

Neue Nickel- und Palladium-Allyl-Komplexe

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
DAVIDE ELIO GIOVANNI ALBERTI
aus Bern/CH

2004

Neue Nickel- und Palladium-Allyl-Komplexe

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von Diplom-Chemiker

DAVIDE ELIO GIOVANNI ALBERTI

aus Bern/CH

2004

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

Referent:

Prof. Dr. K.-R. Pörschke

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung:

8.12.2004

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Prof. Dr. K.-R. Pörschke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. Ruhr in der Zeit von Juni 2001 bis Oktober 2004.

Herrn Prof. Dr. F. Schüth 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 sowie für zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W. Kläui gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Für die Vermessung und die wertvollen Hinweise bei der Interpretation der Spektren
danke ich den Herren Dr. R. Mynott (NMR), Dr. W. Schrader (MS) und ihren Mitarbeitern.
Besonders sei hier Herr R. Ettl erwähnt, ohne dessen Einsatz die vielen NMR-Messungen mit
Sonderwünschen nicht hätten stattfinden können.

Frau Dr. A. Ruffínska gilt mein besonderer Dank für die
Aufnahme und Interpretation der Festkörper-NMR-Spektren.

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

Meinen Kollegen Frau Waltraud Ben Mustapha, Frau Eleonora Chernyshova und Dr. Christian Gemel gilt mein Dank für die allzeit ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre, zahlreiche Diskussionen und ihre stetige Hilfsbereitschaft.

Desweiteren danke ich den Herren Meik-Ankush Khanna und Tobias Kratzke sowie Frau Saskia Schulthoff für die gewissenhafte Unterstützung der präparativen Arbeiten.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Grazie infinite

Teile dieser Dissertation sind bereits in wissenschaftlichen Journalen und auf Konferenzen veröffentlicht:

Publikationen

1. D. Alberti, R. Goddard, A. Ruffńska, K.-R. Pörschke
 π -Allyl Nickelate(II) and Palladate(II) Complexes
Organometallics **2003**, 22, 4025
2. D. Alberti, K.-R. Pörschke
Thallium perfluorotetraphenylborate
Organometallics **2004**, 23, 1459
3. D. Alberti, R. Goddard, K.-R. Pörschke
Dinuclear $[(\pi\text{-Allyl})\text{M}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ Complexes of Ni and Pd
Organometallics, eingereicht

Poster

Pörschke, K.-R.; Alberti, D.; Goddard, R.; Ruffńska, A.

Anionic Ni^{II} and Pd^{II} - π -Allyl Complexes

224th ACS Konferenz in Boston (2002) *Abstr. Pap. A. Chem. Soc.* **2002**, 224, INOR-427,
sowie Karl-Ziegler-Stiftungssymposium innerhalb der GdCh-Jahrestagung Chemie 2003,
Ziegler-029

Abkürzungen

| | |
|-----------------|--|
| Abb. | Abbildung |
| acac | Acetylacetonat |
| CDT | <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien |
| COD | <i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien |
| EI-MS | Elektronenionisations-Massenspektroskopie |
| Et | Ethyl |
| Me | Methyl |
| FT | Fourier-Transformation |
| HV | Hochvakuum |
| ⁱ Pr | Isopropyl |
| IR | Infrarot |
| konz. | konzentriert |
| L | Ligand |
| Lit. | Literatur |
| o-, m-, p- | ortho, meta, para |
| mbar | millibar |
| Me | Methyl |
| MHz | Megahertz |
| MO | Molekülorbital |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| Ph | Phenyl |
| ppm | parts per million |
| R | Alkylrest |
| Sdp. | Siedepunkt |
| Tab. | Tabelle |
| ^t Bu | tertiär-Butyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| Zers. | Zersetzung |

Theoretischer Teil

| | |
|--|-----------|
| I. Einleitung | 1 |
| II. Zur Reaktivität von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$- und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MX}$-Komplexen (M = Ni, Pd) | 5 |
| III. π-Allyl-Nickelat(II)- und -Palladat(II)-Komplexe | 13 |
| III.1 $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^-$ (M = Ni (11a), Pd (11b)) | 13 |
| III.2 $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)]^-$ (M = Ni (12a), Pd (12b)) | 18 |
| III.3 Sonstige Ergebnisse | 21 |
| III.4 Diskussion | 22 |
| IV. Thalliumpentafluorotetraphenylborat | 24 |
| IV.1 $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (16) | 25 |
| IV.2 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (18a) | 26 |
| V. Dinukleare $\{[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-X})\}\text{Y}$-Komplexe mit M = Ni und Pd | 28 |
| V.1 Synthese von $\{[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-X})\}\text{Y}$ (M = Ni, Pd; R = ⁱ Pr, ^t Bu; X = Cl, Br) (Y = OTf, PF ₆ , B(C ₆ F ₅) ₄ , B{C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ } ₄ , Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄) (23 – 28) | 32 |
| V.2 NMR-Spektren | 35 |
| V.3 Kristallstruktur von 28b | 39 |
| V.4 Synthese von $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (M = Ni, Pd) (Y = OTf, PF ₆ , B(C ₆ F ₅) ₄ , B{C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ } ₄ , Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄) (29 – 30) | 40 |
| V.5 Diskussion | 42 |
| VI. Schlußbetrachtung | 45 |
| VII. Zusammenfassung | 46 |

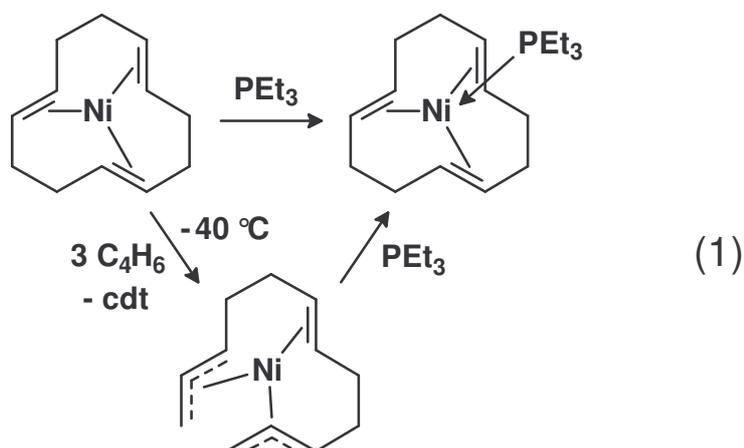
Experimenteller Teil

| | |
|--|-----------|
| VIII. Ausgangsstoffe und Analytik | 50 |
| VIII.1 Lösemittel | 50 |
| VIII.2 Reagenzien | 50 |
| VIII.3 Analytische Methoden | 51 |
| IX. Publiizierte Vorschriften | 53 |
| X. Synthesevorschriften und weitere Experimente | 55 |
| X.1 Sonstige Versuche zur Synthese von Metallat-Komplexen | 55 |
| X.2 Versuche zur Synthese von $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)_2$ | 58 |
| X.3 Weitere $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)]\text{Y}$ -Komplexe | 60 |
| X.4 Umsetzungen von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ mit TiOTf und TIPF_6 | 61 |
| X.5 Mononukleare $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)\text{X}$ -Komplexe (31a-c) | 62 |
| X.6 Bis(phosphan)-Nickel-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (29a-e) | 64 |
| X.7 Bis(phosphan)-Palladium-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (30a-e) | 67 |
| X.8 Versuche zur Isolierung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{Al}^t\text{Bu}_2$ -Komplexe | 74 |
| X.9 Umsetzungen von Nickel-Komplexen mit 1,3-Butadien-Derivaten | 75 |
| X.10 Sonstige Versuche | 76 |
| XI. Literatur | 80 |

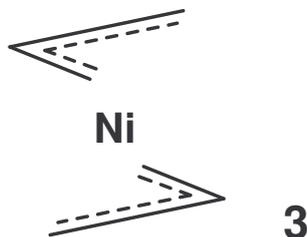
I. Einleitung

Die ersten Übergangsmetall-Allyl-Komplexe wurden in den Jahren 1957–1961 erhalten. Zunächst hatten Jonassen und Slade durch Umsetzung von $\{(C_2H_4)PtCl_2\}_2$ und $(PhCN)_2PdCl_2$ mit Butadien die fälschlich als Butadien-Komplexe angesehenen Verbindungen $\{(\eta^3-C_3H_4CH_2Cl)M(\mu-Cl)\}_2$ ($M = Pd, Pt$) hergestellt,^{1a} deren Allyl-Struktur erst von Shaw geklärt wurde.^{1b} Auch die Struktur des durch in-situ-Umsetzung von $HCo(CO)_4$ mit Butadien gebildeten $(\eta^3-C_3H_4CH_3)Co(CO)_3$ ² wurde später geklärt.³ Als erste erkannten Smid und Hafner³ wie auch Moiseev et al.⁴ für das aus $PdCl_2$ und Allylalkohol erhaltene $\{(\eta^3-C_3H_5)Pd(\mu-Cl)\}_2$ (**1**) die Natur eines Übergangsmetall-Allyl-Komplexes. In kurzer zeitlicher Folge wurden anschließend $(\eta^3-C_3H_5)Co(CO)_3$,⁵ $CpPd(\eta^3-C_3H_5)$,⁶ und die Mangan-Komplexe $(\eta^3/\eta^1-C_3H_5)Mn(CO)_n$ ($n = 4, 5$)⁷ beschrieben. Fischer und Bürger gewannen durch Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit Allylhalogeniden die Nickel-Komplexe $\{(\eta^3-C_3H_5)Ni(\mu-X)\}_2$ ($X = Br, I$) (**2**) in geringer Ausbeute und aus diesen durch Umsetzung mit $NaCp$ das $CpNi(\eta^3-C_3H_5)$.⁸ Die Komplexe **1** und **2** finden auch in dieser Arbeit Verwendung.

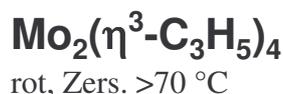
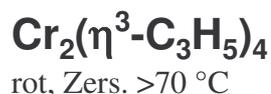
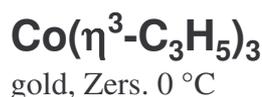
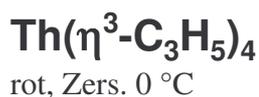
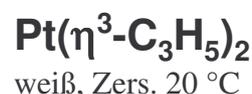
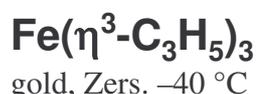
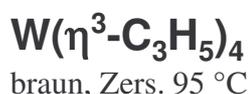
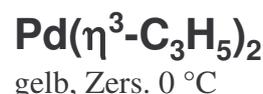
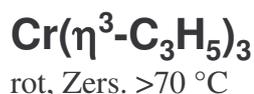
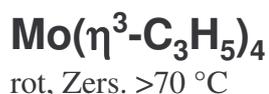
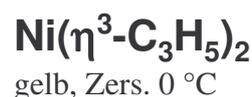
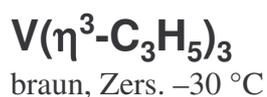
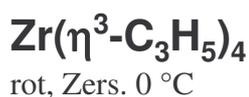
In den oben vorgestellten Verbindungen ist lediglich *ein* Allyl-Ligand und zusätzlich mindestens ein anderer Ligand an das Übergangsmetall gebunden. 1961 fanden Wilke et al., daß das kurz zuvor entdeckte (*trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)Ni(0), $(CDT)Ni(0)$, mit Butadien unter Verdrängung des CDT zu einem (Dodeca-2,6,10-trien-1,12-diyl)Ni(II) reagiert, das als Zwischenprodukt der Synthese von CDT aus Butadien anzusehen ist.⁹ In diesem Komplex waren erstmals *zwei* Allyl-Gruppen, wengleich chelatisierend, an das Zentralatom gebunden.



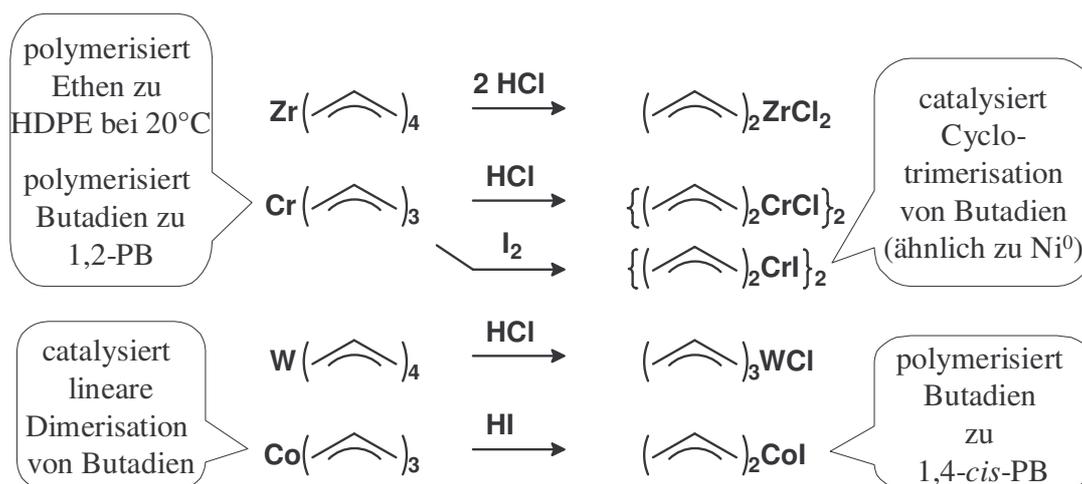
In der Folge gelang es, auch den Grundkörper Bis(π -allyl)nickel, $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**), zu synthetisieren.¹⁰ Zudem konnten für zahlreiche weitere Metalle homoleptische (das heißt, nur



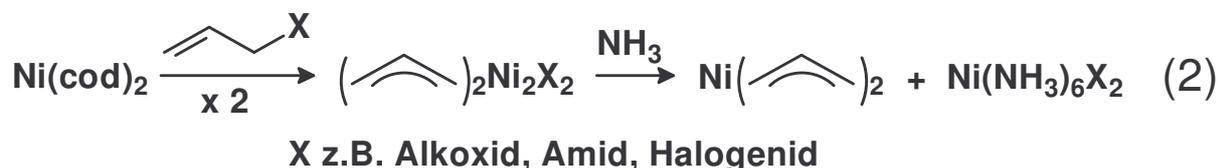
eine Art Ligand enthaltende) Allyl-Komplexe mit bis zu vier Allyl-Liganden gewonnen werden,¹¹ wie die Zusammenstellung zeigt ($\text{Cr}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ wurde zuerst von Kurras et al.¹² beschrieben). Die homoleptischen Übergangsmetall-Allyl-Komplexe stellten nicht nur eine neue Stoffklasse dar, sondern auch Ausgangsstoffe für die Synthese zahlreicher weiterer



Übergangsmetall-Allyl-Komplexe. Zudem erwiesen sich einige homoleptische (wie z. B. schon **3**) wie auch nicht homoleptische Allyl-Komplexe als sehr effektive Katalysatoren insbesondere für die Oligomerisierung von Alkenen, wobei schon kleine Veränderungen in der Katalysatorzusammensetzung zu unterschiedlichen Produkten führten. Das breite Interesse, das diese Berichte¹¹ hervorriefen, läßt sich daran ermessen, daß sie zu den 15 meist zitierten Arbeiten in der *Angew. Chem., Int. Ed.* von 1962–1984 zählen und als solche die einzigen Originalarbeiten darstellen.¹³



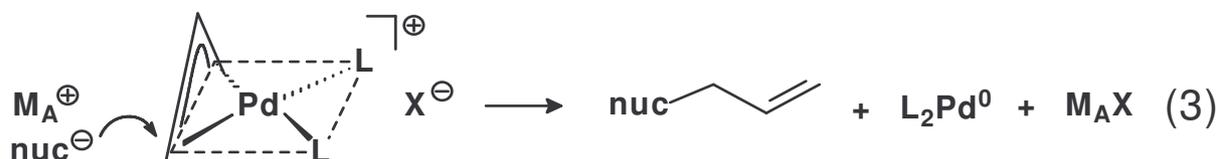
Hinsichtlich der Nickel-Allyl-Chemie ist noch festzustellen, daß ausgehend von Ni(COD)₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) durch Umsetzung mit nahezu beliebigen Allylhalogeniden eine glatte Synthese der entsprechenden Allyl-Nickel(II)-halogenide möglich ist. Durch Einwirkung von Ammoniak wird ein halbes Äquivalent Nickel als Ammoniakat-Komplex abgefangen, so daß auf diesem Wege zahllose weitere Bis(allyl)nickel-Komplexe zugänglich sind.



Nachfolgend ist von Wilke et al. Hf($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₄¹⁴ beschrieben worden, und von anderen Arbeitsgruppen wurden als weitere homoleptische Übergangsmetall-Allyl-Komplexe Rh($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₃,^{15,17} Ir($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₃^{16,17} und U($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₄¹⁸ hergestellt. Das von Wilke et al. unter Vorbehalt angegebene Ta($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₄^{11b} fand bis heute in der Literatur keine weitere Erwähnung; demgegenüber ist das seinerzeit gleichfalls nicht vollständig charakterisierte Nb($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)₄^{11b} wiederholt von anderen Arbeitsgruppen eingesetzt worden.^{19,20} Ti(2-methallyl)₄ und Mn(allyl)₃ fanden Erwähnung ohne experimentelle Angaben.¹⁹

Hanusa et al. konnten kürzlich zeigen, daß die Einführung eines oder zweier SiMe₃-Substituenten in die Allylgruppe eine erhebliche Stabilisierung der Komplexe bewirkt, so daß auch Komplexe wie das monomere Cr{ $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ }₂ und Fe{ $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ }₂,²¹ deren unsubstituierte Stammverbindungen nicht bekannt sind, zugänglich wurden.

Neben den schon erwähnten katalytischen Alken-Oligomerisierungen wurden zahlreiche weitere Katalysen gefunden, wobei hier noch auf die Pd-katalysierte allylische Substitution hingewiesen werden soll. Die Katalyse umfaßt zwei wesentliche Schritte: Im ersten Schritt erfolgt die oxidative Addition z. B. von Allylacetat an einen Phosphan-Pd(0)-Komplex mit Bildung eines Phosphan-Pd- π -Allyl-Intermediats. Im zweiten Schritt wird die Allylgruppe von einem „weichen“ Nucleophil (z. B. stabilisierte Carbanionen) distal und somit unter Retention des Gesamtprozesses angegriffen, während ein „hartes“ Nucleophil (z. B. RMgX- oder RZnX-Reagenz) sich proximal und damit unter Inversion des Gesamtprozesses anlagert.²² Die besondere Bedeutung der Reaktion liegt darin, daß diese sich durch Wahl des steuernden Phosphan-Liganden auch regio- und stereoselektiv gestalten läßt.²³



Insgesamt gesehen hat sich der Allyl-Ligand seit den Anfängen vor fast 50 Jahren als ein fundamentaler Ligand für Übergangsmetalle etabliert, der in seiner Elektronenzahl (4e-Donor als Anion) und seinem sterischen Anspruch zwischen einem Carbanion (2e-Donor) und dem Cp-Anion (6e-Donor) angesiedelt ist. Insbesondere die potentiellen katalytischen Eigenschaften von Allyl-Komplexen haben ein anhaltend großes Interesse an der Allyl-Chemie hervorgerufen, das durch eine unvermindert hohe Publikationsrate dokumentiert ist.

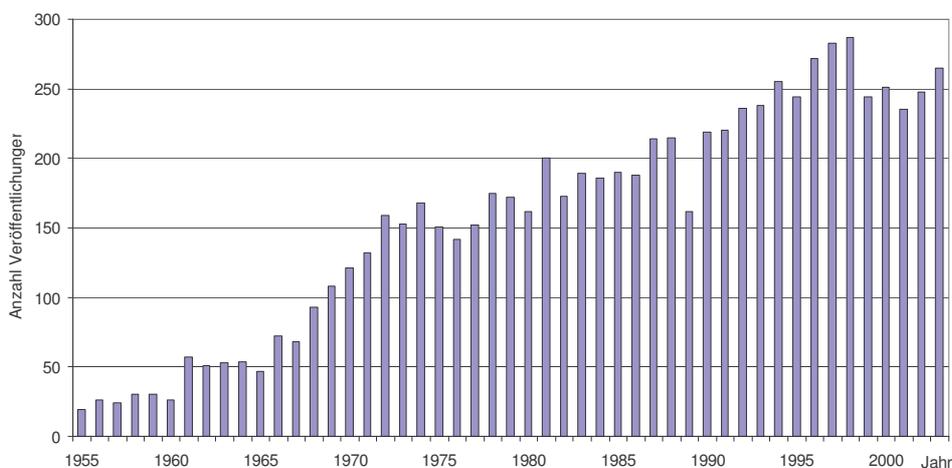
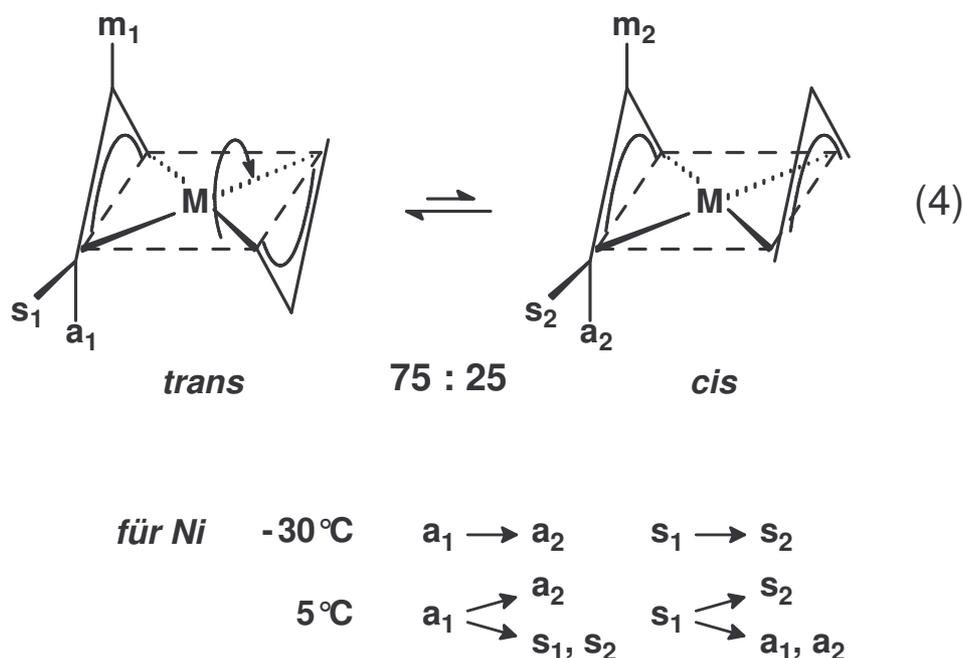


Abb. 1. Anzahl der Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften pro Jahr, in denen der Begriff Allyl im Titel vorkommt. Quelle: Web of Science.

