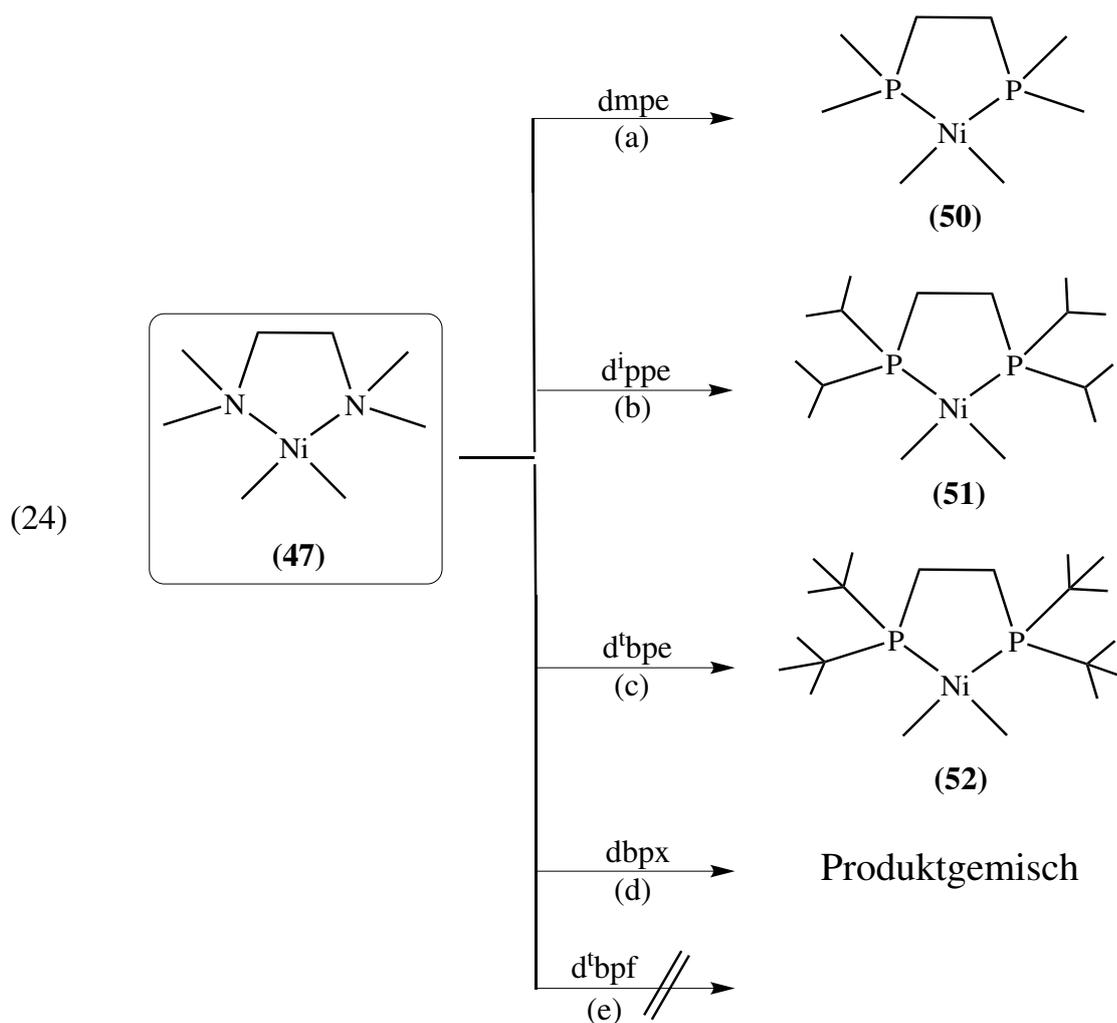
Versetzt man eine ockergelbe THF-Lösung von $(\text{tmeda})NiMe_2$ (**47**) mit $d^i\text{ppe}$ bei Raumtemperatur, so entsteht eine gelbe Lösung. Zur besseren Kristallisation wird das Lösungsmittel gegen Pentan ausgetauscht. Beim Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ scheiden sich gelbe Kristallnadeln von $(d^i\text{ppe})NiMe_2$ (**51**) in 88% Ausbeute ab (Gl. 24b). Der tmeda-Ligand in $(\text{tmeda})NiMe_2$ ist somit unter Erhaltung des $NiMe_2$ -Fragments durch $d^i\text{ppe}$ vollständig ausgetauscht worden.

Im EI-Massenspektrum ($120\text{ }^\circ\text{C}$) tritt das Molekül-Ion $m/z = 350$ zu 10% relativer Intensität auf. Dieses fragmentiert unter schrittweiser Methyl-Abspaltung zu den Ionen $[(d^i\text{ppe})NiMe]^+$ (335, 35) und $[(d^i\text{ppe})Ni]^+$ (320, 100). Nacheinander werden die $i\text{Pr}$ -Gruppen des $d^i\text{ppe}$ -Liganden abgespalten.

NMR-Spektren von **51**

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **51** in THF- d_8 wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die $Ni(CH_3)_2$ -Gruppe erhält man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren je-

weils ein pseudo-Quartett ($\delta(\text{H}) -0.22$, $\delta(\text{C}) 1.4$) aufgrund der Kopplungen mit Phosphor. Für den $d^i\text{ppe}$ -Liganden beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum für die PCH-Gruppen ein pseudo-Oktett und für die PCH_2 - sowie CH_3 -Gruppen jeweils ein Multiplett. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt für die PCH- und PCH_2 -Gruppen jeweils ein Multiplett auf und für die CH_3 -Gruppen des $d^i\text{ppe}$ -Liganden wird ebenfalls ein Multiplett erhalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die beiden Phosphoratome ein scharfes Singulett bei $\delta(\text{P}) 78.0$.



V.4.2 Synthese von $(d^t\text{bpe})NiMe_2$ (**52**)

Versetzt man eine ockergelbe etherische-Lösung von **47** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit $d^t\text{bpe}$, so entsteht eine gelbe Lösung mit leichtem Rotstich. Nach einem Tag befinden sich große gelbe, mit zunehmender Reaktionszeit rot erscheinende Kuben in der Lösung. Laut NMR-Spektroskopie liegt wie erwartet $(d^t\text{bpe})NiMe_2$ (**52**) vor (Gl. 24c). Wird die Reaktionslösung dagegen auf Raumtemperatur erwärmt, so entsteht innerhalb von 2 h eine tiefrote Lösung, aus der sich bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ rot-braune Plättchen abscheiden, die von Nebenprodukten herrühren (siehe unten).

Im EI-Massenspektrum ($110\text{ }^\circ\text{C}$) von **52** tritt das Molekül-Ion in geringer Intensität auf ($m/z = 406$, 3%). Dieses fragmentiert unter schrittweiser Methyl-Abspaltung zu den Ionen $[(d^t\text{bpe})NiMe]^+$ (391 , 10) und $[(d^t\text{bpe})Ni]^+$ (376 , 75); Basis-Ion ist $[d^t\text{bpe}]^+$ (317).

NMR-Spektren von **52**

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der gelben bis roten Kuben von **52** wurden bei Raumtemperatur in THF- d_8 aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die PCH_2 -Protonen des $d^t\text{bpe}$ -Liganden ein Duplett. Ein weiteres Duplett tritt für die $t\text{Bu}$ -Gruppen auf. Für die $NiMe_2$ -Gruppe beobachtet man ein Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 0.05. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen die $t\text{Bu}$ -Gruppen für die quaternären und Methyl-C-Atome jeweils ein pseudo-Triplett auf. Für die PCH_2 -Gruppen wird ein Multiplett beobachtet und ein weiteres Multiplett tritt für die $NiMe_2$ -Gruppe bei $\delta(\text{C})$ 1.75 auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die $d^t\text{bpe}$ -Phosphoratome ein Signal bei $\delta(\text{P})$ 79.3.

Die bei Raumtemperatur eintretende Rotfärbung der Reaktionslösung läßt die Bildung neuer Komponenten annehmen. NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, dass die Signale der neuen Komponenten umso intensiver werden, je länger die Lösung bei Raumtemperatur gehalten wird, während die Signale von **52** verschwinden. So beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem Signal von **52** ($\delta(\text{P})$ 79.3) bereits nach 2 h ein Signal einer unbekanntes Verbindung bei 58.2 (Intensitäts-Verhältnis 1 : 0.3).

Nach drei Tagen liegen zwei weitere intensive Singulets bei $\delta(\text{P})$ 94.7 und 92.8 vor, die $\{(\text{d}^t\text{bpe})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-H})_2$ (**53**) und $(\text{d}^t\text{bpe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**54**) zugeordnet werden können [46]. Die Signale von **53**, **54**, **52** und der unbekanntem Verbindung liegen nun im Verhältnis 0.9 : 0.45 : 1.0 : 1.7 vor. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die ^tBu -Gruppen von **53**, **54** und der unbekanntem Verbindung jeweils ein Duplett. Das Signal des hydridischen Wasserstoffs von **53** liegt bei $\delta(\text{H}) -10.7$ und das Ethen-Signal von **54** bei $\delta(\text{H}) 2.0$. Desweiteren wird ein sehr scharfes Ethan-Signal bei $\delta(\text{H}) 0.86$ beobachtet. Der unbekanntem Verbindung kann möglicherweise ein Signal bei $\delta(\text{H}) 0.09$ zugewiesen werden. Leider konnte diese Verbindung bisher nicht identifiziert werden, denkbar wäre das Vorliegen von $(\text{d}^t\text{bpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_6)$ als ein $\sigma\text{-C-H}$ -Komplex.

V.4.3 Umsetzung von $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o}-(\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$

Versetzt man $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (**47**) mit einem Äquivalent $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o}-(\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ (dbpx) in Ether bei Raumtemperatur, so tritt nach 10 min eine intensive Rotfärbung ein, die vermutlich auf die Bildung der Nickel(I)-Hydrid-Verbindung $\{(\text{dbpx})\text{NiH}\}_2$ (**55**) zurückzuführen ist. Nach mehreren Tagen scheiden sich bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in der Reaktionslösung wenige rote Mikrokristalle von **55** ab.

Verfolgt man die Reaktion bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in THF- d_8 NMR-spektroskopisch, so ist nach 24 Stunden Reaktionszeit lediglich 10% Umsatz festzustellen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten neben dem Signal des freien dbpx (90%) einige kleine Signale auf ($\delta(\text{P})$ 21.1, 43.8, 52.8, 59.8 und 71.1). Im ^1H -NMR-Spektrum läßt sich die Bildung von Ethan ($\delta(\text{H}) 0.85$) und eines Ethen-Komplexes ($\delta(\text{H}) 2.15$) nachweisen.

Läßt man die Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur rühren, so beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum einen in der Intensität zunehmenden Peak bei 51.5. Nach einer Woche liegt das Verhältnis zwischen freiem dbpx und den Verbindungen mit $\delta(\text{P})$ 51.5 und 59.8 bei 10 : 4 : 1. Somit hat auch nach einer Woche Reaktionszeit keine vollständige Umsetzung stattgefunden. Im ^1H -NMR-Spektrum treten zusätzlich ^tBu -Signale unterschiedlicher Verbindungen und ein intensiver werdendes Quintett bei $\delta(\text{H}) -14.8$

auf, das auf die Bildung von $\{(dbpx)NiH\}_2$ (**55**) hindeutet. Dieser Verbindung wird das Signal bei $\delta(P)$ 51.5 zugeordnet. Das Signal bei $\delta(P)$ 59.8 sowie entsprechende Signale im 1H -NMR-Spektrum sind $(dbpx)Ni(C_2H_4)$ (**56**) zuzuordnen (zur Synthese dieses Komplexes siehe Kapitel VI.3).

Hinsichtlich der Charakterisierung des Hydrid-Komplexes **55** wurde sein Verhalten gegenüber Ethen untersucht. Unter Wasserstofffreisetzung tritt eine Verdrängung der zentralen H_2 -Einheit mit Bildung von $(dbpx)Ni(C_2H_4)$ (**56**) ein.

Somit gelang es nicht, eine Verbindung $(dbpx)NiMe_2$ (**57**) zu isolieren oder spektroskopisch sicher nachzuweisen. Eine solche Verbindung ist aber als Intermediat zur Bildung der Nebenprodukte zu vermuten.

Wird $(tmeda)NiMe_2$ (**47**) mit $Fe(C_5H_4P^tBu_2)_2$ ($d'bpf$) in THF bei Raumtemperatur gerührt, so wird im Verlauf mehrerer Stunden keine Umsetzung erreicht (Zurückgewinnung der Edukte) (Gl. 24e).

MS- und NMR-Spektren von **55**

In den ESIpos-Massenspektren von $\{(dbpx)NiH\}_2$ (**55**) (CH_2Cl_2) tritt das durch Hydrid-Abspaltung erhaltene Basis-Ion $[\{(dbpx)Ni\}_2H]^+$ ($m/z = 905$) auf. Desweiteren wird $[(dbpx)Ni]^+$ ($m/z = 452$, 3%) gefunden.

Die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der isolierten roten Mikrokristalle von $\{(dbpx)NiH\}_2$ (**55**) wurden in $THF-d_8$ aufgenommen. In Tabelle VI.1 sind die NMR-Daten von **55** und Vergleichsverbindungen aufgeführt; ein aussagefähiges ^{13}C -NMR-Spektrum wurde nicht erhalten.

Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man für den $dbpx$ -Liganden ein breites Singulett der tBu -Gruppen und ein weiteres Singulett für die PCH_2 -Gruppe. Für die C_6H_4 -Gruppe treten zwei Multipletts auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Signal von **55** bei 59.8.

Eine nachfolgende β -H-Eliminierung führt zu einem dritten Intermediat **C** und der Freisetzung von Ethen. Die Weiterreaktion von **C** mit **A** liefert den zweikernigen Hydrid-Komplex $\{(P-P)NiH\}_2$ (**53**, **55**) und Ethan. Durch Reaktion des Intermediats **A** mit Ethen bildet sich durch Verdrängung des η^2 -H-C₂H₅-Liganden $(P-P)Ni(C_2H_4)$ (**54**, **56**). So lässt sich durch Ethen-Zusatz zu einer Lösung von **47** und *d*^fbpe bzw. dbpx bei Raumtemperatur ausschließlich der Ethen-Komplex **54** bzw. **56** erhalten.

V.4.5 Synthese von $(dmpe)Ni(Me)I$ (**58**) und $(d^fppe)Ni(Me)I$ (**59**)

Versetzt man eine violette THF-Lösung von $(tmeda)Ni(Me)I$ (**48**) bei -5 °C mit der äquimolaren Menge *dmpe* oder $iPr_2PC_2H_4P^iPr_2$ (*d*^f*ppe*), so färbt sich die Reaktionslösung innerhalb einer Stunde gelb. Zur besseren Kristallisation wird das THF gegen Pentan ersetzt. Bei -78 °C scheiden sich Kristalle von $(dmpe)Ni(Me)I$ (**58**) (Gl. 26a) bzw. $(d^fppe)Ni(Me)I$ (**59**) (Gl. 26b) mit über 85% Ausbeute ab.

Wird eine auf -5 °C gekühlte THF-Lösung von **48** mit der äquimolaren Menge *d*^f*bpe* (Gl. 26c), *dbpx* (Gl. 26d) oder *d*^f*bpf* (Gl. 26e) versetzt, so tritt im Verlauf mehrerer Stunden keine Reaktion ein. Langsames Erwärmen der Lösung führt zur Zersetzung von **48**.

Massenspektren von **58** und **59**

Im EI-Massenspektrum von **58** tritt zum Teil eine Zersetzung der Verbindung ein. In dem bei 125 °C aufgenommenen EI-Massenspektrum wird das Molekülion M^+ bei $m/z = 350$ zu 50% relativer Intensität beobachtet. Weiter treten durch Methyl-Abspaltung $[(dmpe)NiI]^+$ (335, 60) und durch Iod-Abspaltung aus M^+ $[(dmpe)NiMe]^+$ (223, 10) auf. Basis-Ion ist $[(dmpe)Ni]^+$ (208). Ein weiteres Spektrum wurde bei 240 °C erhalten. Dieses kann $(dmpe)NiI_2$ zugewiesen werden, welches vermutlich erst während der Messung entstanden ist; M^+ ($m/z = 462$) wird mit 60% relativer Intensität beobachtet. Dieses fragmentiert durch Iodid-Abspaltung zu dem Basis-Ion $[(dmpe)NiI]^+$ (335) und durch Abspaltung des zweiten Iodid-Ions zu $[(dmpe)Ni]^+$ (208, 16). Im ESIPos-Massenspektrum

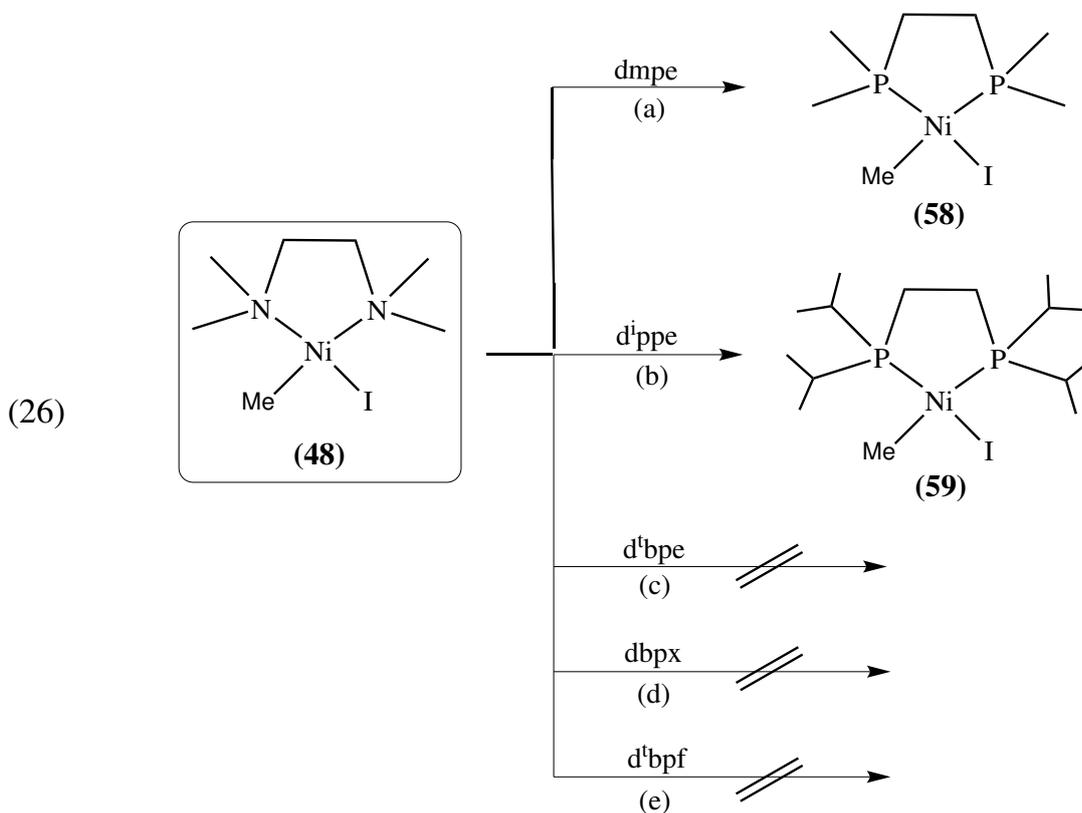
von **58** tritt als Basis-Ion $[M + Na]^+$ (373) auf. Weitere Ionen sind $[(dmpe)NiI]^+$ (223, 10) und $[2M - I]^+$ (573, 4).

Im EI-Massenspektrum von **59** (125 °C) wird das Molekülion $m/z = 462$ zu 31% relativer Intensität beobachtet. Dieses bildet durch Abspaltung der Methyl-Gruppe das Basis-Ion $[(d^i\text{ppe})NiI]^+$ (447), welches weiter durch Abspaltung des Iodid-Ions zu $[(d^i\text{ppe})Ni]^+$ (320, 45) fragmentiert. Nacheinander werden die ^iPr -Gruppen des $d^i\text{ppe}$ -Liganden abgespalten. Im ESIpos-Massenspektrum von **59** tritt als Basis-Ion $[M - I]^+$ (335) auf. Als weiteres Ion wird $[2M - I]^+$ (799, 15) beobachtet.

NMR-Spektren von **58** und **59**

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **58** und **59** wurden bei Raumtemperatur in THF- d_8 aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **58** tritt für die NiCH_3 -Gruppe ein scharfes Singulett bei $\delta(\text{H})$ 0.05 auf. Für die PCH_2 -Gruppen des dmpe -Liganden wird ein leicht verbreitertes Signal und für die PCH_3 -Protonen ein Duplett beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die dmpe -Phosphoratome Signale bei $\delta(\text{P})$ 52.0 und 34.0 mit der Kopplung $^2\text{J}(\text{PP}) = 16$ Hz.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **59** beobachtet man für die NiCH_3 -Gruppe ein Multiplett bei $\delta(\text{H})$ 0.26 und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Quartett bei $\delta(\text{C}) -4.1$. Für den $d^i\text{ppe}$ -Liganden tritt im ^1H -NMR-Spektrum ein Multiplett für die PCH_2 -Gruppen und zwei Multipletts unterschiedlicher PCH -Protonen auf. Ein weiteres Multiplett wird für die CH_3 -Gruppen erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein Multiplett für die PCH -Gruppen und zwei Multipletts für die PCH_2 -Gruppen beobachtet. Für die CH_3 -Gruppen treten vier Dupletts auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für die $d^i\text{ppe}$ -Phosphoratome Signale bei $\delta(\text{P})$ 88.5 und 73.8 mit der Kopplung $^2\text{J}(\text{PP}) = 9.8$ Hz.

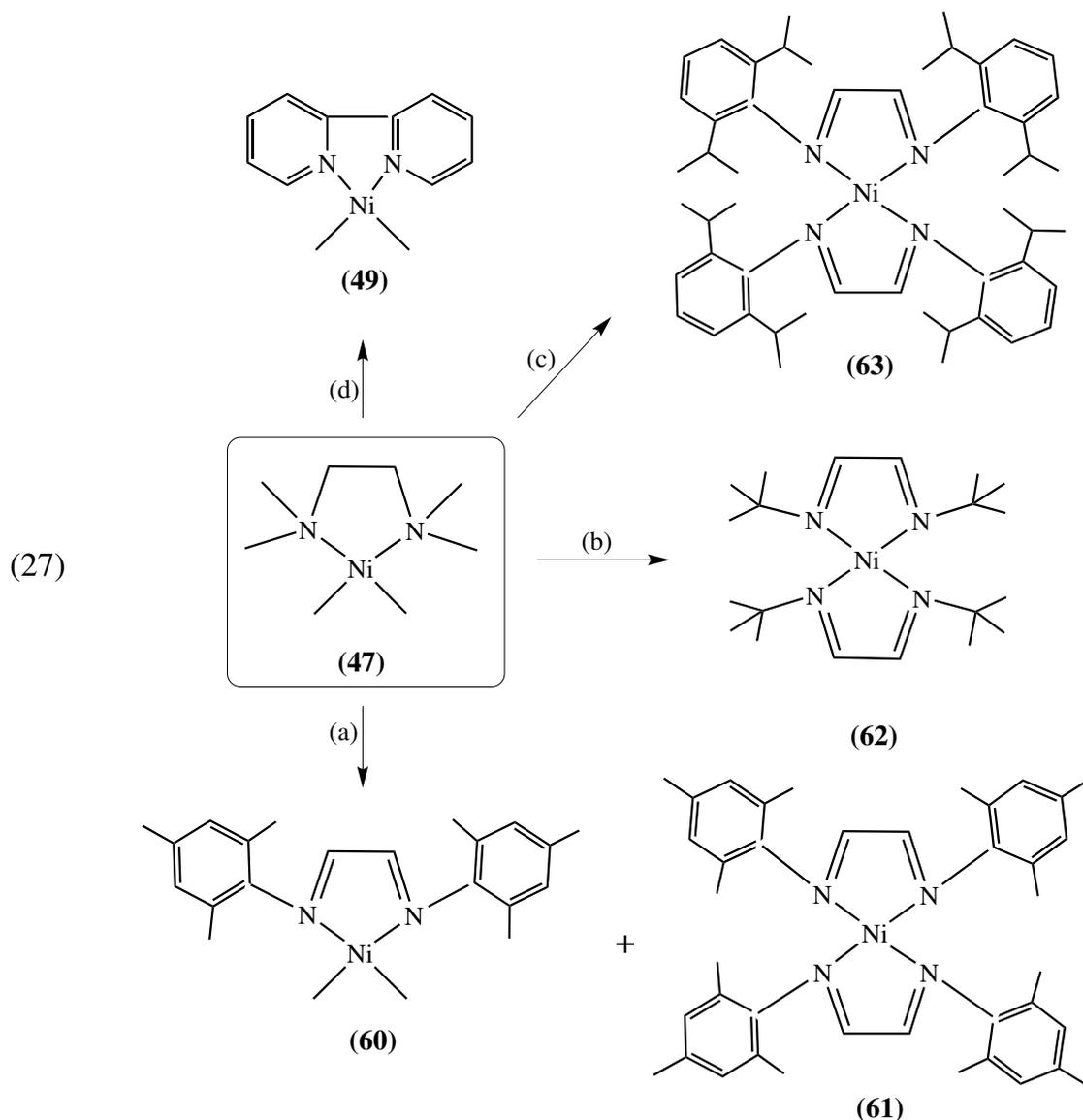


V.4.6 Reaktion von 47 mit $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$

Eine THF-Lösung von $(tmeda)NiMe_2$ (**47**) färbt sich bei Raumtemperatur durch Zugabe von einem Äquivalent $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$ grün. Nach Abkondensation des THF und Aufnahme des Rückstandes mit Pentan können durch fraktionierte Kristallisation im Temperaturbereich zwischen -10 °C und -40 °C rote Kristalle von $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2NiMe_2$ (**60**) und grüne Kristalle von $[\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2]_2Ni$ (**61**) isoliert werden (Gl. 27a). Interessanterweise lösen sich die roten Kristalle von **60** wie die von **61** mit grüner Farbe. Auch wenn die Reaktion bei -80 °C durchgeführt wurde, war es nicht möglich, ausschließlich **60** zu erhalten. Die glatte Synthese von **61** erfolgt durch Reaktion von **48** mit 2 Äquivalenten $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$ in über 85% Ausbeute.

Die analoge Reaktion mit einem Äquivalent 2,2'-Bipyridyl (bipy) wurde bereits 1988 von Wilke beschrieben [45]. Er erhielt einen grünen $(bipy)_2NiMe_2$ -Komplex unter Erhaltung der $NiMe_2$ -Einheit. Dies zeigt, dass die reduktive Eliminierung der Methyl-

gruppen, anders als bei **48**, offenbar erst durch einen stärkeren π -Akzeptor eintritt (angenommene Abstufungen der Donor/Akzeptorstärken s. Tabelle V.1).



