

Tetra-tert-butyl-dihydropentafulvalen als Edukt für para- und diamagnetische Nickelkomplexe

Peter Jutzi *, Jörg Schnittger, Wolfram Wieland, Beate Neumann und Hans-Georg Stammer

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. April 1991)

Abstract

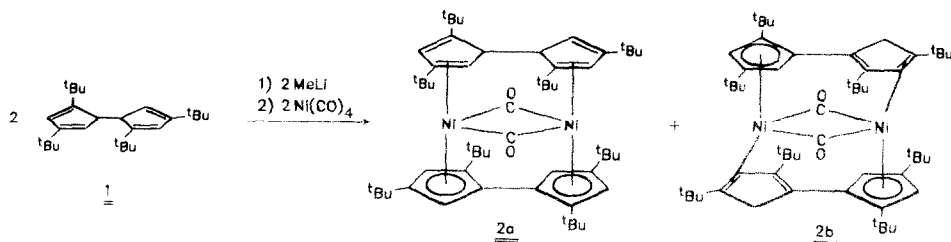
Reaction of 1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalene (**1**) with methyllithium and subsequent treatment with an excess of tetracarbonylnickel leads to the isomeric, paramagnetic complexes ($\eta^5: \eta^5\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)($\eta^2: \eta^2\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Ni}_2$) (**2a**) and ($\eta^5: \eta^2\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5$)₂(CO)₂Ni₂ (**2b**). Treatment of **2a** with Br₂/P[C₆H₅]₃, and with I₂/P[C₆H₅]₃, respectively, affords by elimination of **1** the compounds ($\eta^5: \eta^5\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(P[C₆H₅]₃)₂Ni₂X₂, with X = Br (**3**) and with X = I (**4**), respectively. By treatment of **2b** with bromine the paramagnetic Ni^{III}-species ($\eta^5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_2$)(^tBu₂C₅H₃)NiBr₂ (**5**) is obtained. The solid state structure of **5** is discussed.

Zusammenfassung

Reaktion von 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**) mit Methylolithium und anschließende Umsetzung mit überschüssigem Tetracarbonylnickel führt zum Isomerengemisch der paramagnetischen Komplexe ($\eta^5: \eta^5\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)($\eta^2: \eta^2\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Ni}_2$) (**2a**) und ($\eta^5: \eta^2\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5$)₂(CO)₂Ni₂ (**2b**). Umsetzung von **2a** mit Br₂/P[C₆H₅]₃ bzw. mit I₂/P[C₆H₅]₃ liefert unter Freisetzung von **1** die Verbindungen ($\eta^5: \eta^5\text{-}^t\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$)(P[C₆H₅]₃)₂Ni₂X₂ mit X = Br (**3**) bzw. X = I (**4**). Durch Umsetzung von **2b** mit Brom wird die paramagnetische Ni^{III}-Spezies ($\eta^5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_2$)(^tBu₂C₅H₃)NiBr₂ (**5**) erhalten. Die Festkörperstruktur von **5** wird diskutiert.

Einleitung

Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden zeichnen sich durch eine große Variationsbreite der Bindungsbeziehung zu Metallen aus und dokumentieren damit ihre Fähigkeit, sich den elektronischen Verhältnissen anzupassen. In der Nickel-Chemie werden neben dem häufig vorkommenden η^5 -koordinierten Cp-Liganden auch η^1 -, η^2 - und η^3 -Haptizitäten gefunden [1,2]. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten mit dem Ligandensystem 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**) [3–6] interessierte uns die Funktionsweise dieses Liganden in der Nickel-Chemie. Wir berichten im Folgenden über die Synthese und die Charakterisierung von paramagnetischen Nickel(I)- und Nickel(III)- sowie diamagnetischen Nickel(II)-



Schema 1.

Komplexen. Desweiteren beschreiben wir die Festkörperstruktur von Dibrom(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-5,5'-(1',3'-di-tert-butyl-2',5'-cyclopentadien)nickel (**5**). **5** ist ein weiteres Beispiel für einen paramagnetischen Cp-Ni(III)-Komplex [7].