II. Zur Reaktivität von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ - und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MX}$ -Komplexen ($M = \text{Ni, Pd}$)

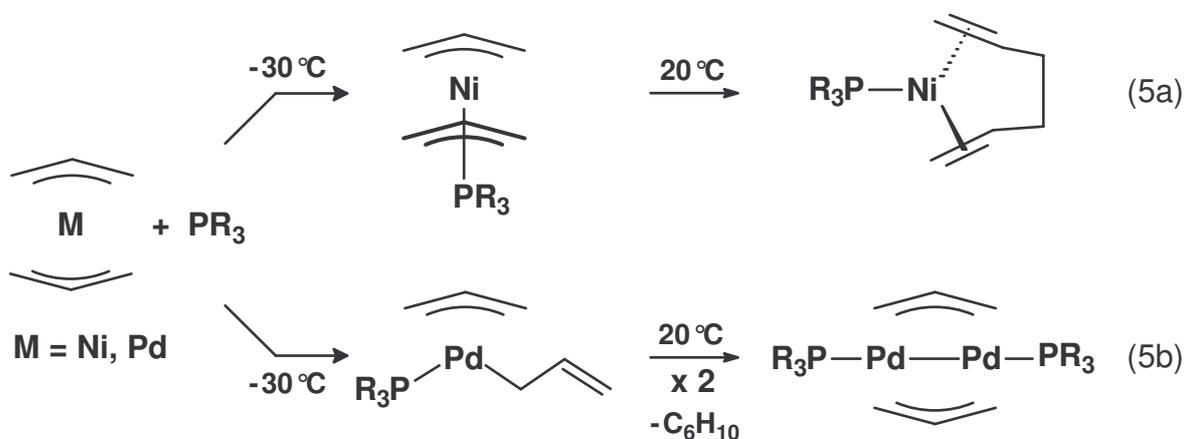
Bevor die Problemstellung der Arbeit erläutert wird, soll hier auf die Eigenschaften von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ - und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MX}$ -Komplexen ($M = \text{Ni, Pd}$) näher eingegangen werden. Die in den Komplexen enthaltenen Metallzentren haben eine d^8 -Elektronenkonfiguration. 16e-Komplexe mit Vierfach-Koordination bevorzugen von daher (im low-spin-Zustand) die quadratisch-planare Komplexgeometrie, während für einen fünffach koordinierten 18e-Komplex in der Regel eine quadratisch-pyramidale Grundgeometrie angenommen werden kann. Zur Festlegung der Geometrie eines Komplexes hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Allylgruppe als bidentaten Liganden aufzufassen.²⁴

Die 16e Bis(π -allyl)metall-Komplexe $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ liegen in Lösung als Mischung von *trans/cis*-Isomeren vor, die bei -30°C im Gleichgewicht stehen. $^1\text{H-NMR}$ -Magnetisierungstransfer-Experimente²⁵ haben gezeigt, daß die Isomerisierung bei dieser Temperatur über eine „Allyl-Rotation“ mit syn-syn/anti-anti-Protonenaustausch erfolgt (die Energiebarriere kann mit einem Wert von ca. 25 kcal/mol abgeschätzt werden; eine genaue experimentelle Bestimmung liegt nicht vor). Bei höherer Temperatur tritt zusätzlich eine π - σ -Allyl-Isomerisierung ein.^{25c} DFT-Rechnungen belegen, daß der Isomerisierungsprozeß einer „Allyl-Rotation“ verboten ist, da kein realer Übergangszustand gefunden wird.²⁶

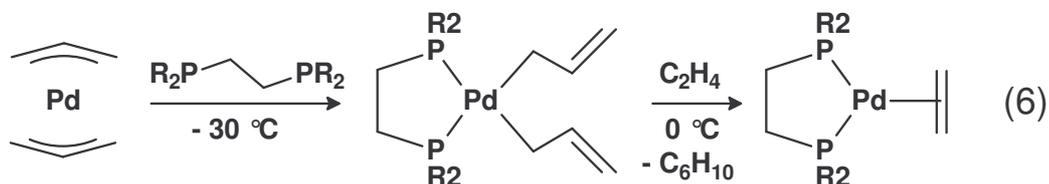


Die Struktur von $\text{trans-Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ist durch Röntgen- und Neutronen-Diffraktion bestimmt worden. Die Struktur ist zentrosymmetrisch und die terminalen Allyl-C-Atome liegen mit dem Nickelatom in einer Ebene. Die Ebenen der Allyl-Gruppen sind von der Komplexebene 110° abgewinkelt; geometrisch bedingt ist der Abstand des Nickels zum meso-C-Atom dennoch kürzer als zu den terminalen Allyl-C-Atomen. Unerwartet war seinerzeit der (zeitgleich durch MO-Rechnungen vorausgesagte) Befund, daß die Bindungen zu den anti-H-Atomen der Allyl-Gruppen aus den Allyl-Ebenen vom Ni-Atom weg um 30° abgewinkelt sind, während die der syn- und meso-H-Atome um 9° bzw. 16° zum Ni-Atom hin geneigt sind.²⁷

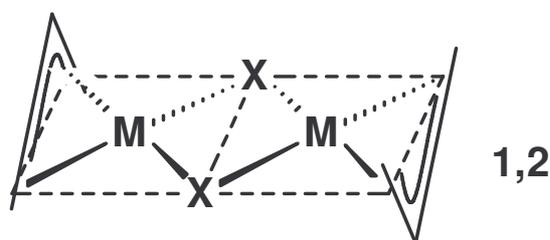
$\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) bildet mit Donoren L in reversibler Reaktion 18e-Addukte $\text{L-Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$; beispielsweise ist $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ leicht zu fassen.²⁸ Mit größeren Phosphanen kommt es in einer solchen, hier nicht mehr isolierbaren Zwischenstufe zur oxidativen Verknüpfung der Allyl-Gruppen zu 1,5-Hexadien und der Bildung von $\text{L-Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ -Komplexen (L = z. B. P^iPr_3 , $\text{P}(\text{c-Hex})_3$). Demgegenüber reagiert $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit Donoren unter π - σ -Umlagerung einer Allyl-Gruppe zu 16e-Komplexen $\text{L-Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$ (L = z. B. PMe_3 , P^iPr_3).^{28,29,30} Reduktive 1,5-Hexadien-Eliminierung bei 20°C generiert ein $[\text{L-Pd}^0]$ -Fragment, das mit einem noch nicht umgesetzten Komplexmolekül zu einem zweikernigen Pd(I)-Komplex $(\text{L-Pd})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (L = z. B. PMe_3 , P^iPr_3) komproportioniert.^{31,32}



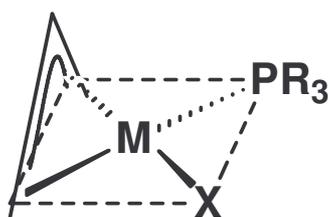
$\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**4**) reagiert bei -30 °C mit sterisch anspruchsvollen zweizähligen Phosphanen $\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr, } \text{}^t\text{Bu}$) zu Bis(σ -allyl)-Komplexen, die in Gegenwart von π -Akzeptoren reaktiv 1,5-Hexadien eliminieren.³³



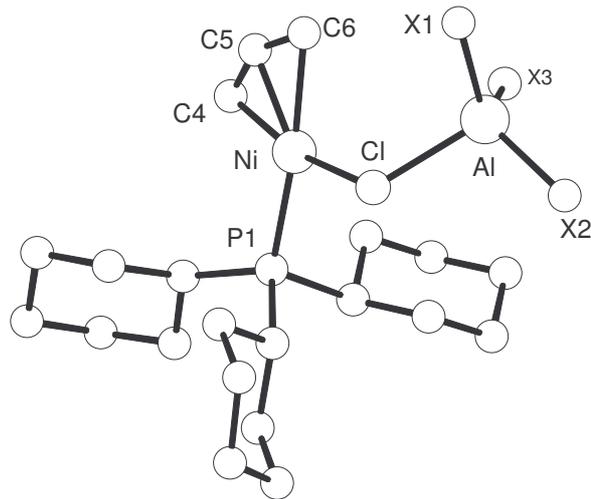
In den Halogenid-Komplexen $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ ($M = \text{Ni, Pd; X} = \text{Cl, Br, I}$) wird die von der d^8 -Elektronenkonfiguration der Metalle geforderte (mindestens) Vierfach-Koordination mit quadratisch-planarer Komplexgeometrie durch Assoziierung zweier $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MX}$ -Einheiten über Halogenid-Brücken erzielt.^{34,35} Die Halogenid-Brücken sind sehr stabil und können nicht ohne weiteres durch Reaktion mit sogenannten nicht koordinierenden Anionen (beispielsweise PF_6^-) gespalten werden, wie noch gezeigt werden wird. In Lösung sind allerdings Austauschprozesse wie vermutlich auch eine *trans/cis*-Isomerisierung möglich.



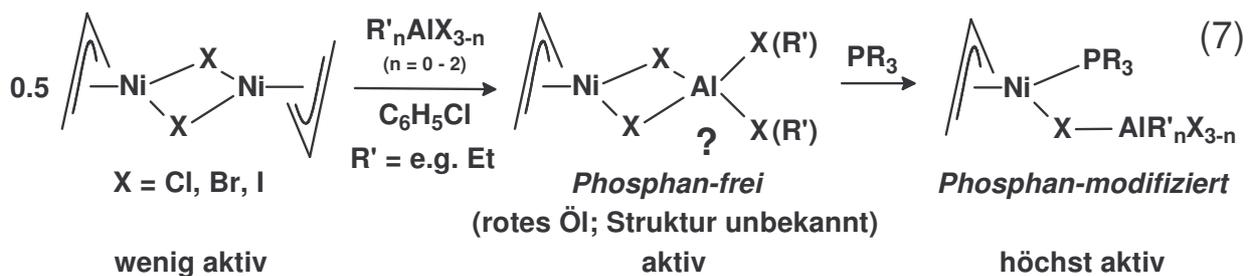
Die Nickel-Komplexe bilden mit Lewis-Säuren wie $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-2$) Addukte, die als rote Öle anfallen. Die Struktur dieser Verbindungen ist nicht geklärt. Auf definierte Weise lassen sich die Halogenid-Brücken jedoch mit Donoren spalten. Mit 1 Äquivalent Phosphan pro Metallatom werden einkernige Addukte $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($M = \text{Ni, Pd}$) erhalten.

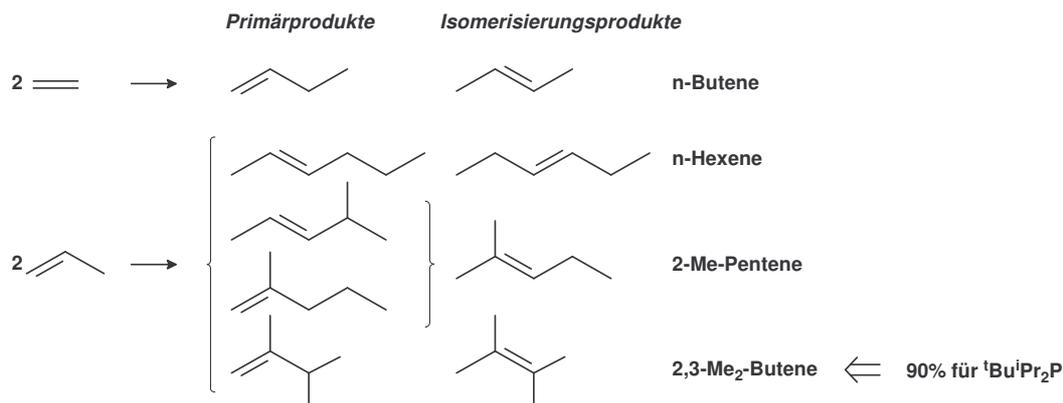


Die Phosphan-Komplexe bilden ihrerseits mit Lewis-Säuren Addukte, in denen die Lewis-Säure an den Halogen-Liganden koordiniert ist. Die gleichen Produkte lassen sich auch durch eine vertauschte Reaktionsfolge erhalten, indem die oben beschriebenen roten Öle mit Phosphanen versetzt werden. Der Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})\text{AlCl}_2\text{Me}$ (**5**) ist röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden.³⁶

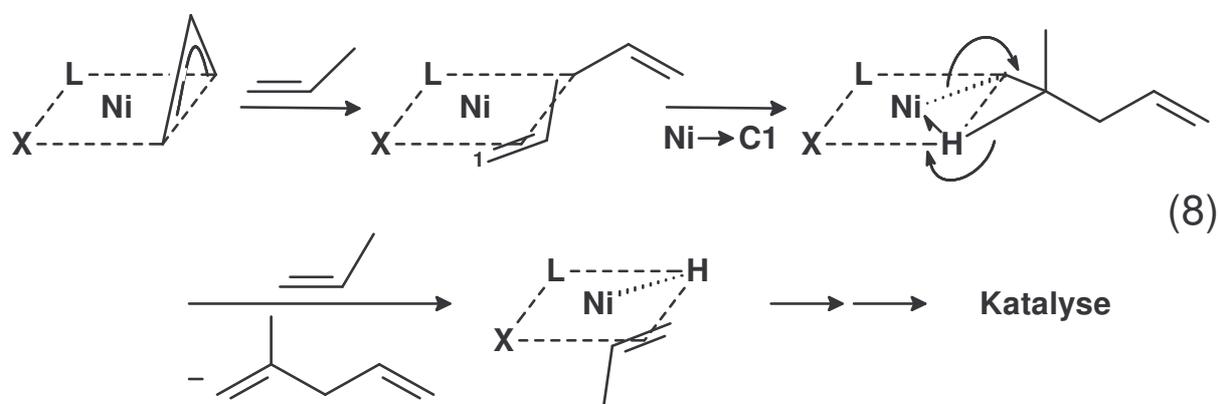


Die π -Allyl-Nickel-Halogenid-Komplexe haben sich als hocheffiziente Katalysator-Vorkomplexe für die Polymerisation von Butadien zu 1,4-*cis*- und 1,4-*trans*-Polybutadien erwiesen.³⁷ Hinsichtlich der Dimerisierung von Ethen und Propen wird die geringe Aktivität der unmodifizierten, dimeren halogenverbrückten $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiX}$ -Komplexe durch die Addukt-Bildung mit Lewis-Säuren und mehr noch durch die weitere Zugabe von Phosphanen außerordentlich gesteigert, wobei über den sterischen Anspruch des Phosphans eine Steuerung der Produkt-Selektivität der Reaktion möglich ist. Im Fall der Propen-Dimerisierung ließ sich mit ${}^t\text{Bu}^i\text{Pr}_2\text{P}$ als Liganden eine 90%-ige Selektivität zur Bildung von 2,3-Dimethylbutenen erzielen.³⁸

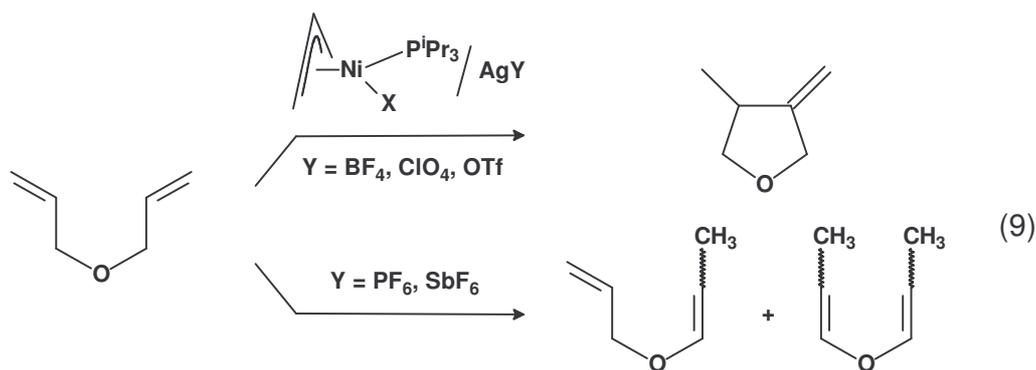




Interessanterweise erwies sich jedoch nicht ein $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni(L)X}$ -Komplex als eigentlicher Katalysator der Reaktion, sondern ein Metall-Hydrid. Dieses wird in einer stöchiometrischen Reaktion mit Propen unter Bildung von 2-Methylpenta-1,4-dien gebildet ($X =$ z. B. EtAlCl_2).^{38f} Die beschriebene Katalyse gab den Anstoß für mehrere großtechnische Verfahren zur Ni-H-katalysierten Propen-Dimerisierung (Dimersol-, Sumitomo- und BP-Prozesse) mit einer Jahresproduktion von über $2.5 \cdot 10^6$ t.³⁹



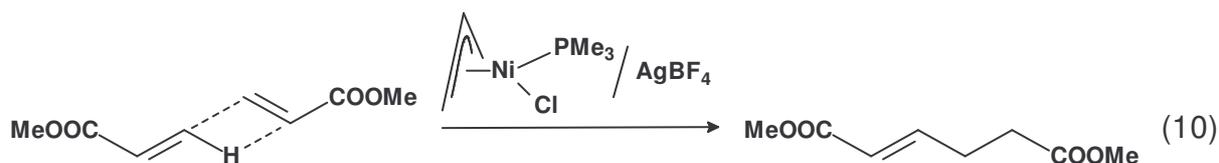
Ausgehend von der für **5** festgestellten Struktur wurde geprüft, ob Komplexe $(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni(L)Y}$ mit anderen komplexen Anionen gleichfalls aktive Katalysatoren für Alken-Oligomerisierungen liefern. Für $L = \text{}^i\text{Pr}_3\text{P}$ erwiesen sich die durch Umsetzung von $(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_3)\text{X}$ mit AgY ($Y = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) generierten Spezies als Katalysatoren bezüglich der Cyclisierung von 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien und Diallylether, während in den Systemen mit nicht oder sehr schwach koordinierenden Anionen $Y = \text{PF}_6$ und SbF_6 überwiegend eine Isomerisierung der Diene auftrat.⁴⁰ Möglicherweise ist die



unterschiedliche Reaktionsweise darauf zurückzuführen, daß sich für $Y = \text{BF}_4$, ClO_4 und CF_3SO_3 assoziierte Komplexe wie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{OTf}$ (**6**) bilden, während ein solcher Komplex typ für Anionen mit noch geringerer Nucleophilie nicht möglich ist (siehe diese Arbeit).

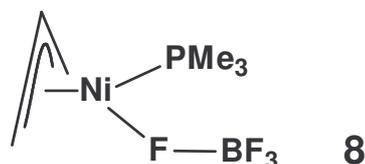
Etwa zur gleichen Zeit (1974) berichteten japanische Autoren über die Palladium-katalysierte Verknüpfung von Vinylarenen mit endständigen Alkenen. Die Katalysatoren wurden u. a. durch Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ mit AgY oder TiY -Reagenzien ($Y = \text{z. B. BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{ClO}_4$) gebildet, wobei angenommen wurde, daß die komplexen Anionen freie Koordinationsstellen am Palladium zulassen.⁴¹

Nach Sperling und Wilke⁴² katalysiert das System $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}/\text{AgBF}_4$ in CH_2Cl_2 (0°C , 10 h) die Dimerisierung von Acrylsäuremethylester zu *trans*-Hex-2-endisäure-dimethylester. Änderungen an diesem System wie ein Austausch des PMe_3 -Liganden gegen

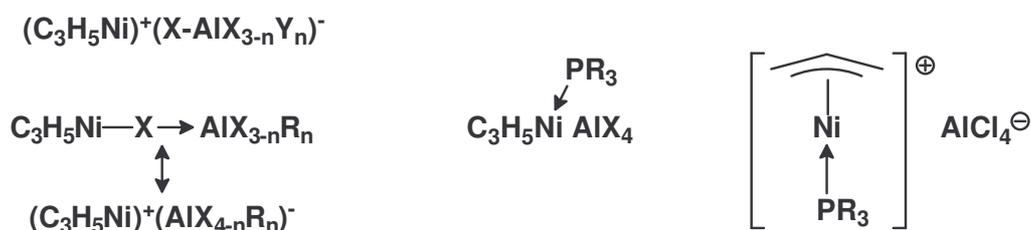


P^iPr_3 , Austausch des BF_4 -Anions gegen das stärker nucleophile OTf oder gegen weniger nucleophile Anionen (PF_6 , SbF_6) wie auch die Verwendung aluminium-organischer Lewis-Säuren (z. B. Et_2AlCl und EtAlCl_2) zerstören die katalytische Aktivität. Mit einem Überschuß PMe_3 bildet sich $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$ (**7**) das katalytisch inaktiv ist; wird AgBF_4 im Unterschuß eingesetzt, nimmt gleichfalls die katalytische Aktivität ab. Die Befunde legen den Schluß nahe, daß ein zu **5** und **6** analoger Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{BF}_4$ (**8**) Auslöser der

katalytischen Aktivität ist. Es liegen NMR-spektroskopische Daten vor, die **8** zugeschrieben werden, aber es gelang nicht, den Komplex zu isolieren.



Untersuchungen der voranstehenden Art haben wiederholt zur Formulierung ionischer $(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}$ - und $(\eta^3\text{-allyl})\text{Pd}$ -Komplexe mit 12e- oder 14e-Konfiguration geführt,^{39,43} wobei festzuhalten ist, daß hierfür keine experimentellen Belege vorliegen.



Schließlich ist anzumerken, daß in unserer eigenen Arbeitsgruppe für die Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{OTf}$ (**6**) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{OTf}$ ein bemerkenswert unterschiedliches $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisches Verhalten festgestellt wurde: So zeigt der im Grundzustand chirale Ni-Komplex einen syn-syn/anti-anti-Austausch der Allyl-Protonen bei Raumtemperatur, der durch einen Ligandenaustausch oder π -Allyl-Rotation in einem quadratisch-planaren Komplex oder einem pentakoordinierten Intermediat erklärt werden könnte; eine schlüssige Erklärung steht jedoch noch aus.⁴⁴ Demgegenüber geht das Pd-Derivat einen selektiven (nur eine der beiden Methylene-Gruppen betreffenden) syn-anti-Austausch ein. Durch die schwache Donorwirkung des OTf-Liganden wird die Elektronendelokalisation des π -Allyl-Liganden in Richtung eines σ -Allyl-Liganden verringert. π - σ -Allyl-Isomerisierung mit Umwandlung des Komplexes in das andere Enantiomer führt an der zum OTf-Liganden *trans*-ständigen Methylene-Gruppe die Äquilibrierung des syn- und anti-Protons herbei (*cis-trans*-Isomerisierung).²⁹

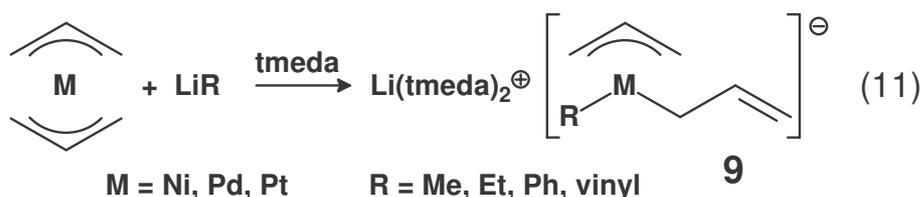
Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war es, $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ - und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(L)X$ -Komplexe ($M = \text{Ni, Pd}$) weiter zu charakterisieren und dabei insbesondere zur Klärung von Strukturen und ihrer Dynamik sowie zur Frage der Existenz ungesättigter $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(L)]Y$ -Komplexe beizutragen. Hierzu sollten

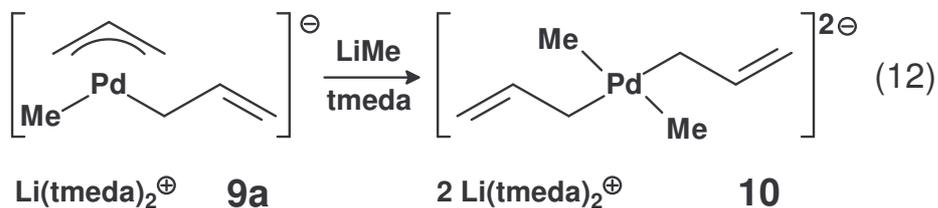
- (a) die 16e-Komplexe $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni, Pd}$) mit LiC_3H_5 zur Reaktion gebracht und die Eigenschaften eines eventuell isolierbaren Addukts $\text{Li}[M(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ bestimmt werden. Zwar ist bekannt, daß $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ -Komplexe mit Donoren Addukte bilden (siehe oben); durch Anlagerung eines dritten Allyl-Liganden könnte sich jedoch ein formaler 20e-Komplex bilden, für den eine Stabilisierung durch reduktive 1,5-Hexadien-Eliminierung zu mehrkernigen $\text{Li}[M^I(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ oder $\text{Li}[M^0(\text{C}_3\text{H}_5)]$ -Komplexen nicht auszuschließen war.
- (b) die $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M\}_2(\mu\text{-X})_2$ -Komplexe ($M = \text{Ni, Pd; X = Cl, Br, I}$) mit sperrigen Phosphanen in einkernige (zum Teil bekannte) Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{PR}_3)(X)$ überführt und in diesen das Halogenid-Ion gegen nicht oder schwach koordinierende Anionen wie $Y^- = \text{PF}_6^-, \text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^-, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ durch Umsetzung mit den entsprechenden Thallium-Reagenzien TIY ausgetauscht werden. Ein Teil dieser Reagenzien stand in den früheren Untersuchungen mit ähnlicher Zielsetzung noch nicht zur Verfügung. Als Produkte wurden entweder dreifachkoordinierte Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{PR}_3)]Y$, Komplexe gleicher Zusammensetzung mit schwachen Fluor-Brücken oder Solvat-Komplexe wie $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{PR}_3)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]Y$ erwartet.
- (c) Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, daß $\text{TIB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Reagenz nicht bekannt war ($\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ist gleichfalls nicht näher beschrieben). Deshalb wurde eine Synthese für $\text{TIB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ausgearbeitet.

III. π -Allyl-Nickelat(II)- und -Palladat(II)-Komplexe

Wie einleitend beschrieben (Kapitel II) reagieren die Bis(π -allyl)metall-Komplexe $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit Phosphanen PR_3 zu Addukten $(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ und $(\text{R}_3\text{P})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$.⁴⁵ Auf analoge Weise erhielten Jolly et al. durch Umsetzung von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**), Pt) mit Lithiumorganyle LiR ($\text{R} = \text{Me, Et, Ph, Vinyl}$) substituierte π/σ -Allylmetallate(II) $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{R}]^-$ (**9**).⁴⁶



Der methyl-substituierte Palladium-Komplex reagierte mit weiterem LiMe zum dianionischen Komplex $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+_2[\text{Me}_2\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^{2-}$ (**10**) mit zwei *trans* σ -Allyl-Gruppen. Hierbei wird kein Allyl-Ligand abgespalten.

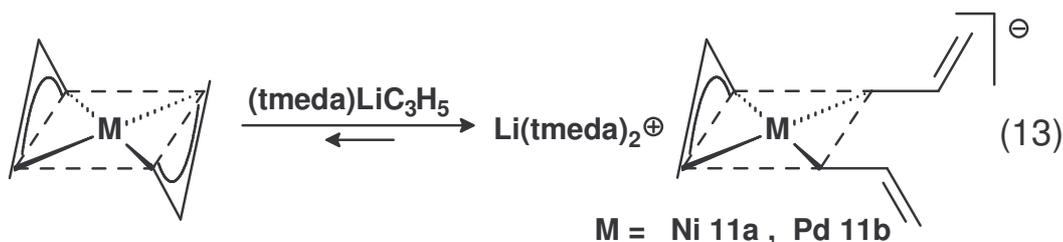


Umsetzungen von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3,4**) mit Lithiumallyl sind von Jolly et al. nicht durchgeführt worden.

III.1 $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^-$ ($M = \text{Ni}$ (**11a**), Pd (**11b**))

Setzt man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelbes $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit 1 Äquivalent einer gelben, etherischen LiC_3H_5 -Lösung um, so entsteht entweder eine rot (Ni) oder eine intensiv gelb (Pd) gefärbte Lösung. Durch Zugabe eines Überschusses von *N,N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) erhält man die kristallinen Triallylmetallate(II) **11a** (rot; Zers.: $55\text{ }^\circ\text{C}$) und **11b** (gelb; Zers.: $0\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Reaktion muß aufgrund der thermischen Labilität der Ausgangskomplexe **3** und **4** bei tiefer Temperatur ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gestartet werden. Die Lösungen werden deutlich durch die Zugabe von LiC_3H_5 stabilisiert; dadurch tritt jetzt bei Raumtemperatur keine merkliche Zersetzung auf. Die Gesamtreaktion ist ein Gleichgewicht, welches durch die Koordination des TMEDA-Liganden an das Li-Kation auf die Produktseite verschoben wird.



Isoliertes **11a**, die mit Abstand stabilste Verbindung der in diesem Kapitel synthetisierten Metallate, ist nur kurz bei Raumtemperatur stabil und wird am besten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Bemerkenswerterweise wurde für eine reduktive Eliminierung von 1,5-Hexadien aus dem relativ elektronenreichen Komplex kein Hinweis gefunden.

Die IR-Banden bei 1640 und bei 1580 cm^{-1} werden den $\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$ -Liganden von **11a,b** zugeordnet. Aussagekräftige Lösungs-NMR-Spektren konnten für **11a,b** zwischen 20 und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht erhalten werden. Der Grund hierfür mag in der Dynamik und Dissoziation der Komplexe in Lösung liegen. Die einzigen erkennbaren Signale waren die der $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ -Isomeren ($\text{M} = \text{Ni } (3), \text{ Pd } (4)$)⁴⁷ und von TMEDA.

Da keine interpretierbaren Lösungs-NMR-Spektren für **11a** zu erhalten waren, wurden Festkörper-¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (Abb. 2).