NMR-Spektren von **60** und **61**

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **60** wird für die *p*-Me- und für die *o*-Me-Gruppen jeweils ein Signal beobachtet. Die $(\text{NCH})_2$ -Gruppe liefert im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls ein Signal für die Doppelbindungs-H- und C-Atome. Für die beiden Phenyl-Ringe treten im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen in *meta*-Position ein Signal und im ^{13}C -NMR-Spektrum vier Signale auf. Für die NiMe_2 -Gruppe wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein Singulett beobachtet. Die beiden Hälften des Komplexes sind gleich.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **61** haben die gleichen Signalmuster wie die Spektren von **60**. Ein Unterschied besteht darin, dass alle Signale von **61** zu höherem Feld verschoben sind und keine $NiMe_2$ -Signale auftreten. Offenbar sind beide Diazabutadien-Liganden und in diesen die beiden „Hälften“ gleich.

V.4.7 Reaktion von **47** mit $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2$ oder $\{CHN(^tBu)\}_2$

Die ockergelbe Lösung von $(tmeda)NiMe_2$ (**47**) in THF färbt sich bei Zugabe von einem Äquivalent $\{CHN(^tBu)\}_2$ oder $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2$ bei Raumtemperatur gelb-grün. Wird das THF durch Pentan ersetzt, so fällt nicht umgesetztes und in Pentan unlösliches **47** aus, das abgetrennt wird. Aus der verbleibenden grünen Lösung scheidet sich bei $-78\text{ }^\circ C$ $[\{CHN(^tBu)\}_2]_2Ni$ (**62**) (Gl. 27b) bzw. $[\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2]_2Ni$ (**63**) (Gl. 27c) ab. **62** und **63** wurden auch erhalten, wenn die Reaktion bei $-78\text{ }^\circ C$ durchgeführt wurde. $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2NiMe_2$, das bereits von Svoboda [50] durch Umsetzung von $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2NiBr_2$ mit CH_3MgI hergestellt worden ist, ist somit aus **47** nicht zugänglich. Die direkte Synthese von **62** bzw. **63** erfolgt durch Reaktion von **48** mit zwei Äquivalenten $\{CHN(^tBu)\}_2$ bzw. $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2$ in über 85% Ausbeute.

NMR-Spektren von **62** und **63**

Im 1H -NMR-Spektrum von **62** tritt ein Signal für die tBu -Gruppen sowie ein Signal für den Imidazol-Ring auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für die tBu -Gruppen insgesamt 2 Signale und für den Imidazol-Ring ein CH-Signal.

Im 1H -NMR-Spektrum von **63** werden für die *iso*-Propyl-Gruppen ein Multiplett der CH-Protonen und ein Duplett der Methyl-Protonen beobachtet. Die $(NCH)_2$ -Gruppe liefert ein CH-Signal und die Phenyl-Protonen nicht aufgelöste Signale. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten vier Signale der Phenylring-C-Atome, weitere zwei Signale der *iso*-Propyl-Gruppen sowie ein Signal der Doppelbindungs-C-Atome der $(NCH)_2$ -Gruppe auf. Die NMR-Signale von **63** sind zu höherem Feld als die Signale von $\{CHN(C_6H_3-2,6-$

$i\text{Pr}_2\}}_2\text{NiMe}_2$ verschoben, analog der Verschiebung zwischen **61** und **60**. Wie für **61** sind auch für **62** und **63** die beiden Diazabutadien-Liganden und ihre jeweiligen „Hälften“ gleich.

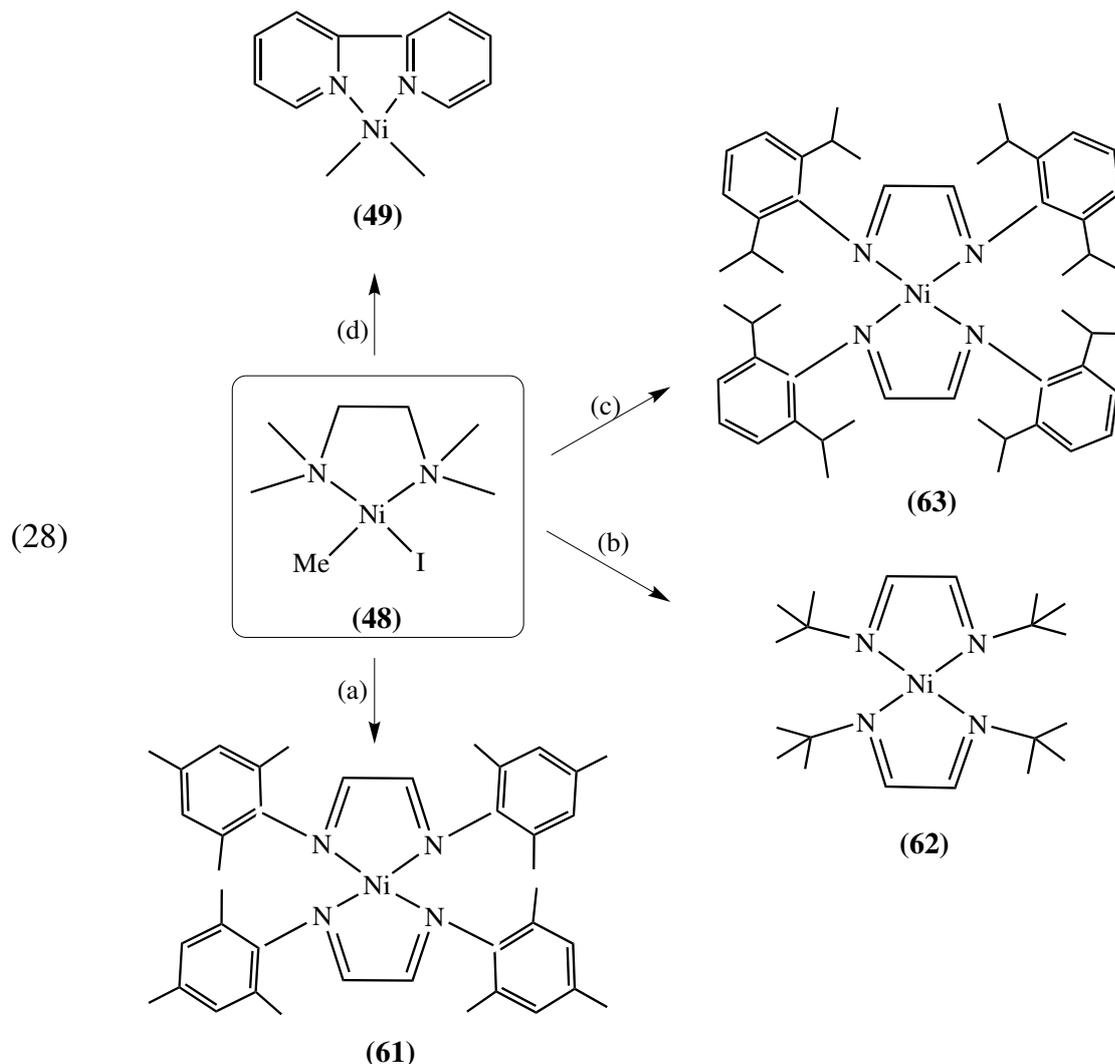
V.4.8 Reaktion von **48** mit $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2$ oder $\{\text{CHN}(t\text{Bu})\}_2$

Versetzt man eine auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte THF-Lösung von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ (**48**) mit einem Äquivalent $\{\text{CHN}(t\text{Bu})\}_2$ oder $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2$, so entsteht eine braun-grüne Lösung. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert nicht umgesetztes **48** aus, welches von der Lösung abgetrennt wird. Tauscht man bei der verbliebenen grünen Lösung das THF gegen Pentan aus, so scheiden sich bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ grüne Kristalle von $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2]_2\text{Ni}$ (**61**) (Gl. 28a) bzw. $[\{\text{CHN}(t\text{Bu})\}_2]_2\text{Ni}$ (**62**) (Gl. 28b) ab. Scheinbar läßt sich in **48** mit π -Akzeptoren eine glatte reduktive Eliminierung der Methylgruppe und des Iodatoms unter Freisetzung von MeI herbeiführen.

V.4.9 Reaktion von **48** mit $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\}_2$

Wird zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten THF-Lösung von **48** ein Äquivalent $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\}_2$ gegeben, so tritt eine Farbänderung nach blau ein. Durch Erwärmen der Reaktionslösung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ tritt ein Farbumschlag nach braun-grün ein. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert nicht umgesetztes **48** aus, welches von der Lösung abgetrennt wird. Bei der verbliebenen grünen Lösung wird zur besseren Kristallisation das Lösungsmittel durch Pentan ausgetauscht, so dass sich bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ grüne Kristalle von $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\}_2]_2\text{Ni}$ (**63**) abscheiden (Gl. 28c).

Möglicherweise verläuft die Reaktion schrittweise, so dass die anfangs blaue Lösung durch $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\}_2\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ hervorgerufen wird. Es war jedoch auch bei Durchführung der Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich, die Reaktion auf Stufe der blauen Verbindung zu halten und diese zu isolieren. Die glatte Synthese von **63** erfolgt durch Reaktion von **48** mit 2 Äquivalenten $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\}_2$ in 77% Ausbeute.



V.4.10 Reaktion von 48 mit 2,2'-Bipyridin

Wird eine auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte THF-Lösung von $(tmeda)Ni(Me)I$ (**48**) mit der äquimolaren Menge 2,2'-Bipyridin versetzt, so entsteht eine grüne Reaktionslösung mit gelbem Niederschlag. Dieser wird von der Lösung abfiltriert, und in der Lösung wird THF durch Ether ersetzt. Nach dem Abkühlen der etherischen grünen Lösung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ scheiden sich rote Nadeln von $(bipy)NiMe_2$ (**49**) [45] in 38% Ausbeute ab (Gl. 28d).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **49** treten für den bipy-Liganden ein Duplett und zwei Multipletts auf; für die $NiMe_2$ -Protonen wird ein Singulett erhalten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man fünf Signale für den bipy-Liganden und ein Signal für die C-Atome der $NiMe_2$ -Gruppe.

V.5 Verhalten von **48** gegenüber TICp

Versetzte man eine violette Lösung von (tmeda)Ni(Me)I (**48**) in THF bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der äquimolaren Menge TICp, so färbte sich die Reaktionslösung olivebraun und es fiel ein feiner Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt wurde. NMR-Spektroskopie ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, THF- d_8) der Reaktionslösung zeigte, dass 60% nicht umgesetztes **48** und 40% (tmeda)NiMe₂ (**47**) in der Reaktionslösung vorlagen, letzteres ist durch einen Methylaustausch entstanden. Einheitliche Kristalle wurden nicht erhalten.

V.6 Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungen zu Komplexen mit einem Ni(CH₃)₂- bzw. Ni(CH₃)I-Fragment

In Hinblick auf eine mögliche Synthese von [(NHC)NiH]Y-Komplexen waren auch (tmeda)Ni(Me)X-Komplexe mit X = Halogenid von Interesse. In diesen sollte der tmeda-Ligand durch ein Carben und X gegen ein komplexes Anion ausgetauscht werden. (tmeda)Ni(Me)I (**48**) wurde durch Umsetzung von (tmeda)NiMe₂ (**47**) mit MeI in hohen Ausbeuten erhalten. Ein analoger Chlorid-Komplex (tmeda)Ni(Me)Cl konnte nicht erhalten werden. Des Weiteren zeigte sich, dass durch Umsetzung von **48** mit Silbersalzen komplexer Anionen AgY (Y = OTf, BF₄, SbF₆) erhaltene Komplexe des Typs (tmeda)Ni(Me)Y nicht beständig sind. Offenbar sind (tmeda)Ni(Me)X/Y-Komplexe nur für relativ fest gebundene Liganden X bzw. Y beständig.

(tmeda)Ni(Me)I (**48**) zersetzt sich im Massenspektrum wie (tmeda)NiMe₂ (**47**) bereits zu Beginn der Messung. Die NMR-Spektren von **47** und **48** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind vereinbar mit einem gefalteten (tmeda)Ni-Chelat-Fünfring, dessen Konformationswechsel bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam ist.

Versuche, den tmeda-Liganden in (tmeda)NiMe₂ (**47**) und (tmeda)Ni(Me)I (**48**) durch andere Donoren zu verdrängen, ergaben, dass mit kleinen zweizähligen Phosphanliganden wie dmpe und dⁱppe ein tmeda-Austausch unter Erhaltung des Ni(CH₃)₂- bzw. Ni(CH₃)I-Fragments unter Bildung von (dmpe)NiMe₂ (**50**), (dⁱppe)NiMe₂ (**51**),

(dmpe)Ni(Me)I (**58**) und (d^i ppe)Ni(Me)I (**59**) möglich ist. Mit den größeren Phosphanen d^f bpe und dbpx erfolgte dagegen nur mit **47** eine Reaktion. Dabei unterlag (d^f bpe)NiMe₂ (**52**) nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur in THF einer Thermolyse, während (dbpx)NiMe₂ (**57**) nur als Intermediat durchlaufen wurde und die Thermolyseprodukte isoliert wurden. In beiden Fällen sind die Thermolyseprodukte der zweikernige Hydrid-Komplex $\{(P-P)NiH\}_2$ (**53**, **55**), $(P-P)Ni(C_2H_4)$ (**54**, **56**) und Ethen. Bei Ethen-Zugabe wurden ausschließlich **54** und **56** erhalten. In den EI-Massenspektren aller $(P-P)NiMe_2$ - und $(P-P)Ni(Me)I$ -Verbindungen wurden die Molekülionen nachgewiesen.

Ein tmeda-Austausch in (tmeda)NiMe₂ (**47**) mit dem 1,4-Diazabutadien $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$ war unter Bildung von $(\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2)NiMe_2$ (**60**) nur teilweise möglich; zudem bildete sich $[\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2]_2Ni$ (**61**) als Nebenprodukt. Ansonsten wurden durch die Umsetzungen von **47** und **48** mit $\{CHN(^tBu)\}_2$ oder $\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2$ sowie von **48** mit $\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$ ausschließlich die Bis-1,4-Diazabutadien-Ni-Komplexe $[\{CHN(^tBu)\}_2]_2Ni$ (**62**) und $[\{CHN(C_6H_3-2,6-^iPr_2)\}_2]_2Ni$ (**63**) erhalten.

Durch tmeda-Austausch in **48** gegen ein Carben ließen sich keine stabilen Verbindungen gewinnen.

VI Nickel(0)-Komplexe mit bidentaten

Di-*tert*-butylphosphin-Liganden

VI.1 Vorangegangene Arbeiten

Seit langem beschäftigt sich unsere Gruppe mit der Modifizierung der Eigenschaften von Nickel(0)-Zentren durch ein- und zweizählige Phosphanliganden wie z.B. PR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph, } i\text{Pr}$) [51], $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PMe}_2$ ($n = 1, 2$) [52], ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ ($n = 1, 2, 3$) [53] und ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}{}^i\text{Pr}_2$ ($n = 2, 3, 4$) [54]. Als Coliganden traten Ethen und Ethin, aber auch *cod*, *cdt*, CO, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Heptadien auf. Den *tert*-butyl-substituierten Chelatphosphanen kommt durch den hohen sterischen Anspruch und die starken σ -Donor-Eigenschaften der Phosphoratome ein besonderes Interesse zu. An Ni(0), dem kleinsten d^{10} -Element, kommt diese Eigenschaft verstärkt zum Tragen.

Für die Bestimmung der Ligandeneigenschaften von ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ ($d^t\text{bpe}$) an Ni(0), dessen Kegelöffnungswinkel nach Tolman [55] 184° [56] beträgt, wurden ab 1992 in unserer Arbeitsgruppe in umfassenden Studien Ethen, Ethin, *cdt*, *cod*, CO, Butadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Heptadien als Gegenliganden am $[(d^t\text{bpe})\text{Ni}(0)]$ -Fragment untersucht [53]. $d^t\text{bpe}$ bevorzugte in allen Komplexen eine chelatisierende Koordination. Eine nicht chelatisierende Koordination von $d^t\text{bpe}$ ist bisher nur für $(\kappa^1-d^t\text{bpe})\text{NiCl}(\text{O},\text{N}:\eta^2\text{-TEMPO})$ (TEMPO = Tetramethylpiperidinoxid) [57] und den Silber-Komplex $[(\mu-d^t\text{bpe})\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BF}_4]_2$ [58] bekannt. Weiterhin zeigte sich, dass mit Alkenen und Alkinen das Ni-Atom stets trigonal-planar koordiniert ist und potentielle Chelat-Bildner wie *cod*, Butadien und 1,5-Hexadien η^2 -gebunden sind. Aus kinetischen Gründen sind die Komplexe mit den sterisch anspruchsvollen Alken-Liganden *cdt* und *cod* bezüglich Alken-Verdrängungsreaktionen reaktionsträge oder sogar unreaktiv.

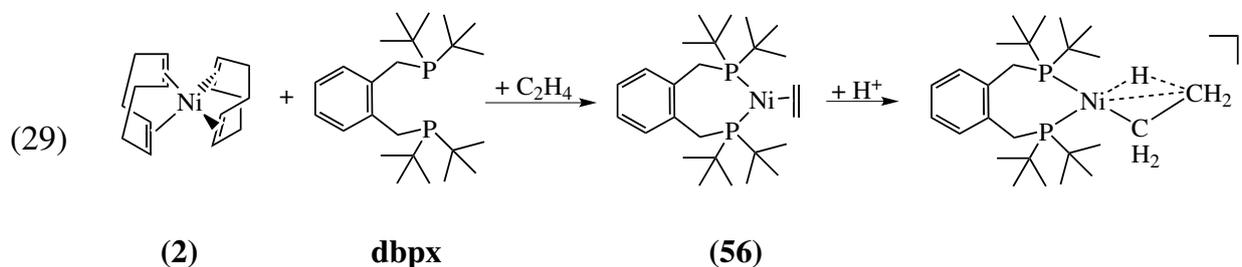
Mit ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ ($d^t\text{bpp}$) wurden von Bonrath [54] bereits 1988 analoge Komplexe mit Ethen, Ethin und Butadien hergestellt. Auch hier wurde eine chelatisierende Koordination des $d^t\text{bpp}$ -Liganden gefunden.

Nickel(0)-Komplexe des Grundkörpers ${}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ ($d^t\text{bpm}$) zusammen mit Stiben oder Tolan, die durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sind, wurden erstmals 1990 von Hofmann [59] erhalten. Pörschke [60] erhielt vier Jahre später durch die Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) mit $d^t\text{bpm}$ den Komplex $(\eta^1-{}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**65**), in dem der zweizählige Ligand η^1 -gebunden ist. Wird **65** mit Ethin im Überschuss versetzt, entsteht unter Verdrängung eines Ethen-Liganden $(\eta^1-{}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)$. In der weiteren Reaktion wird Ethin am $12e-[(\eta^1-{}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}]$ -Komplexfragment zu Benzol cyclotrimerisiert.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, welche Eigenschaften Ni(0)-Alken-Komplexe mit den ebenfalls *tert*-butyl-substituierten Phosphan-Liganden 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)xylol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-(CH}_2\text{P}{}^t\text{Bu}_2)_2$, dbpx) und 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{P}{}^t\text{Bu}_2)_2$, $d^t\text{bpf}$) zeigen.

VI.2 Bekanntes über (dbpx)-Ni(0)-Komplexe

$(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**) wurde erstmals 1991 von Spencer et. al. [61] aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$, dbpx und Ethen hergestellt (Gl. 29) und NMR-spektroskopisch charakterisiert ($\delta(\text{H})$ 2.20 (C_2H_4), $\delta(\text{P})$ 49.7; in C_6D_6). Durch Protonierung wurde **56** in ein β -agostisches Nickel-Ethyl-Kation überführt.

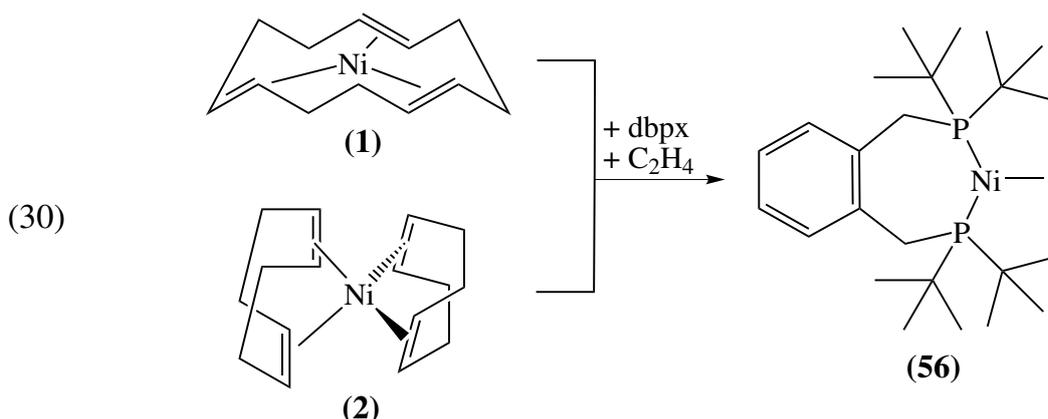


56 wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits in Kap. V.4.3 als Thermolyseprodukt der Umsetzung von $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (**47**) mit dbpx vorgestellt. Ebenso wurde **56** aus $\{(\text{dbpx})\text{NiH}\}_2$ (**55**) durch Ethylen-Zugabe erhalten.

Zur näheren Bestimmung der Liganden-Eigenschaften von dbpx an Nickel(0) habe ich dieses mit homoleptischen Nickel(0)-Alken-Komplexen umgesetzt. Durch die Reaktion von $\text{Ni}(\text{codt})$ (**1**) mit dbpx wird kein einheitliches Produkt erhalten, und zwischen $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**) und dbpx ohne Ethen-Zusatz erfolgt keine Reaktion. Eine Reaktion beobachtet man jedoch, wenn **1** und **2** mit dbpx in Gegenwart von Ethylen gerührt werden. Ebenso setzt sich $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) mit dbpx um.

VI.3 Synthese von $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**)

Wird die gelbe etherische Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit der äquimolaren Menge dbpx versetzt, so scheiden sich aus der resultierenden gelben Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle von $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**) in 82% Ausbeute ab (Gl. 30). Ebenso gelangt man zu **56**, indem man $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**) in einer konzentrierten THF-Lösung mit der äquimolaren Menge dbpx versetzt und bei Raumtemperatur Ethylen einleitet. Nach Austausch des THF gegen Ether lassen sich Kristalle von **56** bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in 89% Ausbeute isolieren (Gl. 30).



Der Komplex **56** ist als Feststoff sowie in Lösung bei 20 °C stabil und in den gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Im EI-Massenspektrum des Komplexes **56** bei einer Verdampfungstemperatur von 120 °C tritt als größtes Ion [(dbpx)Ni]⁺ ($m/z = 452$) auf, dass zugleich Basis-Ion ist.

VI.3.1 NMR-Spektren von **56**

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **56** wurden in THF-*d*₈ aufgenommen. In den Tabellen VI.1 und VI.2 sind die NMR-Daten von **56**, des freien dbpx sowie weiterer Produkte zum Vergleich aufgeführt.

Für den dbpx-Liganden in **56** beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum ein Duplett für die ^tBu-Gruppen und ein weiteres Duplett für die PCH₂-Gruppen. Für die C₆H₄-Gruppe treten zwei Multipletts auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum weisen die ^tBu-Gruppen für die quaternären und Methyl-C-Atome zwei Dupletts auf und für die PCH₂-Gruppe wird ein Multiplett beobachtet. Drei weitere Multipletts treten für die C₆H₄-Gruppe auf. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei δ(P) 51.8. Für den Ethen-Liganden tritt ein Duplett bei δ(H) 2.00 und ein Multiplett bei δ(C) 31.8 auf (Tab. VI.2). Die Spektren sind mit einem im Zeitmittel C_{2v}-symmetrischen Komplex vereinbar.

Tabelle VI.1: ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten des dbpx-Liganden von **56**, **66**, **67** und von dbpx

	δ(H)			δ(C)						δ(P)
	C ₆ H ₄	CH ₂	^t Bu ₂	<i>i</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₂	P
dbpx	7.53, 7.00	3.12	1.16	139.9	131.7	125.9	32.5	30.3	27.6	24.9
(dbpx)Ni(C ₂ H ₄) (56)	7.32, 7.01	3.49	1.28	139.7	133.5	125.9	36.8	35.7	31.0	51.8
(dbpx)Ni(CO) ₂ (66)	7.28, 7.04	3.36	1.33	138.7	134.0	126.5	36.3	31.8	30.5	60.0
(dbpx)Ni(NO) ₂ (67)	7.47, 7.17	3.60	1.33	137.5	134.3	127.2	36.8	29.0	30.2	67.1

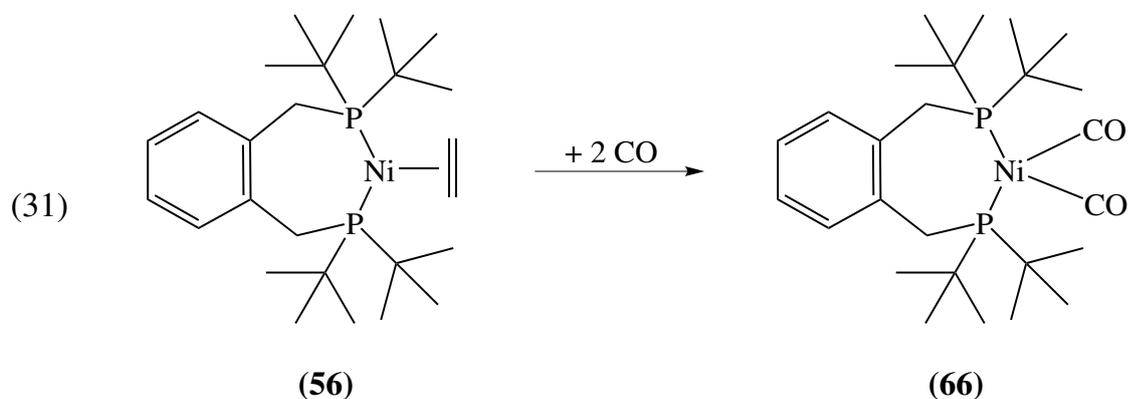
Lösungsmittel: THF-*d*₈

Tabelle VI.2: Vergleich der Ethen-Resonanz von **56** mit der anderer (Ligand)M(C₂H₄)-Komplexe in THF-d₈. ^aLösungsmittel C₆D₆

(Ligand)M(C ₂ H ₄)	$\delta(\text{H}) \text{ C}_2\text{H}_4$	Lit.
(ⁱ Pr ₂ PC ₃ H ₆ P ⁱ Pr ₂)Ni(C ₂ H ₄)	1.48	[54]
(ⁱ Pr ₂ PC ₄ H ₈ P ⁱ Pr ₂)Ni(C ₂ H ₄)	1.59	[54]
(^t Bu ₂ PC ₃ H ₆ P ^t Bu ₂)Ni(C ₂ H ₄)	1.70	[54]
(ⁱ Pr ₂ PC ₂ H ₄ P ⁱ Pr ₂)Ni(C ₂ H ₄)	1.74	[54]
(^t Bu ₂ PC ₂ H ₄ P ^t Bu ₂)Ni(C ₂ H ₄)	1.82	[53]
(d^tbpf)Ni(C₂H₄) (69)	1.85	
(dbpx)Ni(C₂H₄) (56)	2.00, 2.20^a	
(Me ₂ PC ₃ H ₆ PMe ₂)Ni(C ₂ H ₄)	2.26 ^a	[61]
(dbpx)Pd(C ₂ H ₄)	2.86 ^a	[61]
(dbpx)Pt(C ₂ H ₄)	2.18 ^a	[62]

VI.3.2 Reaktion von 56 mit CO zu (dbpx)Ni(CO)₂ (66)

Eine gelbe Lösung von (dbpx)Ni(C₂H₄) (**56**) reagiert bei Raumtemperatur in Ether mit CO zu einer farblosen Lösung, aus der beim Abkühlen auf –10 °C farblose Kuben von (dbpx)Ni(CO)₂ (**66**) in 85% Ausbeute kristallisieren (Gl. 31).