Präparative Ergebnisse

Gibt man zu einer THF-Lösung aus zwei Äquivalenten 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen (**1**) [3] und zwei Äquivalenten Methyllithium überschüssiges Tetracarbonylnickel, so wechselt die Farbe der Lösung augenblicklich von orange-gelb nach tief-braun. Erhitzt man sodann unter Rückfluß, tritt nach ca. zwei Stunden ein Farbwechsel nach tiefrot ein. Durch chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Al₂O₃/Petrolether eluiert man eine kirschrote Fraktion, aus welcher nach Einengen ein rotes, röntgenamorphes Pulver ausfällt, welches aus Dicarboxyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen)dinickel (**2a**) und Dicarboxyl-bis(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-5,5'-(1',3'-di-tert-butylcyclopentadien)dinickel (**2b**) im Verhältnis 1:5 besteht. Das Isomerengemisch aus **2a/2b** ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit nahezu inert, wird aber von Mineralsäuren zersetzt. Kristalle konnten aufgrund der sehr guten Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien bislang nicht erhalten werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2a/2b** treten im Bereich von 1.16–1.39 ppm acht Signale auf, die jeweils den tert-Butyl-Einheiten zugeordnet werden können. Je vier Signale davon stehen zueinander im Integralverhältnis 1:1:1:1; das Verhältnis der beiden Signalgruppen untereinander beträgt ca. 1:5. Ein breites Singulett erscheint in dem für allylständige Ringprotonen typischen Bereich bei 3.10 ppm. Weitere Resonanzen werden im Bereich von 4.84–6.36 ppm beobachtet und stammen von vinylichen und aromatischen Protonen am Fulvalengerüst. Eine Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Verschiebungen wird nicht festgestellt.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆) von **2a/2b** beobachtet man jeweils vier Resonanzen für die primären und die quartären Kohlenstoff-Atome der tert-Butylgruppen im Bereich von 30.68–34.20 ppm. Signale derjenigen Verbindungen, die in geringerer Ausbeute entstanden ist, sind weniger deutlich zu erkennen. Im Bereich von 91.35 und 157.01 ppm treten Signalgruppen auf, welche vinylichen und aromatischen Ringkohlenstoff-Atomen zuzuordnen sind. Das Infrarot-Spektrum des Isomeren-Gemisches zeigt im carbonyl-relevanten Bereich eine Absorptionsbande bei 1831 cm⁻¹; anhand ihrer Lage ist auf verbrückende CO-Einheiten zu schließen.

Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Summenformel $C_{52}H_{82}Ni_2(CO)_2$. Das Molekül-Ion erscheint bei $m/z = 878$. Man beobachtet den Verlust von Carbonyl-Einheiten und von tert-Butyl-Gruppen. Zudem treten Ionen mit $m/z = 439$ und $m/z = 411$ auf, letztere liefern den Basispeak des Spektrums. Diese beiden Signale sind den Fragmenten ${}^1Bu_4C_{10}H_5NiCO^+$ und ${}^1Bu_4C_{10}H_5Ni^+$ zuzuordnen.

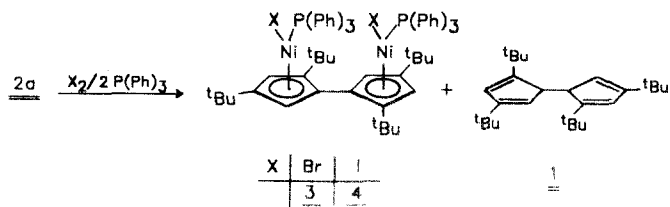
Die Bestimmung der molaren Suszeptibilität zeigt den Paramagnetismus von **2a/2b** an. Aus dem Wert von $\chi_{Mol}^{298K} = +2851 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ errechnet sich ein magnetisches Moment von $2.58 \mu B$, so daß auf das Vorhandensein von zwei ungepaarten Elektronen im Molekül geschlossen werden muß. Eine Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Nickel-Zentren, wie im literaturbekannten Dicarbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimeren beobachtet [8–12], liegt somit nicht vor. Formal befindet sich jedes Nickel-Atom in der Oxidationsstufe +1.

Die für **2a** und **2b** vorgeschlagenen Strukturen sind im Reaktionsschema 1 abgebildet. Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß in beiden Isomeren jeweils zwei Nickel-Atome symmetrisch durch zwei Carbonyl-Einheiten verbrückt sind. In der Koordinationssphäre der Metallzentren befinden sich je zwei ${}^1Bu_4C_{10}$ -Systeme. Die Nickel-Atome sind sowohl η^2 - als auch η^5 -artig an das Ligandensystem gebunden. In Verbindung **2a** liegt ein Dihydrofulvalen-Ligand zweifach deprotoniert und $\eta^5 : \eta^5$ -gebunden vor, während der zweite als Dien $\eta^2 : \eta^2$ -koordiniert ist. Im Isomer **2b** sind beide Dihydrofulvalen-Liganden einfach deprotoniert und $\eta^5 : \eta^2$ -koordiniert [13*]. Eine definitive Zuordnung der Signale zu **2a** oder **2b** ist anhand der spektroskopischen Daten jedoch nicht möglich. Die getroffene Zuordnung resultiert vielmehr aus den zweifelsfrei aufgeklärten Folgereaktionen und den Ausbeuten an Reaktionsprodukten, die dem vorgegebenen Substratverhältnis (**2a/2b** = 1/5) entsprechen. Auch bleibt unklar, welches der beiden Doppelbindungssysteme in den Cyclopentadien-Einheiten von **2a/2b** jeweils mit dem Nickel-Atom wechselwirkt; ebenfalls denkbare η^4 -Bindungsbeziehungen der Cyclopentadien-Einheiten zum Nickel sollten aus elektronischen Gründen auszuschließen sein.