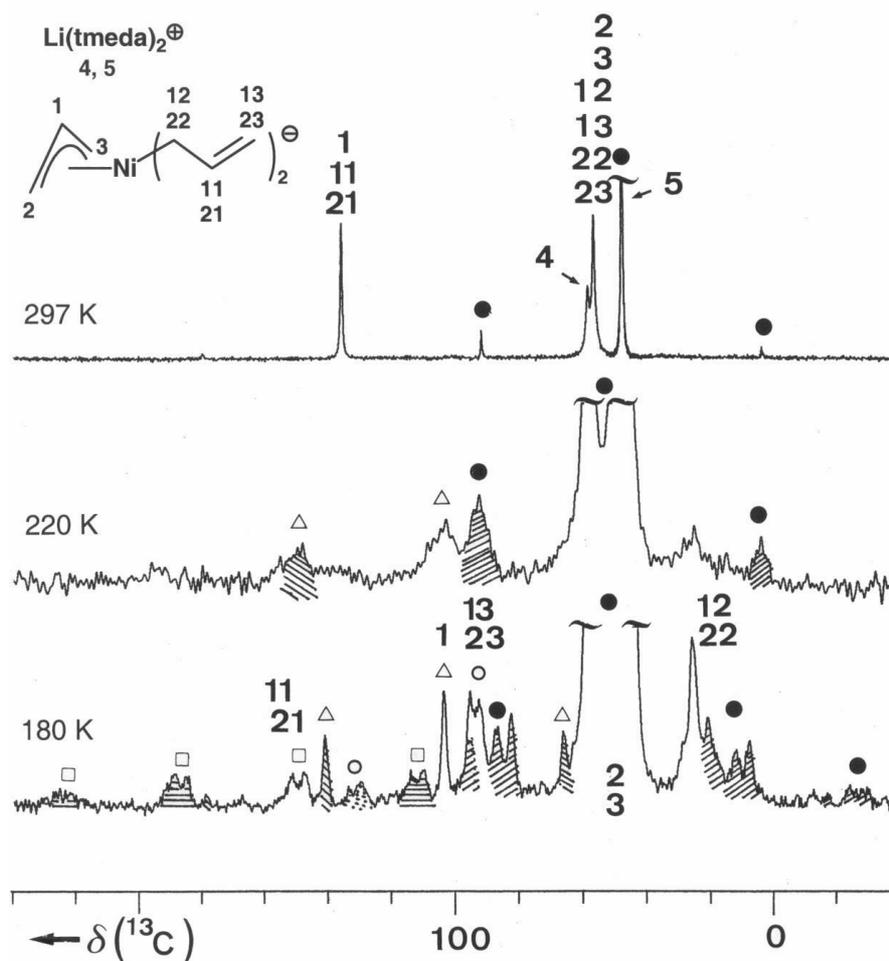


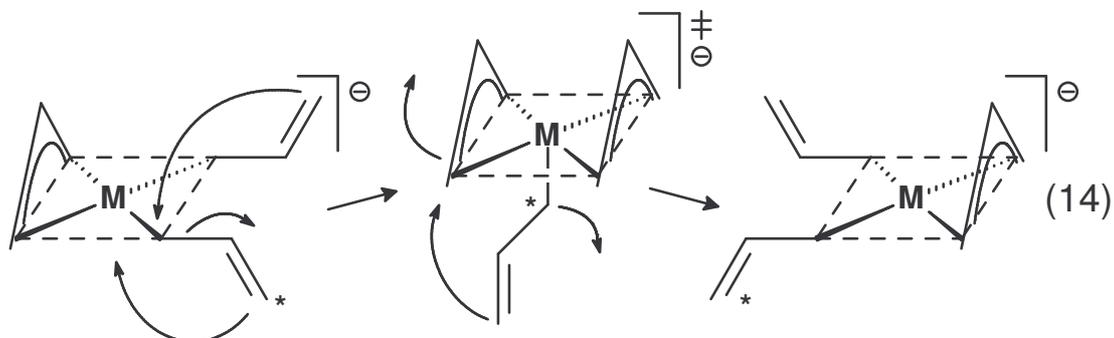
Abb. 2. Bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommene ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von **11a**. Oberes Spektrum, 297 K ($R_0 = 3.3$ kHz, 900 Scans, 10 sec Repetition Delay):
 • markieren NMe-Signale des TMEDA-Liganden (nur teilweise Intensität gezeigt), und korrespondierende Rotations-Seitenbanden (ssb). Mittleres Spektrum (220 K, $R_0 = 3.3$ kHz, 320 Scans, 4 sec Rep. Delay): Das Spektrum wurde in der Nähe der Koaleszenz-Temperatur aufgenommen und nur wenige und breite Linien werden beobachtet. Δ bezeichnet das wachsende Signal für C1 mit einer sichtbaren ssb des π -Allyl-Liganden. Unteres Spektrum (180 K, $R_0 = 2.8$ kHz, 1000 Scans, 3 sec Rep. Delay): \square bezeichnen Signale der zentralen C-Atome C11 und C21 der σ -Allyl-Liganden und deren ssb, \circ markiert die terminalen olefinischen C-Atome C13 und C23 der σ -Allyl-Liganden und deren ssb. Die Signale der terminalen C-Atome des π -Allyl-Liganden C2 und C3, die bei $\delta \sim 49$ erwartet werden, sind verdeckt. Die ssb der jeweiligen Signale sind entsprechend schraffiert worden.

Bei 24 °C wurde ein recht einfaches Spektrum erhalten, welches zwei Linien für das zentrale ($\delta(\text{C})$ 135.2 (C1, C11, C21)) und die terminalen Allyl-C-Atome ($\delta(\text{C})$ 55.9 (C2, C12, C22, C3, C13, C23)) sowie zwei Linien für die TMEDA-NCH₂- ($\delta(\text{C4})$ 57.9) und -NMe₂-Gruppen ($\delta(\text{C5})$ 47.2) enthält. Interessanterweise liegt die Tieffeld-Verschiebung des zentralen Allyl-Kohlenstoff-Atoms genau zwischen den erwarteten Verschiebungen für das zentrale C-Atom von Ni- σ -C₃H₅- ($\delta(\text{C})$ 140–150) und Ni- π -C₃H₅-Liganden ($\delta(\text{C})$ 100–120) (vgl. Li[(η^3 -C₃H₅)Ni(η^1 -C₃H₅)Me], **9a**).⁴⁶ Dies deutet auf eine dynamische Struktur hin.

Wenn die Temperatur abgesenkt wird, werden die Allyl-Resonanzen breit und koaleszieren bei –53 °C. Bei –93 °C sind sechs von den neun möglichen Allyl-Resonanzen aufgelöst. Die zwei Linien bei $\delta(\text{C})$ 150.5 und 147.0, welche das typische Rotations-Seitenbanden-Muster von olefinischen Kohlenstoff-Atomen zeigen, können den zentralen Kohlenstoff-Atomen C11 und C21 des σ -Allyl-Liganden zugeordnet werden, während die schmale Linie bei $\delta(\text{C})$ 102.9 dem meso-C-Atom C1 eines π -Allyl-Liganden zugeordnet werden kann. Der berechnete Mittelwert dieser Resonanzen ($\delta(\text{C})$ 133.5) korreliert mit der chemischen Verschiebung, die bei Raumtemperatur gefunden wurde. Auf der Grundlage der Daten von **9a** können die zwei Signale bei $\delta(\text{C})$ 94.7 und 92.1 den terminalen =CH₂-Kohlenstoff-Atomen C13 und C23 und ein Hochfeld-Signal bei $\delta(\text{C})$ 25.1 den isochronen NiCH₂-Kohlenstoff-Atomen C12 und C22 der beiden σ -C₃H₅-Liganden zugeordnet werden. Die Resonanzen der terminalen C-Atome C2 und C3 des π -Allyl-Liganden, die aufgrund des Koaleszenz-Signals aller terminalen Kohlenstoff-Atome ($\delta(\text{C})$ 55.9) bei $\delta \sim 49$ erwartet werden, scheinen von den TMEDA-Signalen überlagert zu sein. Die Änderungen der Spektren sind innerhalb dieses Temperaturbereichs reversibel.

Somit zeigen die Spektren, daß die Festkörper-Struktur von **11a** bei –93 °C statisch und C₁-symmetrisch ist, wobei das Nickel-Atom einen π -C₃H₅- und zwei inäquivalente σ -C₃H₅-Liganden trägt, in Einklang mit den Resultaten der Röntgen-Struktur-Bestimmung, welche weiter unten folgt. Bei 25 °C ist die Struktur dynamisch, was zu einem Austausch der σ - und π -Allyl-Liganden führt, möglicherweise entsprechend dem nachfolgend vorgeschlagenen Mechanismus (Gl. 14). Die gezeigte quadratisch-pyramidale Geometrie des fünffach-koordinierten Übergangszustand von **11a,b** ist im Einklang mit der Kristall-Struktur

von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{PMe}_3)$.²⁸ Anhand neuer Forschungsergebnisse an fünffach-koodinierten Ni- π -Allyl-Komplexen kann auch eine formal trigonal-bipyramidale Geometrie nicht ausgeschlossen werden.⁴⁸



Die Kristallstruktur von **11a** ist bei tiefer Temperatur anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden. Der Komplex ist ionisch mit einem Li-Kation, das tetraedrisch von zwei TMEDA-Liganden koordiniert ist, und einem quadratisch-planaren Ni-Zentrum, das von den terminalen C-Atomen eines π -Allyl-Liganden und zwei σ -gebundenen Substituenten koordiniert wird. Dadurch ist der Ni-Komplex monoanionisch. Da alle Liganden Allyl-Gruppen darstellen, liegt ein homoleptisches π/σ -Allyl-Nickelat(II)-Anion vor.

Die $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ -Einheit verfügt über keine lokale C_2 -Symmetrie, aber die C1–C2-Bindungen der σ -C₃H₅-Gruppen ragen mit ungefähr demselben Winkel (C4–Ni–C7–C8 = $-86(2)^\circ$, C7–Ni–C4–C5 = $-97(2)^\circ$) aus der Nickel-Koordinationsebene heraus. In der Kristallstruktur des bis(σ -Allyl)-(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan-*P,P'*)-platins(II) betragen die beiden vergleichbaren Winkel -72° .⁴⁹

Für **11a** ist der C4–Ni–C7-Winkel zwischen den σ -Allyl-Substituenten mit $93.2(2)^\circ$ relativ groß im Vergleich zu den für (bipy)Ni(C₄H₈) (C–Ni–C = 83.8°),^{50a} (^tPr₂PC₂H₄P^tPr₂)-Ni(CH₂SiMe₂Ph)₂ (89.0°),^{50b} (bipy)NiMe₂ (86.6°),^{50c} und (^tBu₂PC₂H₄P^tBu₂)NiMe₂ (83.7°)^{50d} beobachteten Werten. Es liegt nahe anzunehmen, daß der große C4–Ni–C7-Winkel den schmalen Bißwinkel des Allyl-Liganden (C1–Ni–C3 = $73.1(2)^\circ$) kompensiert. Die Ni–C4- und Ni–C7-Bindungslängen liegen mit $1.97(2) \text{ \AA}$ in einem typischen Wertebereich ($1.92 - 2.01 \text{ \AA}$).

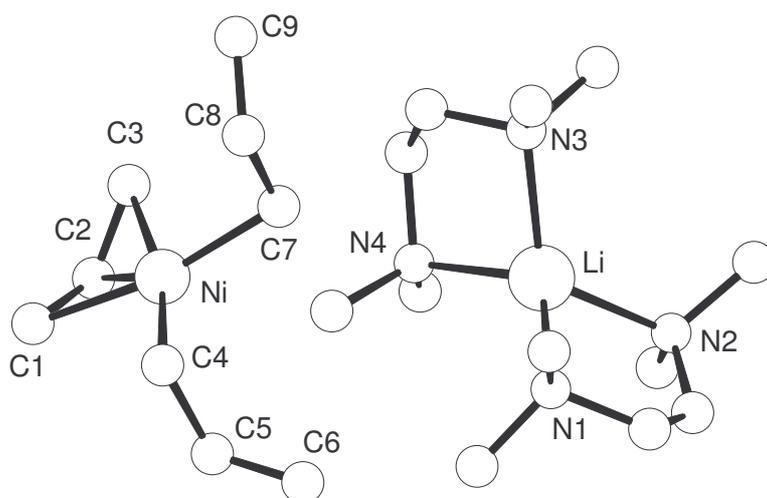
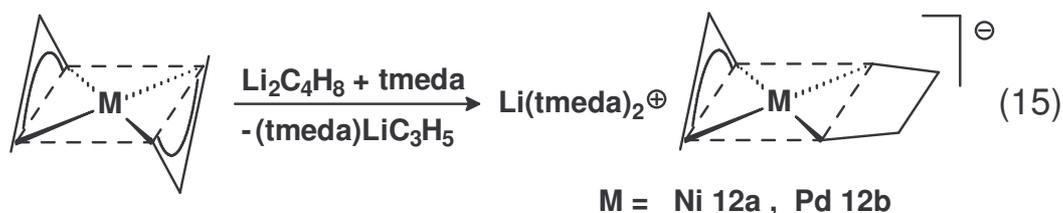


Abb. 3. Struktur von **11a**. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel, Torsionswinkel und dihedrale Winkel (°): Ni–C1 = 2.032(5), Ni–C3 = 2.031(4), Ni–C4 = 1.979(3), Ni–C7 = 1.953(4); C1–Ni–C3 = 73.1(2), C4–Ni–C7 = 93.2(2); C4–Ni–C7–C8 = –86(2), C7–Ni–C4–C5 = –97(2), Ni–C4–C5–C6 = 103(2), Ni–C7–C8–C9 = –106(2); C1,Ni,C3/C4,Ni,C7 = 10(2).

III.2 $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)]^-$ (M = Ni (**12a**), Pd (**12b**)).

Setzt man bei -30 °C gelbes $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (M = Ni (**3**), Pd (**4**)) mit 2 Äquivalenten einer farblosen, etherischen LiMe -Lösung um, so entsteht unter LiC_3H_5 -Eliminierung entweder eine orange (Ni) oder eine dunkelgelb (Pd) gefärbte Lösung. Dabei könnte $\text{Li}[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)_2]$ (M = Ni, Pd), der Grundkörper von **11a,b**, entstanden sein. Dennoch kann man durch Zugabe eines Überschusses von TMEDA nur Mischungen isolieren, in denen vermutlich neben $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)_2]^-$ auch $\text{Li}_2\text{M}(\text{CH}_3)_4$ (M = Ni, Pd) vorliegt. Diese ließen sich nicht weiter auftrennen, so daß keine eindeutigen Aussagen zu den entstandenen Produkten getroffen werden können. Da also $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)_2]^-$ (M = Ni, Pd) nicht stabil zu sein scheint, wurde versucht, ein Derivat zu synthetisieren in welchem die beiden σ -Alkyl-Kohlenstoff-Atome Teil eines chelatisierenden Butan-1,4-diyl-Liganden sind.

Setzt man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelbes $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit 1 Äquivalent einer farblosen, etherischen $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ -Lösung um, so führt dies zur Eliminierung von (TMEDA)- LiC_3H_5 und man erhält die monoanionischen π -Allyl-bis- σ -Alkyl-Metallate **12a** (orange; Zers. $20\text{ }^\circ\text{C}$) und **12b** (gelb; Zers. $0\text{ }^\circ\text{C}$), in welchen ein π -Allyl-Ligand erhalten ist und zusätzlich ein Butan-1,4-diyl-Ligand chelatisierend gebunden vorliegt.



Die Pd-Komplexe (**11b**, **12b**) sind im allgemeinen weniger stabil als die Ni-Homologen (**11a**, **12a**), und die π -Allyl-bis- σ -Alkyl-Metallate (**12a,b**) sind weniger stabil als deren entsprechende π -Allyl-bis- σ -Allyl-Metallate (**11a,b**). Die Farbänderung der Verbindungen verläuft von rot (**11a**) über orange (**12a**) zu gelb (**11b**, **12b**) und in dieser Reihe nimmt die thermische Stabilität ab. Interessanterweise bildet sich kein dianionischer *cis*-bis- σ -Allyl-Komplex $\text{Li}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, vergleichbar **10** (*trans*-Isomer) oder $(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{-Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2$.³³ Reaktionen von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit 2 Äquivalenten von $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ und TMEDA führen zu dem bereits bekannten, thermisch aber stabilen $\{(\text{TMEDA})\text{Li}\}_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (Zers. $169\text{ }^\circ\text{C}$)^{51,52,53} (**13**).

Die Lösungs- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **12a,b** in $\text{THF-}d_8$ sind zwischen -80 und $20\text{ }^\circ\text{C}$ scharf und im Gegensatz zu denen von **11a,b** temperaturunabhängig.⁵⁴ Die Allyl-Protonen zeigen ein AM_2X_2 -Spinsystem. Die ^1H - und ^{13}C -Allyl-Signale des monoanionischen **12a,b** sind im Vergleich zum homoleptischen $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3,4**)⁴⁷ alle zu höherem Feld verschoben und diese Verschiebung ist für die terminalen Methylen-Gruppen am stärksten ausgeprägt (bis zu 2 ppm für die *syn*-Protonen). Die ^{13}C -Resonanzen des Butan-1,4-diyl-Liganden sind für **12a,b** und das dianionische $\text{Li}_2[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)_2]$ ^{51,52} (**13**) sehr ähnlich. Die MCH_aH_b -Protonen von **12a** ($\delta(\text{H})$ 1.23, 0.82) und **12b** ($\delta(\text{H})$ 1.82, 1.50) sind, verglichen mit dem entsprechenden $\text{Li}_2[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)_2]$ (**13**) ($M = \text{Ni}$, $\delta(\text{H}) -0.21$;⁵² Pd , $\delta(\text{H})$ 0.30), um 1–1.5 ppm entschirmt. Die Aufspaltung der Resonanzen kommt durch die *exo*- oder *endo*-

Position der Protonen des Allyl-Liganden zustande. Die CH_aH_b -Protonen der inneren Methylen-Gruppen sind isochron und die Verschiebung ist bei allen Verbindungen ungefähr gleich ($\delta(\text{H}) \sim 1.4$). Die Entschirmung der ^1H - und ^{13}C - MCH_aH_b -Resonanzen und die Hochfeldverschiebung der Allyl-Resonanzen ist mit einem Ladungsübertrag von dem formal zweifach dianionischen Butandiyl-Liganden über das M^{II} -Zentrum zum π -Allyl-Liganden vereinbar; letzterer verhält sich somit als Akzeptor-Ligand. Das Spektrum zeigt, daß die Liganden in **12a,b** verglichen mit der NMR-Zeitskala fest gebunden sind; die π -Allyl-Liganden gehen somit keine π -Allyl-Rotation und keine π - σ -Allyl-Isomerisierung ein.

Die Kristallstruktur des Ni-Komplexes **12a** ist bei tiefer Temperatur anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden. Der Komplex ist ionisch mit einem Li-Kation, das tetraedrisch von zwei TMEDA-Liganden koordiniert ist und einem quadratisch-planaren Ni-Zentrum, das von den terminalen C-Atomen eines π -Allyl-Liganden und zwei σ -gebundenen Substituenten koordiniert ist. Dadurch ist auch dieser Ni-Komplex monoanionisch.

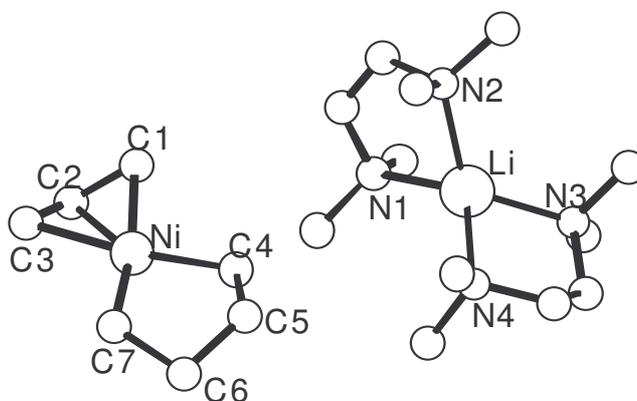


Abb. 4. Struktur von **12a**. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und dihedrale Winkel (°): Ni–C1 = 2.049(7), Ni–C3 = 2.010(7), Ni–C4 = 1.932(6), Ni–C7 = 1.910(7); C1–Ni–C3 = 74.4(3), C4–Ni–C7 = 86.5(3); C1,Ni,C3/C4,Ni,C7 = 8(2).

Die Ni–C4- und Ni–C7-Bindungslängen sind mit 1.92(1) Å recht kurz und im unteren Längenbereich für Ni–C-Bindungen (1.92–2.01 Å). In der Kristall-Struktur von $\{(\text{THF})_2\text{Li}\}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ ist die durchschnittliche Ni–C-Länge 2.00 Å, wobei die an Nickel gebundenen

1,4-Kohlenstoff-Atome zusätzlich an Li-Kationen gebunden sind.^{51b} In den anderen bekannten Kristall-Strukturen von Nickel- und Palladium-Metallaten, $[(\text{THF})_n\text{Li}_2\text{NiMe}_4]_2$ ($n = 1, 2$),⁵⁵ $\{(\text{TMEDA})\text{Li}\}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{Me}_4)_2$ ^{51d} und $\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$,⁵² sind die Lithium-Ionen gleichfalls an den Nickelat-Rest gebunden. Der C–Ni–C-Winkel in dem Nickel-Butan-1,4-diyl-Chelatring von **12a** (C4–Ni–C7 = 86.5(3)°) ist größer als der vergleichbare Winkel in $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)$ und $\{(\text{THF})_2\text{Li}\}_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$. Ähnlich wie für **11a** ist dies vermutlich auf den kleinen Bißwinkel des π -Allyl-Liganden zurückzuführen.

III.3 Sonstige Ergebnisse

Nachdem **11a,b** und **12a,b** für Nickel und für Palladium erhalten worden waren, der Grundkörper $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)_2]^-$ aber nicht gefasst werden konnte, wurden die Umsetzungen mit Platin als Zentral-Atom fortgeführt.

Setzt man bei –30 °C farbloses $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit 1 Äquivalent einer etherischen LiC_3H_5 - (gelb) oder $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ -Lösung (farblos) oder mit 2 Äquivalenten LiMe -Lösung (farblos) um, so entstehen verschieden gelb gefärbte Lösungen. Durch Zugabe eines Überschusses von TMEDA erhält man gelbe bis hellgelbe Kristalle, die thermisch außerordentlich labil sind. Aussagefähige Lösungs-NMR-, MS- oder IR-Spektren konnten für die Produkte nicht erhalten werden. Da die Produkte eine deutlich geringere Stabilität als die Nickel-Verbindungen zeigten, und hierin den Palladium-Verbindungen ähnelten, wurde von einer Charakterisierung abgesehen.

In Ergänzung zu den Umsetzungen von $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit Lithiumallyl wurden entsprechende Umsetzungen mit dem Lithiumacetylid $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ durchgeführt.

Setzt man bei –30 °C gelbes $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) mit 1 Äquivalent einer farblosen, etherischen $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ -Lösung um, so entsteht eine rot gefärbte Lösung. Durch Zugabe eines Überschusses von TMEDA erhält man eine Mischung roter Kristalle. Die Produkte ließen sich nicht weiter auftrennen; auch wurden keine aussagekräftigen Lösungs-NMR-, MS- oder

IR-Spektren für die Verbindung erhalten. Somit kann keine Aussage zu den entstandenen Produkten getroffen werden.

Angesichts der mit der Synthese von **11a,b**, **12a,b** und $\{(\text{TMEDA})\text{Li}\}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (**13**) gezeigten Verdrängbarkeit der Allyl-Liganden in $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) durch Li-organische Verbindungen und in Anbetracht der Stabilität von $(\text{TMEDA})\text{NiMe}_2$ wurde versucht, durch Umsetzung von $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit $\text{LiC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ neutrale Komplexe wie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)$ und $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)_2$ herzustellen, in denen die carbanionische Funktion und die N-Donor-Funktion in einem Chelat-Liganden vereinigt sind. Solche Komplexe könnten z. B. eine erhöhte Stabilität und Flüchtigkeit zeigen.

Setzt man bei -30 °C gelbes $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) mit 1 oder 2 Äquivalenten einer farblosen, etherischen $\text{LiC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ -Lösung um, so entsteht eine rot gefärbte Lösung. Durch Zugabe von TMEDA im Überschuß erhält man wieder Mischungen roter Kristalle, jedoch konnten auch hier die Produkte nicht einzeln isoliert und charakterisiert werden.

III.4 Diskussion

Jolly et al. hat substituierte π/σ -Allylmetallate(II) $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{R}]^-$ (**9**) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Vinyl}$) hergestellt. Bei der Umsetzung des methylsubstituierten Palladium-Komplexes **9** mit weiterem LiMe entstand der dianionische Komplex $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+_2[\text{Me}_2\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^{2-}$ (**10**) mit zwei *trans* σ -Allyl-Gruppen.⁴⁶ Bei diesen Reaktionen wurde somit kein Allyl-Ligand abgespalten.

Die Komplexe **11a,b** erweitern formal die Reihe der Verbindungen **9** für $\text{R} = \eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$. Mit **11a,b** sind erstmals *homoleptische* Allyl-Übergangsmetallat-Komplexe gegeben. Demgegenüber ist mit der Synthese der Allyl-butandiyl-Komplexe **12a,b** die Verdrängung eines Allyl-Liganden durch ein Li-organisches Reagenz verbunden. Ein möglicherweise anfänglich geformtes $\text{Li}_2[(\text{C}_4\text{H}_8)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ stabilisiert sich vermutlich deshalb durch Eliminierung des LiC_3H_5 , da ein LiC_3H_5 -Kontaktpaar entsteht und die Allyl-Gruppe durch Rückkehr in die π -Koordination die Ladung delokalisieren kann. Mit der Bestimmung der Molekül-

strukturen von **11a** und **12a** ließen sich nicht nur für diese Komplextypen, sondern generell erstmals für einen Allyl-Metallat-Komplex die Bindungsverhältnisse im Kristall aufzeigen. Zudem ist die durch ^{13}C -CP-MAS-NMR belegte, unerwartete hohe Dynamik der Allyl-Liganden im Festkörper hervorzuheben.