Spektren von **66**

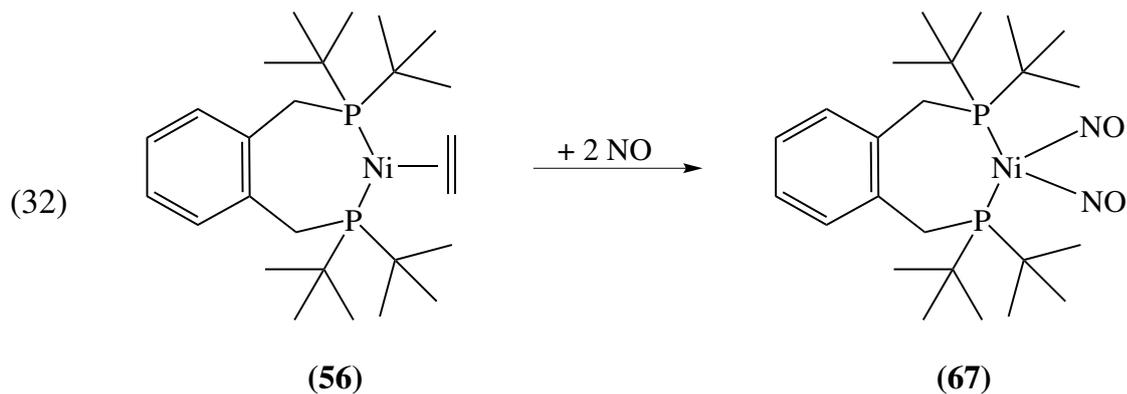
Die MS-, IR- und NMR-Spektren dieses Komplexes sind vergleichbar mit denen schon bekannter Bis(phosphan)-Nickel(0)-CO-Komplexe [63]. So wurde im EI-Massenspektrum des Komplexes **66** bei einer Verdampfungstemperatur von 110 °C das Ion [(dbpx)NiCO]⁺ (*m/z* = 480, 12) nachgewiesen; dieses ist durch Abspaltung einer CO-Gruppe aus M⁺ entstanden. Basis-Ion ist [(dbpx)Ni]⁺ (452).

Im IR-Spektrum zeigt **66** für den CO-Liganden mit $\nu = 1978 \text{ cm}^{-1}$ (A₁) und 1908 cm^{-1} (B₁) die typischen Banden eines L₂Ni(CO)₂-Komplexes.

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **66** wurden in THF-*d*₈ aufgenommen (siehe Tabelle VI.1). Das Signalmuster des dbpx-Liganden in **66** entspricht dem von **56** und wurde bereits oben beschrieben. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man bei $\delta(\text{C})$ 204.2 das charakteristische Signal der CO-Gruppe.

VI.3.3 Reaktion von **56** mit NO zu (dbpx)Ni(NO)₂ (**67**)

Eine konzentrierte THF-Lösung von **56** wird bei –78 °C mit NO umgesetzt. Es tritt sofort ein Farbumschlag von gelb nach blau ein. Nach einer Stunde wird das überschüssige NO bei –78 °C im Vakuum entfernt, und nach einem Tag lassen sich blaue Mikro-Kristalle von (dbpx)Ni(NO)₂ (**67**) in 87% Ausbeute isolieren (Gl. 32).



Spektren von **67**

67 läßt sich unter den Bedingungen des EI-Massenspektrometers nicht unzersetzt verdampfen. Im ESIpos-Massenspektrum von **67** (THF) tritt als einziges Ion $[(\text{dbpx})\text{NiNO}]^+$ (482) auf.

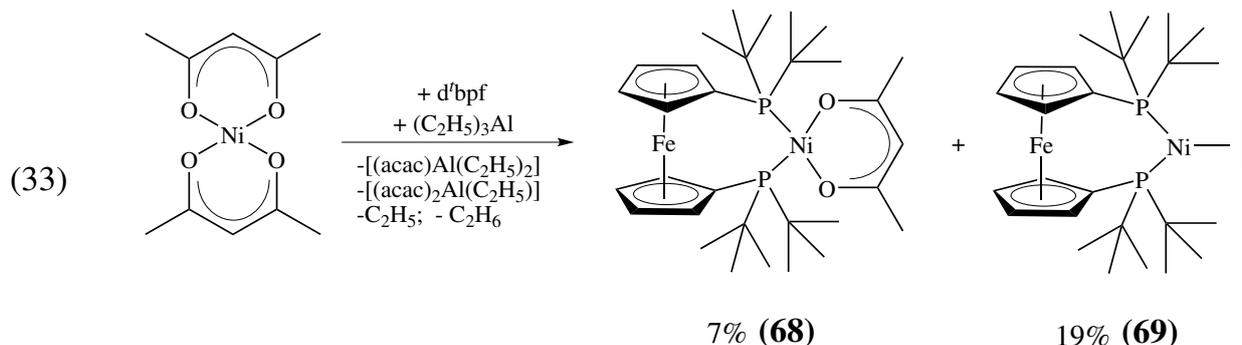
Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **67** wurden in THF- d_8 aufgenommen (siehe Tabelle VI.1). Das Signalmuster des dbpx-Liganden in **67** entspricht dem in **56** und wurde bereits oben beschrieben.

VI.3.4 Reaktivität von **56** gegenüber Ethin, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod, cot und H_2

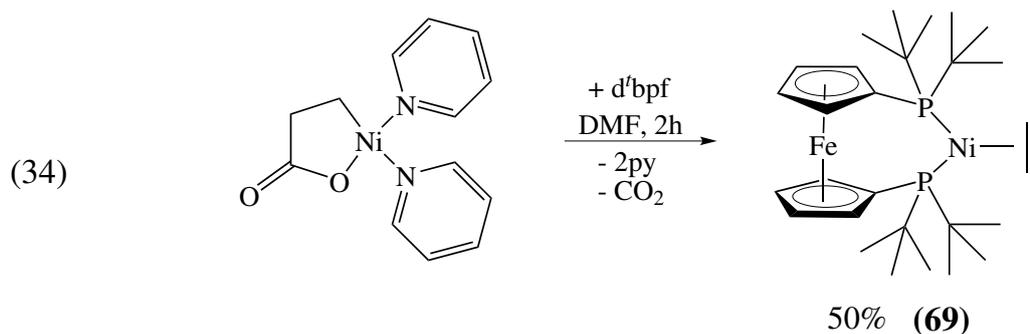
Die intensiv gelbe, etherische Lösung von $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**) zeigt mit Ethin bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ keine Reaktion. Oberhalb $-60\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man das Ausfallen eines roten Niederschlags von Polyacetylen, so dass **56** bereits bei dieser Temperatur die Polymerisation von Ethin katalysiert. Mit 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod oder cot ließ sich der Ethen-Ligand bei Raumtemperatur nicht verdrängen. Bei allen Versuchen wurde **56** unverändert zurückerhalten. Auch mit H_2 konnte keine Umsetzung erreicht werden, obwohl $\{(\text{dbpx})\text{NiH}\}_2$ (**55**) stabil ist (Kap. V.4.3).

VI.4 Bekanntes über $(d^f\text{bpf})\text{-Ni(0)}$ -Komplexe

Die Arbeitsgruppe um Walther zeigte 2007, dass mit 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen ($d^f\text{bpf}$) stabile Ni(0)- und Ni(I)-Komplexe hergestellt werden können. Dabei reduzierte man $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in Gegenwart von $d^f\text{bpf}$ und Ethylen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ und erhielt zum einen die gewünschte Ni(I)-Verbindung $(d^f\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})$ (**68**) und als Nebenprodukt $(d^f\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) (Gl. 33) [64]. Die beiden Verbindungen wurden durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

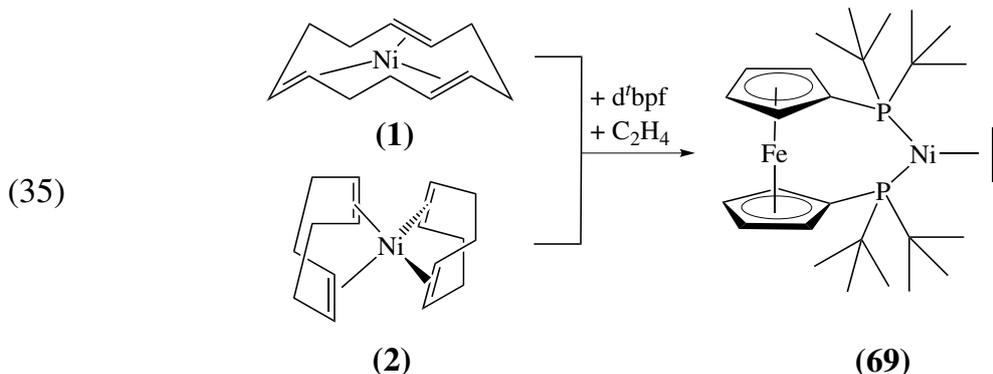


$(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) sowie das analoge $(1,1'$ -Bis(di-phenylphosphino)ferrocen)- $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ wurden gleichfalls von Walther ausgehend von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]$ hergestellt (Gl. 34) und NMR-spektroskopisch untersucht (NMR-Daten von **69**: $\delta(\text{H})$ 1.80 (DMF- d_7) und $\delta(\text{C})$ 36.6 (THF- d_8) für C_2H_4 , $\delta(\text{P})$ 65.6 (DMF- d_7)). $(1,1'$ -Bis(di-*iso*-propylbutylphosphino)ferrocen) $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ wurde durch Reaktion von $d^i\text{ppf}$ mit $\text{Ni}(\text{cdt})$ (**1**) und Ethylen hergestellt [65].



VI.5 Synthese von $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**)

Eine gelbe Pentan-Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit der äquimolaren Menge $d^t\text{bpf}$ versetzt. Aus der resultierenden gelben Lösung scheiden sich bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ intensiv gelbe Kristalle von $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) in 79% Ausbeute ab. Ebenso gelangt man zu **69**, indem man $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**) in einer konzentrierten THF-Lösung mit der äquimolaren Menge $d^t\text{bpf}$ versetzt und bei Raumtemperatur Ethylen einleitet. Nach Austausch des THF gegen Pentan werden Kristalle von $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in 89% Ausbeute isoliert (Gl. 35).



Im EI-Massenspektrum des Komplexes **69** wird bei einer Verdampfungstemperatur von 150 °C als größtes Ion $[(d^t bpf)Ni]^+$ ($m/z = 532$) beobachtet, dass zugleich Basis-Ion ist.

VI.5.1 NMR-Spektren von **69**

Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **69** wurden in THF- d_8 aufgenommen. In den Tabellen VI.3 und VI.2 sind die NMR-Daten von **69**, des freien $d^t bpf$ sowie weiterer Produkte zum Vergleich aufgeführt.

Für den $d^t bpf$ -Liganden in **69** beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum ein Duplett für die tBu -Gruppen und zwei Triplets für die Protonen der Cp-Ringe. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die C-Atome der Cp-Ringe drei Triplets auf (Kopplung mit P). Zwei weitere Triplets treten für die quaternären und Methyl-C-Atome der tBu -Gruppen auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei $\delta(P)$ 62.4. Für den Ethen-Liganden tritt ein Singulett bei $\delta(H)$ 1.85 und ein Triplett bei $\delta(C)$ 36.6 auf (Tab. VI.2). Die Spektren sind mit einem im Zeitmittel C_{2v} -symmetrischen Komplex vereinbar.

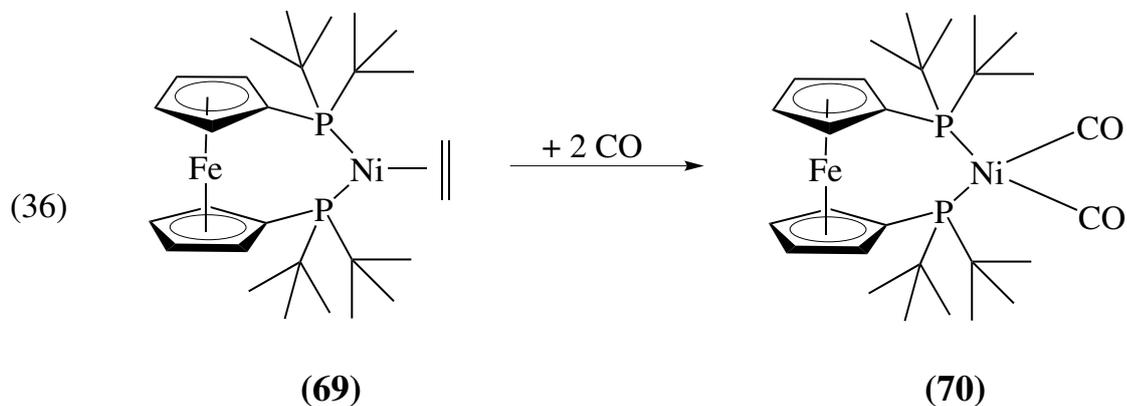
Tabelle VI.3: 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von **69**, **70** und $d^t bpf$

	$\delta(H)$		$\delta(C)$			$\delta(P)$	
	Cp	tBu	C_{ipso} (Cp)	CH (Cp)	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	P
$d^t bpf$	4.35, 4.22	1.19					27.8
$(d^t bpf)Ni(C_2H_4)$ (69)	4.47, 4.30	1.37	87.0	75.4, 69.7	37.4	32.1	62.4
$(d^t bpf)Ni(CO)_2$ (70)	4.45, 4.31	1.44	87.6	76.2, 70.2	37.4	32.2	70.8

Lösungsmittel: THF- d_8

VI.5.2 Reaktion von **69** mit CO zu $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**70**)

Wird eine etherische Lösung von **69** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Überschuss CO umgesetzt, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ feine gelbe Nadeln von $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**70**) in 85% Ausbeute isolieren lassen (Gl. 36). Die Kristalle sind bei Raumtemperatur stabil und lösen sich gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln.



Spektren von **70**

Die IR-, ^1H -, ^{31}P und ^{13}C -Spektren dieses Komplexes sind vergleichbar mit denen schon bekannter Bis(phosphan)-Nickel(0)-CO-Komplexe [63]. Im EI-Massenspektrum des Komplexes **70** wird bei einer Verdampfungstemperatur von $145\text{ }^\circ\text{C}$ der Basis-Ionenpeak $[(d^t\text{bpf})\text{Ni}]^+$ ($m/z = 532$) beobachtet. Weitere markante Peaks sind den Ionen $[(d^t\text{bpf})\text{NiCO}]^+$ (560, 5) und $[(d^t\text{bpf})]^+$ (474, 28) zuzuweisen. Im ESIpos (THF) wird das Basis-Ion $[(d^t\text{bpf} - \text{H})\text{Ni}]^+$ (533) beobachtet. Als weitere Ionen treten $[(d^t\text{bpf} + \text{H})]^+$ (475, 92) und $[(d^t\text{bpf} + \text{H})\text{NiCO}]^+$ (561, 18) auf.

Im IR-Spektrum zeigt **70** mit $\nu = 1970$ (A_1) und 1900 cm^{-1} (B_1) die typischen CO-Banden eines $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Komplexes.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **70** wurden in THF- d_8 aufgenommen (siehe Tabelle VI.3). Das Signalmuster des $d^t\text{bpf}$ -Liganden in **70** entspricht dem von **56** und wurde bereits oben beschrieben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bei $\delta(\text{C}) 204.3$ das Signal der CO-Gruppen.

VI.5.3 Reaktivität von **69** gegenüber NO, Ethin, 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod, cot, H₂ und MeI

Setzt man eine gelbe Pentan-Lösung von **69** mit Ethin im Überschuss um, so findet bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Verdrängung des Ethen-Liganden statt. Oberhalb $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine beginnende Rotfärbung der Lösung beobachtet, und nach kurzer Zeit fällt ein flockiger roter Niederschlag von Polyacetylen aus, so dass **69** bereits bei dieser Temperatur die Polymerisation von Ethin katalysiert. Mit einem Überschuss 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod, cot, H₂ oder MeI wurde bei Raumtemperatur keine Reaktion erreicht und **69** wurde unverändert zurück erhalten.

VI.6 Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungen

(dbpx)Ni(C₂H₄) (**56**) und (d^tbpf)Ni(C₂H₄) (**69**) sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung sehr stabil und bei tiefen Temperaturen gut löslich. Für beide Komplexe konnte im EI-Massenspektrum kein Molpeak nachgewiesen werden. Die Fragmentierung wird durch Ethen-Abspaltung eingeleitet; Basis-Ion ist [(Ligand)Ni]⁺.

(dbpx)M(C₂H₄)-Komplexe sind jetzt von Nickel, Palladium und Platin bekannt, so dass sich ein Vergleich der spektroskopischen Daten in der d¹⁰-Metall(0)-Homologenreihe anbietet (Tab. VI.2). Die Hochfeldverschiebung der ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen der Komplexe gegenüber freiem Ethen ($\delta(\text{H})$ 5.28) fällt für Palladium geringer aus als für Nickel und Platin. Die geringere Verschiebung von Ethen- wie auch Ethin-Resonanzen in Phosphin-Palladium-Komplexen gegenüber den Ni- und Pt-Analoga wurde bereits früher in Zusammenhang mit anderen Phosphin-Metall-Ethen- und Ethin-Komplexen beobachtet [66]. Dies ist mit einer für Palladium schwächeren Rückbindung zum olefinischen Liganden vereinbar. Allgemein sind Pd(0)-Alken- und -Alkin-Komplexe relativ zu den Gruppenhomologen weniger stabil. Mit d^tbpf als Ligand sind keine Pd- und Pt-Ethen-Komplexe bekannt.

Der Ethen-Ligand in **56** und **69** lässt sich durch CO und NO unter milden Bedingungen verdrängen. Dabei bewirken die *tert*-Butyl-Substituenten am Phosphor einen hohen Ladungsfluss zum Nickel und zugleich eine starke sterische Abschirmung. Die hohe sterische Abschirmung könnte dafür verantwortlich sein, dass durch 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, cod und cot keine Verdrängung des Ethen-Liganden erreicht wird. Ebenso erfolgt mit H₂ keine Reaktion. **56** wie auch **69** katalysieren ab $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Polymerisation von Ethin.

Die IR-, ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren der Carbonyl-Komplexe **66** und **70** sind mit denen schon bekannter Bis(phosphan)-Nickel(0)-CO-Komplexe vergleichbar [63]. So wird im IR-Spektrum eine gegenüber freiem CO ($\nu_{\text{CO}} = 2143\text{ cm}^{-1}$) langwellige Verschiebung der CO-Liganden beobachtet ($\nu \approx 1970\text{ (A}_1\text{)}$ und $1900\text{ cm}^{-1}\text{ (B}_1\text{)}$). Diese Banden entsprechen den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der beiden äquivalenten Carbonyl-Gruppen; diese Lagen sind in Übereinstimmung mit der bekannten hohen Donorstärke *tert*-Butyl-substituierter Phosphane [55a]. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man bei $\delta(\text{C})$ 204 das charakteristische Signal der CO-Gruppe und im EI-Massenspektrum tritt typisch für (Ligand)Ni(CO)₂-Komplexe das Ion $[(d^f\text{bpf})\text{NiCO}]^+$ auf. Mit **66** und **70** sind 18-Elektronen-Komplexe gegeben, während die Ethen-Komplexe **56** und **69** eine 16-Elektronen-Konfiguration aufweisen.

Lediglich für **56** führte die Ethen-Verdrängung mit NO zu einem einheitlichen Produkt (dbpx)Ni(NO)₂ (**67**), während für *d^fbpf* ein Komplex des Typs (L–L)Ni(NO)₂ nicht hergestellt werden konnte. Bekannte tetraedrische Nickel-Nitrosyl-Komplexe gehören zum Typ L₃Ni(NO) und L₂NiX(NO) (L = Phosphin oder Phosphit, X = Anion) mit einem linearen NO-Liganden [67]. Die Komplexe CpNi(NO) und Cp*Ni(NO) haben eine lineare Ni–NO-Einheit im Grundzustand und eine η^2 -NO-Einheit im angeregten Zustand [68]. Diphosphin Liganden (L–L) kommen in Komplexen z.B. des Typs (L–L)NiX(NO), (L–L)Ni(PPh₃)(NO), (L–L)₂₋₃Ni₂X₂(NO)₂ und (L–L)Ni(PR₃)X(NO) vor [69].

Es gelang nicht, ausgehend von Ni(cdt) (**1**), Ni(cod)₂ (**2**), Ni(Hexadien)₂ oder Ni(acac)₂ mit 2 dbpx oder 2 d^tbpf einen Ni(Ligand)₂-Komplex herzustellen, obwohl Ni{C₆H₄-*o*-(CH₂PPh₂)₂}₂ in der Literatur erwähnt ist [70]. Auch mit d^tbpe erhielten Pörschke et al. kein Ni(d^tbpe)₂, obwohl Ni(dⁱppe)₂ zugänglich ist [53]. Führte er dagegen die Reaktion mit nur einem d^tbpe durch, so erhielt er (d^tbpe)Ni(Olefin)-Komplexe (Olefin = cod, cdt, Hexadien). Bei Versuchen, **2** mit 1 dbpx oder 1 d^tbpf umzusetzen, wurde keine Reaktion beobachtet. Bei der Reaktion von **1** und Ni(Hexadien)₂ mit 1 dbpx bzw. 1 d^tbpf wurden komplizierte NMR-Spektren erhalten, so dass diese Reaktionen nicht weiter verfolgt wurden.

VII Gold(I)-Komplexe mit bidentaten

Di-*tert*-butylphosphin-Liganden

VII.1 Vorbemerkungen

Gold(I) weist wie Ni(0) eine d^{10} -Elektronenkonfiguration auf, besitzt jedoch einen um etwa 12 pm größeren Radius (Ni 124 pm; Au 136 pm). Die Chemie des Goldes wird durch die Oxidationsstufen (I) und (III) geprägt, wobei in anorganischen Verbindungen Au(I) überwiegt. In $(R_3P)AuX$ -Komplexen ($X = Cl, Br, I, CN, \text{etc.}$) ist das Au(I)-Zentrum meist linear koordiniert, $R_3P-Au-X$ (14 VE) [71], aber auch trikoordinierte Komplexe $(R_3P)_2AuX$ (16 VE) sowie tetraedrische Komplexe (18 VE) sind bekannt. Komplexe des Au(I) mit Diphosphin-Liganden $R_2P(CH_2)_nPR_2$ sind relativ selten [72]. Die isolierten Komplexe lassen sich in vier Gruppen einteilen (Abb. VII.1):

(A) Dikoordinierte Digoldkomplexe $[Au_2LCl_2]$ ($L = Me_2PCH_2PMe_2$ [73], $d'bpf$ [74], $C_6H_4\text{-}o\text{-(CH}_2PPh_2)_2$ [75], $Fe(C_5H_4PPh_2)_2$ und $Fe(C_5H_4^iPr_2)_2$ [76]) sowie analoge Methylkomplexe $[Au_2LMe_2]$ ($Me_2P(CH_2)_nPMe_2$ mit $n = 1$ [73], 2 [77]).

(B) Binukleare acht-gliedrige Ringe $[Au_2L_2X_2]$ mit zwei nahezu linear koordinierten AuX_2 -Einheiten ($L = Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$, $n = 1 - 3, 5$; CF_3CO_2 [78] und $Me_2P(CH_2)_2PMe_2$, $n = 1 - 3$; $X = Cl, Br, I, ClO_4, SbF_6$ [78a,d], [79]).

(C) Polymere Komplexe $[AuLX]_n$ ($L = Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$, $X = CF_3CO_2$ [78b] und $^iPr_2P(CH_2)_2P^iPr_2$, $X = Cl$ [80]).