Die mit dem Isomerengemisch **2a/2b** durchgeführten Reaktionen werden im Folgenden beschrieben. Bekannten Reaktionsprinzipien in der Nickelchemie folgend [9,14], wird eine auf $-40^\circ C$ gekühlte Diethylether-Lösung des Isomerengemisches **2a/2b** zunächst mit einer Lösung von Brom in Diethylether und anschließend mit einer Lösung von Triphenylphosphan in Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch hellt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur auf. Nach Aufarbeitung isoliert man Dibrom-bis(triphenylphosphan)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dinickel (**3**) in ca. 9 proz. Ausbeute in Form von dunkelroten Kristallen. Als weiteres Hauptprodukt wird NMR-spektroskopisch **1** nachgewiesen. Analog hierzu verläuft die Reaktion mit elementarem Iod und Triphenylphosphan. Als Produkt wird Diiod-bis(triphenylphosphan)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dinickel (**4**) in gut 14 proz. Ausbeute als rote Kuben erhalten.

Die Verbindungen **3** und **4** sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit beständig. Im 1H -NMR-Spektrum beider Spezies treten je vier Signale im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 für die tert-Butylgruppen sowie jeweils vier Multipletts für die Protonen des Fulvalengerüsts auf. Die Protonen des Phenylkerns erscheinen als Multiplett im Bereich

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



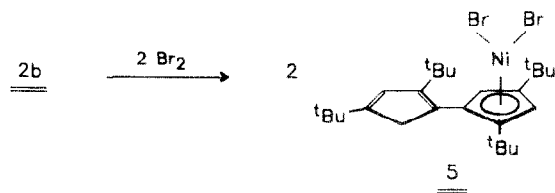
Schema 2.

von 7.03 bis 7.30 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4** beobachtet man jeweils vier Signale für die primären und die quartären Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen. Es treten vier Resonanzen für die am Fulvalengerüst lokalisierten protonenträgenden Kohlenstoffatome und sechs Signale für die restlichen C-Atome auf.

Diese komplexen Spektren lassen sich damit erklären, daß die magnetische Äquivalenz von ^1H - und ^{13}C -Kernen aufgehoben wird. Dies geschieht dadurch, daß die Triphenylphosphan-Liganden die Rotation um die zentrale Ni-Cp-Achse einschränken. Sind in bisher bekannten Komplexen mit dem Tetra-tert-butyl-pentafulvalen-Liganden jeweils zwei der insgesamt vier tert-Butylgruppen chemisch äquivalent [4–6], befinden sich in **3** und **4** alle tert-Butylgruppen in bezug auf ihre Umgebung in unterschiedlichen Positionen.

Die Lagen der Phosphor-Resonanzen von 28.40 ppm (**3**) und 36.80 ppm (**4**) sind typisch für komplexgebundenes Phosphan. In den Massenspektren beider Verbindungen wird das Auftreten von Molekül-Ionen nicht beobachtet. Die Peaks mit den höchsten Massen sind Fragment-Ionen der Zusammensetzung $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NiBr}^-$ ($m/z = 490$, bezogen auf ^{58}Ni und ^{79}Br) und $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NiI}^+$ ($m/z = 538$, bezogen auf ^{58}Ni und ^{127}I) zuzuordnen. Durch Halogenverlust entsteht in beiden Fällen das Fragment-Ion $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ ($m/z = 411$). Die Signale mit den höchsten Intensitäten stammen von den Fragment-Ionen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ mit $m/z = 262$ und CMe_3^+ mit $m/z = 57$.

Wird das Isomerengemisch **2a/2b** bei -78°C ohne Zusatz von Triphenylphosphan mit elementarem Brom umgesetzt, beobachtet man zunächst eine Farbänderung von tiefrot nach braun. Erwärmt man anschließend auf Raumtemperatur, so setzt Gasentwicklung ein, und man erhält eine tiefgrüne Lösung sowie einen hellgelben Niederschlag. Nach Aufarbeitung des Filtrates isoliert man durch Kühlen auf -20°C schwarzgrüne, nadelförmige Kristalle von Dibrom(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-5,5'-(1',3'-di-tert-butyl-2',5'-cyclopentadien)nickel (**5**), die sich oberhalb 195°C zersetzen.