Den Allyl-Metallat-Komplexen **11a,b** und **12a,b** und den Tetraorganylnickelat(II)- und -palladat(II)-Komplexen wie $[(\text{THF})_n\text{Li}_2\text{NiMe}_4]_2$ ($n = 1, 2$),^{55,56} $\{(\text{TMEDA})\text{Li}\}_2\text{-Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (Zers. 182 °C),⁵¹ Li_2PdMe_4 ⁵⁷ und $\{(\text{THF})_2\text{Li}\}_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$,⁵² ist gemeinsam, daß Nickel und Palladium in der Oxidationsstufe II vorliegen. In letzteren Komplexen ist das Metallzentrum nur von carbanionischen und damit reinen Donor-Liganden umgeben, so daß formal zweifach negativ geladene Metallat-Anionen resultieren, deren Ladung durch Assoziat-Bildung mit den Lithium-Kationen stabilisiert wird. Demgegenüber stellt die π -Allyl-Gruppe in **11a,b** und **12a,b** einen Akzeptor-Liganden dar, der zwei Koordinationsstellen abdeckt. Die Metallat-Anionen sind hier einfach negativ geladen und weniger basisch, so daß Anionen und Li-Kationen vollständig separiert sind.

Die Komplexe **12a,b** sind zudem mit dem schon früher in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten $(\text{TMEDA})_2(\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ darin verwandt, daß die vom Butandiyl-Liganden eingebrachte Ladung durch einen π -Liganden teilweise delokalisiert wird. Im Unterschied zu **12a,b** ist im letztgenannten Komplex jedoch der π -Ligand neutral (Ethen) und das Nickelatom hat die Oxidationsstufe 0.

Schließlich ist erwähnenswert, daß Layfield et al. kürzlich einen analog zu **11a,b** zusammengesetzten Mangan(II)-Komplex $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\{\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Mn}\{\eta^1\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$ erhalten haben. In diesem sind gleichfalls eine Allyl-Gruppe π -gebunden und zwei weitere σ -gebunden, so daß ein formal vierfach koordiniertes Manganat(II)-Anion vorliegt. Im Unterschied zu **11a,b** sind die drei Allyl-Liganden jedoch jeweils zweifach SiMe_3 -substituiert, und die Geometrie des Mangan-Zentrums ist tetraedrisch.⁵⁸

IV. Thalliumpentafluorotetraphenylborat

Im nachfolgenden Kapitel V. werden Versuche beschrieben, deren ursprüngliche Zielsetzung die Synthese von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M(L)Y}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) mit Y als nicht bzw. schwach koordinierenden Anionen war. In diesem Zusammenhang stellte sich heraus, daß $\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Reagenz zur Einführung des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anions nicht näher charakterisiert und $\text{TlB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ unbekannt war.

Das Interesse an der Chemie von nicht oder schwach koordinierenden Anionen besteht schon seit vielen Jahren.^{59,60} In vielen Fällen wirken klassische Anionen wie ClO_4^- , SO_3CF_3^- , BF_4^- , BPh_4^- und PF_6^- als schwache Nucleophile und gehen Bindungen zu starken Elektrophilen ein. Die Nucleophilie von Anionen kann abgesenkt werden, wenn die Ladung durch eine gesteigerte Größe des Ions delokalisiert und/oder zahlreiche elektronenziehende Fluor-Substituenten eingeführt werden. Daraus resultierende nicht oder schwach koordinierende Anionen, die hauptsächlich in den letzten zwei Jahrzehnten erforscht wurden, sind $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^{-59\text{a,b}}$ und die Carboborane $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ sowie deren Derivate.^{59c}

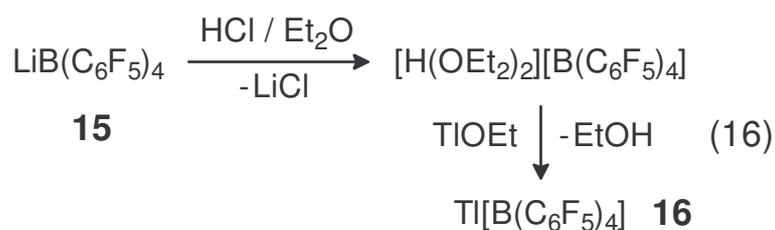
Von diesen Verbindungen sind $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, entdeckt durch Massey und Park,⁶¹ und Kobayashis $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^{-62\text{a}}$ aufgrund ihrer strukturellen Einfachheit, hohen Symmetrie und einfachen Zugänglichkeit von erheblichem Interesse. Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion ist stabiler^{59c,63a} als das $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^-$ -Anion, aber letzteres scheint eine noch schwächere Nucleophilie^{63b,c} zu haben, obwohl es dazu auch gegenteilige Angaben^{63a} gibt. Die Einführung dieser Anionen in Verbindungen erzielt man normalerweise durch Halogen-Austausch mit einem Alkalimetall-Salz wie $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{61}$ und $\text{Na}[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]^{62}$, durch Protolyse mit den korrespondierenden Oxonium-Säuren, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{64}$ und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]^{65}$ oder durch Halogen-Austausch mit den Silber- oder Thallium-Salzen, $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{66}$, $\text{Ag}[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]^{67}$ und $\text{Tl}[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**14**).⁶⁸ Die Silber-Salze sind bedeutend schwächer toxisch als Thallium-Verbindungen, jedoch wirken sie in Einzelfällen oxidierend. Deshalb sind Metathesen in der Regel mit Thallium-Salzen sauberer durchzuführen.

Um bei den Umsetzungen in Kapitel V. ein geeignetes $B(C_6F_5)_4$ -Reagenz einsetzen zu können, habe ich eine Synthese für $TlB(C_6F_5)_4$ ausgearbeitet, die hier vorab beschrieben wird.

IV.1 $Tl[B(C_6F_5)_4]$ (**16**)

Eine farblose LiC_6F_5 -Lösung⁶⁹ wurde bei -78 °C in quantitativer Ausbeute aus C_6F_5I und Li^nBu in Diethylether/ⁿHexan-Lösung hergestellt. Das LiC_6F_5 wurde nicht weiter isoliert, da es laut Literaturangaben explosiv ist. Die LiC_6F_5 -Lösung wird bei -40 °C zu einer bräunlichen Pentan-Suspension des $B(C_6F_5)_3$ gegeben, so daß das $Li[B(C_6F_5)_4]$ -Addukt⁶¹ (**15**) als weißer Feststoff in 83%iger Ausbeute isoliert wird.

15 wird nach Jutzi et al.⁶⁴ in Diethylether mit 1 Äquivalent HCl in die Oxoniumsäure $[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ überführt. Durch Umsetzung der Oxonium-Säure mit dem braunen Thallium(I)ethanolat bei Raumtemperatur erhält man nach der Methode von Hughes et al.⁶⁸ aus der fahlgelben Lösung das weiße, feinkristalline $Tl[B(C_6F_5)_4]$ (**16**). **16** kristallisiert aus kaltem Diethylether als feinkristalliner Feststoff, der sich in großen farblosen Klumpen in 85% Ausbeute abscheidet.



Das ESIpos-MS-Spektrum zeigt das Signal m/e 205 des $[Tl]^+$ -Kations und das ESIneg-MS-Spektrum das Signal m/e 679 für das $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Anion zu jeweils 100%.

Die Lösungs-NMR-Spektren von **16** in CD_2Cl_2 zeigen die erwarteten Signale des $[B(C_6F_5)_4]$ -Anions.⁷⁰ Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man bei δ 148.2 ein Dublett für C_{ortho} , bei δ 138.3 ein Dublett für C_{para} , bei δ 136.4 ein Dublett für C_{meta} und bei δ \sim 124 ein breites Signal für C_{ipso} erkennen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheinen bei δ -132.8 ein Singulett für

F_{ortho} , bei $\delta -163.2$ ein Triplett für F_{para} und bei $\delta -167.0$ ein pseudo-Triplett für F_{meta} . Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta -16.7$.

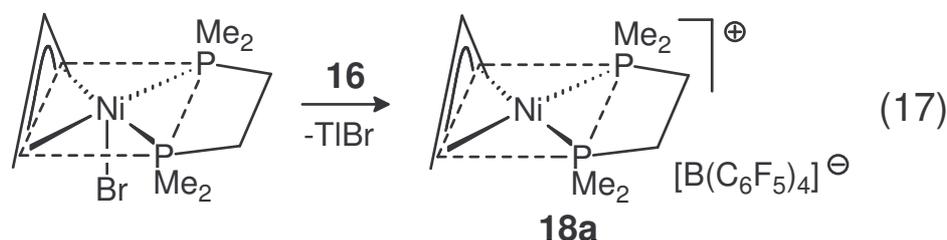
Im Produkt sind kleine Mengen von Diethylether und Ethanol als Lösungsmittel enthalten, die beim Erhitzen auf über $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt werden. Die DSC-Analyse zeigt eine Phasenumwandlung bei ungefähr $140\text{ }^\circ\text{C}$, während ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet werden kann.

Die Verbindung kann bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. **16** löst sich gut in CH_2Cl_2 , Diethylether und THF, aber nicht in Toluol oder Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der sehr feinen verwachsenen Kristallite war eine Einkristall-Röntgenanalyse bisher nicht möglich.

IV.2 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**18a**)

Die Verwendbarkeit von $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**16**) als Reagens für die Synthese von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Salzen sollte durch eine Beispielreaktion belegt werden. Deshalb wurde $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Ni}(\text{dmpe})\text{Br}$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$) (**17**) mit **16** in die ionische Verbindung **18a** überführt.

Setzt man eine Dichlormethan-Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{dmpe})\text{Br}$ (**17**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1 Äquivalent von **16** um, so erhält man nach Abtrennung von fahlgelbem TlBr gelb-orange Kristalle von **18a** (Schmp.: $174\text{ }^\circ\text{C}$).



Im ESIpos-MS-Spektrum beobachtet man ein Signal für das $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{dmpe})]^+$ -Kation bei m/e 249 und im ESI_{neg}-MS-Spektrum für das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion ein Signal bei m/e 679 mit jeweils 100%.

Das Lösungs- ^1H -NMR-Spektrum von **18a** in CD_2Cl_2 zeigt für die π -Allyl-Gruppe ein Multipllett bei δ 5.13 für H_{meso} , ein Multipllett bei δ 4.28 für H_{syn} und ein Multipllett bei δ 2.45

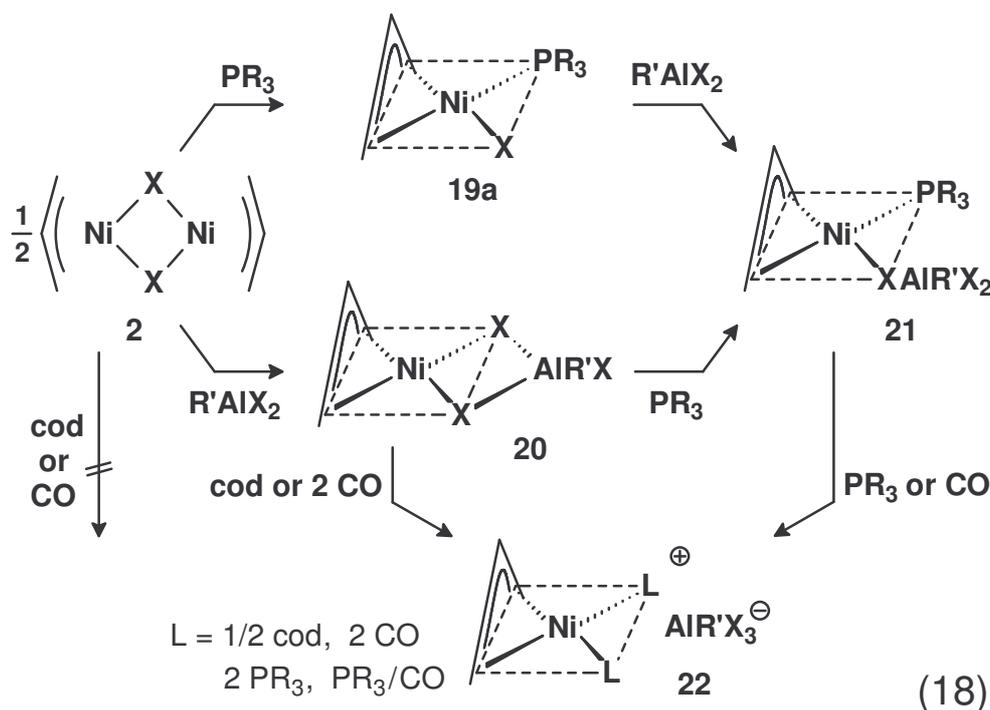
für H_{anti} . Das dmpe zeigt ein nicht aufgelöstes Multiplett bei δ 1.97 für die Ethylen-H-Atome und zwei Dubletts bei δ 1.64 und 1.52 für die Me-Gruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die π -Allyl-Gruppe ein Singulett bei δ 117.5 für C_{meso} und ein Multiplett bei δ 65.4 für die beiden endständigen C-Atome. Das dmpe zeigt ein Multiplett bei δ 27.8 für alle Ethylen-C-Atome, und zwei Multipletts bei δ 13.5 und 12.7 für die CH_3 -Gruppen. Zusätzlich sind im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale für das Borat-Anion vorhanden, übereinstimmend mit den Signalen von **16**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert ein Signal für den dmpe-Liganden bei δ 36.9.

Vor der Synthese von **18a** ist ein $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{dmpe})]\text{Y}$ -Komplex schon für $\text{Y} = \text{SO}_3\text{CF}_3$ ⁴⁸ bekannt gewesen. Zusätzlich habe ich zum Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften die Derivate für $\text{Y} = \text{PF}_6$ (**18b**) und $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**18c**) hergestellt (siehe experimenteller Teil). Für diese Komplexe, im Unterschied zu den Halogen-Derivaten, sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur scharf aufgelöst, was auf eine starre Struktur des Kations auf der NMR-Zeitskala schließen läßt.

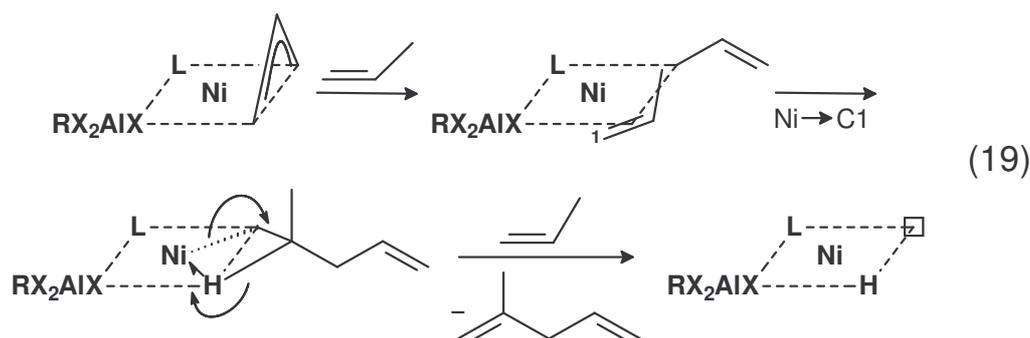
V. Dinukleare $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ -Komplexe mit $\text{M} = \text{Ni}$ und Pd

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}$ -Halogenid-Komplexe sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Homogene Katalyse. Die Halogenid-Brücken in dem dimeren $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-X})\}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (**2**)) sind relativ stark und widerstehen der Spaltung z. B. durch Alkene wie Ethen und 1,5-Cyclooctadien (COD) oder durch CO. Die katalytische Aktivität von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-X})\}_2$ (**2**) für die Olefin-Oligomerisation ist zunächst gering. Die Aktivität steigt jedoch beträchtlich durch Addition von Lewis-Säuren und Phosphanen.³⁸ So bewirkt die Reaktion von **2** mit 1 Äquivalent Phosphin pro Nickel die Spaltung beider Halogenid-Brücken und Bildung des mononuklearen Komplexes $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$ (**19a–c**), welcher eine höhere katalytische Aktivität als **2** zeigt. Addition von Aluminium-Halogeniden $\text{R}'_n\text{AlX}_{3-n}$ ($n = 0\text{--}2$) an **2** spaltet ebenfalls die Ni–X–Ni-Brücken, wobei polare Addukte $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{R}'_n\text{AlX}_{4-n})$ ($\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{X};$ (**20**)) als rote Öle anfallen, die gleichfalls aktiv sind. Für **20** wird eine quadratisch-planare Struktur $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-X})_2\text{AlR}'_n\text{X}_{2-n}$ angenommen, bei der der Aluminium-Rest $\text{R}'_n\text{AlX}_{4-n}$ chelatisierend an das $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}$ -Fragment koordiniert ist.^{36e} Die früher angenommene ionische Struktur eines $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}][\text{AlR}'_n\text{X}_{4-n}]$ ^{36a,b} ist verworfen worden.

Reaktionen von entweder **19a–c** mit einem Aluminium-Halogenid oder **20** mit einem Phosphin führen zum isolierbaren Addukt $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)(\mu\text{-X})\text{AlR}'_n\text{X}_{3-n}$ (**21**), von welchem das $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})\text{AlMeCl}_2$ -Derivat (**5**; Kapitel II) durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert ist.³⁶ Komplexe dieses Typs haben für die katalytische Dimerisierung von Propen die höchste Aktivität, und die höchste Aktivität gepaart mit der höchsten Selektivität ist für den mit $\text{P}^t\text{Bu}^i\text{Pr}_2$ modifizierten Katalysator beobachtet worden. Die Halogenid-Brücken in **20** und **21** sind schwächer als in **2** und werden mit COD, CO oder PR_3 gespalten, wobei inaktive ionische Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_2][\text{R}'_n\text{AlX}_{4-n}]$ (**22**) mit sehr fest koordinierten Liganden L resultieren.³⁶



Die Komplexe **20** und **21** sind allerdings nur Ausgangskomplexe für die Generierung der tatsächlich katalytisch aktiven Spezies, welche als ein Nickel-Hydrid identifiziert worden ist. Dieses wird in einer stöchiometrischen Reaktion durch π - σ -Allyl-Isomerisierung und Insertion von Propen in die Ni-C-Bindung, gefolgt von einer β -H-Abstraktion mit Eliminierung von 2-Methylpenta-1,4-dien, gebildet.



Andere wichtige Reaktionen, die die $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Einheit beinhalten, sind die mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{X}/\text{AgY}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**6**)) katalysierte Cyclisierung von 1,5- und 1,6-Dienen⁷¹ und die mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Cl}/\text{AgBF}_4$ (**8**) katalysierte Dimerisierung von Methylacrylat.⁴² In diesem letzten Fall wurde die Bildung des Intermediats

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{BF}_4$ vorgeschlagen, welches nah zu **21** verwandt wäre. Japanische Autoren haben eine mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}/\text{AgY}$ oder TiY ($\text{Y} = \text{z. B. BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{ClO}_4$) katalysierte Kopplung von Vinylarenen mit terminalen Alkenen beschrieben. Sie nehmen an, daß das Komplex-Anion eine freie Koordinationsstelle am Palladium herbeiführt.⁴¹ Eine industrielle japanische Gruppe hat ebenso die Reaktion von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**1**) mit Cyclohexanon-Oxim beschrieben, wobei der neutrale, asymmetrische dinukleare Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH})$ erhalten wurde, in dem eine der anfänglichen zwei Chlorid-Brücken durch einen einzelnen eingeführten Oxim-Liganden gespalten wurde.⁷²

Trotz all dieser Studien gibt es bislang keinen Beleg für die Existenz elektronenarmer, ionischer $12\text{e} [(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}]\text{Y}^-$ oder $14\text{e} [(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ML}]\text{Y}$ -Komplexe mit einem nichtkoordinierenden Gegenion Y ,^{39,73} aber es ist klar, daß solche Komplexe von einem hohen potentiellen Interesse sein würden. Formal verwandte dreifach-koordinierte, 14e Pd-Aryl-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden $(\text{R}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, I, OTf}$) sind vor kurzem von Hartwig et al. beschrieben worden.⁷⁴ Bei meinen Versuchen, Komplexe des Typs $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**8a**), Pd (**8b**)) mit schwach oder nicht koordinierenden Ionen wie $\text{Y}^- = \text{PF}_6^-, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-,$ ⁶¹ $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^-$ ⁶² oder $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$ ^{60b} zu synthetisieren, habe ich stattdessen einfach halogenid-verbrückte, dinukleare Komplexe $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-X})\}\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) isoliert, deren Synthesen und Eigenschaften nachfolgend beschrieben werden.

Eine verlässliche Ermittlung der Zusammensetzungen der Verbindungen war zunächst schwierig, da

- der Halogen-Gehalt der Verbindungen gering ist,
- halogen-freie und halogen-haltige Verbindungen ähnliche Lösungs-NMR-Spektren erwarten lassen (alle Spektren zeigen ein Allyl : Phosphan-Integrationsverhältnis von 1 : 1; die Anionen enthalten meist keine Protonen und können über die ^{13}C -Resonanzen nicht in Relation zu den Kationen gesetzt werden; allein für die PF_6^- -Salze wäre ein Kationen-Anionen-Mengenvergleich über die ^{31}P -NMR-Resonanz möglich),

- zum Teil die ESIpos-Massenspektren der zweikernigen Produkte überwiegend die Ionen einkerniger Verbindungen auswiesen und in den Spektren der einkernigen Ausgangskomplexe auch Ionen zweikerniger Kationen auftraten, so daß über die ESIpos-Massenspektren keine sichere Zuordnung möglich ist,
- die ESIneg-Massenspektren ausschließlich die Signale der komplexen Anionen und kein Signal für das Brücken-Halogen zeigen,
- die Komplexe zunächst so feinkristallin anfielen, daß eine Strukturanalyse nicht möglich war,
- die Produkte zum Teil thermolabil waren.

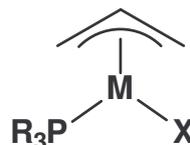
Erst Unstimmigkeiten der Elementaranalysen mit den berechneten Werten für die zunächst erwarteten Produkte wiesen darauf hin, daß die Komplexe geringe Mengen Halogen enthielten, das unter den Reaktionsbedingungen nicht entfernt werden konnte und somit Bestandteil der Produkte sein mußte.

Während die Reaktionen anfänglich ausschließlich in CH_2Cl_2 durchgeführt wurden, um die Bildung von Solvat-Komplexen zu vermeiden, zeigte sich — nachdem klar war, daß es sich um zweikernige Halogen-verbrückte Produkte handelte — daß Ether und THF besser zur Reaktionsführung geeignet waren. Deshalb sind die Synthesen in diesen Lösungsmitteln optimiert worden.

Durch die zahlreichen (vergeblichen) Versuche zur Synthese von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]\text{Y}$ -Komplexen wie auch durch den dann erkannten Halogen-Gehalt ergab sich, daß die Reaktionen bezüglich der Übergangsmetalle $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$, der Phosphane P^iPr_3 und P^tBu_3 , der Halogene $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ sowie bezüglich der komplexen Anionen Y (siehe oben) systematisch variiert wurden. Hierdurch entstanden insgesamt 22 unterschiedliche Produktkomplexe, die sich in sechs Gruppen ordnen lassen (siehe Gl. 20).

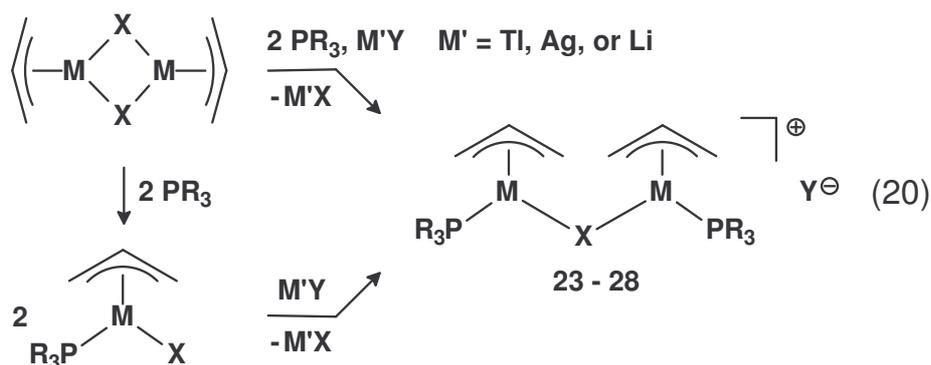
V.1 Synthese von $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{R} = \textit{iPr}, \textit{tBu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)
($\text{Y} = \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) (23 – 28)

Setzt man die Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{R} = \textit{iPr}, \textit{tBu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**19b–g**) mit 1 Äquivalent eines Thallium-Reagenzes TlY der schwach koordinierenden

|  | M | R | X |
|---|----------|------------|----------|
| 19a | Ni | <i>iPr</i> | Cl |
| 19b | Ni | <i>iPr</i> | Br |
| 19c | Ni | <i>tBu</i> | Br |
| 19d | Pd | <i>iPr</i> | Cl |
| 19e | Pd | <i>tBu</i> | Cl |
| 19f | Pd | <i>iPr</i> | Br |
| 19g | Pd | <i>tBu</i> | Br |

Anionen $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) und $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ um, so wird nur die Hälfte des TlY zur Bildung von TlX verbraucht. Als Produkte resultieren die dinuklearen Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**23a,b, 24a,b, 25a–c, 26a–c, 27b,c, 28b,c**), in denen das verbliebene Halogenid-Ion die zwei Metall-Zentren verbrückt. Dieselben Produkte werden in einer Ein-Topf-Reaktion von dinuklearem $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1**), Pd (**2**)) mit stöchiometrischen Mengen PR_3 und TlY erhalten. Die Derivate **23c, 24c, 25d, 26d, 27d** und **28d** mit $\text{Y} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ sind durch die Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ (**19b–g**) mit $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ synthetisiert worden (siehe Gl. 20).

Etwas anders stellt sich die Situation für das schwach nucleophile Trifluormethylsulfonat-Anion (Triflat) dar. Die $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ -Komplexe **19a** und **19d** reagieren bei Raumtemperatur mit 1 Äquivalent des $\text{TlOSO}_2\text{CF}_3$ (TlOTf) unter vollständiger Verdrängung der Chloride durch das Triflat-Anion zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{OTf})$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**6a**), Pd (**6b**))^{30,44} (die P^tBu_3 -Derivate erwiesen sich als instabil). Wenn nur 0.5 Äquivalente TlOTf eingesetzt werden, reagieren die π -Allyl-Palladium-Bromide nach Gl. 20 zu den dinuklearen Bromidverbrückten Komplexen **27a** und **28a**.