(D) Monomere trigonal-planare Komplexe $[AuLCl]$ ($L = 9,9\text{-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthen}$, $9,9\text{-Dimethyl-4,5-bis(3,5-dimethylphenylphosphino)-xanthen}$ [81])

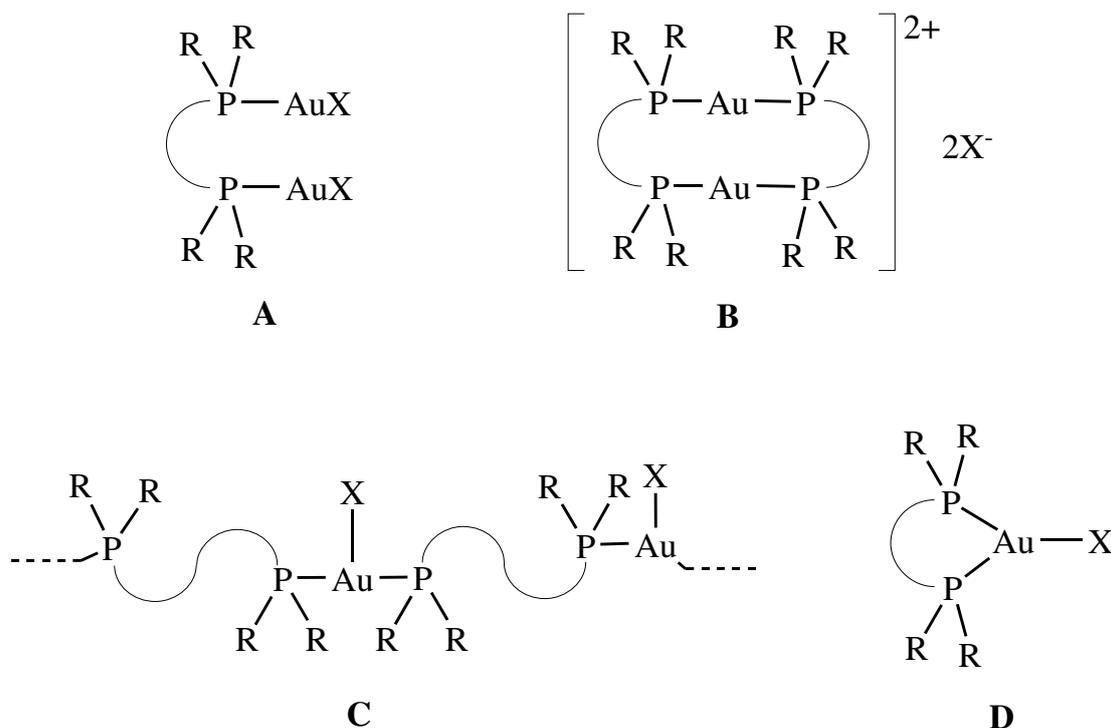
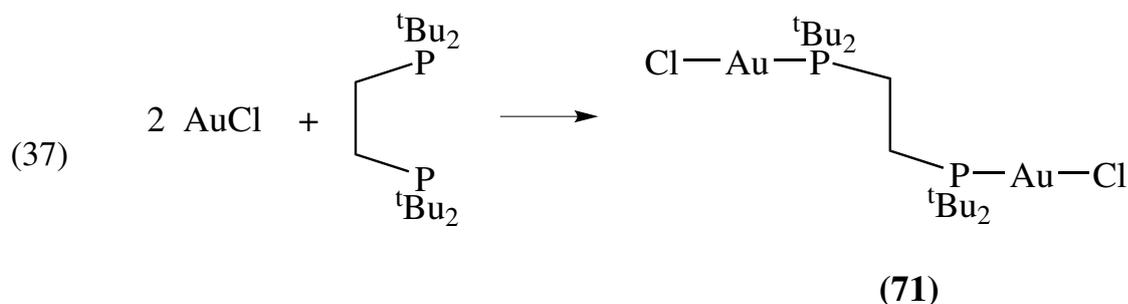


Abbildung VII.1: Koordinationsweisen von Diphosphin-Liganden an Gold(I)

Gold-Komplexe mit Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan ($t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2$, $d^t\text{bpe}$) als Ligand sind bisher unbekannt. In unserer Gruppe wurden die Ligandeneigenschaften von $d^t\text{bpe}$ gegenüber Nickel, Palladium und Platin ausgiebig untersucht. Die Eigenschaften von $d^t\text{bpe}$ als Ligand an Ni(0) wurden bereits in Kapitel VI.1 erläutert. Es war nun von Interesse, welche Koordinationsverbindungen Gold(I) mit $d^t\text{bpe}$ eingeht.

VII.2 Synthese von $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**)

Wird die gelbe Suspension von AuCl in Methylenchlorid mit einem halben Äquivalent $d^t\text{bpe}$ versetzt, so entsteht eine farblose Lösung, aus der nach Zusatz der gleichen Menge Methanol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ die farblose Digoldverbindung $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**) in 97% Ausbeute kristallisiert (Gl. 37). Die Verbindung ist gut löslich in CH_2Cl_2 und MeOH, zersetzt sich dabei aber zu etwa 2% (geschätzt) unter Goldabscheidung.



VII.2.1 Massenspektren von 71

Im EI-Massenspektrum von **71** (210 °C) wird das Molekülion $m/z = 782$ zu 1% relativer Intensität beobachtet. Dieses fragmentiert durch Abspaltung eines Chlorid-Ions zu dem Basis-Ion $[(d^t\text{bpe})\text{Au}_2\text{Cl}]^+$ (747), welches nacheinander die *t*Bu-Gruppen des *d*^tbpe-Liganden abspaltet. Des Weiteren treten die Ionen $[(d^t\text{bpe})\text{AuCl}]^+$ (550, 24) und $[(d^t\text{bpe} - ^t\text{Bu})\text{Au}]^+$ (457, 42) auf, die ebenfalls durch Abspaltung der *t*Bu-Gruppen weiter fragmentieren. Außerdem wird $[d^t\text{bpe}]^+$ (261, 28) beobachtet.

VII.2.2 NMR-Spektren von 71

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren des Di-Gold-Komplexes $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**) wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen. In Tabelle VII.1 sind die NMR-Daten dieses Komplexes, des freien *d*^tbpe und weiterer Produkte zum Vergleich aufgeführt.

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für **71** ein Duplett für die *t*Bu-Gruppen und ein Signal für die PCH₂-Gruppen. Im ¹³C-NMR-Spektrum weisen die *t*Bu-Gruppen für die quaternären und die Methyl-C-Atome zwei Signale auf, und für die PCH₂-Gruppe wird ein Signal beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt ein Signal auf. Im Vergleich zum freien *d*^tbpe sind neben der ³¹P-Resonanz alle ¹H-Resonanzen und die ¹³C-Resonanz von PCH₂ zu tieferem Feld verschoben. Die Spektren lassen auf das Vorliegen äquivalenter *d*^tbpe- bzw. Komplex-Hälften schließen.

Tabelle VII.1: ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von d^fbpe und der Goldkomplexe **71** – **73**

	$\delta(\text{H})$		$\delta(\text{C})$			$\delta(\text{P})$
	PCH ₂	C(CH ₃) ₃	PCH ₂	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	P
d ^f bpe [53]	1.55	1.12	31.5	29.8	22.0	36.8
(d ^f bpe)(AuCl) ₂ (71)	2.22	1.38	36.0	29.5	22.0	78.6
(d ^f bpe)AuCl (72)	2.60	1.41	36.0	30.3	20.2	84.3
[(d ^f bpe)Au(CH ₂ Cl ₂)]SbF ₆ (73)	2.40	1.50	37.6	30.6	21.8	87.2

Lösungsmittel: CD₂Cl₂

VII.2.3 Röntgen-Strukturanalyse von **71**

Die Struktur des Komplexes **71** wurde mittels Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. VII.2). Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c (No. 15) mit vier identischen Molekülen in der Elementarzelle. Die Moleküle sind in zwei Schichten angeordnet, wobei die Moleküle innerhalb einer Schicht die gleiche Orientierung haben und die Moleküle verschiedener Schichten zueinander gewinkelt sind. Jedes Goldatom ist von einem Chlorid- und einem Phosphoratom des Phosphan-Liganden koordiniert. Die Moleküle zeigen C_i-Symmetrie, somit ist die PC₂H₄P-Einheit planar. Die P–Au–Cl-Einheiten sind annähernd linear (177.4°) und zu unterschiedlichen Seiten von der PC₂H₄P-Ebene abgewinkelt (C1*–C1–P1–Au1 = 25.8°).

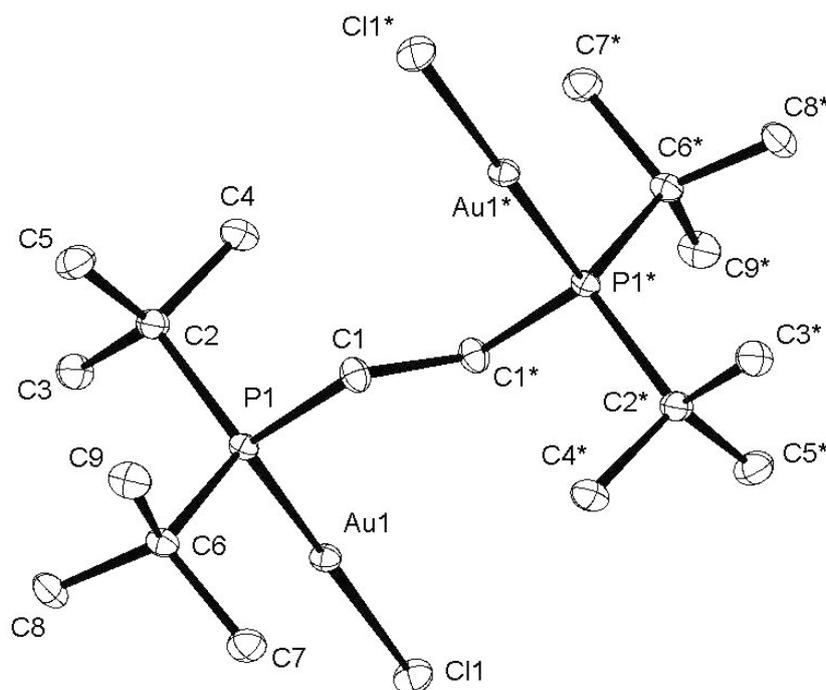


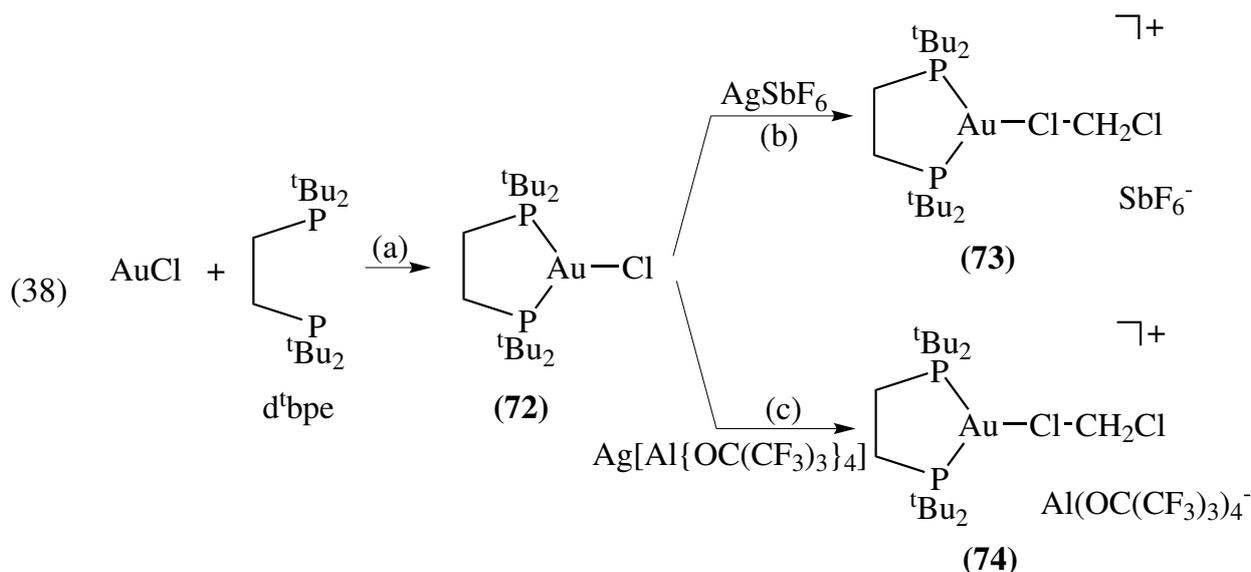
Abbildung VII.2: Molekülstruktur von **71** im Kristall. Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Au1–P1 = 2.2535(5), Au1–Cl1 = 2.3046(5), C2–P1–Au1 = 112.04(6), P1–Au1–Cl1 = 177.416(18), C1–P1–Au1 = 112.40(7), C6–P1–Au1 = 109.80(7)

VII.3 Synthese von (*d^tbpe*)AuCl (**72**)

Versetzt man AuCl mit einem Äquivalent *d^tbpe* in Methylenchlorid, so bildet sich auch hier innerhalb einer halben Stunde eine farblose Lösung. Zur besseren Kristallisation wird das Lösungsmittel gegen Methanol ausgetauscht. Beim Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheiden sich große farblose Kristalle von (*d^tbpe*)AuCl (**72**) in 92% Ausbeute ab (Gl. 38a). Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 und MeOH löslich und zersetzt sich beim erneuten Lösen zu etwa 2% unter Goldabscheidung. In anderen gängigen Lösungsmitteln wie THF, Ether, Pentan, Toluol, Aceton, DMF und DMSO ist die Verbindung unlöslich.

Wird (*d^tbpe*)AuCl (**72**) in *tmeda* suspendiert, so tritt innerhalb mehrerer Stunden keine Reaktion ein. Versucht man hingegen, (*tmeda*)AuCl auf direktem Wege durch Umsetzung von AuCl mit *tmeda* herzustellen, so wird bereits nach zwei Minuten reines Gold aus der Reaktionslösung abgeschieden.

Es gelang nicht, **72** in THF mit (tmeda)MgMe₂ zu (d^tbpe)AuMe oder mit LiAlH₄ zu (d^tbpe)AuH umzusetzen.



VII.3.1 Spektren von **72**

Im EI-Massenspektrum von **72** (180 °C) wird das Moleküllion $m/z = 550$ mit großer Intensität (44%) beobachtet. Dieses fragmentiert durch Abspaltung einer ^tBu-Gruppe und einem Chlorid-Ion zu [(d^tbpe - ^tBu)Au]⁺ (457, 55), welches weitere ^tBu-Gruppen abspaltet. Außerdem wird [d^tbpe]⁺ (261, 28) beobachtet.

Das bei 220 °C aufgenommene EI-Massenspektrum weist auf die Digoldverbindung (d^tbpe)(AuCl)₂ (**71**) hin (Moleküllion $m/z = 782$, 1%), die vermutlich erst bei der Messung als Thermolyseprodukt entstanden ist. Im ESIpos-Massenspektrum von **72** (CH₂Cl₂/CH₃CN) werden in geringen Intensitäten die Ionen [(d^tbpe)₂Au₂Cl]⁺ (1066, 1), [(d^tbpe)₂Au]⁺ (834, 8) und [(d^tbpe)Au₂Cl]⁺ (747, 5) beobachtet. Basis-Ion ist [(d^tbpe)Au(d^tbpe - CH₂)]⁺ (791). Als weiteres markantes Ion tritt [(d^tbpe)Au]⁺ (515, 21) auf.

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **72** wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen (siehe Tabelle VII.1). Im Vergleich zu den Spektren von **71** sind insbesondere die ¹H-Signale und das ³¹P-Signal des d^tbpe-Liganden von **72** noch stärker zu tieferem Feld verschoben.

VII.4 Synthese von $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**)

Versetzt man $(d^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**) mit der äquivalenten Menge AgSbF_6 in Methylenchlorid, so fällt innerhalb einer halben Stunde aus der farblosen Lösung AgCl aus. Nachdem dieses von der Reaktionslösung abgetrennt wurde, scheiden sich beim Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristallnadeln von $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**) in 87% Ausbeute ab (Gl. 38b). Die Kristalle werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet und sind anschließend kaum mehr in Methylenchlorid löslich. Als Feststoff und in Lösung ist **73** bei Raumtemperatur stabil.

Analog wurde $(d^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**) mit der äquivalenten Menge $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in Methylenchlorid bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Auch hier wurde nach dem Abtrennen von AgCl eine farblose Lösung erhalten, die sich bei Raumtemperatur schnell zersetzt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden farblose Kristalle von vermutlich $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**74**) erhalten (Gl. 38c), die sich jedoch beim Trocknen im Vakuum zersetzen und deshalb nicht weiter untersucht wurden.

VII.4.1 Spektren von **73**

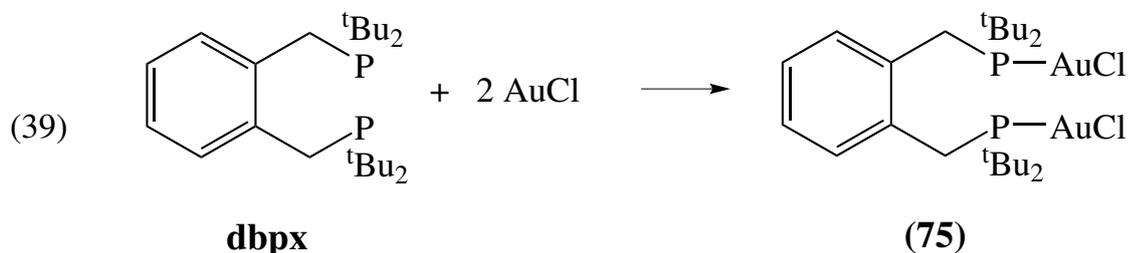
Im ESIpos-Massenspektrum (CH_2Cl_2) wird als größtes Ion $[(d^t\text{bpe})\text{Au}]^+$ ($m/z = 515$) beobachtet, das auch Basis-Ion ist. Im ESI_{neg}-Spektrum tritt SbF_6^- zu 100% auf.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren des Mono-Gold-Komplexes **73** wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen (siehe Tabelle VII.1). Das Signalmuster des $d^t\text{bpe}$ -Liganden in **73** entspricht dem in **71** und **72**, wobei die Signale (bis auf $\delta(\text{H})$ von PCH_2) noch stärker als für **72** zu tieferem Feld verschoben sind.

VII.5 Synthese von (dbpx)(AuCl)₂ (75)

Gold(I)-Komplexe mit 1,2-Bis(di-*tert*-butylphosphino)xylol (dbpx) sind bislang nicht bekannt. Als Komplex mit verwandtem Liganden ist {C₆H₄-*o*-(CH₂PPh₂)₂}(AuCl)₂ [75] bekannt geworden, in dem an jedes Phosphoratom AuCl linear koordiniert ist (Abb. VII.1A)

Setzt man AuCl mit einem halben Äquivalent C₆H₄-*o*-(CH₂P^{*t*}Bu₂)₂ (dbpx) in Methylchlorid um, so entsteht eine leicht gelbe Lösung, aus der sich etwas Gold abscheidet. Durch Zugabe von Methanol erhält man bei -40 °C farblose Nadeln von (dbpx)(AuCl)₂ (75) in 92% Ausbeute (Gl. 39).



VII.5.1 Massenspektren von 75

Im EI-Massenspektrum (225 °C) von **75** tritt M⁺ (*m/z* = 858) zu 1% auf. Dessen Fragmentierung wird durch Chlorid-Abspaltung eingeleitet, wodurch das Basis-Ion [(dbpx)Au₂Cl]⁺ (823) entsteht. Dieses fragmentiert weiter durch ^{*t*}Bu-Abspaltung zu [(dbpx - ^{*t*}Bu)Au₂Cl]⁺ (767, 4) und [(dbpx - 2 ^{*t*}Bu)Au₂Cl]⁺ (709, 12) und durch Gold-Abspaltung zu [(dbpx)AuCl]⁺ (626, 16) und [(dbpx - ^{*t*}Bu)AuCl]⁺ (569, 11). Des Weiteren wird [(dbpx)Au]⁺ (591, 27) gebildet, welches weiter durch schrittweise Abspaltung aller ^{*t*}Bu-Gruppen fragmentiert.

Im ESImpos-Spektrum (CH₂Cl₂/MeOH) wird als Basis-Ion [(dbpx)Au₂Cl]⁺ (823) beobachtet. Drei weitere Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

VII.5.2 NMR-Spektren von **75**

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **75** wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen. In Tabelle VII.2 sind die NMR-Daten von **75** sowie von freiem dbpx aufgeführt.

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Duplett für die ^tBu -Gruppen und ein weiteres Duplett für die PCH_2 -Gruppen. Für die C_6H_4 -Gruppe treten zwei Multipletts auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen die ^tBu -Gruppen für die quaternären und Methyl-C-Atome insgesamt zwei Dupletts auf und für die PCH_2 -Gruppe wird ein Multiplett beobachtet. Drei weitere Multipletts treten für die C_6H_4 -Gruppe auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **75** wird ein Signal beobachtet. Die für beide ^tBu - und PCH_2 -Gruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum und für die Phosphor-Atome im ^{31}P -NMR-Spektrum auftretenden einfachen Signalsätze lassen auf das Vorliegen äquivalenter dbpx-Hälften schließen.

Tabelle VII.2: ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von **75** und dbpx

	$\delta(\text{H})$			$\delta(\text{C})$						$\delta(\text{P})$
	C_6H_4	CH_2	P^tBu_2	<i>i</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_2	P
dbpx	7.53, 7.00	3.12	1.16	139.9	131.7	125.9	32.5	30.3	27.6	24.9
75	7.74, 7.25	3.73	1.34	133.3	133.3	127.8	36.6	30.1	27.0	74.4

Lösungsmittel: CD_2Cl_2

VII.5.3 Weitere Versuche von AuCl mit dbpx oder d^tbpf

Setzt man AuCl dagegen mit nur einem Äquivalent dbpx in Methylenchlorid um, so entsteht nach 30 Minuten eine farblose Lösung, aus der bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von vermutlich $(\text{dbpx})\text{AuCl}$ (**76**) erhalten werden. Die isolierten Kristalle sind in Methylenchlorid nur schwer wieder löslich.

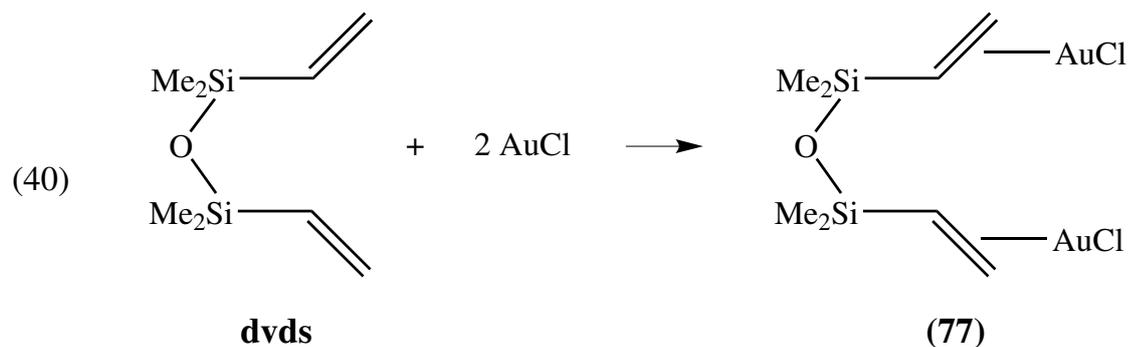
Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren einer Lösung von **76** in CH_2Cl_2 zeigen drei sehr ähnliche Signalsätze im Verhältnis 2:2:1. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann das Signal bei $\delta(\text{P})$ 24.9 dem freien dbpx zugeordnet werden; die beiden anderen Signale liegen bei $\delta(\text{P})$ 30.6 und 84.5. Aus den Literaturdaten der verschiedenen möglichen Koordi-

nationen der Gold-Komplexe aus Abb. VII.1 geht hervor, dass eine geringe chemische Verschiebung gegenüber dem freien Liganden nur bei acht-gliedrigen Ringen (**B**) beobachtet wurde. Somit lässt sich vermuten, dass die Verbindung mit $\delta(\text{P})$ 30.6 als binuklearer acht-gliedriger Ring (**B**) vorliegt und die Verbindung mit $\delta(\text{P})$ 84.5 eine polymere (**C**) oder trigonale Koordination (**D**) der Zusammensetzung (dbpx)AuCl besitzt. Weitere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

Wird AuCl mit 0.5 oder 1 Äquivalent 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen (*d'*bpf) in Methylenchlorid umgesetzt, so färbt sich die anfangs orange Lösung orangebraun. Es wurden keine Kristalle erhalten und nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein dickflüssiger Rückstand. Laut NMR-Analyse entstehen mehrere Produkte nebeneinander. Vergleicht man die Spektren der Umsetzung von AuCl mit 0.5 *d'*bpf mit den bekannten Daten von (*d'*bpf)(AuCl)₂ [74], so kann das Produkt nur zu etwa 7% nachgewiesen werden.

VII.6 Synthese von (dvds)(AuCl)₂ (77)

Versetzt man AuCl mit Divinyltetramethyldisiloxan (dvds) in Methylenchlorid, so bildet sich innerhalb einer halben Stunde eine farblose Lösung. Beim Abkühlen auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheiden sich farblose Kristalle von (dvds)(AuCl)₂ (77) in 86% Ausbeute ab (Gl. 40). Die Kristalle werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Anschließend dürfen sie keinem weiteren Vakuum ausgesetzt werden, da dies bereits nach kurzer Zeit zur Zersetzung des Produkts führt. Trotz der leichten Zersetzung scheint es bemerkenswert, dass sich ein Olefin-Komplex der gegebenen Zusammensetzung bildet.



Wird AuCl mit einem Überschuss 1,6-Heptadien umgesetzt, so bildet sich ebenfalls nach 30 min ein weißer Niederschlag. Dieser kann jedoch nicht erneut gelöst werden. Es wird eine Verbindung der Zusammensetzung (1,6-Heptadien)(AuCl)₂ vermutet. Die Umsetzung von AuCl mit 1,5-Hexadien wurde bereits von Hüttel [82] durchgeführt. Auch er beschrieb einen unlöslichen weißen Niederschlag der Zusammensetzung (1,5-Hexadien)(AuCl)₂. Die Reaktion von AuCl mit Diallylether, cod und cot verläuft unter Gold-Abscheidung.

VII.6.1 Massenspektren von **77**

Im ESIpos-Massenspektrum (CH₂Cl₂) von **77** tritt als Basis-Ion [(dvds)Au₂Cl]⁺ (*m/z* = 615) auf. Dieses zersetzt sich unter Chlorid-Abspaltung und beginnender Zersetzung des dvds-Liganden zu [(dvds – 3 Me)Au₂]⁺ (534, 11). Durch Abspaltung kleinerer Fragmente des Moleküliions treten als weitere Ionen [(dvds)AuCl – Me]⁺ (403, 31), [(dvds)AuCl – CHCH₂]⁺ (391, 19) und [(dvds)Au]⁺ (383, 19) auf.

VII.6.2 NMR-Spektren von **77**

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **77** wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen. In Tabelle VII.3 sind die NMR-Daten von **77** sowie des freien dvds aufgeführt.

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für die SiMe₂-Gruppen ein scharfes Singulett. Die Vinyl-Gruppen liefern für die CH-Protonen ein Multiplett und für die CH₂-Protonen zwei Dupletts. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man für jede Gruppe ein Signal.

Tabelle VII.3: ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von dvds und **77**

	δ(H)			δ(C)		
	SiCH=CH ₂	SiCH=CH ₂	Si(CH ₃) ₂	SiCH=CH ₂	SiCH=CH ₂	Si(CH ₃) ₂
dvds	6.16	5.95, 5.75	0.17	139.7	131.7	0.35
77	5.38	5.28, 5.03	0.34	112.5	103.1	0.19

Lösungsmittel: CD₂Cl₂

VII.7 Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungen zu den Gold(I)-Komplexen

Neben den zahlreichen Komplexen mit chelatisierend gebundenem d^f bpe wie $(d^f\text{bpe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(d^f\text{bpe})\text{NiMe}_2$ waren zuvor nur zwei Komplexe bekannt, in denen d^f bpe nicht-chelatisierend an das Metall koordiniert ist, nämlich $(\kappa^1\text{-}d^f\text{bpe})\text{NiCl}(\text{O},\text{N}:\eta^2\text{-TEMPO})$ (TEMPO = Tetramethylpiperidinoxid) [57] und $[(\mu\text{-}d^f\text{bpe})\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BF}_4]_2$ [58]. Der d^f bpe-Ligand scheint somit eine chelatisierende Koordination an Metall-Zentren zu bevorzugen.

