

**Neue Cyclopentadienylnickel-Chelatkomplexe  
mit Phosphor-Seitenarm**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades**

**Doktorin der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation  
von

Stefanie Kohser

geboren am 17.10.1981 in Hannover

**2009**

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Referent:          | Prof. Dr. H. Butenschön |
| Korreferent:       | Prof. Dr. M. Boysen     |
| Tag der Promotion: | 18.09.2009              |

**Für meine Eltern  
und  
Stephan**

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von November 2006 bis Mai 2009 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung, die interessante Themenstellung, die hilfreichen Diskussionen und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Boysen danke ich für die Übernahme des Korreferats und der steten Hilfsbereitschaft.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie danke ich für eine unvergessliche Promotionszeit. Herausheben möchte ich die Laborkollegen meiner Arbeitsgruppe: Dr. Karin Janssen, Dr. Bianka Muschalek, Dr. Ingmar Baumgardt, Dr. Nikolai Vinokurov, Evelyne Kluser, Monika Pfennig, Natascha Junker, Corinna Matlachowski, Osama Habib, Björn Kühn, Jingxiang Ma und Georg Werner.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung für ihre Hilfe bedanken, besonders bei Frau D. Körtje, Frau M. Rettstadt und Dr. E. Hofer sowie M. Astratov und R. Nöthel.

Herrn Dr. M. Wiebcke danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalyse, sowie Björn Kühn für die Aufarbeitung der Kristallstrukturdaten.

Gedankt sei auch allen Studenten, die mich während ihrer Praktika in meiner Arbeit unterstützt haben. Besonders herausheben möchte ich hier Natascha Junker für ihre Arbeit während ihres Schwerpunktpraktikums.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Karin Janssen für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank für die stete Unterstützung gilt meiner Familie, meinen Eltern, Stephan, Christian, Felix und meinen Schwiegereltern.

## Kurzzusammenfassung

### Neue Cyclopentadienylnickel-Chelatkomplexe mit Phosphor-Seitenarm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Phosphanylethylcyclopentadienylnickel(II)- und planar-chirale 1-(Phosphanylethyl)indenylnickel(II)-Komplexe synthetisiert. Durch Umsetzung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(chloro)nickel(II) (**24**) und {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}-(chloro)nickel(II) (**25**) mit verschiedenen terminalen Alkinen unter Cu(I)-Katalyse in Triethylamin bildeten sich  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe, mit denen interessante Folgereaktionen durchgeführt werden konnten. Die dargestellten *o*-Pyridylethynyl-Komplexe reagieren mit Elektrophilen am Stickstoffatom der Pyridylgruppe unter Bildung von Pyridinium-Komplexen, deren Elektronenverteilungen am besten durch Allenyliden-Resonanzformeln wiedergegeben werden. Auch die Darstellung mehrkerniger  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe durch Kupplung mit Ethynylarenen und die Darstellung bimetallischer Komplexe durch Kupplung mit Alkynylferrocenen waren erfolgreich. Durch Umsetzung von **24** mit verschiedenen Organolithium- und Grignardverbindungen gelang die Isolierung zahlreicher Alkyl-, Alkenyl- und Aryl-Komplexe. Mit Trimethylsilylcyanid, -isocyanat und -isothiocyanat und den Komplexen **24** bzw. **25** fand ein Ligandenaustausch zu den entsprechenden Nickel-Komplexen statt. Die Darstellung der ersten Cyclopentadienylnickel- und Indenylnickel-Komplexe mit einem Azido-Liganden gelang durch Umsetzung mit Natriumazid.

Der Azido-Ligand des (Azido){[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II)-Komplexes reagiert in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen mit aktivierten internen Alkinen und Tetracyanoethylen zu den entsprechenden Triazol- und Tetrazol-Komplexen. Durch die Umsetzung von **24** mit verschiedenen Isocyaniden und *N*-heterocyclischen Carbenen gelangen die Darstellungen neuer kationischer Nickel-Komplexe.

Einige der neuen Cyclopentadienylnickel- und Indenylnickel-Komplexe konnten mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen auf ihr Redoxverhalten untersucht werden.

Cyclopentadienylnickel-Komplexe • planar-chirale Indenylnickel-Komplexe •  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe • Isocyanid-Komplexe • *N*-heterocyclische Carben-Komplexe • Cyclovoltammetrie

## Abstract

### New Cyclopentadienylnickel Complexes Bearing a Pendant Phosphane Tether

In this research project several phosphanylethylcyclopentadienylnickel(II) and planar chiral phosphanylethylindenylnickel(II) complexes were prepared. The reaction of {[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(chloro)nickel(II) (**24**) and {[1-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(chloro)nickel(II) (**25**) with different terminal alkynes using catalytic amount of cuprous iodide in triethylamine gave the respective  $\sigma$ -alkynyl complexes, which then could undergo several subsequent reactions.

The *o*-pyridylacetylide complexes prepared react with electrophiles at the pyridyl nitrogen atom affording the corresponding pyridinium salts. Significant contributions of the respective allenylidene resonance formula are given. The preparation of polynuclear  $\sigma$ -alkynyl complexes by coupling with ethynylbenzenes and the preparation of bimetallic representatives by coupling with ferrocenylethynyl complexes were also successful. The reaction of **24** with different organolithium or Grignard reagents lead to alkyl, alkenyl and aryl complexes. With trimethylcyanide, -isocyanate and -isothiocyanate the corresponding nickel complexes were prepared by ligand exchange reactions of **24** and **25**. By treatment with sodium azide the preparation of the first cyclopentadienylnickel and indenylnickel complexes with a coordinated azido ligand were obtained. The azido ligand of the (azido){[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) complex reacts in 1,3-dipolar cycloaddition reactions with activated internal alkynes and tetracyanoethylene to the respective triazole and tetrazole complexes. The reactions of **24** with different isocyanides and *N*-heterocyclic carbenes lead to the corresponding cationic nickel complexes.

Cyclic voltammetry was used to investigate the electrochemical behavior of some new cyclopentadienylnickel and indenylnickel complexes.

cyclopentadienylnickel complexes • planar chiral indenylnickel complexes •  $\sigma$ -alkynyl complexes • isocyanide complexes • *N*-heterocyclic carbene complexes • cyclic voltammetry

## Abkürzungsverzeichnis

|                     |                                                                      |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $\tilde{\nu}$       | Wellenzahl (IR-Spektrum)                                             |
| $\nu$               | Vorschubgeschwindigkeit                                              |
| Äq.                 | Äquivalent                                                           |
| APT                 | Attached Proton Test                                                 |
| Ar                  | Aromat                                                               |
| ber.                | berechnet                                                            |
| br                  | breit                                                                |
| Bu                  | Butyl                                                                |
| <sup>t</sup> Bu     | <i>tert</i> -Butyl                                                   |
| bzw.                | beziehungsweise                                                      |
| C                   | Celsius                                                              |
| <i>c</i>            | Konzentration                                                        |
| ca.                 | circa                                                                |
| cm                  | Zentimeter                                                           |
| <sup>13</sup> C-NMR | <sup>13</sup> C Nuclear Magnetic Resonance                           |
| Cp                  | Cyclopentadienyl                                                     |
| Cp#Co               | 2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl)cyclopentadienyl-<br>cobalt |
| Cp#Ni               | 2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl)cyclopentadienyl-<br>nickel |
| $\delta$            | chemische Verschiebung                                               |
| D                   | Debye                                                                |
| d                   | Tag                                                                  |
| d                   | Dublett (im NMR-Spektrum)                                            |
| <i>de</i>           | diastereomeric excess, Diastereomerenüberschuss                      |
| DCM                 | Dichlormethan                                                        |
| DEPT                | Distortionless Enhancement by Polarisation Trans-<br>fer             |
| DMPE                | Dimethylphosphinoethan                                               |
| DMSO                | Dimethylsulfoxid                                                     |
| DPPE                | Diphenylphosphinoethan                                               |
| EA                  | Elementaranalyse                                                     |
| EE                  | Essigester                                                           |

|                    |                                                        |
|--------------------|--------------------------------------------------------|
| $E$                | Potential                                              |
| $E_0$              | Standardpotential                                      |
| $E_{pa}, E_{pc}$   | Anodisches/Kathodisches Potential                      |
| $E_{1/2}$          | Halbstufenpotential                                    |
| ESI                | Electron spray ionization                              |
| Et                 | Ethyl                                                  |
| Et <sub>3</sub> N  | Triethylamin                                           |
| Et <sub>2</sub> O  | Diethylether                                           |
| eV                 | Elektronenvolt                                         |
| evtl.              | eventuell                                              |
| Fc                 | Ferrocenyl                                             |
| FcH                | Ferrocen                                               |
| g                  | Gramm                                                  |
| gef.               | gefunden                                               |
| h                  | Stunde                                                 |
| HMBC               | Heteronuclear Multiple Bond Coherence                  |
| HMQC               | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence               |
| <sup>1</sup> H-NMR | <sup>1</sup> H Nuclear Magnetic Resonance              |
| HRMS               | High Resolution Mass Spectrometry                      |
| Hz                 | Hertz                                                  |
| Ind#Ni             | 1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl)indenylnickel |
| IR                 | Infrarotspektroskopie                                  |
| $J$                | Kopplungskonstante                                     |
| K                  | Kelvin                                                 |
| Kap.               | Kapitel                                                |
| konz.              | konzentriert                                           |
| L                  | Ligand                                                 |
| LDA                | Lithiumdiisopropylamid                                 |
| M                  | Metall                                                 |
| M                  | Molar                                                  |
| m                  | Multiplett (im NMR-Spektrum)                           |
| M <sup>+</sup>     | Molekülion (im MS-Spektrum)                            |
| Me                 | Methyl                                                 |
| MeOH               | Methanol                                               |
| mg                 | Milligramm                                             |

|                     |                                                |
|---------------------|------------------------------------------------|
| min                 | Minute                                         |
| mL                  | Milliliter                                     |
| mm                  | Millimeter                                     |
| mmol                | Millimol                                       |
| MS                  | Massenspektrometrie                            |
| mV                  | Millivolt                                      |
| $m/z$               | Masse/Ladungs-Verhältnis (Massenspektrometrie) |
| NHC                 | <i>N</i> -heterocyclisches Carben              |
| NMR                 | Nuclear Magnetic Resonance                     |
| o.                  | oder                                           |
| <i>o.</i>           | ortho                                          |
| OAE                 | Oligoarylethynylene                            |
| <sup>31</sup> P-NMR | <sup>31</sup> P Nuclear Magnetic Resonance     |
| PE                  | Petrolether                                    |
| Ph                  | Phenyl                                         |
| ppm                 | parts per million (im NMR-Spektrum)            |
| <sup>i</sup> Pr     | Isopropyl                                      |
| Py                  | Pyridyl                                        |
| q                   | Quartett (im NMR-Spektrum)                     |
| R                   | organischer Rest                               |
| S                   | Substrat                                       |
| s                   | Sekunde                                        |
| s                   | Singulett (im NMR-Spektrum)                    |
| s                   | stark (im IR-Spektrum)                         |
| s.                  | siehe                                          |
| s. a.               | siehe auch                                     |
| Schmp.              | Schmelzpunkt                                   |
| sept                | Septett (im NMR-Spektrum)                      |
| SHOP                | Shell Higher Olefin Process                    |
| <i>T</i>            | Temperatur                                     |
| <i>t</i>            | tertiär                                        |
| t                   | Triplett (im NMR-Spektrum)                     |
| TBAF                | Tetrabutylammoniumfluorid                      |
| TBAPF <sub>6</sub>  | Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat           |
| TCNE                | Tetracyanoethylen                              |

|       |                          |
|-------|--------------------------|
| THF   | Tetrahydrofuran          |
| u.    | und                      |
| u. a. | unter anderem            |
| V     | Volumen                  |
| V     | Volt                     |
| vs.   | versus                   |
| w     | schwach (im IR-Spektrum) |
| z. B. | zum Beispiel             |
| Zers. | Zersetzung               |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Kurzzusammenfassung .....  | V   |
| Abstract .....             | VI  |
| Abkürzungsverzeichnis..... | VII |
| Inhaltsverzeichnis .....   | XI  |

## Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                                                                                                                       |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                                                                                                                                               | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>                                                                                                                                                                 | <b>11</b> |
| 2.1      | Darstellung der Ausgangsverbindungen .....                                                                                                                                                            | 11        |
| 2.2      | Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung .....                                                                                                                                                     | 12        |
| 2.3      | Versuche zur selektiven Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes der<br>Cp#Ni-Komplexe .....                                                                                                           | 15        |
| 2.4      | Umsetzung von <b>24</b> mit Organolithium- und Grignardverbindungen.....                                                                                                                              | 18        |
| 2.5      | Cyclopentadienylnickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe .....                                                                                                                                              | 25        |
| 2.5.1    | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopenta-<br>dienyl}(ethynyl)nickel(II) ( <b>82</b> ) .....                                                                             | 28        |
| 2.5.2    | Reaktion von <b>82</b> mit Dicobaltoctacarbonyl .....                                                                                                                                                 | 33        |
| 2.5.3    | Versuche zur Dimerisierung von <b>82</b> und Kupplung von <b>82</b> mit <b>24</b> ...                                                                                                                 | 35        |
| 2.5.4    | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopenta-<br>dienyl}-(3-oxo-1-propinyl)nickel(II) ( <b>98</b> ) und Kondensations-<br>reaktionen an <b>98</b> .....                     | 37        |
| 2.5.5    | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopenta-<br>dienyl}[2-(2-pyridyl)ethynyl]nickel(II) ( <b>78</b> ) und Reaktionen an der<br>$\sigma$ -Pyridylgruppe von <b>78</b> ..... | 39        |
| 2.5.6    | Darstellung von Ferrocenylethynyl-Nickel-Komplexen .....                                                                                                                                              | 50        |
| 2.5.7    | Vergleich der spektroskopischen Daten der dargestellten<br>einkernigen Cp#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe.....                                                                                         | 59        |
| 2.5.8    | Darstellung von Phenylethynyl-Nickel-Komplexen .....                                                                                                                                                  | 62        |
| 2.6      | Cyclopentadienyl-Pseudohalogenid-Komplexe .....                                                                                                                                                       | 66        |
| 2.6.1    | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopenta-<br>dienyl}(isocyanato)nickel(II) ( <b>142</b> ) .....                                                                         | 67        |
| 2.6.2    | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopenta-<br>dienyl}(isothiocyanato)nickel(II) ( <b>143</b> ).....                                                                      | 67        |

|           |                                                                                                                                                         |     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6.3     | Darstellung von {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyano)nickel(II) ( <b>144</b> ).....                                      | 68  |
| 2.6.4     | Darstellung von (Azido){[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>146</b> ).....                                      | 69  |
| 2.6.5     | 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen an <b>146</b> .....                                                                                               | 75  |
| 2.7       | Cyclopentadienylnickel-Isocyanid-Komplexe .....                                                                                                         | 79  |
| 2.7.1     | Darstellung von Cp#Ni-Komplexen mit Isocyanid-Liganden .....                                                                                            | 81  |
| 2.8       | <i>N</i> -heterocyclische Carben-Komplexe .....                                                                                                         | 84  |
| 2.8.1     | Darstellung von Cp#Ni-Komplexen mit <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Liganden .....                                                                    | 87  |
| 2.9       | Indenylnickel-Chelat-Komplexe mit Phosphorseitenarm .....                                                                                               | 91  |
| 2.9.1     | Darstellung von Ind#Ni-Komplexen mit Pseudohalogenid-Liganden..                                                                                         | 93  |
| 2.9.2     | Darstellung von Ind#Ni-Komplexen mit $\sigma$ -Alkynyl-Liganden.....                                                                                    | 95  |
| <b>3.</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....                                                                                                               | 101 |
| <b>4</b>  | <b>Experimenteller Teil</b> .....                                                                                                                       | 106 |
| 4.1       | Allgemeines.....                                                                                                                                        | 106 |
| 4.2       | Allgemeine Arbeitsvorschriften .....                                                                                                                    | 108 |
| 4.2.1     | Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die Umsetzung von <b>24</b> <sup>23</sup> bzw. <b>25</b> <sup>44</sup> mit terminalen Alkinen ( <b>AAV I</b> ) ..... | 108 |
| 4.2.2     | Allgemeine Arbeitsvorschrift II für die Umsetzung von <b>24</b> <sup>23</sup> mit Organolithium- oder Grignard-Verbindungen ( <b>AAV II</b> ) .....     | 109 |
| 4.3       | Ausgangsverbindungen.....                                                                                                                               | 109 |
| 4.3.1     | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(chloro)nickel(II) ( <b>24</b> ) <sup>23</sup> .....                                       | 109 |
| 4.3.2     | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(chloro)nickel(II) ( <b>25</b> ) <sup>44</sup> ....                                                 | 110 |
| 4.4       | Alkyl-, Alkenyl- und Aryl-Komplexe (Kapitel 2.4) .....                                                                                                  | 111 |
| 4.4.1     | {[Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(2-propenyl)nickel(II) ( <b>59</b> ).....                                                      | 111 |
| 4.4.2     | {[Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(ethyl)nickel(II) ( <b>63</b> )                                                                | 112 |
| 4.4.3     | (Butyl){[(2-di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>64</b> ).....                                                       | 113 |
| 4.4.4     | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isopropyl)nickel(II) ( <b>65</b> ) .....                                                  | 114 |
| 4.4.5     | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(vinyl)nickel(II) ( <b>66</b> ) .....                                                      | 115 |

|        |                                                                                                                                                           |     |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.6  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[( <i>E</i> )-1-propenyl]-nickel(II) ( <b>67</b> ) .....                                     | 116 |
| 4.4.7  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(phenyl)nickel(II) ( <b>68</b> ) .....                                                       | 117 |
| 4.5    | $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe (Kapitel 2.5) .....                                                                                                            | 118 |
| 4.5.1  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(trimethylsilyl)ethynyl]nickel(II) ( <b>75</b> ) .....                                    | 118 |
| 4.5.2  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(ethynyl)nickel(II) ( <b>82</b> ) .....                                                      | 119 |
| 4.5.3  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(2-deuterioethynyl)nickel(II) ( <b>83</b> ) .....                                            | 121 |
| 4.5.4  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3-hydroxy-3-methylbutynyl)nickel(II) ( <b>76</b> ) .....                                    | 122 |
| 4.5.5  | {{[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(ethynyl)-nickel(II)}hexacarbonyldicobalt ( <b>89</b> ) .....                               | 123 |
| 4.5.6  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3,3-diethoxy-1-propin)nickel(II) ( <b>77</b> ) .....                                        | 124 |
| 4.5.7  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3-oxo-1-propinyl)nickel(II) ( <b>98</b> ) .....                                             | 125 |
| 4.5.8  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[( <i>E</i> )-3-phenylhydrazono-1-propinyl]nickel(II) ( <b>99a</b> ) .....                   | 126 |
| 4.5.9  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(4-acetyl-5-oxohex-3-en-1-ynyl)nickel(II) ( <b>100</b> ) .....                               | 127 |
| 4.5.10 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(2-pyridyl)ethynyl]nickel(II) ( <b>78</b> ) .....                                         | 128 |
| 4.5.11 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-( <i>N</i> -trifluorboryl)pyridyl]ethynyl}nickel(II) ( <b>110</b> ) .....              | 129 |
| 4.5.12 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[(2-methoxy-2-oxoethyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid ( <b>112</b> ) .....           | 130 |
| 4.5.13 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[(2-methoxy-2-oxoethyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)tetraphenylborat ( <b>113</b> ) ..... | 131 |
| 4.5.14 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-( <i>N</i> -methyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)iodid ( <b>114</b> ) .....             | 132 |
| 4.5.15 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-( <i>N</i> -allyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid ( <b>115</b> ) .....             | 133 |

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.16  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-( <i>N</i> -benzyl)-pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid ( <b>116</b> ).....                                                                                                                              | 134 |
| 4.5.17  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(ferrocenyl)-ethynyl]nickel(II) ( <b>79</b> ) .....                                                                                                                                                         | 135 |
| 4.5.18  | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(4-ferrocenyl-phenyl)ethynyl]nickel(II) ( <b>80</b> ) .....                                                                                                                                                 | 136 |
| 4.5.19  | 1,1'-Bis{4-[2-((di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ethynyl}phenyl}ferrocen ( <b>124</b> ) .....                                                                                                                                             | 137 |
| 4.5.20  | 1,1'-Bis{2-[(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl-nickel(II)ethynyl}ferrocen ( <b>125</b> ).....                                                                                                                                                         | 138 |
| 4.5.21  | 1,4-Bis{[(2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ylethynyl}benzol ( <b>129</b> ).....                                                                                                                                                        | 139 |
| 4.5.22  | {[(2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]nickel(II)-ylethynyl}-4-ethynyl-2,5-dimethoxybenzol ( <b>131</b> ) und<br>1,4-Bis{[(2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ylethynyl}-2,5-dimethoxybenzol ( <b>132</b> ) ..... | 140 |
| 4.5.23  | 1,3-Bis{[(2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ethynyl}-5-ethynylbenzol ( <b>135</b> ) und<br>1,3,5-Tris{[(2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ethynyl}benzol ( <b>136</b> ) .....                        | 142 |
| 4.6     | Pseudohalogenid-Komplexe (Kapitel 2.6) .....                                                                                                                                                                                                                                | 144 |
| 4.6.1   | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)-nickel(II) ( <b>142</b> ) .....                                                                                                                                                                   | 144 |
| 4.6.2   | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isothiocyanato)-nickel(II) ( <b>143</b> ) .....                                                                                                                                                               | 145 |
| 4.6.3   | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyano)nickel(II) ( <b>144</b> ).....                                                                                                                                                                          | 146 |
| 4.6.4   | (Azido){[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>146</b> ).....                                                                                                                                                                          | 147 |
| 4.6.4.1 | Kristallstrukturanalyse von <b>146</b> .....                                                                                                                                                                                                                                | 148 |
| 4.6.5   | {2-[4,5-Bis-(methoxycarbonyl)-1,2,3-2 <i>H</i> -triazolato]}{[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>149</b> ).....                                                                                                                     | 148 |
| 4.6.6   | {2-[4,5-Bis-( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)-1,2,3-2 <i>H</i> -triazolato]}{[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>150</b> ) .....                                                                                                       | 149 |

|       |                                                                                                                                                                    |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6.7 | {2-[5-(1,2-Dicyanopropennitril)-2 <i>H</i> -tetrazolato]}{2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl}cyclopentadienyl}nickel(II) ( <b>156</b> ).....                | 150 |
| 4.7   | Isocyanid-Komplexe (Kapitel 2.7).....                                                                                                                              | 151 |
| 4.7.1 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}( <i>tert</i> -butylisocyanid)nickel(II)chlorid ( <b>168</b> ).....                                   | 151 |
| 4.7.2 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}( <i>tert</i> -butylisocyanid)nickel(II)tetraphenylborat ( <b>169</b> ) .....                         | 152 |
| 4.7.3 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}( <i>tert</i> -butylisocyanid)nickel(II)tetrafluoroborat ( <b>170</b> ) .....                         | 153 |
| 4.7.4 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyclohexylisocyanid)nickel(II)chlorid ( <b>171</b> ).....                                            | 154 |
| 4.7.5 | (Benzylisocyanido){[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II)chlorid ( <b>172</b> ) .....                                              | 155 |
| 4.7.6 | {[Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}{( <i>p</i> -toluolsulfonyl)methylisocyanid)nickel(II)chlorid ( <b>173</b> ) .....                        | 156 |
| 4.8   | <i>N</i> -heterocyclische Carben-Komplexe (Kapitel 2.8).....                                                                                                       | 157 |
| 4.8.1 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)chlorid ( <b>187</b> ) .....                 | 157 |
| 4.8.2 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)tetraphenylborat ( <b>188</b> ) .....        | 158 |
| 4.8.3 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)tetrafluoroborat ( <b>190</b> ).....         | 159 |
| 4.8.4 | Versuch zur Darstellung von {[Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)nickel(II)-chlorid ( <b>191</b> ) ..... | 160 |
| 4.8.5 | {[2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)nickel(II)tetraphenylborat ( <b>193</b> ) .....                 | 161 |
| 4.9   | Indenyl-Komplexe (Kapitel 2.9) .....                                                                                                                               | 162 |
| 4.9.1 | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(cyano)nickel(II) ( <b>199</b> ).....                                                                          | 162 |
| 4.9.2 | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(isothiocyanato)nickel(II) ( <b>200</b> ) .....                                                                | 163 |
| 4.9.3 | (Azido){[1-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}nickel(II) ( <b>201</b> ) .....                                                                         | 164 |
| 4.9.4 | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}[2-(trimethylsilyl)ethinyl]nickel(II) ( <b>203</b> ).....                                                      | 165 |
| 4.9.5 | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(ethinyl)nickel(II) ( <b>204</b> ) .....                                                                       | 166 |

|          |                                                                                                                                            |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.9.6    | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}[2-(2-pyridyl)ethinyl]-<br>nickel(II) ( <b>205</b> ) .....                             | 167 |
| 4.9.7    | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)ethyl]indenyl}{2-[(2-methoxy-2-oxo-<br>ethyl)pyridinium]ethinyl}nickel(II)bromid ( <b>206</b> )..... | 168 |
| 4.9.8    | {[1-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanylethyl)indenyl](ferrocenylethynyl)}nickel(II)<br>( <b>207</b> ).....                                   | 169 |
| <b>5</b> | <b>Literaturverzeichnis</b> .....                                                                                                          | 171 |
| <b>6</b> | <b>Anhang</b> .....                                                                                                                        | 182 |

# 1            **Einleitung**

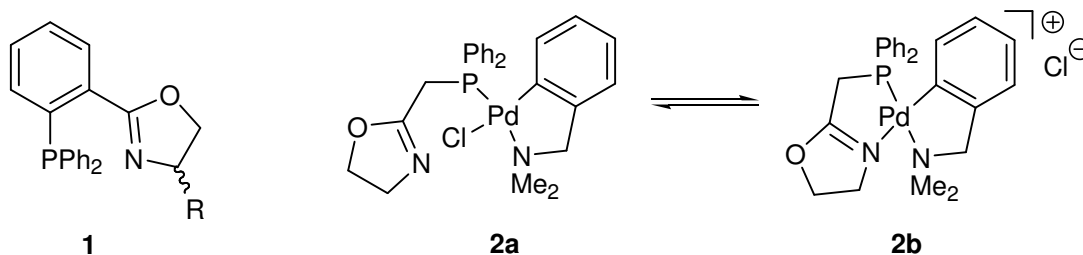
Ein metallorganischer Komplex ist grundsätzlich als eine Einheit zu beschreiben, dessen Eigenschaften sich aus dem Zusammenwirken von Metallzentrum und Liganden ergeben.

Schon in den Anfängen der metallorganischen Chemie war bekannt, dass die Reaktivität einer Koordinationsverbindung durch Veränderung der Liganden erheblich beeinflusst werden kann.<sup>1</sup> Durch unterschiedliche Liganden können die Molekülgeometrie, die elektronischen Eigenschaften und auch die Stabilität der Komplexe beeinflusst werden.<sup>2</sup> Während zu Beginn bevorzugt einzähnige Liganden und ihr Einfluss auf das Reaktionsvermögen untersucht wurden,<sup>3</sup> stellte sich schnell heraus, dass das chemische Verhalten der Komplexe bei Verwendung von zwei- oder mehrzähligen Chelatliganden weitergehende Variationsmöglichkeiten eröffnet.<sup>4</sup>

Besonders in den letzten zwanzig Jahren ist in der metallorganischen Chemie das Interesse an Hybridliganden in metallorganischen Komplexen und in diesem Zusammenhang auch an „hemilabilen Liganden“ stark gewachsen.<sup>5-8</sup>

Hybridliganden sind mehrzählige Liganden mit mindestens zwei unterschiedlichen Funktionalitäten. Werden beispielsweise von einem zweizähligen Liganden beide Donoren an das Metallzentrum gebunden, bildet sich ein so genannter Chelatkomplex. Voraussetzung dabei ist, dass die vom Hybridliganden und dem Metall-Ion gebildeten Ringsysteme nicht zu gespannt sind. Besonders stabil sind hier fünfgliedrige Ringe. Diese „intramolekulare Koordination“ der Liganden und damit ein thermodynamischer Entropieeffekt stabilisieren die Chelatkomplexe.<sup>9</sup>

Bekannte Beispiele für zweizählige Hybridliganden sind die von PFALTZ eingeführten *P,N*-Oxazoline **1**, die über ein weiches (Phosphor) und ein hartes (Stickstoff) Donorzentrum an ein Metallzentrum binden können.<sup>10</sup> Beide Donorzentren weisen ein unterschiedliches chemisches Verhalten auf, was sich auf die Stärke der Bindung zum Metall und damit auf die Reaktivität auswirkt.



In den Komplexen **2a** und **2b** findet eine reversible Chelatisierung eines *P,N*-Oxazolin-Liganden an Pd(II) statt. **2a** und **2b** liegen im Gleichgewicht vor.<sup>11</sup>

Bereits im Jahre 1979 wurde von JEFFREY und RAUCHFUSS der Begriff der „Liganden-Hemilabilität“ eingeführt.<sup>12</sup> Dieses Konzept beschreibt das unterschiedliche Bindungsverhalten von Hybridliganden: Während das stärker gebundene Donoratom substitutionsstabil ist und an das Metallzentrum gebunden bleibt, ist das schwächer gebundene Donoratom substitutionslabil und kann durch andere Liganden, auch Lösungsmittelmoleküle, verdrängt werden. Eine reversible Verdrängung ist allerdings nur möglich, wenn der Energieunterschied zwischen dem „geschlossenen“ Zustand **3a** und dem „geöffneten“ Zustand **3b** gering ist (Abbildung 1). Dieser Energieunterschied liegt häufig in einer Größenordnung von 50 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>7</sup> Ist der Energieunterschied größer und findet eine irreversible Bildung oder Öffnung eines Chelatringes statt, sollte, obwohl dies häufig der Fall ist, nicht von Hemilabilität gesprochen werden. Hierbei handelt es sich nur um eine Komplexierung bzw. De-komplexierung des Liganden.<sup>7</sup>

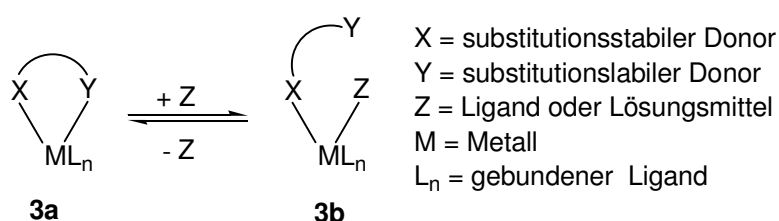


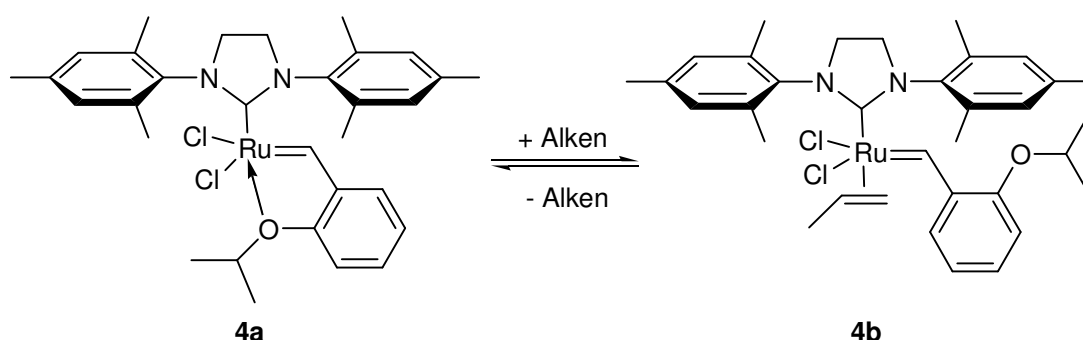
Abbildung 1: Liganden-Hemilabilität nach SLONE<sup>5</sup>

Das Interesse an hemilabilen Liganden beruht auf ihrer Fähigkeit, temporär freie Koordinationsstellen zu besetzen. Das bedeutet, dass diese Koordinationsstellen reversibel für andere Moleküle freigegeben werden können, die dann z. B. in einem Katalysezyklus unter Beteiligung des Metallzentrums umgewandelt werden. Der hemilabile Ligand kann diese Koordinationsstelle nach Ablösung des Katalyseproduktes wieder besetzen und bei Bedarf auch wieder freigeben. Dieses Charakteristi-

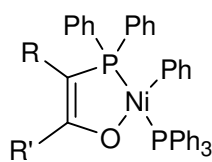
kum hemilabiler Liganden prädestiniert sie für den Einsatz in vielen Bereichen der Koordinations- bzw. Komplexchemie: in der homogenen Katalyse,<sup>5</sup> der Stabilisierung reaktiver Moleküle<sup>13</sup> aber auch als molekularer Schalter in der Sensorik.<sup>14</sup>

Komplexe mit hemilabilen Liganden sind in einer Reihe von Reaktionen katalytisch aktiv, u.a. in Hydrierungen, Carbonylierungen/Decarbonylierungen, Hydroformylierungen von Olefinen und Epoxiden, Allylierungen, Epoxidierungen<sup>5</sup> und der Olefinmetathese.<sup>15</sup>

Der Hoveyda-Grubbs-Metathesekatalysator **4a** ist ein Beispiel für die Verwendung eines hemilabilen Liganden in der metallorganischen Komplexkatalyse.<sup>15</sup> Das Besondere dieses Komplexes ist der zweizählige *o*-Isopropoxybenzyliden-Ligand, der sowohl über die Carbenfunktion als auch über das Sauerstoffatom der Etherfunktion an das Metallzentrum gebunden ist. Während des Katalysezyklus dissoziiert die substitutionslabile Etherfunktion und gibt eine Koordinationsstelle frei. Nun kann ein Alken an das Metall koordinieren und den Katalysezyklus durchlaufen. Die Etherfunktion stabilisiert durch das koordinierte Sauerstoffatom den Komplex und verhindert seine Dekomplexierung nach Abspaltung des Katalyseproduktes.



Der quadratisch planare Nickel(II)-Komplex **5** ist ein weiteres Beispiel für die Verwendung eines hemilabilen Liganden. Der Komplex mit dem hemilabilen Phosphinoenolat-Liganden ist im Shell Higher Olefin Process (SHOP) zur Darstellung hochmolekularer linearer Alkene durch C-C-Verknüpfung katalytisch aktiv. Auch hier konnte der Einfluss des hemilabilen Liganden auf die Katalyseeigenschaften und die Produktverteilung nachgewiesen werden.<sup>16</sup>



**5**

Der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp-Ligand) und seine Derivate gehören zu den wichtigsten Liganden in der Organometallchemie, da sie mit fast allen Metallen des Periodensystems Komplexe bilden.<sup>17</sup> Im Cp-Ligand ist ein Wechsel in der Haptizität von einer  $\eta^1$ -Koordination über  $\eta^3$ - zu einer  $\eta^5$ -Koordination möglich.<sup>18</sup> Der Ligand kann somit sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -gebunden sein. Der Cp-Ring lässt sich vielfältig substituieren und funktionalisieren. Unter den substituierten Cyclopentadienen sind vor allen das Pentamethylcyclopentadien und dessen Derivate zu nennen. Durch die Permethylierung wird das Metallzentrum stärker sterisch abgeschirmt, und die kinetische Stabilität des Komplexes erhöht sich. Der Ligand ist außerdem ein stärkerer  $\pi$ -Donor und schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als das unsubstituierte Cyclopentadien. Dies führt zu einer Erhöhung des kovalenten Bindungsanteils zwischen Ligand und Metall. Auch der Übergang vom Cp- zum Indenyl-Liganden ist als Derivatisierung anzusehen. In diesem Ligandensystem ist der Wechsel der Haptizität besonders leicht, der Übergang von  $\eta^5$ - nach  $\eta^3$ - und  $\eta^1$ -gebunden erfolgt durch so genanntes „ring slippage“. <sup>19</sup> Diese Flexibilität kann einerseits ein großer Vorteil sein, denn die Möglichkeiten auf veränderten Elektronenbedarf zu reagieren, sind hiermit erhöht. Es wird in diesem Zusammenhang auch vom sogenannten „Indenyl-Effekt“ gesprochen.<sup>19b</sup> Andererseits kann der Koordinationsmodus leicht fluktuieren, so dass dem gesamten System Stabilität genommen wird. Dies kann ein Grund für die im Vergleich zu den Cp-Komplexen geringere Anzahl bekannter Indenyl-Komplexe sein.

Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung von Cp-Liganden besteht in der Einführung einer Donor-funktionalisierten Seitenkette an den Cp-Ring zu einem Hybridliganden. Durch die „intramolekulare Koordination“ des Seitenketten-Donors sind diese Komplexe im Gegensatz zu reinen  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Komplexen stabiler und besitzen veränderte chemische Eigenschaften. Zusätzlich ist die freie Rotation der Bindung des Metalls zum Cp-Liganden aufgrund der Chelatisierung unterbunden.<sup>20</sup> Abbildung 2 zeigt eine verallgemeinerte Form solcher Chelatkomplexe, die sich mit einer großen Anzahl an Haupt- und Nebengruppenmetallen bilden.<sup>21-30</sup>

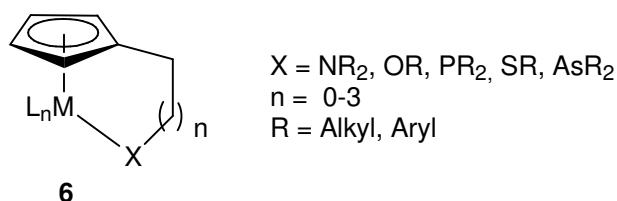


Abbildung 2: Verallgemeinerte Darstellung eines Metallkomplexes mit einem bifunktionellen Cp-Liganden mit gängigen Donor-funktionalisierten Seitenketten.

Die Breite der Variationen der Donorfunktion und der Kettenlängen in solchen Systemen sind bemerkenswert. Es werden sowohl Alkenyl- als auch Alkynyl-substituierte Komplexe beschrieben.<sup>24</sup> Ebenso konnten Heteroatome wie Stickstoff,<sup>25</sup> Sauerstoff,<sup>26</sup> Phosphor,<sup>27</sup> Schwefel<sup>27,28</sup> und Arsen<sup>27,29</sup> als Donorzentren in die Seitenkette eingebracht werden. Für eine hohe Stabilität und Reaktivität haben sich Seitenketten mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen etabliert.<sup>30</sup> Enthält die Seitenkette ein chirales Zentrum, entstehen durch die Koordination am Metallzentrum chirale Komplexe, die in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können.<sup>27</sup>

Wird mit der Seitenkette ein zweites Donor-Zentrum am Cp-Liganden eingeführt, so kann die interessanteste Eigenschaft dieses modifizierten, mehrzähligen Cp-Liganden die Verschiedenartigkeit der beiden Donor-Zentren sein. Nach PEARSONS Konzept der weichen und harten Lewis-Säuren und -Basen, dem HSAB-Konzept,<sup>31</sup> besitzt die Cp-Einheit einen weichen Elektronendonator-Charakter. Die Seitenkette kann entweder einen zusätzlichen weichen (Phosphin, Thioether, Olefin) oder harten (Ether, Amin) Donor tragen. Auch der Charakter des Metallzentrums kann nach dem HSAB-Konzept definiert werden.

Liegt mit einem späten Übergangsmetall ein weicher Akzeptor vor, so bindet eine vergleichsweise harte Amino-Funktion in der Seitenkette nur hemilabil an das Metall. Im kationischen Ruthenium-Komplex **7** liegt so eine hemilabile Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Stickstoffatom der chelatisierten Seitenkette vor. Der Komplex **7** kann als Katalysator bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure eingesetzt werden (Abbildung 3).<sup>32</sup> Die Umsetzung von **7** mit Wasserstoff führt intermediär zu einem Dihydrogen-Komplex, in dem durch intramolekulare Wechselwirkung mit dem harten Amino-Donor der Seitenkette die heterolytische Spaltung des  $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Liganden ermöglicht wird. In der Zwischenstufe liegt noch eine schwache Bindung zwischen den hydridischen und dem protischen Wasserstoffatom vor. Diese Bindung konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>32b</sup> Durch anschließende Insertion von CO<sub>2</sub> in die Ruthenium-Wasserstoff-Bindung wird ein Formiato-Komplex gebildet. Dieser wird durch die Amino-Funktion der Seitenkette protoniert, so dass sich Ameisensäure abspaltet.

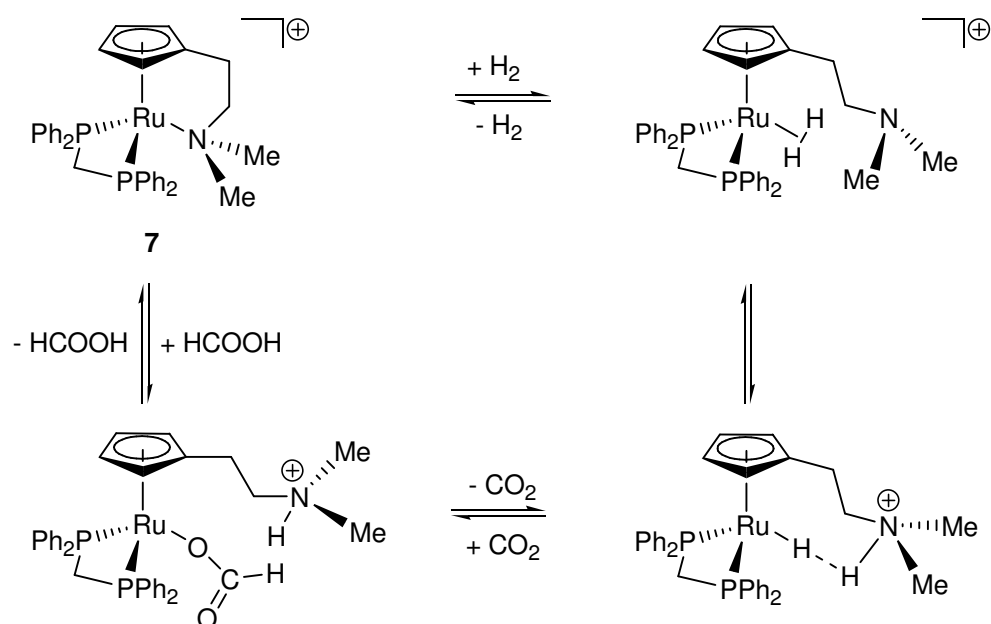
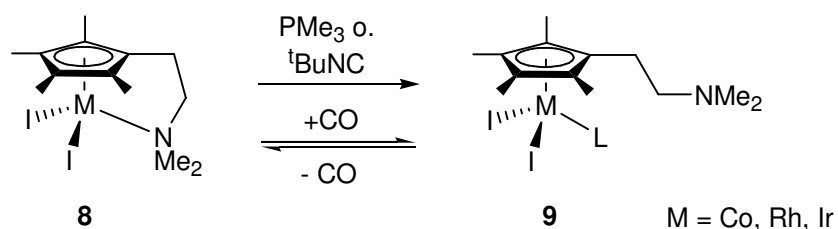


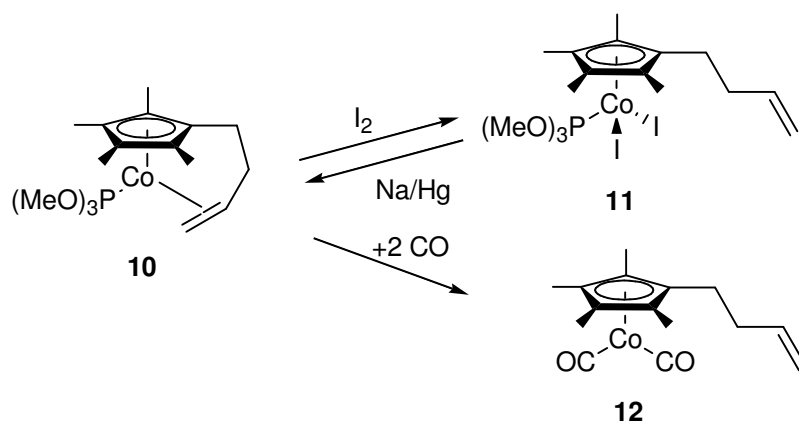
Abbildung 3: Postulierter Mechanismus der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  durch den Ru-Komplex **7** mit Donor-funktionalisiertem Cp-Liganden<sup>32</sup>

Dieser postulierte Mechanismus ist ein Beispiel für einen Katalyseccyclus, in dem ein Metallzentrum mit Donor-funktionalisiertem Cp-Liganden involviert ist. Nach Dissoziation der Seitenkette und Freigabe einer Koordinationsstelle erfolgt die oxidative Addition des Wasserstoffs. Nach der reduktiven Eliminierung des Katalyseproduktes bindet die Seitenkette wieder reversibel an das Metall, und das reaktive Metallfragment wird intermediär stabilisiert.

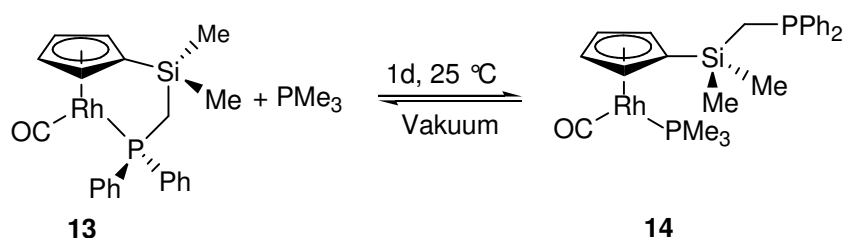
Auch bei anderen Cyclopentadienyl-Chelatkomplexen lässt sich hemilabiles Verhalten beobachten. Besonders mit den relativ weichen späten Übergangsmetallen, die mit einem harten  $\sigma$ -Donor als Chelat substituiert sind, findet die selektive Dekomplexierung statt.<sup>33</sup> Häufig wird ein Gas oder eine andere leicht flüchtige Verbindung zugesetzt um den substitutionslabilen Liganden aus der Metallbindung zu verdrängen. So erfolgt bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge  $\text{PMe}_3$  oder  $^t\text{BuNC}$  eine irreversible Verdrängung der Aminofunktion von **8**, während die Verdrängung mit CO unter Bildung von **9** reversibel verläuft.<sup>34</sup>



Nicht nur *N*-funktionalisierte Cp-Systeme sind gut untersuchte Liganden in Hinblick auf Ligandenhemilabilität. OKUDA konnte durch eine oxidative Addition von Iod an das Co(I)-Zentrum in **10** die chelatisierte Doppelbindung verdrängen und Komplex **11** isolieren. Durch anschließende Reduktion konnte **10** zurückgewonnen werden. Dies war allerdings nicht möglich, wenn **10** mit zwei Äquivalenten CO umgesetzt wurde. Hier war nur eine irreversible Dekomplexierung des Seitenarmes zu **12** zu beobachten.<sup>35</sup>

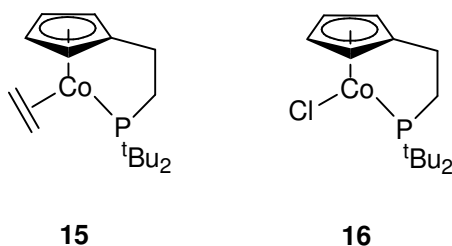


Cp-Liganden mit einer Phosphino-Gruppe in der Seitenkette bilden die am häufigsten eingesetzten Ligandengruppen an späten Übergangsmetallen, da mit der Phosphino-Gruppe ein weicher Donor vorliegt, der stabile Komplexe zu weichen Metallzentren ausbilden kann. Dennoch kann auch an diesen Komplexen hemilabiles Verhalten beobachtet werden. Ein Beispiel ist der von JONES vorgestellte Rh(I)-Komplex **13**. Unter milden Reaktionsbedingungen findet unter Dekomplexierung des Seitenarmes die Addition von  $\text{PMe}_3$  an das Metallzentrum statt. Durch Verminderung des angelegten Drucks ist dieser Prozess vollkommen umkehrbar.<sup>36</sup>

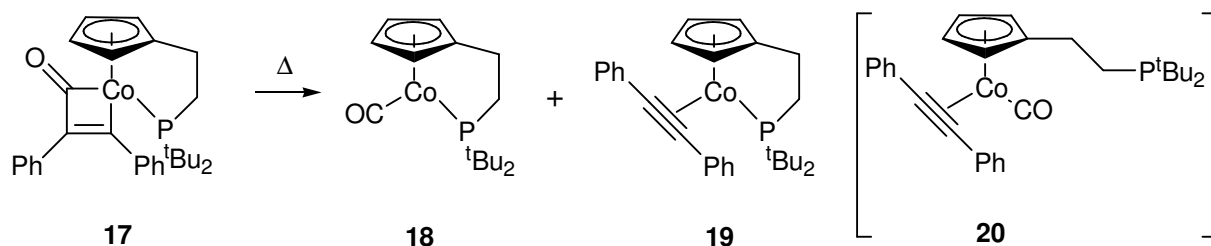


Auch bei den von BUTENSCHÖN seit 1992 etablierten Di-*tert*-butylphosphanylethylcyclopentadienylcobalt-Komplexen (Cp#Co-Komplexen) wird Ligandenhemilabilität

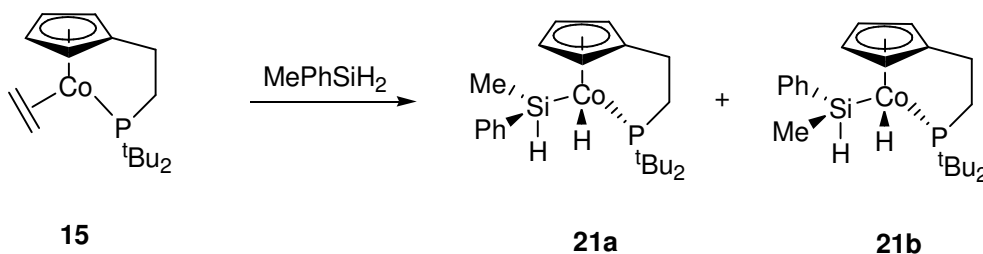
beobachtet.<sup>37</sup> Die Komplexe **15** und **16** erwiesen sich als gute Startverbindungen in einer Reihe nachfolgender Komplexe.



BUTENSCHÖN konnte zeigen, dass nach dem Erhitzen des Cobaltacyclobutenon-Komplexes **17**, der durch Reaktion von **15** mit Diphenylcyclopropen bei 20 °C erhalten werden kann, die Komplexe **18** und **19** isoliert werden können.<sup>38</sup> Dies ist nur möglich, wenn die stattfindende Cycloreversion über das Intermediat **20** verläuft, in dem der Seitenarm mit der Phosphangruppe nicht koordiniert ist. Die erneute Koordination setzt Diphenylethin bzw. CO und den Komplex **18** bzw. **19** frei. Die Tatsache, dass **18** mit Diphenylethin nicht in einer thermischen Ligandenaustauschreaktion zu **19** reagiert, steht damit in Einklang.



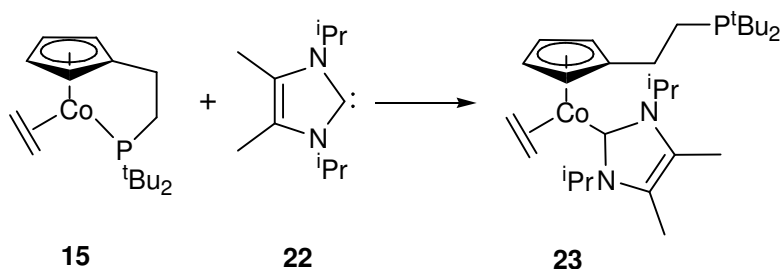
Bei der oxidativen Addition des prochiralen Methylphenylsilans an **15** wird ein Diastereomerengemisch aus **21a** und **21b** erhalten.<sup>39</sup>



Bei temperaturabhängigen NMR-Messungen von **21** konnte eine Racemisierung beobachtet werden, die möglicherweise über ein Intermediat mit einem dekomplexier-

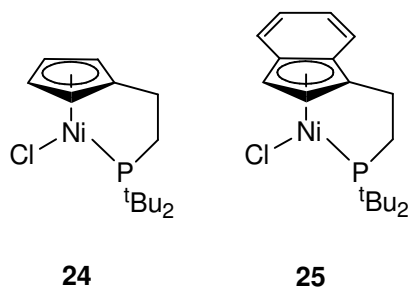
ten Phosphanseitenarm verläuft.<sup>39</sup> Auch die Inversion am Co(III)-Zentrum von **21** durch eine Si-H-Komplexierung wird diskutiert.<sup>40</sup>

Ansonsten konnten an diesen Cp#Co-Komplexen nur irreversible Dekomplexierungen des Phosphanseitenarmes vom Co(I)- bzw. Co(II)-Zentrum beobachtet werden. Der Ethen-Komplex **15** reagiert mit verschiedenen zweizähligen Liganden wie 1,2-Bis(diisopropylphosphanyl)ethan und 2,2'-Bispyridin oder auch 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien unter Verdrängung des Ethens und Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes.<sup>41</sup> Mit dem *N*-heterocyclischen Carben **22** reagiert **15** unter Dekomplexierung des Seitenarmes und unter Verbleib des Ethens am Co(I)-Zentrums zu **23**.<sup>42</sup>



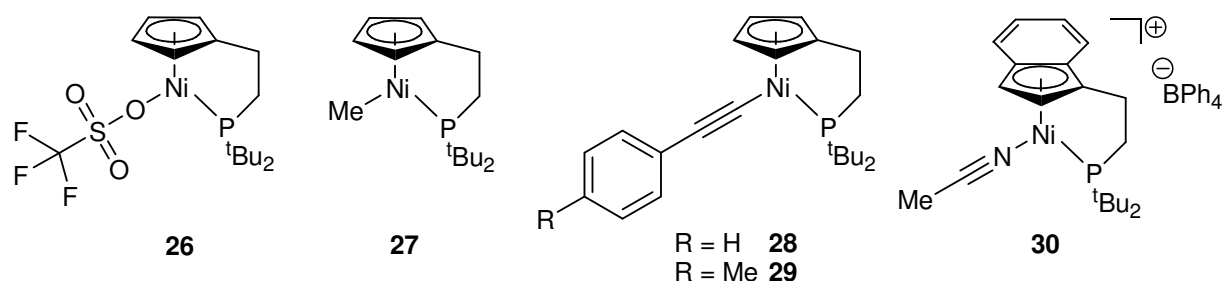
Der Cp#Co-Chloro-Komplex **16** reagiert mit einem Überschuss *tert*-Butylphosphaethin zu einem Diphosphet-Komplex, in dem das Phosphoratom dekomplexiert und mit einem Unterschuss *t*-Butylphosphaethin zu einem Carbinphosphidotricobalt-Cluster, in dem ebenfalls die Koordination des Phosphoratoms zum Metall aufgehoben wird.<sup>43</sup>

Nachdem die Chemie der Cp#Co-Komplexe gut erforscht war, gelang HUSSAIN 2005 die Synthese des ersten Phosphanylethylcyclopentadienylnickel-Komplexes **24** und des ersten planar-chiralen Phosphanylethylindenylnickel-Komplexes **25**.<sup>23,44</sup>



HUSSAIN konnte zeigen, dass sich **24** und **25** als Startverbindungen für die Darstellung weiterer Cp#Ni- und Ind#Ni-Komplexe eignen. Durch Umsetzung von **24** mit Sil-

bertriflat wurde Komplex **26** und mit Methyllithium der Cp#Ni-Methyl-Komplex **27** erhalten. Die Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung mit terminalen Alkinen führte zu **28** und **29**. Auch die Darstellung kationischer Komplexe wie **30**, ausgehend von **25**, war möglich.



Auf der Basis der Arbeiten von HUSSAIN soll in dieser Arbeit die Chemie der Phosphanylethylcyclopentadienylnickel- und der planar-chiralen 1-(Phosphanylethyl)-indenylnickel-Komplexe weiter vertieft werden.

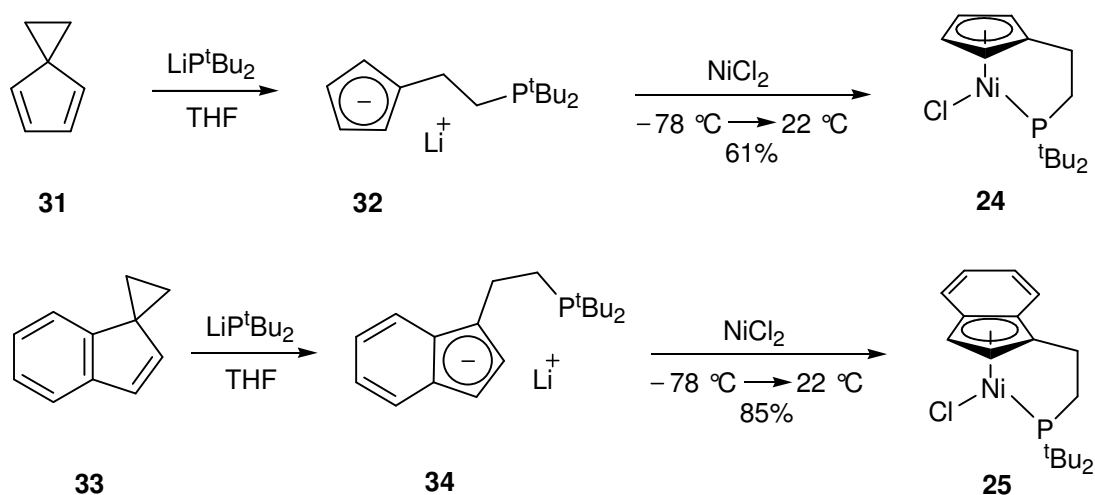
Von besonderem Interesse ist dabei, ob diese Komplexe hemilabiles Verhalten zeigen, bzw. ob es möglich ist, durch Dekomplexierung des Phosphanseitenarms eine freie Koordinationsstelle zu generieren.

Doch auch die Darstellung weiterer  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe und deren mögliche Folgechemie soll erforscht werden. Um das Spektrum der bekannten Reaktionen zu erweitern, wird das Reaktionsverhalten dieser Chelatkomplexe gegenüber Organolithium- und Grignardverbindungen, Pseudohalogeniden, Isocyaniden und *N*-heterocyclischen Carbenen untersucht.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsverbindungen für alle weiteren Umsetzungen haben sich die diamagnetischen Chloro-Komplexe **24** und **25** des zweiwertigen Nickels bewährt.<sup>23,44</sup> Diese sind präparativ durch Umsetzung von Lithium-di(*tert*-butylphosphid)<sup>45</sup> mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien<sup>46</sup> (**31**) bzw. [4.5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien<sup>29</sup> (**33**) und anschließender Reaktion ihrer gebildeten Anionen **32** bzw. **34** mit wasserfreiem Nickel(II)chlorid gut zugänglich und über lange Zeit bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argonatmosphäre unzersetzt lagerbar.



Als Feststoff erwies sich **24** als äußerst luftstabil und kann mehrere Stunden an Luft gelagert werden. Der Ind#Ni-Komplex **25** ist dem gegenüber weniger stabil, kann aber genau wie **24** säulenchromatographisch aufgereinigt werden.

Der Komplex **24** wurde von HUSSAIN elektrochemisch untersucht.<sup>44</sup> Das Cyclovoltammogramm wurde in Dichlormethan als Lösungsmittel gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektrode als Referenzelektrode mit  $\text{TBAPF}_6$  als Elektrolytsalz gemessen und gegen Ferrocen kalibriert. Bei einer Scangeschwindigkeit von  $100\text{ mV/s}$  sind die Oxidation ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ) bei  $0.313\text{ V}$  und die Reduktion ( $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ) bei  $0.205\text{ V}$  zu beobachten.<sup>44</sup> Es handelt sich somit um einen einfachen E-Mechanismus.<sup>47</sup>

Vergleichend wurde in dieser Arbeit der Ind#Ni-Chloro-Komplex **25** elektrochemisch untersucht. Die Daten der cyclovoltametrischen Untersuchung des Komplexes **25**

sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Abbildung 4 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **25**.

Tabelle 1: Cyclovoltametrische Daten von **25** [ $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**25**) = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH<sup>+</sup>]

| $\nu$ [mV/s] | $E_{pa}$ [V] | $E_{pc}$ [V] | $\Delta E$ | $E_{1/2}$ [V] |
|--------------|--------------|--------------|------------|---------------|
| 100          | 0.211        | 0.083        | 0.128      | 0.147         |
| 200          | 0.211        | 0.083        | 0.128      | 0.147         |
| 500          | 0.227        | 0.086        | 0.141      | 0.157         |
| 1000         | 0.221        | 0.096        | 0.125      | 0.159         |

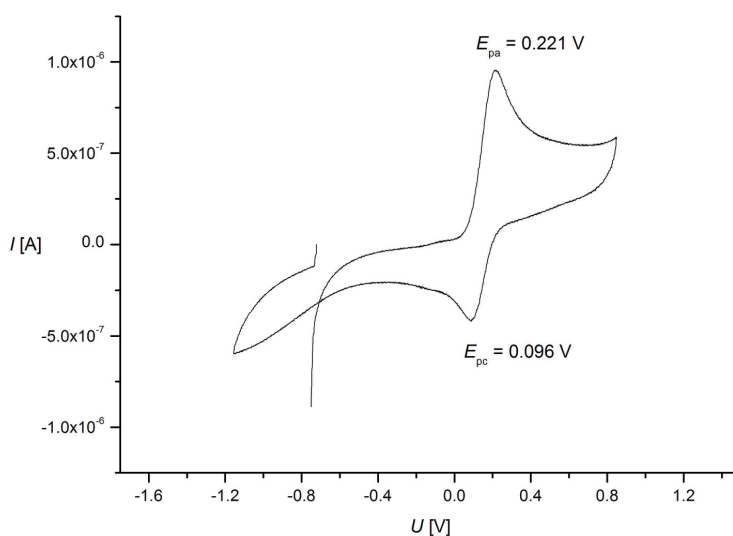


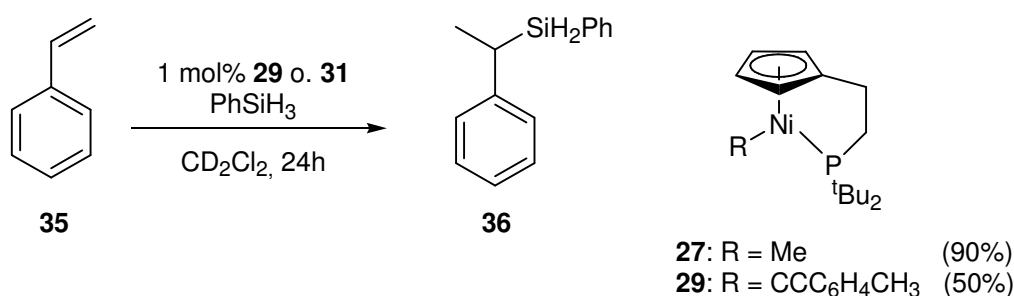
Abbildung 4: Cyclovoltammogramm von **25** [ $\nu$  = 1000 mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**25**) = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

Vergleichbar zu **24** wird auch hier nur ein Redoxprozess beobachtet, jedoch sind das Oxidations- und das Reduktionspotential des Ind#Ni-Chloro-Komplexes **25** um ungefähr 100 mV kleiner. Der Indenyl-Komplex ist somit elektronenreicher als der Cyclopentadienylnickel-Komplex und eine Oxidation daher leichter möglich als bei **24**.

## 2.2 Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung

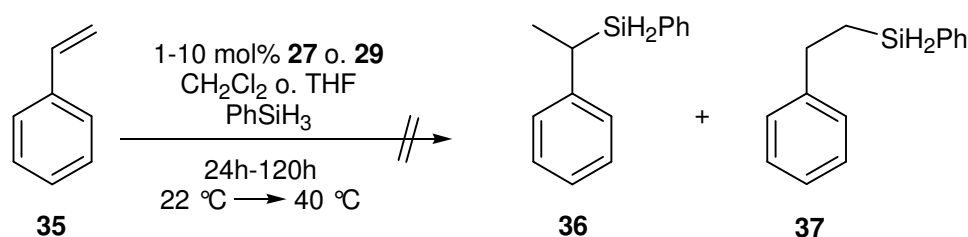
Das Interesse an hemilabilen Liganden beruht auf ihrer Fähigkeit, temporär freie Koordinationsstellen zu besetzen, z. B. während eines Katalysezyklus nach Ablösung des Katalyseproduktes die freie Koordinationsstelle abzusättigen und die Zersetzung des Katalysators zu verhindern. HUSSAIN beschreibt die Hydrosilylierung

von Styrol (**35**) mit Phenylsilan, die durch die Cp#Ni-Komplexe **27** bzw. **29** katalysiert wird.<sup>44</sup>



HUSSAIN postuliert einen Katalyseccyclus unter Dekomplexierung des Phosphan-seitenarmes der Komplexe **27** bzw. **29**.<sup>44</sup> Er beschreibt einen Farbwechsel der Reaktionslösung während der Reaktion von grün zu orange, auf den aber nicht weiter eingegangen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Ergebnisse von HUSSAIN nicht reproduziert werden. Auch bei Verwendung von bis zu 10 mol% der Komplexe **27** bzw. **29** und verlängerten Reaktionszeiten von bis zu 120 h sowie höheren Reaktionstemperaturen konnte die Bildung von Hydrosilylierungsprodukten nicht nachgewiesen werden. Es ist wie von HUSSAIN beschrieben ein Farbwechsel der Reaktionslösung von grün zu orange zu beobachten, was auf die Zersetzung der grünen Komplexe **27** bzw. **29** zurückzuführen ist. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösungen konnten die eingesetzten Substrate fast quantitativ zurück gewonnen werden, die eingesetzten Komplexe **27** bzw. **29** allerdings nicht.



Auch Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung von **35** mit Diphenylsilan, Triethylsilan oder Triethoxysilan unter Katalyse von **27** verliefen in dieser Arbeit erfolglos (Abbildung 5). Bei sämtlichen durchgeführten Reaktionen konnten auch nach langen Reaktionszeiten von mehreren Tagen bzw. nach Erhöhung der Temperatur keine Anzeichen auf die Bildung der entsprechenden Hydrosilylierungsprodukte gefunden

werden. In allen Fällen ließen sich die beiden Substrate vom zersetzten Katalysator trennen und fast quantitativ isolieren.

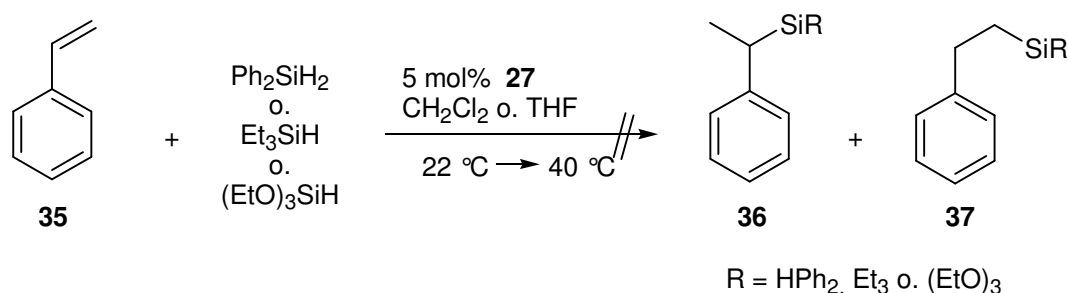


Abbildung 5: Versuche zur katalytischen Aktivität von **27** in Hydrosilylierungsreaktionen von Styrol(**37**)

Auch die Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung des substituierten Styrols **38** oder von Cyclohexen (**39**) mit Phenylsilan unter diesen Bedingungen verliefen erfolglos und unter Zersetzung von **27** (Abbildung 6). Auch hier konnten die eingesetzten Substrate zurück gewonnen werden.

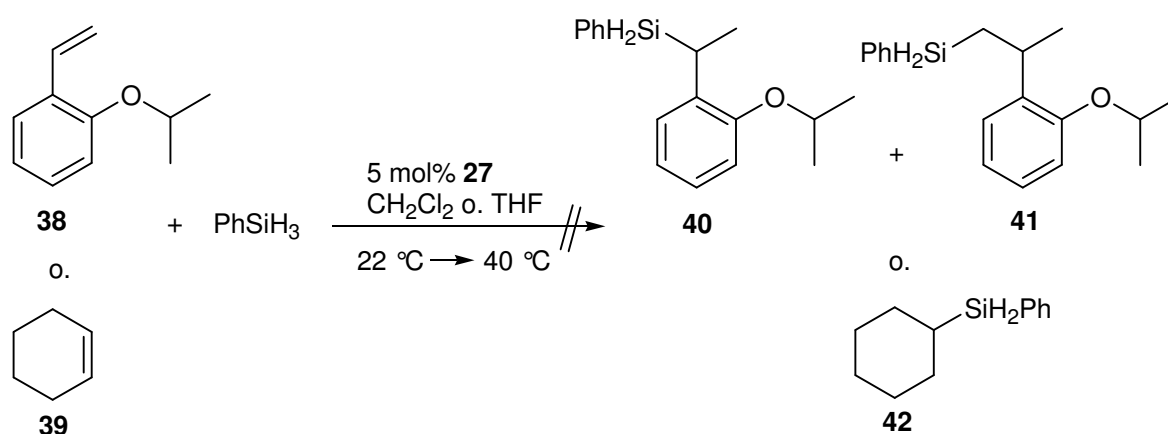
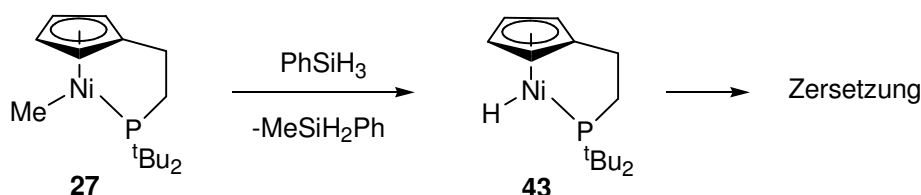


Abbildung 6: Versuche zur katalytischen Aktivität von **27** in Hydrosilylierungsreaktionen mit Phenylsilan

Wird der Cp#Ni-Methyl-Komplex **27** in Dichlormethan gelöst und mit 1 Äquivalent Styrol für 24 h gerührt, ist keine Reaktion zu beobachten und **27** kann fast quantitativ zurück gewonnen werden. Wird **27** allerdings mit 1 Äquivalent Phenylsilan in Dichlormethan gerührt, ist eine langsame Farbveränderung von grün über orange zu rosa zu beobachten. Nach 24 h Reaktionszeit konnte überraschend der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** in ca. 20% Ausbeute NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird diese Reaktion in THF durchgeführt, findet auch ein Farbwechsel der Reaktionslösung statt, allerdings konnte nach der Reaktion kein definiertes Produkt isoliert werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus ca. 10 verschiedenen Zersetzungsprodukten, deren Signale im Bereich von 100 bis 20 ppm liegen und die nicht

weiter identifiziert werden konnten. Diese Ergebnisse wurden mit bekannten Literaturdaten der Cp#Ni-Komplexe verglichen und lassen vermuten, dass das Phenylsilan mit Komplex **27** eventuell zum Hydrido-Komplex **43** reagiert. Das Produkt der Reaktion ist allerdings nicht stabil und zerfällt. Im chlorierten Lösungsmittel bildet sich zu einem kleinen Teil der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24**.



Bei der Umsetzung des Chloro-Komplexes **24** mit Phenylsilan ist keine Reaktion zu beobachten, und auch die Versuche zur katalytischen Hydrosilylierung von Styrol (**35**) mit Phenylsilan unter Katalyse von **24** verliefen erfolglos. Selbst nach 24 h Reaktionszeit bei 65 °C in THF konnten keine Umsetzungen beobachtet werden. Eine Zersetzung von **24** wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Der Chloro-Komplex **24** ist anscheinend zu stabil und reagiert nicht mit dem zugesetzten Silan. Über die Ursachen dieser Reaktionsträgheit des Komplexes **27** unter den gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich nur spekulieren. Der Komplex **27** reagiert mit den zugesetzten Silanen, wahrscheinlich zum Hydrido-Komplex **43**, doch das Reaktionsprodukt ist nicht stabil und zerfällt. Entweder findet keine Insertion des olefinischen Substrates in die Ni-H-Bindung unter Dekomplexierung des Seitenarmes statt, oder die Insertion verläuft nicht schnell genug, bzw. die darauf folgende Abspaltung des Olefins unter Reaktion mit einem weiteren Silanmolekül ist nicht erfolgreich. Der von HUSSAIN postulierte Katalysezyklus wird nicht durchlaufen.

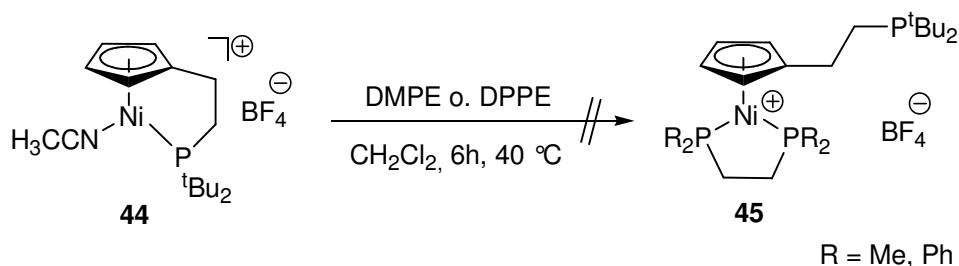
Weitere Untersuchungen zur Aktivität von **27** bzw. **29** als Katalysatoren in anderen Reaktionen stehen noch aus.