Schema 3.

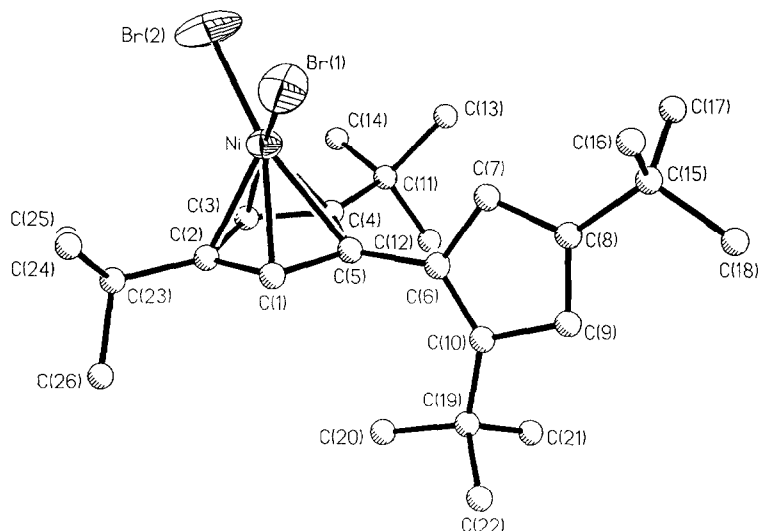


Fig. 1. Molekülstruktur von **5**.

Verbindung **5** ist in Substanz luftstabil, in Diethylether tritt jedoch allmähliche Zersetzung ein. **5** ist stark paramagnetisch, wodurch ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht durchgeführt werden können. Das magnetische Moment von **5** beträgt $1.82 \mu\text{B}$ und entspricht damit nahezu dem Idealwert von $1.73 \mu\text{B}$ für das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons im Molekül.

Im ESR-Spektrum von **5** ($\nu = 9.4160 \text{ GHz}$) beobachtet man bei einer Feldstärke von 317.48 mT eine Absorption. Aus dem daraus berechneten g -Wert von 2.1196 ergibt sich, daß dem Metall in **5** die Oxidationsstufe + III zukommt [7,15–18].

Molekülstruktur von **5**

Die Röntgenstrukturanalyse [19*] von **5** zeigt ein Dibrom-di-tert-butyl(cyclopentadienyl)nickel-Fragment, das als weiteren Liganden am Cp-Ring eine Di-tert-butylcyclopentadienyl-Einheit trägt (Fig. 1). Die Ebenen der beiden C_5 -Ringe des Moleküls sind in bezug auf die zentrale C(5)–C(6) Achse um einen Betrag von 78.3° gegeneinander verdreht, so daß die tert-Butyl-Einheiten räumlich nahezu maximalen Abstand aufweisen (Fig. 2). Der C(5)–C(6)-Abstand entspricht mit einer Länge von $1.501(21) \text{ \AA}$ einer Einfachbindung. Im koordinierten Teil des Liganden sind die C–C-Distanzen unterschiedlich; sie differieren zwischen $1.377(20) \text{ \AA}$ [C(1)–C(5)] und $1.455(20) \text{ \AA}$ [C(4)–C(5)]. Der basale Fünfring ist zum Nickel nicht exakt pentahapto koordiniert. Die Abstände des Metalls zu den Kohlenstoff-Atomen des Cp-Gerüsts schwanken zwischen $2.055(12) \text{ \AA}$ [Ni–C(3)] und $2.148(14) \text{ \AA}$ [Ni–C(5)]. Der Abstand des Metallatoms zur Ringmitte beträgt 1.733 \AA . Beide am Nickel koordinierten Brom-Atome sind zum Metall nahezu äquidistant; die Abstände liegen bei $2.286(3)$ und $2.290(2) \text{ \AA}$. Mit dem Metall bilden sie einen Winkel (Br–Ni–Br) von $99.3(1)^\circ$.

In dem σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden sind die Ringkohlenstoff-Atome C(6)/C(10) sowie C(8)/C(9) über Doppelbindungen verknüpft, mit Di-

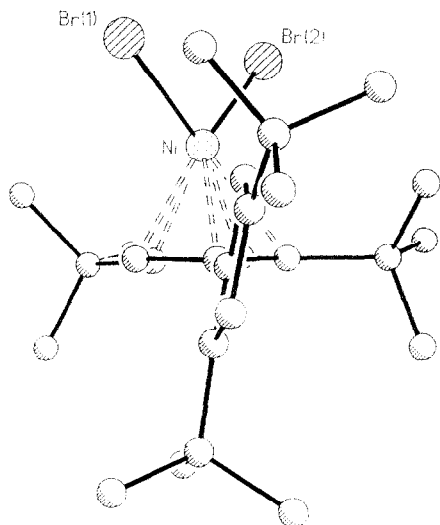


Fig. 2. Seitenansicht von 5.

stanzen von 1,344(22) Å und 1,376(23) Å. Einfachbindungen werden zwischen den C-Atomen C(6)/C(7), C(7)/C(8) und C(9)/C(10) gefunden. Diese Abstände variieren zwischen 1,486(21), 1,424(22) und 1,488(26) Å.