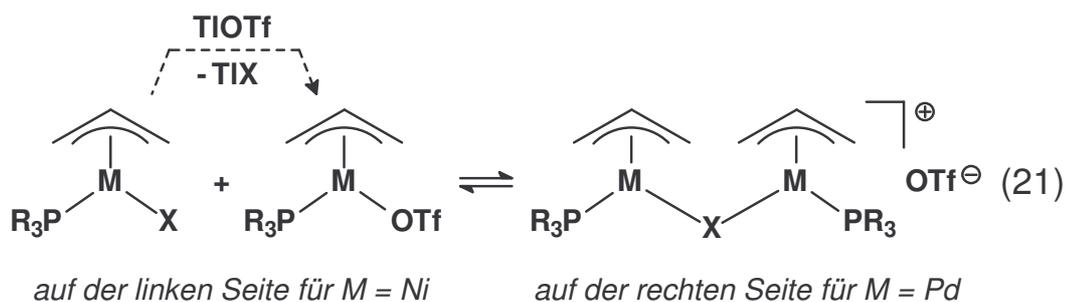


| | M | R | X | Y |
|------------|----|-------------|----|---|
| 23a | Ni | <i>i</i> Pr | Br | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 23b | Ni | <i>i</i> Pr | Br | BArF |
| 23c | Ni | <i>i</i> Pr | Br | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |
| 24a | Ni | <i>t</i> Bu | Br | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 24b | Ni | <i>t</i> Bu | Br | BArF |
| 24c | Ni | <i>t</i> Bu | Br | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |

| | M | R | X | Y |
|------------|----|-------------|----|---|
| 25a | Pd | <i>i</i> Pr | Cl | PF_6 |
| 25b | Pd | <i>i</i> Pr | Cl | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 25c | Pd | <i>i</i> Pr | Cl | BArF |
| 25d | Pd | <i>i</i> Pr | Cl | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |
| 26a | Pd | <i>t</i> Bu | Cl | PF_6 |
| 26b | Pd | <i>t</i> Bu | Cl | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 26c | Pd | <i>t</i> Bu | Cl | BArF |
| 26d | Pd | <i>t</i> Bu | Cl | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |

| | M | R | X | Y |
|------------|----|-------------|----|---|
| 27a | Pd | <i>i</i> Pr | Br | OTf |
| 27b | Pd | <i>i</i> Pr | Br | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 27c | Pd | <i>i</i> Pr | Br | BArF |
| 27d | Pd | <i>i</i> Pr | Br | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |
| 28a | Pd | <i>t</i> Bu | Br | OTf |
| 28b | Pd | <i>t</i> Bu | Br | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ |
| 28c | Pd | <i>t</i> Bu | Br | BArF |
| 28d | Pd | <i>t</i> Bu | Br | $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ |

Die Komplexe **27a** und **28a** werden auch gebildet, wenn äquimolare Mengen von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Br}$ (**19f,g**) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OTf}$ (**6b**) vereinigt werden (Gl. 21). Es ist zu erwarten, daß auch chlorid-verbrückte dinukleare Pd-Triflat-Komplexe auf beiden Reaktionswegen zugänglich sind, obwohl dies nicht geprüft wurde.



Die Synthese eines halogenid-verbrückten dinuklearen Ni-Triflat-Komplexes $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\mu\text{-X})\}]\text{OTf}$ ist bislang nicht gelungen. Es scheint, daß in $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-X})\}]\text{OTf}$ -Komplexen das OTf-Anion mit den verbrückenden Halogeniden um die Koordination am Metall-Zentrum konkurriert. Gleichung 21 stellt vermutlich ein Gleichgewicht dar, welches für Pd auf der rechten und für Ni auf der linken Seite liegt.

Die $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-X})\}]\text{Y}$ -Komplexe **23a–c**, **24a–c**, **25a–d**, **26a–d**, **27a–d** und **28a–d** bilden orange bis rote feinkristalline Verbindungen, und nur für $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2(\mu\text{-Br})\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**28b**) war es möglich, Einkristalle zu erhalten, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet waren. Allgemein sind die Pd-Derivate thermisch stabiler als die entsprechenden Ni-Komplexe und die P^iPr_3 -Komplexe sind stabiler als die P^tBu_3 -Derivate. Von daher sind die P^iPr_3 -haltigen Pd-Komplexe **25a–d** und **27a–d** über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur stabil, während die P^tBu_3 -gebundenen Ni-Komplexe **24a–c** bei -30 °C gehandhabt werden müssen. Die übrigen Komplexe **23a–c**, **26a–d** und **28a–d** sind für kurze Zeit bei Raumtemperatur stabil.

Das ESIpos-Spektrum der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\mu\text{-Br})\}]^+$ -Komplexe zeigt das Signal des dinuklearen Kations bei m/e 597 für **23a,b** zu ungefähr 10% und für **23c** zu 100%. Das mononukleare, halogenid-freie $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ -Kation liefert in den Spektren ein weiteres intensives Ion mit 50–70%. Ein intensives Signal des dinuklearen Kations wird im ESIpos-Spektrum auch für die Pd-Derivate $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\mu\text{-Br})\}]\text{Y}$ gefunden. Beispielsweise beobachtet man für **27b** das Signal für das dinukleare $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\mu\text{-Br})\}]^+$ -Kation bei m/e 693 und für das halogenid-freie mononukleare $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ -Kation bei m/e 307 zu jeweils 100%. Bei den übrigen Ni- (**24a–c**) und Pd-Komplexen **25a–d**, **26a–d**, **27a,c,d** und **28a–d** (Austausch von $^i\text{Pr}_3$ gegen $^t\text{Bu}_3$ und/oder Bromid gegen Chlorid) zeigt im ESIpos-Spektrum das Signal des dinuklearen Kations eine Intensität von 5–20% und das Signal des mononuklearen, halogenid-freien $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]^+$ -Kations eine Intensität von 100%. Im ESI_{neg}-MS-Spektrum beobachtet man für die jeweiligen Anionen ($\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$, PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^-$ und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4^-$) Signale zu 100%. Signale der Halogenionen wurden nicht gefunden. Aussagekräftige EI-Massen-Spektren wurden für **23–28** nicht erhalten.

V.2 NMR-Spektren

Die wichtigen Daten der Lösungs- ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren für die neutralen mononuklearen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe **19b–g** und die dinuklearen Kationen der $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ -Komplexe **23a–c**, **24a–c**, **25a–d**, **26a–d**, **27a–d** und **28a–d** sind in Tabelle 1 aufgelistet. Mit der Ausnahme von **25b,c** sind die NMR-Daten für ein bestimmtes Kation immer nur für ein Gegen-Ion gegeben, da sie sich kaum mit der Art des Anions ändern. Soweit ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen worden sind, zeigt das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion ein Signal bei $\delta(\text{B}) -16.7$ und das $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4^-$ -Anion eins bei $\delta(\text{B}) -6.7$.

Die formal quadratisch-planaren mononuklearen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe **19b–g** sind chiral und dieses führt bei starrer Struktur zu fünf ^1H - und drei ^{13}C -Allyl-Signalen. Ähnliche Signal-Muster werden auch für die dinuklearen $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-X})^+$ -Kationen erwartet, aber diese Signale können aufgrund der Anwesenheit von Diastereomeren dubliziert sein.⁷⁵ Dieses trifft auch auf die Phosphin-Liganden zu. Eine detaillierte Beschreibung der Allyl-Signale von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ (**19d**) und der Faktoren, die die chemischen Verschiebungen und dynamischen Eigenschaften bestimmen, ist Lit. 30 und 44 zu entnehmen.

Für die $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2(\mu\text{-Br})^+$ -Komplexe **23a–c** sind bei Raumtemperatur die Allyl- ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale ein wenig verbreitert, was als Indiz für einen langsamen dynamischen Prozess gewertet wird. Für die P^tBu_3 -gebundenen **24a–c** sind die Spektren zwischen Raumtemperatur und $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sehr breit und dies kann durch das Auftreten von verschiedenen dynamischen Prozessen wie $\pi\text{-}\sigma$ -Allyl-Isomerisierung und Phosphin-Dissoziation erklärt werden. Die Aufnahme dieser Spektren wird bei Raumtemperatur durch die geringe thermische Stabilität der Komplexe in Lösung behindert. Im großen und ganzen sind nur kleine Unterschiede zwischen den Spektren von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Br}$ (**19b,c**) und den dinuklearen ionischen Derivaten $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)]_2(\mu\text{-Br})\text{Y}$ (**23a–c**, **24a–c**) zu erkennen.

Die Spektren der mononuklearen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$ (**19d–g**) und der entsprechenden dinuklearen ionischen Komplexe **25a–d**, **26a–d**, **27a–d** und **28a–d** sind viel besser aufgelöst als die der Ni-Derivate. Die Auflösung nimmt innerhalb dieser Gruppe von ^tBu zu ^iPr und von Cl zu Br zu. In den ^1H -NMR-Spektren von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ (**19d**)

bei Raumtemperatur zeigen die syn- und anti-Allyl-Protonen, die sich trans zum Chlorid befinden, eine Linien-Verbreiterung aufgrund einer selektiven π - σ -Allyl-Umlagerung, die mit einem Austausch dieser Protonen einhergeht.^{30,44} Demgegenüber sind für $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Br}$ (**19f**) alle Allyl- ^1H -Signale scharf und die Isopropyl-Methyl-Gruppen diastereotop, vereinbar mit einer starren, chiralen Struktur.

Scharfe Allyl-Signale und diastereotopie Isopropyl-Methyl-Gruppen beobachtet man bei Raumtemperatur auch für alle dinuklearen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\}_2(\mu\text{-X})]^+$ -Salze, und dies weist auf eine hauptsächlich nichtdynamische Koordination dieser Liganden am Pd-Zentrum hin. Interessanterweise trifft dies auch auf die Chloride **25a-d** zu, im Gegensatz zu der dynamischen Struktur des mononuklearen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ (**19d**). Für die $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}_2(\mu\text{-X})]^+$ -Salze **26a-d** und **27a-d** werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gut aufgelöste Spektren erhalten. Bei höheren Temperaturen sind die Signale breit, was auf eine beginnende Phosphin-Dissoziation schließen läßt.

Vergleicht man die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]^+$ -Kationen **25a-d**, **26a-d**, **27a-d** und **28a-d** mit denen der neutralen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Vorläufer (**19d-g**), so kann man eine deutliche Verschiebung der Allyl-Signale zu tieferem Feld erkennen. Allerdings sind die Unterschiede zwischen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]^+$ -Kationen **25a-d**, **26a-d**, **27a-d** und **28a-d** mit demselben Phosphin für die unterschiedlichen Halogenide (Chlorid gegen Bromid) nur marginal.

Der Vergleich der NMR-Eigenschaften der verschiedenen Komplexe **23a-c**, **24a-c**, **25a-d**, **26a-d**, **27a-d** und **28a-d** führt zu dem Schluß, daß (a) in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{X}$ (**19d,f**) die Donor-Stärke des Bromids gegenüber Pd größer ist als die des Chlorids, im Einklang mit der geringeren Elektronegativität und der größeren Polarisierbarkeit der Bromide, (b) die Donor-Stärke der Halogenide gegenüber Pd im dinuklearen Komplex schwächer ist als in den entsprechenden mononuklearen Komplexen, und daß (c) die Allyl-Gruppe fester in den dinuklearen, kationischen Komplexen koordiniert ist als in den mononuklearen, neutralen Verbindungen.

Hervorhebenswert ist die Aufspaltung von einigen der Tieftemperatur-NMR-Signalen der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ -Komplexe **23a-c**, **24a-c**, **25a-d**, **26a-d**, **27a-d** und

28a–d, für die eine starre Struktur um das Pd-Zentrum und enantiomere Stabilität angenommen werden muß. Zum Beispiel zeigt $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2(\mu\text{-Cl})\text{PF}_6$ (**25a**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine Verdopplung der beiden H_{anti} -Allyl-Multipletts und des C_{meso} -Allyl-Dupletts auf. Dieser Effekt ist besonders für die $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ -Salze offensichtlich und dürfte durch einen anisotropischen Effekt der Phenyl-Gruppen im Anion begründet werden. In dem entsprechenden $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ -Salz **25c** wird dieselbe Aufspaltung schon bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, und bei dieser Temperatur ist das ^{31}P -NMR-Singulett auch verdoppelt. Eine Verdopplung der beiden H_{anti} -Allyl-Multipletts und des Signals des terminalen Allyl-C-Atoms trans zu Phosphor ($\delta(\text{C})$ 82.6) wird für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2(\mu\text{-Br})[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**27c**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden, aber in diesem Fall ist das ^{31}P -Singulett unverändert. Während für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_2(\mu\text{-Cl})[\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**26c**) die geringe Linienverbreiterung der Allyl-Signale bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf eine anhaltende Strukturdynamik zurückzuführen ist, zeigt das entsprechende Bromid-Derivat **28c** für die allylischen H- und C-Atome merkliche Unterschiede der Signallagen im Vergleich zu **28b** und eine deutliche Auftrennung des Phosphor-Signals in zwei Singuletts. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die für $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ (**25a–d**, **27a–d**) und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_2(\mu\text{-Br})\text{Y}$ (**28a–d**) beobachtete Signal-Auftrennung auf die Anwesenheit von Diastereomeren zurückzuführen ist, die aus enantiomer stabilen chiralen Zentren resultieren.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von den $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ -Komplexen 23–28 und Bezugsverbindungen.^a

| | Allyl | | | | | PR ₃ | | | | |
|--|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|
| | $\delta(\text{H})$ | | | $\delta(\text{C})$ | | $\delta(\text{H})$ | | $\delta(\text{C})$ | | $\delta(\text{P})$ |
| | H _{meso} | H _{syn} | H _{anti} | C _{meso} | C _{term} | PCH | Me | PC | Me | |
| (C ₃ H ₅)Ni(P ⁱ Pr ₃)Br | 5.25 | 4.04, 2.98 | 2.98, 1.80 | 108.3 | 74.1, 46.8 | 2.33 | 1.32 | 24.4 | 19.6 | 42.4 |
| 23a | 5.38 | 4.30, 3.16 | 3.03, 1.99 | 110.8 | 76.0, 48.8 | 2.24 | 1.31 | 24.5 | 19.5 | 41.5 |
| (C ₃ H ₅)Ni(P ^t Bu ₃)Br | | <i>c</i> | | <i>c</i> | | – | 1.51 | 38.4 | 32.3 | 71.8 |
| 24b | | <i>c</i> | | <i>c</i> | | – | 1.69 | 37.2 | 30.0 | 61.6 |
| (C ₃ H ₅)Pd(P ⁱ Pr ₃)Cl ^d | 5.33 | 4.45, 3.45 | 3.45, 2.54 | 116.0 | 79.7, 50.8 | 2.34 | 1.19 | 24.7 | 19.6 | 53.3 |
| 25a | 5.58 | 4.68, 3.70 | 3.70, 2.84 | 117.9 | 83.9, 52.3 | 2.36 | 1.30, 1.26 | 24.8 | 19.7, 19.6 | 53.5 |
| (C ₃ H ₅)Pd(P ^t Bu ₃)Cl ^b | 5.48 | 4.46, 3.64 | 4.07, 2.85 | 114.6 | 81.7, 58.4 | – | 1.54 | 39.8 | 33.0 | 84.0 |
| 26a^b | 5.56 | 4.71, 3.84 | 4.31, 2.98 | 114.9 | 85.7, 57.9 | – | 1.45 | 38.9 | 32.0 | 84.7 |
| (C ₃ H ₅)Pd(P ⁱ Pr ₃)Br | 5.35 | 4.57, 3.45 | 3.75, 2.70 | 115.7 | 79.0, 54.1 | 2.44 | 1.28, 1.24 | 25.0 | 19.7 | 52.9 |
| 27b | 5.48 | 4.67, 3.58 | 3.88, 2.92 | 117.5 | 82.6, 55.6 | 2.40 | 1.31, 1.26 | 25.2 | 19.6, 19.7 | 53.1 |
| (C ₃ H ₅)Pd(P ^t Bu ₃)Br | 5.36 | 4.66, 3.68 | 4.32, 2.91 | 112.6 | 81.2, 60.9 | – | 1.53 | 39.3 | 32.7 | 88.2 |
| 28b^b | 5.45 | 4.74, 3.69 | 4.56, 3.07 | 113.8 | 84.3, 61.7 | – | 1.46 | 39.0 | 32.2 | 86.4 |
| 28c^b | 5.51 | 4.59, 3.89 | 3.96, 2.66 | 115.7 | 83.5, 63.1 | – | 1.39 | 38.6 | 31.7 | 82.8, 82.7 |

^a Lösungsmittel CD₂Cl₂. Temperatur 25 °C. ^b Temperatur –30 °C. ^c Die ^1H - und ^{13}C -Allyl-Signale von den Verbindungen sind zwischen –30 und 20 °C breit. ^d Für NMR-Daten in THF-*d*₆ als Lösungsmittel, s. Lit. 30 und 44.

V.3 Kristallstruktur von **28b**

Die Kristallstruktur von **28b** wurde durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Danach ist der Komplex salzartig aus dinuklearen Kationen und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Anionen aufgebaut. Das Kation besteht aus zwei $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ -Einheiten, die über ein zentrales Bromid-Ion verbrückt werden (Abb. 5). Die meso-C-Atome der Allyl-Gruppen sind gleichmäßig über zwei Positionen fehlgeordnet. Da durch die Allyl-Gruppen zwei stereogene Zentren an Pd1 und Pd2 generiert werden, ist anzunehmen, daß die Kationen im Kristall als Diastereomere vorliegen. Der Pd1–Br–Pd2-Winkel von $119.63(2)^\circ$ liegt in einem Bereich, der typischerweise auch für Pd–Cl–Pd-Winkel beobachtet wird, während ansonsten Pd–Br–Pd-Winkel bis zu 180° in anderen Komplexen gefunden wurden.⁷⁶

Obgleich das Kation grundsätzlich C_s - oder C_2 -Punktsymmetrie zeigen könnte (C_i ist aufgrund der gewinkelten Pd1–Br–Pd2-Bindung nicht möglich), hat es lediglich C_1 -Symmetrie. Diese ergibt sich dadurch, daß die Koordinationsebene von Pd2 und die Ebene Pd2,Br,Pd1 ungefähr coplanar sind, wodurch Pd1 annähernd in der Koordinationsebene von Pd2 liegt, und die Koordinationsebene von Pd1 ungefähr senkrecht ($92.83(6)^\circ$) zu der ersten Ebene liegt. Hieraus ergibt sich, daß die Koordinationsebenen der beiden Pd-Atome annähernd senkrecht zueinander liegen und sich im Br-Atom schneiden. Die Bindung in der zentralen M–X–M-Einheit erscheint damit grundsätzlich anders als in den zuvor bekannt gewordenen, vergleichbaren Komplexen.^{72,75,77,78}

Die mittlere Pd–Br-Bindungslänge von $2.547(1) \text{ \AA}$ in **28b** ist trotz ihrer Brücken-Eigenschaft nur wenig länger als in anderen bekannten Pd–Allyl-Komplexen mit terminalen Pd–Br-Bindungen (2.51 \AA).⁷⁹ Dies ist vermutlich auf die positive Teilladung an den Pd-Atomen zurückzuführen, die der durch Brückenbildung zu erwartenden Aufweitung der Bindung entgegenwirkt, während ein eventueller $p\pi\text{-}d\pi$ -Bindungsanteil terminale und Brücken-Pd–Br-Bindungen gleichermaßen betreffen sollte. Die Pd–P-Bindungen von im Mittel $2.408(1) \text{ \AA}$ im Kation von **28b** sind deutlich länger als in entsprechenden neutralen $(\pi\text{-allyl})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Br}$ -Komplexen ($2.25\text{--}2.33 \text{ \AA}$).

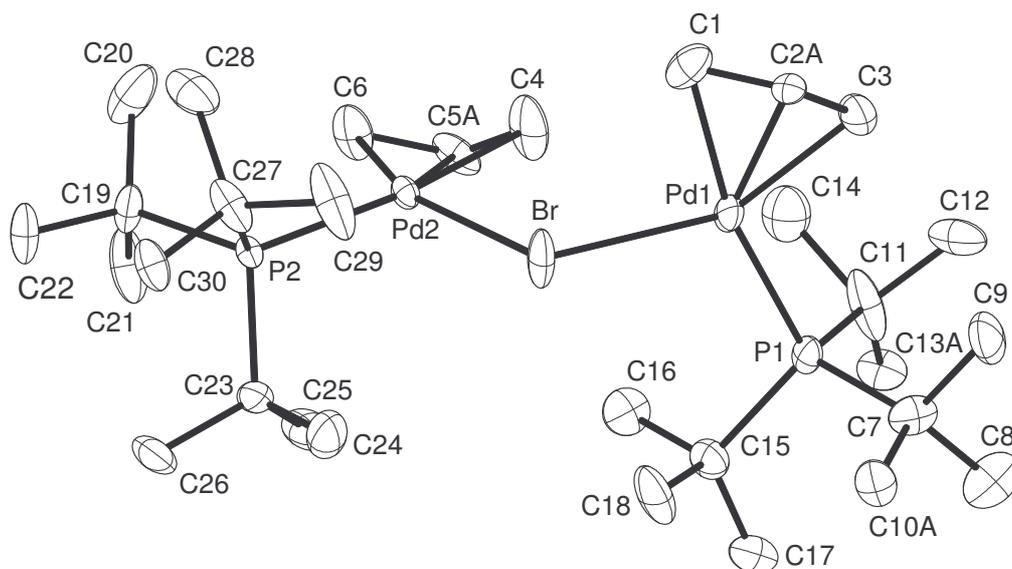


Abb. 5. Struktur von **28b** (nur das Kation ist abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und dihedrale Winkel (°): Pd1–C1 = 2.208(4), Pd1–C3 = 2.134(4), Pd1–P1 = 2.4070(9), Pd1–Br = 2.5432(4), Pd2–C4 = 2.191(4), Pd2–C6 = 2.151(4), Pd2–P2 = 2.4094(7), Pd2–Br = 2.5511(4); Pd1–Br–Pd2 = 119.637(17), P1–Pd1–Br = 107.26(3), C1–Pd1–P1 = 167.46(12), C3–Pd1–Br = 151.42(11), P2–Pd2–Br = 101.61(2), C4–Pd2–P2 = 169.69(12), C6–Pd2–Br = 154.23(11); P1,Pd1,Br,C1,C3/P2,Pd2,Br,C4,C6 = 92.83(6), P1,Pd1,Br,C1,C3/Pd1,Br,Pd2 = 97.91(4), P2,Pd2,Br,C4,C6/Pd1,Br,Pd2 = 5.8(1).

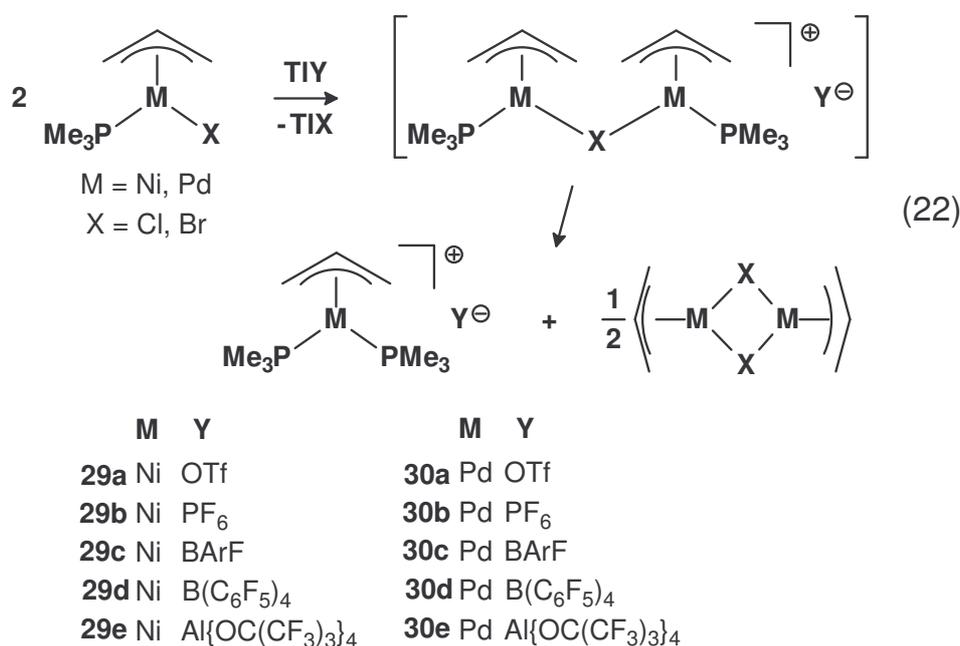
V.4 Synthese von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$)

($\text{Y} = \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4, \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (29 – 30))

Nach der Synthese der zweikernigen Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ (**23a–c**, **24a–c**, **25a–d**, **26a–d**, **27a–d** und **28a–d**), deren Phosphan-Liganden P^iPr_3 und P^tBu_3 sterisch sehr anspruchsvoll sind, stellte sich die Frage, ob andere Komplexe mit einem kleineren Phosphan wie PMe_3 auch stabil sind.

Zunächst habe ich durch Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**2**) und $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-X})\}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**1**) mit PMe_3 die Addukte $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)\text{X}$ ($\text{M} = \text{Ni}; \text{X} = \text{Br}$ (**31a**), $\text{M} = \text{Pd}; \text{X} = \text{Cl}$ (**31b**), $\text{M} = \text{Pd}; \text{X} = \text{Br}$ (**31c**)) hergestellt. Setzt man die Komplexe

31a–c mit 1 Äquivalent eines Thallium-Reagenzes TIY der schwach koordinierenden Anionen $\text{Y} = \text{OTf}$, PF_6 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) und $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) oder mit $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ um, so wird nur die Hälfte des TIY zur Bildung von TIY verbraucht. Anstelle der erwarteten Verbindungen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ entsteht durch eine Umverteilung der Liganden eine Mischung der Bis(phosphan)-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**29a–e**), Pd (**30a–e**)) und der entsprechenden $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-M}(\mu\text{-X})\}_2$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ni}$ (**2**), Pd (**1**)).