## 2.3 Versuche zur selektiven Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes der Cp#Ni-Komplexe

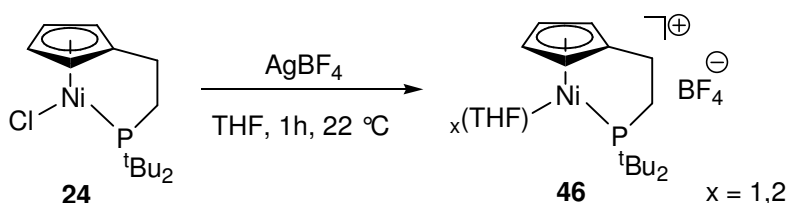
Die zur Reaktivität des Cp#Ni-Methyl-Komplexes **27** in der Hydrosilylierung von Styrol im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse lassen die Vermutung aufkom-

men, dass sich der Komplex **27** durch die Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes zersetzt. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, die durch eine selektive Dekomplexierung des Seitenarmes erzeugte freie Koordinationsstelle am Nickelatom abzusättigen und die unkontrollierte Zersetzung des Komplexes zu verhindern.

Dazu wurde zunächst der kationische Komplex **44**, der durch die Umsetzung von **24** mit  $\text{AgBF}_4$  in Acetonitril zugänglich ist,<sup>44</sup> in Dichlormethan gelöst und mit 2 Äquivalenten 1,2-(Dimethylphosphino)ethan (DMPE) bzw. 1,2-(Diphenylphosphino)ethan (DPPE) umgesetzt und für 6 h gerührt. Durch Verdrängung des Acetonitril-Liganden und Dekomplexierung des Seitenarms sollte sich der Komplex **45** bilden. Doch auch nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 40 °C für 6 h konnte keine Reaktion beobachtet werden. Der Komplex **44** konnte fast quantitativ zurück gewonnen werden.

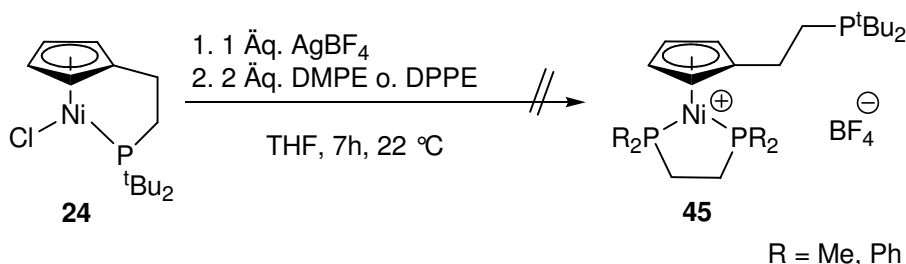


Weniger stark als die Koordination des Acetonitril-Liganden in **44** sollte die Koordination von THF an das „nackte“ [(Phosphanylethyl)cyclopentadienylnickel-Chelat-Kation sein. Daher sollte diese Verbindung weniger stabil und eine Dekomplexierung des Seitenarmes vielleicht eher zu beobachten sein. Mit dem Ziel einen solchen reaktiveren Komplex darzustellen, wurde der  $\text{Cp}^\# \text{Ni}$ -Chloro-Komplex **24** in THF gelöst und mit verschiedenen Reagenzien zur Halogenidabstraktion umgesetzt ( $\text{NaBPh}_4$ ,  $\text{KPF}_6$  und  $\text{AgBF}_4$ ). Bei der Verwendung von  $\text{AgBF}_4$  konnte innerhalb kurzer Zeit und in guter Ausbeute der THF-Komplex **46** gewonnen werden. Die Bildung des Komplexes ist durch einen Farbumschlag der Reaktionslösung von rosa zu dunkel rot gut zu erkennen und das ausgefallene  $\text{AgCl}$  kann leicht abfiltriert werden.

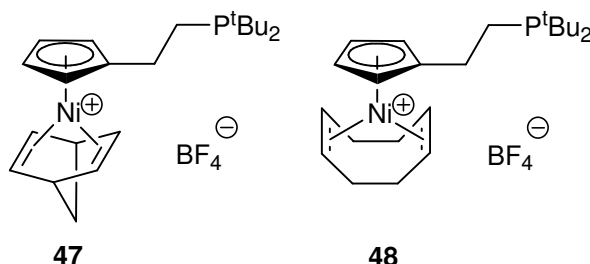


Die Integralverhältnisse der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $d_6$ -Aceton) von **46** sind allerdings im Hinblick auf die Anzahl der an das Nickelatom gebundenen THF-Moleküle nicht eindeutig. Die Intensitäten für koordiniertes THF sind sehr hoch. Die Signale sind sehr breit und schlecht aufgelöst, wie es auch bei anderen Komplexen dieser Art beschrieben wird.<sup>25b</sup> Die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums war daher nicht möglich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt allerdings nur ein Signal bei  $\delta = 106.1$  ppm in Resonanz, das für die Koordination des Phosphanseitenarms an das Nickelatom spricht.<sup>27</sup>

Dieser im folgenden *in situ* dargestellte  $\text{Cp}^*\text{Ni}$ -THF-Komplex **46** wurde dann mit DMPE bzw. DPPE umgesetzt. Dazu wurde **24** in THF gelöst und mit 1 Äquivalent des Silbersalzes versetzt. Nach einer Stunde wurden 2 Äquivalente des jeweiligen zweizähnigen Liganden zur Reaktionsmischung gegeben und diese weitere 6 h gerührt. Allerdings konnte auch hier die Bildung der gewünschten Reaktionsprodukte nicht beobachtet werden.

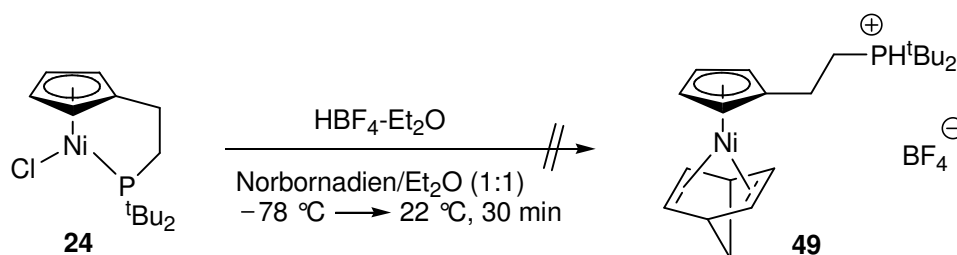


Auch bei den Umsetzungen des *in situ* dargestellten Komplexes **46** mit den sterisch anspruchsvollen Alkenen Norbornadien und 1,5-Cyclooctadien konnten die erwarteten Reaktionsprodukte **47** und **48** nicht isoliert werden.



Da die Versuche zur selektiven Dekomplexierung des Phosphanseitenarms über die kationischen Nickel-Komplexe **44** und **46** nicht erfolgreich waren, wurde der  $\text{Cp}^*\text{Ni}$ -Chloro-Komplex **24** in einer Lösung aus Norbornadien/ Diethylether (1:1) gelöst und bei  $-78$  °C mit einem Äquivalent Tetrafluorborsäure versetzt. Die durch die Protonie-

Die Freisetzung der freien Koordinationsstelle durch die Bindung des Phosphan-Liganden erzeugte freie Koordinationsstelle sollte schnell unter Bindung von Norbornadien abgesättigt werden.

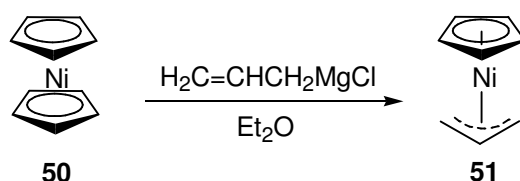


Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des nach Aufarbeitung schwarz-braunen Reaktionsproduktes zeigte starke Signalverbreiterungen, wahrscheinlich aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen, so dass eine Auswertung nicht vorgenommen werden konnte. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde aufgrund der schnellen Zersetzung nicht gemessen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus ca. 30 verschiedenen Zersetzungsprodukten, deren Signale im Bereich von 120 bis 10 ppm liegen und die nicht weiter identifiziert werden konnten.

Weitere Versuche zur selektiven Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes des Phosphanyethylcyclopentadienynickel-Chelat-Fragmentes werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

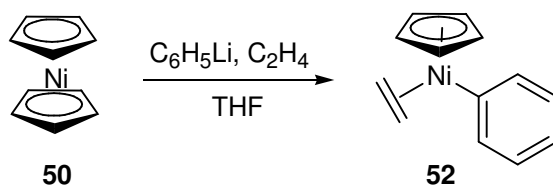
## 2.4 Umsetzung von 24 mit Organolithium- und Grignardverbindungen

Bereits 1961 konnte McCLELLAN zeigen, dass durch Umsetzung von Nickelocen (**50**) mit Allylmagnesiumchlorid ( $\eta^3\text{-Allyl}$ )( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )nickel (**51**) erhalten wird.<sup>48</sup>



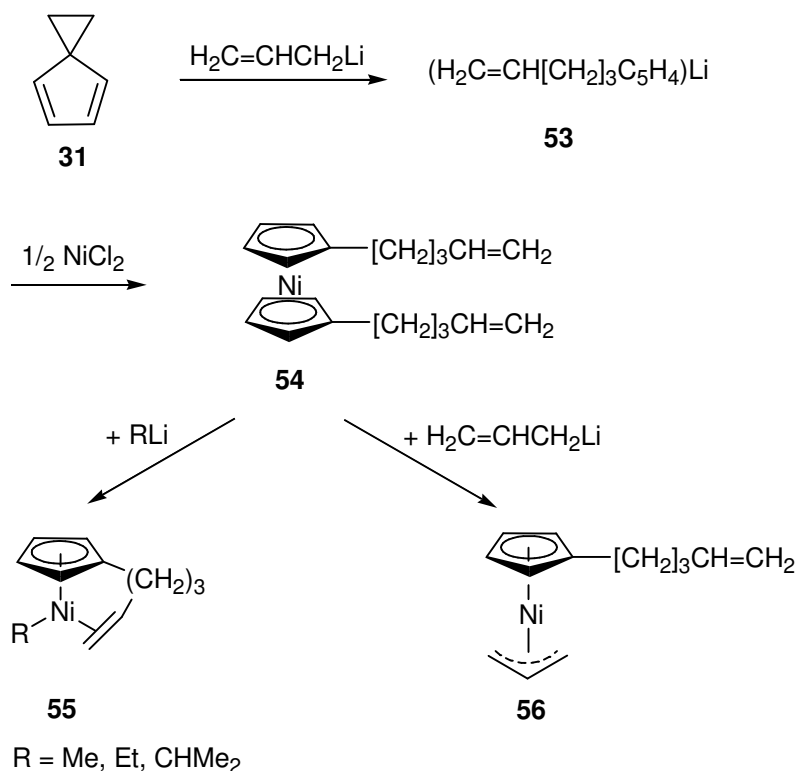
Bei der analogen Reaktion von **50** mit Allyllithium werden außer **51** allerdings auch die beiden *cis,trans*-isomeren Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel-Komplexe erhalten.<sup>49</sup> LEHMKUHL konnte zeigen, dass das Allyllithium, anders als Allylmagnesiumchlorid, nicht zwischen der Ablösung des ersten und des zweiten Cp-Liganden vom Nickelocen unterscheidet.

Alkylolithium- und Aryllithium-Verbindungen reagieren mit **50** in Gegenwart von Alkenen zu Halbsandwichkomplexen wie **52**.<sup>50</sup>

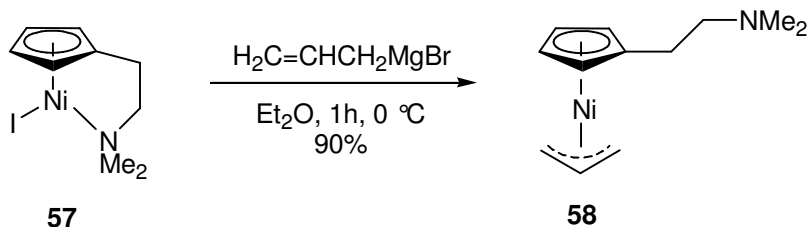


**52** ist nicht beständig und zersetzt sich auch unter Argonatmosphäre bei Temperaturen oberhalb von  $-50^\circ\text{C}$ . In Gegenwart überschüssigen Ethens findet eine Insertion von Ethen in die Phenyl-Nickel-Bindung von **52** statt.<sup>50</sup>

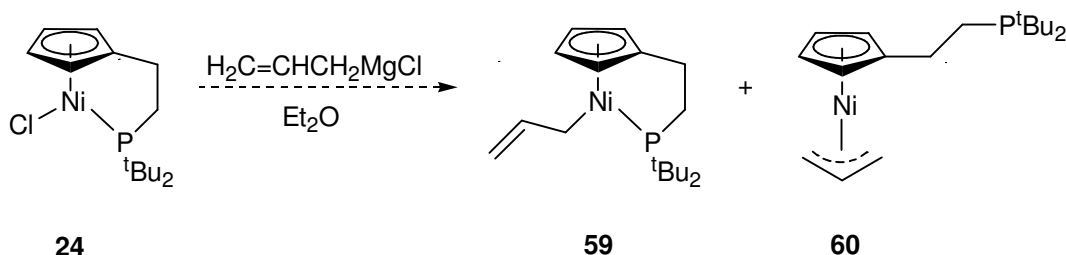
Interessant ist die Reaktion des Nickelocen-Derivates **54**, das durch Umsetzung der Spiroverbindung **31** mit Allyllithium und  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $\text{NiCl}_2$  erhalten wird. Bei Umsetzung von **54** mit Alkylolithium bildet sich der Chelatkomplex **55**. Wird **54** mit Allyllithium zur Reaktion gebracht, wird der Allylligand  $\eta^3$ -koordiniert.<sup>51</sup>



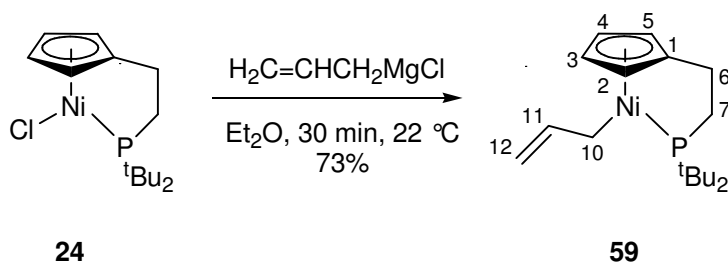
SEGNITZ konnte zeigen, dass sich bei der Umsetzung des Amino-funktionalisierten Cyclopentadienyl-Nickel-Chelatkomplexes **57** mit Allylmagnesiumbromid der Allyl-Nickel-Komplex **58** unter Dekomplexierung des Seitenarmes bildet.<sup>52</sup>



Bei der Umsetzung des Cp#Ni-Chloro-Komplexes **24** mit Allylmagnesiumchlorid sind zwei Reaktionsprodukte denkbar. Bei einer einfachen Ligandenaustauschreaktion würde sich unter Abspaltung von  $\text{MgCl}_2$  der  $\eta^1$ -gebundene 2-Propenyl-Komplex **59** bilden. Auch die Bildung des  $\eta^3$ -gebundenen Allyl-Komplexes **60** unter Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes ist vorstellbar.



Bei der Umsetzung einer Lösung von **24** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei 0 °C mit 1 Äquivalent Allylmagnesiumchlorid in  $\text{Et}_2\text{O}$  war eine sofortige Farbveränderung der Lösung von rosa zu dunkelgrün zu beobachten. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 22 °C gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dabei war eine erneute Farbveränderung der Reaktionslösung zu braun-grün zu beobachten. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet und es konnten zwei Produkte isoliert werden. Neben einer dunkelgrünen Fraktion konnte auch der eingesetzte Chloro-Komplex **24** in 20% Ausbeute zurück gewonnen werden.

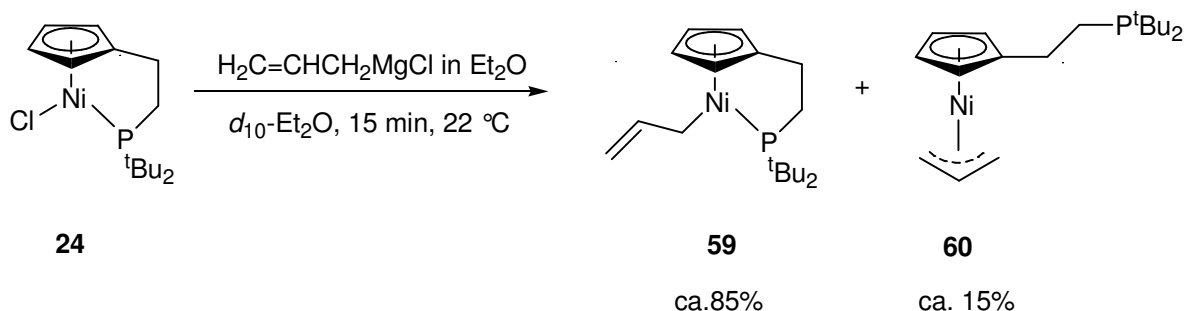


NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei der isolierten dunkelgrünen Fraktion um Verbindung **59** mit dem  $\eta^1$ -koordinierten 2-Propenyl-Liganden handelt. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und zersetzt sich auch als Feststoff sofort.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **59** im Einklang. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) findet sich ein Signal bei  $\delta = 85.9$  ppm. Die Lage des Signals bestätigt, dass das Phosphoratom des Seitenarmes am Nickelatom koordiniert ist.<sup>27</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erzeugen die *tert*-Butylgruppen des Seitenarmes ein Dublett bei  $\delta = 1.34$  ppm ( $^3J_{\text{PH}} = 12.0$  Hz), die Protonen 7-H ein Dublett von Dublett bei  $\delta = 2.27$  ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 16.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz) und die Protonen 6-H ein Dublett von Triplett bei  $\delta = 1.85$  ppm ( $^3J_{\text{PH}} = 20.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz). Die Protonen des Cp-Ringes ergeben ein AA'BB'-System bei  $\delta = 4.89$  ppm für die Protonen 2(5)-H und bei  $\delta = 5.87$  ppm für die Protonen 3(4)-H. Die Protonen 10-H treten bei  $\delta = 1.52$  ppm und das Proton 11-H als Multiplett bei  $\delta = 5.95$  ppm in Resonanz. Die Protonen 12-H ergeben Dubletts bei  $\delta = 4.32$  ppm ( $J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz) und  $\delta = 4.61$  ppm ( $J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) tritt C-10 bei  $\delta = 26.8$  ppm mit einer C,P-Kopplung von  $^2J_{\text{CP}} = 18.1$  Hz in Resonanz, C-11 bei  $\delta = 152.0$  ppm. Das Signal für C-12 tritt bei  $\delta = 100.6$  ppm in Resonanz.

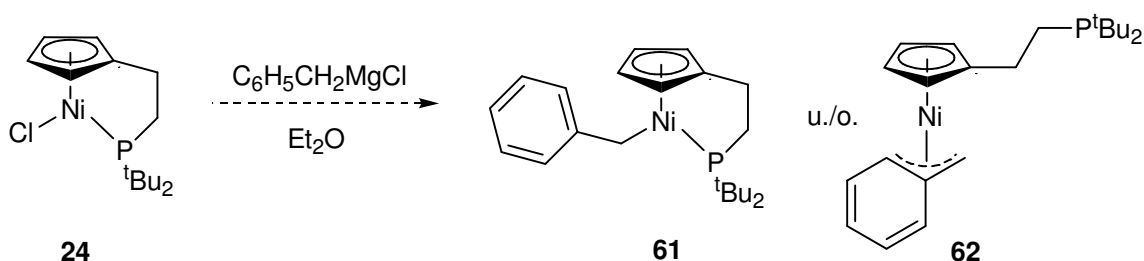
Da bei der Aufarbeitung der Reaktion zwischen **24** und Allylmagnesiumchlorid eine erneute Farbveränderung beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum beobachtet wurde, wurde **24** direkt in  $d_{10}$ - $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit Allylmagnesiumchlorid in  $\text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Nach 15 min Rühren wurde die Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Besonders aussagekräftig war hier das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, in dem zwei Signale zu sehen waren. Das größere Signal lag bei  $\delta = 87.2$  ppm (ca. 85%) und das kleinere bei  $\delta = 30.1$  ppm (ca. 15%). Die Lage der Signale spricht dafür, dass eine Mischung aus den Reaktionsprodukten **59** ( $\delta = 87.2$  ppm, Seitenarm komplexiert) und **60** ( $\delta = 30.1$  ppm, Seitenarm dekomplexiert) in der Lösung vorliegt.<sup>27</sup>



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist allerdings aufgrund der Signale des deuterierten  $\text{Et}_2\text{O}$ , des undeuterierten  $\text{Et}_2\text{O}$  und einer kleinen Menge überschüssigen Allylmagnesiumchlorids sehr unübersichtlich. Es finden sich Signale, die den *tert*-Butylgruppen von **59** und **60** zugeordnet werden können. Diese liegen aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom als Dubletts vor. Im Bereich der Cp-Protonen finden sich Signale, die den Protonen des Produktes **59** mit einem AA'BB'-Systems zugeordnet werden, als auch den Protonen des Cp-Ringes in **60**. Darüber hinaus finden sich noch viele kleinere Signale in diesem Bereich, die dem Produkt **60** zugeordnet werden könnten. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte aufgrund der schnellen Zersetzung der Lösung nicht gemessen werden.

Die gefundenen spektroskopischen Daten sprechen für eine Koordination des 2-Propenyl-Liganden über eine  $\eta^1$ -Koordination (**59**) und nur zu etwa 15% über eine  $\eta^3$ -Koordination mit Dekomplexierung des Phosphanseitenarmes (**60**). **60** ist allerdings unter vermindertem Druck nicht stabil und zersetzt sich unter Rückbildung des eingesetzten Chloro-Komplexes **24**. Die Isolierung von **60** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Höher substituierte Allyl-Grignardverbindungen, wie z. B. das Benzylmagnesiumchlorid, das sowohl  $\eta^1$ - aber auch  $\eta^3$ -binden kann, sollten daher mit **24** umgesetzt werden. Durch die größere Stabilität des Benzyl-Liganden sollten eine Isolierung und eventuell auch eine Trennung der Reaktionsprodukte **61** und/oder **62** möglich sein.



Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Komplex **24** mit einer Reihe weiterer Organolithium- und Grignardverbindungen umgesetzt werden. Einen Überblick gibt Abbildung 7.

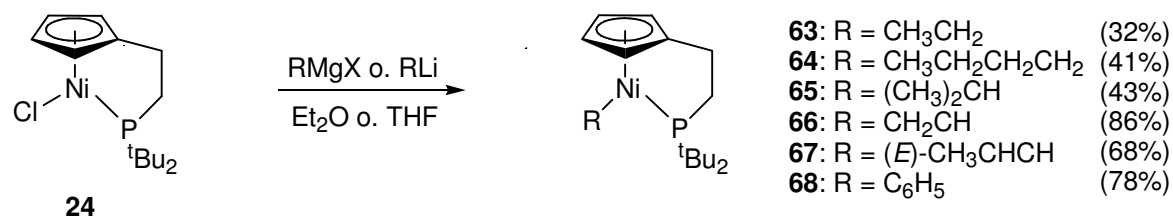
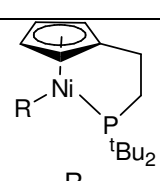


Abbildung 7: Durch Umsetzung von **24** mit Organolithium- und Grignardverbindungen dargestellte Komplexe

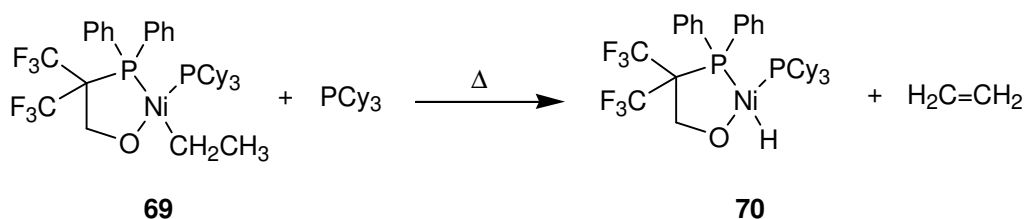
Tabelle 2 gibt die wichtigsten spektroskopischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alky-, Alkenyl- und Aryl-Cp#Ni-Komplexe wieder.

Tabelle 2: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Alkyl-, Alkenyl- und Arylkomplexe (in CDCl<sub>3</sub> gemessen)

| Verbindung                                                                                     | <sup>1</sup> H-NMR<br>δ [ppm] |                                                         |       | <sup>13</sup> C-NMR<br>δ [ppm]               | <sup>31</sup> P-NMR<br>δ [ppm] |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|--------------------------------|
|  <p>R =</p> | Cp<br>AA'BB'-<br>System       | <i>t</i> -Butyl<br>( <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> [Hz]) | Ni-C  | Ni-C<br>( <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]) |                                |
| CH <sub>3</sub> <sup>23</sup><br><b>27</b>                                                     | 5.13<br>5.70                  | 1.36<br>(12.7)                                          | -1.07 | -43.5<br>(20.3)                              | 90.0                           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub><br><b>63</b>                                                   | 5.06<br>5.69                  | 1.31<br>(13.2)                                          | 0.37  | -22.2<br>(19.9)                              | 85.9                           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub><br><b>64</b>                   | 5.04<br>5.68                  | 1.31<br>(12.0)                                          | 0.33  | -14.4<br>(20.1)                              | 85.9                           |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH<br><b>65</b>                                                | 5.05<br>5.61                  | 1.34<br>(12.2)                                          | 1.43  | -5.7<br>(17.6)                               | 81.3                           |
| CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub><br><b>59</b>                                                 | 4.89<br>5.87                  | 1.34<br>(12.0)                                          | 1.52  | 26.8<br>(18.1)                               | 85.9                           |
| CH <sub>2</sub> CH<br><b>66</b>                                                                | 5.13<br>5.68                  | 1.35<br>(12.9)                                          | 6.34  | 137.8<br>(26.4)                              | 90.9                           |
| (E)-CH <sub>3</sub> CHCH<br><b>67</b>                                                          | 5.17<br>5.71                  | 1.32<br>(13.1)                                          | 5.73  | 126.5<br>(26.3)                              | 91.2                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br><b>68</b>                                                     | 5.13<br>5.73                  | 1.28<br>(12.9)                                          | —     | 141.5<br>(23.6)                              | 88.4                           |

Im Vergleich zum eingesetzten Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** sind sowohl die Protonen der *tert*-Butylgruppen der Seitenarme als auch die Protonen der Cyclopentadienylringe in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindungen **27**, **59** und **63-68** durch die elektronenschiebenden Liganden leicht hochfeldverschoben. Die Protonen an den Kohlenstoffatomen, die an das Nickelzentrum gebunden sind, treten in charakteristischen Bereichen in Resonanz. In den Alkylkomplexen **63-65** liegen die Signale in einem Bereich von  $\delta = -1.0$  bis  $1.5$  ppm und in den Alkenylkomplexen **66** und **67** im aromatischen Bereich bei  $\delta = 6.34$  bzw.  $5.73$  ppm. Diese Regelmäßigkeit ist auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) für die Signale der Kohlenstoffatome, die direkt am Nickelatom gebunden sind, zu beobachten. Durch das komplexierte Phosphoratom treten diese C-Atome als Dubletts mit einer charakteristischen C,P-Kopplung von ca.  $^2J_{\text{CP}} = 20$  bis  $25$  Hz in Resonanz. Auch die Signale der Verbindungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen, dass das Phosphoratom am Nickelatom koordiniert ist. Die Signale liegen im Bereich von  $\delta \approx 90$  ppm und sind durch die elektronenschiebenden Liganden im Vergleich zum Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** leicht hochfeldverschoben.

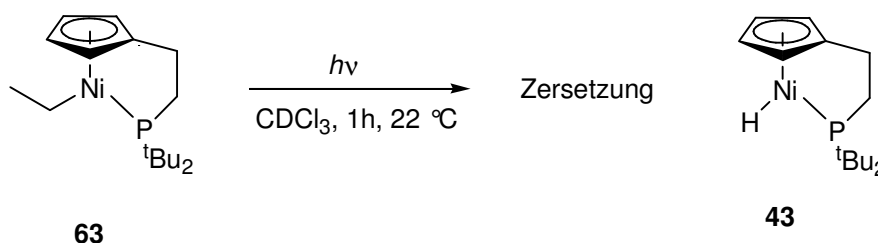
Im SHOP-Prozess (s. Einleitung) wird als Katalysator eine Nickelhydrid-Spezies angenommen, die aus einem Nickelalkyl-Komplex durch  $\beta$ -Hydrideliminierung gebildet wird.<sup>16a</sup> KEIM konnte Hinweise auf diesen Nickelhydrid-Mechanismus finden.<sup>53</sup> Beim Erwärmen des Nickel-Komplexes **69** auf  $20^\circ\text{C}$  wird Ethen in einem  $\beta$ -Hydrideliminierungsschritt unter Bildung des stabilen Hydrido-Komplexes **70** freigesetzt.



Auch bei den Cp#Ni-Alkyl-Komplexen **63** und **64** ist eine solche  $\beta$ -Hydrideliminierung unter Bildung des Hydrido-Komplexes **43** denkbar. Deshalb wurde **63** direkt in einem NMR-Röhrchen in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit einer Quecksilberhochdrucklampe für  $1$  h bestrahlt. Dabei war ein langsamer Farbwechsel der Reaktionslösung von grün zu braun zu beobachten.

Bei den anschließenden NMR-Messungen waren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr breite Signale zu erkennen, die keine Rückschlüsse auf das Reaktionsprodukt zuließen. Im

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurden ca. 20 verschiedene Zersetzungssignale im Bereich von  $\delta = 20$  bis 100 ppm gefunden.



## 2.5 Cyclopentadienylnickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe

Übergangsmetall- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe des allgemeinen Typs  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  sind als Ausgangsverbindungen für organometallische  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Systeme geeignet. Besonders in den letzten Jahren stieg das Interesse an diesen Verbindungen als Vorstufen für den großen Bereich der metallorganischen Verbindungen, die konjugierte  $\pi$ -Systeme enthalten.<sup>54</sup> Dabei erstrecken sich die Studien auf einfache Komplexe mit einer einzigen Metall-Alkynyl-Gruppe bis hin zu Polymeren mit bis zu 10 000  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten in der Polymerkette. Die Einführung eines Metallzentrums in eine konjugierte Polymerkette kann eine Reihe neuer Eigenschaften erzeugen, z. B. magnetische, elektronische, optische oder Redox Eigenschaften. Dadurch unterscheiden sich diese Verbindungen von konventionellen organischen Polymerketten, und es bieten sich Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der elektronischen Kommunikation („molekulare Drähte“)<sup>55</sup> und als Bausteine für metallorganische Materialien, die Eigenschaften wie flüssigkristallines Verhalten,<sup>56</sup> optische Nichtlinearität,<sup>57</sup> Lumineszenz<sup>58</sup> oder elektrische Leitfähigkeit<sup>59</sup> aufweisen können. Diese Eigenschaften lassen sich hauptsächlich auf die starre Struktur, die hohe Stabilität und die ausgeprägte  $\pi$ -Elektronenkonjugation zurückführen. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wird besonders intensiv in Hinblick auf die Bildung von Clustern,<sup>60</sup> in denen der Alkynylligand Metallzentren verbrückt, und die Umwandlung des Liganden zu Vinyliden-, Allenyliden- oder Cumulenyliden-Einheiten<sup>61</sup> untersucht.

Konventionelle Synthesen von Übergangsmetall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen gelingen durch die Umsetzung von Metallhalogeniden mit anionischen Alkynylierungsreagenzien, wie z. B. mit einem Alkalimetall,<sup>62</sup> Magnesium-<sup>63</sup> oder Kupfer(I)alkynyl<sup>63</sup> oder durch die

direkte Dehydrohalogenierung<sup>64</sup> von Metallhalogeniden mit aktiven Alkinen mit elektronenziehenden Substituenten.

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Übergangsmetall-Alkynyl- $\sigma$ -Komplexen der 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt) entwickelten SONOGASHIRA und HAGIHARA. Dabei handelt es sich um eine Kuper(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden mit terminalen Alkinen in einem Amin als Lösungsmittel (Abbildung 8).<sup>65</sup> Dieser Ansatz, der im Allgemeinen in Diethylamin, Diisopropylamin oder Piperidin unter Rückfluss geführt wird, ermöglicht die Synthese von Mono- oder Dialkynylverbindungen mit *trans*-Stellung der Liganden an den quadratisch-planar umgebenen Metallzentren.

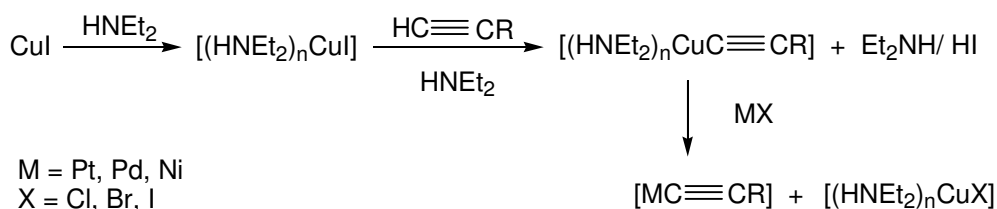
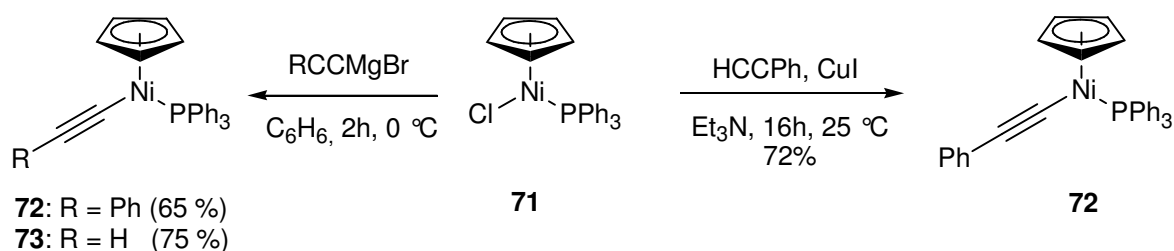
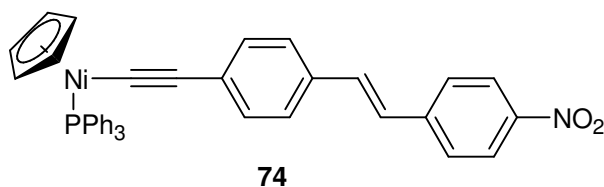


Abbildung 8: Synthese von Metallalkynylen durch Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung<sup>65</sup>

Die Darstellung der ersten Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit einem  $\sigma$ -Alkynyl-Liganden gelang HAGIHARA ausgehend von **71** durch Umsetzung mit Alkynylgrignardverbindungen<sup>66</sup> und BRUCE durch Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung mit terminalen Alkinen.<sup>67</sup>

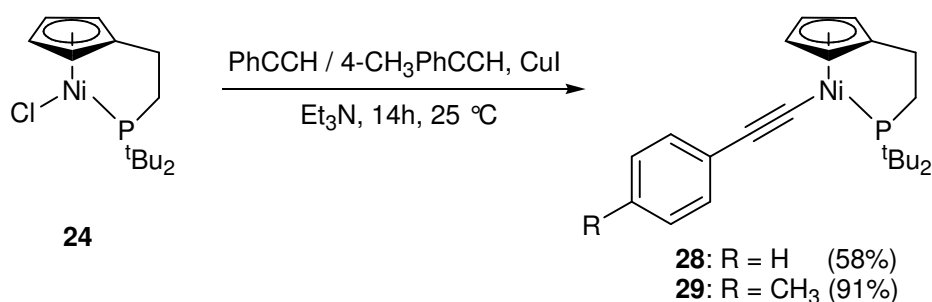


HUMPFREY untersuchte Cp-Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe wie **74** mit konjugierten  $\pi$ -Systemen besonders im Hinblick auf ihre nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften und ihr elektrochemisches Verhalten (Cyclische Voltammetrie).<sup>68</sup>



Diese Untersuchungen setzte GALLAGHER fort und synthetisierte eine ganze Reihe weiterer Cp-Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe.<sup>69</sup> Ein besonderer Schwerpunkt lag hier auf der Einführung verschiedener Substituenten an die Dreifachbindung sowie den Einfluss dieser auf die Struktur der Komplexe.<sup>69b</sup>

HUSSAIN gelang durch Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung die Darstellung der Phosphanylalkylcyclopentadienyl- $\sigma$ -Alkynyl-Chelatkomplexe **28** und **29** ausgehend von **24**.<sup>23</sup>



Motiviert von diesen Ergebnissen wurde der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** im Rahmen dieser Arbeit mit einer Reihe terminaler Alkine unter Cu(I)-Katalyse umgesetzt. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die dargestellten einkernigen Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Nickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe aus terminalen Alkinen, mit denen interessante Folgereaktionen durchgeführt wurden.