Fazit

Das Verhalten des Tetra-tert-butyl-dihydropentfulvalens in der π -Komplexchemie des Nickels ist äußerst überraschend. So liegt diese Verbindung sowohl als Neutralligand als auch in Form seines Mono- und Dianions vor, wobei $\eta^5 : \eta^5$ -

Tabelle 1

Bindungslängen (Å) von 5

Br(2)–Ni	2,286(3)	Br(1)–Ni	2,290(2)
Ni–C(1)	2,069(13)	Ni–C(2)	2,107(14)
Ni–C(3)	2,055(12)	Ni–C(4)	2,144(13)
Ni–C(5)	2,148(14)	C(1)–C(2)	1,422(20)
C(1)–C(5)	1,377(20)	C(2)–C(3)	1,378(19)
C(2)–C(23)	1,503(23)	C(3)–C(4)	1,392(20)
C(4)–C(5)	1,455(20)	C(4)–C(11)	1,508(21)
C(5)–C(6)	1,501(21)	C(6)–C(7)	1,486(21)
C(6)–C(10)	1,344(22)	C(7)–C(8)	1,424(22)
C(8)–C(9)	1,376(23)	C(8)–C(15)	1,533(24)
C(9)–C(10)	1,488(26)	C(10)–C(19)	1,515(23)
C(11)–C(12)	1,507(22)	C(11)–C(13)	1,530(25)
C(11)–C(14)	1,547(23)	C(15)–C(16)	1,431(29)
C(15)–C(17)	1,451(27)	C(15)–C(18)	1,517(29)
C(19)–C(20)	1,515(23)	C(19)–C(21)	1,567(24)
C(19)–C(22)	1,472(22)	C(23)–C(24)	1,559(21)
C(23)–C(25)	1,545(23)	C(23)–C(26)	1,532(20)

Tabelle 2

Bindungswinkel (°) von 5

Br(2)–Ni–Br(1)	99.3(1)	Br(2)–Ni–C(1)	154.5(4)
Br(1)–Ni–C(1)	99.1(4)	Br(2)–Ni–C(2)	114.7(4)
Br(1)–Ni–C(2)	126.7(4)	C(1)–Ni–C(2)	39.8(6)
Br(2)–Ni–C(3)	94.7(4)	Br(1)–Ni–C(3)	164.0(4)
C(1)–Ni–C(3)	65.2(5)	C(2)–Ni–C(3)	38.7(5)
Br(2)–Ni–C(4)	108.7(4)	Br(1)–Ni–C(4)	139.7(4)
C(1)–Ni–C(4)	66.1(5)	C(2)–Ni–C(4)	65.9(5)
C(3)–Ni–C(4)	38.6(5)	Br(2)–Ni–C(5)	147.6(4)
Br(1)–Ni–C(5)	105.7(4)	C(1)–Ni–C(5)	38.1(6)
C(2)–Ni–C(5)	64.9(6)	C(3)–Ni–C(5)	64.3(5)
C(4)–Ni–C(5)	39.6(5)	Ni–C(1)–C(2)	71.5(8)
Ni–C(1)–C(5)	74.1(8)	C(2)–C(1)–C(5)	109.3(12)
Ni–C(2)–C(1)	68.6(7)	Ni–C(2)–C(3)	68.6(8)
C(1)–C(2)–C(3)	105.0(13)	Ni–C(2)–C(23)	125.1(9)
C(1)–C(2)–C(23)	125.5(12)	C(3)–C(2)–C(23)	129.4(13)
Ni–C(3)–C(2)	72.7(7)	Ni–C(3)–C(4)	74.2(7)
C(2)–C(3)–C(4)	113.2(13)	Ni–C(4)–C(3)	67.2(7)
Ni–C(4)–C(5)	70.3(7)	C(3)–C(4)–C(5)	103.7(12)
Ni–C(4)–C(11)	126.9(10)	C(3)–C(4)–C(11)	125.8(13)
C(5)–C(4)–C(11)	130.5(13)	Ni–C(5)–C(1)	67.8(8)
Ni–C(5)–C(4)	70.0(8)	C(1)–C(5)–C(4)	108.5(13)
Ni–C(5)–C(6)	128.6(9)	C(1)–C(5)–C(6)	124.4(12)
C(4)–C(5)–C(6)	127.1(13)	C(5)–C(6)–C(7)	122.2(12)
C(5)–C(6)–C(10)	130.2(14)	C(7)–C(6)–C(10)	107.1(14)
C(6)–C(7)–C(8)	107.2(13)	C(7)–C(8)–C(9)	108.9(14)
C(7)–C(8)–C(15)	122.9(14)	C(9)–C(8)–C(15)	128.2(15)
C(8)–C(9)–C(10)	107.2(15)	C(6)–C(10)–C(9)	109.4(14)
C(6)–C(10)–C(19)	131.3(16)	C(9)–C(10)–C(19)	118.9(15)
C(4)–C(11)–C(12)	110.1(12)	C(4)–C(11)–C(13)	113.8(13)
C(12)–C(11)–C(13)	108.3(14)	C(4)–C(11)–C(14)	109.9(13)
C(12)–C(11)–C(14)	107.6(13)	C(13)–C(11)–C(14)	107.0(13)
C(8)–C(15)–C(16)	113.0(17)	C(8)–C(15)–C(17)	110.8(15)
C(16)–C(15)–C(17)	108.9(17)	C(8)–C(15)–C(18)	109.4(15)
C(16)–C(15)–C(18)	106.7(17)	C(17)–C(15)–C(18)	107.8(17)
C(10)–C(19)–C(20)	114.8(14)	C(10)–C(19)–C(21)	108.1(13)
C(20)–C(19)–C(21)	107.5(13)	C(10)–C(19)–C(22)	108.7(13)
C(20)–C(19)–C(22)	109.3(14)	C(21)–C(19)–C(22)	108.2(14)
C(2)–C(23)–C(24)	111.6(12)	C(2)–C(23)–C(25)	109.4(13)
C(24)–C(23)–C(25)	108.1(12)	C(2)–C(23)–C(26)	110.3(12)
C(24)–C(23)–C(26)	108.9(12)	C(25)–C(23)–C(26)	108.4(12)