Es ist anzunehmen, daß die angestrebten dinuklearen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ -Komplexe als Zwischenprodukt der Reaktion gebildet werden. Diese sind aber anscheinend nicht stabil und unterliegen einer Umverteilung der Liganden, derart, daß 1 Äquivalent Bis(phosphan)-Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (**29a–e**, **30a–e**) und ein halbes Äquivalent der zweikernigen phosphin-freien $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ -Komplexe (**1,2**) gebildet werden. Bis(phosphan)-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$ sind aufgrund der *cis*-Stellung der Phosphan-Liganden für sterisch anspruchsvolle Phosphane weniger begünstigt (P^iPr_3) oder sogar unmöglich (P^tBu_3). Aus diesem Grunde unterbleibt für diese Phosphane eine Weiterreaktion der dinuklearen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ -Komplexe im Sinne von Gl. 22.

V.5 Diskussion

Zielsetzung der voranstehend beschriebenen Untersuchungen war die Umsetzung der $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe **19b–g** mit TIY -Reagenzien unter Austausch des Halogenids zu „dreifach koordinierten“ $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]\text{Y}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) mit einem nicht koordinierenden Gegenion Y . Die Untersuchungen zeigten, daß ein vollständiger Austausch des Halogenids lediglich für ein Anion wie Triflat erfolgt, das eine schwache, aber signifikante Nucleophilie zeigt. Die dabei erhaltenen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{OTf}$ -Komplexe sind in ihrem assoziierten Aufbau den bekannten Komplexen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})\text{Al}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**5**) (isoliert) und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{BF}_4)$ (**8**) (postuliert) verwandt. Bei der Umsetzung mit TIY -Reagenzien sogenannter nicht koordinierender Anionen $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**), $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) und $\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ erfolgt nur ein teilweiser Halogenid-Austausch unter Bildung zweikerniger Halogenid-verbrückter Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ (**23a–c, 24a–c, 25a–d, 26a–d, 27b–d, 28b–d**). Offensichtlich läßt sich die M–X -Bindung nur spalten, wenn X durch ein anderes Nucleophil ersetzt wird. Im Fall der zweikernigen Komplexe wirkt das Brücken-Halogenid-Ion als Nucleophil für zwei Metall-Zentren.

Die Untersuchungen haben des weiteren gezeigt, daß mit stöchiometrischen Mengen TIOTf für Palladium die ebenfalls zweikernigen Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{OTf}]$ (**27a, 28a**) zugänglich sind, während für Nickel die Nucleophilie des Triflat-Ions offenbar zu groß ist, als daß analoge ionische Ni-Komplexe beständig wären. Für die $\text{M–}\mu\text{-X–M}$ -Brückenbindungen der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ -Komplexe (**23–28**) ist in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ eine zunehmende Stabilität anzunehmen; die Brückenbindungen sind mit weiterem TIY ($\text{Y} \neq \text{OTf}$) unter den Versuchsbedingungen (-30 bis 20 °C; CH_2Cl_2 oder Et_2O bzw. THF als Lösemittel) nicht zu spalten. Für die Beständigkeit der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ -Komplexe (**23a–c, 24a–c, 25a–d, 26a–d, 27a–d, 28a–d**) scheint des weiteren ein großer sterischer Anspruch der PR_3 -Liganden (P^iPr_3 oder P^tBu_3) wesentlich zu sein, da für das relativ kleine PMe_3 ein Ligandenaustausch unter Bildung von $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PMe}_3)_2\}\text{Y}]$ (**29a–e, 30a–e**) und $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ (**1,2**) erfolgt. Offenbar ist die Bildung der Zwei-

kern-Komplexe nur möglich, wenn durch eine ausreichende Größe der PR_3 -Liganden die Bildung eines Bis(phosphan)-Komplexes $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$ (**29a–e**, **30a–e**) unterbunden wird. Die angestrebten $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]\text{Y}$ -Komplexe mit einem nicht koordinierenden Gegenion Y sind somit aus den Halogen-haltigen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexen (**19b–g**, **31a–c**) mit TiY -Reagenzien nicht zugänglich.

Ähnliche Ergebnisse wurden in einer von Y. Ding in unserer Arbeitsgruppe kürzlich durchgeführten Versuchsreihe zur angestrebten Synthese von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]\text{Y}$ -Komplexen erhalten ($\text{NHC} = \text{N}$ -heterocyclisches Carben), wobei zweikernige Halogen-verbrückte Pd-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{NHC})]_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ anfielen. Von diesen ist das Derivat $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdC}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2]_2(\mu\text{-Cl})\text{PF}_6$ durch eine Kristall-Strukturanalyse charakterisiert.⁷⁵

Auch in Kenntnis der Ergebnisse dieser Arbeit ist nicht auszuschließen, daß dreifach koordiniert erscheinende $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]\text{Y}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ni}$, Pd), in denen aber möglicherweise eine zusätzliche interne Stabilisierung z. B. über ein agostisches Wasserstoff-Atom oder eine schwache Wechselwirkung mit den Fluor-Atomen des Anions vorliegt, isolierbar sind. Solche Komplexe wären zum einen verwandt mit den von Spencer vor einigen Jahren beschriebenen ionischen Komplexen des Typs $[(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Y}$, in denen der Organylrest über ein β -H-Atom eine zusätzliche agostische Bindung zum Zentralatom eingeht.⁸⁰ Inzwischen sind auch Neutralkomplexe $(\text{nacnac})\text{NiR}$ ($\text{R} = \text{Et}$, Pr) bekannt geworden, deren nacnac -Ligand ein β -Diketiminat $\text{CH}\{\text{C}(\text{Me})=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\}_2^-$ darstellt und in denen der R-Rest gleichfalls β -agostisch an Ni koordiniert ist.⁸¹ Des Weiteren ist in den von Hartwig beschriebenen und schon zitierten „dreifach koordinierten“, monomeren und neutralen Pd–Aryl-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$, I , OTf) mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen (z. B. P^tBu_3) ein Ligand zusätzlich über die agostische Bindung eines Wasserstoff-Atoms an das Zentralatom gebunden, so daß diese Komplexe wie auch die vorgenannten de facto nicht dreifach, sondern vierfach koordiniert sind.^{74,82} In weiteren Untersuchungen zur Synthese von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{L})]\text{Y}$ -Komplexen wäre darauf zu achten, daß kein Halogen zugegen ist. Denkbar wäre, zunächst Methyl-Derivate $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{L})\text{CH}_3$ herzustellen und

aus diesen mit den Oxonium-Säuren komplexer Anionen wie $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ die Methyl-Gruppe protolytisch zu eliminieren.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die katalytischen Eigenschaften der Zweikern-Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}]$ (**23a–c**, **24a–c**, **25a–d**, **26a–d**, **27a–d**, **28a–d**) bezüglich der Olefin-Dimerisation und im Vergleich zu den eine Lewis-Säure enthaltenden Katalysator-Vorkomplexen wie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})\text{Al}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**5**) noch nicht untersucht wurden.

VI. Schlußbetrachtung

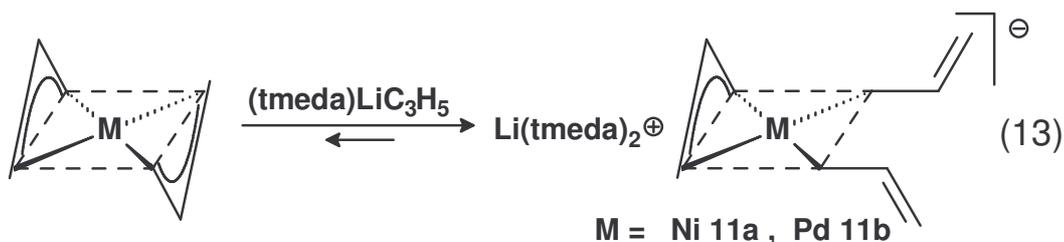
Im Rahmen der weiteren Charakterisierung von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ - und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{L})\text{X}$ -Komplexen des Nickels und Palladiums (siehe Problemstellung, S. 12) wurden durch Umsetzung von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ni, Pd}$) mit LiC_3H_5 die ersten homoleptischen Allyl-Übergangsmetallat-Komplexe $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^-$ (**11a,b**) erhalten. Das thermisch beständigere Nickel-Derivat zeigt im Festkörper eine dynamische Struktur, bei der π - und σ -Allyl-Gruppen ihre Bindungsverhältnisse austauschen. Die Umsetzung von $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ führt unter schrittweiser Verdrängung von LiC_3H_5 zu den neuen Verbindungen $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{C}_4\text{H}_8)]^-$ (**12a,b**) und den schon bekannten Verbindungen $\{(\text{TMEDA})\text{Li}\}_2M(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ (**13a,b**). Die Strukturen der Komplexe **11a** und **12a** wurden durch Einkristall-Strukturanalysen bestimmt.

Die Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{L})\text{X}$ -Komplexen mit den TI-Salzen komplexer Anionen ergaben anstelle koordinativ ungesättigter Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{L})]\text{Y}$ mit vollständiger Halogen-Entfernung zweikernige Halogenid-verbrückte Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{L})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**23–28**), von denen gleichfalls ein Beispiel durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert ist. In Lösung liegen die Komplexe nach NMR-Befunden unterhalb -30°C als Diastereomere vor; die Komplexe sind somit bei dieser Temperatur nicht strukturdynamisch. Die zentrale $M\text{-}\mu\text{-X}\text{-M}$ -Bindung ist in Bezug auf eine weitere Reaktion mit TIY beständig. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde eine Synthese für $\text{TIB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ im 50 mmol-Maßstab entwickelt.

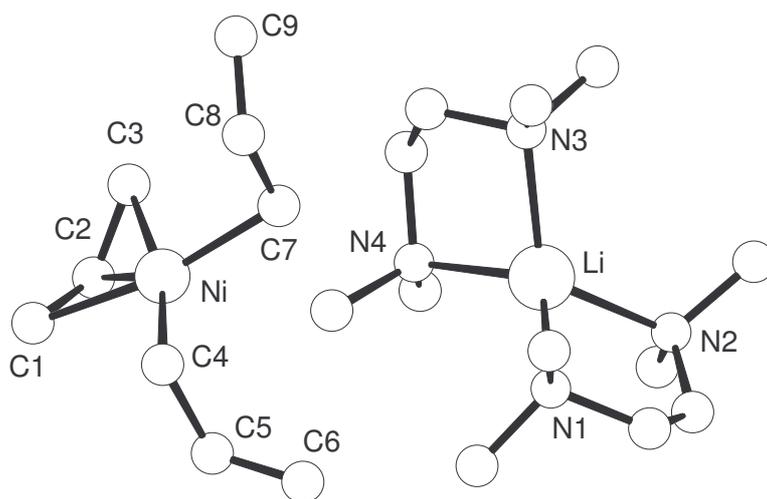
Die Existenz der $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)M(\text{L})\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ -Komplexe war unerwartet; es wäre in weiteren Untersuchungen interessant zu prüfen, wie diese sich hinsichtlich der Olefin-Dimerisation von Ethen und Propen im Vergleich zu den bekannten und höchst aktiven $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)(\mu\text{-Cl})\text{AlR}'\text{Cl}_2$ -Katalysatoren verhalten.

VII. Zusammenfassung

1. Addition von LiC_3H_5 an $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) führt zu den kristallinen, homoleptischen π -Allyl-bis- σ -Allyl-Metallaten $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^-$ (**11a,b**) in 75% Ausbeute.

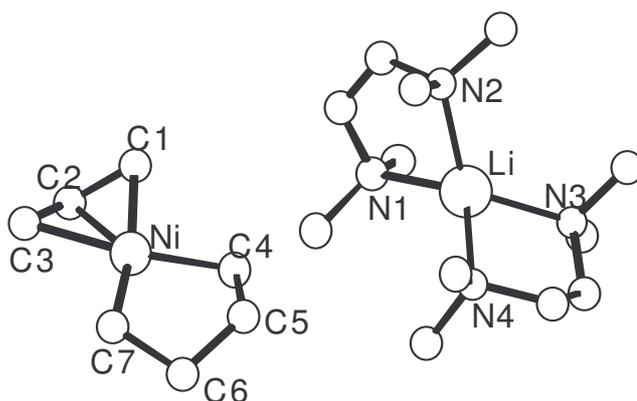
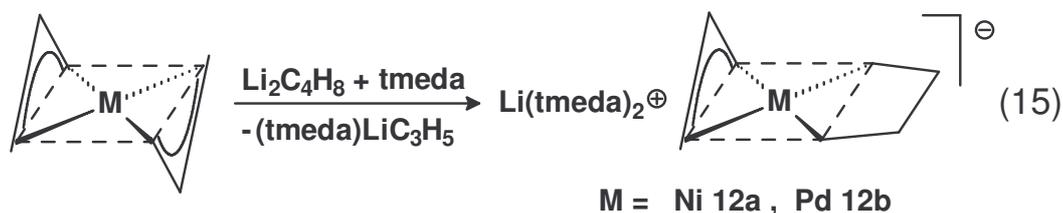


Von diesen wurde der thermisch beständigere Nickel-Komplex näher untersucht. **11a** ist im Festkörper wie in Lösung strukturdynamisch, wie durch ^{13}C -CP-MAS-NMR gezeigt wurde. Laut Röntgen-Strukturanalyse ist der Komplex **11a** ionisch aufgebaut aus einem Lithium-Kation und einem quadratisch-planaren Ni-Zentrum, das von einem π -Allyl-Liganden und zwei σ -Allyl-Liganden koordiniert wird; hierdurch ist der Ni-Komplex monoanionisch.

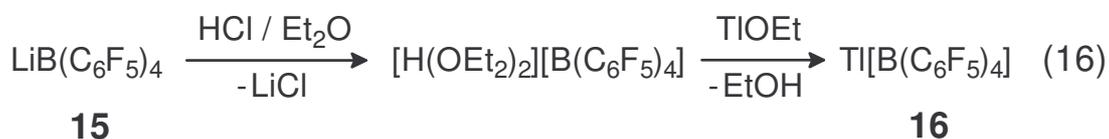


Setzt man $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**3**), Pd (**4**)) mit einer 1,4-Dilithiumbutan-Lösung um, so führt dies zur Ablösung einer Allyl-Gruppe als Lithiumallyl und man erhält die gleichfalls monoanionischen π -Allyl-bis- σ -Allyl-Metallate $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8)]^-$

(**12a,b**) in 60–75% Ausbeute. Diese Komplexe zeigen keine Struktur­dynamik in Lösung. Auch hier wurde das Ni-Derivat durch eine Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert.

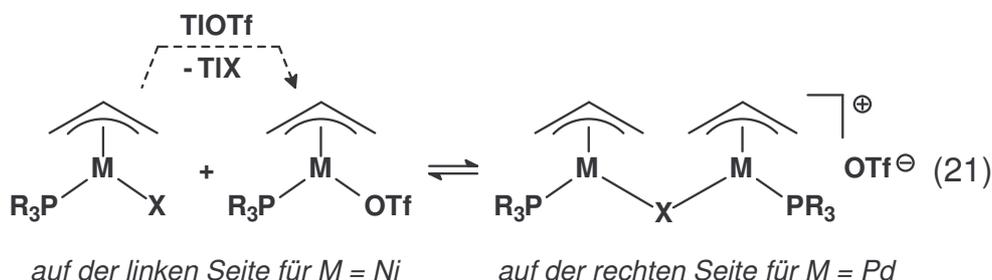


2. Durch Umsetzung der Oxonium-Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Thallium(I)ethanolat erhält man aus Diethylether als feinkristallinen Feststoff das in großen Klumpen isolierte $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**16**) in 50% Ausbeute (ausgehend von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). In einem 50 mmol Ansatz werden somit 22 g Produkt erhalten. Das in CH_2Cl_2 , Diethylether und THF gut lösliche $\text{Tl}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ stellt ein Reagenz zur Einführung des „nicht koordinierenden“ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anions im Austausch gegen Halogen dar.

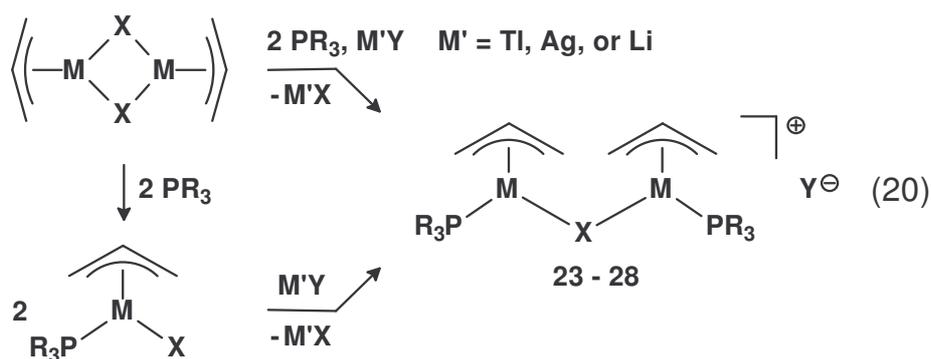


3. Die $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) **19a** und **19d** reagieren mit einem Äquivalent TiOTf zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{OTf})$. Mit einem halben Äquivalent des TiOTf reagieren die π -Allyl-Palladium-Bromide **19f** und **19g** zu den dinuklearen Bromid-verbrückten Komplexen $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-Br})]\text{Y}$ (**27a**, **28a**). Diese Komplexe entstehen auch, wenn äquimolare Mengen $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Br}$ und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OTf}$ vereinigt

werden. Nickel-analoge Komplexe konnten bisher nicht hergestellt werden. Offenbar konkurriert in $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{OTf}$ -Komplexen das schwach nucleophile OTf-Anion mit dem verbrückenden Halogenid-Ion um die Koordination am Metall-Zentrum.

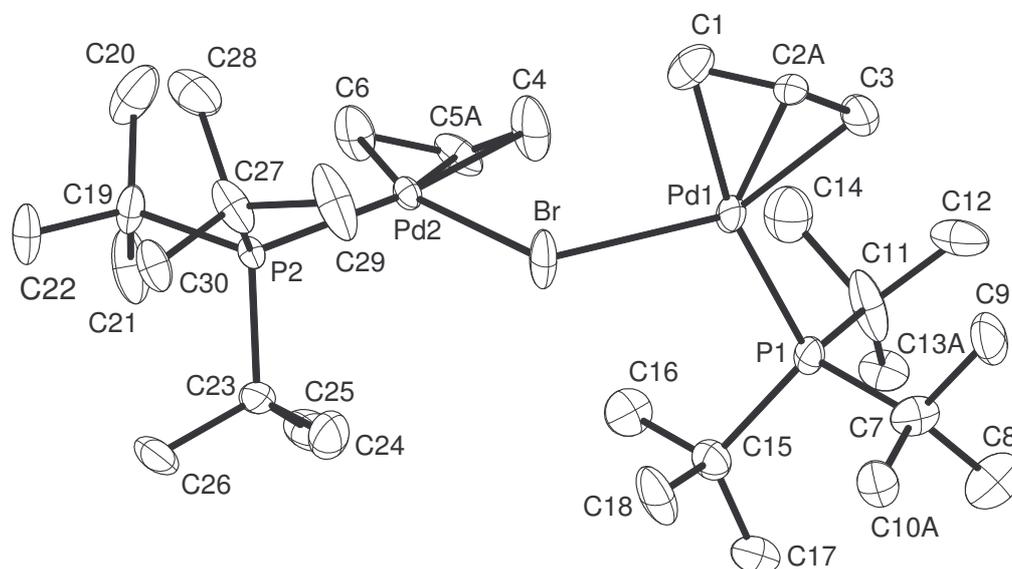


Setzt man die $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) **19b–g** mit dem Thallium-Reagenz TlY der schwach koordinierenden Anionen $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) und $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) oder mit $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ um, erhält man die dinuklearen Komplexe $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ (**23a–c, 24a–c, 25a–d, 26a–d, 27b–d, 28b–d**) in guten Ausbeuten. Die zentrale $\text{M}-\mu\text{-X}-\text{M}$ -Bindung dieser Komplexe ist bezüglich einer weiteren Reaktion mit TlY beständig. Die Pd-Derivate sind thermisch stabiler als die entsprechenden Ni-Komplexe und die P^iPr_3 -Komplexe sind stabiler als die P^tBu_3 -Derivate; zudem steigt die Stabilität für $\text{Cl} < \text{Br}$ an.

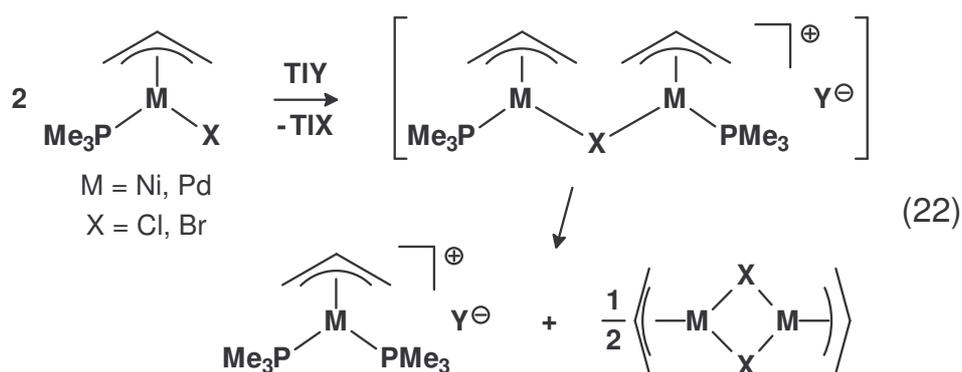


In Lösung liegen die Komplexe unterhalb $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als Diastereomere vor (NMR); die Komplexe sind somit bei dieser Temperatur nicht strukturdynamisch. Die Strukturanalyse von **28b** belegt einen salzartigen Aufbau aus einem dinuklearen Kation, in dem zwei

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ -Einheiten über ein zentrales Bromid-Ion verbrückt sind, und einem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion.



Zu **23–28** analoge PMe_3 -Komplexe ließen sich nicht herstellen. Stattdessen entsteht bei sonst analoger Umsetzung eine Mischung von Bis(phosphan)-Komplexen $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-M}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (**29a–e**, **30a–e**) und den entsprechenden $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}$ (**2**), Pd (**1**)).



Experimenteller Teil

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Reagenzien ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

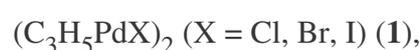
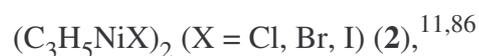
VIII. Ausgangsstoffe und Analytik

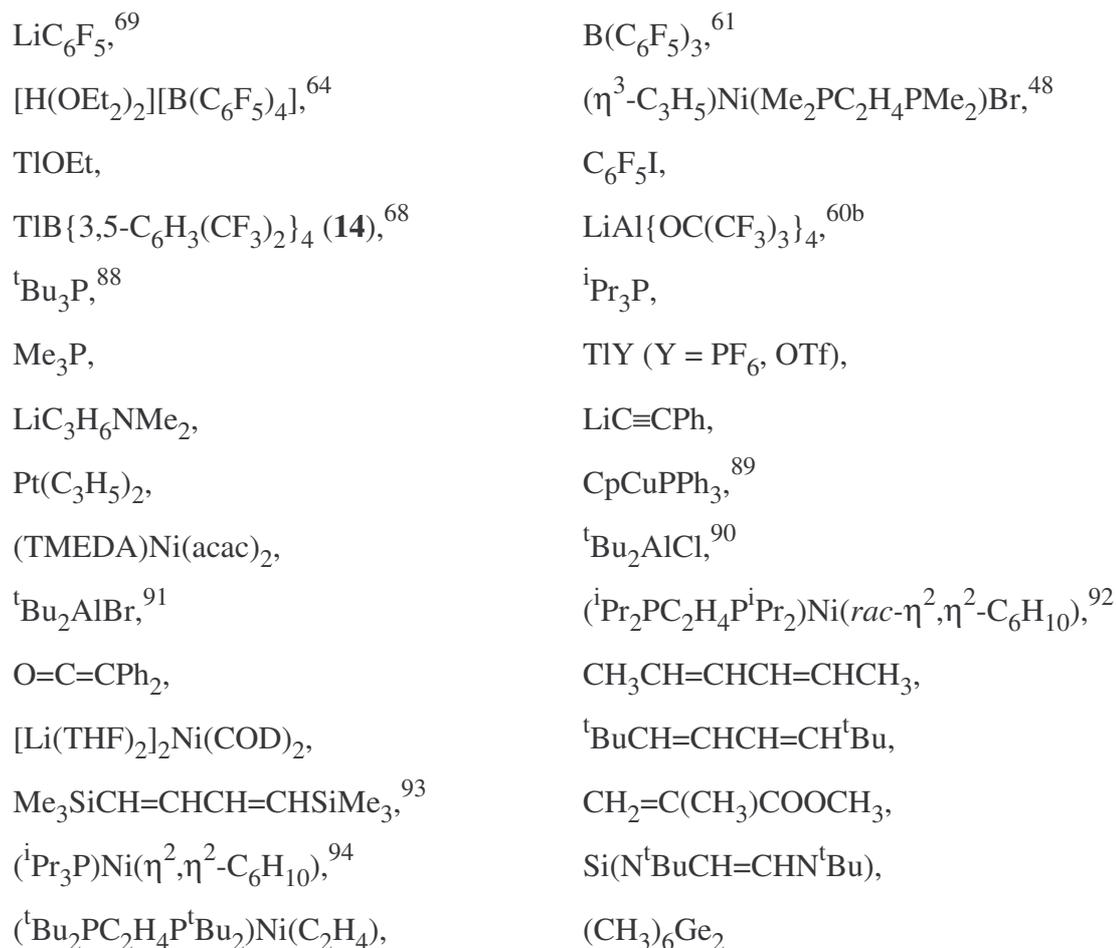
VIII.1 Lösemittel

Diethylether, Pentan und Tetrahydrofuran wurden über K/Na-Legierung bzw. CaH_2 vorgetrocknet und vor dem Gebrauch von NaAlEt_4 abkondensiert. Dichlormethan wurde über P_2O_5 getrocknet und vor dem Gebrauch abkondensiert. TMEDA wurde vor dem Gebrauch umkondensiert. THF- d_8 wurde über NaAlEt_4 , Dichlormethan- d_2 wurde über P_2O_5 getrocknet und vor dem Gebrauch abkondensiert.