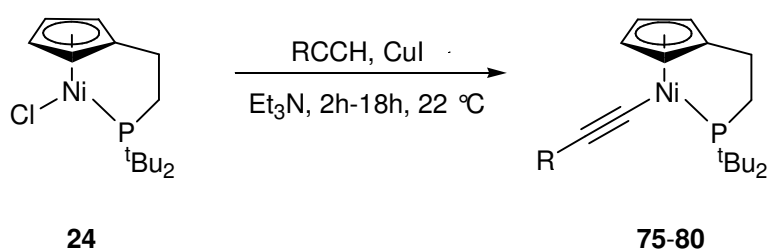
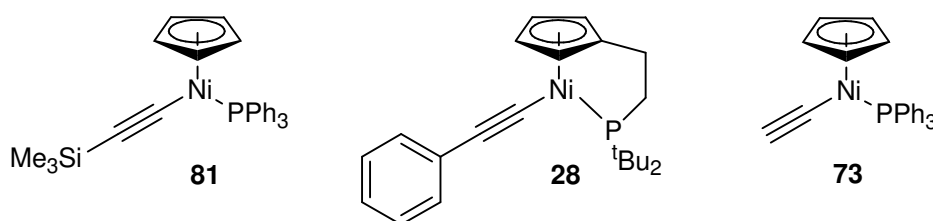


Tabelle 3: Durch Cu(I)-Katalyse dargestellte einkernige Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Nickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe

| Verbindung | R =                  | Reaktionsdauer | Ausbeute (%) |
|------------|----------------------|----------------|--------------|
| <b>75</b>  | SiMe <sub>3</sub>    | 6 h            | 86           |
| <b>76</b>  | CMe <sub>2</sub> OH  | 12 h           | 76           |
| <b>77</b>  | CH(OEt) <sub>2</sub> | 2 h            | 68           |
| <b>78</b>  | 2-pyridyl            | 8 h            | 71           |
| <b>79</b>  | Ferrocenyl           | 18 h           | 87           |
| <b>80</b>  | 4-Ferrocenylphenyl   | 15 h           | 68           |

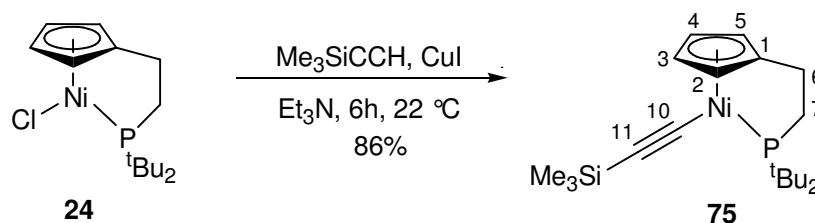
### 2.5.1 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(ethynyl)nickel(II) (**82**)

Wie GALLAGHER<sup>69</sup> und HUSSAIN<sup>23</sup> zeigen konnten, eignet sich die von SONOGASHIRA und HAGIHARA entwickelte Cu(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden mit terminalen Alkinen in Et<sub>3</sub>N zur Darstellung von Nickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen wie **81** oder **28**.  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen wie **73** wird allgemein besonderes Interesse zuteil, da die terminale Alkynylfunktion z. B. in Kupplungsreaktionen umgesetzt werden kann.<sup>70</sup>



Der Einsatz von Acetylen als Alkin Komponente in der Cu(I)-katalysierten Dehydrohalogenierung ist schwierig, da das Gas schlecht zu dosieren und aufgrund seiner Toxizität nicht leicht im Labormaßstab zu handhaben ist. Einfacher ist hier die Verwendung der gängigen und kommerziell erhältlichen Acetylen-Äquivalente Trimethylsilyl-ethin und 2-Methyl-3-buten-2-ol. Diese können nach der Reaktion zu einem terminalen Alkin umgesetzt werden.<sup>71</sup>

Die Umsetzung von **24** mit Trimethylsilyl-ethin führte nach 6 h in 86% Ausbeute zu dem Komplex **75**. **75** ist vergleichbar zu anderen Cp#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe, und fällt als grüner Feststoff an.



Die Konstitution von **75** wird durch die spektroskopischen Daten der Verbindung belegt. Das Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 392$  den Molekülionenpeak sowie die einzelnen Abspaltungen der *tert*-Butylgruppen und des Alkynyl-Liganden. Die starke

Bande bei  $\tilde{\nu} = 2013 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum ist der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zuzuordnen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erzeugen die *tert*-Butylgruppen des Seitenarmes ein Dublett bei  $\delta = 1.44 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{PH}} = 13.6 \text{ Hz}$ ), die Protonen 7-H ein Dublett von Dublett bei  $\delta = 2.42 \text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PH}} = 16.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ) und die Protonen 6-H ein Dublett von Triplet bei  $\delta = 1.95 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{PH}} = 20.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ). Die Protonen des Cp-Ringes ergeben ein AA'BB'-System bei  $\delta = 5.44 \text{ ppm}$  für die Protonen 2(5)-H und bei  $\delta = 5.59 \text{ ppm}$  für die Protonen 3(4)-H. Die Protonen der Methylgruppen am Si-Atom treten als Singulett bei  $\delta = -0.03 \text{ ppm}$  in Resonanz.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) tritt das  $\alpha$ -C-Atom (C-10) bei  $\delta = 115.3 \text{ ppm}$  mit einer C,P-Kopplung von  $^2J_{\text{CP}} = 32.0 \text{ Hz}$  in Resonanz, das  $\beta$ -C-Atom (C-11) bei  $\delta = 125.4 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{CP}} = 1.5 \text{ Hz}$ ). Das Singulett bei  $\delta = 104.0 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt, wie auch die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung des  $\alpha$ -C-Atoms, dass die Seitenkette komplexiert ist.<sup>27</sup>

Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **75** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es wird vergleichbar mit **24** nur ein Redoxprozess ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ) beobachtet.

Tabelle 4: Cyclovoltammetrische Daten von **75** [ $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{75}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

| $\nu [\text{mV/s}]$ | $E_{\text{pa}} [\text{V}]$ | $E_{\text{pc}} [\text{V}]$ | $\Delta E$ | $E_{1/2} [\text{V}]$ |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------|
| 200                 | 0.064                      | -0.033                     | 0.097      | 0.016                |
| 500                 | 0.098                      | -0.078                     | 0.176      | 0.010                |
| 1000                | 0.127                      | -0.111                     | 0.238      | 0.008                |

Durch den elektronenziehenden Substituenten ist in **75** eine Oxidation bzw. Reduktion im Vergleich zu **24** leichter möglich. Sowohl das Oxidations- als auch das Reduktionspotential liegen um ca. 0.2 V niedriger als in **24**. Somit ist auch das Halbstufenpotential viel kleiner als beim Chloro-Komplex **24**. Die Elektronendichte am Nickelatom ist somit in **75** größer als in **24**. Abbildung 9 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **75**.

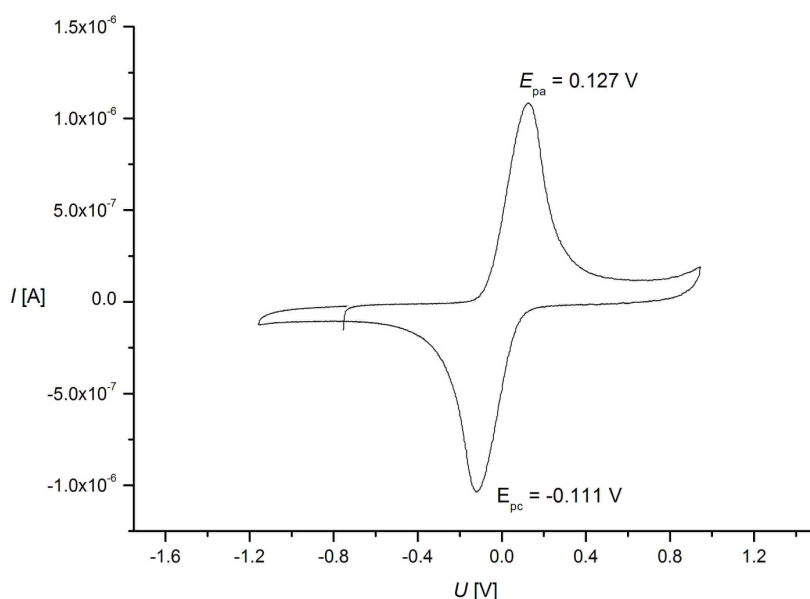
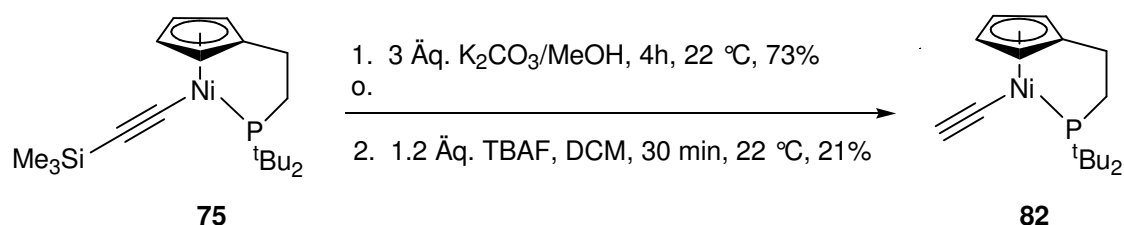
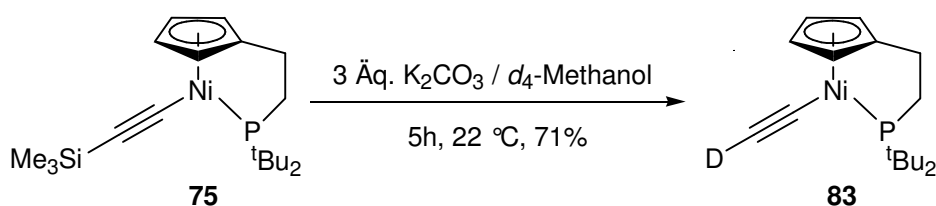


Abbildung 9: Cyclovoltammogramm von **75** [ $\nu = 1000$  mV/s,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1$  mol/L in DCM,  $c(\mathbf{75}) = 2.0$  mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

Die anschließende Entschützung von **75** zum terminalen Alkin **82** wurde über zwei Syntheserouten versucht.



In der ersten Synthese wurde für die Protidesilylierung 3 Äquivalente Kaliumcarbonat mit 1 Äquivalent **75** für 4 h in Methanol gerührt. Nach Aufarbeitung wurde **82** mit einer terminalen Alkinylfunktion in 73% Ausbeute erhalten. Die zweite Variante mit TBAF als Entschützensreagenz verlief zwar in einer sehr viel kürzeren Reaktionszeit (30 min), allerdings in einer erheblich schlechteren Ausbeute von nur 21%. Die geringe Ausbeute begründet sich wahrscheinlich durch Zersetzung von **82**. Es konnte kein **75** zurück gewonnen werden. Auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (1 Äq. TBAF, 10 min, 0 °C) konnte die Ausbeute nicht verbessert werden. Wurde **75** mit Kaliumcarbonat in  $d_4$ -Methanol umgesetzt, wurde der deuterierte Komplex **83** in 71% Ausbeute erhalten.



Die Identifizierung von **82** und **83** erfolgte NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR), sowie durch Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie. Eine Diskussion der analytischen Daten von **82** im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit dargestellten einkernigen  $\text{Cp}\#\text{Ni}-\sigma$ -Alkynyl-Komplexen erfolgt in Kap. 2.5.7. Abbildung 10 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **82**.

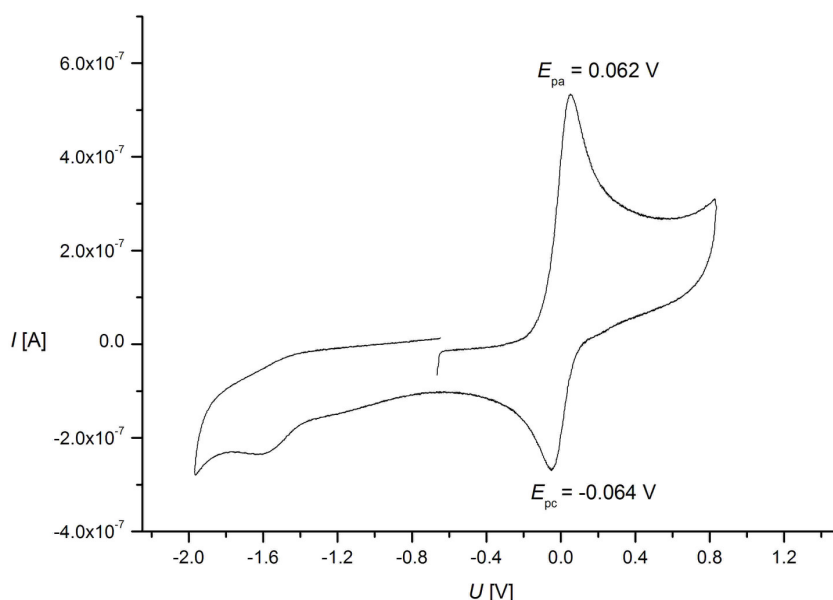


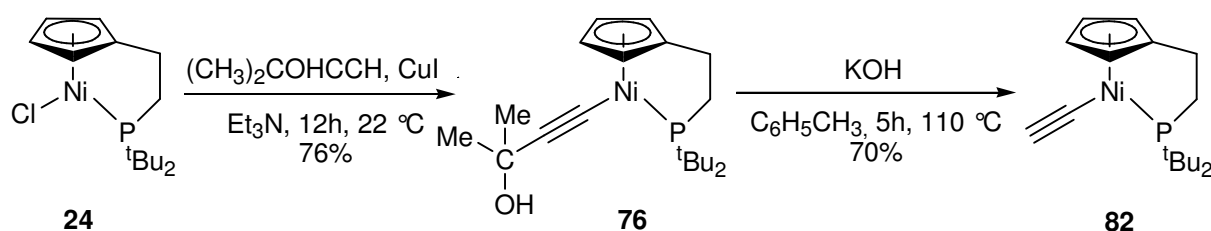
Abbildung 10: Cyclovoltammogramm von **82** [ $\nu = 1000\text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1\text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{82}) = 2.0\text{ mmol/L}$ ,  $T = 293\text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

Neben dem reversiblen Redoxprozess ist durch den großen Messbereich auch eine irreversible Reduktion bei  $-1.575\text{ V}$  erkennbar, wobei es sich wahrscheinlich um die Reduktion der Phosphinogruppe des Seitenarmes handelt.<sup>69b</sup> **82** ist durch die fehlende Trimethylsilylgruppe leichter zu oxidieren als **75**. Tabelle 5 gibt die gemessenen cyclovoltametrischen Daten wieder.

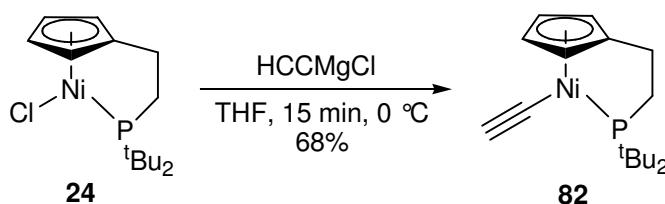
Tabelle 5: Cyclovoltammetrische Daten von **82** [ $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**82**) = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH<sup>+</sup>]

| $\nu$ [mV/s] | $E_{pa}$ [V] | $E_{pc}$ [V] | $\Delta E$ | $E_{1/2}$ [V] |
|--------------|--------------|--------------|------------|---------------|
| 200          | 0.059        | -0.069       | 0.128      | -0.005        |
| 500          | 0.060        | -0.070       | 0.130      | -0.005        |
| 1000         | 0.062        | -0.064       | 0.126      | -0.001        |

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexes **82** ist über den Komplex **76** gegeben. Dieser konnte durch die Umsetzung von **24** mit 2-Methyl-3-buten-2-ol in Et<sub>3</sub>N unter Cu(I)-Katalyse in 76% Ausbeute erhalten werden. Wurde **76** anschließend mit 4 Äquivalenten Kaliumhydroxid in Toluol<sup>72</sup> für 5 h auf 110 °C erhitzt, konnte auch hier nach Aufarbeitung **82** in 70% Ausbeute isoliert werden.



Eine weitere Methode zur Darstellung von **82** ist durch die Umsetzung von **24** mit Ethynylmagnesiumchlorid gegeben. Hier wird **82** in 68% Ausbeute erhalten (zur Umsetzung von **24** mit Organolithium- und Grignardverbindungen s. a. Kap. 2.4).



Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **76** sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **76** ist im Anhang dieser Arbeit wiedergegeben.

Tabelle 6: Cyclovoltammetrische Daten von **76** [ $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**76**) = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH<sup>+</sup>]

| $\nu$ [mV/s] | $E_{pa}$ [V] | $E_{pc}$ [V] | $\Delta E$ | $E_{1/2}$ [V] |
|--------------|--------------|--------------|------------|---------------|
| 200          | 0.152        | -0.267       | 0.419      | -0.058        |
| 500          | 0.170        | -0.251       | 0.421      | -0.041        |
| 1000         | 0.158        | -0.246       | 0.404      | -0.044        |

Die große Differenz von  $\Delta E$  weist darauf hin, dass der Redoxprozess hier nicht ideal reversibel verläuft. Durch den elektronenreichen Substituenten ist **76** leichter zu oxidieren als **24**. Dies ist auch an dem negativen Halbstufenpotential von **76** im Vergleich zu **24** und **75** zu erkennen.

## 2.5.2 Reaktion von **82** mit Dicobaltoctacarbonyl

Viele Verbindungen, die eine Alkinylfunktion enthalten, reagieren mit Dicobaltoctacarbonyl zu Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplexen **85** (Abbildung 11).<sup>73</sup>

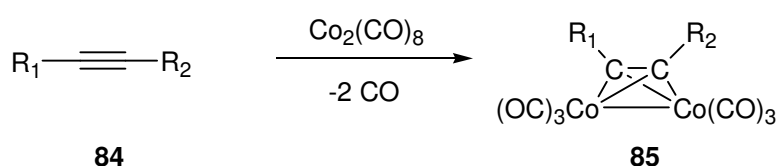
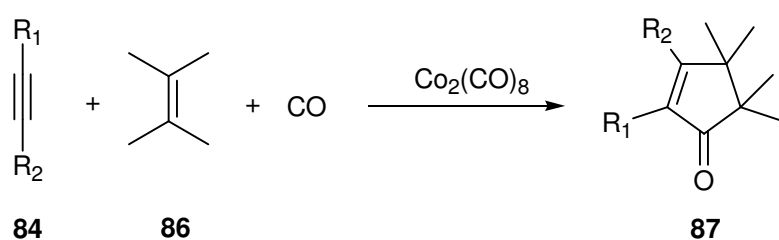


Abbildung 11: Reaktion zwischen Alkin **84** und Dicobaltoctacarbonyl zu einem Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex **85**

Dadurch kann nicht nur die Dreifachbindung geschützt werden,<sup>74</sup> sondern es wird auch der Winkel der C-Atome der Dreifachbindung zueinander verändert, was bei Ringschlussreaktionen ausgenutzt werden kann. So wird dies u. a. in der Pauson-Khand-Reaktion genutzt, in der aus einem Alkin, einem Alken und CO mit Dicobaltoctacarbonyl ein substituiertes Cyclopentenon **87** aufgebaut wird (Abbildung 12).<sup>75</sup>



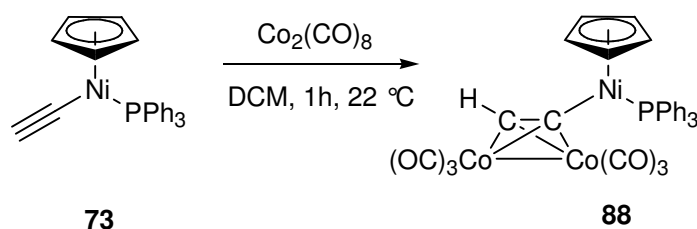
$\text{R}_1 > \text{R}_2$

Abbildung 12: Pauson-Khand-Reaktion zur Darstellung substituierter Cyclopentenone mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

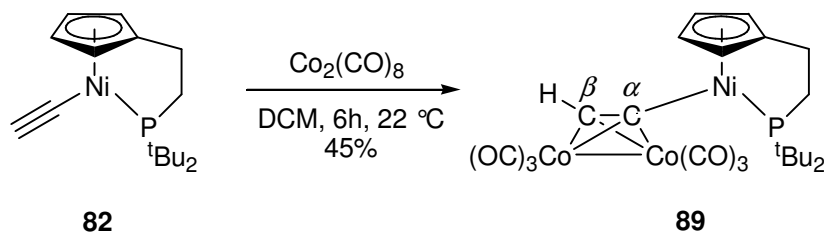
Im ersten Reaktionsschritt bildet sich aus dem Alkin und dem Dicobaltoctacarbonyl der Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex, der in der Regel zunächst isoliert und anschließend in einer stöchiometrischen Reaktion mit dem Alken und CO umgesetzt wird. Die Cyclisierung verläuft in Bezug auf das Alkin regio- und in Bezug auf das Alken stereoselektiv. Der größere Substituent des Alkins befindet sich bevorzugt in

Nachbarstellung zur Ketofunktion.<sup>76</sup> Es sind auch viele katalytische Pauson-Khand-Reaktionen bekannt.<sup>76</sup>

Bei der Umsetzung des Cp-Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexes **73** mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  konnte GALLAGER das Reaktionsprodukt **88** aufgrund seiner schnellen Zersetzung nur IR-spektroskopisch untersuchen. Die Banden für die Carbonylgruppen liegen bei  $\tilde{\nu} = 2061, 2022, 1991 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>69b</sup>



Wird allerdings der Cp#Ni-Komplex **82** mit chelatisiertem Seitenarm mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  umgesetzt, bildet sich Komplex **89** in 45% Ausbeute. Der Komplex **82** wird in DCM gelöst und unter Ausschluss von Licht zu einer Lösung aus Dicobaltoctacarbonyl in DCM getropft. Dabei ist eine schwache Gasentwicklung zu beobachten. Nach insgesamt 6 h Reaktionszeit wird die Reaktionslösung aufgearbeitet und der luftempfindliche braune Komplex **89** erhalten.



**89** ist im Gegensatz zum Cp-Nickel-Komplex **88** von GALLAGHER stabil und kann nicht nur IR-spektroskopisch, sondern auch NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Dies zeigt, dass der chelatisierte Seitenarm den Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex stabilisiert.

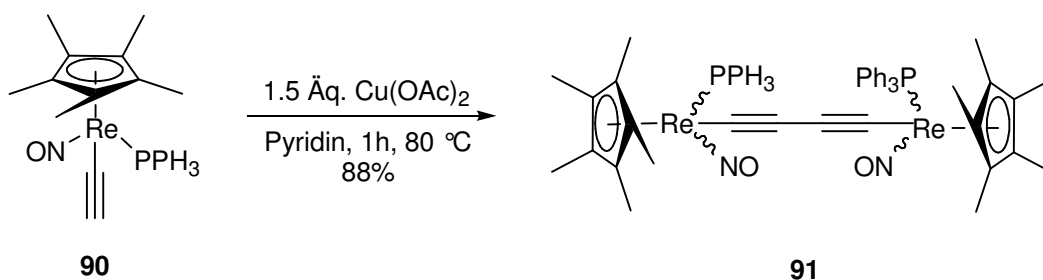
Die spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **89** in Einklang. Im IR-Spektrum liegen die starken Banden der Carbonylgruppen bei  $\tilde{\nu} = 2050, 2007 \text{ und } 1973 \text{ cm}^{-1}$  und im Vergleich zu **88** zu kleinerer Wellenzahl verschoben. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) fällt sofort die starke Tieffeldverschiebung des Protons am  $\beta$ -C-Atom der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung auf. Während es in **82** bei  $\delta = 1.46 \text{ ppm}$  in Resonanz tritt, erscheint das Signal in **89** bei  $\delta = 5.96 \text{ ppm}$ . Diese

starke chemische Verschiebung wird auch in anderen Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplexen beobachtet.<sup>77</sup> Die Protonen des Cyclopentadienylringes sind im Vergleich zu **82** ebenfalls tieffeldverschoben und treten bei  $\delta = 5.50$  und  $5.73$  ppm als AA'BB'-System in Resonanz. Die Protonen der Seitenkette und der *tert*-Butylgruppen sind leicht hochfeldverschoben.

Während das  $\alpha$ -C-Atom von **89** im Vergleich zu **82** leicht tieffeldverschoben ist [ $\delta = 87.4$  ppm ( $^2J_{CP} = 28.0$  Hz)], ist das  $\beta$ -C-Atom durch den Dicobalthexacarbonyl-Liganden im  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) leicht ins höhere Feld verschoben [ $\delta = 100.7$  ppm ( $^3J_{CP} = 1.6$  Hz)]. Die Carbonylkohlenstoffatome treten als breite Signale bei  $\delta = 204.2$  ppm in Resonanz. Die gefundenen Werte der Elementaranalyse sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für **89**.

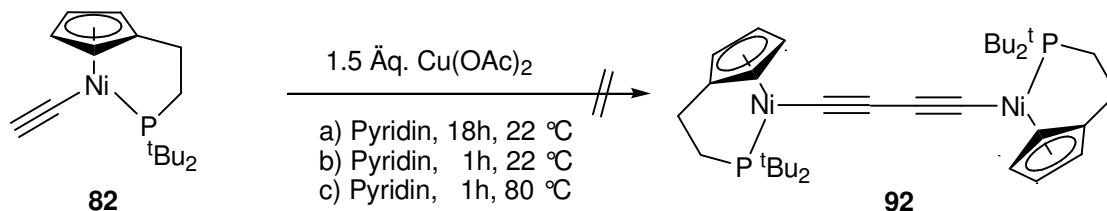
### 2.5.3 Versuche zur Dimerisierung von **82** und Kupplung von **82** mit **24**

Zur Dimerisierung terminaler Alkine haben sich in den letzten Jahrzehnten viele Methoden etabliert. Vor allem Kupfer- und Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen erweisen sich als sehr erfolgreich, doch auch Kupplungsreaktionen acetylenischer Grignard-Derivate und auch andere Übergangsmetalle wurden für Acetylenkupplungen eingesetzt, von denen bisher allerdings keine Methode eine breite Anwendbarkeit erlangt hat.<sup>78</sup> Es finden sich allerdings nur sehr wenige Beispiele zur Dimerisierung von Cyclopentadienylmetall-Komplexen mit einer terminalen Alkinylfunktion.<sup>70c,79</sup> Eine sehr erfolgreiche Methode beschreibt GLADYSZ<sup>70c</sup> bei der Synthese des Komplexes **91**, der in 88% Ausbeute als Diastereomerengemisch durch Kupplung des racemischen Cp-Rhenium-Komplexes **90** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in Pyridin - ähnlich der Glaserkupplung<sup>78</sup> - erhalten wird.



PINTO beschreibt z. B. die Dimerisierung von Ethynylferrocen mit Hilfe eines Pd-Cu-Katalysators in Triethylamin.<sup>80</sup>

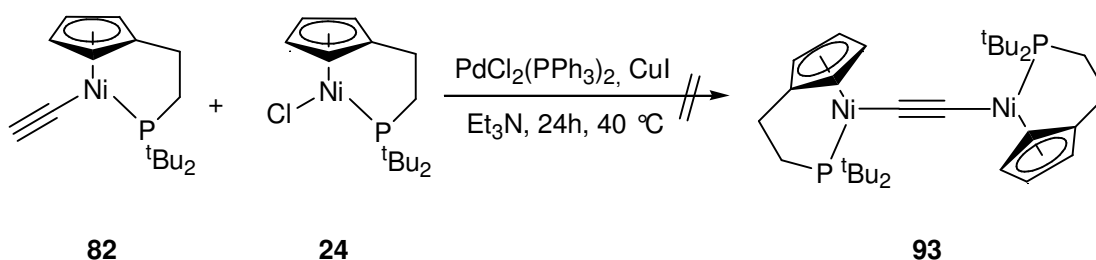
Die Dimerisierungsversuche des Cp#Ni-Komplexes **82** mit Cu(OAc)<sub>2</sub> in Pyridin führten bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Temperaturen allerdings nur zur Zersetzung von **82**. Das gewünschte Produkt **92** konnte nicht isoliert werden.



Und auch der Versuch der Dimerisierung von **82** unter Verwendung eines Katalysatorgemisches aus PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuI in Diisopropylamin führte nicht zur gewünschten Reaktion. Durch die Zugabe von Dimethylsulfoxid als Oxidationsmittel<sup>81</sup> konnte lediglich die Zersetzung von **82** beobachtet werden. Die Isolierung des Dinickelbutinylen-Komplexes **92** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

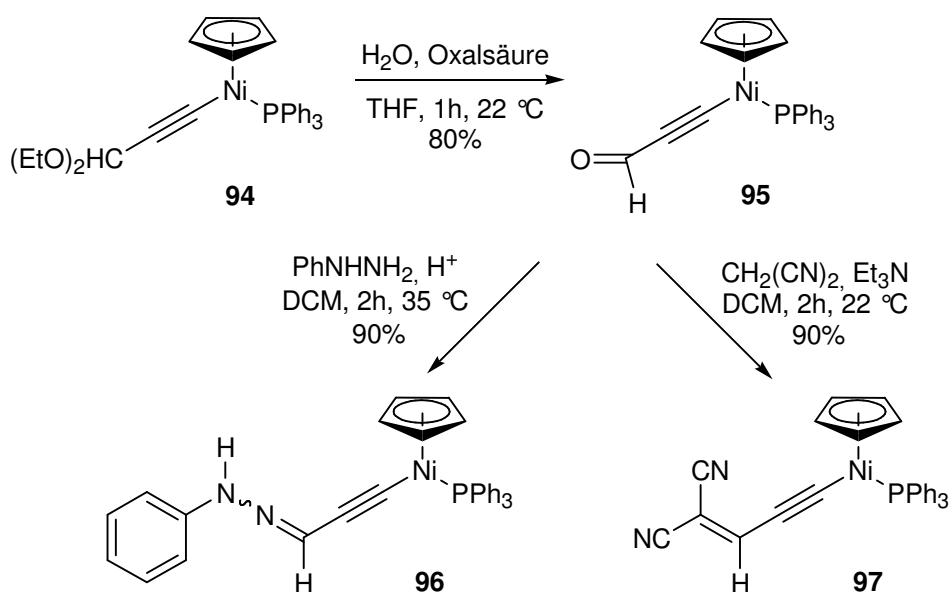


Viele Komplexe mit terminaler Alkinylfunktion reagieren in Gegenwart basischer Amine und eines Pd-Cu-Katalysators durch Kreuzkupplung mit Aryl- und Vinylhalogeniden.<sup>82</sup> Die Kupplung von **82** mit dem Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** zur Darstellung des zweikernigen Nickel-Komplex **93** gelang unter diesen Reaktionsbedingungen nicht. **82** und **24** konnten nach Aufarbeitung in nahezu quantitativer Ausbeute zurück gewonnen werden.

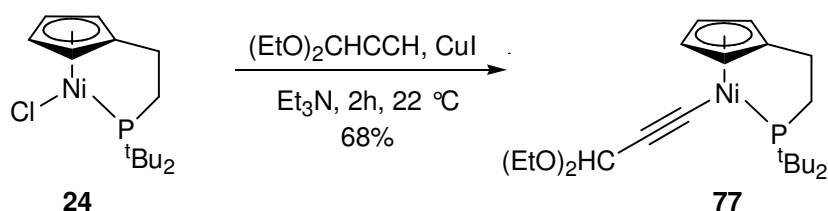


## 2.5.4 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3-oxo-1-propinyl)nickel(II) (**98**) und Kondensationsreaktionen an **98**

Durch Hydrolyse des Cyclopentadienyl-Nickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexes **94** gelang GALLAGHER die Darstellung des Alkynylaldehyd-Komplexes **95** in 80% Ausbeute. **95** reagiert z. B. mit Phenylhydrazin oder Dicyanomethan in einer Kondensationsreaktion zu **96** und **97**.<sup>69a</sup>

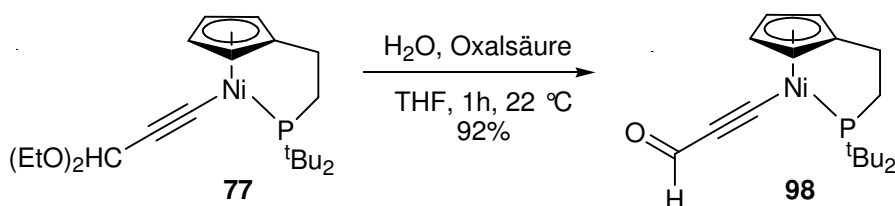


Durch Umsetzung des Cp#Ni-Chloro-Komplexes **24** mit 3,3-Diethoxy-1-propin bildet sich der  $\sigma$ -Alkynyl-Komplex **77** in 68% Ausbeute. Im Gegensatz zur Darstellung anderer Cp#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe findet die Reaktion hier sehr viel schneller statt. Sofort nach Zugabe des terminalen Alkins zur Suspension von **24** in Et<sub>3</sub>N mit einer katalytischen Menge CuI verfärbte sich die Suspension von rosa zu dunkel grün. Die Reaktionsmischung wurde noch 2h gerührt und dann säulenchromatographisch aufgearbeitet. Der grüne Komplex **77** ist sehr viel luftempfindlicher als andere Cp#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe und zersetzt sich als Feststoff gegenüber Luftsauerstoff sofort.



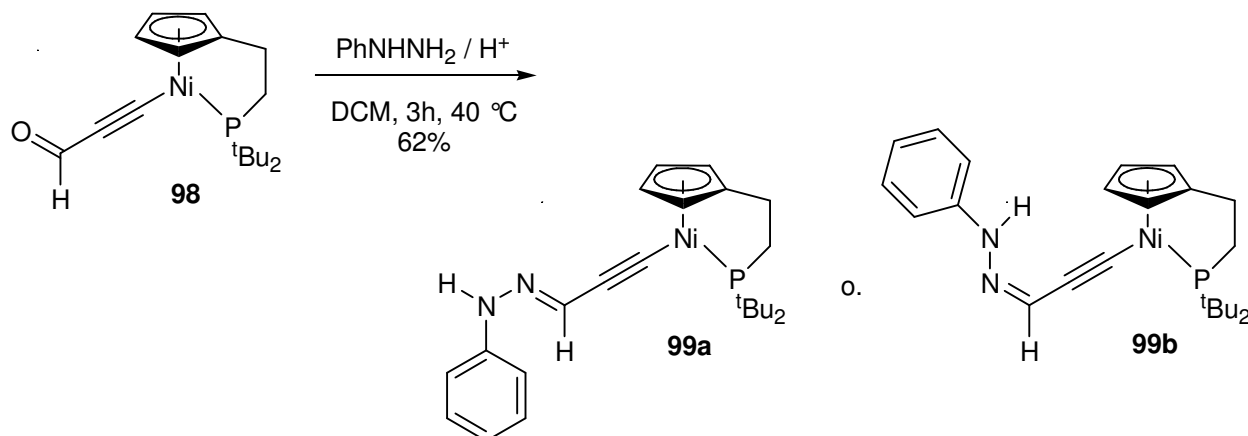
Die Charakterisierung erfolgte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch und wurde durch weitere analytische Methoden wie  $^{31}\text{P}$ -NMR, Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie vervollständigt.

Wie der nicht chelatisierte Komplex **94** reagiert auch der Komplex **77** mit Oxalsäure in einer Hydrolysereaktion in sehr guter Ausbeute zum Alkynylaldehyd-Komplex **98**. Dieser Komplex ist als Feststoff gegenüber Luftsauerstoff stabil, in Lösung zersetzt er sich binnen 4 h.

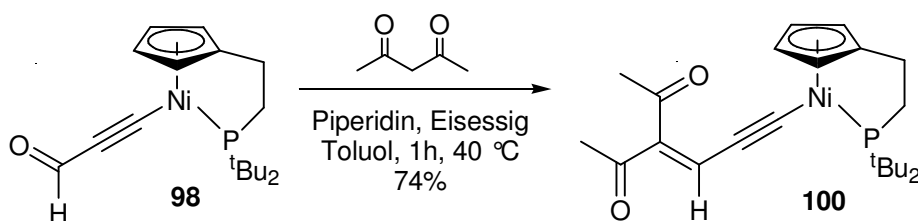


Ein Vergleich der analytischen Daten von **77** und **98** mit anderen in dieser Arbeit dargestellten  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen erfolgt in Kap. 2.5.7.