η^5 : η^2 -, η^2 : η^2 - und η^5 : η^0 -Koordinationen beobachtet werden. Paramagnetische Nickel(I)- und Nickel(III)-Komplexe wie auch diamagnetische Nickel(II)-Komplexe können mit diesem Ligandensystem stabilisiert werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Probenröhrchen abgeschmolzen. NMR (Bruker AM 300):

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz) ext. TMS. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.4 MHz) ext. TMS. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz) ext. (85proz. H_3PO_4). Massenspektren: Finnigan MAT 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. ESR: Bruker FR 420 (9.42 GHz, $T = 298$ K. Messung in Dichlormethan). Magnetische Messungen: Elektromagnet Bruker BM-1. Mikrowaage Sartorius 4411 [20*]. IR-Spektrum: Mattson Polaris FTIR/Atari 1040 ST.

Dicarbonyl(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-dihydropentafulvalen)dinickel (2a) und Dicarbonyl-bis(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-5,5'-(1',3'-di-tert-butylcyclopentadien)dinickel (2b)

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 2.36 g (6.60 mmol) **1** in 30 ml THF tropft man eine Lösung von 6.60 mmol Methyllithium in Diethylether und erwärmt auf Raumtemperatur. Man rührt 12 h, versetzt mit 3.00 g (17.6 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 30 ml THF und erhitzt das braun-schwarze Gemisch 3 h unter Rückfluß. Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Petrolether aufgenommen und zentrifugiert. Die überstehende tiefrote Lösung wird eingeeengt und an Al_2O_3 (Akt. III)/Petrolether chromatographiert. Die zweite, kirschrote Fraktion wird aufgefangen und eingeeengt. Man isoliert ein rotes, amorphes Pulver. Ausbeute: 0.92 g (32%). Schmp.: $229-231^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): **2a** $\delta = 1.21, 1.27, 1.32, 1.36$ (4s, ^1Bu), 3.10, 4.84, 5.13, 6.21, 6.36 (5s, Cp-H); **2b** $\delta = 1.16, 1.25, 1.35, 1.39$ (4s, ^1Bu), 3.10, 4.96, 5.08, 5.11, 6.25 (5s Cp-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.68, 31.88, 32.44, 32.29$ (CMe_3), 31.04, 32.53, 33.04, 34.20 (CMe_3), 41.98, 51.08, 91.35, 91.58, 91.71, 97.30, 97.67, 99.06, 109.00, 119.42, 119.59, 120.23, 120.82, 121.01, 131.81, 134.82, 135.08, 150.96, 152.03, 157.01 (C-Ring). IR (CsI-Preßling): $\nu = 1831\text{ cm}^{-1}$ (CO). MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 878 (32.7), $M^+ - 2\text{ CO}$ 822 (4.1), $M^+ - 2\text{ CO} - ^1\text{Bu}$ 765 (18.8), $M^+ - 2\text{ CO} - 2\ ^1\text{Bu}$ 708 (46.4), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NiCO}^+$ 439 (22.6), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ 411 (100.0), CMe_3^+ 57 (15.4). Magn. Suszept. [μB]: μ_{Meff} = 2.58.