In dieser Arbeit wurden als neue Komplexe für Gold(I) mit dem d^f bpe-Liganden $(d^f\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**), $(d^f\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**), $[(d^f\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**) und $[(d^f\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**74**) erhalten. Während die Neutralkomplexe **71** und **72** nach wie vor Chlorid enthalten, führte der Austausch des Chlorid-Ions gegen ein komplexes Anion zu den Ionen-Komplexen **73** und **74**, in denen das Kation ein CH_2Cl_2 -Molekül enthält. Für **71** belegte die Kristallstrukturanalyse einen zweikernigen Aufbau, bei dem der d^f bpe-Ligand zwei AuCl -Einheiten verbrückt. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in **72** – **74** konnten bislang keine Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Von Interesse ist, ob beide Phosphoratome des d^f bpe-Liganden an $\text{Au}(\text{I})$ koordiniert sind. Während $\text{Au}(\text{I})$ -Komplexe in der Regel eine lineare Koordination bevorzugen, erzwingt hier der d^f bpe-Ligand möglicherweise eine trigonal-planare Koordination. Bei dieser wäre sowohl in **72**, als auch in **73** und **74** ein Cl-Atom an $\text{Au}(\text{I})$ gebunden.

Umsetzungen von AuCl mit dbpx und $d^f\text{bpf}$ führten nur mit 0.5 dbpx zu $(\text{dbpx})(\text{AuCl})_2$ (**75**) als einheitlichem Produkt. Das bekannte $(d^f\text{bpf})(\text{AuCl})_2$ (aus $\text{HAuCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $d^f\text{bpf}$ hergestellt [74]) war aus AuCl und $d^f\text{bpf}$ nicht zugänglich.

VIII Schlußbetrachtung

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind

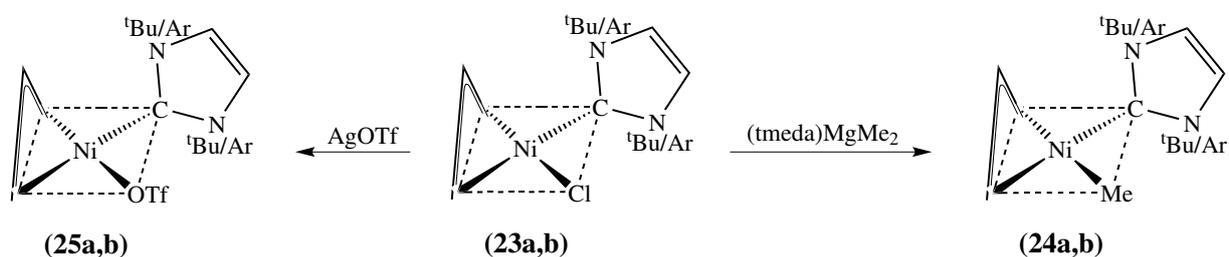
- die Synthese und Charakterisierung des ionischen CH_2Cl_2 -Solvat-Komplexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**), der im Vakuum in solvat-freies $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26**) übergeht; laut NMR-Spektren ist für $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})]^+$ im Zeitmittel Y-Geometrie anzunehmen,
- die Synthese und Charakterisierung analoger Cp-haltiger Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (NHC = IPr, IMes; **44a,b**); der CH_2Cl_2 -Ligand lässt sich hier mit C_2H_4 unter Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**45a,b**) verdrängen,
- die Synthese der Hydrid-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (NHC = IPr, IMes; **40a,b**), die beide durch Strukturanalysen charakterisiert wurden; in **40a** liegt der Imidazol-Fünfring exakt in der Koordinationsebene,
- die Synthese von $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ (**48**) als Reagenz zur Einbringung der $\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ -Gruppe,
- die Au(I)-Komplexe $(\mu\text{-d}^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**; Röntgenstrukturanalyse) und $(\text{d}^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**), von denen letzterer ebenfalls in CH_2Cl_2 -Solvat-Komplexe $[(\text{d}^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Y}$ (Y = SbF_6 (**73**), $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (**74**)) überführt wurde.

Für künftige Untersuchungen ist vorgesehen,

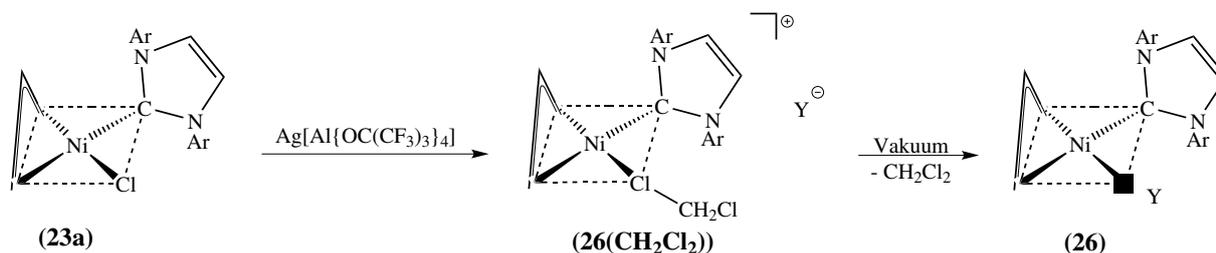
- den Reaktionsmechanismus der Bildung von $(\text{NHC})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (NHC = IPr, IMes; **41a,b**) ausgehend von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (**40a,b**) mit Ethylen zu bestimmen und **40a,b** mit anderen Alkenen, Dienen und Alkinen umzusetzen,
- zu prüfen, inwieweit in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**) der CH_2Cl_2 -Ligand im Vakuum freigesetzt wird oder von ungesättigten Substraten verdrängbar ist.

IX Zusammenfassung

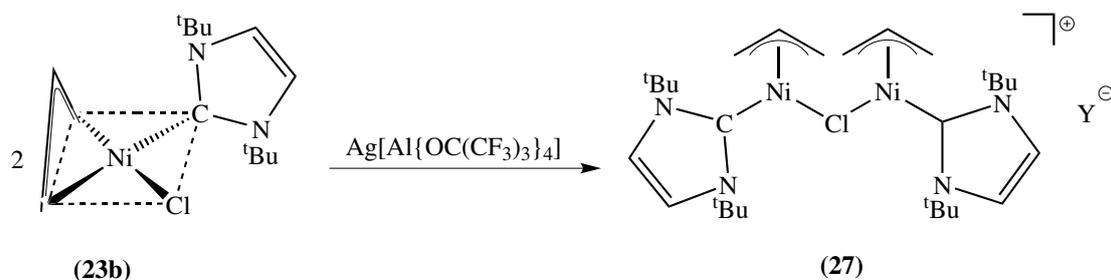
1. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ (IPr), $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ (IBu); **23a,b**) setzt sich mit $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ zu $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**24a,b**) um. Die Reaktion von **23a,b** mit AgOTf führt zu den Triflat-Komplexen $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**25a,b**).



2. Die Reaktion von $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{Cl}$ (**23a**) mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 ergibt das isolierbare CH_2Cl_2 -Solvat $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**). Im Vakuum bei Raumtemperatur verliert **26(CH₂Cl₂)** reversibel das in ihm enthaltene CH_2Cl_2 . Für den verbleibenden Komplex der Zusammensetzung $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26**) wird Y-Geometrie angenommen; die Bildung eines solchen Intermediates ist für **26(CH₂Cl₂)** NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



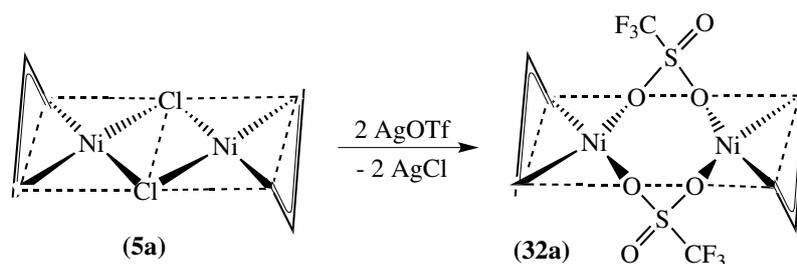
3. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ (**23b**) reagiert mit 0.5 $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 zu dem zweikernigen Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]_2(\mu\text{-Cl})[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**) als ein bei Raumtemperatur beständiges Diastereomengemisch; **27** zeigt mit weiterem $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ keine Reaktion.



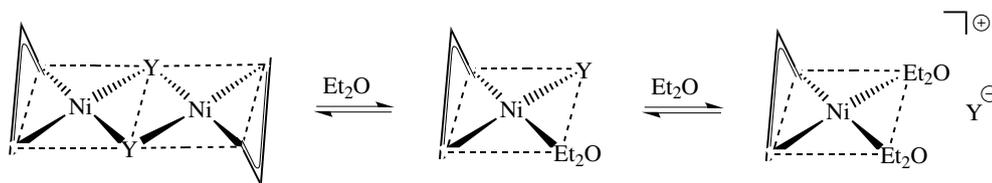
4. **26** und **27** bilden mit THF die THF-Solvate $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{THF})]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26a,b(THF)**) und mit Wasser die Hydrate $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{H}_2\text{O})]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26a,b(H₂O)**). Die Solvatmoleküle von **26a,b(THF)** und **26a,b(H₂O)** können im Vakuum nicht entfernt werden. Chemische und NMR-spektroskopische Befunde führten zu folgender Reihe zunehmender Nucleophilie/Basizität bezüglich des $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]^+$ -Komplexrumpfs:



5. Die Reaktion von $\{(\pi\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) (**5a,b**) mit AgOTf liefert das isolierbare $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**) und nicht isolierbares $\{(\pi\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32b**). Aufgrund der hohen Löslichkeit ist für beide Verbindungen ein niedrig assoziierter Aufbau, z.B. als Dimeres, anzunehmen. Aus **32a** entsteht in Ether $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$ (**33**), das sich ebenfalls kristallin abscheidet, im Vakuum jedoch Et_2O verliert.

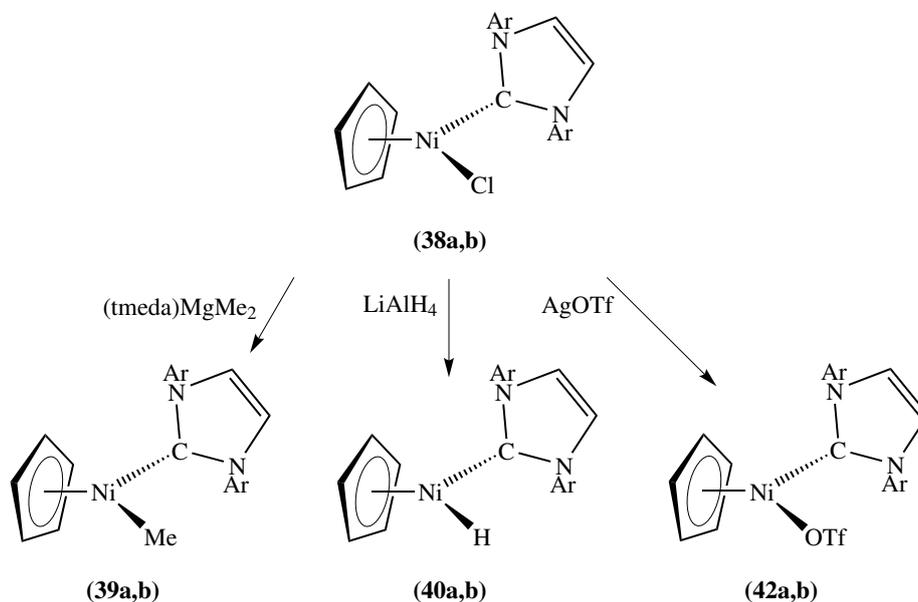


6. Die Komplexe $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-BF}_4)\}_n$ (**34**) und $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SbF}_6)\}_n$ (**35**), die sich schon bei -80°C langsam zersetzen, zeigen in Et_2O eine deutliche Stabilisierung. Diese wird auf die Bildung der Etherate $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_4$ (**36**) und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{SbF}_6$ (**37**) bzw. der ionischen Formen $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$) zurückgeführt.

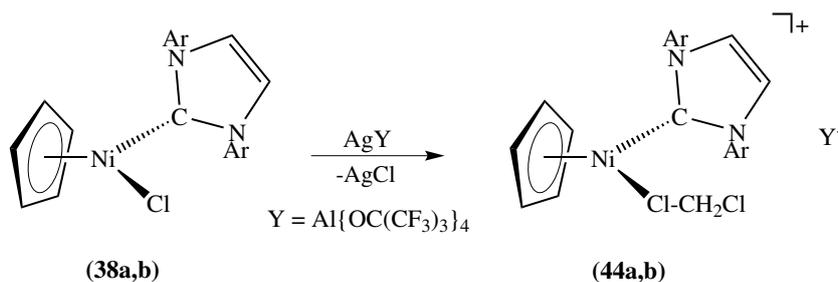


Y = OTf (**32a**), BF₄ (**34**), SbF₆ (**35**) Y = OTf (**33**), BF₄ (**36**), SbF₆ (**37**)

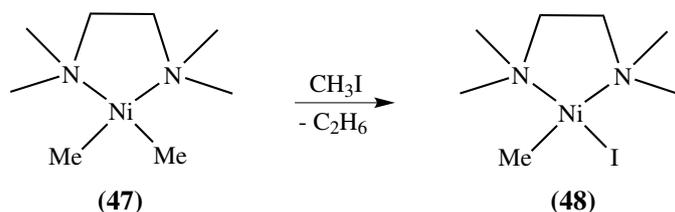
7. Durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = IPr, C(N(C₆H₂-2,4,6-Me₃)CH₂)₂ (IMes); **38a,b**) mit (tmeda)MgMe₂ wurden die Methyl-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**39a,b**) erhalten, und Reaktion mit LiAlH₄ führte zu den Hydrid-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (**40a,b**). Mit AgOTf wurden aus **38a,b** die Triflat-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**42a,b**) hergestellt.



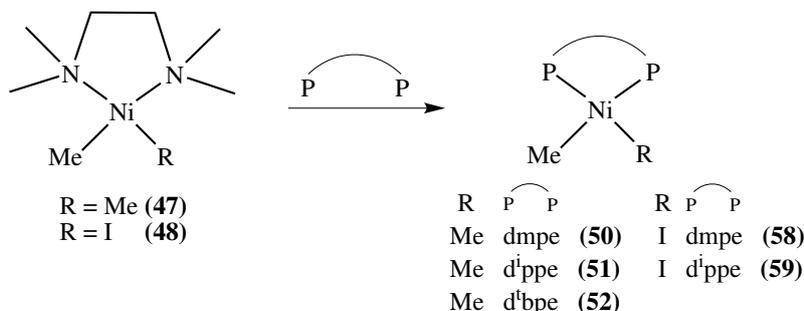
8. Reaktion von **38a,b** mit Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] in CH₂Cl₂ ergibt die CH₂Cl₂-Solvate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**). Weitere Charakterisierungen stehen hier noch aus.



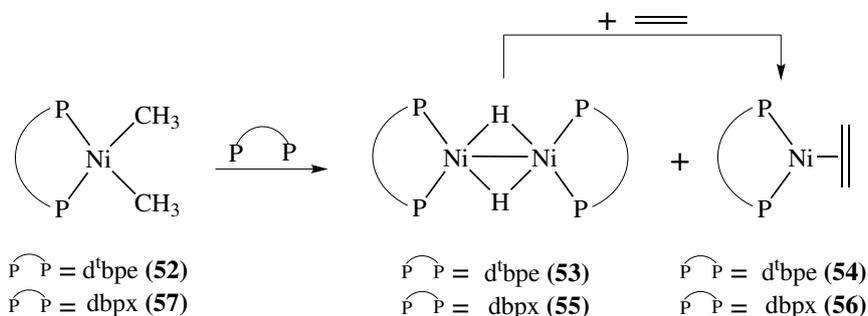
9. Aus (tmeda)NiMe₂ (**47**) entsteht mit MeI (tmeda)Ni(Me)I (**48**), das als Edukt-Komplex für weitere Umsetzungen herangezogen werden kann.



Aus **47** und **48** ließen sich mit zweizähligen Phosphanen Komplexe des Typs (P–P)NiMe₂ (P–P = dmpe (**50**), dⁱppe (**51**), d^tbpe (**52**)) bzw. (P–P)Ni(Me)I (P–P = dmpe (**58**), dⁱppe (**59**)) erhalten.



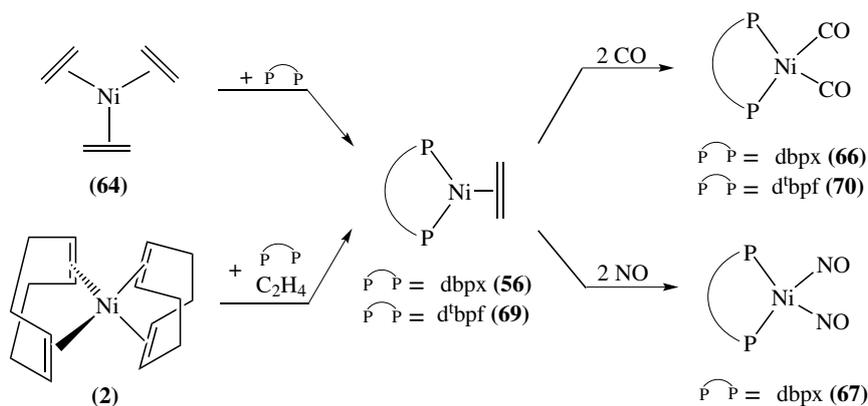
Durch die Thermolyse von (d^tbpe)NiMe₂ (**52**) sowie die Umsetzung von (tmeda)NiMe₂ (**47**) mit dbpx über (dbpx)NiMe₂ (**57**) als Zwischenstufe wurde eine Mischung von {(P–P)NiH}₂ (P–P = d^tbpe (**53**), dbpx (**55**)) und (P–P)Ni(C₂H₄) (**54**, **56**) erhalten. Durch Ethen-Zusatz lassen sich reines **54** und **56** herstellen.



Aus **47** läßt sich mit {CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂ {CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂NiMe₂ (**60**) erhalten, daneben fällt auch [{CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂]₂Ni (**61**) an. Die Reaktion von

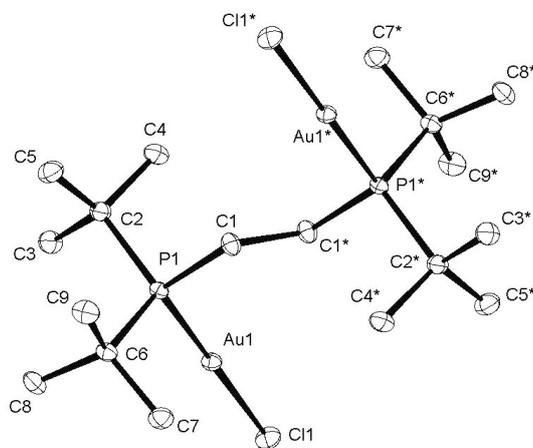
47 und **48** mit $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\}_2$ und $\{\text{CHN}(^t\text{Bu})\}_2$ führte stets unter Verlust der NiMe_2 - bzw. $\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ -Einheit zu $[\{\text{CHN}(^t\text{Bu})\}_2]_2\text{Ni}$ (**62**) und $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\}_2]_2\text{Ni}$ (**63**).

10. Ausgehend von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) oder $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**) und Ethen-Zugabe wurden mit den sterisch anspruchsvollen zweizähligen Phosphanen dbpx und $d^t\text{bpf}$ die sehr stabilen (Ligand) $\text{Ni}(0)$ -Ethen-Komplexe $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**) und $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) erhalten.

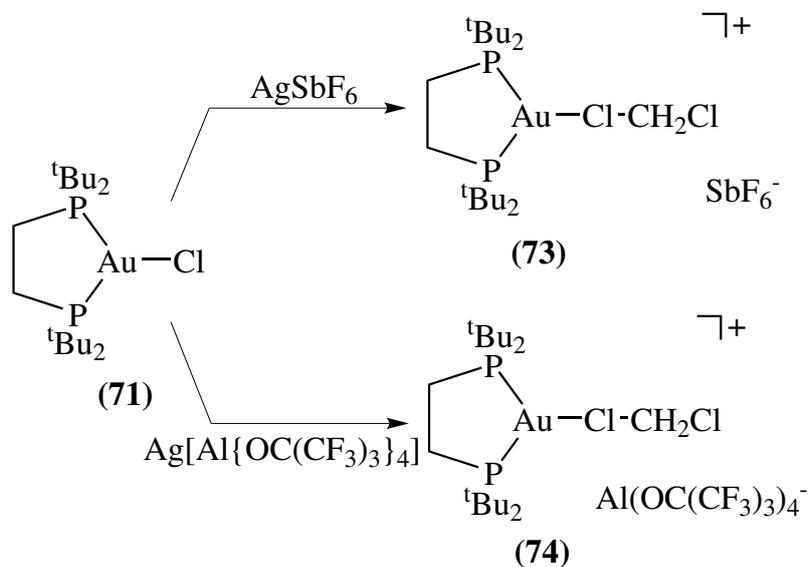


In **56** und **69** läßt sich der Ethen-Ligand durch CO und NO zu $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**66**), $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**70**) und $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{NO})_2$ (**67**) verdrängen; aus **69** und NO wurde kein einheitliches Produkt gewonnen. **56** und **69** katalysieren ab -60°C die Polymerisation von Ethin. Durch Diene ließ sich das Ethen, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht verdrängen.

11. Die Gold(I)-Komplexe $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**), $(d^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**) und $(\text{dbpx})(\text{AuCl})_2$ (**75**) sind aus AuCl und den sterisch anspruchsvollen zweizähligen Phosphanen $d^t\text{bpe}$ bzw. dbpx zugänglich. Für **71** wurde die Molekülstruktur bestimmt.

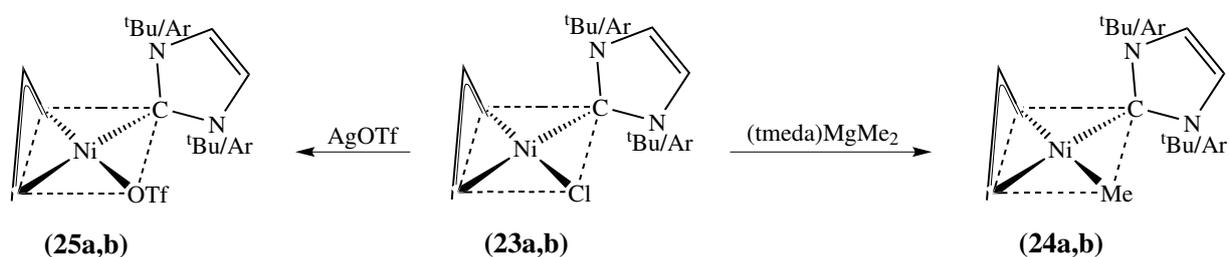


72 reagiert mit AgSbF_6 und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 zu den Ionen-Komplexen $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**) und $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**74**), in denen das Chlorid-Ion durch ein CH_2Cl_2 -Molekül ausgetauscht ist.

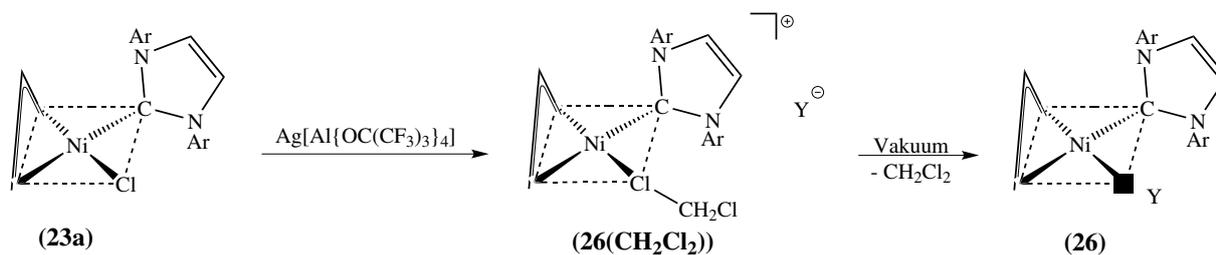


X Summary

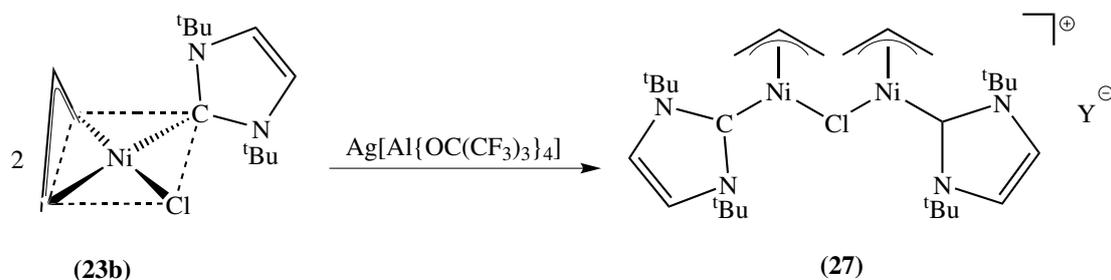
1. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = $\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\text{CH})_2$ (IPr), $\text{C}(\text{N}(t\text{Bu})\text{CH})_2$ (IBu); **23a,b**) reacts with $(\text{tmeda})\text{MgMe}_2$ to $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**24a,b**). Reaction of **23a,b** with AgOTf yields the Ni-triflate complexes $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**25a,b**).



2. Reaction of $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{Cl}$ (**23a**) with $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 results in the isolable CH_2Cl_2 -solvate $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26(CH₂Cl₂)**). When the CH_2Cl_2 -solvate **26(CH₂Cl₂)** is subjected to a vacuum at ambient temperature, it reversibly releases the contained CH_2Cl_2 . For the remaining neutral complex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{IPr})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26**) is Y-geometry assumed; the formation of such intermediates has been proven using a NMR-spectroscopy for **26(CH₂Cl₂)**.



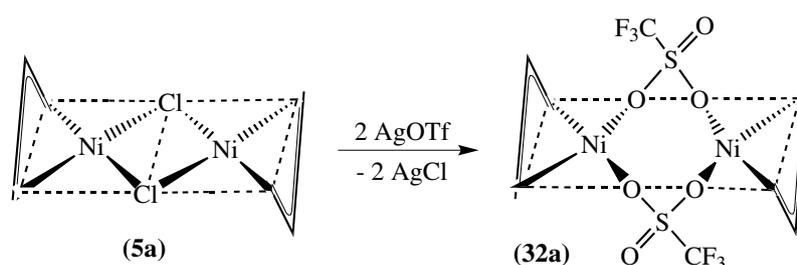
3. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ (**23b**) reacts with $0.5 \text{ Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 to the dinuclear complex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})]_2(\mu\text{-Cl})[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**27**). It is a stable mixture of diastereomers at room temperature; **27** shows no further reaction with $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$.