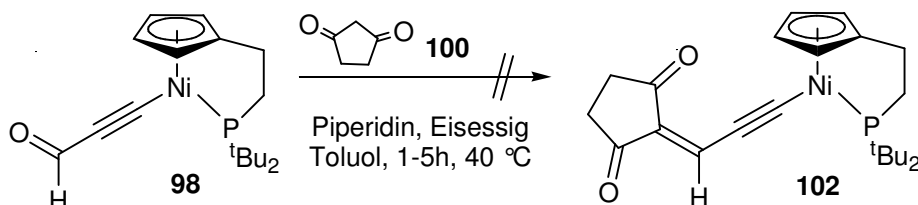
**98** kann mit seiner Carbonylgruppe in Kondensationsreaktionen eingesetzt werden. So reagiert **98** mit Phenylhydrazin in DCM mit einer katalytischen Menge Säure zu einem Kondensationsprodukt, bei dem es sich entweder um **99a** (*E*-konfiguriert) oder **99b** (*Z*-konfiguriert) handelt. Aus sterischen Gründen ist die Bildung des *E*-konfigurierten Produktes wahrscheinlicher. Es konnten allerdings noch keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden, um die Konfiguration zu bestätigen.



Auch mit der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung 2,4-Pentandion reagiert **98** in einer Knoevenagel-Kondensation zu **100**.



Der Komplex **102**, der analog bei der Reaktion von **98** mit der cyclischen  $\beta$ -Dicarbonylverbindung **100** entstehen sollte, konnte allerdings nicht isoliert werden.



## 2.5.5 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(2-pyridyl)ethynyl]nickel(II) (**78**) und Reaktionen an der $\sigma$ -Pyridylgruppe von **78**

Methoden zur Darstellung von Vinyliden- und Allenyliden-Ruthenium-Komplexen und der Einsatz dieser Komplexe als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen wurden von TROST und DIXNEUF ausführlich beschrieben.<sup>83</sup>

Eine neue Methode zur Darstellung von Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen ausgehend von Ruthenium- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen mit einer  $\sigma$ -Pyridylgruppe veröffentlichte WANG 2008.<sup>84</sup>

In den meisten  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen ist das  $\alpha$ -C-Atom elektrophil und das  $\beta$ -C-Atom nucleophil. Der elektrophile Angriff auf das  $\beta$ -C-Atom eines Ruthenium- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexes führt zum entsprechenden Vinylidenkomplex und ist für viele Vinylidenkomplexe der gebräuchlichste Syntheseweg. Die Alkylierung der Alkynyl-Komplexe ermöglicht die Einführung zahlreicher Substituenten (Abbildung 13).<sup>85</sup>

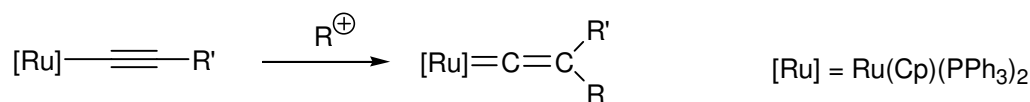
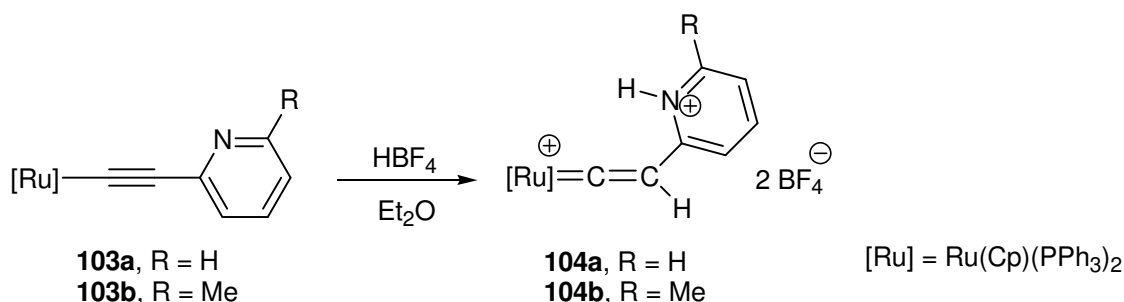
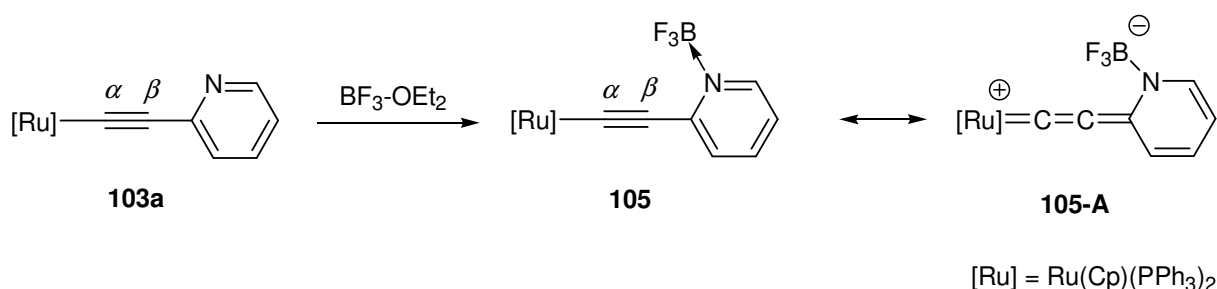


Abbildung 13: Addition von Elektrophilen an Ruthenium- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe<sup>85</sup>

Bei der Umsetzung der von WANG vorgestellten Ruthenium-Komplexe **103a** und **103b** mit einem Überschuss Tetrafluorborsäure findet der elektrophile Angriff nicht nur am  $\beta$ -C-Atom statt, sondern auch am Stickstoffatom der *o*-Pyridylgruppe.<sup>84</sup> Es bilden sich die dikationischen Vinylidenkomplexe **104a** und **104b**.

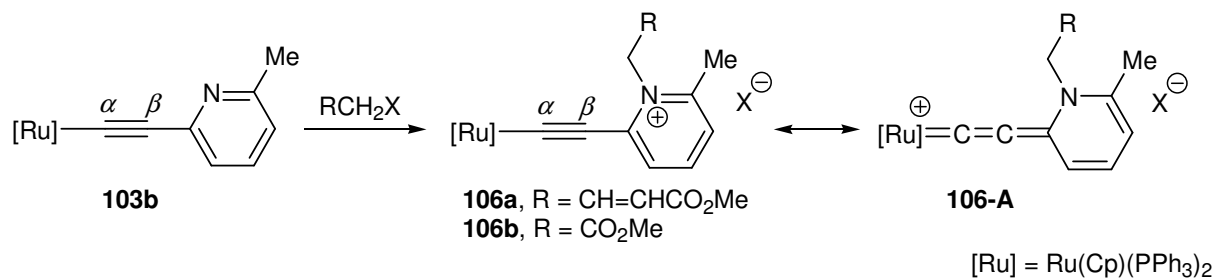


Mit einem Überschuss Bortrifluorid-Diethylether-Komplex reagiert **103a** nur an der *o*-Pyridylgruppe und es bildet sich das BF<sub>3</sub>-Addukt **105**. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für das  $\alpha$ -C-Atom der C $\equiv$ C-Dreifachbindung in **105** ( $\delta$  = 174 ppm) erfährt im Vergleich zu **103a** ( $\delta$  = 124 ppm) eine Tieffeldverschiebung von ca.  $\Delta\delta$  = 50 ppm. Somit liegt das Signal in einem Bereich zwischen dem Signal für das  $\alpha$ -C-Atom der C $\equiv$ C-Dreifachbindung und dem Signal koordinierter Carben-Kohlenstoffatome, und die Formulierung einer Resonanzformel **105-A** als Allenyliden-Komplex ist angebracht.

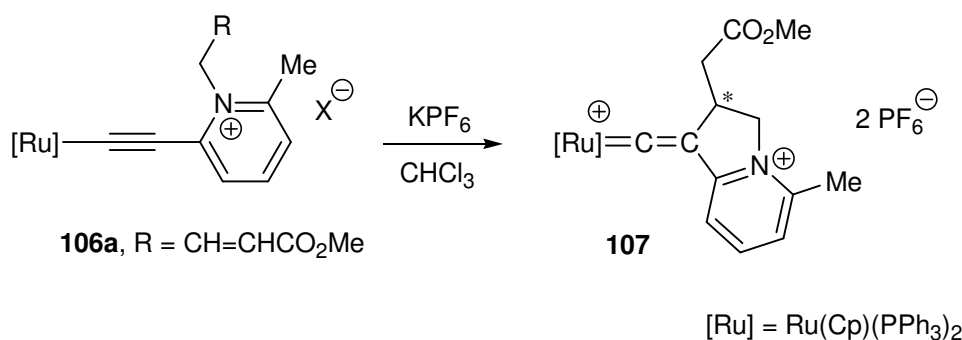


Auch bei der Reaktion von **103b** mit verschiedenen Alkylhalogeniden findet eine Alkylierung nur am Stickstoffatom der *o*-Pyridylgruppe und nicht am  $\beta$ -C-Atom statt. Aufgrund der gefundenen spektroskopischen Daten scheinen auch hier die Allenyliden-Resonanzformeln einen Beitrag zur tatsächlichen Elektronenverteilung zu leisten. Auch die im Vergleich zu **103b** kürzere Bindung zwischen dem Ruthenium-

atom und dem  $\alpha$ -C-Atom und die längere Bindung zwischen dem  $\alpha$ -C-Atom und dem  $\beta$ -C-Atom in **106b** unterstützt die Formulierung der Allenyliden-Resonanzformel zur Beschreibung der vorliegenden Elektronenverteilung.<sup>84</sup>

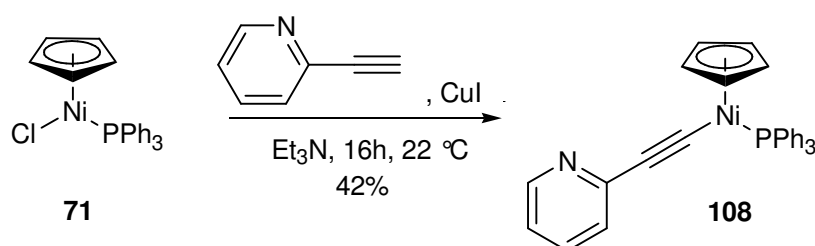


Komplex **106a** reagiert mit  $\text{KPF}_6$  in einer Cyclisierungsreaktion zum dikationischen Vinylidenkomplex **107**.

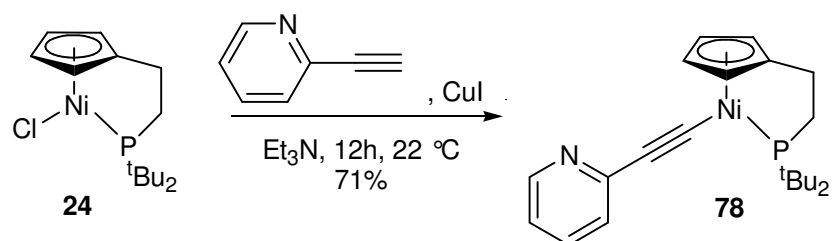


In der Literatur finden sich keine Allenyliden-Komplexe und keine isolierbaren Vinylidenkomplexe des Nickels. Daher erschien eine Syntheseroute zu diesen, ausgehend vom  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Fragment mit einer  $\sigma$ -Pyridylgruppe am  $\sigma$ -Alkynyl-Substituenten interessant.

Die Darstellung des nicht chelatisierten Cyclopentadienyl-Nickel-Komplexes mit einer  $\sigma$ -Pyridylgruppe am  $\sigma$ -Alkynyl-Substituenten gelang HUMPHREY durch Cu(I)-katalysierte Umsetzung des  $\text{Cp-Ni-Cloro-Komplexes}$  **71** mit 2-Ethynylpyridin in  $\text{Et}_3\text{N}$  in 42% Ausbeute.<sup>68b</sup>



Die analoge Umsetzung von **24** mit 2-Ethynylpyridin gelang im Rahmen dieser Arbeit in 71% Ausbeute.



Der grüne, mäßig luftstabile Komplex **78** konnte vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit anderen in dieser Arbeit dargestellten  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen erfolgt in Kap. 2.5.7.

Bemerkenswert ist das elektrochemische Verhalten von **78**. Während HUMPFREY für den nicht chelatisierten Nickel-Komplex **108** mit einer *o*-Pyridylgruppe auch bei Scangeschwindigkeiten von 100 mV von nur einem reversiblen Redoxprozess berichtet, der Oxidation bzw. Reduktion des Metallzentrums ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ )<sup>68b</sup> (E-Mechanismus), sind je nach Scangeschwindigkeit für **78** ein bzw. zwei reversible Redoxreaktionen zu beobachten. Bei schneller Scangeschwindigkeit ( $v = 1000\text{ mV/s}$ ) ist nur ein reversibler Redoxprozess zu beobachten (Abbildung 14). Allerdings ist schon hier eine kleine Schulter bei 0.247 V zu erkennen, die auf einen zweiten Prozess hinweist. Bei langsameren Scangeschwindigkeiten sind zwei reversible Redoxprozesse zu sehen (Abbildung 15). Je langsamer die Scangeschwindigkeit wird, desto deutlicher erscheint dieser zweite Redoxprozess im Cyclovoltammogramm. Tabelle 7 gibt die gemessenen cyclovoltammetrischen Daten wieder.

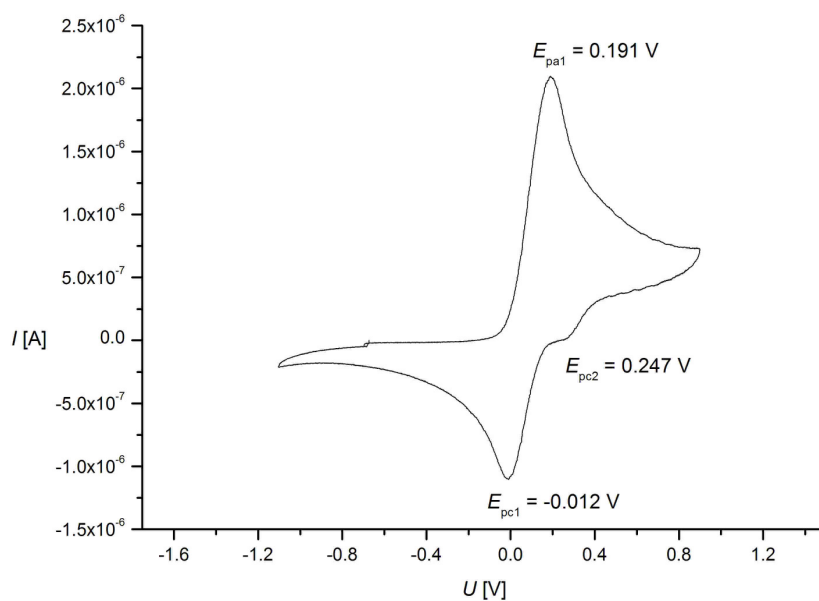


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm von **78** [ $v = 1000$  mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**78**) = 2.0 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

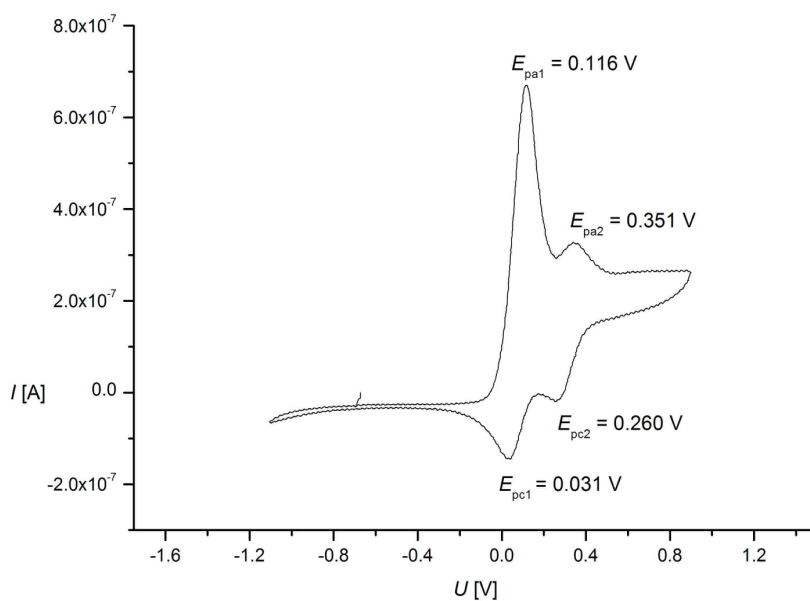


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **78** [ $v = 100$  mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**78**) = 2.0 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

Tabelle 7: Cyclovoltammetrische Daten von **78** [ $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**78**) = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH<sup>+</sup>]

| $\nu$ [mV/s] | $E_{pa}$ [V] | $E_{pc}$ [V] | $\Delta E$ | $E_{1/2}$ [V] |
|--------------|--------------|--------------|------------|---------------|
| 100          | 0.116        | 0.031        | 0.085      | 0.074         |
|              | 0.351        | 0.260        | 0.091      | 0.306         |
| 200          | 0.137        | 0.026        | 0.111      | 0.082         |
|              | 0.327        | 0.252        | 0.075      | 0.290         |
| 500          | 0.165        | 0.015        | 0.150      | 0.090         |
|              | 0.357        | 0.258        | 0.099      | 0.308         |
| 1000         | 0.191        | -0.012       | 0.203      | 0.090         |
|              |              | 0.247        |            |               |

Das Auftreten von zwei reversiblen Redoxprozessen bedeutet, dass die zu vermessene Substanz S oxidiert wird und anschließend durch eine chemische Folgereaktion ein Produkt S'<sup>+</sup> entsteht, das wiederum elektrochemisch aktiv ist und durch eine zweite Oxidation zu S''<sup>++</sup> weiterreagiert (ECE-Mechanismus, siehe Abbildung 16).<sup>47a</sup>

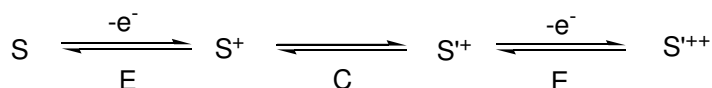
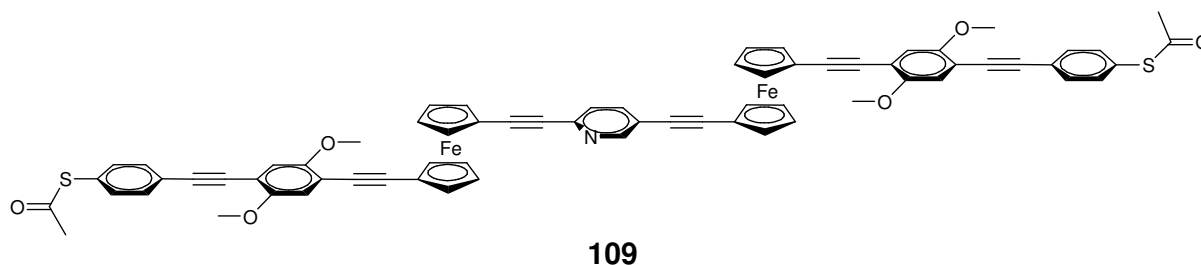
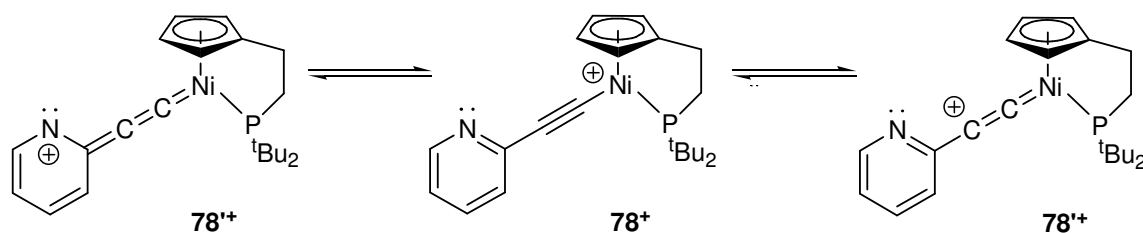


Abbildung 16: Chematische Darstellung eines ECE-Mechanismus in der Cyclovoltammetrie

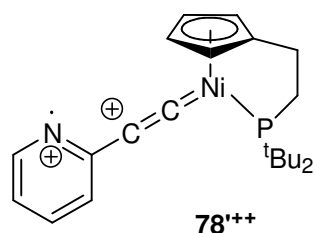
Da ein solcher ECE-Mechanismus bei anderen in dieser Arbeit und auch bei HUSSAIN,<sup>23</sup> GALLAGHER<sup>69</sup> und HUMPFREY<sup>68b</sup> elektrochemisch vermessenen Cyclopentadienylnickel-Komplexen nicht beobachtet wurde, kann vermutet werden, dass der zweite Redoxprozess nicht auf die zweite Oxidation des Metallzentrums (Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>IV</sup>), sondern auf den Liganden zurückzuführen ist. Allerdings finden sich in der Literatur keine Beispiele für eine elektrochemische Redoxreaktion an einem Pyridylring. Das Cyclovoltammogramm des Molekularen Drahtes **109** zeigt z. B. nur einen Ein-Elektronen-Prozess für die Ferroceneinheiten (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>) und keine Oxidation bzw. Reduktion des Pyridylringes.<sup>86</sup>



Dennoch könnte es sein, dass nach der ersten Oxidation (Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>) des Komplexes **78** die positive Ladung, die sich am Nickelatom befindet, über den Komplex delokalisiert und durch Isomerisierung zu **78'**<sup>+</sup> stabilisiert wird.



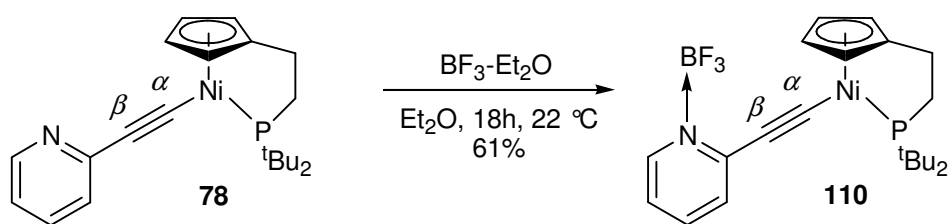
Die darauf folgende zweite Oxidation kann dann am Stickstoffatom der Pyridylgruppe stattfinden und das entstehende Radikal-Kation **78'**<sup>++</sup> wird über den aromatischen Ring stabilisiert.



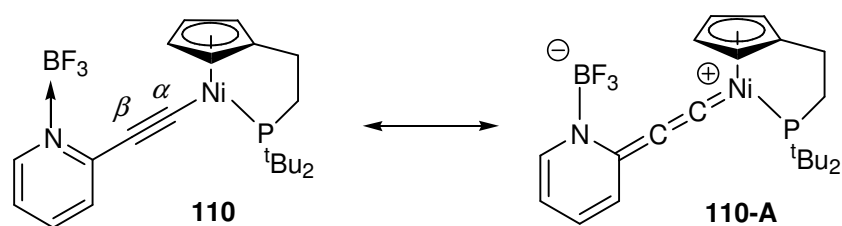
Wird die Scangeschwindigkeit erhöht, kann in der Messzeit des Experimentes die chemische Reaktion nur noch unvollständig ablaufen, so dass im Cyclovoltammogramm die Redoxstufe für die erste Oxidation anwächst und der Anteil der zweiten Redoxstufe abnimmt.

Allerdings könnte auch eine andere chemische Reaktion der ersten Oxidation folgen und es handelt sich z. B. doch um eine zweite Oxidation des Metallzentrums. Daher sollten weiterführende cyclovoltametrische Messungen sowohl bei schnelleren als auch bei noch langsameren Scangeschwindigkeiten durchgeführt werden um diese elektrochemischen Vorgänge noch besser zu untersuchen und die aufgestellten Hypothesen zu verifizieren.

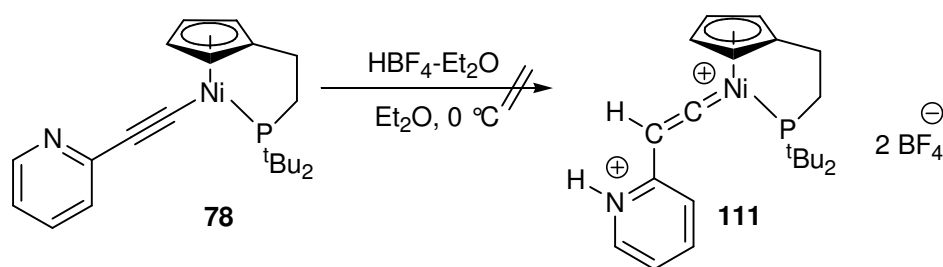
Um zu überprüfen, ob Komplex **78** ähnlich wie die von WANG dargestellten Ruthenium-Komplex mit Lewissäuren und elektrophilen Reagenzien reagiert, wurde **78** in Et<sub>2</sub>O gelöst und zunächst bei 0 °C mit 1 Äquivalent Bortrifluorid-Diethylether-Komplex versetzt. Sofort war eine Farbveränderung der Reaktionslösung von grün zu gelb-rot zu beobachten. Gleichzeitig wurde die Lösung trüb und es bildete sich eine Suspension. Das Produkt **110** konnte nach Aufarbeitung in 61% Ausbeute als oranges Pulver erhalten werden.



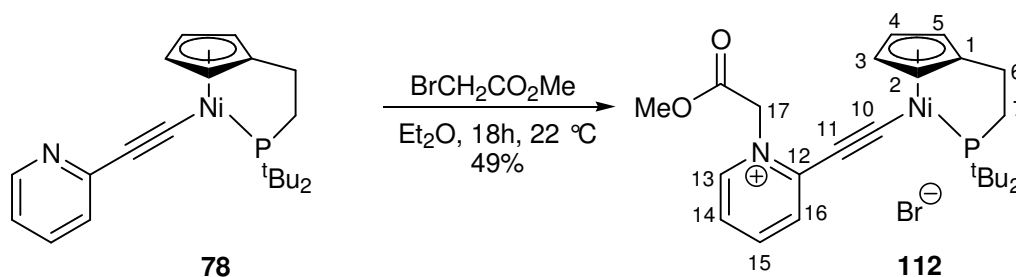
Die gefundenen spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **110** in Einklang. Im IR-Spektrum ist bei  $\tilde{\nu} = 2057\text{ cm}^{-1}$  die Absorptionsbande der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und bei  $\tilde{\nu} = 1052\text{ cm}^{-1}$  die Absorptionsbande der  $\text{BF}_3$ -Gruppe zu erkennen.<sup>87</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ist eine leichte Tieffeldverschiebung der Protonen am Pyridylring zu beobachten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist die Addition der  $\text{BF}_3$ -Gruppe an das Stickstoffatom des Pyridylringes zu erkennen. Im Vergleich zum externen Standard ( $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ) ist das Signal der  $\text{BF}_3$ -Gruppe leicht ins tiefe Feld verschoben ( $\delta = -0.95\text{ ppm}$ ). Besonders interessant ist die starke Verschiebung der Resonanz des  $\alpha$ -C-Atoms der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in **110** im Vergleich zu **78** im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ). Dieses Signal erscheint bei  $\delta = 143.4\text{ ppm}$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 28.1\text{ Hz}$ ), während es in **78** bei  $\delta = 98.5\text{ ppm}$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 32.2\text{ Hz}$ ) in Resonanz tritt. Diese große Differenz der chemischen Verschiebungen ( $\Delta\delta \approx 50\text{ ppm}$ ) bedeutet, dass das  $\alpha$ -C-Atom im Bereich von koordinierten *N*-heterocyclischen Carben-Kohlenstoffatomen in Resonanz tritt (s. a. Kap. 2.8). Die Allenyliden-Resonanzformel **110-A** scheint somit einen signifikanten Beitrag zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse und damit der Elektronenverteilung zu leisten.



Bei der Zugabe von Tetrafluorborsäure zum Nickel-Komplex **78** bildete sich sofort eine zähe schwarze Substanz, die sich am Kolbenglas absetzte. Diese Substanz war schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln und eine chromatographische Aufreinigung war nicht möglich. Auch die Messung von NMR-Spektren war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich, so dass keine Vermutungen über die mögliche Struktur der Reaktionsprodukte angestellt werden können. Hinweise auf die Bildung von **111** konnten dem gemessenen Massenspektrum nicht entnommen werden.



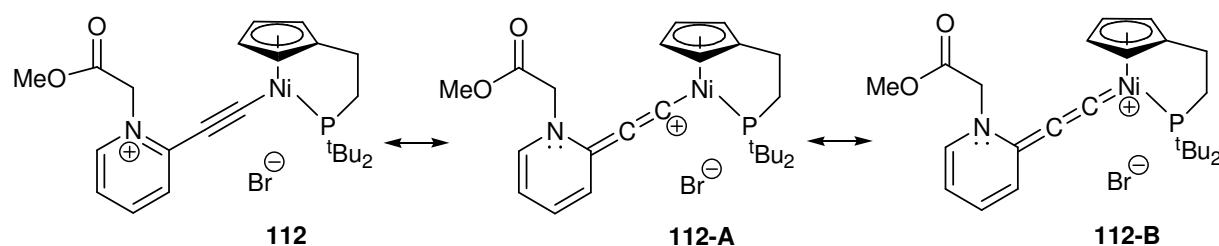
Mit Bromessigsäuremethylester reagiert **78** in einer Alkylierungsreaktion nur am Stickstoffatom des Pyridylringes. Es findet keine Alkylierung am  $\beta$ -C-Atom der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung von **78** statt. **78** wurde in  $Et_2O$  gelöst und bei 22 °C mit einem Überschuss an Bromessigsäuremethylester versetzt. Ein langsamer Farbwechsel der Reaktionslösung von grün zu orange war zu beobachten. Der entstehende Komplex war schlecht löslich in  $Et_2O$ , und es bildete sich eine Suspension. Nach Aufarbeitung fiel **112** als oranger pulveriger Feststoff in 49% Ausbeute an.



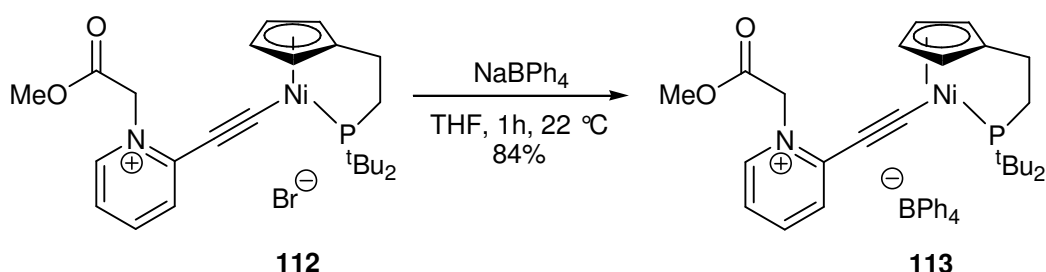
**112** konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden und die spektroskopischen Daten bestätigen die vorgeschlagene Konstitution.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ) sind die Protonen des Pyridiniumringes im Vergleich zum Pyridylring in **78** tieffeldverschoben. Besonders stark ist das Proton 13-H verschoben. Es tritt hier bei  $\delta = 9.69$  ppm in Resonanz, im Vergleich zu  $\delta = 8.35$  ppm in **78**. Auch die Protonen der Seitenkette in **112** sind im Vergleich zu **78** entschirmt und treten hier bei  $\delta = 2.12$  ppm (6-H) und  $\delta = 2.58$  ppm (7-H) in Resonanz. Die Protonen der Methoxygruppe wurden dem Signal bei  $\delta = 3.83$  ppm, und die Protonen 17-H dem Signal bei  $\delta = 6.07$  ppm zugeordnet. Das  $\alpha$ -C-Atom (C-10) der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung tritt im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ) bei  $\delta = 150.0$  ppm (d,  $^2J_{CP} = 28.6$  Hz) in Resonanz, das  $\beta$ -C-Atom (C-11) bei  $\delta = 118.0$  ppm (d,  $^3J_{CP} = 1.5$  Hz). Die große Differenz der chemischen Verschiebungen des  $\alpha$ -C-Atoms ( $\Delta\delta = 51.5$  ppm) in **78** und **112** deutet auf eine starke Interaktion zwischen dem positiv geladenen Pyridinium-Stickstoffatom und dem  $\alpha$ -C-Atom der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung hin. Es lassen sich die

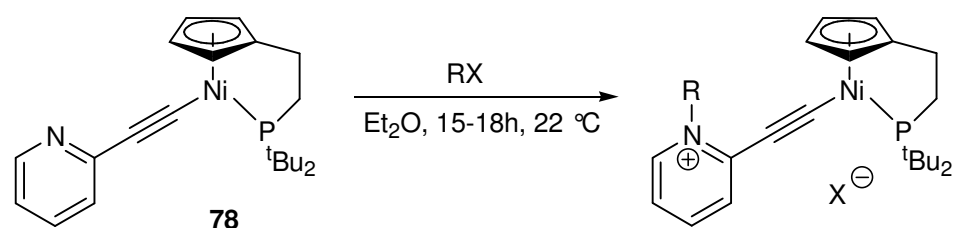
mesomeren Grenzformeln **112-A** und **112-B** formulieren, denen ein signifikanter Beitrag an der tatsächlichen Struktur von **112** zugeschrieben werden muss.



Wird **112** in THF gelöst und mit 5 Äquivalenten NaBPh<sub>4</sub> umgesetzt bildet sich der kationische Komplex **113** in guter Ausbeute.



Auch mit anderen Alkylhalogeniden reagiert **78** unter Alkylierung des Stickstoffatoms der *o*-Pyridylgruppe. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen gibt Abbildung 17.