Gef. C, 73.64; H, 9.13. $\text{C}_{34}\text{H}_{82}\text{Ni}_2\text{O}_2$ (880.6); Ber. C, 73.65; H, 9.38%.

Dibrom-bis(triphenylphosphan)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dinickel (3)

Zu einer Lösung von 0.56 g (0.60 mmol) **2a** in 30 ml Diethylether tropft man bei -40°C 0.14 g (0.88 mmol) Brom in 20 ml Diethylether und rührt 1 h. Anschließend werden 0.35 g (1.34 mmol) Triphenylphosphan, gelöst in 20 ml Toluol, zugegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, filtriert, engt i. Vak. ein und kühlt auf -60°C . **3** wird in Form dunkelroter Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.10 g (9%). Schmp.: 269°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.97, 1.11, 1.48, 1.27$ (4s, $4 \times 9\text{ H}$, $4 \times ^1\text{Bu}$), 2.94, 3.03, 5.54, 6.67 (4m, $4 \times \text{Cp-H}$), 7.20–7.30 (m, 30 Ph-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.40$. MS [m/z (rel. Int. %)]: $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NiBr}^+$ 490 (10.3), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NiBr}^+$ 434 (13.1), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ 411 (1.4), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NiBr}^+$ 378 (1.4), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ 262 (61.9), CMe_3^+ 57 (100.0).

Gef. C, 64.42; H, 7.03. $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{Ni}_2\text{P}_2$ (1153.4); Ber. C, 64.56; H, 6.07%.

Diiod-bis(triphenylphosphan)(1,1',3,3'-tetra-tert-butyl-5,5'-pentafulvalen)dinickel (4)

Zu einer Lösung von 1.00 g (1.15 mmol) **2a** in 50 ml Diethylether tropft man bei -35°C eine Lösung von 0.40 g (1.57 mmol) Iod in 10 ml Diethylether und rührt

1.5 h. Anschließend kühlt man auf -50°C und versetzt mit 0.82 g (3.13 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Toluol. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt weitere 12 h und entfernt die Solventien i. Vak.. Der Rückstand wird in Toluol/Diethylether (1:1) aufgenommen und filtriert. Man engt i. Vak. ein und nimmt in Petrolether auf. Kühlen auf -20°C liefert rote Kuben. Ausbeute: 0.10 g (14%), Schmp.: $234\text{--}236^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.88, 1.06, 1.43, 1.67$ (4s, $4 \times 9 \text{ H } 4 \times ^1\text{Bu}$), 2.86, 2.95, 3.10, 5.45 (4m, $4 \times \text{Cp-H}$), 7.03 (m, 30 Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.53, 31.56, 31.75, 32.08$ (CMe_3), 32.54, 33.12, 33.85, 34.28 (CMe_3), 85.56, 86.17, 90.28, 90.83, 111.16, 117.97, 124.58, 128.78, 129.01, 131.61 (C-Ring), 132.04, 133.95, 134.15 (C-Phenyl). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 36.80$. MS [m/z (rel. Int. %)]: $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ 538 (26.3), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Ni}^+$ 482 (20.4), $^1\text{Bu}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Ni}^+$ 426 (8.8), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ 411 (1.6), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ 262 (100.0).

Gef. C, 59.03; H, 5.84. $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{I}_2\text{Ni}_2\text{P}_2$ (1248.4): Ber. C, 59.65; H, 5.65%.

Dibrom(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-5,5'-(1',3'-di-tert-butyl-2',5'-cyclopentadien)nickel (5)

Zu einer Lösung von 0.70 g (0.80 mmol) **2b** in 50 ml Diethylether tropft man bei -78°C eine Lösung von 0.26 g (1.63 mmol) Brom in 10 ml Diethylether, wobei sich die Reaktionsmischung schwarz-braun färbt. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur, rührt weitere 12 h und erhält eine tiefgrüne Lösung. Diese wird eingeengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird auf -20°C gekühlt, wobei **5** in Form schwarz-grüner Kristalle erhalten wird. Ausbeute: 0.29 g (46%), Schmp.: 195°C (Zers.).