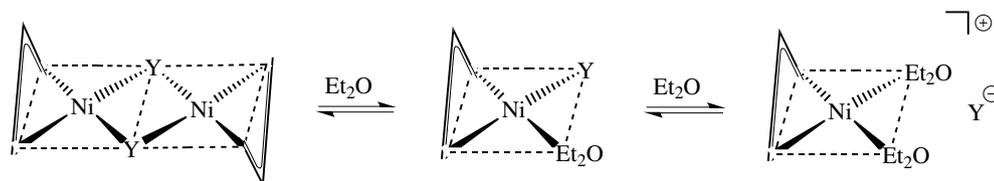
4. **26** and **27** with THF yield THF-solvates $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{THF})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26a,b(THF)**) while with water they result in hydrate-complexes $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{H}_2\text{O})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26a,b(H₂O)**). The solvate molecules of **26a,b(THF)** and **26a,b(H₂O)** cannot be removed in a vacuum. Chemical and NMR spectroscopic results led to an increasing nucleophilicity of the anions or solvents towards the $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})]^+$ moiety in the series:



5. Reaction of $\{(\pi\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) (**5a,b**) with AgOTf yields isolable $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32a**) and non isolable $\{(\pi\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-OTf})\}_n$ (**32b**). Due to the high solubility of both compounds, a low associated construction e.g. a dimer, has been assumed. **32a** with ether converts to $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{OTf}$ (**33**), which forms crystals but loses Et_2O in vacuum.

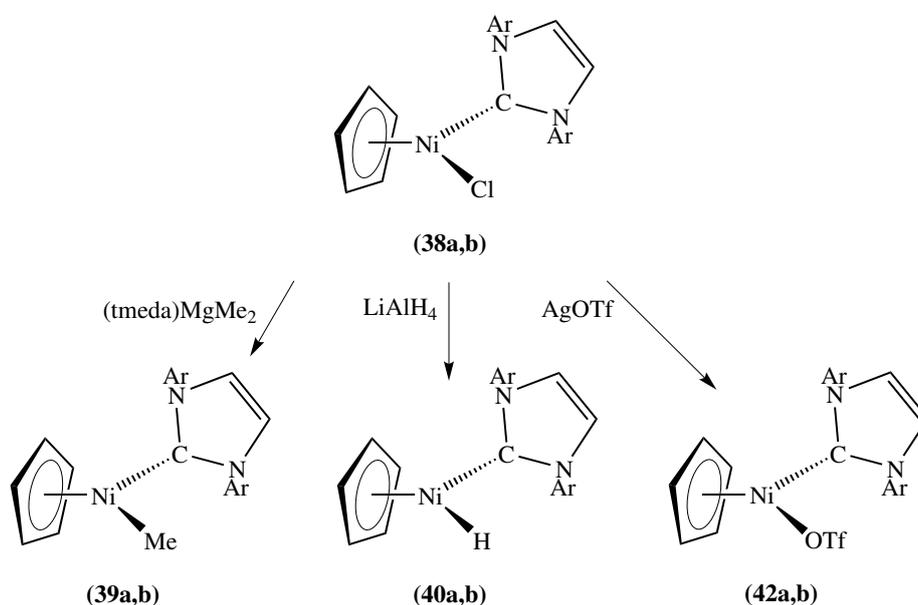


6. The complexes $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-BF}_4)\}_n$ (**34**) and $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SbF}_6)\}_n$ (**35**), which slowly decompose already at -80°C , show a significant stabilization in Et_2O . This is attributed to the formation of the solvate-complexes $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_4$ (**36**) and $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})\text{SbF}_6$ (**37**) as well as the ionic forms $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$).

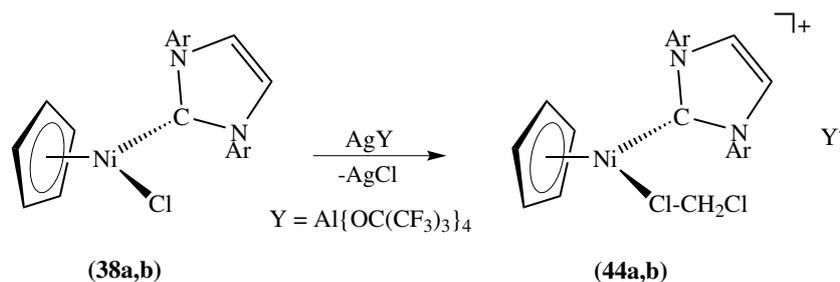


Y = OTf (**32a**), BF₄ (**34**), SbF₆ (**35**) Y = OTf (**33**), BF₄ (**36**), SbF₆ (**37**)

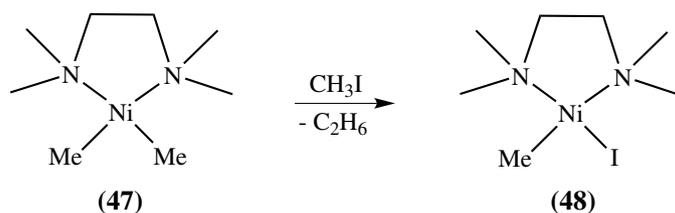
7. Reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{Cl}$ (NHC = IPr, C(N(C₆H₂-2,4,6-Me₃)CH)₂ (IMes); **38a,b**) with (tmeda)MgMe₂ results in the methyl-complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{NHC})\text{CH}_3$ (**39a,b**) while reaction with LiAlH₄ results in the hydride-complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{H}$ (**40a,b**). When **38a,b** reacts with AgOTf, triflate complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{OTf}$ (**42a,b**) are formed.



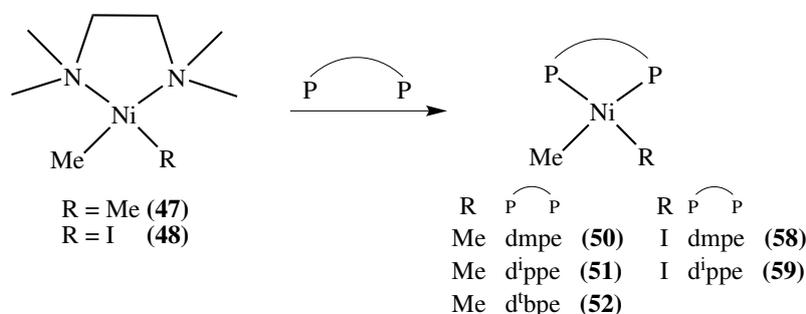
8. The reaction of **38a,b** with Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] in CH₂Cl₂ yields the CH₂Cl₂-solvates $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**44a,b**). Further characterizations are still ongoing.



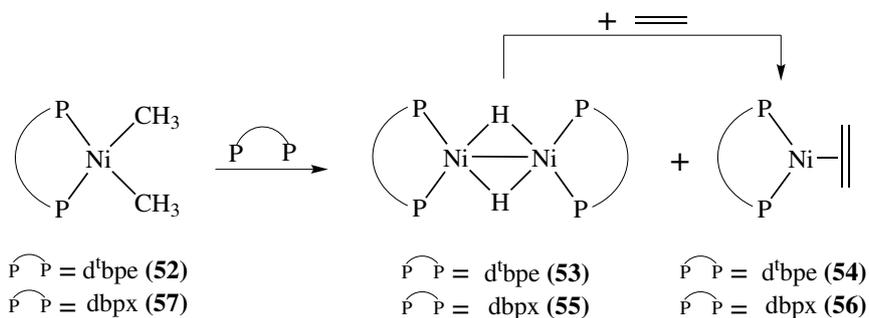
9. (tmeda)NiMe₂ (**47**) reacts with MeI to form (tmeda)Ni(Me)I (**48**), which can be used for further reactions.



Reaction of **47** or **48** with bidentate phosphanes yields complexes of the type (P–P)NiMe₂ (P–P = dmpe (**50**), dⁱppe (**51**), d^tbpe (**52**)) or (P–P)Ni(Me)I (P–P = dmpe (**58**), dⁱppe (**59**)) respectively.



A mixture of {(P–P)NiH}₂ (P–P = d^tbpe (**53**), dbpx (**55**)) and (P–P)Ni(C₂H₄) (**54**, **56**) was produced due to thermal decomposition of (d^tbpe)NiMe₂ (**52**) as well as transformation of (tmeda)NiMe₂ (**47**) and dbpx via (dbpx)NiMe₂ (**57**). By adding ethene-additive, pure **54** and **56** can be produced.

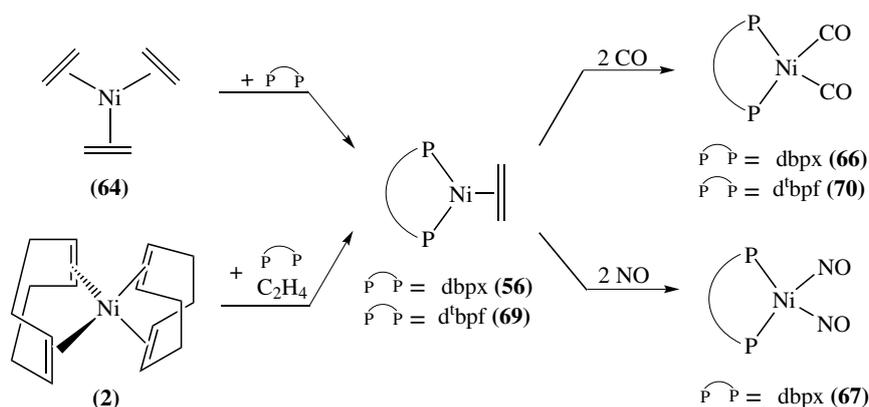


{CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂NiMe₂ (**60**) can be obtained out of **47** together with {CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂. In addition [{CHN(C₆H₂-2,4,6-Me₃)}₂]₂Ni (**61**) is produced a byproduct. Reaction of **47** and **48** together with {CHN(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)}₂ and

$\{\text{CHN}(t\text{Bu})\}_2$ led to $[\{\text{CHN}(t\text{Bu})\}_2]_2\text{Ni}$ (**62**) and $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}i\text{Pr}_2)\}_2]_2\text{Ni}$ (**63**).

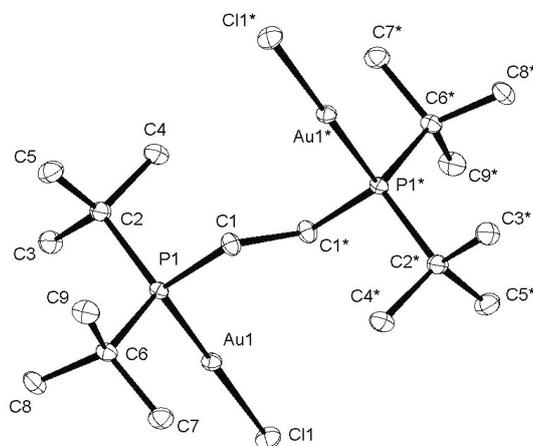
During this process NiMe_2 - or $\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ -moiety was lost.

10. Based on $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (**64**) or $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (**2**), the extremely stable (ligand) $\text{Ni}(0)$ -ethene-complexes $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**56**) and $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**69**) were produced by adding ethene together with the bulky bidentate phosphanes dbpx and $d^t\text{bpf}$.

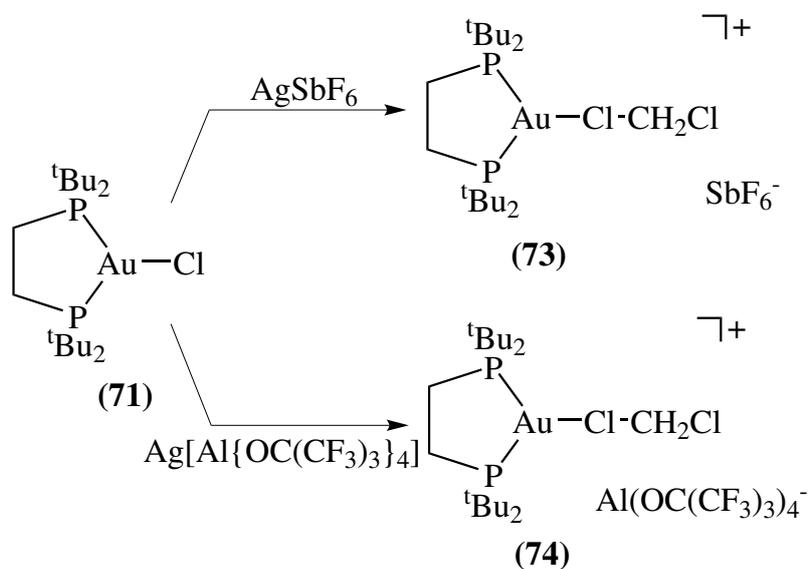


In **56** and **69** the ethene-ligand can be replaced by CO and NO to yield $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**66**), $(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**70**) and $(\text{dbpx})\text{Ni}(\text{NO})_2$ (**67**); no consistent product could be obtained out of **69** and NO . **56** and **69** start to catalyze the polymerization of ethine at -60°C . Using dienes it was not possible to displace ethene most likely due to steric reasons.

11. The gold(I)-complexes $(d^t\text{bpe})(\text{AuCl})_2$ (**71**), $(d^t\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**) and $(\text{dbpx})(\text{AuCl})_2$ (**75**) are producible out of AuCl and bulky bidentate phosphanes namely $d^t\text{bpe}$ and dbpx . The molecule structure of **71** was determined:



72 reacts with AgSbF_6 and $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 to form the ionic-complexes $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**) and $[(d^t\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**74**). From those, the chloridion was replaced by CH_2Cl_2 -molecule:



Experimenteller Teil

XI Analytik und Ausgangsstoffe

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten metallorganischen Reagenzien ist luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Arbeiten wurden daher in absolutierten Lösungsmitteln und unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit Schlenk-Gefäßen durchgeführt.

XI.1 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Kolbe, Mülheim a.d.Ruhr, durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (300 MHz), AMX 300 (300 MHz) und AV 400 (400 MHz) in 5 mm Röhrchen gemessen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (75.5 MHz), AMX 300 (75.5 MHz) und AV 400 (100 MHz) in 5 mm Röhrchen gemessen. Alle Spektren sind auf Tetramethylsilan als Standard bezogen. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem FT-Gerät Bruker DMX 300 (121.5 MHz) mit 85% wäßriger H_3PO_4 als externem Standard gemessen.

Alle luft- und/oder temperaturempfindlichen Proben wurden bei der jeweiligen Meßtemperatur unter Argon abgefüllt.

EI-massenspektrometrische Analysen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 8200. ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 95, gemessen.

Die IR-Spektren wurden unter Verwendung eines KBr-Preßlings mit einem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer angefertigt.

XI.2 Lösungsmittel

Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol und Benzol wurden über NaAlEt_4 getrocknet und vor Gebrauch abkondensiert bzw. destilliert. Methanol und Ethanol wurden destilliert. CH_2Cl_2 wurde über CaH_2 getrocknet und abdestilliert. Mit den deuterierten Lösungsmitteln wurde analog verfahren. Tetramethylethyldiamin (tmeda), 1,5-Cyclooctadien (cod), Cyclooctatetraen (cot) und 1,5-Hexadien wurden 12 h über NaAlEt_4 getrocknet und abkondensiert. H_2O wurde entgast, indem es eine Stunde mit Argon durchspült wurde.

XI.3 Ausgangsverbindungen

Vorhandene Chemikalien

$[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ [16]	dmpe [84]
$\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\text{CH})_2 \cdot \text{HCl}$ [27]	<i>d'</i> bpe [53]
(t,t,t-cdt)Ni (1) [83]	<i>d'</i> ppe [85]

Nach Literaturvorschriften hergestellte Chemikalien

$\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (5a) [8a]	$\text{C}(\text{N}(\text{}^t\text{Bu})\text{CH})_2 \cdot \text{HCl}$ [88]
$\{(\pi\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (5b) [86]	$\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\}_2$ [89]
$\{\text{CHN}(\text{}^t\text{Bu})\}_2$ [87]	$\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)\text{CH})_2 \cdot \text{HCl}$ [27]

$C(N(C_6H_3-2,6-iPr_2)CH)_2$ [27]	$Ni(C_6H_{10})_2$ [92]
$\{CHN(C_6H_2-2,4,6-Me_3)\}_2$ [89]	$Ni(C_2H_4)_3$ (64) [93] (ohne Isolierung eingesetzt)
(tmeda)Ni(acac) ₂ [90]	(η^5 -C ₃ H ₅)Ni(IPr)Cl (23a) [38]
(tmeda)MgMe ₂ [91]	(η^5 -C ₅ H ₅)Ni(IMes)Cl (23b) [37]
(tmeda)NiMe ₂ [45]	dbpx [94]
Ni(cod) ₂ (2) [83]	

Synthese weiterer Ausgangsverbindungen

$C(N(tBu)_2)CH_2$ [27]

Zu einer Lösung von 676 mg (4.00 mmol) $C(N(tBu)CH)_2 \cdot HCl$ in 50 ml THF wird langsam 471 mg (4.20 mmol) KO^tBu zugegeben. Die Lösung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Celite filtriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene weiße Feststoff wird bei 40 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert. Ausbeute 40 – 70%.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 7.9 (2H, NCH), 1.2 (18H, C(CH₃)₃)

$(\pi-C_3H_5)Ni(IPr)Cl$ (**23a**) [28]

136 mg (0.50 mmol) $\{(\pi-C_3H_5)Ni(\mu-Cl)\}_2$ (**5a**) werden mit 389 mg (1.00 mmol) $C(N(C_6H_3-2,6-iPr_2)CH)_2$ (IPr) in 40 ml THF bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf 10 ml eingengt und Pentan zugesetzt. Bei –40 °C werden ockergelbe Kristalle von **23a** erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung abgetrennt, nochmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 441 mg (84%).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.1.

$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IBu})\text{Cl}$ (23b**) [26d]**

Eine rote Lösung von 136 mg (0.50 mmol) $\{(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**5a**) in 10 ml THF wird bei 20 °C mit einer Lösung von 180 mg (1.00 mmol) $\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH})_2$ (IBu) in 40 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf 10 ml eingeeengt und Ether zugesetzt. Bei –40 °C werden orange Kristalle von **23b** erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung abgetrennt, nochmals mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 247 mg (78%).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.2.

 $(\text{tBu})_2\text{PCl}$ [95]

36.0 ml (415 mmol) PCl_3 werden in 500 ml Ether gelöst und auf –40 °C gekühlt. Zu dieser klaren Lösung werden 97.0 ml (831 mmol) einer 2.13 M tBuMgCl -Lösung innerhalb von 6 h zugetropft, dabei entsteht ein dicker weißer Niederschlag. Anschließend wird über Nacht auf 20 °C erwärmt und einen Tag unter Rückfluß gekocht. Über eine P3-Fritte wird der weiße Niederschlag von der Lösung abgetrennt und mit ca. einem Liter Ether gewaschen. Von den gesammelten Ether-Lösungen der Reaktion wird der Ether vollständig abdestilliert und der Rückstand bei 69 °C und 12 mbar destilliert. Ausbeute 72.2 g (96%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C): δ 1.17 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 12$ Hz, 36H, tBu)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C): δ 146.4

 $(\text{tBu})_2\text{PH}$

37.9 g (360 mmol) LiAlH_4 werden in 500 ml Ether gelöst. Zu dieser hellgrauen Suspension werden bei 20 °C innerhalb von 2 h 181 g (360 mmol) $(\text{tBu})_2\text{PCl}$ in 100 ml Ether

zugetropft. Die Reaktion verläuft dabei stark exotherm. Über Nacht wird bei 20 °C weiter gerührt und anschließend noch einen Tag unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert und der Rückstand bei 39 °C und 13 mbar destilliert. Ausbeute 44.2 g (84%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 2.76 (s, 1H, PH), 1.13 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 11.5$ Hz, 36H, ^tBu)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 30.7 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 13$ Hz, 6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.8 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 16.8$ Hz, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 20.6

1,1'-Dilithiumferrocen [96]

3.10 g (16.7 mmol) Ferrocen werden in 150 ml Hexan gelöst und 14.0 ml 2.41 M $^n\text{BuLi}$ -Lösung (33.7 mmol) und 5.60 ml (37.0 mmol) TMEDA zugegeben. Die klare Lösung wird kurz gerührt und über Nacht bei 20 °C stehen gelassen. Es bilden sich rot-braune Kristalle von $[\text{FerrocenLi}_2]_3[\text{TMEDA}]_2$, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung getrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 3.9 g (87%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Fe}_3\text{Li}_6\text{N}_4$ (826.1) Ber. C 61.05 H 6.85 N 6.78 Li 5.04 Fe 20.28
Gef. C 60.60 H 6.98 N 6.59 Li 4.82 Fe 19.36

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 4.14 (s, 12H, Cp), 3.70 (s, 12H, Cp), 2.30 (s, 8H, NCH_2), 2.15 (s, 24H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 78.9 (12C, Cp), 69.2 (12C, Cp), 68.5 (6C, ipso-C-Cp), 58.9 (4C, NCH_2), 46.2 (8C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

1,1'-Bis(di-tert-butylphosphino)ferrocen [97]

826 mg (1.00 mmol) $[\text{FerrocenLi}_2]_3[\text{TMEDA}]_2$ werden in THF suspensiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.2 ml (1.00 mmol) $(t\text{Bu})_2\text{PCl}$ versetzt. Langsam wird die Suspension auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei eine klare orange-braune Lösung entsteht, die über Nacht weiter gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich schöne große Kuben oder Stäbchen erhalten. Die Kristallisation wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ vervollständigt. Ausbeute 1.3 g (89%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{FeP}_2$ (474.5) Ber. C 65.81 H 9.37 P 13.05 Fe 11.77
Gef. C 65.43 H 9.89 P 13.56 Fe 12.01

EI-MS ($90\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 474 ($[\text{M}]^+$, 39), 417 ($[(d^t\text{bpf}) - t\text{Bu}]^+$, 41), 361 ($[(d^t\text{bpf}) - 2^t\text{Bu}]^+$, 100), 305 ($[(d^t\text{bpf}) - 3^t\text{Bu}]^+$, 25), 247 ($[(d^t\text{bpf}) - 4^t\text{Bu}]^+$, 30), 168 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$, 18).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.19 (d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.8\text{ Hz}$, 36H, $t\text{Bu}$), 4.22 und 4.35 (q und t, 8H, Cp)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 105.5 (2C, ipso-C-Cp), 53.6 (4C, Cp), 48.9 (4C, Cp), 25.2 (2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.3 (6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 27.8

tmeda · 2 HCl

10 g (86 mmol) tmeda werden in 250 ml Methanol unter Rühren mit 2 Äquivalenten HCl (17 g 37%ige HCl-Lösung) versetzt. Sofort entsteht ein weißer Niederschlag von tmeda · 2 HCl, der nach 30 min vollständig ist und über eine P4-Fritte abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen wird. Aus ca. 800 ml MeOH wird der Niederschlag umkristallisiert. Ausbeute 14.5 g (89%).

$C_6H_{18}N_2Cl_2$ (189.1) Ber. C 38.10 H 9.52 N 14.80 Cl 37.49

Gef. C 39.79 H 9.64 N 14.75 Cl 37.53

1H -NMR (MeOD, 25 °C): δ 3.34 (s, 16H, NCH_2 und NCH_3)

XII Synthesevorschriften

XII.1 (π -C₃H₅)Ni(NHC)X-Komplexe

XII.1.1 (π -C₃H₅)Ni(IPr)Me (24a)

Eine etherische Suspension von 535 mg (1.00 mmol) (π -C₃H₅)Ni(IPr)Cl (**23a**) in 20 ml Ether wird mit 10 ml einer etherischen Lösung von 171 mg (1.00 mmol) (tmeda)MgMe₂ versetzt und für 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe einer P5-Fritte von den unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orange Feststoff wird in Pentan aufgenommen, nochmals filtriert und langsam auf –80 °C abgekühlt. Es scheiden sich orange Kristalle von **24a** ab, die mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum bei 20 °C getrocknet werden. Ausbeute 468 mg (91%).

EI-MS (90 °C): m/z (%) = 502 ([M]⁺, 39), 446 ([M – Me, C₃H₅]⁺, 54), 430 ([{IPr – CH₄}Ni]⁺, 86), 387 ([IPr – H]⁺, 100). ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 387 ([IPr – H]⁺, 100). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 501 ([M – H][–], 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.1.

XII.1.2 (π -C₃H₅)Ni(IBu)Me (24b)

317 mg (1.00 mmol) (π -C₃H₅)Ni(IBu)Cl (**23b**) reagiert mit 171 mg (1.00 mmol) (tmeda)MgMe₂ in 20 ml Ether bei 20 °C zu einer orangen Lösung. Diese wird durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Der orange Feststoff wird wieder in Pentan aufgenommen und nochmals

filtriert. Bei 20 °C scheiden sich lange Nadeln von **24b** ab, die von der Mutterlösung abgetrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 258 mg (87%).

EI-MS (40 °C): m/z (%) = 294 ([M]⁺, 48), 238 ([M – Me, C₃H₅]⁺, 100), 181 ([{(CHN)₂(^tBu)C}Ni]⁺, 55). ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 181 ([IBu + H]⁺, 100), 195 ([MeC{N(^tBu)CH}₂]⁺, 65).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.2.

XII.1.3 (π -C₃H₅)Ni(IPr)OTf (**25a**)

535 mg (1.00 mmol) (π -C₃H₅)Ni(IPr)Cl (**23a**) gelöst in 15 ml THF wird mit 283 mg (1.10 mmol) festem AgOTf bei –40 °C 30 min gerührt. Nach Abtrennung des ausgefallenen AgCl wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ockergelbe Feststoff in Ether gelöst. Durch langsames Abkühlen auf –80 °C werden Kristalle von **25a** erhalten, die mittels Glaskapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei 20 °C getrocknet werden. Ausbeute 506 mg (78%).

EI-MS (165 °C): m/z (%) = 636 ([M]⁺, 8), 595 ([M – C₃H₅]⁺, 27), 429 ([IPr(C₃H₅)]⁺, 100), 387 ([IPr – H]⁺, 61). ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 487 ([M – OTf]⁺, 100), 387 ([IPr – H]⁺, 25). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 149 ([OTf][–], 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.1.

XII.1.4 (π -C₃H₅)Ni(IBu)OTf (**25b**)

317 mg (1.00 mmol) (π -C₃H₅)Ni(IBu)Cl (**23b**) gelöst in 15 ml CH₂Cl₂ wird mit 283 mg (1.10 mmol) festem AgOTf bei –40 °C für 30 min gerührt. Nach Abtrennung des ausgefallenen AgCl wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Feststoff in

Ether gelöst. Durch langsames Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden Kristalle von **25b** erhalten, die mittels Glaskapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute 306 mg (71%).