- |                                                      |        |       |
|------------------------------------------------------|--------|-------|
| <b>114:</b> R = CH <sub>3</sub> ,                    | X = I  | (60%) |
| <b>115:</b> R = CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> , | X = Br | (56%) |
| <b>116:</b> R = CH <sub>2</sub> Ph,                  | X = Br | (61%) |
| <b>112:</b> R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me,  | X = Br | (49%) |

Abbildung 17: Übersicht über die dargestellten Pyridinium-Komplexe ausgehend von **78**

Tabelle 8: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Pyridyl-/Pyridinium-Komplexe ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  gemessen)

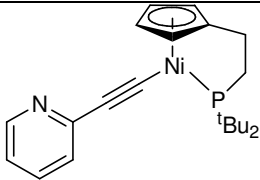
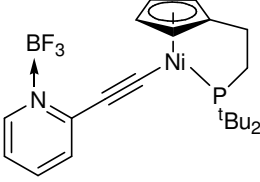
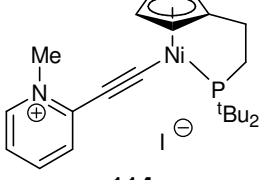
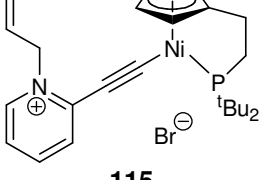
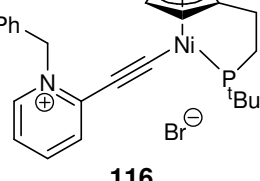
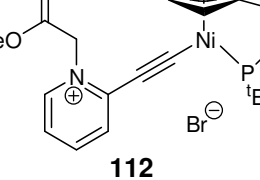
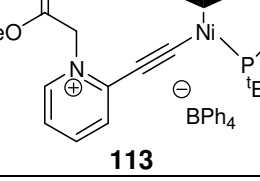
| Verbindung                                                                                        | $^1\text{H}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm] |                                                 | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm]          |                                                 | $^{31}\text{P}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm] | IR<br>$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
|                                                                                                   | Cp<br>AA'BB'-<br>System             | <i>t</i> -Butyl<br>( $^2J_{\text{HP}}$<br>[Hz]) | Ni-C $\equiv$ C<br>( $^2J_{\text{CP}}$<br>[Hz]) | Ni-C $\equiv$ C<br>( $^3J_{\text{CP}}$<br>[Hz]) |                                        |                                          |
| <br><b>78</b>    | 5.51<br>5.66                        | 1.48<br>(13.6)                                  | 98.5<br>(33.2)                                  | 118.0<br>(1.5)                                  | 105.8                                  | 2086                                     |
| <br><b>110</b>   | 5.53<br>5.66                        | 1.44<br>(13.9)                                  | 143.4<br>(28.1)                                 | 110.9<br>(s)                                    | 110.4                                  | 2057                                     |
| <br><b>114</b>  | 5.44<br>5.68                        | 1.42<br>(13.9)                                  | 148.8<br>(28.6)                                 | 111.4<br>(0.8)                                  | 110.8                                  | 2061                                     |
| <br><b>115</b> | 5.46<br>5.54                        | 1.40<br>(13.9)                                  | 147.2<br>(28.9)                                 | 110.9<br>(1.0)                                  | 110.9                                  | 2060                                     |
| <br><b>116</b> | 5.42<br>5.69                        | 1.41<br>(13.9)                                  | 146.9<br>(28.9)                                 | 111.5<br>(1.2)                                  | 110.8                                  | 2056                                     |
| <br><b>112</b> | 5.42<br>5.66                        | 1.41<br>(13.9)                                  | 150.0<br>(28.6)                                 | 111.2<br>(0.8)                                  | 111.0                                  | 2064                                     |
| <br><b>113</b> | 5.38<br>5.67                        | 1.39<br>(13.9)                                  | 149.9<br>(28.6)                                 | 110.9<br>(s)                                    | 111.1                                  | 2065                                     |

Tabelle 8 zeigt charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Pyridinium-Komplexe. Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) ist zunächst erkennbar, dass die Signale für die *tert*-Butylgruppen in den Pyridinium-Komplexen im Vergleich zu **78** leicht hochfeldverschoben sind. Bei den chemischen Verschiebungen für die Protonen der Cyclopentadienylringe ist kein klarer Trend zu beobachten. Die Protonen der Pyridinium-Ringe sind im Vergleich zum Pyridylring in **78** aber alle stark tiefeldverschoben, was bedeutet, dass die Substituenten am Stickstoffatom Elektronendichte aus dem Ring ziehen. Beim Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Pyridinium-Komplexe **112**, **114-116** mit **78** sind die größten Differenzen der chemischen Verschiebungen bei den Signalen der Kohlenstoffatome der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen zu erkennen. Während die  $\beta$ -C-Atome um ca.  $\Delta\delta = 8$  ppm ins höhere Feld verschoben sind, liegen die Verschiebungen der  $\alpha$ -C-Atome bei ca.  $\Delta\delta = 50$  ppm ins tiefere Feld. Wie oben schon angesprochen, liegen diese chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 143$  bis 150 ppm im Bereich von koordinierten *N*-heterocyclischen Carben-Kohlenstoff-Atomen und nicht im Bereich von  $\sigma$ -Alkynyl-Kohlenstoff-Atomen. Somit scheinen die Resonanzformeln **B** und **C** mit Allenyliden-Struktur einen Beitrag zur tatsächlich vorliegenden Elektronenverteilung in den Pyridiniumkomplexen **A** zu leisten. (Abbildung 18). Auch die zu kleinerer Wellenzahl verschobenen Absorptionsbanden der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen in den IR-Spektren zeigen an, dass die Bedeutung der Dreifachbindung in den Resonanzformeln abnimmt.<sup>88</sup>

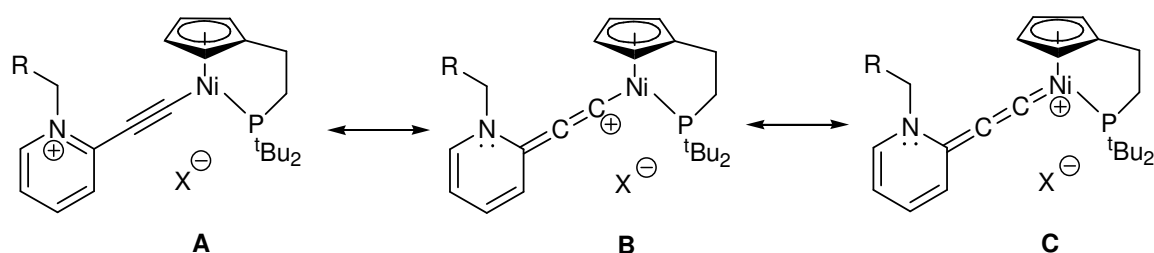


Abbildung 18: Resonanzformeln der dargestellten Pyridinium-Komplexe **112-116**

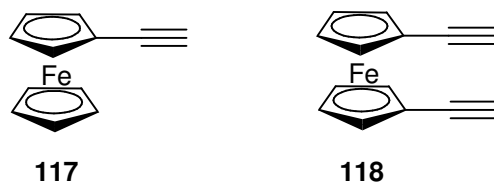
## 2.5.6 Darstellung von Ferrocenylethynyl-Nickel-Komplexen

Alkynylferrocene werden als wichtige Bausteine in der Molekularen Elektronik eingesetzt.<sup>89,90</sup> Ziel der Molekularen Elektronik ist es, elektronische Bauteile wie Schalter, Dioden, Transistoren oder Speicherelemente auf molekularer Ebene zu gestalten, die eine Alternative zu den herkömmlich auf Silicium basierenden Systemen darstellen.

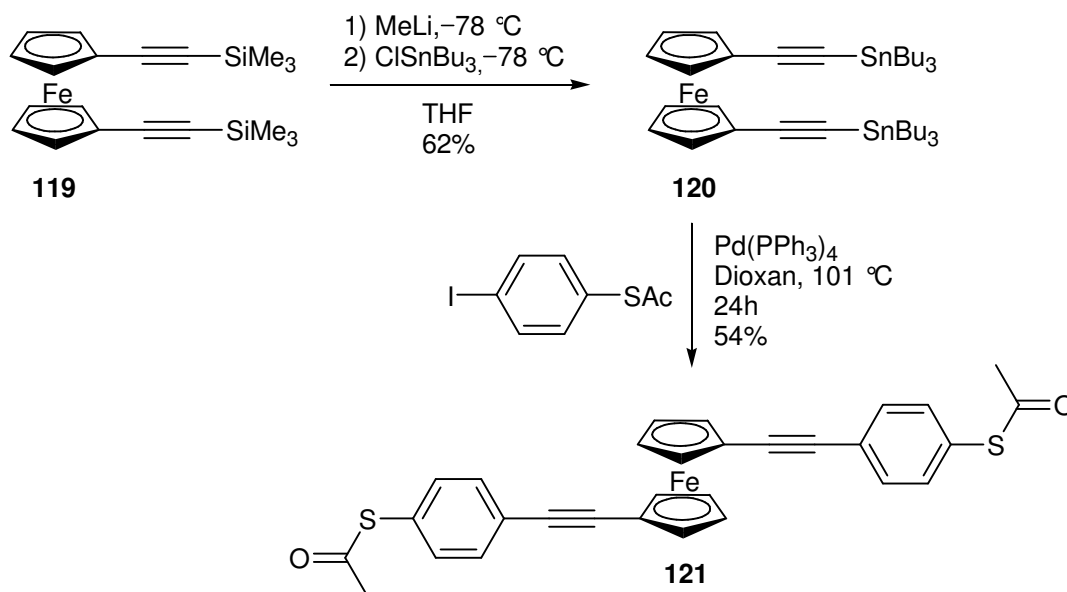
Damit ein Molekül die Funktion eines Molekularen Drahtes übernehmen kann, muss es in der Lage sein, Elektronen von der einen zur anderen Seite zu transportieren. Realisiert wird dies durch ein konjugiertes  $\pi$ -System. Über sogenannte „Alligator Clips“ wird der Kontakt zu einer Elektrode hergestellt.<sup>91</sup>

Gut untersuchte Verbindungen in der Molekularen Elektronik stellen Oligo(arylethynylene) (OAE) dar.<sup>92</sup> Durch Einführung von Ferroceneinheiten in die OAEs kann Aggregatbildung vermieden werden, wie auch, aufgrund der Cyclopentadienyl-Liganden am Ferrocen, die Länge der Moleküle durch Falten variiert werden. In diesem Zusammenhang wird auch von einem „Molekularen Zollstock“ gesprochen.<sup>89</sup>

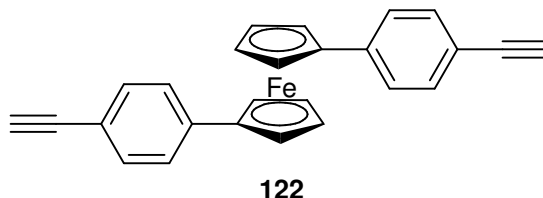
BUTENSCHÖN konnte die ersten Vertreter Molekularer Drähte darstellen, die sich von funktionalisierten Alkynylferrocenen ableiten.<sup>93</sup> Während Ethynylferrocen (**117**) in hoher Ausbeute aus Acetylferrocen erhalten werden kann,<sup>94</sup> ist das 1,1'-Bisethynylferrocen (**118**) auch unter Ausschluss von Wasser und Luft nicht stabil und geht spontan Polymerisationsreaktionen ein.<sup>95</sup>



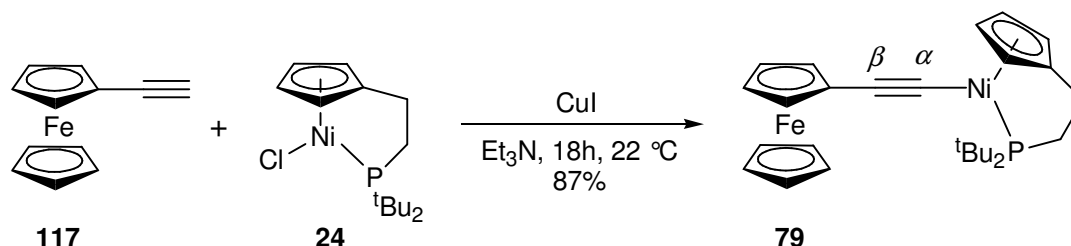
Zur Darstellung des Molekularen Drahtes **121** muss daher das 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen<sup>95</sup> (**119**) *in situ* in das stannylierte Derivat **120** überführt werden, das dann in einer STILLE-Kupplungsreaktion zu **121** umgesetzt werden kann.<sup>93a</sup>



Aufgrund der Instabilität des 1,1'-Bisethynylferrocens (**118**) hat BAUMGARDT das 1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen (**122**) als Vorläufermolekül mit Alkinyleinheiten für die Darstellung Molekularer Drähte etabliert.<sup>89</sup>



Da der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** mit verschiedenen terminalen Alkinen in Kupplungsreaktionen reagiert, wurde **24** mit verschiedenen Alkynylferrocenen umgesetzt. Unter den Standardreaktionsbedingungen der Kupplungsreaktion wurde **24** mit Ethynylferrocen und einer katalytischen Menge CuI in Et<sub>3</sub>N für 18 h gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der braune, mäßig luftstabile bimetallische Komplex **79** in 87% Ausbeute erhalten werden.



Die gefundenen spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **79** in Einklang. Im IR-Spektrum weist die Bande bei  $\tilde{\nu} = 2088 \text{ cm}^{-1}$  auf die Alkynylfunktionalität hin. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse (CDCl<sub>3</sub>) zeigt bei  $\delta = 1.52 \text{ ppm}$  (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.6 Hz) ein Dublett für die *tert*-Butylgruppen und bei  $\delta = 1.97 \text{ ppm}$  (dt, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 20.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz) sowie  $\delta = 2.45 \text{ ppm}$  (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 16.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz) die Protonen der Seitenkette. Darüber hinaus zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das für monosubstituierte Ferrocenderivate typische Signalmuster der Protonen an den Cp-Ringen in Form von drei Signalen bei  $\delta = 4.07$  (5 H), 3.92 (2 H) und 4.12 (2 H) ppm. Die Signale für die Protonen des Cp-Ringes des Nickel-Fragmentes liegen bei  $\delta = 5.46$  und 5.66 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind insgesamt 13 Signale zu erkennen, die anhand von HMQC- und HMBC-Experimenten zugeordnet werden konnten. Das  $\alpha$ -C-Atom tritt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) bei  $\delta = 82.8 \text{ ppm}$  mit einer C,P-Kopplung von <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 34.7 Hz in Resonanz, das  $\beta$ -C-Atom

bei  $\delta = 112.0$  ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz). Das Singulett bei  $\delta = 104.5$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt, ebenso wie die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung am  $\alpha$ -C-Atom, dass die Seitenkette komplexiert ist. Abbildung 19 zeigt das Cyclovoltammogramm dieses bimetalischen Komplexes.

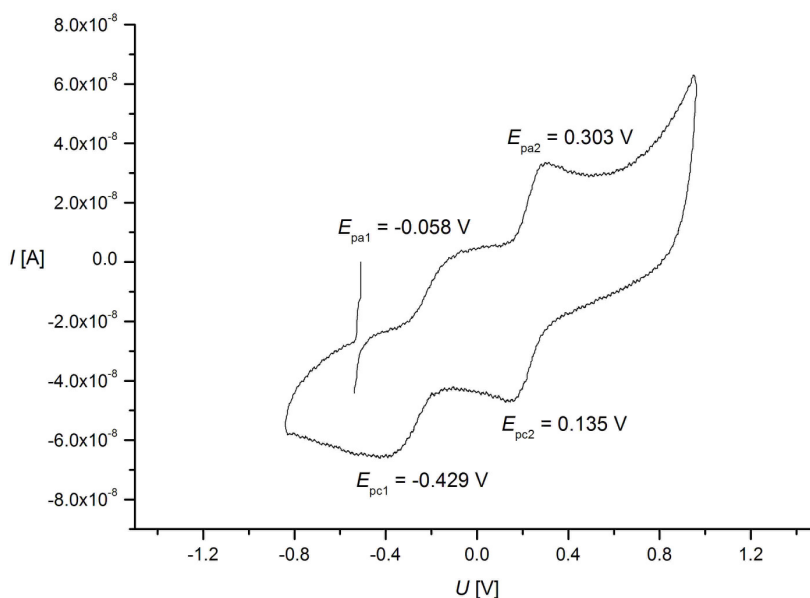


Abbildung 19: Cyclovoltammogramm von **79** [ $\nu = 1000$  mV/s,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1$  mol/L in DCM,  $c(\textbf{79}) = 2.0$  mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

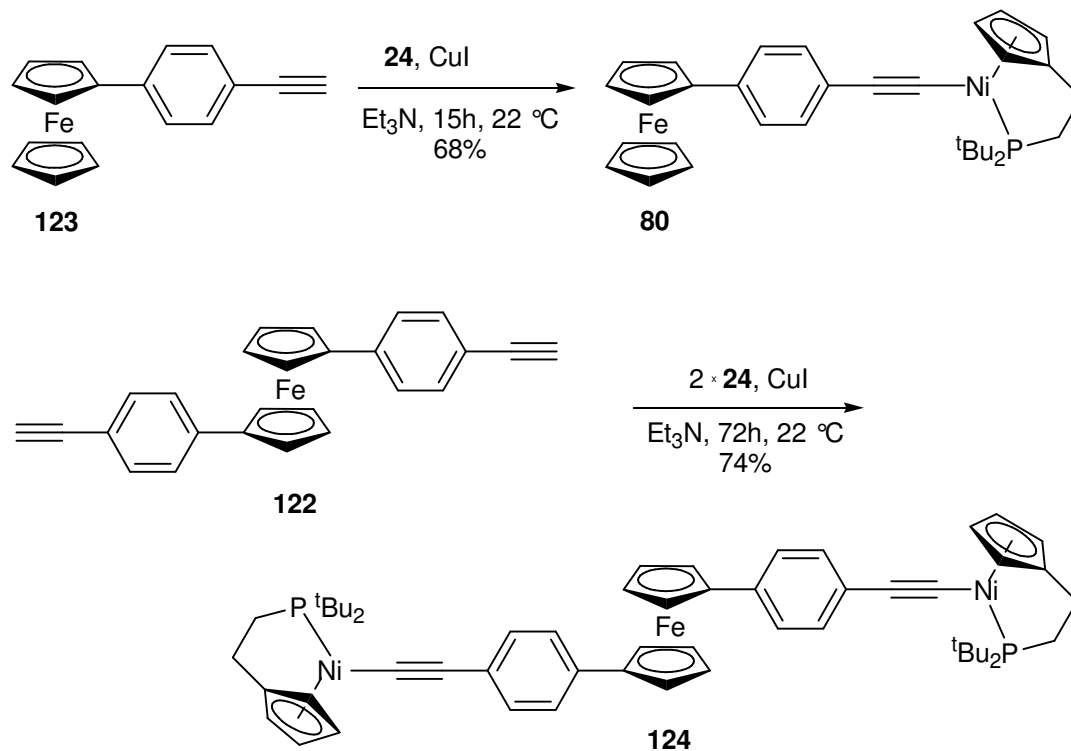
Tabelle 9: Cyclovoltametrische Daten von **79** [ $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1$  mol/L in DCM,  $c(\textbf{79}) = 2.0$  mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

| $\nu$ [mV/s] | $E_{\text{pa}}$ [V] | $E_{\text{pc}}$ [V] | $\Delta E$ | $E_{1/2}$ [V] |
|--------------|---------------------|---------------------|------------|---------------|
| 1000         | -0.058              | -0.429              | 0.371      | -0.244        |
|              | 0.303               | 0.135               | 0.168      | 0.219         |

Im Cyclovoltammogramm des Ferrocenylethynyl-Komplexes **79** sind zwei reversible Redoxprozesse zu erkennen. Der Redoxprozess mit dem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = -0.244$  V ( $E_{\text{pa}} = -0.058$  V,  $E_{\text{pc}} = -0.429$  V) kann dem Ferrocenylfragment ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) und der Redoxprozess mit dem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.219$  V ( $E_{\text{pa}} = 0.303$  V,  $E_{\text{pc}} = 0.135$  V) dem Ferrocenyl-substituierten Nickel-Chelatfragment zugeordnet werden. Das Oxidationspotential des Ferrocenyl-substituierten Nickel-Chelatkomplexes liegt im Bereich des  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Chloro-Komplexes **24**.

**24** reagiert auch mit (4-Ethynylphenyl)ferrocen (**123**)<sup>96</sup> und 1,1'-Bis[(4-ethynylphenyl)ferrocen] (**122**) unter  $\text{Cu}(\text{I})$ -Katalyse zu den bimetalischen Komplexen **80** und **124**, die als braune Feststoffe isoliert wurden. Als Feststoffe sind **80** und **124** an Luft-sauerstoff stabil, zersetzen sich allerdings in Lösung innerhalb von 4 h. Die Charakte-

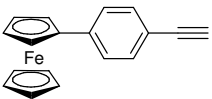
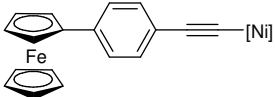
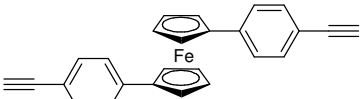
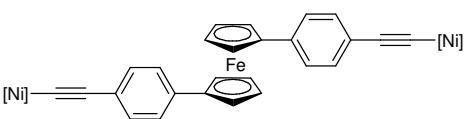
risierung dieser Verbindungen erfolgte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch und wurde durch weitere analytische Methoden wie  $^{31}\text{P}$ -NMR, MS-Spektrometrie und IR-Spektroskopie vervollständigt.



Bei Komplex **124** handelt es sich um einen symmetrischen Komplex. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind neben den Signalen für die  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Fragmente die für ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System typischen Signale des 1,1'-disubstituierten Ferrocensystems bei  $\delta = 4.06$  sowie  $4.26$  ppm zu finden ( $2 \times 4$  H). Die Signale der an die Phenylringe gebundenen Protonen werden als Multiplett bei  $\delta = 7.03\text{--}7.11$  ppm gefunden. Entsprechend der Symmetrie von **124** werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) 16 Signale gefunden, die durch HMQC- und HMBC-Experimente zugeordnet werden konnten.

Es war möglich die beiden Alkynylferrocene **123** und **122** und die daraus aus Kuppelung mit dem  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Chloro-Komplex **24** gebildeten Ferrocenylethynyl-Komplexe **80** und **124** cyclovoltammetrisch zu vermessen. Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die gemessenen Cyclovoltammogramme der Ferrocenylethynyl-Nickel-Komplexe **80** und **124**. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **123** und **122** sind in Anhang dieser Arbeit wiedergegeben.

Tabelle 10: Cyclovoltammetrische Daten von **123**, **80**, **122** und **124** [ $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  = 2.0 mmol/L,  $T$  = 293 K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH<sup>+</sup>]

| Verbindung                                                                                       | $\nu$ [mV/s] | $E_{pa}$ [V]    | $E_{pc}$ [V]    | $\Delta E$     | $E_{1/2}$ [V]   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| <br><b>123</b>  | 1000         | 0.146           | -0.039          | 0.185          | 0.054           |
| <br><b>80</b>   | 1000         | 0.091           | -0.041          | 0.132          | 0.025           |
| <br><b>122</b>  | 1000         | -0.333          | 0.428           | 0.761          | 0.048           |
| <br><b>124</b> | 1000         | -0.154<br>0.371 | -0.759<br>0.059 | 0.605<br>0.312 | -0.457<br>0.215 |

Das (4-Ethynylphenyl)ferrocen (**123**) wird bei 0.146 V reversibel oxidiert. Das Halbstufenpotential liegt bei 0.054 V. Anders als in **79** zeigt das Cyclovoltammogramm von **80** nicht zwei verschiedene Redoxprozesse für das Ferrocenylfragment (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>) und das Ferrocenylethynyl-substituierte Nickel-Fragment (Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>). Nur ein Redoxprozess mit einem Oxidationspotential von 0.091 V und einem Halbstufenpotential von 0.025 V ist zu erkennen. Die Oxidationspotentiale sowohl des Ferrocenylfragmentes als auch des Nickel-Fragmentes sind erniedrigt, so dass sie im gleichen Bereich liegen und eine Trennung der einzelnen Redoxprozesse nicht erkennbar ist.

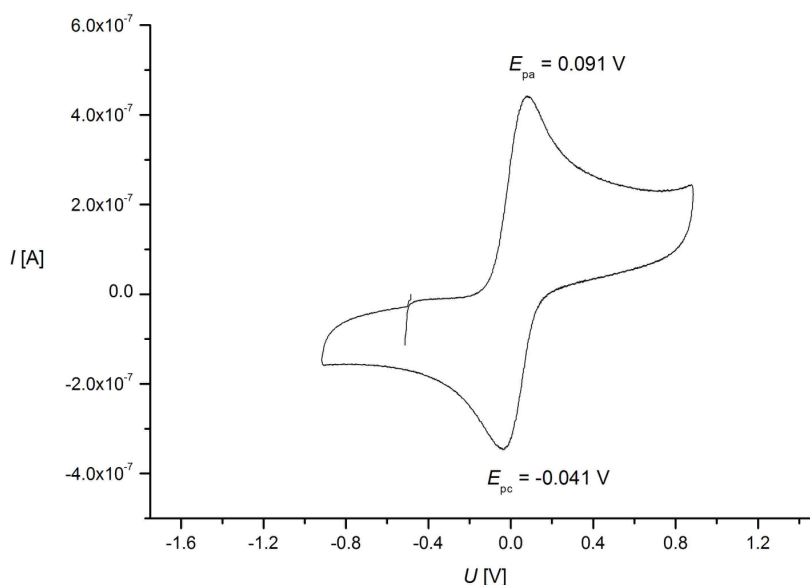


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von **80** [ $v = 1000$  mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**80**) = 2.0 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

Die Daten des 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen (**122**) sind im Vergleich dazu überraschend. Durch den zweiten Alkynylphenyl-Substituenten verschiebt sich das Oxidationspotential des Ferrocenylfragmentes um mehr als 0.45 V in den negativen Bereich. Dadurch ist **122** sehr viel leichter zu oxidieren als **123**. Allerdings ist der Wert für  $\Delta E$  mit 0.761 V sehr groß, was für einen nicht ideal reversiblen Prozess spricht. Werden beide terminalen Alkine in **122** mit dem Chloro-Komplex **24** gekuppelt, werden im Cyclovoltammogramm von **124** hier zwei verschiedene Redoxprozesse beobachtet. Dem Ferrocenylfragment (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>) wird das Halbstufenpotential  $E_{1/2} = -0.457$  V ( $E_{pa} = -0.154$  V,  $E_{pc} = -0.759$  V) und dem Ferrocenylethinyl-substituierten Nickel-Fragment das Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.215$  V ( $E_{pa} = 0.371$  V,  $E_{pc} = 0.059$  V) zugeordnet. Auch hier ist für das Ferrocenylfragment der Wert für  $\Delta E$  mit 0.605 V sehr groß. Durch die weiteren Substituenten ist das Ferrocenylfragment sehr viel schwerer zu oxidieren (ca. 0.2 V). Dieses Verhalten ist bei **79** bzw. **80** nicht zu beobachten. Während das Oxidationspotential des Nickel-Fragmentes in **80** durch den Ferrocenylethinyl-Substituenten sehr stark erniedrigt wird, ist dies bei Verbindung **124** nicht zu beobachten. Das Oxidationspotential liegt hier mit 0.371 V im Bereich des Cp#Ni-Chloro-Komplexes **24**. Allerdings handelt es sich nicht um einen idealen reversiblen Prozess ( $\Delta E$  mit 0.312 V).

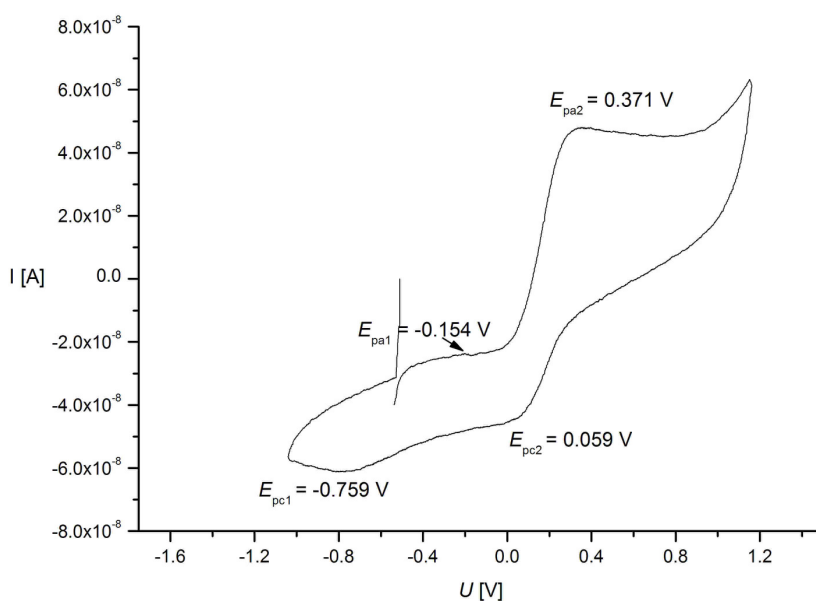
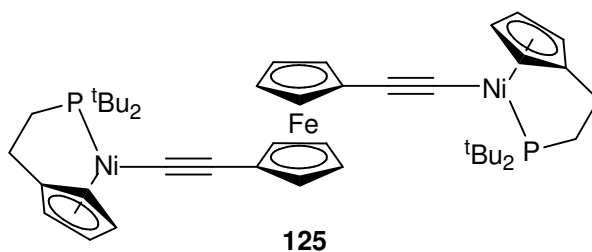
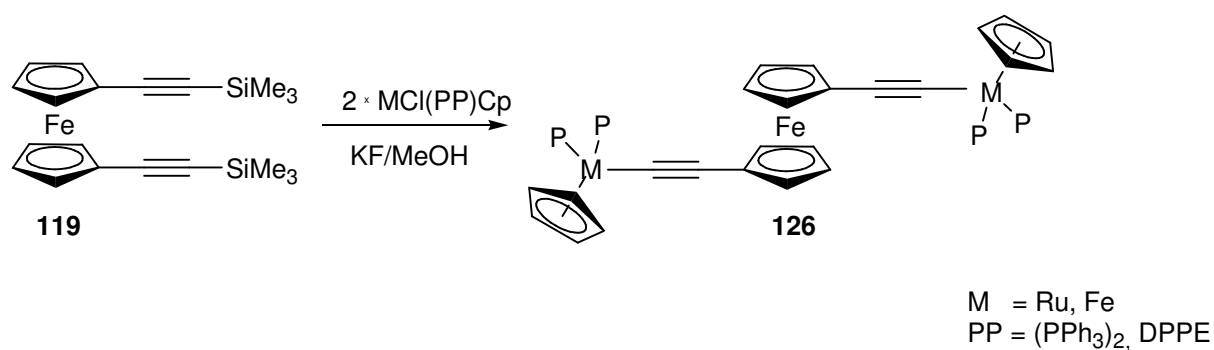


Abbildung 21: Cyclovoltammogramm von **124** [ $\nu = 1000$  mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**124**) = 2.0 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

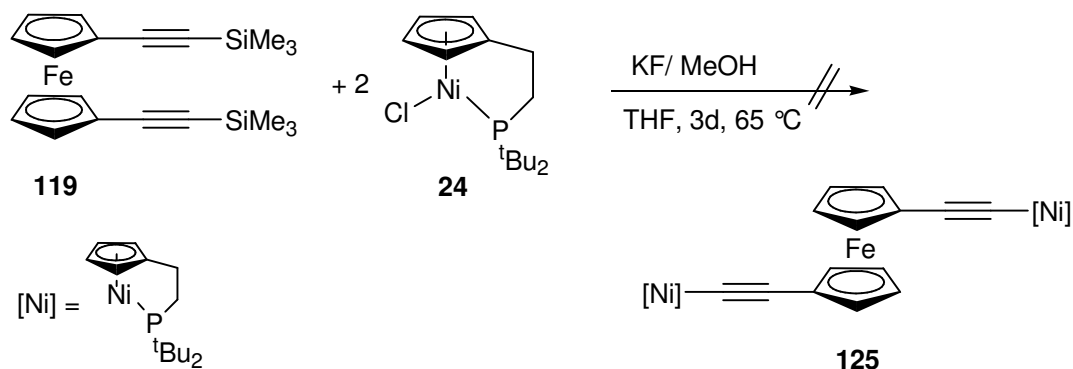
Die Darstellung des bimetallichen Komplexes **125** konnte aufgrund der Instabilität des 1,1'-Bisethinylferrocens (**118**) nicht über die Cu(I)-katalysierte Reaktion mit **24** erfolgen.



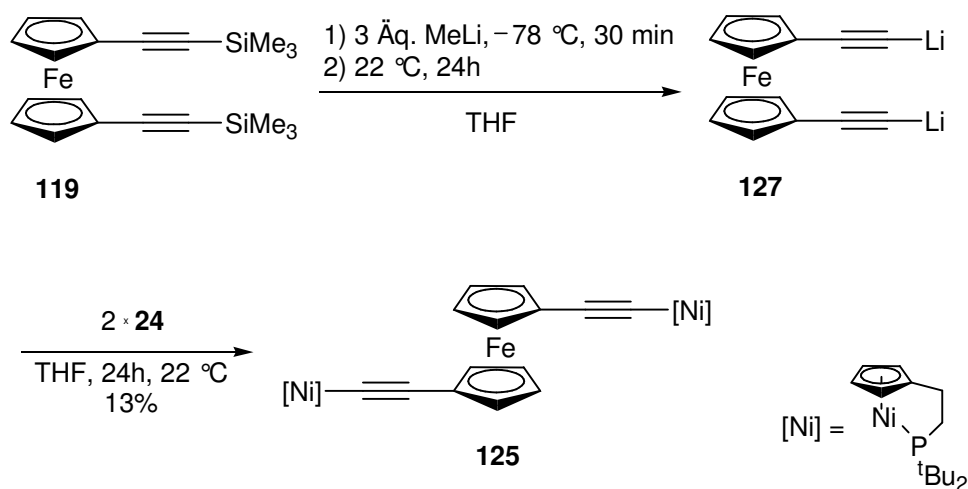
BRUCE konnte jedoch zeigen, dass diese Art von bimetallichen Komplexen über das trimethylsilylgeschützte Bisalkin **119** durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten eines Cp-Metall-Komplexes und Kaliumfluorid in einer Reaktionslösung aus THF und Methanol zugänglich ist.<sup>88</sup>



Die Umsetzung von **119** mit dem Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** führte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zum gewünschten Produkt **125**. Nach 3 d unter Rückfluss konnten nach Aufarbeitung der Reaktionslösung lediglich **24** und **119** in nahezu quantitativen Ausbeuten zurückgewonnen werden.



Da der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** mit Organolithium-Verbindungen in einer Ligandenaustauschreaktion unter Abspaltung von LiCl reagiert (s. a. Kap. 2.4), wurde **119** mit Methyllithium lithiiert und anschließend mit 2 Äquivalenten **24** versetzt. Nach beendeter Reaktionszeit und säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte neben **24** (50% zurück gewonnen) das gewünschte Produkt **125** in 13% Ausbeute als brauner mäßig luftstabiler Feststoff isoliert werden.



Bei Komplex **125** handelt es sich um einen symmetrischen Komplex. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind neben den Signalen für die  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Fragmente die für ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System typischen Signale des 1,1'-disubstituierten Ferrocensystems bei  $\delta = 3.85$  sowie  $4.05$  ppm zu finden ( $2 \times 4$  H). Entsprechend der Symmetrie von **125** werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) 12 Signale gefunden, die durch HMQC- und HMBC-Experimente zugeordnet werden konnten.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, ein Cyclovoltammogramm dieser Verbindung zu messen.

## 2.5.7 Vergleich der spektroskopischen Daten der dargestellten einkernigen $\text{Cp}\#\text{Ni}-\sigma$ -Alkynyl-Komplexe

Tabelle 11 zeigt charakteristische spektroskopische Daten in dieser Arbeit dargestellter einkerniger Nickel-Alkynyl-Komplexe.

Tabelle 11: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten einkernigen  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  gemessen).

| Verbindung       | $^1\text{H}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm]      |                                              | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm]       |                                              | $^{31}\text{P}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm] | IR<br>$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
| <br>$\text{X} =$ | Cp<br>$\text{AA}'\text{BB}'$ -<br>System | <i>t</i> -Butyl<br>( $^2J_{\text{HP}}$ [Hz]) | Ni-C $\equiv$ C<br>( $^2J_{\text{CP}}$ [Hz]) | Ni-C $\equiv$ C<br>( $^3J_{\text{CP}}$ [Hz]) |                                        | C $\equiv$ C                             |
| H<br><b>82</b>   | 5.45<br>5.65                             | 1.46<br>(13.6)                               | 85.9<br>(32.5)                               | 102.2<br>(1.5)                               | 104.8                                  | 1949                                     |

|                                                    |              |                |                 |                |       |                   |
|----------------------------------------------------|--------------|----------------|-----------------|----------------|-------|-------------------|
| SiMe <sub>3</sub><br><b>75</b>                     | 5.44<br>5.59 | 1.44<br>(13.6) | 115.3<br>(32.0) | 125.4<br>(1.5) | 104.0 | 2013              |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH<br><b>76</b>   | 5.40<br>5.65 | 1.45<br>(13.2) | 76.0<br>(33.2)  | 121.9<br>(1.7) | 104.0 | 2079              |
| CH(OEt) <sub>2</sub><br><b>77</b>                  | 5.42<br>5.61 | 1.43<br>(13.7) | 85.3<br>(30.9)  | 111.5<br>(s)   | 104.7 | 2107              |
| CHO<br><b>98</b>                                   | 5.46<br>5.64 | 1.43<br>(13.3) | 128.0<br>(29.7) | 123.7<br>(s)   | 108.4 | 2024<br>2074 (CO) |
| CHNNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br><b>99</b>    | 5.48<br>5.70 | 1.46<br>(13.7) | 116.4<br>(31.1) | 110.1<br>(0.9) | 106.9 | 2055              |
| CHC(COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br><b>100</b> | 5.40<br>5.65 | 1.40<br>(13.9) | 139.2<br>(30.1) | 119.0<br>(1.5) | 108.6 | 2023              |
| 2-pyridyl<br><b>78</b>                             | 5.51<br>5.66 | 1.48<br>(13.6) | 98.5<br>(33.2)  | 118.0<br>(1.5) | 105.8 | 2086              |
| Fc<br><b>79</b>                                    | 5.46<br>5.66 | 1.52<br>(13.6) | 82.8<br>(34.7)  | 112.0<br>(1.9) | 104.5 | 2088              |
| Ph-Fc<br><b>80</b>                                 | 5.52<br>5.70 | 1.50<br>(13.7) | 90.3<br>(34.1)  | 117.6<br>(1.7) | 104.8 | 2091              |

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) zeigen sowohl charakteristische Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen als AA'BB'-System als auch der *tert*-Butylgruppen mit der zu erwartenden Phosphorkopplung. Die Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) im Bereich von  $\delta \approx 105$  ppm zeigen, dass der Seitenarm über das Phosphoratom am Nickelatom koordiniert ist.<sup>27</sup>

Betrachtet man die IR-Spektren dieser Verbindungen, zeigt sich, dass nur die C≡C-Valenzschwingungen interessante strukturelle Informationen über diese Komplexe geben. Die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit der C≡C-Dreifachbindung in **98** erniedrigt die Frequenz der C≡C-Valenzschwingung und erhöht die Intensität der Bande. Im Komplex **98** hat die Konjugation mit der Carbonylgruppe ( $\tilde{\nu} = 2074$  cm<sup>-1</sup>) nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande der C≡C-Dreifachbindung. Die Wellenzahl der Absorptionsbande erniedrigt sich in der Reihenfolge **X** = CH(OEt)<sub>2</sub> > PhFc > Fc > C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N > C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH > CHNNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > CHO  $\approx$  CHC(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diese Reihe kann durch den zunehmenden Elektronenzug der Substituenten **X** erklärt werden. Für die  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe können die allgemeinen Re-

sonanzformeln in Abbildung 22 formuliert werden: Neben der Alkynyl-Form **A**, die immer die wichtigste ist, können drei Mesomere mit Ladungstrennung formuliert werden. In diesen (**B**, **C**, und **D**) nimmt die Bedeutung der Dreifachbindung ab, was auch an der Verschiebung der Absorptionsbanden der Dreifachbindungen zu kleinerer Wellenzahl in den IR-Spektren zu erkennen ist.<sup>88</sup> Dieses Phänomen konnte auch bei den dargestellten Pyridinium-Komplexen beobachtet werden (s. a. Kap. 2.5.5 und 2.9.2).