MS [m/z (rel. Int. %)]: $M^+ - \text{Br}$ 490 (4.5), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NiBr}^+$ 434 (6.2), $^1\text{Bu}_4\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ni}^+$ 411 (3.9), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Ni}^+$ 353 (8.4), $^1\text{Bu}_3\text{C}_{10}\text{H}_6^+$ 297 (16.5), CMe_3^+ 57 (100.0). ESR: $g = 2.1196$. Magnet. Suszept. [μB]: $\mu_{\text{M(eff)}} = 1.82$.

Gef. C, 53.38; H, 6.74. $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{Ni}$ (572.1): Ber. C, 54.78; H, 6.90%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Frau U. Stuphorn, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Müller), danken wir für die magnetischen Messungen. Herrn Dr. H.-P. Korth, Universität-GH-Essen (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Sustmann), gilt unser Dank für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

Literatur und Bemerkungen

- 1 K.W. Barnett, J. Organomet. Chem., 78 (1974) 139.
- 2 H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott und G. Schroth, Chem. Ber., 119 (1986) 2542.
- 3 R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 5131.
- 4 P. Jutzi und J. Schnittger, Chem. Ber., 122 (1989) 629.
- 5 P. Jutzi, J. Schnittger, J. Dahlhaus, D. Gestmann und H.-C. Leue, J. Organomet. Chem., 415 (1991) 117.
- 6 P. Jutzi, J. Schnittger und M.B. Hursthouse, Chem. Ber., im Druck.
- 7 M. Huhn, W. Kläui, L. Ramacher, R. Herbst-Irmer und E. Egert, J. Organomet. Chem., 398 (1990) 339.

- 8 E.O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber., 91 (1958) 1725.
- 9 T. Mise und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem., 164 (1979) 391.
- 10 P. Eilbracht, U. Mayser und G. Tiedtke, Chem. Ber., 113 (1980) 1420.
- 11 P. Eilbracht, Chem. Ber., 109 (1976) 3136.
- 12 L.R. Byers und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 19 (1980) 680.
- 13 Durch die Deprotonierung von **1** mit Methylolithium liegt ein Gemisch aus dem Dianion und nicht metalliertem Liganden **1** vor, welche über die monoprotonierte Spezies im Gleichgewicht stehen: Tetracarbonylnickel reagiert dann mit dem Dianion und **1** zu **2a** und mit dem Monoanion zu **2b**. Die Entstehung von **2a/2b** auf diese Weise ist unübersichtlich. Eine vergleichbare Reaktion von C_5Me_5Li mit $Ni(CO)_4$ zu $[C_5Me_5Ni(CO)]_2$ ist literaturbekannt [9].
- 14 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida und N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 6 (1966) 86.
- 15 Landolt-Börnstein, Zahlenwerke und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik (J. Bartels, H. Borchers, H. Hansen, K.H. Hellwege, K. Schäfer und E. Schmidt, Hrsg.) 6. Auflage, II. Bd., 9. Teil, Springer Verlag, Berlin, 1962, S.4-1.
- 16 S. Geschwind und J.P. Rameika, J. Appl. Phys. Supl., 33 (1962) 370.
- 17 J.C. Smart und B.L. Pinski, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 956.
- 18 R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King und M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 471.
- 19 Daten zur Strukturanalyse von **5** (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben). Summenformel $C_{26}H_{41}Br_2Ni$; Molmasse 572,1 g/mol; Gitterkonstanten $a = 14,873(4)$ Å, $b = 15,026(4)$ Å, $c = 24,751(6)$ Å, Zellvolumen $5531(2)$ Å³, $Z = 8$; $d_{\text{ber}} = 1,374$ g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient $3,576$ mm⁻¹; $F(000) = 2360$; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer Siemens P2₁; Strahlung Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å; Meßtemperatur 170 K; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; h, k, l Grenzen $0 \rightarrow 17, 0 \rightarrow 17, 0 \rightarrow 29$; Absorptionskorrektur numerisch; Zahl der gemessenen Reflexe 5460, davon unabhängige 1899 mit $I > 2\sigma(I)$; Strukturaufklärung mit direkten Methoden; full-matrix Verfeinerung, Nickel- und Brom-Atome anisotrop, C-Atome isotrop verfeinert, Wasserstoffatome an berechneten Positionen mit fixem $U_{33} = 0,08$ Å²; Anzahl der verfeinerten Parameter 132; Reflex-Parameter-Verhältnis 14,4:1; $R = 7,69\%$; $R_w = 5,76\%$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur von **5** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55304, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 20 Die Suszeptibilitäten wurden auf einer Gouy-Waage mit $HgCo(SCN)_4$ als Standard bestimmt, die Korrektur für den Diamagnetismus des Systems berechneten wir nach der Inkrementmethode nach Haberditzl.