EI-MS ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 428 ($[\text{M}]^+$, 7), 387 ($[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5]^+$, 17), 331 ($[\{(\text{CHN})_2(\text{tBu})(\text{H})\text{C}\}\text{Ni}(\text{OTf})]^+$, 100), 275 ($[\{\text{CHN}(\text{H})\}_2\text{CNi}(\text{OTf})]^+$, 38), 181 ($[\{(\text{CHN})_2(\text{tBu})\text{C}\}\text{Ni}]^+$, 8). ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 279 ($[\text{M} - \text{OTf}]^+$, 34), 181 ($[\text{IBu} + \text{H}]^+$, 100). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 149 ($[\text{OTf}]^-$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.2.

XII.1.5 $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**26**(CH_2Cl_2))

267 mg (0.50 mmol) $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{Cl}$ (**23a**) werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten CH_2Cl_2 -Lösung (10 ml) von 580 mg (0.50 mmol) $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ versetzt. Nach 1h wird das ausgefallene AgCl durch Filtration mit Hilfe einer P5-Kühlmantelfritte abgetrennt. Aus dem Filtrat werden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ orange Kristalle von **26**(CH_2Cl_2) erhalten, die mittels Glaskapillarheber von der Mutterlösung befreit und im Vakuum bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute 564 mg (69%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}\cdot\text{AlC}_{16}\text{F}_{36}\text{O}_4$ (1540)	Ber.	C 36.64	H 2.82	Al 1.75	F 44.40	Ni 3.81
	Gef.	C 36.62	H 2.80	Al 1.74	F 43.97	Ni 3.82

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 487 ($[\text{M} - \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4, \text{CH}_2\text{Cl}_2]^+$, 100), 489 ($[\text{IPr} + \text{H}]^+$, 48), 487 ($[\text{IPr} - \text{H}]^+$, 25). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 967 ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.1.

XII.1.6 (π -C₃H₅)Ni(IPr)(Al{OC(CF₃)₃}₄) (26)

Die isolierten Kristalle von **26**(CH₂Cl₂) (154 mg, 0.1 mmol) werden 4 h bei Raumtemperatur im Vakuum gehalten. Ausbeute: 131 mg (100%).

C₃₀H₄₁N₂Ni·AlC₁₆F₃₆O₄ (1456) Ber. C 37.95 H 2.84 Al 1.85 F 46.96 Ni 4.04
Gef. C 38.02 H 2.78 Al 1.83 F 46.54 Ni 4.11

XII.1.7 [{(π -C₃H₅)Ni(IBu)}₂(μ -Cl)][Al{OC(CF₃)₃}₄] (27)

Eine Lösung von 316 mg (1.00 mmol) (π -C₃H₅)Ni(IBu)Cl (**23b**) in 10 ml CH₂Cl₂ wird auf –80 °C gekühlt und mit 580 mg (0.50 mmol) Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 1h wird das ausgefallene AgCl mit Hilfe einer P5-Kühlmantelfritte abfiltriert. Bei –80 °C scheiden sich orange-braune Kristalle von **24a** ab, die mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung befreit und bei –80 °C im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 577 mg (70%).

C₂₈H₅₀N₄Ni₂Cl·AlC₁₆F₃₆O₄ (1491) Ber. C 35.45 H 3.39 Al 1.81 F 45.80 Ni 7.87
Gef. C 35.41 H 3.41 Al 1.82 F 45.82 Ni 7.89

EI-MS (155 °C): m/z (%) = 237 ([IBuNi – H]⁺, 100), 181 ([{(CHN)₂(^tBu)C}Ni]⁺, 49).
ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 1560 ([M]⁺, 1), 593 ([M – [Al{OC(CF₃)₃}₄]]⁺, 19),
237 ([IBuNi – H]⁺, 41), 181 ([{(CHN)₂(^tBu)C}Ni]⁺, 35). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 967 ([Al{OC(CF₃)₃}₄][–], 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle II.2.

XII.2 Donorligand-freie (π -C₃H₅)Ni(OTf)-Komplexe**XII.2.1 {(π -C₃H₅)Ni(μ -OTf)}₂ (32a)**

Eine rote Lösung von 136 mg (0.50 mmol) {(π -C₃H₅)Ni(μ -Cl)}₂ (**5a**) in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei –80 °C mit einer Suspension von 283 mg (1.10 mmol) AgOTf in 10 ml CH₂Cl₂

versetzt. Die Mischung wird 2 h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Mit Hilfe einer Kühlmantelfritte wird das entstandene AgCl abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach mehreren Tagen mikrokristalline rote Kristalle von **32a** ab, die mittels Glaskapillarheber von der Mutterlösung befreit und im Vakuum bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute 357 mg (72%).

EI-MS ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 496 $[\text{M}]^+$, 347 $[\text{M} - \text{OTf}]^+$, 248 $[\text{M}/2]^+$. ESIpos-MS (CH_2Cl_2): keine Zuordnung möglich. ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 861 ($[\text{Ni}_2(\text{OTf})_5]^-$, 15), 505 ($[\text{Ni}(\text{OTf})_3]^-$, 60), 149 ($[\text{OTf}]^-$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle III.1.

XII.3 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexe

XII.3.1 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{Me}$ (**39a**)

489 mg (1.00 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})\text{Cl}$ (**38a**) wird in Ether gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 205 mg (1.20 mmol) tmedaMgMe_2 versetzt. Die entstehende gelbe Reaktionslösung wird 1 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel gegen Pentan ausgetauscht. Der dabei entstehende unlösliche weiße Niederschlag wird über eine P5-Fritte abgetrennt und verworfen. Aus der klaren Lösung kristallisieren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ schnell gelbe Plättchen aus, die mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung getrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 389 mg (83%).

EI-MS ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 526 ($[\text{M}]^+$, 100), 511 ($[\text{M} - \text{Me}]^+$, 32), 446 ($[(\text{IPr})\text{Ni}]^+$, 22), 387 ($[\text{IPr} - \text{H}]^+$, 83), 444 ($[(\text{IPr} - 2\text{H})\text{Ni}]^+$, 39), 430 ($[(\text{IPr} - \text{CH}_3)\text{Ni}]^+$, 71). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 389 ($[\text{IPr} + \text{H}]^+$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.1.

XII.3.2 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Me (39b)

Eine etherische-Lösung von 406 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Cl (**38b**) wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 205 mg (1.20 mmol) tmedaMgMe₂ versetzt. Sofort tritt ein Farbumschlag über rot nach gelb ein. Es wird 1 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend das Lösungsmittel gegen Pentan ausgetauscht. Der dabei entstehende unlösliche weiße Niederschlag wird über eine P5-Fritte abgetrennt und verworfen. Aus dem Filtrat kristallisieren bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ schnell lange gelbe Nadeln aus, die mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung getrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 304 mg (79%).

EI-MS ($110\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 442 ([M]⁺, 76), 427 ([M – Me]⁺, 46), 362 ([IMesNi]⁺, 57), 303 ([IMes – H]⁺, 100). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 305 ([IMes + H]⁺, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.3.3 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)H (40a)

Eine etherische Lösung von 489 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)Cl (**38a**) wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 38 mg (1.00 mmol) LiAlH₄ versetzt. Die rote Lösung wird bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h gerührt und anschließend das entstandene unlösliche LiAlH₃Cl über eine P5-Fritte abgetrennt und verworfen. Aus der Restlösung kristallisieren bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ schnell rote Kristalle aus, die mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung getrennt, mit kaltem Ether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 309 mg (68%).

C ₃₂ H ₄₂ N ₂ Ni (512.1)	Ber.	C 75.00	H 8.20	N 5.46	Ni 11.46
	Gef.	C 74.16	H 8.31	N 5.03	Ni 11.43

EI-MS ($115\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 512 ([M]⁺, 73), 446 ([IPrNi]⁺, 15), 389 ([IPr + H]⁺, 100), 444 ([IPr – 2H]Ni)⁺, 24), 430 ([IPr – CH₃]Ni)⁺, 46). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 389 ([IPr + H]⁺, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.1.

XII.3.4 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)H (**40b**)

406 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Cl (**38b**) werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Ether gelöst. Langsam wird 38 mg (1.00 mmol) LiAlH_4 zugegeben. Die rote Reaktionslösung wird 2 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird ausgefallenes LiAlH_3Cl über eine P5-Fritte abfiltriert. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert über Nacht **40b** in roten Kristallen aus. Diese werden mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 277 mg (75%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ni}$ (428.1) Ber. C 72.89 H 7.00 N 6.54 Ni 13.71

Gef. C 69.99 H 7.03 N 6.18 Ni 12.36

EI-MS ($110\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 428 ($[\text{M}]^+$, 63), 362 ($[(\text{IMes})\text{Ni}]^+$, 47), 305 ($[\text{IMes} - \text{H}]^+$, 100). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 305 ($[\text{IMes} + \text{H}]^+$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.3.5 Ni(IPr)(C_2H_4)₂ (**41a**)

455 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)H (**40a**) werden in Ether gelöst und mit Ethylen bei Raumtemperatur gerührt. Nach einem Tag Reaktionszeit wird die orange-braune Lösung langsam auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei gelbe Kuben von **41a** auskristallisieren. Mit Hilfe eines Glaskappillarhebers werden diese von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 302 mg (68%).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.1.

XII.3.6 Ni(IMes)(C_2H_4)₂ (**41b**)

Eine etherische Lösung von 367 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)H (**40b**) wird mit Ethylen versetzt und 1 d bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **41b** in Form gelber

Kristalle aus. Diese werden mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 274 mg (76%).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.3.7 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)OTf (**42a**)

489 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IPr)Cl (**38a**) werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 mit 283 mg (1.10 mmol) AgOTf versetzt und 1 h gerührt. AgCl wird mit Hilfe einer Kühlmantelfritte abfiltriert und verworfen. Aus der weinroten Lösung kristallisieren bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Kristalle. Diese werden mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung getrennt und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird zur Trockene eingengt.

EI-MS ($175\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 660 ($[\text{M}]^+$, 28), 595 ($[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 48), 510 ($[\text{M} - \text{HOTf}]^+$, 23), 453 ($[(\text{IPr})\text{Cp}]^+$, 99), 387 ($[\text{IPr} - \text{H}]^+$, 100). ESIPos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 511 ($[\text{M} - \text{OTf}]^+$, 100), 389 ($[\text{IPr} + \text{H}]^+$, 69).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.1.

XII.3.8 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)OTf (**42b**)

Versuchsdurchführung wie für **42a**, wobei 406 mg (1.00 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ni(IMes)Cl (**38b**) in CH_2Cl_2 mit 283 mg (1.10 mmol) AgOTf versetzt und 1 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wird. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ werden wenige Kristalle erhalten. Die Mutterlösung wird zur Trockene eingengt.

EI-MS ($165\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 576 ($[\text{M}]^+$, 32), 511 ($[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 35), 426 ($[\text{M} - \text{HOTf}]^+$, 25), 369 ($[(\text{IMes})\text{Cp}]^+$, 100), 303 ($[\text{IMes} - \text{H}]^+$, 75). ESIPos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 427 ($[\text{M} - \text{OTf}]^+$, 76), 305 ($[\text{IMes} + \text{H}]^+$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.3.9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IPr})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (44a)

Zu einer auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten CH_2Cl_2 -Lösung von 489 mg (1.00 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{IPr})\text{Cl}$ (**38a**) werden 1.30 g (1.10 mmol) $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ gegeben und 30 min gerührt. Das während der Reaktion gebildete AgCl wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Hilfe einer P5-Kühlmantelfritte abgetrennt. Aus dem Filtrat werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ braun-rote Kristalle erhalten, die mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.4 g (87%).

$\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}\cdot\text{AlC}_{16}\text{F}_{36}\text{O}_4$ (1564)	Ber.	C 37.62	H 2.78	Al 1.72	F 43.72	Ni 3.75
	Gef.	C 37.75	H 2.79	Al 1.75	F 43.68	Ni 3.74

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 511 ($[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^+$, 100), 389 ($[\text{IPr} + \text{H}^+]$, 10). ESIneg-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 967 ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.1.

XII.3.10 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (44b)

Eine Lösung von 406 mg (1.00 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{IMes})\text{Cl}$ (**38b**) in CH_2Cl_2 wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer konzentrierten Lösung von 1.30 g (1.10 mmol) $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ versetzt. Nach 30 min wird das entstandene AgCl bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Hilfe einer P5-Kühlmantelfritte von der Reaktionslösung abgetrennt. Aus dem Filtrat fallen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rote Kristalle aus, die unter Verwendung eines Glashebers von der Mutterlösung befreit und im Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute 1.2 g (81%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}\cdot\text{AlC}_{16}\text{F}_{36}\text{O}_4$ (1480)	Ber.	C 35.69	H 2.11	Al 1.82	F 46.20	Ni 3.97
	Gef.	C 35.72	H 2.12	Al 1.80	F 46.14	Ni 3.96

ESIpos-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 427 ([M – CH₂Cl₂, Al{OC(CF₃)₃}₄]⁺, 100), 305 ([IMes + H⁺], 16). ESIneg-MS (CH₂Cl₂): m/z (%) = 967 ([Al{OC(CF₃)₃}₄][–], 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.3.11 [(η⁵-C₅H₅)Ni(IMes)(C₂H₄)] [Al{OC(CF₃)₃}₄] (**45b**)

Eine etherische Lösung von 753 mg (0.50 mmol) **44b** wird bei –20 °C mit Ethylen versetzt. Innerhalb von 2 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Bei –40 °C kristallisiert **45b** in Form gelber Kristalle aus. Diese werden mit kaltem Ether gewaschen, mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung befreit und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 521.6 mg (72%).

NMR-Daten: siehe Tabelle IV.2.

XII.4 Synthese und Reaktionen von (tmeda)Ni(Me)I (**48**) und verwandte Reaktionen

XII.4.1 (tmeda)Ni(Me)I (**48**)

205 mg (1.00 mmol) (tmeda)NiMe₂ (**47**) werden bei –40 °C in THF suspendiert. Zu dieser Lösung wird langsam 0.1 ml (1.50 mmol) MeI zugegeben. Sofort tritt eine leichte Violettfärbung auf, die sich bei –10 °C innerhalb 2 h vervollständigt. Bei –78 °C kristallisiert (tmeda)Ni(Me)I (**48**) in Form violetter Kristalle aus. Diese werden mit Hilfe eines Glaskapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und bei –10 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 276 mg (87%).

C ₇ H ₁₉ IN ₂ Ni (316.9)	Ber.	C 26.53	H 6.06	N 8.84	I 40.05	Ni 18.52
	Gef.	C 26.52	H 6.01	N 8.79	I 40.03	Ni 18.51

NMR-Daten siehe Tabelle V.1.

XII.4.2 (dⁱppe)NiMe₂ (51)

Eine Lösung von 205 mg (1.00 mmol) (tmeda)NiMe₂ (**47**) in Ether wird bei 20 °C mit 262 mg (1.00 mmol) dⁱppe versetzt. Aus der gelben Reaktionslösung scheiden sich bei –40 °C Kristalle ab. Diese werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 308 mg (88%).

MS (120 °C): m/z (%) = 350 ([M]⁺, 10), 335 ([dⁱppe)NiMe]⁺, 35), 320 ([dⁱppe)Ni]⁺, 100).

¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 2.21 (m, 4H, PCH₂), 1.54 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1.52 (m, 24H, CH(CH₃)₂), –0.22 (m, 6H, NiCH₃)

¹³C-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 21.9 (m, 4C, PCH(CH₃)₂), 20.0 (m, 2C, PCH₂), 18.8 (m, 8C, PCH(CH₃)₂), –1.4 (m, 2C, NiCH₃)

³¹P-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 78.0

XII.4.3 (d^tbpe)NiMe₂ (52)

Eine konzentrierte etherische-Lösung von 205 mg (1.00 mmol) (tmeda)NiMe₂ (**47**) wird bei –40 °C mit 314 mg (1.00 mmol) d^tbpe versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Bei –40 °C können aus der orangen Lösung große gelbe Kuben von **52** erhalten werden. Mittels Kapillarheber werden diese von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 349 mg (86%).

MS (110 °C): m/z (%) = 406 ([M]⁺, 3), 391 ([d^tbpe)NiMe]⁺, 10), 376 ([d^tbpe)Ni]⁺, 75).

¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 1.69 (d, J(PH) = 10.3 Hz, 4H, PCH₂), 1.34 (d, ³J(PH) = 10.9 Hz, 36H, C(CH₃)₃), –0.05 (m, 6H, NiCH₃)

^{13}C -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ 36.3 (t, $J(\text{PC}) = 4.9$ Hz, 4C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 (t, $^2J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, 12C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.2 (m, 2C, PCH_2), 1.8 (m, 2C, NiCH_3)

^{31}P -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ 79.3

XII.4.4 (dmpe)Ni(Me)I (**58**)

Eine violette Lösung von 317 mg (1.00 mmol) (tmeda)Ni(Me)I (**48**) in THF wird bei 0 °C mit 0.2 ml (1.30 mmol) dmpe versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der roten Reaktionslösung werden nach Austausch des Lösungsmittels gegen Pentan bei -40 °C Kristalle erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 301 mg (86%).

MS (125 °C): m/z (%) = 350 ($[\text{M}]^+$, 50), 335 ($[\text{M} - \text{Me}]^+$, 60), 223 ($[\text{M} - \text{I}]^+$, 10), 208 ($[\text{M} - \text{MeI}]^+$, 100). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 573 ($[\text{2M} - \text{I}]^+$, 15), 373 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$, 100), 223 ($[\text{M} - \text{I}]^+$, 10).

^1H -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ 1.48 (d, $^2J(\text{PH}) = 7.8$ Hz, dmpe), 0.05 (s, 3H, CH_3)

^{31}P -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ 52.0, 34.0 ($^2J(\text{PP}) = 16.1$ Hz)

XII.4.5 (dⁱppe)Ni(Me)I (**59**)

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 317 mg (1.00 mmol) (tmeda)Ni(Me)I (**48**) in THF wird mit 262 mg (1.00 mmol) dⁱppe versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Das Lösungsmittel wird gegen Pentan ausgetauscht. Bei -40 °C werden gelbe Kristalle erhalten, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit wenig kaltem Pentan wäscht und im Vakuum trocknet. Ausbeute 402 mg (87%).

MS (125 °C): m/z (%) = 462 ($[M]^+$, 31), 447 ($[M - Me]^+$, 100), 320 ($[M - MeI]^+$, 45).

ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 799 ($[2M - I]^+$, 15), 335 ($[M - I]^+$, 100).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 2.41 (m, 4H, PCH_2 und $\text{P}'\text{CH}_2$), 1.82, 1.57 (m, jeweils 2H, PCH und $\text{P}'\text{CH}$), 1.30 (m, 24H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{P}'\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.26 (m, 3H, NiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 27.0 (m, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{P}'\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5, 20.1 (m, jeweils 1C, PCH_2 und $\text{P}'\text{CH}_2$), 20.6, 19.1 (m, jeweils 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{P}'\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -4.1 (m, NiCH_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 88.5, 73.8 ($^2J(\text{PP}) = 9.8$ Hz)

XII.4.6 $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2\text{NiMe}_2$ (**60**) und $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2]\text{Ni}$ (**61**)

Zu einer etherischen Lösung von 205 mg (1.00 mmol) $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ wird 512 mg (1.00 mmol) $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2$ gegeben. Innerhalb weniger Minuten tritt eine grüne Färbung der Reaktionslösung ein. Durch fraktionierte Kristallisation werden bei -40 °C rote Kristalle von $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2]\text{Ni}$ (**61**) und bei -78 °C grüne Kristalle von $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2\text{NiMe}_2$ (**60**) erhalten. Mittels Kapillarheber werden die Kristalle von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute schwankend.

60: $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 9.56 (s, 2H, NCH), 7.06 (s, 4H, C_6H_2), 2.41 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.19 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.03 (s, 3H, NiCH_3)

XII.4.7 $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2]\text{Ni}$ (**61**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten THF-Lösung von 317 mg (1.00 mmol) $(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{Me})\text{I}$ (**48**) werden 512 mg (2.00 mmol) $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)\}_2$ gegeben. Die Mischung wird

auf 20 °C erwärmt und das Lösungsmittel durch Pentan ausgetauscht. Nach Abkühlen auf –78 °C werden rote Kristalle erhalten. Diese werden mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 796 mg (87%).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 8.04 (s, 4H, NCH), 6.55 (s, 8H, C₆H₂), 2.22 (s, 12H, *p*-CH₃), 2.12 (s, 24H, *o*-CH₃)

XII.4.8 [{CHN(^tBu)}₂]₂Ni (**62**)

a) aus (tmeda)NiMe₂ (**47**)

Eine ockergelbe THF-Lösung von 205 mg (1.00 mmol) (tmeda)NiMe₂ (**47**) reagiert mit 337 mg (2.00 mmol) {^tBu₂NCH₂}₂ bei 20 °C zu einer grünen Lösung. Nach Austausch von THF gegen Pentan kristallisiert bei –78 °C **62** in Form roter Kristalle aus. Diese werden mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

b) aus (tmeda)Ni(Me)I (**48**)

Reaktionsführung wie unter a), wobei eine violette THF-Lösung von 317 mg (1.00 mmol) (tmeda)Ni(Me)I (**48**) bei 0 °C mit 337 mg (2.00 mmol) {^tBu₂NCH₂}₂ versetzt wird. Beim Erwärmen auf 20 °C ergibt sich eine grüne Reaktionslösung. Aufarbeitung wie unter a) angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 9.03 (s, 4H, NCH), 1.89 (s, 36H, C(CH₃)₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 129.8 (4C, NCH), 64.6 (4C, C(CH₃)₃), 30.2 (12C, C(CH₃)₃)

XII.4.9 $[\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\}_2]_2\text{Ni}$ (**63**)

a) aus (tmeda)NiMe₂ (**47**)

205 mg (1.00 mmol) (tmeda)NiMe₂ (**47**) werden bei 20 °C in Ether gelöst und mit 753 mg (2.00 mmol) $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\}_2$ versetzt. Es tritt eine Farbänderung der Reaktionslösung von orange nach grün ein. Bei –78 °C kristallisiert **63** in Form roter feiner Nadeln aus, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether wäscht und im Vakuum trocknet.

b) aus (tmeda)Ni(Me)I (**48**)

317 mg (1.00 mmol) (tmeda)Ni(Me)I (**48**) werden bei 0 °C in THF suspendiert. Hierzu wird 753 mg (2.00 mmol) $\{\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\}_2$ gegeben. Beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung tritt eine Farbänderung über blau nach grün ein. Zur besseren Kristallisation wird das THF gegen Pentan ausgetauscht. Bei –78 °C kristallisiert **63** in Form grüner Kristalle aus, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan wäscht und im Vakuum trocknet.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 8.1 (s, 4H, NCH), 7.15 (m, 12H, C₆H₃), 2.96 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 48H, CH(CH₃)₂)

¹³C-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ 164.4 (8C, *o*-C), 149.5 (4C, *ipso*-C), 137.2 (4C, *p*-C), 125.6 (4C, NCH), 123.7 (8C, *m*-C), 28.9 (8C, CH(CH₃)₂), 23.6 (16C, CH(CH₃)₂)

XII.4.10 (bipy)NiMe₂ (**49**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten THF-Lösung von 317 mg (1.00 mmol) (tmeda)Ni(Me)I (**48**) wird 156 mg (1.00 mmol) 2,2'-Bipyridin gegeben. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf 20 °C entsteht eine grüne Lösung mit gelbem Niederschlag. Dieser wird mit Hilfe einer P5-Fritte von der Reaktionslösung abgetrennt und verworfen. Aus der Restlösung werden nach Austausch des Lösungsmittels gegen Ether bei –40 °C grüne Kristalle

erhalten, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether wäscht und im Vakuum trocknet. Ausbeute 93 mg (38%).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 9.08 (d, 2H), 8.04 (m, 4H), 7.50 (m, 2H, bipy), –0.02 (s, 3H, NiCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 25 °C): δ 155.4, 148.0, 135.8, 126.8, 121.7 (10C, bipy), –5.6 (1C, NiCH₃)

XII.5 (dbpx)Ni(0)-Komplexe

XII.5.1 (dbpx)Ni(C₂H₄) (56)

a) aus Ni(C₂H₄)₃ (64)

Eine Lösung von 143 mg (1.00 mmol) Tris(ethen)nickel (64) in Ether wird bei –20 °C mit 395 mg (1.00 mmol) dbpx versetzt. Nach 2 h wird die Reaktionslösung bei 20 °C durch Filtration über eine P5-Fritte von den schwerlöslichen Verunreinigungen befreit. Aus Ether scheiden sich bei –20 °C feine Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether wäscht und im Vakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute 395 mg (82%).

b) aus Ni(cod)₂ (2)

Zu einer konzentrierten THF-Lösung aus 272 mg (1.00 mmol) Ni(cod)₂ (2) werden 395 mg (1.00 mmol) dbpx gegeben. Bei 20 °C wird Ethen eingeleitet und die Lösung 2 h gerührt, wobei sie sich hellgelb färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff in Ether aufgenommen. Bei –20 °C scheiden sich feine Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether wäscht und im Vakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute 428 mg (89%).

$C_{26}H_{48}P_2Ni$ (481.3) Ber. C 64.88 H 10.05 Ni 12.19 P 12.87
Gef. C 64.89 H 10.11 Ni 12.16 P 12.89

MS (120 °C): m/z (%) = 452 ($[(dbpx)Ni]^+$, 100), 393 ($[(dbpx)]^+$, 4).

NMR-Daten: siehe Tabelle VI.1.

XII.5.2 (dbpx)Ni(CO)₂ (66)

Eine gelbe Lösung von 481 mg (1.00 mmol) (dbpx)Ni(C₂H₄) (**56**) in Ether wird bei 20 °C mit CO versetzt. Innerhalb von 10 min tritt eine Entfärbung der Reaktionslösung ein, und beim langsamen Abkühlen auf –10 °C fallen farblose Kristalle an. Diese werden mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 433 mg (85%).

$C_{26}H_{44}NiO_2P_2$ (509.2) Ber. C 61.32 H 8.71 Ni 11.52 P 12.16
Gef. C 60.55 H 7.93 Ni 11.15 P 11.88

MS (110 °C): m/z (%) = 480 ($[(dbpx)NiCO]^+$, 12), 452 ($[(dbpx)Ni]^+$, 100), 393 ($[(dbpx)]^+$, 3).

NMR-Daten: siehe Tabelle VI.1.