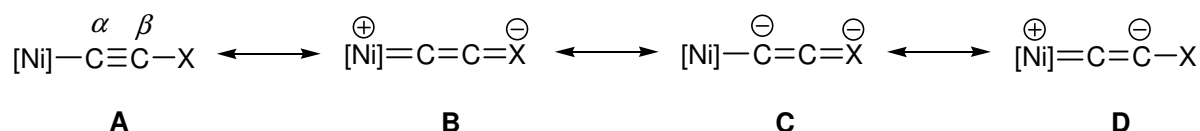
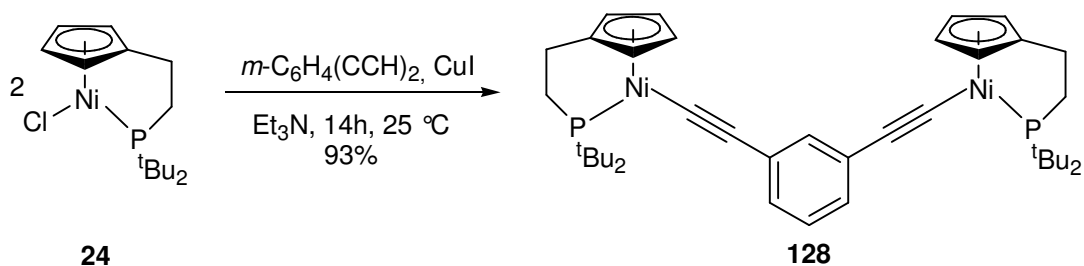


Abbildung 22: Resonanzformeln der Cp#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe

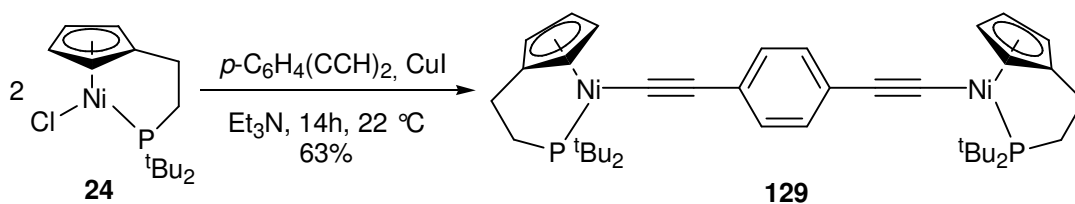
Die Bedeutung dieser Resonanzformeln **B**, **C**, und **D** spiegelt sich auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) wider. Das Signal für das  $\alpha$ -C-Atom der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in **82** mit  $\text{X} = \text{H}$  liegt bei  $\delta = 85.9$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 32.5$  Hz) und für das  $\beta$ -C-Atom bei  $\delta = 102.2$  ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz) ( $\text{CDCl}_3$ ). Ist  $\text{X}$  eine elektronenschiebende Gruppe wie  $\text{CH}(\text{OEt})_2$  in **77**, tritt das  $\alpha$ -C-Atom bei  $\delta = 85.3$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 30.9$  Hz) und das  $\beta$ -C-Atom bei  $\delta = 111.5$  ppm in Resonanz. In Verbindung **76** mit  $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  erscheint das Signal des  $\alpha$ -C-Atoms bei  $\delta = 76.0$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 33.2$  Hz) und das Signal des  $\beta$ -C-Atoms bei  $\delta = 121.9$  ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 1.7$  Hz). Dieses sind charakteristische chemische Verschiebungen für einen  $\sigma$ -Alkynyl-Komplex (Resonanzformel **A**). Sowohl das  $\alpha$ -C-Atom als auch das  $\beta$ -C-Atom sind entschirmt, wenn  $\text{X}$  eine elektronenziehende Gruppe ist, wie z.B.  $\text{CHO}$  in **98** oder  $\text{CHC}(\text{COCH}_3)_2$  in **100**. Das  $\alpha$ -C-Atom ist hier tieffeldverschoben [ $\delta = 128.0$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 29.7$  Hz) in **98** und  $\delta = 139.2$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 30.1$  Hz) in **100**], und auch das  $\beta$ -C-Atom tritt hier bei  $\delta = 123.7$  ppm (s) in **98** und  $\delta = 119.0$  ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz) in **100** bei tieferem Feld in Resonanz. Diese Signale liegen im Vergleich mit Literaturdaten zwischen denen für Carben-Kohlenstoffatome und denen für Alkin-Kohlenstoffatome typischen Bereichen. Elektronendichte wird von den Substituenten aus dem System gezogen und die Resonanzformeln **B**, **C**, und **D** erlangen eine größere Bedeutung zur Beschreibung der vorliegenden Elektronenverteilung.

## 2.5.8 Darstellung von Phenylethynyl-Nickel-Komplexen

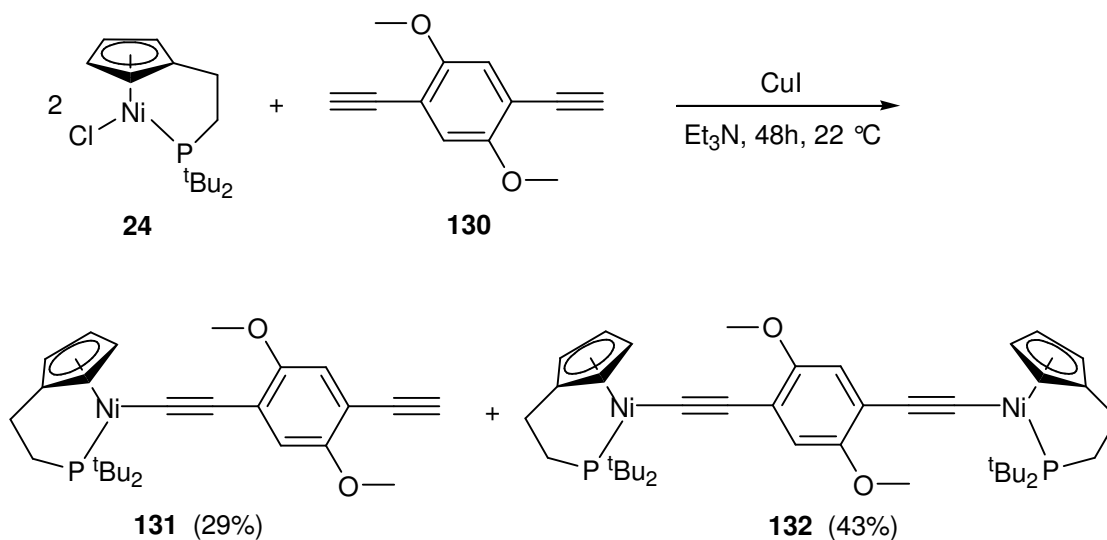
HUSSAIN konnte zeigen, dass nicht nur einfache terminale Alkine mit **24** unter Cu(I)-Katalyse reagieren, sondern auch das 1,3-Diethynylbenzol mit zwei terminalen Alkynylfunktionen am Benzolring.<sup>23</sup> Durch Einsatz von zwei Äquivalenten **24** entsteht der zweikernige  $\sigma$ -Alkynyl-Komplex **128** als brauner Feststoff in 93% Ausbeute.



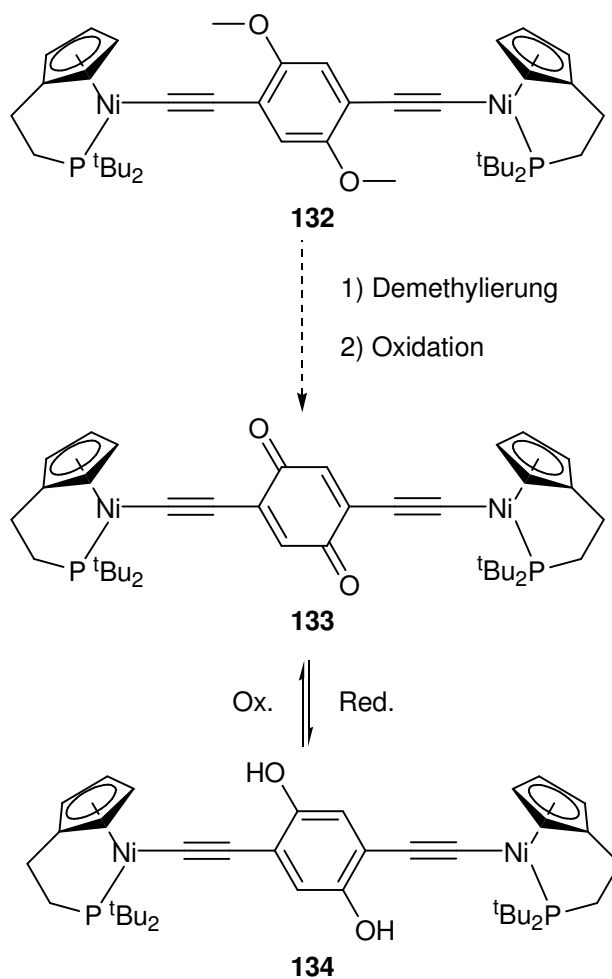
Wird 1,4-Diethynylbenzol<sup>98</sup> unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit **24** umgesetzt, entsteht der grün-braune luftstabile Komplex **129** in 63% Ausbeute.



Bei der Umsetzung von **24** mit 1,4-Diethynyl-2,5-dimethoxybenzol (**130**)<sup>99</sup> können nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung zwei grüne Reaktionsprodukte isoliert werden. In 29% Ausbeute entsteht der einfach substituierte Komplex **131** und in 43% Ausbeute der zweifach substituierte Komplex **132**.



Interessant wäre hier die Entfernung der Methylgruppen von **132** mit anschließender Oxidation, um den Komplex **133** mit einer zusätzlichen redoxaktiven Chinon-Einheiten zu erzeugen.



TOUR konnte zeigen, dass die Demethylierung/Oxidation mit Cer-Ammoniumnitrat als mildes Oxidationsmittel in einem Reaktionsschritt erfolgen kann.<sup>100</sup>

Wird 1,3,5-Triethinylbenzol<sup>101</sup> mit 3 Äquivalenten des Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** mit einer katalytischen Menge CuI in Et<sub>3</sub>N umgesetzt, entstehen die zweifach und dreifach substituierten Komplexe **135** und **136**, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Die geringe Ausbeute an **136** mit nur 20% könnte sterische Gründe haben.

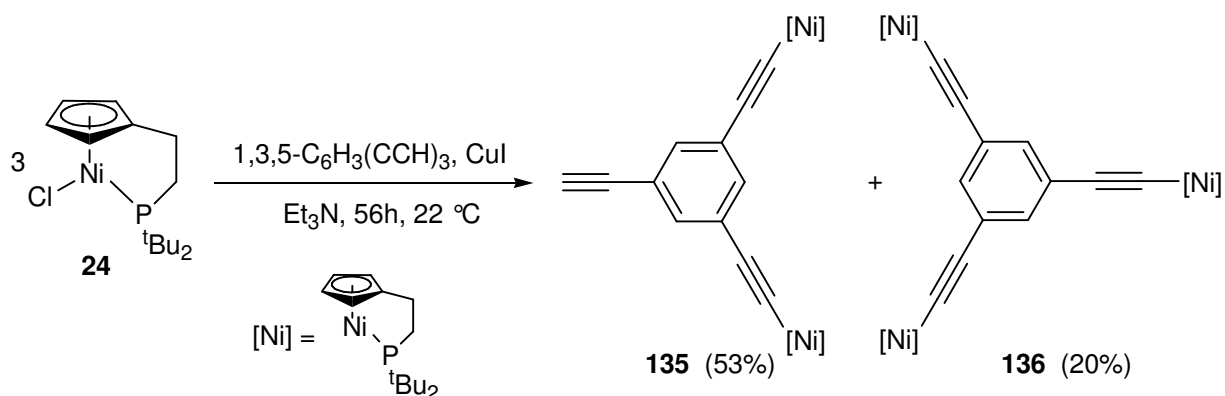


Tabelle 12 gibt die wichtigsten spektroskopischen Daten der dargestellten  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe aus Alkynylbenzolen wieder.

Für alle Komplexe unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) nur minimal. Die Signale liegen im Bereich von  $\delta$  = 104.4 bis 105.4 ppm. Im Vergleich zum eingesetzten Chloro-Komplex **24** ( $\delta$  = 92.9 ppm) liegen die Signale um ca.  $\Delta\delta$  = 12 ppm ins tiefe Feld verschoben, was auf den elektronenziehenden Benzolring zurückzuführen ist.

Die IR-Spektren zeigen für die beiden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Komplexe charakteristische Schwingungsbanden bei  $\tilde{\nu}$  = 2860 cm<sup>-1</sup>, für die internen Alkine sind Banden der C $\equiv$ C-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu}$  = 2077 bis 2083 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, während die terminalen Alkine sowohl Banden der CH-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu}$  = 3222 bzw. 3230 cm<sup>-1</sup> als auch der C $\equiv$ C-Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu}$  = 2075 bzw. 2085 cm<sup>-1</sup> aufweisen.

Für alle Komplexe unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Protonen am Cp-Ring im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) nur sehr wenig. Die Signale für die Protonen des Benzolringes liegen im Bereich von  $\delta$  = 7.00 ppm, bis auf die beiden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Komplexe. Hier finden sich die Signale bei  $\delta$  = 6.57 bzw. 6.76 ppm.

Tabelle 12: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten mehrkernigen Nickel- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe aus Alkynylbenzolen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  gemessen)

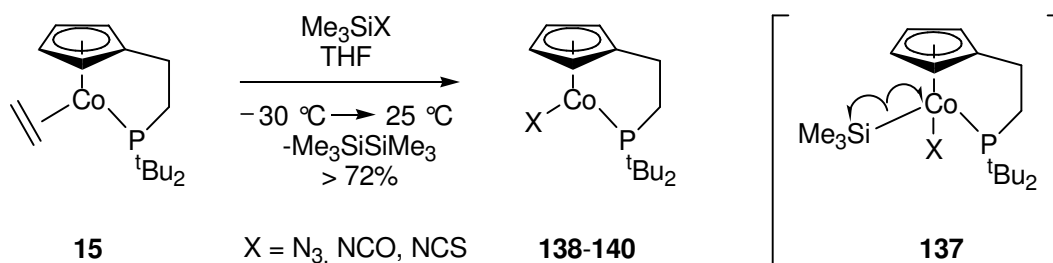
| Verbindung                   | $^1\text{H}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm] |              |              |              | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>$\delta$ [ppm] |               |              | $^{31}\text{P}$ -<br>NMR<br>$\delta$<br>[ppm] | IR<br>$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |      |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------------------|---------------|--------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|------|
|                              | C $\equiv$ C                        | Cp           | Ar           | OMe          | Ni-<br>C $\equiv$ C                    | C $\equiv$ C  | OMe          |                                               | C $\equiv$ C                             | OMe  |
| <br><b>128</b> <sup>23</sup> |                                     | 5.51<br>5.70 | 7.18<br>7.30 |              | 93.5<br>116.3                          |               |              | 105.2                                         | 2082                                     |      |
| <br><b>129</b>               |                                     | 5.49<br>5.69 | 7.20         |              | 96.3<br>117.3                          |               |              | 105.3                                         | 2079                                     |      |
| <br><b>132</b>               |                                     | 5.50<br>5.66 | 6.57         | 3.68         | 96.2<br>114.9                          |               | 55.8         | 104.4                                         | 2083                                     | 2862 |
| <br><b>131</b>               | 3.28                                | 5.51<br>5.68 | 6.76         | 3.68<br>3.77 | 91.0<br>112.9                          | 80.6<br>120.0 | 55.8<br>56.2 | 105.4                                         | 3222<br>2075                             | 2860 |
| <br><b>136</b>               |                                     | 5.48<br>5.68 | 7.00         |              | 90.3<br>115.4                          |               |              | 104.8                                         | 2077                                     |      |
| <br><b>135</b>               | 2.86                                | 5.47<br>5.66 | 6.97         |              | 90.3<br>116.4                          | 75.2<br>120.4 |              | 104.8                                         | 3230<br>2085                             |      |

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) finden sich die Signale für die an das Nickelatom gebundenen C $\equiv$ C-Dreifachbindungen in einem Bereich, der auch für andere Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe gefunden wird. Die  $\alpha$ -C-Atome treten in einem Bereich von  $\delta = 90$  bis 97 ppm mit einer charakteristischen C,P-Kopplung von ca.  $^2J_{\text{CP}} = 30$  Hz in Resonanz, während die Signale für die  $\beta$ -C-Atome im Bereich von  $\delta = 113$  bis 117 ppm liegen.

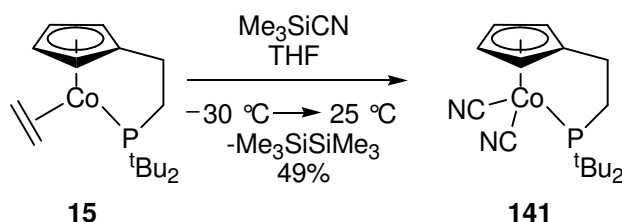
## 2.6 Cyclopentadienyl-Pseudohalogenid-Komplexe

Die oxidative Addition von Silylverbindungen an Übergangsmetalle ist ein Schlüsselschritt im Katalysezyklus der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen, Alkinen, Aldehyden und Ketonen.<sup>102</sup> Abhängig von der Silylverbindung und dem Übergangsmetall ist es jedoch nicht immer möglich, das gebildete Intermediat der oxidativen Addition zu isolieren.

2003 veröffentlichte BUTENSCHÖN die oxidative Addition von Trimethylsilylazid, Trimethylsilylisocyanat und Trimethylsilylisothiocyanat an **15** zum Intermediat **137**, aus dem durch Spaltung der Cobalt-Silicium-Bindung Hexamethyldisilan und die paramagnetischen Cyclopentadienylcobalt(II)-Komplexe **138-140** freigesetzt werden.<sup>103</sup>



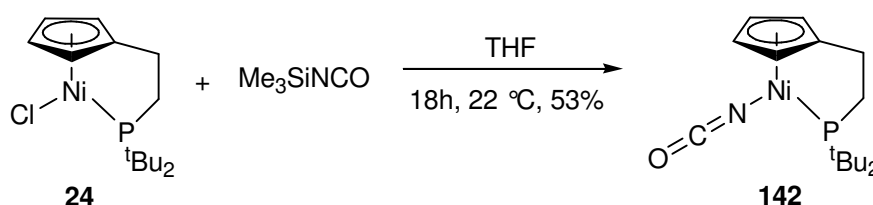
Bei der Umsetzung von **15** mit Trimethylsilylcyanid konnte der Dicyano-Cobalt(III)-Komplex **141** in 49% Ausbeute erhalten werden.<sup>103</sup>



Diese oxidativen Additionen an den Komplex **15** führten zu Überlegungen, dass solche Komplexe als Intermediate in Katalysezyklen von Silylierungsreaktionen dienen können. Weiterführende Arbeiten von BUTENSCHÖN zeigten, dass **15** als Katalysator in Hydrosilylierungsreaktionen von internen und terminalen Alkinen in guten Stereoselektivitäten eingesetzt werden kann.<sup>104,105</sup>

### 2.6.1 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)nickel(II) (**142**)

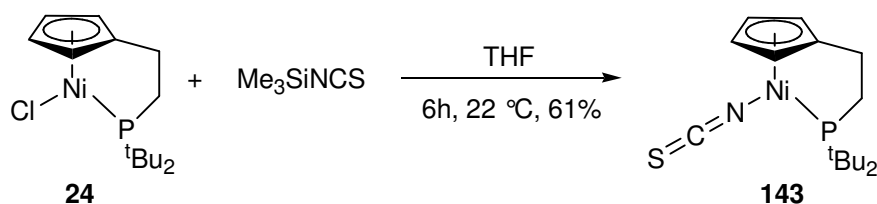
Um herauszufinden, ob der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** ähnlich zu **15** mit Trimethylsilylpseudohalogeniden reagiert, wurde der Komplex in THF gelöst und mit einem Überschuss an Trimethylsilylisocyanat versetzt. Innerhalb von 6 h verfärbte sich die Reaktionslösung langsam von rosa zu dunkelrot. Die Reaktionslösung wurde weitere 12 h gerührt. Nach Aufarbeitung konnte der rote, mäßig luftstabile Komplex **142** in einer Ausbeute von 53% erhalten werden.



Die vorliegenden spektroskopischen Daten belegen die Komplexierung des Isocyanat-Ions an das Nickel-Fragment. Das Massenspektrum zeigt den M<sup>+</sup>-Peak bei  $m/z = 337$ . Die antisymmetrische NCO-Schwingung absorbiert im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 2238 \text{ cm}^{-1}$ , während die symmetrische bei  $\tilde{\nu} = 1324 \text{ cm}^{-1}$  in Resonanz tritt. Diese Werte lassen sich mit anderen Nickel-Isocyanato-Komplexen vergleichen.<sup>106</sup> Gegenüber dem Me<sub>3</sub>SiNCO ( $\tilde{\nu} = 2271 \text{ cm}^{-1}$ ) verschiebt sich die Isocyanat-Schwingung um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu niedriger Wellenzahl. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) von **140** liegen im typischen Bereich von Cp#Ni-Komplexen. Das Kohlenstoffatom des Isocyanat-Ions tritt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = 130.0 \text{ ppm}$  in Resonanz. Das Signal bei  $\delta = 96.6 \text{ ppm}$  im <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>) liegt im Bereich für einen komplexierten Phosphanarm.<sup>27</sup>

### 2.6.2 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isothiocyanato)nickel(II) (**143**)

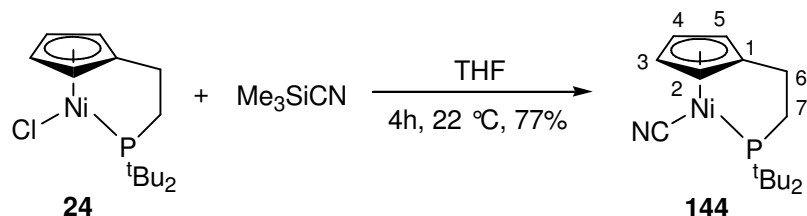
Der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** wurde mit Trimethylsilylisothiocyanat, analog zur Darstellung von **142**, umgesetzt. Hier fand innerhalb 1 h ein Farbumschlag der Reaktionslösung von rosa zu orange statt. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde **143** als oranger, luftstabiler Feststoff in 61% Ausbeute erhalten.



Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak  $M^+$  mit  $m/z = 353$  detektiert. Der Komplex zerfällt zunächst unter Verlust des Schwefelatoms und spaltet dann die CN-Einheit ab. Die antisymmetrische Isothiocyanat-Schwingung absorbiert im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 2113 \text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische bei  $\tilde{\nu} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ . Auch diese sind vergleichbar mit anderen Nickel-Isothiocyanato-Komplexen.<sup>106</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) von **143** liegen im typischen Bereich von  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Komplexen. Das Kohlenstoffatom des Isothiocyanat-Ions tritt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 140.2 \text{ ppm}$  in Resonanz. Das Signal bei  $\delta = 100.1 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) liegt im Vergleich zum eingesetzten  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Komplex **24** und zu **142** tieffeldverschoben, was auf den stärker elektronenziehenden Charakter des Isothiocyanat-Ions zurückzuführen ist.

### 2.6.3 Darstellung von {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyano)nickel(II) (**144**)

Nachdem die Darstellung eines  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Chelatkomplexes mit Trimethylsilylisocyanat und Trimethylsilylisothiocyanat gelungen war, wurde **24** nach der Standardsynthesemethode mit Trimethylsilylcyanat umgesetzt. Auch hier fand ein Farbwechsel der Reaktionslösung statt, allerdings von rosa zu lindgrün. Nach Aufarbeitung konnte der Komplex **144** in 77% Ausbeute erhalten werden.



Der Komplex wurde spektroskopisch vollständig charakterisiert. **144** ist im Gegensatz zu anderen  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Komplexen mehrere Tage als Feststoff unter Luftsauerstoff stabil. Im IR-Spektrum absorbiert die charakteristische CN-Gruppe bei  $\tilde{\nu} = 2107 \text{ cm}^{-1}$

als starke Schwingung.<sup>106</sup> Das Massenspektrum spiegelt das Vorliegen des Cyanid-Liganden wider, denn als  $M^+$ -Peak wird  $m/z = 321$  gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erfahren die Protonen des Seitenarms im Vergleich zu **24** eine Verschiebung ins tiefe Feld. Die Protonen 7-H treten als Dublett von Dublett bei  $\delta = 2.49$  ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 16.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz) und die Protonen 6-H als Dublett von Triplet bei  $\delta = 2.03$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 21.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) in Resonanz. Die Cp-Protonen ergeben ein AA'BB'-System bei  $\delta = 5.46$  und  $5.62$  ppm. Diese Signale sind im Vergleich zu **24** hochfeldverschoben. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ist dieses Phänomen auch für die Kohlenstoffatome im Cp-Ring erkennbar. Die Kohlenstoffatome treten bei  $\delta = 91.9$  ppm und  $\delta = 94.9$  ppm in Resonanz. Nur das quartäre Kohlenstoffatom des Cp-Ringes ist im Vergleich zu **24** stark tieffeldverschoben und tritt als Dublett bei  $\delta = 110.3$  ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 8.1$  Hz) in Resonanz. Das Signal für das C-Atom des Cyanid-Liganden tritt bei  $\delta = 128.4$  ppm in Resonanz. Der Cyanid-Ligand zieht Elektronendichte aus dem Seitenarm und der Cp-Ring wird entschirmt. Der elektronenziehende Charakter ist auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erkennbar. Das Signal ist im Vergleich zu **142** und **143** tieffeldverschoben und liegt bei  $\delta = 110.7$  ppm.

#### 2.6.4 Darstellung von (Azido){[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) (**146**)

Übergangsmetallazido-Komplexe können aufgrund ihrer Strukturparameter in drei Klassen unterteilt werden.<sup>107</sup> Neben den monomeren Verbindungen, in denen der Azido-Ligand nur an ein Metall koordiniert ist (wie in Cobalt-Komplex **138**), gibt es auch die verbrückten Azido-Komplexe. In diesen können mehrere Metallzentren an das gleiche N-Atom eines Azido-Liganden binden, oder zwei Metallatome koordinieren jeweils über die endständigen N-Atome zweier Azidogruppen und bilden so einen achtgliedrigen Ring.

Das Azid-Ion ist linear und besitzt eine symmetrische Struktur mit identischen Bindungsabständen von  $1.154 \text{ \AA}$ .<sup>107</sup> In monomeren Metallazido-Komplexen liegt das Azid nahezu linear vor, allerdings unterscheiden sich die Bindungslängen zwischen den einzelnen N-Atomen. Diese Tatsache erklärt sich aus den Resonanzformeln **A** und **B**, die für Metallazido-Komplexe formuliert werden können (Abbildung 23).

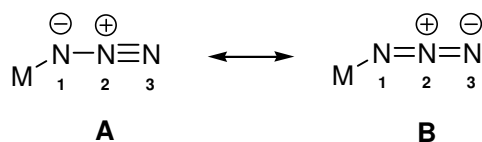
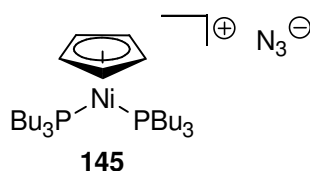


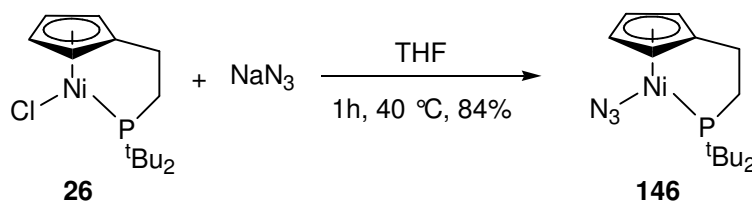
Abbildung 23: Resonanzformeln für Metallazid-Komplexe

Die N-Atome sind in Metallazido-Komplexen unterschiedlich hybridisiert [ $N1(sp^2)$ ,  $N2(sp)$ ,  $N3(sp^2)$ ] und wechselwirken über die besetzten  $p$ -Orbitale. Durch die räumliche Orientierung der  $sp^2$ -Hybridorbitale an  $N1$  variiert der Winkel  $M-N1-N2$  zwischen  $117^\circ$  und  $132^\circ$ .<sup>107</sup>

In der Literatur finden sich keine Azido-Cyclopentadienyl-Nickel-Komplexe, in denen der Azido-Ligand fest am Nickelatom gebunden vorliegt. SATO beschreibt die Bildung des kationischen Nickel-Komplexes **145** mit einem Azid-Ion als Gegenion.<sup>108</sup>



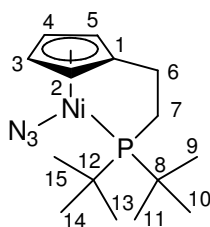
Um die Bandbreite der  $Cp\#Ni$ -Komplexe mit einem Pseudohalogenid-Liganden zu erweitern und um zu untersuchen, ob das  $Cp\#Ni$ -Fragment einen Azido-Liganden binden kann, wurde versucht, **24** mit Trimethylsilylazid zur Reaktion zu bringen. Analog zur Darstellung von **142-144** wurde **24** mit einem Überschuss Trimethylsilylazid in THF 24 h bei  $22^\circ C$  gerührt. Da kein Hinweis auf die Bildung von **146** gefunden wurde, wurde die Reaktionslösung weitere 24 h bei  $65^\circ C$  gerührt. Auch hier fand keine Reaktion statt. Daher wurde eine Lösung von **24** in THF mit 1.5 Äquivalenten Natriumazid für 1 h auf  $40^\circ C$  erhitzt und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum entfernt. Nach Aufarbeitung wurde der lila, mäßig luftstabile Komplex **146** in 84% Ausbeute erhalten.



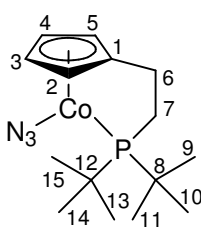
Die spektroskopischen Daten belegen die Komplexierung des Azid-Ions an das Nickel-Fragment. Das Massenspektrum zeigt den  $M^+$ -Peak bei  $m/z = 337$ . **146** fragmentiert zunächst unter Verlust von  $N_2$  zu einem Nitrido-Komplex ( $Cp\#Ni-N^+$ ), der durch Abspaltung eines weiteren Stickstoffatoms das  $Cp\#Ni$ -Fragment freisetzt. Im IR-Spektrum absorbiert die charakteristische antisymmetrische Azid-Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 2030\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt in einem Bereich, der auch für andere Metall-Komplexe mit einem Azido-Liganden gefunden wird.<sup>109</sup> Im Vergleich zum Natriumazid ( $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ ) ist die Schwingung um ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  zu niedriger Wellenzahl verschoben. Eine schwache Bande bei  $\tilde{\nu} = 1390\text{ cm}^{-1}$  kann der symmetrischen Streck-schwingung des Azids zugeordnet werden.

Geeignete Kristalle zur röntgenographischen Kristallstrukturanalyse konnten durch Lösen weniger Milligramm von **146** in Hexan und Kristallisation bei  $-25\text{ °C}$  erhalten werden.

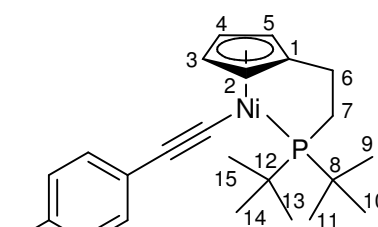
**146** kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) im orthorombischen Kristallsystem. Bei **146** handelt es sich um den ersten Azido-Cyclopentadienyl-Nickel-Komplex, in dem der Azido-Ligand fest am Nickelatom gebunden ist. Daher erfolgt ein Vergleich der vorliegenden Daten mit dem Azido-Cobalt-Komplex **138**<sup>103</sup> sowie dem  $\sigma$ -Alkynyl-Nickel-Komplex **29**.<sup>23,44</sup>



**146**



**138**



**29**

Die Kristallstrukturanalyse belegt die vorgeschlagene Konstitution von **146** als monomeren Azido-Komplex und zeigt Übereinstimmungen mit der Kristallstruktur des Cobalt-Azido-Komplexes **138** (Abbildung 24).

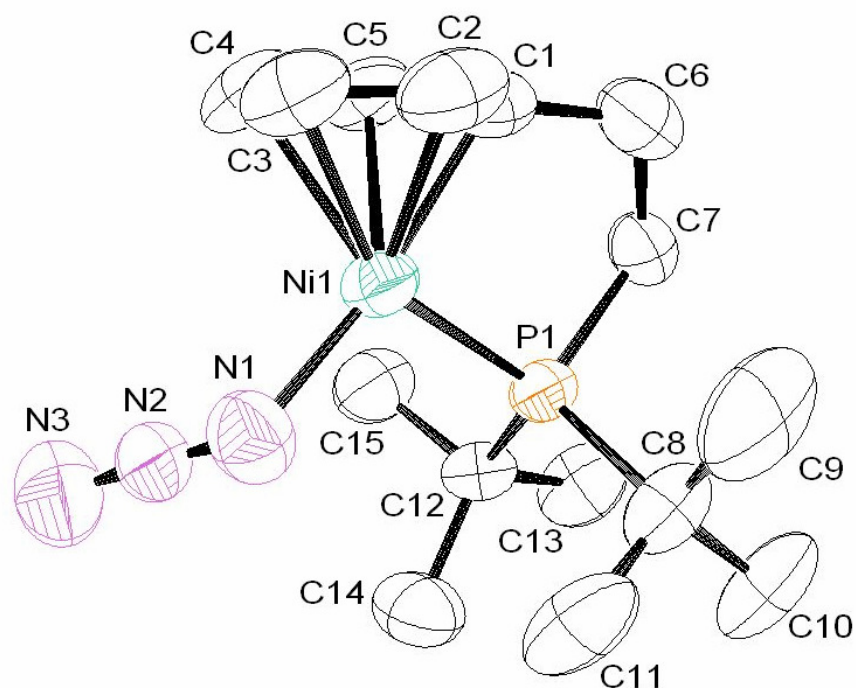


Abbildung 24: ORTEP-Zeichnung von **146** im Kristall. Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Für die Ni-N1-N2-Einheit wird ein Bindungswinkel von  $121.0(6)^\circ$  gemessen [**138**: Co-N1-N2  $123.1(4)^\circ$ ], der im Bereich von anderen Metall-Azido-Komplexen liegt.<sup>107</sup> Der Azido-Ligand weicht mit einem Bindungswinkel von  $176.3(8)^\circ$  [**138**:  $177.0(7)^\circ$ ] kaum von der Linearität ab. Die Bindungslänge für N1-N2 beträgt  $115.0(9)$  pm [**138**:  $111.1(3)$  pm] und für N2-N3  $116.9(9)$  pm [**138**:  $119.2(9)$  pm]. Der Unterschied in den Bindungslängen ist im Nickel-Azido-Komplex **146** also deutlich geringer und die Resonanzformel **B** für Metallazido-Komplexe beschreibt die Bindungssituation besser als die Resonanzformel **A** (Abbildung 23).