VIII.2 Reagenzien

$\text{Ni}(\text{CDT})^{83}$ wurde nach Literaturvorschrift hergestellt und aufgrund von Mischkristallbildung mit CDT in einer Reinheit von 95% eingesetzt (rechnerisches Molekulargewicht: 233 g/mol). $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ wurde durch Lösen von $\text{Ni}(\text{CDT})$ in Pentan und Einleiten von Ethen bei 0 °C und $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})_2$ durch Lösen von $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 1,5-Hexadien bei 20 °C hergestellt.⁸⁴ LiC_3H_5 wurde durch Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ mit Lithiummetall erhalten und durch wiederholte Kristallisationen gereinigt.⁸⁵ Herrn Prof. Dr. K. Jonas danke ich für die Überlassung von LiC_3H_5 .





waren in der Arbeitsgruppe vorhanden oder wurden nach angegebener Literaturvorschrift hergestellt. LiC_4H_9 (1.6 M), $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ (0.33 M), $\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ (0.33 M), LiC_3H_5 (1.71 M) und LiMe (1.6 M) wurden als etherische Lösungen eingesetzt.

VIII.3 Analytische Methoden

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

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (300 MHz) und AMX 300 (300 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. Die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den FT-Geräten Bruker DPX 300 (75.5 MHz) und AMX 300 (75.5 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. Als interner Standard diente TMS. Die ${}^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren wurden mit

einem Bruker MSL-300 Spektrometer gemessen, welcher mit einem doppelt gelagerten Meßfühler und einer Bruker B-VT 1000 Temperatur-Kontrolleinheit ausgestattet ist. Der ZrO_2 Rotor (7 mm Innendurchmesser) wurde mit dem Komplex unter Argon gefüllt und mit einem Kel-F-Einsatz abgedichtet. Optimale Aufnahmezeit für ^{13}C -CP war 2–3 ms. Die Drehgeschwindigkeit lag zwischen 2 und 5 kHz. Der externe Standard für das ^{13}C -NMR war Adamantan ($\delta(\text{CH}_2)$ 38.40, relativ zu TMS). Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX 300 (121.5 MHz) und AMX 300 (121.5 MHz) in 5 mm Röhren mit 85%iger wässriger H_3PO_4 als externem Standard gemessen. Die ^{31}P -NMR-Spektren sind ^1H -entkoppelt. Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit dem FT-Gerät Bruker DPX 300 (96.3 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem FT-Gerät Bruker AMX 300 (282.4 MHz) in 5 mm Röhren gemessen. Die Proben wurden bei der jeweiligen Meßtemperatur unter Argon abgefüllt.

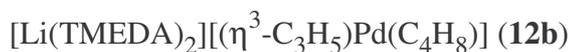
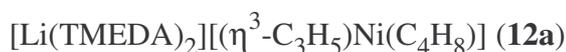
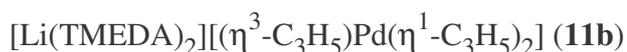
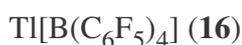
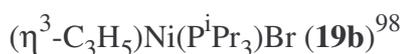
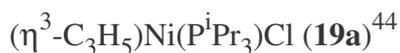
Die IR-Spektren wurden von unter Argon präparierten KBr-Preßlingen mittels eines Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometers angefertigt. Bei thermolabilen Substanzen erfolgte die Präparation bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, die Messung hingegen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$.

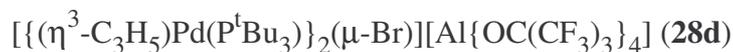
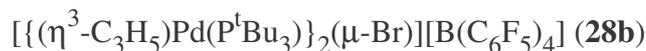
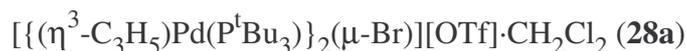
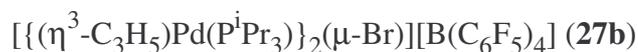
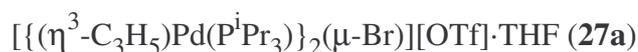
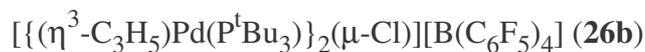
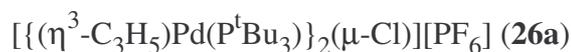
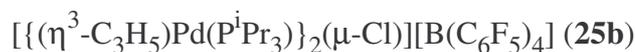
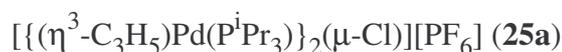
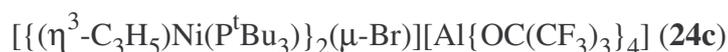
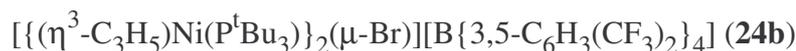
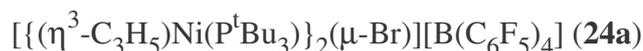
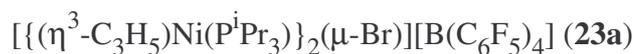
EI-Massenspektren wurden mittels fraktionierter Verdampfung bei direktem Einlaß an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 8200, durchgeführt. ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer der Firma Finnigan, Typ MAT 95, gemessen. ESIpos-Massenspektren beziehen sich auf ^{35}Cl , ^{58}Ni , ^{79}Br und ^{106}Pd .

Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi (SMP-20) bestimmt. Es wurden unter Argon abgeschmolzene Glaskapillaren benutzt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

IX. Publierte Vorschriften

Die Synthesen und analytische Daten zu den folgenden Verbindungen wurden bereits veröffentlicht:

 π -Allyl-Nickelat(II)- und -Palladat(II)-Komplexe⁹⁵**Thalliumpentafluorotetraphenylborat⁹⁶****Mononukleare $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}$ -Komplexe⁹⁷**

Dinukleare $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-X})\text{Y}$ -Komplexe⁹⁷


X. Synthesevorschriften und weitere Experimente

X.1 Sonstige Versuche zur Synthese von Metallat-Komplexen

(TMEDA)Li(C₃H₅)

Zu einer orangen, etherischen Lösung von Li(C₃H₅) (0.582 mL, 1.00 mmol) wird TMEDA (0.116 g, 1.00 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird einige Minuten gerührt, wobei ein hell-gelber Niederschlag ausfällt, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Ausbeute: 0.135 g (82%).

C₉H₂₁N₂Li (164.2). Das erwartete Verhältnis von TMEDA zu C₃H₅ (1 : 1) wurde durch die NMR-Spektren bestätigt.

Umsetzung von Ni(η³-C₃H₅)₂ (3) mit LiCH₃

Zu einer -60 °C kalten, gelben Lösung von Ni(η³-C₃H₅)₂ (3) (0.140 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether wird eine farblose, etherische Lösung des LiCH₃ (0.625 mL, 1.00 mmol) gegeben. Bei Zugabe von TMEDA fällt ein hellgelbes Pulver aus, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -78 °C fallen aus der orangen Lösung orange, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 0.261 g.

Erwartetes Produkt: [Li(TMEDA)₂]⁺[(η³-C₃H₅)Ni(η¹-C₃H₅)(CH₃)]⁻, C₁₉H₄₅LiN₄Ni (395.2).

Es konnten nur Mischungen isoliert werden. Da sich diese nicht weiter auftrennen ließen und die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (-80 °C) gefundenen Signale keiner definierten Struktur zugeordnet werden konnten, kann keine eindeutige Aussage zu den entstandenen Produkten getroffen werden.

Umsetzung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) mit 2 Äquivalenten LiCH_3

Läßt man eine -60 °C kalte, gelbe Lösung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) (0.140 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether mit einer farblosen, etherischen Lösung von LiCH_3 (1.250 mL, 2.00 mmol) reagieren, so entsteht nach Zugabe von TMEDA ein hellgelbes Pulver, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -78 °C fallen aus der orangen Lösung gelbe Nadeln aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 0.188 g.

Angestrebtes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CH}_3)_2]^-$, $\text{C}_{17}\text{H}_{43}\text{LiN}_4\text{Ni}$ (369.2). Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stellt das Produkt ein Gemisch dar.

Umsetzung von $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**4**) mit LiCH_3

Zu einer -60 °C kalten, schwach gelben Lösung von $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**4**) (0.189 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether wird eine farblose, etherische Lösung des LiCH_3 (1.250 mL, 2.00 mmol) gegeben. Bei Zugabe von TMEDA fällt ein fahlgelbes Pulver aus, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -78 °C fallen aus der dunkelgelben Lösung hellgelbe Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 0.356 g.

Erwartetes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3)]^-$, $\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{LiN}_4\text{Pd}$ (443.0). Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stellt das Produkt ein Gemisch dar.

Umsetzung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) mit $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$

Zu einer -60 °C kalten, gelben Lösung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) (0.140 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether wird eine farblose Lösung des $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ (0.108 g, 1.00 mmol) gegeben. Bei Zugabe von TMEDA fällt ein hellgelbes Pulver aus, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -78 °C fallen aus der roten Lösung rote Kristalle aus, die

von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden.

Angestrebtes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}\equiv\text{CPh})]^-$, $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{Ni}$ (481.3). Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stellt das Produkt ein Gemisch dar.

Umsetzung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)$

Läßt man eine $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte, farblose Lösung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (0.277 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether mit einer farblosen, etherischen Lösung von $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)$ (0.588 mL, 1.00 mmol) reagieren, so entsteht nach Zugabe von TMEDA ein beiges Pulver, welches bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fallen aus der gelben Lösung gelbe, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute: 0.480 g.

Erwartetes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pt}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^-$, $\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{LiN}_4\text{Pt}$ (557.7). Da das Produkt nur eine sehr geringe Stabilität zeigt, wurde von einer weiteren Charakterisierung abgesehen.

Umsetzung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$

Zu einer $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten, farblosen Lösung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (0.277 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether wird eine farblose, etherische Lösung des $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ (3.030 mL, 1.00 mmol) gegeben. Bei Zugabe von TMEDA fällt ein beiges Pulver aus, welches bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt aus der fahlgelben Lösung ein altweißer Feststoff aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 0.308 g.

Angestrebtes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8)]^-$, $\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{LiN}_4\text{Pt}$ (531.6). Da das Produkt nur eine sehr geringe Stabilität zeigt, wurde von einer weiteren Charakterisierung abgesehen.

Umsetzung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit LiCH_3

Läßt man eine -60 °C kalte, farblose Lösung von $\text{Pt}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (0.277 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether mit einer farblosen, etherischen Lösung von LiCH_3 (0.625 mL, 1.00 mmol) reagieren, so entsteht nach Zugabe von TMEDA ein beiges Pulver, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -78 °C fallen aus der fahlgelben Lösung altweiße, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 0.436 g.

Erwartetes Produkt: $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pt}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3)]^-$, $\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{LiN}_4\text{Pt}$ (531.6). Da das Produkt nur eine sehr geringe Stabilität zeigt, wurde von einer weiteren Charakterisierung abgesehen.

X.2 Versuche zur Synthese von $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NMe}_2)_2$

Umsetzung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) mit $\text{LiC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$

Läßt man eine -60 °C kalte, gelbe Lösung von $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ (**3**) (0.140 g, 1.00 mmol) in 10 ml Ether mit einer farblosen Lösung von $\text{LiC}_3\text{H}_6\text{NMe}_2$ (0.093 g, 1.00 mmol) reagieren, so entsteht nach Zugabe von TMEDA ein hellgelbes Pulver, welches bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert wird. Bei -40 °C fallen aus der hellroten Lösung rote Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stellt das Produkt ein Gemisch dar.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(acac)₂ mit LiC₃H₆NMe₂

Zu einer –30 °C kalten, farblosen Suspension von LiC₃H₆NMe₂ (0.186 g, 2.00 mmol) in 10 mL Pentan wird eine –30 °C kalte, türkisblaue Lösung von (TMEDA)Ni(acac)₂ (0.373 g, 1.00 mmol) in 10 ml Pentan gegeben. Die Suspension wird langsam erwärmt bis sich eine rot-braune Lösung bildet. Bei –60 °C fällt aus der Lösung ein hell-brauner Feststoff aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei –30 °C getrocknet wird. Ausbeute: 0.118 g (51%).

C₁₀H₂₄N₂Ni (231.0).

Schmp.: 140 °C (Zers.).

300 MHz ¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ = 2.43 (s, 12H, NCH₃), 2.07 (t, 4H, NCH₂), 0.98 (q, 4H, CH₂), 0.19 (t, 4H, NiCH₂).

75.5 MHz ¹³C-NMR (THF-*d*₈, 25 °C): δ = 68.5 (s, 2C, NCH₂), 48.1 (s, 4C, NCH₃), 27.9 (s, 2C, CH₂), 7.2 (s, 2C, NiCH₂).

Zusätzlich zu den aufgeführten NMR-Signalen traten in den Spektren auch TMEDA-Signale in schwankenden Intensitäten auf; somit lag die Verbindung nicht rein vor. Das Kristallisat war zu fein, als daß es durch eine Röntgen-Strukturanalyse hätte charakterisiert werden können.

X.3 Weitere $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)]\text{Y}$ -Komplexe

Zum Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **18a** wurden Derivate auch mit $\text{Y} = \text{PF}_6$ (**18b**) und $\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**18c**) hergestellt.

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)][\text{PF}_6]$ (**18b**)

Zu festem, weißem TlPF_6 (0.350 g, 1.00 mmol) wird eine $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalte, bräunliche Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Br}$ (**17**) (0.330 g, 1.00 mmol) in 5 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fallen aus der orangen Lösung gelbe Nadeln aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute: 0.217 g (55%).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 249 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{dmpe})]^+$, 100).

300 MHz ^1H -NMR ($\text{THF-}d_8$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 5.13$ (m, 1H, H_{meso}), 4.28 (m, 2H, H_{syn}), 2.45 (m, 2H, H_{anti}), 1.97 (m, 4H, PCH_aH_b), 1.64, 1.52 (jeweils d, 6H, CH_3).

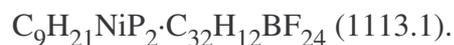
75.5 MHz ^{13}C -NMR ($\text{THF-}d_8$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 117.5$ (s, 1C), 65.4 (m, 2C), 27.8 (m, 2C, PCH_2), 13.5, 12.7 (jeweils m, 2C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR ($\text{THF-}d_8$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 36.9$.

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**18c**)

Zu festem, hellbraunem $\text{TlB}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) (1.068 g, 1.00 mmol) wird eine $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalte, bräunliche Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Br}$ (**17**) (0.330 g, 1.00 mmol) in 5 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei

0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei –78 °C fallen aus der rot-orangen Lösung rote Nadeln aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei –30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 0.323 g (29%).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 249 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{dmpe})]^+$, 100).

300 MHz ^1H -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ = 5.13 (m, 1H, H_{meso}), 4.28 (m, 2H, H_{syn}), 2.45 (m, 2H, H_{anti}), 1.97 (m, 4H, PCH_aH_b), 1.64, 1.52 (jeweils d, 6H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ = 117.5 (s, 1C), 65.4 (m, 2C), 27.8 (m, 2C, PCH_2), 13.5, 12.7 (jeweils m, 2C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (THF- d_8 , 25 °C): δ = 36.9.

X.4 Umsetzungen von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ mit TlOTf und TlPF₆

Zur Einschätzung der Stabilität der M– μ -X–M-Bindung in $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})\}_2$ -Komplexen wurden Halogenid-Ablösungen aus den dinuklearen Ausgangskomplexen angestrebt.

Versuche zur Umsetzung der roten Dichlormethan-Lösungen des Nickel-Komplexes $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**2**) sowie der gelben bis orangen Dichlormethan-Lösungen der Palladium-Komplexe $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-X})\}_2$ (X = Cl (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**)) mit Dichlormethan-Lösungen der TlOTf- oder TlPF₆-Salze führten nur zur Isolierung der Ausgangsverbindungen (NMR-Nachweis).

X.5 Mononukleare (π -C₃H₅)M(PMe₃)X-Komplexe (31a–c)

(η^3 -C₃H₅)Ni(PMe₃)Br (31a)

Zu einer tiefroten Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**2**) (1.80 g, 5 mmol) in 15 mL THF wird PMe₃ (0.8 g, 10 mmol) gegeben. Die Lösung wird 1 h bei –30 °C gerührt. Bei –60 °C fallen aus der tiefroten Lösung rote Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 2.17 g (85%).

C₆H₁₄BrNiP (255.7).

300 MHz ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 5.12 (m, 1H, H_{meso}), ~3.36 (2H, H_{syn}), ~2.70 (2H, H_{anti}), 1.34 (d, 9H, CH₃).

75.5 MHz ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = ~107.5 (s, 1C, C_{meso}), ~61.0 (2C, C_{end}), 16.3 (s, 3C, CH₃).

121.5 MHz ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = –12.2 (s).

(η^3 -C₃H₅)Pd(PMe₃)Cl (31b)

Nach dem Zusammengeben einer gelben Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**1a**) (1.83 g, 5 mmol) in 15 mL THF mit PMe₃ (0.8 g, 10 mmol) wird die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei –60 °C fallen aus der gelben Lösung gelbe Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 2.23 g (86%).

C₆H₁₄ClPPd (259.0).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.43$ (m, 1H, H_{meso}), 4.43 (m, 2H, H_{syn}), 3.43 (m, 2H, H_{anti}), 1.46 (d, 9H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 117.4$ (s, 1C, C(2)), 77.4 (d, 1C, C(3)), 52.2 (s, 1C, C(1)), 15.6 (d, 3C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -11.9$ (s).

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31c**)

Zu einer gelben Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**1b**) (2.28 g, 5 mmol) in 15 mL THF wird PMe_3 (0.8 g, 10 mmol) gegeben. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -60 °C fallen aus der gelben Lösung hell-gelbe Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 2.55 g (84%).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BrPPd}$ (303.5)

EI-MS (70 eV): m/e 302 (C_3H_5)Pd(PMe_3)Br, 261 Pd(PMe_3)Br, 223 (C_3H_5)Pd(PMe_3).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.46$ (m, 1H, H_{meso}), ~ 3.78 (4H, H_{end}), 1.59 (d, 9H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 120.3$ (s, 1C, C_{meso}), 69.1 (2C, C_{end}), 18.0 (d, 3C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -18.9$ (s).

X.6 Bis(phosphan)-Nickel-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (29a–e)

Die folgenden Versuche waren auf die Synthese von $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)]_2(\mu\text{-X})\}\text{Y}$ -Komplexen ausgerichtet, lieferten aber stets $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ -Komplexe.

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2][\text{OTf}]$ (29a)

Zu festem, weißem TlOTf (0.88 g, 2.5 mmol) wird eine $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalte, tiefrote Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31a**) (1.28 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt aus der tiefroten Lösung ein tiefroter Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 0.942 g (94% bezogen auf TlOTf).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NiP}_2\cdot\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}$ (401.0).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 5.27$ (m, 1H, H_{meso}), 4.00 (m, 2H, H_{syn}), 2.61 (m, 2H, H_{anti}), 1.48 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 116.3$ (s, 1C, C_{meso}), 67.9 (s, 2C, C_{end}), 16.6 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -14.4$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2][\text{PF}_6]$ (29b)

Nach dem Zusammengeben von festem, weißem TlPF_6 (0.87 g, 2.5 mmol) mit einer $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalten, tiefroten Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31a**) (1.28 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan wird das ausgefallene fahlgelbe TlBr bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt aus der tiefroten Lösung ein oranger Niederschlag aus,

der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 0.645 g (65% bezogen auf TlPF₆).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): *m/e* (%) 251 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 175 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)]^+$, 30).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 5.30$ (m, 1H, H_{meso}), 4.00 (m, 2H, H_{syn}), 2.66 (m, 2H, H_{anti}), 1.50 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 116.2$ (s, 1C, C_{meso}), 67.8 (s, 2C, C_{end}), 16.6 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -13.8$ (s).



Zu festem, hellbraunem $\text{TlB}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) (2.67 g, 2.5 mmol) wird eine $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte, tiefrote Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31a**) (1.28 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt aus der tiefroten Lösung ein roter Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 1.645 g (59% bezogen auf **14**).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): *m/e* (%) 251 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 175 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)]^+$, 50).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 7.74$ (m, 2H, H_{ortho}), 7.58 (s, 1H, H_{para}), 5.25 (m, 1H, H_{meso}), 3.98 (m, 2H, H_{syn}), 2.55 (m, 2H, H_{anti}), 1.44 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 116.3$ (s, 1C, C_{meso}), 68.0 (s, 2C, C_{end}), 16.5 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -14.3$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**29d**)

Läßt man festes, weißes $\text{TlB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) (2.21 g, 2.5 mmol) mit einer -30 °C kalten, tiefroten Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31a**) (1.28 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan reagieren, so wird das ausgefallene fahlgelbe TlBr bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fallen aus der tiefroten Lösung orange, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 1.210 g (52% bezogen auf **16**).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NiP}_2\cdot\text{C}_{24}\text{BF}_{20}$ (931.0).

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 251 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 175 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)]^+$, 60).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.27$ (m, 1H, H_{meso}), 4.01 (m, 2H, H_{syn}), 2.58 (m, 2H, H_{anti}), 1.48 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 116.3$ (s, 1C, C_{meso}), 68.0 (s, 2C, C_{end}), 16.5 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -14.3$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (29e)

Zu festem, weißem $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (2.44 g, 2.5 mmol) wird eine $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalte, tiefrote Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31a**) (1.28 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TIBr wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt aus der tiefroten Lösung ein oranger Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 0.64 g (21% bezogen auf $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NiP}_2\cdot\text{C}_{16}\text{AlF}_{36}\text{O}_4$ (1219.0).

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): *m/e* (%) 251 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 175 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PMe}_3)]^+$, 10).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 5.27$ (m, 1H, H_{meso}), 4.01 (m, 2H, H_{syn}), 2.63 (m, 2H, H_{anti}), 1.49 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 121.4$ (q, 12C, CF_3), 116.2 (s, 1C, C_{meso}), 67.8 (s, 2C, C_{end}), 16.6 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -14.3$ (s).

X.7 Bis(phosphan)-Palladium-Komplexe $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ (30a–e)

Die folgenden Versuche waren auf die Synthese von $[\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu\text{-X})]\text{Y}$ -Komplexen ausgerichtet, lieferten aber stets $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]\text{Y}$ -Komplexe.

 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{OTf}]$ (30a)

Nach dem Zusammengeben von festem, weißem TlOTf (0.88 g, 2.5 mmol) mit einer $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalten, gelben Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (**31b**) (1.30 g, 5 mmol) in 15 mL

Dichlormethan wird das ausgefallene fahlgelbe TiCl_4 wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fallen aus der gelben Lösung gelbe, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden. Ausbeute: 0.494 g (44% bezogen auf TiOTf).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}$ (448.7).

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 299 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 223 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)]^+$, 30).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 5.50$ (m, 1H, H_{meso}), 4.32 (m, 2H, H_{syn}), 3.17 (m, 2H, H_{anti}), 1.60 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 122.8$ (s, 1C, C_{meso}), 70.4 (s, 2C, C_{end}), 17.8 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -18.6$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{PF}_6]$ (**30b**)

Zu festem, weißem TIPF_6 (0.87 g, 2.5 mmol) wird eine $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalte, gelbe Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (**31b**) (1.30 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TiCl_4 wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt aus der gelben Lösung ein hellgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wird. Ausbeute: 0.667 g (60% bezogen auf TIPF_6).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{PF}_6$ (444.6).

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 299 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 223 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)]^+$, 60).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 5.51 (m, 1H, H_{meso}), 4.32 (m, 2H, H_{syn}), 3.12 (m, 2H, H_{anti}), 1.59 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 122.8 (s, 1C, C_{meso}), 70.4 (s, 2C, C_{end}), 17.6 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -18.7 (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**30c**)

Läßt man festes, hellbraunes $\text{TIB}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) (2.67 g, 2.5 mmol) mit einer -30 °C kalten, gelben Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (**31b**) (1.30 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan reagieren, so wird das ausgefallene fahlgelbe TiCl_4 bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fällt aus der gelben Lösung wenig hellgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet wird. Die Menge des isolierten Produktes reichte nur zur Aufnahme eines NMR-Spektrums.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$ (1162.9).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.84 (m, 2H, H_{ortho}), 7.66 (s, 1H, H_{para}), 5.44 (m, 1H, H_{meso}), 4.29 (m, 2H, H_{syn}), 3.04 (m, 2H, H_{anti}), 1.54 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 123.0 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.6 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -19.2$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (30d)

Zu festem, weißem $\text{TlB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) (2.21 g, 2.5 mmol) wird eine -30 °C kalte, gelbe Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (**31b**) (1.30 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlCl wird bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fallen aus der gelben Lösung gelbe, verwachsene Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet werden. Ausbeute: 1.688 g (69% bezogen auf **16**).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{C}_{24}\text{BF}_{20}$ (978.7).

ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 299 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 223 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)]^+$, 20).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.48$ (m, 1H, H_{meso}), 4.31 (m, 2H, H_{syn}), 3.06 (m, 2H, H_{anti}), 1.57 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 122.9$ (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.6 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -19.0$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (30e)

Nach dem Zusammengeben von festem, weißem $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (2.44 g, 2.5 mmol) mit einer -30 °C kalten, gelben Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (**31b**) (1.30 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan wird das ausgefallene fahlgelbe TlCl bei 0 °C über eine D4-Kühl-

mantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt aus der gelben Lösung wenig gelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird. Die Menge des isolierten Produktes reichte nur zur Aufnahme eines NMR-Spektrums.



300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 5.49$ (m, 1H, H_{meso}), 4.32 (m, 2H, H_{syn}), 3.08 (m, 2H, H_{anti}), 1.58 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 121.4$ (q, 12C, CF_3), 123.0 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.6 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.2$ (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{OTf}]$ (30a)

Zu festem, weißem TlOTf (0.88 g, 2.5 mmol) wird eine $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte, gelbe Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31c**) (1.52 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben. Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ fallen aus der gelben Lösung gelbe Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet werden.

Ausbeute: 1.032 g (92% bezogen auf TlOTf).



300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 5.55$ (m, 1H, H_{meso}), 4.32 (m, 2H, H_{syn}), 3.16 (m, 2H, H_{anti}), 1.60 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 122.8 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.8 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -18.6 (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{B}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (30c)

Läßt man festes, hellbraunes $\text{TIB}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ (**14**) (2.67 g, 2.5 mmol) mit einer -30 °C kalten, gelben Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31c**) (1.52 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan reagieren, so wird das ausgefallene fahlgelbe TIBr bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fällt aus der gelben Lösung wenig hellgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet wird. Die Menge des isolierten Produktes reichte nur zur Aufnahme eines NMR-Spektrums.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Pd}\cdot\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}$ (1162.9).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.73 (m, 2H, H_{ortho}), 7.57 (s, 1H, H_{para}), 5.47 (m, 1H, H_{meso}), 4.30 (m, 2H, H_{syn}), 3.05 (m, 2H, H_{anti}), 1.55 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 122.9 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.7 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -19.0 (s).