XII.5.3 (dbpx)Ni(NO)₂ (67)

Eine konzentrierte THF-Lösung von 481 mg (1.00 mmol) (dbpx)Ni(C₂H₄) (**56**) wird bei –78 °C mit NO im Überschuss versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort blau. Nach einer Stunde wird das überschüssige NO bei –78 °C im Vakuum entfernt und es werden blaue Mikrokristalle isoliert. Ausbeute 446 mg (87%).

$C_{24}H_{44}N_2NiO_2P_2$ (513.2) Ber. C 56.16 H 8.66 Ni 11.44 P 12.07 N 5.46
Gef. C 56.24 H 8.32 Ni 11.23 P 11.87 N 5.37

MS (160 °C): m/z (%) = 338 ([dbpx – ^tBu]⁺, 100). ESIpos-MS (THF): m/z (%) = 482 ([M – NO]⁺, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle VI.1.

XII.6 (d^tbpf)Ni(0)-Komplexe

XII.6.1 (d^tbpf)Ni(C₂H₄) (69)

a) aus Ni(C₂H₄)₃ (64)

559 mg (1.00 mmol) d^tbpf werden bei –20 °C mit einer Lösung von 143 mg (1.00 mmol) Tris(ethen)nickel(0) (64) in THF versetzt. Nach 2 h bei –20 °C wird die hell-orange Reaktionslösung langsam auf 20 °C erwärmt und durch Filtration über eine P5-Fritte von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit. Nach Austausch des THF gegen Pentan scheiden sich bei –20 °C orange Kuben ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Pentan wäscht und im Vakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute 460 mg (82%).

b) aus Ni(cod)₂ (2)

In eine konzentrierte THF-Lösung aus 272 mg (1.00 mmol) Ni(cod)₂ (2) und 559 mg (1.00 mmol) d^tbpf wird bei 20 °C unter Rühren Ethen eingeleitet (2 h), wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff in Ether aufgenommen. Bei –20 °C scheiden sich feine Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether wäscht und im Vakuum bei 20 °C trocknet. Ausbeute 499 mg (89%).

C ₂₈ H ₄₈ FeNiP ₂ (561.1)	Ber.	C 59.93	H 8.62	Ni 10.46	P 11.46	Fe 9.95
	Gef.	C 59.92	H 8.65	Ni 10.42	P 11.49	Fe 9.91

MS (150 °C): m/z (%) = 532 [(d^tbpf)Ni]⁺, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle VI.3.

XII.6.2 (d^tbpf)Ni(CO)₂ (70)

Eine gelbe etherische Lösung von 559 mg (1.00 mmol) (d^tbpf)Ni(C₂H₄) (**69**) wird unter CO-Atmosphäre bei 20 °C gerührt. Beim Abkühlen auf –10 °C fallen gelbe Kristalle aus. Diese werden mittels Kapillarheber von der Mutterlösung befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 501 mg (85%).

C₂₈H₄₄FeNiO₂P₂ (589.1) Ber. C 57.08 H 7.53 Ni 9.96 P 10.51 Fe 9.48
Gef. C 56.95 H 7.18 Ni 9.57 P 10.18 Fe 9.26

MS (120 °C): *m/z* (%) = 560 ([(d^tbpf)NiCO]⁺, 5), 532 ([(d^tbpf)Ni]⁺, 100), 474 ([(d^tbpf)]⁺, 28). ESIpos-MS (THF): *m/z* (%) = 561 ([(d^tbpf + H)NiCO]⁺, 18), 533 ([(d^tbpf – H)Ni]⁺, 100), 475 ([(d^tbpf + H)]⁺, 92).

NMR-Daten: siehe Tabelle VI.3.

XII.7 Gold(I)-Komplexe

XII.7.1 (d^tbpe)(AuCl)₂ (71)

232 mg (1.00 mmol) AuCl werden bei 20 °C in CH₂Cl₂ suspendiert und mit einer Lösung von 159 mg (0.50 mmol) d^tbpe in CH₂Cl₂ versetzt. Sofort entsteht eine farblose Lösung, von der eventuell angefallenes Gold abfiltriert wird. Durch Zugabe von Methanol werden bei –40 °C farblose Kristalle erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 760 mg (97%).

C₁₈H₄₀P₂Au₂Cl₂ (783.4) Ber. C 27.60 H 5.15 Au 50.29 Cl 9.06 P 7.90
Gef. C 27.79 H 4.95 Au 49.12 Cl 9.48 P 8.30

MS (210 °C): m/z (%) = 782 ($[M]^+$, 1), 747 ($[(d^f\text{bpe})\text{Au}_2\text{Cl}]^+$, 100), 550 ($[(d^f\text{bpe})\text{AuCl}]^+$, 24), 457 ($[(d^f\text{bpe} - t\text{Bu})\text{Au}]^+$, 42), 261 ($[d^f\text{bpe}]^+$, 28).

NMR-Daten: siehe Tabelle VII.1.

XII.7.2 ($d^f\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**)

232 mg (1.00 mmol) AuCl wird mit 346 mg (1.10 mmol) $d^f\text{bpe}$ in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Nach 30 min entsteht eine farblose Lösung, aus der eventuell angefallenes Gold abfiltriert wird. Das CH_2Cl_2 wird vollständig im Vakuum entfernt und der weiße Feststoff zur Entfernung von überschüssigem $d^f\text{bpe}$ mit Pentan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in wenig Methanol aufgenommen. Bei -78 °C werden farblose Kristalle von **72** erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 497 mg (91%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{AuClP}_2$ (550.9)	Ber.	C 39.24	H 7.31	Au 35.75	Cl 6.44	P 11.24
	Gef.	C 37.73	H 6.51	Au 26.91	Cl 13.70	P 11.89

MS (180 °C): m/z (%) = 550 ($[(\text{dbpx})\text{Ni}]^+$, 44), 457 ($[(d^f\text{bpe} - t\text{Bu})\text{Au}]^+$, 55), 261 ($[d^f\text{bpe}]^+$, 28). ESIpos-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$): m/z (%) = 1066 ($[(d^f\text{bpe})_2\text{Au}_2\text{Cl}]^+$, 1), 834 ($[(d^f\text{bpe})_2\text{Au}]^+$, 8), 791 ($[(d^f\text{bpe})\text{Au}(d^f\text{bpe} - \text{CH}_2)]^+$, 100), 747 ($[(d^f\text{bpe})\text{Au}_2\text{Cl}]^+$, 5), 515 ($[(d^f\text{bpe})\text{Au}]^+$, 21).

NMR-Daten: siehe Tabelle VII.1.

XII.7.3 $[(d^f\text{bpe})\text{Au}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{SbF}_6$ (**73**)

547 mg (1.00 mmol) ($d^f\text{bpe})\text{AuCl}$ (**72**) werden bei 20 °C mit 344 mg (1.00 mmol) AgSbF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 gerührt. Nach 30 min wird ausgefallenes AgCl über eine P5-Fritte abfiltriert. Aus der farblosen Lösung fallen beim Abkühlen auf -78 °C weiße Kristalle aus. Diese werden mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit,

mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 727 mg (87%).

$C_{18}H_{40}P_2AuSbF_6$ (751.2)	Ber.	C 28.78	H 5.38	Au 26.22	Sb 16.21	F 15.17	P 8.24
	Gef.	C 28.32	H 5.82	Au 25.90	Sb 15.79	F 14.89	P 8.08

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 515 ($[(d^t\text{bpe})Au]^+$, 100).

NMR-Daten: siehe Tabelle VII.1.

XII.7.4 (dbpx)(AuCl)₂ (75)

232 mg (1.00 mmol) AuCl werden bei 20 °C in MeOH suspendiert und mit einer Lösung von 198 mg (0.50 mmol) dbpx in CH_2Cl_2 versetzt. Es entsteht eine farblose Lösung, von der eventuell ausgefallenes Gold abfiltriert wird. Bei –40 °C werden farblose Kristalle erhalten, die mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 790 mg (92%).

$C_{24}H_{44}Au_2Cl_2P_2$ (859.5)	Ber.	C 33.50	H 5.17	Au 45.84	Cl 8.25	P 7.21
	Gef.	C 32.89	H 5.72	Au 45.72	Cl 7.93	P 7.12

MS (225 °C): m/z (%) = 858 ($[M]^+$, 1), 823 ($[(\text{dbpx})Au_2Cl]^+$, 100), 767 ($[(\text{dbpx} - t\text{Bu})Au_2Cl]^+$, 4), 709 ($[(\text{dbpx} - 2 t\text{Bu})Au_2Cl]^+$, 12), 626 ($[(\text{dbpx})AuCl]^+$, 16), 569 ($[(\text{dbpx} - t\text{Bu})AuCl]^+$, 11), 591 ($[(\text{dbpx})Au]^+$, 27).

NMR-Daten: siehe Tabelle VII.2.

XII.7.5 (dvds)(AuCl)₂ (77)

232 mg (1.00 mmol) AuCl werden mit dvds im Überschuss in 10 ml CH_2Cl_2 bei 20 °C 30 min gerührt. Es bildet sich eine farblose Lösung, aus der sich bei –80 °C farblose Kristalle von **77** abscheiden. Diese werden mit Hilfe eines Kapillarhebers von der Mutterlösung befreit und im Vakuum bei –80 °C getrocknet. Ausbeute 560 mg (86%).

$C_8H_{18}Au_2Cl_2OSi_2$ (651.3) Ber. C 14.75 H 2.79 Au 60.49 Cl 10.89

Gef. C 14.57 H 2.89 Au 59.83 Cl 11.21

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 615 ($[(dvs)Au_2Cl]^+$, 100), 534 ($[(dvs - 3 Me)Au_2]^+$, 11), 403 ($[M - Me]^+$, 31), 391 ($[M - CHCH_2]^+$, 19), 383 ($[M - Cl]^+$, 19).

NMR-Daten: siehe Tabelle VII.3.

Literaturverzeichnis

- [1] Wilke, G. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 581.
- [2] Wilke, G. *Angew. Chem.* **1957**, 69, 397.
- [3] Breil, H.; Heimbach, P.; Kröner, M.; Müller, H.; Wilke, G. *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 18.
- [4] Brenner, W.; Heimbach, P.; Hey, H.; Müller, E. W.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 161.
- [5] (a) Wilke, G.; Bogdanovic, B.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Keim, W.; Kröner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrücke, E.; Walter, D.; Zimmermann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, 5, 151; (b) Wilke, G. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, 75, 10.
- [6] Wilke, G.; Kröner, M.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 755.
- [7] Wilke, G.; Herrmann, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, 5, 581.
- [8] (a) Birkenstock, U.; Bönneman, H.; Bogdanovic, B.; Walter, D.; Wilke, G. *Advances in Chemistry Series* **1968**, 250; (b) Bogdanovic, B.; Wilke, G. *Brennstoff-Chemie* **1968**, 49, 323; (c) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Lösler, A.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, 12, 954; (d) Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 185.
- [9] Bogdanovic, B.; Henc, B.; Karmann, H. G.; Nüssel, H. G.; Wilke, G. *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.* **1969**, 16.
- [10] Vrieze, K. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Academic: New York, 1975; p 441.

- [11] (a) Beck, W.; Sünkel, K. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405; (b) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927; (c) Klapotke, T.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 173; (d) Shelly, K.; Bartczak, T.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4325; (e) Yamamoto, Y.; Aoki, K.; Yamazaki, H. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 86, 75.
- [12] Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133.
- [13] (a) Massey, A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212; (b) Massey, A. G.; Park, A. J. *Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245; (c) Massey, A. G.; Park, A. J. *Organomet. Chem.* **1966**, 5, 218.
- [14] (a) Nishida, H.; Takada, N.; Yoshimura, M.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2600; (b) Bahr, S. R.; Boudjouk, P. *Organomet. Chem.* **1992**, 57, 5545.
- [15] (a) Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Schneider, H.; Grosche, M.; Mihalios, D.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 184; (b) Bavarian, N.; Baird, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, 4089.
- [16] (a) Krossing, I. *Chemistry* **2001**, 7, 490; (b) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2066; (c) Krossing, I.; Reisinger, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2721.
- [17] (a) Barbarich, T. J.; Handy, S. T.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Grieco, P. A.; Strauss, S. H. *Organometallics* **1996**, 15, 3776; (b) Barbarich, T. J.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *J. Mol. Catal.* **1998**, 128, 289; (c) Ivanova, S. M.; Nolan, B. G.; Kobayashi, Y.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *Chemistry* **2001**, 7, 503; (d) Metz, M. V.; Sun, Y. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2002**, 21, 3691.
- [18] Alberti, D.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2005**, 24, 3907.
- [19] Ding, Y. Q.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2005**, 24, 439.

- [20] Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2007**, *26*, 3236.
- [21] Regitz, M. *Carben(oide), Carbene*; Thieme, Stuttgart, E19b, 1989; p 133.
- [22] (a) Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1; (b) Fischer, E. O. *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.
- [23] Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [24] (a) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; (b) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; (c) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493; (d) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389; (e) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *74*, 129; (f) Wanzlick, H. W.; Ahrens, H.; Riccius, M.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *75*, 685; (g) Wanzlick, H. W.; Esser, F.; Kleiner, H. J. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208; (h) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *75*, 1204; (i) Wanzlick, H. W.; Ahrens, H. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2447; (j) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 65; (k) Wanzlick, H. W.; König, B. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3513; (l) Wanzlick, H. W.; Lachmann, B.; Schikora, E. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170; (m) Wanzlick, H. W.; Ahrens, H. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1580; (n) Wanzlick, H. W.; Ahrens, H. *Anal. Chem.-Justus Liebig* **1966**, *693*, 176; (o) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J.; Lasch, I. *Anal. Chem.-Justus Liebig* **1967**, *708*, 155; (p) Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 141; (q) Wanzlick, H. W.; Steinmaus, H. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 244; (r) Wanzlick, H. W.; Lachmann, B. *Z. Naturforsch. B* **1969**, *B 24*, 574; (s) Walentow, R.; Wanzlick, H. W. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3000; (t) Lachmann, B.; Wanzlick, H. W. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *729*, 27; (u) Schönherr, H. J.; Wanzlick, H. W. *Anal. Chem.-Justus Liebig* **1970**, *731*, 176; (v) Schönherr, H. J.; Wanzlick, H. W. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037.
- [25] (a) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; (b) Alder, R. W.; Blake, M. E.; Chaker, L.; Harvey, J. N.; Paolini, F.; Schutz, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896.

- [26] (a) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics* **1993**, *12*, 3405; (b) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; (c) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724; (d) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. *Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; (e) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Davidson, F.; Harlow, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13; (f) Arduengo, A. J.; Gamper, S. F.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391; (g) Arduengo, A. J.; Dixon, D. A.; Kumashiro, K. K.; Lee, C.; Power, W. P.; Zilm, K. W. *Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361; (h) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Dixon, D. A.; Harlow, R. L.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F. *Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812; (i) Arduengo, A. J.; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Herrmann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R. *Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [27] (a) Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49; (b) Weskamp, T.; Bohm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12; (c) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [28] Dible, B. R.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 872.
- [29] (a) Akermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S.; Vitagliano, A. *Organometallics* **1987**, *6*, 620; (b) Krause, J.; Goddard, R.; Mynott, R.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 1992.
- [30] (a) Camus, J. M.; Andrieu, J.; Richard, P.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1081; (b) Cesarotti, E.; Grassi, M.; Prati, L.; Demartin, F. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 407; (c) Breutel, C.; Pregosin, P. S.; Salzmänn, R.; Togni, A. *Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4067; (d) Sprinz, J.; Kiefer, M.; Helmchen, G.; Huttner, G.; Walter, O.; Zsolnai, L.; Reggelin, M. *Tetrahedron* **1994**, *35*, 1523; (e) Barbaro, P.; Pregosin, P. S.; Salzmänn, R.; Albinati, A.; Kunz, R. W. *Organometallics* **1995**, *14*, 5160; (f) Herrmann, J.; Pregosin, P. S.; Salzmänn, R.; Albinati, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 3311; (g) Pregosin, P. S.; Salzmänn, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 35; (h) Stein-

- hagen, H.; Reggelin, M.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. in English* **1997**, *36*, 2108; (i) Crociani, B.; Antonaroli, S.; Bandoli, G.; Canovese, L.; Visentin, F.; Uguagliati, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1137; (j) Ogasawara, M.; Takizawa, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 4853; (k) Faller, J. W.; Sarantopoulos, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 2008; (l) Faller, J. W.; Wilt, J. C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5076.
- [31] (a) Leigh, G. J. *Nomenclature in Inorg. Chem., Recommendations*; Blackwell: Oxford, U.K., 1999; Kapitel 10; (b) Mandal, S. K.; Gowda, G. A. N.; Krishnamurthy, S. S.; Nethaji, M. *Dalton Trans.* **2003**, 1016.
- [32] Silva, L. C.; Gomes, P. T.; Veiros, L. F.; Pascu, S. I.; Duarte, M. T.; Namorado, S.; Ascenso, J. R.; Dias, A. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 4391.
- [33] (a) Dawans, F.; Marechal, J. C.; Teyssie, P. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 259; (b) Goddard, R.; Krüger, C.; Mynott, R.; Neumann, M.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C20.
- [34] (a) Powell, J. *Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4311; (b) Robinson, S. D.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 367; (c) Vitagliano, A.; Akermark, B.; Hansson, S. *Organometallics* **1991**, *10*, 2592.
- [35] (a) Reinmuth, A.; Mathew, J. P.; Melia, J.; Risse, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 173; (b) Mathew, J. P.; Reinmuth, A.; Melia, J.; Swords, N.; Risse, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2755.
- [36] Abernethy, C. D.; Clyburne, J. A. C.; Cowley, A. H.; Jones, R. A. *Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2329.
- [37] Abernethy, C. D.; Cowley, A. H.; Jones, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3.
- [38] Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Diez-Gonzalez, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 3442.

- [39] Buchowicz, W.; Koziol, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Lis, T.; Pasynekiewicz, S.; Pecherzewska, A.; Pietrzykowski, A. *J. Mol. Catal.* **2006**, *257*, 118.
- [40] Hahn, T. *International Tables For Crystallography, Brief Teaching Edition Of Volume A, Space Group Symmetry*; 2001; Vol. 5.
- [41] (a) Bachman, R. E.; Whitmire, K. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1988; (b) Mori, H.; Nakano, M.; Tamura, H.; Matsubayashi, G.; Mori, W. *Chem. Lett.* **1998**, 729; (c) Windisch, H.; Thiele, K. H.; Kociokkohn, G.; Schumann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 861.
- [42] Jin, Z.; Guo, S. X.; Gu, X. P.; Qiu, L. L.; Song, H. B.; Fang, J. X. *Adv. Syn. Cat.* **2009**, *351*, 1575.
- [43] Klabunde, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 287.
- [44] Wilke, G.; Herrmann, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 581.
- [45] Kaschube, W.; Pörschke, K. R.; Wilke, G.; Q, J. *Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 525.
- [46] Bach, I.; Goddard, R.; Kopiske, C.; Seevogel, K.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 10.
- [47] (a) Bock, H.; Dieck, H. T. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 228; (b) Staal, L. H.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, *26*, 255.
- [48] Tom Dieck, H.; Franz, K. D.; Hohmann, F. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 163.
- [49] Van Koten, G.; Vriese, K. *J. Royal Netherl. Chem. Soc.* **1981**, *100*, 129.
- [50] (a) Svoboda, M.; Dieck, H. T. *J. Org. Chem.* **1980**, *191*, 321; (b) Svoboda, M.; Dieck, H. T.; Krüger, C.; Tsay, Y. H. *Z. Naturforsch. B.* **1981**, *36*, 814.
- [51] (a) Pörschke, K. R. *Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691; (b) Pörschke, K. R.; Tsay, Y. H.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 323.

- [52] (a) Pörschke, K. R.; Tsay, Y. H.; Krüger, C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2097; (b) Pörschke, K. R.; Mynott, R. *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 421.
- [53] Pörschke, K. R.; Pluta, C.; Proft, B.; Lutz, F.; Krüger, C. *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 608.
- [54] (a) Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; Wilke, G.; Angermund, K.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 833; (b) Bonrath, W. *Dissertation* **1988**.
- [55] (a) Tolman, C. A. *Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956; (b) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [56] Delpaggio, A. A.; Andersen, R. A.; Muetterties, E. L. *Organometallics* **1987**, *6*, 1260.
- [57] Mindiola, D. J.; Waterman, R.; Jenkins, D. M.; Hillhouse, G. L. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *345*, 299.
- [58] Crabtree, S. P.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Kilner, M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 367.
- [59] (a) Hofmann, P.; Perezmoya, L. A.; Krause, M. E.; Kumberger, O.; Müller, G. *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 897; (b) Hofmann, P.; Perezmoya, L. A.; Steigelmann, O.; Riede, J. *Organometallics* **1992**, *11*, 1167.
- [60] Nickel, T.; Goddard, R.; Krüger, C.; Pörschke, K. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 879.
- [61] Conroy Lewis, F. M.; Mole, L.; Redhouse, A. D.; Litster, S. A.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1601.
- [62] Carr, N.; Mole, L.; Orpen, A. G.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653.

- [63] Jolly, P. W.; Wilke, G. *The organic chemistry of nickel*, 1st ed.; Academic Press, 1974; p 72.
- [64] Langer, J.; Fischer, R.; Gorls, H.; Theyssen, N.; Walther, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 557.
- [65] Langer, J.; Fischer, R.; Gorls, H.; Walther, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2257.
- [66] (a) Krause, J.; Bonrath, W.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **1992**, *11*, 1158; (b) Schager, F.; Haack, K. J.; Mynott, R.; Rufinska, A.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **1998**, *17*, 807.
- [67] (a) Haller, K. J.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3552; (b) Elbaze, G.; Dahan, F.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 91; (c) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935–991.
- [68] (a) Fomitchev, D. V.; Furlani, T. R.; Coppens, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519; (b) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861.
- [69] (a) Kriege-Simonsen, J.; Feltham, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *71*, 185; (b) Delzotto, A.; Mezzetti, A.; Novelli, V.; Rigo, P.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1035; (c) Rahman, A.; Salem, G.; Stephens, F. S.; Wild, S. B. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5225; (d) Puiu, S. C.; Warren, T. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3974; (e) Iluc, V. M.; Miller, A. J. M.; Hillhouse, G. L. *Chem. Comm.* **2005**, 5091.
- [70] (a) Campi, E. M.; Elmes, P. S.; Jackson, W. R.; Lovel, C. G.; Probert, M. K. S. *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1053; (b) Jackson, W. R.; Lovel, C. G.; Perlmutter, P.; Smallridge, A. J. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1099.
- [71] (a) Bernersprice, S. J.; Mazid, M. A.; Sadler, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 969; (b) Bernersprice, S. J.; Mirabelli, C. K.; Johnson, R. K.; Mattern, M. R.; McCabe, F. L.; Faucette, L. F.; Sung, C. M.; Mong, S. M.; Sadler, P. J.; Crooke, S. T. *Cancer*

- Res.* **1986**, *46*, 5486; (c) Berners-Price, S. J.; Bowen, R. J.; Hambley, T. W.; Healy, P. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1337; (d) Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465; (e) Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; de Fremont, P.; Scott, N. M.; Nolan, S. P.; Diaz-Requejo, M. M.; Perez, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284; (f) Herrero-Gomez, E.; Nieto-Oberhuber, C.; Lopez, S.; Benet-Buchholz, J.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455; (g) Partyka, D. V.; Robilotto, T. J.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 28.
- [72] (a) Barrow, M.; Burgi, H. B.; Johnson, D. K.; Venanzi, L. M. *Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2356; (b) Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1601; (c) Sterzik, A.; Rys, E.; Blaurock, S.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **2001**, *20*, 3007; (d) Eisler, D. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6352.
- [73] Yam, V. W. W.; Choi, S. W. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2057.
- [74] Blanco, F. N.; Hagopian, L. E.; McNamara, W. R.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Nataro, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4292.
- [75] Brown, M. D.; Levason, W.; Reid, G.; Watts, R. *Polyhedron* **2005**, *24*, 75.
- [76] Segapelo, T. V.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 701.
- [77] Schmidbauer, H.; Shiotani, A. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2821.
- [78] (a) Huey-Rong C. Jaw, R. D. R., M. Meral Savas; Mason, W. R. *Journal of Inorg. Chem.* **1989**, 1028; (b) Brandys, M. C.; Puddephatt, R. J. *Chem. Comm.* **2001**, 1280; (c) Mingos, D. M. P.; Yau, J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, C16–C17; (d) Payne, N. C.; Puddephatt, R. J.; Ravindranath, R.; Treurnicht, I. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3176.

- [79] (a) Perreault, D.; Drouin, M.; Michel, A.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 695; (b) Ludwig, W.; Meyer, W. *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 934.
- [80] Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 109.
- [81] (a) Kranenburg, M.; Vanderburgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; Vanleeuwen, P.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3081; (b) Ito, H.; Watanabe, A.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869; (c) Ito, H.; Takagi, K.; Miyahara, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3001; (d) Ito, H.; Saito, T.; Miyahara, T.; Zhong, C. M.; Sawamura, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 4829.
- [82] Hüttel, R.; Reinheimer, H.; Dietl, H. *Chem. Ber.* **1999**, *99*, 462.
- [83] Bogdanovic, B.; Kröner, M.; Wilke, G. *Anal. Chem.-Justus Liebig* **1966**, *699*, 1.
- [84] Maeding, P. *Z. Chem.* **1986**, *26*, 408.
- [85] Benn, R.; Jolly, P. W.; Joswig, T.; Mynott, R.; Schick, K. *P. Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 680.
- [86] Shim, C. B.; Kim, Y. H.; Lee, B. Y.; Dong, Y.; Yun, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4272.
- [87] Haaf, M.; Schmiedl, A.; Schmedake, T. A.; Powell, D. R.; Millevolte, A. J.; Denk, M.; West, R. *Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714.
- [88] Mistryukov, E. A. *Mendeleev Commun.* **2006**, 258.
- [89] Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [90] Fukuda, Y.; Sone, K. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1972**, *34*, 2315.
- [91] Kaschube, W.; Pörschke, K. R.; Angermund, K.; Krüger, C.; Wilke, G. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1921.

- [92] Bonrath, W.; Pörschke, K. R.; Michaelis, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 298.
- [93] Fischer, K.; Jonas, K.; Wilke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 565.
- [94] Docherty, G. J. S., Gordon; Good *PCT Int. Appl.* **2007**, *Rhodia UK Limited, UK*, WO 2007010016.
- [95] Eisenträger, F.; Göthlich, A.; Gruber, I.; Heiss, H.; Kiener, C. A.; Krüger, C.; Notheis, J. U.; Rominger, F.; Scherhag, G.; Schultz, M.; Straub, B. F.; Volland, M. A. O.; Hofmann, P. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540.
- [96] Bishop, J. J.; Davison, A.; Katcher, M. L.; Lichtenberg, D. W.; Merrill, R. E.; Smart, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
- [97] Cullen, W. R.; Kim, T. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Organometallics* **1983**, *2*, 714.