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (30d)

Zu festem, weißem $\text{TIB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**16**) (2.21 g, 2.5 mmol) wird eine -30 °C kalte, gelbe Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31c**) (1.52 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben.

Das ausgefallene fahlgelbe TlBr wird bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fällt aus der dunkelgelben Lösung ein oranger Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet wird. Ausbeute: 1.590 g (65% bezogen auf **16**).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 299 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 223 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)]^+$, 30).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 5.46 (m, 1H, H_{meso}), 4.31 (m, 2H, H_{syn}), 3.05 (m, 2H, H_{anti}), 1.56 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 122.9 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.6 (m, 6C, CH_3). Zusätzlich enthält das Spektrum die Signale des Anions.

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -19.0 (s).



Nach dem Zusammengeben von festem, weißem $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ (2.44 g, 2.5 mmol) mit einer -30 °C kalten, gelben Lösung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$ (**31c**) (1.52 g, 5 mmol) in 15 mL Dichlormethan wird das ausgefallene fahlgelbe TlBr bei 0 °C über eine D4-Kühlmantelglasfritte abfiltriert. Bei -78 °C fällt aus der gelben Lösung ein hellgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30 °C getrocknet wird. Ausbeute: 0.982 g (31% bezogen auf $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$).



ESIpos-MS (CH_2Cl_2): m/e (%) 299 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]^+$, 100), 223 ($[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)]^+$, 20).

300 MHz ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 5.47 (m, 1H, H_{meso}), 4.31 (m, 2H, H_{syn}), 3.09 (m, 2H, H_{anti}), 1.58 (m, 18H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 121.4 (q, 12C, CF_3), 123.0 (s, 1C, C_{meso}), 70.5 (s, 2C, C_{end}), 17.7 (m, 6C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -19.0 (s).

X.8 Versuche zur Isolierung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{Al}^t\text{Bu}_2$ -Komplexe

Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**2**) mit $^t\text{Bu}_2\text{AlBr}$

Zu einer -30 °C kalten, tiefroten THF-Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**2**) (0.360 g, 1 mmol) wird eine -30 °C kalte, farblose THF-Lösung des $^t\text{Bu}_2\text{AlBr}$ (0.221 g, 1.0 mmol) gegeben. Bei -78 °C kann man aus der tiefroten Lösung keinen Feststoff erhalten. Die Lösung wird bei -30 °C im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt. Dabei verbleibt ein tiefrotes Öl.

Bei wiederholten Synthesen mit Variation des Lösemittels ließen sich keine Kristalle isolieren. Deshalb wurde keine weitere Charakterisierung durchgeführt.

Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**1a**) mit $^t\text{Bu}_2\text{AlCl}$

Läßt man eine -30 °C kalte, gelbe THF-Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (**1a**) (0.366 g, 1 mmol) mit einer -30 °C kalten, farblosen THF-Lösung des $^t\text{Bu}_2\text{AlCl}$ (0.177 g, 1.0 mmol) reagieren, kann man selbst bei -78 °C aus der gelben Lösung keinen Feststoff isolieren. Die

Lösung wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt. Dabei verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das nicht weiter charakterisiert wurde.

Umsetzung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**1b**) mit ${}^t\text{Bu}_2\text{AlBr}$

Zu einer $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten, gelben THF-Lösung von $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Br})\}_2$ (**1b**) (0.456 g, 1 mmol) wird eine $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte, farblose THF-Lösung des ${}^t\text{Bu}_2\text{AlBr}$ (0.221 g, 1.0 mmol) gegeben. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann man aus der gelb-orangen Lösung keinen Feststoff erhalten. Die Lösung wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt. Dabei verbleibt ein hell-oranges Öl.

X.9 Umsetzungen von Nickel-Komplexen mit 1,3-Butadien-Derivaten

In Analogie zur Synthese von Nickel(2,3-Dimethylbutadien) $_2$ ¹⁰⁰ wurde versucht, Derivatkomplexe mit endständig substituierten 1,4-Butadien-Liganden zu erhalten.

Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CDT})$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})_2$ und $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$

Die Umsetzungen von Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit Pentan-Lösungen des *trans,trans*-2,4-Hexadiens führen entweder zu untrennbaren Produktgemischen, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder nur zur Isolierung der Ausgangsverbindung.

Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CDT})$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})_2$ und $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit ${}^t\text{BuCH}=\text{CHCH}=\text{CH}{}^t\text{Bu}$

Läßt man Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit Pentan-Lösungen des *s-trans*-1,4-Di-*tert*-butyl-1,3-butadiens miteinander reagieren, erhält man entweder untrennbare Produktgemische, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder man isoliert nur die Ausgangsverbindung.

Umsetzung von Ni(CDT), Ni(C₂H₄)₃, Ni(η^2, η^2 -C₆H₁₀)₂ und [Li(THF)₂]₂Ni(COD)₂ mit Me₃SiCH=CHCH=CHSiMe₃

Die Umsetzungen von Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit Pentan-Lösungen des *s-trans*-1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiens führen entweder zu untrennbaren Produktgemischen, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder nur zur Isolierung der Ausgangsverbindung.

Es ließen sich nach Aussage der NMR-Spektren nur Mischungen isolieren, so daß keine weitere Charakterisierung durchgeführt wurde.

X.10 Sonstige Versuche

In Anlehnung an meine Diplomarbeit habe ich Synthesen von Nickel(0)-Komplexen mit substituierten Mono-Alkenen durchgeführt, die hier ergänzend festgehalten werden.

(ⁱPr₂PC₂H₄PⁱPr₂)Ni(O=C=CPh₂)

Eine gelborange Lösung von (ⁱPr₂PC₂H₄PⁱPr₂)Ni(*rac*- η^2, η^2 -C₆H₁₀) (0.403 g, 1.00 mmol) in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur zu Diphenylketen (0.194 g, 1.00 mmol) gegeben. Bei -78 °C fällt aus der ockerfarbenen Lösung ein blassgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Ausbeute: 0.366 g (71%).

C₂₈H₄₂NiOP₂ (516.0).

Schmp.: 72 °C.

IR (KBr): 1639 cm⁻¹ (v, C=O).

300 MHz ^1H -NMR (THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 7.49\text{-}6.70$ (mehrere Signallagen, 10H, Aromat), 2.14 (m, 2H, PCH), 1.59 (m, 4H, CH_2), 1.53 (m, 2H, PCH), 1.26 (m, 12H, CH_3), 0.94 (m, 12H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 170.0$ (dd, 1C, C=O), 145.5-120.8 (mehrere Signallagen, 12C, Aromat), 88.3 (dd, 1C, C=C), 25.3 (m, 4C, PCH), 21.7, 20.4 (2 d, 2C, CH_2), 20.3, 18.9 (2 dd, 8C, CH_3).

121.5 MHz ^{31}P -NMR (THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 81.5, 67.2$.

$[(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}]_2(\text{O}=\text{C}=\text{CPh}_2)$

Eine gelborange Lösung von $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{rac-}\eta^2,\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (0.806 g, 2.00 mmol) in 20 ml Pentan wird bei Raumtemperatur zu Diphenylketen (0.194 g, 1.00 mmol) gegeben. Bei -78 °C fällt aus der gelben Lösung ein dunkelgelber Niederschlag aus, der von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Ausbeute: 0.569 g (68%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{Ni}_2\text{OP}_4$ (836.3).

Schmp.: 75 °C.

IR (KBr): Es ist keine freie C=O-Schwingung zu erkennen.

Das NMR-Spektrum des Zweikern-Komplexes stimmt mit dem des Einkern-Komplexes $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{O}=\text{C}=\text{CPh}_2)$ weitgehend überein.

$(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{OC}=\text{CPh}_2)$

Bei Zugabe einer gelborangen Lösung von $(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (0.405 g, 1.00 mmol) in 10 ml Pentan bei Raumtemperatur mit Diphenylketen (0.194 g, 1.00 mmol) färbt sich die Lösung ockerfarben. Es läßt sich keine nennenswerte Ausbeute an Produkt erhalten.

Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CDT})$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})_2$, $(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$, $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

Die Umsetzungen von Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit Pentan-Lösungen des Methacrylsäuremethylesters führen entweder zu untrennbaren Produktgemischen, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder nur zur Isolierung der Ausgangsverbindung.

Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CDT})$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$, $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{rac-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ und $(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $\text{Si}(\text{N}^t\text{BuCH}=\text{CHN}^t\text{Bu})$

Läßt man Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit Pentan-Lösungen des Silylens miteinander reagieren, erhält man entweder untrennbare Produktgemische, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder man isoliert nur die Ausgangsverbindung.

Umsetzung von $(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$, $(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Ni}(\text{rac-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ und $(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit $\text{Ge}_2(\text{CH}_3)_6$

Die Umsetzungen von Pentan-Lösungen der Ni-Komplexe mit dem farblosen, flüssigen Digerman führen entweder zu untrennbaren Produktgemischen, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder nur zur Isolierung der Ausgangsverbindung.

Umsetzung von CpCuPPh_3 mit $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ und $\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$

Durch das Zusammengeben etherischer Suspensionen des Cu-Komplexes mit etherischen Lösungen der Dilithiumverbindungen erhält man entweder untrennbare Produktgemische, deren Zusammensetzung nicht feststellbar ist, oder man isoliert nur den Ausgangskomplex.

XI. Literatur

(1) (a) Slade, P. E., Jr.; Jonassen, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1277. (b) Shaw, B. L. *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1962**, 1190.

(2) (a) Jonassen, H. B.; Stearns, R. I.; Kenttämää, J.; Moore, D. W.; Whittaker, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2586. (b) Moore, D. W.; Jonassen, H. B.; Joyner, T. B. *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1960**, 1304.

(3) Smidt, J.; Hafner, W. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284.

(4) Moiseev, I. I.; Fedorovskaya, E. A.; Syrkin, Y. K. *Zh. Neorg. Khim.* **1959**, *4*, 2641; *Chem. Abstr.* **1960**, 13.933g.

(5) Heck, R. F.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 750.

(6) Shaw, B. L. *Proc. Chem. Soc., London* **1960**, 247.

(7) Kaesz, H. D.; King, R. B.; Stone, F. G. A. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1960**, *15*, 682.

(8) Fischer, E. O.; Bürger, G. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1961**, *16*, 77; *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2409.

(9) Wilke, G.; Kröner, M.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 755.

(10) Wilke, G.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 755.

(11) (a) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 105. (b) Wilke, G.; Bogdanovic, B.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Keim, W.; Kröner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrücke, E.; Walter, D.; Zimmermann, H. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 151.

(12) Kurras, E.; Klimsch, P. *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* **1964**, *6*, 735; **1964**, *6*, 736.

(13) *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, Vorwort in der ersten Ausgabe.

(14) Hoffmann, E. G.; Kallweit, R.; Schroth, G.; Seevogel, K.; Stempfle, W.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 183.

(15) Powell, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 583.

(16) Chini, P.; Martinengo, S. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 837.

- (17) John, K. D.; Salazar, K. V.; Scott, B. L.; Baker, R. T.; Sattelberger, A. P. *Chem. Commun.* **2000**, 581; *Organometallics* **2001**, *20*, 296.
- (18) Lugli, G.; Marconi, W.; Mazzei, A.; Paladino, N.; Pedretti, U. *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 253.
- (19) Ballard, D. G. H.; Jones, E.; Medinger, T.; Pioli, A. J. P. *Makromol. Chem.* **1971**, *148*, 175.
- (20) (a) Candlin, J. P.; Thomas, H. *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *132*, 212. (b) Balachandran, U.; Eror, N. G. *J. Mater. Sci. Lett.* **1982**, *1*, 374. (c) Nishimura, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1660; *Chem. Lett.* **1986**, 1457.
- (21) Smith, J. D.; Hanusa, T. P.; Young, V. G., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6455.
- (22) Elschenbroich, C. *Organometallics*, 4. Aufl.; Teubner, Stuttgart, **2003**, S. 595.
- (23) (a) Trost, B. M.; van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395. (b) Johannsen, M.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689. (c) Williams, J. M. J. in *Catalysis in Asymmetric Synthesis*, Sheffield Academic Press, Sheffield, **1999**. (d) Pfaltz, A.; Lautens, M. in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.; Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H.), Springer, Heidelberg, **1999**, S. 833.
- (24) Putnik, C. F.; Welter, J. J.; Stucky, G. D.; D'Aniello, M. J., Jr.; Sosinsky, B. A.; Kirner, J. F.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4107.
- (25) (a) Beconsall, J. K.; O'Brien, S. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, P27. (b) O'Brien, S. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, *9*. (c) Benn, R. *Habilitationsschrift*, Universität Siegen, **1984**.
- (26) Bühl, M. Unveröffentlichte Ergebnisse.
- (27) Goddard, R.; Krüger, C.; Mark, F.; Stansfield, R.; Zhang, X. *Organometallics* **1985**, *4*, 285.
- (28) Henc, B.; Jolly, P. W.; Salz, R.; Stobbe, S.; Wilke, G.; Benn, R.; Mynott, R.; Seevogel, K.; Goddard, R.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 449.
- (29) (a) Werner, H.; Tune, D.; Parker, G.; Krüger, C.; Brauer, D. *J. Angew. Chem.* **1975**, *87*, 205; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 185. (b) Werner, H.; Kühn, A.; Tune, D. J.; Krüger, C.; Brauer, D. J.; Sekutowski, J. C.; Tsay, Y.-H. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1763. (c)

Werner, H.; Kühn, A. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 427; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 412. (d)

Werner, H.; Kühn, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 439. (e) Kühn, A.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2308.

(30) Krause, J.; Goddard, R.; Mynott, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2001**, *20*, 1992.

(31) Yamamoto, T.; Akimoto, M.; Saito, O.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1986**, *5*, 1559.

(32) Krause, J.; Cestarcic, G.; Haack, K.-J.; Seevogel, K.; Storm, W.; Pörschke, K.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807.

(33) Krause, J.; Bonrath, W.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **1992**, *11*, 1158.

(34) Transoide Komplexe: (a) Rowe, J. M. *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 66. Levдик, V. F.; Porai-Koshits, M. A. *Zh. Strukt. Khim.* **1962**, *3*, 472 (*J. Struct. Chem.* **1962**, *3*, 455). Smith, A. E. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 331. Oberhansli, W. E.; Dahl, L. F. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 43. (b) Churchill, M. R.; O'Brien, T. A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1386. (c) Oda, K.; Yasuoka, N.; Ueki, T.; Kasai, N.; Kakudo, M.; Tezuka, Y.; Ogura, T.; Kawaguchi, S. *Chem. Commun.* **1968**, 989. Oda, K.; Yasuoka, N.; Ueki, T.; Kasai, N.; Kakudo, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 362. (d) Mason, R.; Wheeler, A. G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2543. (e) Mason, R.; Wheeler, A. G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2549. Bandoli, G.; Clemente, D. A. *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 490. (f) Okeya, S.; Ogura, T.; Kawaguchi, S.; Oda, K.; Yasuoka, N.; Kasai, N.; Kakudo, M. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 713. (g) Kuli-Zade, T. S.; Kukina, G. A.; Porai-Koshits, M. A. *Zh. Strukt. Khim.* **1969**, *10*, 149 (*J. Struct. Chem.* **1969**, *10*, 141). (h) Ukhin, L. Y.; Il'in, V. I.; Orlova, Z. I.; Bokii, N. G.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 167. (i) Murphy, J. B.; Holt, S. L., Jr.; Holt, E. M. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 29. (j) Grant, D. P.; Murrall, N. W.; Welch, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 403.

(35) Cisoider Komplex: Davies, G. R.; Mais, R. H. B.; O'Brien, S.; Owston, P. G. *Chem Commun.* **1967**, 1151. Kollmar, M.; Goldfuss, B.; Reggelin, M.; Rominger, F.; Helmchen, G. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 4913.

(36) Bogdanovic, B.; Ilmayer, B.; Walter, D.; Wilke, G.; Tsay, Y.-H.; Krüger, C. Unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in Lit. 38d.

(37) Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 349.

(38) (a) Birkenstock, U.; Bönemann, H.; Bogdanovic, B.; Walter, D.; Wilke, G. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *70*, 250. (b) Bogdanovic, B.; Wilke, G. *Brennst.-Chem.* **1968**, *49*, 323. (c) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Karmann, H.-G.; Nüssel, H.-G.; Walter, D.; Wilke, G. *Ind. Eng. Chem.* **1970**, *62*, Nr. 12, S. 34. (d) Bogdanovic, B.; Henc, B.; Lösler, A.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1973**, *12*, 954. (e) Bogdanovic, B. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105. (f) Wilke, G. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 185.

(39) Chauvin, Y.; Olivier, H. in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*; (Eds.; Cornils, B.; Herrmann, W. A.), VCH, Weinheim, **1996**, S. 258.

(40) Bogdanovic, B.; Galle, J.; Hoffman, N.; Wilke, G. Unveröffentlichte Ergebnisse (1973–1975), zitiert in Lit. 38e, S. 113, 127.

(41) Hattori, S.; Munakata, H.; Tatsuoka, K.; Shimizu, T. *US Patent* 3.803.254 **1974**.

(42) (a) Sperling, K. *Dissertation* (Wilke, G.), Universität Düsseldorf, **1983**. (b) Sperling, K.; Stehling, L.; Wilke, G. *DOS* 3.336.691 **1983**. (c) Wilke, G. *Org. Synth. Interdiscip. Challenge, Proc. IUPAC Symp., 5th*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1985**, S. 1.

(43) (a) Lit. 22, S. 651. (b) Lit. 38a-c.

(44) Proft, B. *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1993**.

(45) (a) Jolly, P. W.; Krüger, C.; Schick, K.-P.; Wilke, G. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1980**, *35*, 926. Schick, K.-P. *Dissertation*, Universität Bochum, **1982**. (b) Schenker, G. *Dissertation*, Universität Bochum, **1984**.

(46) (a) Holle, S.; Jolly, P. W.; Mynott, R.; Salz, R. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, *37*, 675. (b) Jolly, P. W. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 279; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 283, und zitierte Lit..

(47) Henc, B.; Jolly, P. W.; Salz, R.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, E. G.; Mynott, R.; Schroth, G.; Seevogel, K.; Sekutowski, J. C.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 425.

(48) Gemel, C.; Bühl, M.; Goddard, R.; Ruffinska, A.; Pörschke, K.-R. in Vorbereitung.

(49) Jolly, P. W. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 279; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 283.

(50) (a) Binger, P.; Doyle, M. J.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, *34*, 1289. (b) Boutry, O.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E.; Gutiérrez, E.; Ruiz, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 245. (c) Wilke, G.; Herrmann, G. *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 591; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 581. Tucci, G. C.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6489. (d) Bach, I.; Goddard, R.; Kopiske, C.; Seevogel, K.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **1999**, *18*, 10.

(51) (a) Fröhlich, H.-O.; Hipler, B.; Hofmann, B. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 133. (b) Fröhlich, H.-O.; Wyrwa, R.; Görls, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 169. (c) Wyrwa, R.; Fröhlich, H.-O.; Fischer, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 227. (d) Wyrwa, R.; Fröhlich, H.-O.; Görls, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 41.

(52) Fröhlich, H.-O.; Wyrwa, R.; Görls, H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 7.

(53) Es wurde früher gezeigt, daß bei der Reaktion von NiCp_2 mit 2 Äquivalenten $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8$ $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8)_2]$ erhalten wird.^{51a}

(54) Das Raumtemperatur-Spektrum von **12a,b** kann durch eine schnelle Aufnahme erhalten werden.

(55) Walther, D.; Stollenz, M.; Görls, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4221.

(56) Taube, R.; Honymus, G. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 291; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 261.

(57) Dieser Komplex ist nur in Lösung charakterisiert worden. Nakazawa, H.; Ozawa, F.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1983**, *2*, 241.

(58) Layfield, R. A.; Huphrey, S. M. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3129; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3067.

(59) (a) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927. (b) Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345. (c) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133. (d) Piers, W. E. *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 13. (e) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

(60) (a) LaPointe, R. E.; Roof, G. R.; Abboud, K. A.; Klosin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9560. (b) $\text{Al}(\text{OR}_{\text{F}})_4^-$: Barbarich, T. J.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 289. Ivanova, S. M.; Nolan, B. G.; Kobayashi, Y.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 503. Krossing, I. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 490. Krossing, I.; Brands, H.; Feuerhake, R.; Koenig, S. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83.

(61) (a) Massey A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc., London* **1963**, 212. (b) Massey A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245. (c) Massey A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218. (d) Massey A. G.; Park, A. J. in *Organometallic Synthesis*; King, R. B.; Eisch, J. J., Eds.; Elsevier, New York, **1986**; Vol. 3, S. 461.

(62) (a) Nishida, H.; Takada, N.; Yoshimura, M.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600. (b) Bahr, S. R.; Boudjouk, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545.

(63) (a) Camire, N.; Nafady, A.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7260 und zitierte Lit.. (b) Lit. 59a, S. 932. (c) Pfaltz, A.; Blankenstein, J.; Hilgraf, R.; Hörmann, E.; McIntyre, S.; Menges, F.; Schönleber, M.; Smidt, S. P.; Wüstenberg, B.; Zimmermann, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.

(64) Jutzi, P.; Müller, C.; Stammeler, A.; Stammeler, H.-G. *Organometallics* **2000**, *19*, 1442.

(65) (a) Taube, R.; Wache, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 431. (b) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

(66) Mukaiyama, T.; Maeshima, H.; Jona, H. *Chem. Lett.* **2001**, 388.

(67) (a) Golden, J. H.; Mutolo, P. F.; Lobkovsky, E. B.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374. (b) Hayashi, Y.; Rohde, J. J.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502.

(68) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1726.

(69) Coe, P. L.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc. A* **1962**, 3227. Uson, R.; Laguna, A. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 72; Chernega, A. N.; Graham, A. J.; Green, M. L. H.; Haggitt, J.; Lloyd, J.; Mehnert, C. P.; Metzler, N.; Souter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293.

(70) Korolev, A. V.; Ihara, E.; Guzei, I. A.; Young, V. G., Jr.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291.

(71) Bogdanovic, B.; Galle, J.; Hoffman, N.; Wilke, G. Unveröffentlichte Ergebnisse (1972–1974). Zitiert in Lit. 36e, S. 113 and 127.

(72) Der Pd–Cl–Pd-Winkel beträgt 106.9° . Kitano, Y.; Kajimoto, T.; Kashiwagi, M.; Kinoshita, Y. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 123.

(73) Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, 4. Ed.; Teubner: Stuttgart, **2003**; S. 651.

(74) (a) Stambuli, J. P.; Bühl, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346. (b) Stambuli, J. P.; Incarvito, C. D.; Bühl, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184.

(75) Ding, Y.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. *Organometallics*, eingereicht.

(76) (a) Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B.; Welch, A. J. *Organometallics* **1988**, *7*, 1318. (b) Martin, R.; Keller, H. J.; Muller, B. *Z. Naturforsch. B.: Chem. Sci.* **1985**, *40*, 57.

(77) Der Pd–Cl–Pd-Winkel in **C** beträgt 134.8° . Terheijden, J.; van Koten, G.; Grove, D. M.; Vrieze, K.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1359.

(78) Albano, V. G.; Serio, M. D.; Monari, M.; Orabona, I.; Panunzi, A.; Ruffo, F. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2672.

(79) (a) Kühn, A.; Burschka, C.; Werner, H. *Organometallics* **1982**, *1*, 496. (b) Khan, B. T.; Mohan, K. M.; Khan, S. R. A.; Venkatasubramanian, K.; Satyanarayana, T. *Polyhedron* **1996**, *15*, 63. (c) Nelson, S. G.; Hilfiker, M. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1379.

(80) Carr, N.; Dunne, B. J.; Orpen, A. G.; Spencer J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 926. Conroy-Lewis, F. M.; Mole, L.; Redhouse, A. D.; Litster, S. A.; Spencer J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 1601. Carr, N.; Dunne, B. J.; Mole, L.; Orpen, A. G.; Spencer J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 863. Carr, N.; Mole, L.; Orpen, A. G.;

Spencer J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653. Spencer J. L.; Mhinzi, G. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3819.

(81) Kogut, E.; Zeller, A.; Warren, T. H.; Strassner, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11984.

(82) (a) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1995**, *14*, 3030. (b) Roy, A.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1232.

(83) Bogdanovic, B.; Kröner, M.; Wilke, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.

(84) Bonrath, W.; Pörschke, K.-R.; Michaelis, S. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 295; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 298.

(85) Jonas, K. Unveröffentlichte Ergebnisse.

(86) Wilke, G.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 756. Bönnemann, H.; Bogdanovic, B.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1967**, *77*, 817; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 804. Jolly, P. W.; Wilke, G. In *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, London, **1974**; Vol. 1, S. 345. Wilke, G. (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.), Deutsches Patent 1,194,417 **1965**. Wilke, G. (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.), U. S. Patent 3,468,921 **1969**.

(87) Schöllkopf, U. In *Methoden der Organischen Chemie*, (Eds. Houben, Weyl, Müller), Thieme, Stuttgart, **1970**; Vol. 13/1, S. 147.

(88) Fild, M.; Stelzer, O.; Schmutzler, R. *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 4.

(89) Edwards, A. J.; Paver, M. A.; Raithby, P. R.; Rennie, M.-A.; Russell C. A.; Wright, D. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 4967.

(90) Uhl, W.; Wagner, J.; Fenske, D.; Baum, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *612*, 25.

(91) Uhl, W.; Schnepf, J. E. O. *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *595*, 225.

(92) Alberti, D. *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **2001**.

(93) Bock, H.; Seidl, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5694.

(94) Göhre, J. *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **1996**.

(95) Alberti, D.; Goddard, R.; Ruffinska, A.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2003**, *22*, 4025.

(96) Alberti, D.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1459.

- (97) Alberti, D.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R. eingereicht.
- (98) Wilke, G. Deutsches Patent 1 793 788, **1977**.
- (99) Carturan, G.; Strukul, G. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 475.
- (100) Jolly, P. W.; Mynott, R.; Salz, R. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C49.