Der Diederwinkel Ni-N1-N2-N3 =  $154.8(4)^\circ$  ist sehr viel kleiner als in **138** für Co-N1-N2-N3 =  $178.3(1)^\circ$ , was sehr gut in Abbildung 25 zu erkennen ist. Der Azido-Ligand liegt nicht wie in **138** fast auf einer Linie mit dem Co-Atom, sondern ist um  $25.2(6)^\circ$  aus der Ebene gekippt. Dies findet sich auch in anderen Nickel-Azido-Komplexen.<sup>110</sup> Der Abstand für die Ni-N1-Bindung liegt mit  $189.6(7)$  pm in einem Bereich von anderen monomeren Nickel(II)-Azido-Komplexen.<sup>111</sup>

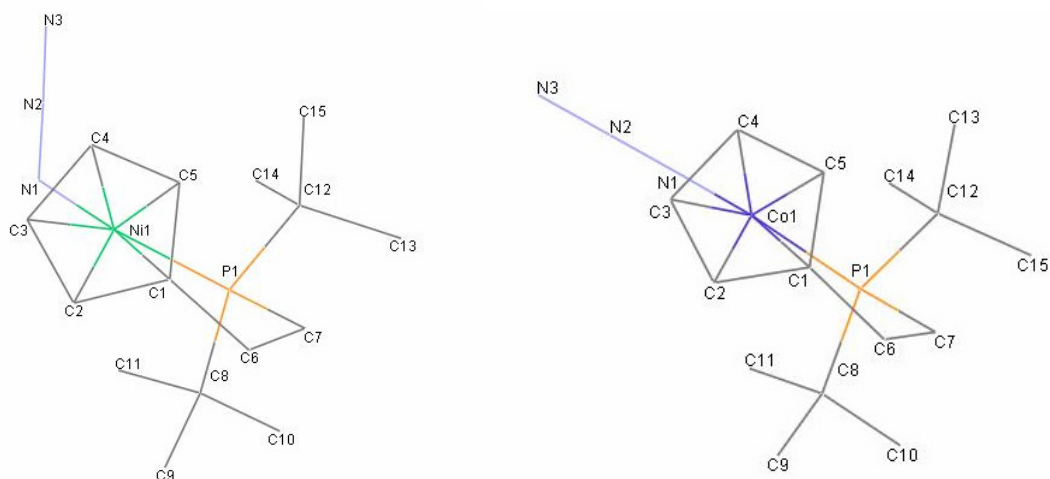


Abbildung 25: Strukturen der Komplexe **146** und **138** im Vergleich

Die Verdrillung der Ethylenbrücke ist, wie im Fall von Nickel-Komplex **29**, anhand der Diederwinkel des Kristalls der Verbindung **146** zu erkennen. Die Diederwinkel  $C1-C6-C7-P = \pm 37.6(5)^\circ$  [**138**:  $\pm 29.5(7)^\circ$ ] und  $C6-C7-P-Ni = \pm 27.5(1)^\circ$  [**138**:  $\pm 21.7(5)^\circ$ ] in **146** zeigen sogar eine stärkere Verdrillung als in **29**. Die Bindungslänge  $Ni-P = 216.7(4)$  pm ist jedoch etwas länger als in **29** mit  $214.4(1)$  pm. Der Bindungswinkel  $Ni-P-C7 = 102.2(2)^\circ$  [**29**:  $102.5(2)^\circ$ ] ist nahe zu gleich groß, jedoch ist der Bindungswinkel  $C6-C7-P = 111.1(5)^\circ$  [**29**:  $112.1(3)^\circ$ ] der Alkylbrücke kleiner.

Die Bindungslängen vom Nickelatom zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen liegen zwischen  $Ni-C1 = 199.8(9)$  pm [**29**:  $203.4(4)$  pm] und  $Ni-C4 = 218.2(7)$  pm [**29**:  $214.3(4)$  pm]. Die Bindungslängen unterscheiden sich also in **146** viel stärker als in **29**. Der geometrische Schwerpunkt D des Cyclopentadienyl-Liganden hat einen Abstand von  $174.1$  pm vom Nickelatom (**29**:  $174.0$  pm). Die im Vergleich kürzeste Bindung  $Ni-C1$  weist auf eine Neigung von C1 aus der Ebene des Cyclopentadienyl-Liganden zum Nickelatom hin. Die Abweichung kann durch den chelatisierten Seitenarm erklärt werden. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen im Cyclopentadienylring weisen eine Alternanz auf, die auch in **138** und **29** zu beobachten ist. Die Bindungen  $C1-C2 = 143.2(12)$  pm,  $C1-C5 = 141.2(10)$  pm und  $C3-C4 = 142.1(11)$  pm sind die längsten Bindungen im Cyclopentadienylring. Dazwischen liegen die kürzesten Bindungen  $C2-C3 = 138.5(12)$  pm und  $C4-C5 = 138.3(10)$  pm. Die Tabellen 13, 14 und 15 geben ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Diederwinkel im Vergleich zu den Komplexen **138** und **29** wieder.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **146**, **138**<sup>103</sup> und **29**<sup>23</sup>

| Bindungslängen [pm] |            |                           |                         |
|---------------------|------------|---------------------------|-------------------------|
|                     | <b>146</b> | <b>138</b> <sup>103</sup> | <b>29</b> <sup>23</sup> |
| Ni(Co) – N1         | 189.6(7)   | 191.8(4)                  | —                       |
| N1 – N2             | 115.0(9)   | 111.1(5)                  | —                       |
| N2 – N3             | 116.9(9)   | 119.3(5)                  | —                       |
| Ni – P              | 216.7(4)   | 219.19(8)                 | 214.4(1)                |
| Ni(Co) – C1         | 199.8(9)   | 202.2(4)                  | 203.4(4)                |
| Ni(Co) – C2         | 211.8(8)   | 208.4(5)                  | 212.3(5)                |
| Ni(Co) – C3         | 213.0(8)   | 208.5(4)                  | 211.5(4)                |
| Ni(Co) – C4         | 218.2(7)   | 210.2(4)                  | 214.3(4)                |
| Ni(Co) – C5         | 213.3(7)   | 207.1(4)                  | 212.1(4)                |
| Ni(Co) – D          | 174.1      | 171.1                     | 174.0                   |
| P – C7              | 183.6(6)   | 185.1(5)                  | 184.9(3)                |
| P – C8              | 185.1(8)   | 187.0(4)                  | 187.0(4)                |
| P – C12             | 184.9(7)   | 187.5(5)                  | 186.4(4)                |
| C1 – C6             | 154.0(11)  | 150.8(6)                  | 151.1(6)                |
| C1 – C2             | 143.2(12)  | 140.2(6)                  | 140.7(7)                |
| C1 – C5             | 141.2(10)  | 139.3(6)                  | 143.7(7)                |
| C2 – C3             | 138.5(12)  | 136.7(6)                  | 136.0(7)                |
| C3 – C4             | 142.1(11)  | 140.5(6)                  | 139.9(7)                |
| C4 – C5             | 138.3(10)  | 139.4(6)                  | 139.2(6)                |
| C6 – C7             | 153.0(10)  | 147.7(6)                  | 149.2(6)                |

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel der Komplexe **146**, **138**<sup>103</sup> und **29**<sup>23</sup>

| Bindungswinkel [°] |            |                           |                         |
|--------------------|------------|---------------------------|-------------------------|
|                    | <b>146</b> | <b>138</b> <sup>103</sup> | <b>29</b> <sup>23</sup> |
| N1 – N2 – N3       | 176.3(8)   | 177.0(7)                  | —                       |
| Ni(Co) – N1 – N2   | 121.0(6)   | 123.1(4)                  | —                       |
| P – Ni(Co) – N1    | 103.5(2)   | 100.61(13)                | —                       |
| C1 – C6 – C7       | 109.1(6)   | 112.6(4)                  | 113.0(4)                |
| C6 – C7 – P        | 111.1(5)   | 111.5(4)                  | 112.1(3)                |
| Ni(Co) – P – C7    | 102.2(2)   | 102.5(2)                  | 102.67(15)              |
| Ni(Co) – P – C8    | 114.9(2)   | 115.67(12)                | 115.51(14)              |
| Ni(Co) – P – C12   | 114.2(2)   | 114.8(2)                  | 114.91(13)              |
| D – Ni(Co) – P     | 122.9(8)   | 121.5(1)                  | 123.4(8)                |
| D – C1 – C6        | 177.7(8)   | 175.9(9)                  | 175.4(7)                |

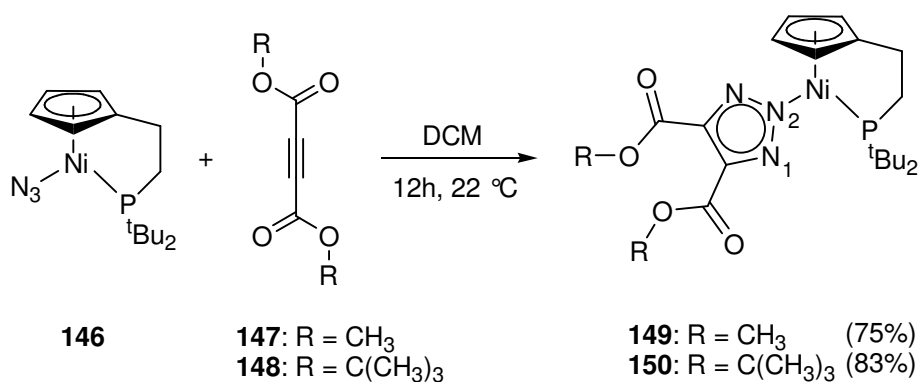
Tabelle 15: Ausgewählte Diederwinkel der Komplexe **146**, **138**<sup>103</sup> und **29**<sup>23</sup>

| Diederwinkel [°] |            |                           |                         |
|------------------|------------|---------------------------|-------------------------|
|                  | <b>146</b> | <b>138</b> <sup>103</sup> | <b>29</b> <sup>23</sup> |
| Ni(Co)-N1-N2-N3  | ±154.8(4)  | ±178.3(1)                 | —                       |
| C1-C6-C7-P       | ±37.6(5)   | ±31.9(4)                  | ±29.57                  |
| C6-C7-P-Ni(Co)   | ±27.5(1)   | ±23.3(2)                  | ±21.7(5)                |

## 2.6.5 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen an **146**

Da es sich bei dem Azido-Liganden in Komplex **146** um einen 1,3-Dipol handelt, wurde der Komplex in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen eingesetzt. Als Dipolophile wurden zunächst Diester der Acetylcarsbonsäuren gewählt, da diese in Additionsreaktionen eine hohe Reaktivität aufweisen, hohe Ausbeuten liefern und die Alkoxy-carbonylgruppen nach erfolgreicher Addition in vielfältiger Form abgewandelt werden können.<sup>112</sup>

Komplex **146** wurde jeweils in Dichlormethan gelöst und mit zwei Äquivalenten des Alkins **147** bzw. **148** bei 22 °C für 6 h gerührt. Nach Aufarbeitung der orangenen Reaktionslösungen konnten die Triazol-Komplexe **149** bzw. **150** in 75% bzw. 83% Ausbeute als orangefarbene luftstabile Feststoffe erhalten werden.



Die Bildung der Komplexe wird durch das Verschwinden der charakteristischen anti-symmetrischen Azid-Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$  von **146** und dem Erscheinen der charakteristischen Streckschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 1726 \text{ cm}^{-1}$  für die Carbonylgruppen von **149** bzw. bei  $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$  für die Carbonylgruppen von **150** bestätigt. Bei  $\tilde{\nu} = 1436 \text{ cm}^{-1}$  für Verbindung **149** und bei  $\tilde{\nu} = 1413 \text{ cm}^{-1}$  für Verbindung **150** erscheinen die Absorptionsbanden für die N=N-Doppelbindungen. Die MS-Daten zei-

gen die Molekül-Ionen  $m/z = 479$  für **149** und  $m/z = 563$  für **150** und die Abspaltungen der Triazol-Liganden. Die  $^1\text{H}$ -NMR und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bestätigen die Strukturen der Komplexe **149** und **150**. Die Protonen der Methylgruppen des Triazol-Anions von **149** wurden dem Signal bei  $\delta = 3.85$  ppm und die Protonen der *tert*-Butylgruppen des Triazol-Anions von **150** dem Signal bei  $\delta = 1.52$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zugeordnet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) finden sich die Signale für die Kohlenstoffatome im Triazolring von **149** bei  $\delta = 141.0$  ppm und für **150** bei  $\delta = 141.9$  ppm. Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome liegen für **149** bei  $\delta = 162.6$  ppm und für **150** bei  $\delta = 162.0$  ppm.

Diese Daten sprechen dafür, dass das Triazol-Anion in diesen Komplexen über das Stickstoffatom N2 an das Nickel-Fragment gebunden ist, so dass der Ligand symmetrisch an das  $\text{Cp}\#\text{Ni}$ -Fragment gebunden ist und nur ein einfacher Signalsatz erscheint.

In der Literatur findet sich eine Reihe von Metallazido-Komplexen, die mit aktivierten Alkinen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren.<sup>113</sup> Hier wird zunächst unter kinetischer Reaktionskontrolle der N1-gebundene Triazol-Komplex **151** und dann häufig durch Isomerisierung der thermodynamisch stabilere N2-gebundene Triazol-Komplex **152** gebildet (Abbildung 26).

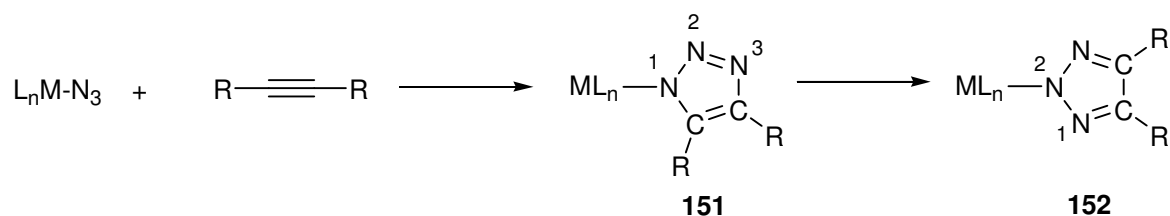


Abbildung 26: Reaktion von Metallazid-Komplexen mit internen Alkinen

Die Cycloadditionsreaktion zwischen Aziden und Alkinen wird zu dem von SHARPLESS 2001 vorgeschlagenen „Click-Konzept“ gezählt, einem in den letzten Jahren immer wichtiger gewordenem Konzept in der chemischen Synthese.<sup>114</sup> Mit dem Ausdruck „Click“ soll vermittelt werden, dass es sich um eine energetisch begünstigte und spezifische Reaktion handelt, die in sehr hohen Ausbeuten zu nur einem einzigen Reaktionsprodukt führt. Das wohl bekannteste Beispiel ist die kupferkatalysierte Huisgen-Azid-Alkin-Cycloaddition. Die kupferfreie, nicht katalysierte Variante dieser Reaktion wurde bereits in den 1960er Jahren durch HUISGEN entwickelt, erlangte aber durch die „Click“-Chemie von SHARPLESS neue Aufmerksamkeit.<sup>115</sup>

Da die Reaktion zwischen **146** mit Alkinen in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen erfolgreich war, wurde **146** mit verschiedenen Nitrilen umgesetzt. Diese reagieren mit Metall-Azid-Komplexen zu Tetrazol-Komplexen, in denen der Tetrazol-Ligand entweder über das Stickstoffatom N1 (**153**) oder über das Stickstoffatom N2 (**154**) an das Metall gebunden ist (Abbildung 27).<sup>116</sup> Häufig reagieren jedoch nur elektronenarme Nitrile mit dem Azido-Liganden.

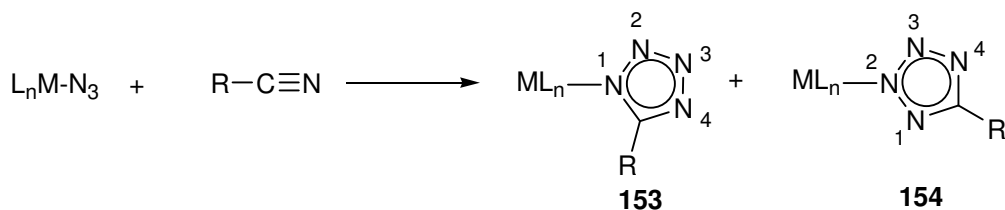
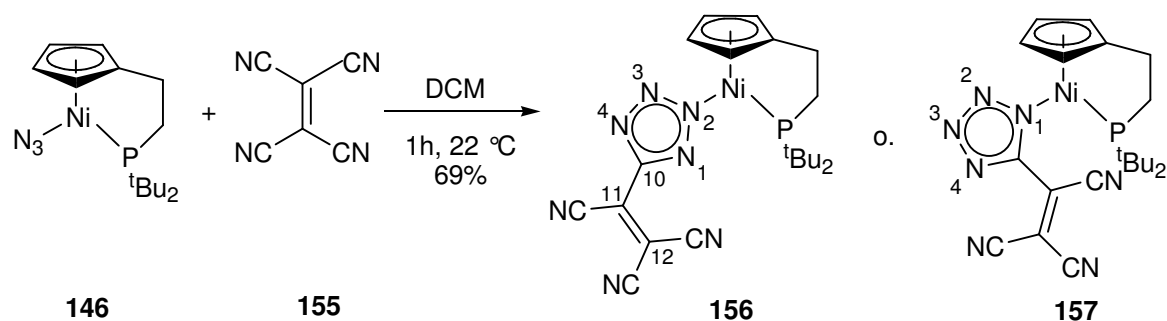


Abbildung 27: Reaktion von Metallazido-Komplexen mit Nitrilen

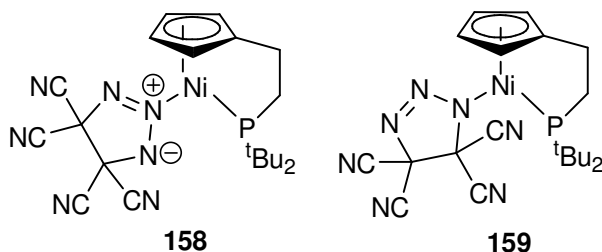
In vielen Fällen ist die Koordination des Tetrazolringes an das Metall über das Stickstoffatom N2 aus sterischen Gründen bevorzugt.<sup>116b</sup> Auch elektronenziehende Substituenten an der CN-Gruppe scheinen die Bindung über das Stickstoffatom N2 an das Metall hervorzurufen.<sup>116e</sup>

Versuche der Reaktion zwischen **146** und Benzonitril, 4-Chlorbenzonitril oder Acetonitril blieben erfolglos. Es konnten keine Hinweise auf die Bildung von Cp#Ni-Tetrazol-Komplexen gefunden werden.

Als weiteres Dipolarophile wurde Tetracyanoethylen (TCNE) **155** gewählt, das mit dem Nickel-Azido-Komplex **146** in einer Cycloadditionsreaktion reagieren sollte. Dazu wurde der Komplex **146** in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss TCNE versetzt. Sofort fand ein Farbumschlag der Reaktionslösung von lila zu dunkelgrün statt. Die Lösung wurde 1 h gerührt und dann säulenchromatographisch aufgearbeitet, um das überschüssige TCNE vom Reaktionsprodukt abzutrennen. Es konnte ein dunkelgrüner Komplex in 69% Ausbeute isoliert werden, bei dem es sich vermutlich um **156** handelt. Bei diesem Komplex ist der Cyanovinyltetrazol-Ligand über das Stickstoffatom N2 an das Cyclopentadienylnickel-Fragment gebunden. Die Bindung über das Stickstoffatom N1, wie in **157**, ist aus den oben genannten Gründen unwahrscheinlich.



Die Komplexe **156** und **157** sind Produkte der Reaktion von **146** mit einer  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe des TCNE. Natürlich wäre auch eine Reaktion der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit dem Azido-Liganden denkbar, dann entstehen die Triazol-Komplexe **158** und **159**. Die gefundenen spektroskopischen Daten lassen sich jedoch mit diesen möglichen Produkten nicht in Einklang bringen.



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des neuen Komplexes **156** finden sich 13 verschiedene Signale, von denen sechs Signale dem neuen Liganden zugeordnet werden können. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal liegt bei  $\delta = 156.8$  ppm und wird dem Kohlenstoffatom C-12 zugeordnet, an dem zwei elektronenziehende Nitrilgruppen sitzen. Das Signal bei  $\delta = 128.6$  ppm wird dem Kohlenstoffatom C-10 im Tetrazolring zugeordnet und das Signal bei  $\delta = 91.1$  ppm dem Kohlenstoffatom C-11, an dem eine elektronenziehende Nitrilgruppe sowie der elektronenreiche Fünfring sitzt. Die Signale bei  $\delta = 110.7$ ,  $111.5$  und  $112.3$  ppm werden den drei chemisch sehr ähnlichen Kohlenstoffatomen der Nitrilgruppen zugeordnet.

Im IR-Spektrum ist die charakteristische antisymmetrische Azid-Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$  verschwunden, dafür sind zwei scharfe Signale, bei  $\tilde{\nu} = 2235 \text{ cm}^{-1}$  für die CN-Gruppen und bei  $\tilde{\nu} = 1454 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung, erkennbar.

In der Literatur finden sich Beispiele für Cyclopentadienyl-Ruthenium- und Cyclopentadienyl-Osmium-Azid-Komplexe, die mit TCNE in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen reagieren.<sup>116c,116e</sup> In den Produkten dieser Reaktionen sind die gebildeten Tetrazolringe, wie in **156**, über das Stickstoffatom N2 an das Metall gebunden. Um

diese Zuordnung auch bei Verbindung **156** endgültig zu bestätigen, müsste eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Bisher konnten jedoch keine geeigneten Kristalle gewonnen werden.

## 2.7 Cyclopentadienylnickel-Isocyanid-Komplexe

„Dass die Chemie der Metallisonitrile stets im Schatten der Metallcarbonyle stand, ist eher auf den widerwärtigen Geruch der freien Liganden als auf einen Mangel an interessanten Reaktionen und Anwendungen zurückzuführen.“ ELSCHENBROICH begründet so, dass die Chemie der Isocyanide lange Zeit unbeachtet blieb.<sup>117</sup>

Formal leiten sich Isocyanide vom Kohlenstoffmonoxid ab, in dem das Sauerstoffatom durch eine N-R-Gruppe ersetzt ist. Sie sind damit isolobal zu den Carbonylen, und dies zeigt sich auch in der Ähnlichkeit von Metallisocyanid-Komplexen und ihren entsprechenden Metallcarbonylen.<sup>118</sup> Wesentliche Beiträge zur Koordinationschemie von Isocyaniden lieferten MALATESTA und BONATI 1969, nachdem Isocyanide durch allgemein anwendbare Synthesemethoden zugänglich waren.<sup>119</sup> Allerdings zeigen sich bei einem tiefergehenden Vergleich von Isocyanid-Liganden und dem Carbonyl-Liganden auch wesentliche Unterschiede. Das Isocyanid besitzt ein beträchtliches Dipolmoment (z. B. PhNC: 3.4 D; CO: 0.1 D) und im Vergleich zur Carbonylgruppe eine weniger stark ausgeprägte Neigung als Brückenligand zu fungieren.<sup>120</sup> Isocyanid-Liganden sind, verglichen mit dem Carbonyl-Liganden, stärkere  $\sigma$ -Donoren und schwächere  $\pi$ -Akzeptoren, wobei letzteres durch den Substituenten beeinflusst wird. Das Trifluormethylisocyanid ist z. B. einer der stärksten  $\pi$ -Akzeptor-Liganden.<sup>121</sup>

Abbildung 28 zeigt die mesomeren Grenzformeln, die sich allgemein für Metallisocyanid-Komplexe formulieren lassen.

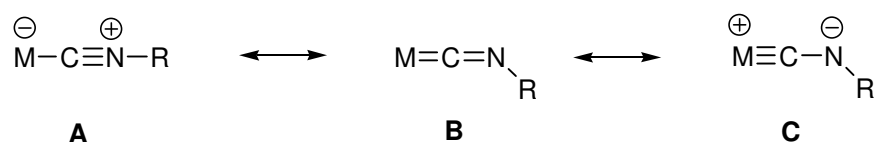
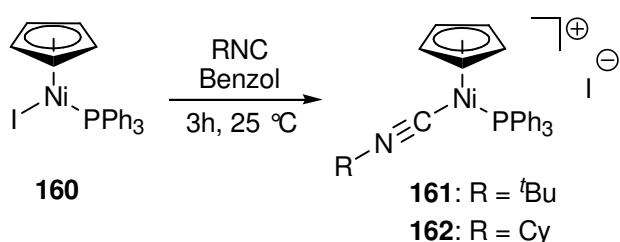


Abbildung 28: Mesomere Grenzformeln für Metallisocyanid-Komplexe

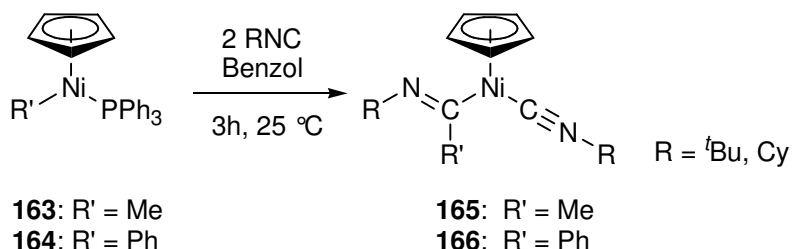
Die Metall-Isocyanid-Rückbindung wird durch die Grenzformeln **B** und **C** beschrieben, die die Verkürzung der Metall-Kohlenstoff-Bindung und die Verlängerung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung anzeigen. Je nach Beitrag zur Rückbindung findet ei-

ne Abwinkelung des Isocyanid-Liganden und eine Abnahme der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der CN-Schwingung im IR-Spektrum statt.

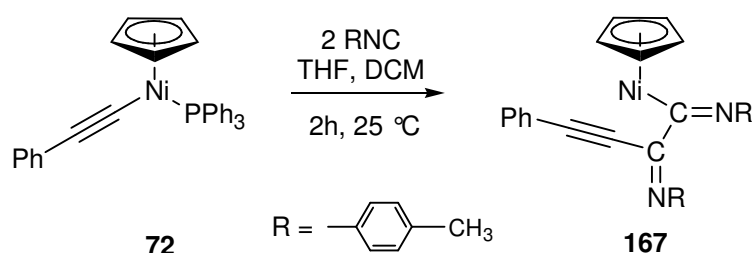
Obwohl sich in der Literatur eine große Anzahl an Cyclopentadienyl-Nickel-Komplexen finden, ist die Anzahl an diesen Komplexen, die Isocyanid-Liganden tragen, gering. Ende der 1960er Jahren beschrieb YAMAMOTO die stöchiometrische Umsetzung des Cyclopentadienylnickel-Komplexes **160** mit Isocyaniden. Dabei bilden sich in einer Ligandenaustauschreaktion die salzartigen Komplexe **161** und **162**.<sup>122</sup>



Bei der analogen Reaktion der Alkyl- bzw. Aryl-Cyclopentadienylnickel-Komplexe **163** und **164** mit Isocyaniden bilden sich bei der Insertion von Isocyanid in die Nickel-Kohlenstoff-Bindung die Iminoacyl-Komplexe **165** und **166**.



30 Jahre später berichtet TAKAHASHI von der erfolgreichen Synthese des 16-Elektronen-Komplexes **167** ausgehend von **72** und dem entsprechenden Isocyanid. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution dieses koordinativ ungesättigten Komplexes. Der Komplex **167** konnte erfolgreich als Katalysator in der Polymerisation von Isocyaniden eingesetzt werden.<sup>123</sup>

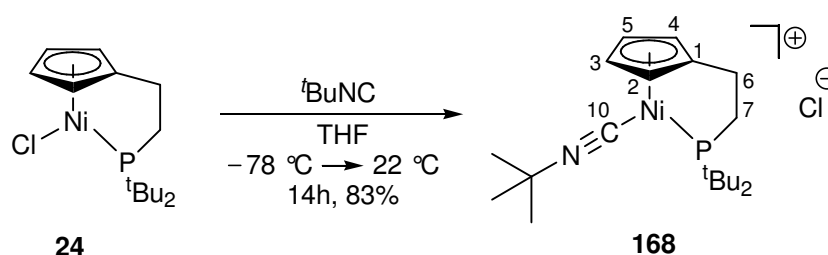


RIBEIRO berichtete von der Darstellung zweikerniger Nickelphosphinkomplexe, die über einen Bis(cyclopentadienyl)-Liganden miteinander verbunden sind und in der Polymerisation von Isocyaniden als Katalysatoren eingesetzt wurden.<sup>124</sup>

### 2.7.1 Darstellung von Cp#Ni-Komplexen mit Isocyanid-Liganden

Um zu überprüfen, ob auch das Cp#Ni-Fragment zur Darstellung von Isocyanid-Komplexen geeignet ist, wurde der Chloro-Komplex **24** mit verschiedenen Alkyl- und Arylisocyaniden zur Reaktion gebracht.

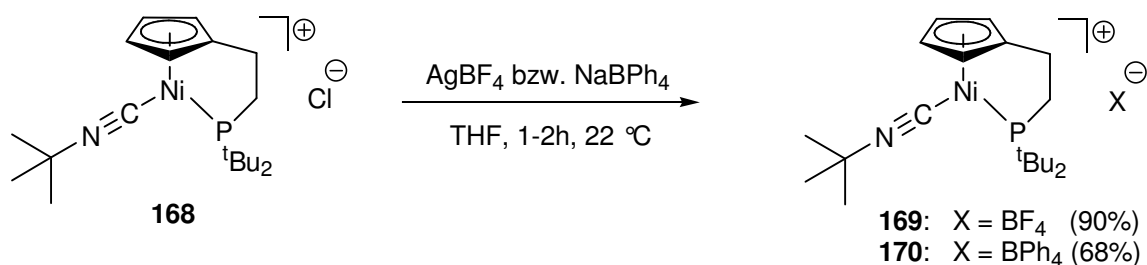
Dazu wurde **24** in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit *tert*-Butylisocyanid versetzt. Während sich die Reaktionslösung auf  $22\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte, fand ein Farbwechsel von rosa zu dunkelgrün statt. Dies kann als eindeutiges Indiz für die Bildung eines neuen Cp#Ni-Komplexes gewertet werden. Nach Aufarbeitung fiel der neue Komplex **168** als grüner pulveriger Feststoff in einer Ausbeute von 83% an.



Die vorliegenden spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur von **168** in Einklang. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) treten die Protonen der *tert*-Butylgruppe des Isocyanid-Liganden als Singulett bei  $\delta = 1.45\text{ ppm}$  und der *tert*-Butylgruppen des Seitenarmes als Dublett bei  $\delta = 1.38\text{ ppm}$  mit einer H,P-Kopplung von  $^2J_{\text{HP}} = 14.3\text{ Hz}$  in Resonanz. Das Signal ist im Vergleich zum Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** leicht hochfeldverschoben. Dem gegenüber erfahren die Protonen des Seitenarms im Vergleich zu **24** eine Verschiebung ins tiefe Feld. Die Protonen 7-H treten als Dublett von

Dublett bei  $\delta = 2.93$  ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 16.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) und die Protonen 6-H als Dublett von Triplet bei  $\delta = 2.34$  ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 24.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) in Resonanz. Die Cp-Protonen ergeben ein AA'BB'-System bei  $\delta = 5.53$  ppm für die Protonen 2(5)-H und bei  $\delta = 5.94$  ppm für die Protonen 3(4)-H und sind ebenfalls stark tieffeldverschoben. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) tritt das  $\alpha$ -C-Atom (C-10) des Isocyanid-Liganden bei  $\delta = 134.8$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 19.4$  Hz) in Resonanz. Das Signal bei  $\delta = 119.5$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) belegt, wie auch die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung des  $\alpha$ -C-Atoms, die Komplexierung der Seitenkette.<sup>27</sup> Im IR-Spektrum der Verbindung **168** absorbiert die CN-Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 2182\text{ cm}^{-1}$ , ein typischer Wert der auch in anderen Übergangsmetall-Isocyanid-Komplexen<sup>125,126</sup> und Cyclopentadienyl-nickel-Isocyanid-Komplexen<sup>127</sup> gefunden wird.

Da im Massenspektrum (ESI-MS) nur das Kation von **168** nachgewiesen werden konnte (Cl-Anion: Nachweisgrenze unterschritten) wurde der kationische Komplex **168** sowohl mit Silbertetrafluoroborat als auch mit Natriumtetraphenylborat umgesetzt, um das Chlorid-Anion gegen das Tetrafluoroborat-Anion bzw. Tetraphenylborat-Anion auszutauschen. Dazu wurde der Komplex **168** jeweils in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten des Silber- bzw. Natriumsalzes versetzt. Nach Aufarbeitung konnten die Komplexe **169** und **170** in 90% und 68% Ausbeute als grüne luftstabile Pulver erhalten werden.



Durch Variation der terminalen Substituenten des eingesetzten Isocyanids sollte die Bandbreite der darstellbaren Isocyanid-Komplexe erweitert werden. Unter identischen Reaktionsbedingungen wie zuvor wurde der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** mit Cyclohexylisocyanid, Benzylisonitril und (*p*-Toluolsulfonyl)methylisocyanid zu den Komplexen **171**, **172** und **173** umgesetzt.

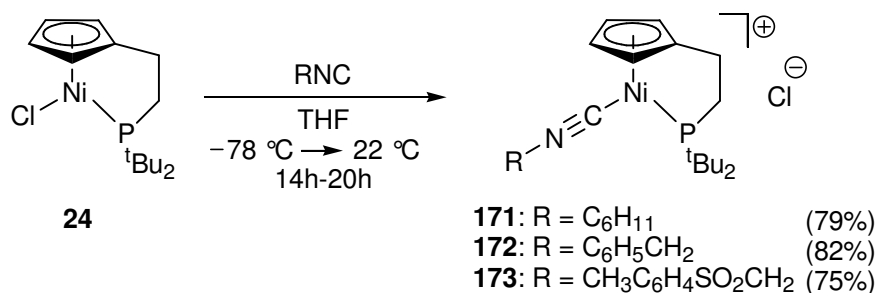


Tabelle 16: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Isocyanid-Komplexe (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> gemessen)

| Verbindung                                                                                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>δ [ppm] |                                                         | <sup>13</sup> C-NMR<br>δ [ppm]                 | <sup>31</sup> P-NMR<br>δ [ppm] | IR<br>ν̃ [cm <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| <br><b>R =</b>                                                                              | Cp<br>AA'BB'-<br>System       | <i>t</i> -Butyl<br>( <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> [Hz]) | Ni-C≡N<br>( <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> [Hz]) |                                | C≡C                          |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br><b>168</b>                                              | 5.53<br>5.94                  | 1.38<br>(14.3)                                          | 134.8<br>(19.4)                                | 119.5                          | 2182                         |
| C <sub>6</sub> H <sub>11</sub><br><b>171</b>                                                | 5.53<br>5.90                  | 1.36<br>(14.3)                                          | 135.5<br>(19.0)                                | 119.4                          | 2183                         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub><br><b>172</b>                                 | 5.65<br>5.87                  | 1.27<br>(14.6)                                          | 136.3<br>(18.5)                                | 119.4                          | 2187                         |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub><br><b>173</b> | 5.83<br>5.96                  | 1.40<br>(14.5)                                          | 147.1<br>(18.2)                                | 120.8                          | 2174                         |

Tabelle 16 zeigt charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Isocyanid-Komplexe. Im Vergleich zum eingesetzten Chloro-Komplex **24** sind die Protonen der *tert*-Butylgruppen der Seitenarme in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Verbindungen **168**, **171**, **172** und **173** leicht hochfeldverschoben und die Protonen der Cyclopentadienylringe sowie die der Seitenarme stark tieffeldverschoben. Die Isocyanid-Liganden sind somit stärker elektronenziehend als das Chlorid in **24** und ziehen Elektronendichte aus dem Cp#Ni-Fragment. Dies ist auch an den Signalen der Komplexe im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, die im Vergleich zu **24** um ca. δ = 27 ppm ins tiefere Feld verschoben sind, zu erkennen. Die α-Kohlenstoffatome der Isocyanid-Liganden treten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) im Bereich von δ = 134.8 bis 147.1 ppm mit einer C,P-Kopplung von <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.2 bis 19.4 Hz in Resonanz. In den IR-Spektren der Iso-

cyanid-Komplexe absorbieren die CN-Schwingungen zwischen  $\tilde{\nu} = 2174 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\tilde{\nu} = 2187 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch die Tatsache motiviert, dass das Cp#Ni-Fragment sehr gut in der Lage ist, das dem CO isoelektronische Isocyanid CN-R zu binden und stabile Metallkomplexe zu bilden, wurde versucht einen Cp#Ni-Komplex mit einem Carbonyl-Liganden zu erzeugen. Dazu wurde der Komplex **24** nach einer Vorschrift von KUHN in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten Silber-tetrafluoroborat versetzt und über 12 h einem CO-Druck von einer Atmosphäre ausgesetzt.<sup>128</sup> Allerdings konnte kein spektroskopischer Hinweis auf die Bildung eines Carbonyl-Komplexes gefunden werden.

## 2.8 N-heterocyclische Carben-Komplexe

Als Carbene werden neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs bezeichnet, in denen das Kohlenstoffatom nur über sechs Valenzelektronen verfügt. Carbene können linear oder gewinkelt gebaut sein. In der linearen Form liegt ein  $sp$ -hybridisiertes Carben-Kohlenstoffatom vor, das zwei entartete nichtbindende  $p$ -Orbitale besitzt (Abbildung 29, **A**). In den meisten Carbenen liegt jedoch ein  $sp^2$ -hybridisiertes Carben-Kohlenstoffatom vor, das nicht mehr linear umgeben ist. Die beiden nichtbindenden Elektronen am  $sp^2$ -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom können die beiden leeren Orbitale mit parallelem Spin besetzen, was zu einem Triplett-Grundzustand führt und dem Carben dadurch einen diradikalischen Charakter verleiht (**B**). Beim Singulett-Grundzustand besetzen die beiden Elektronen das  $\sigma$ -Orbital mit antiparallelem Spin (**C**).<sup>129</sup>

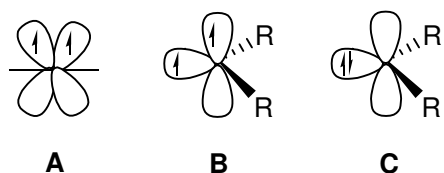
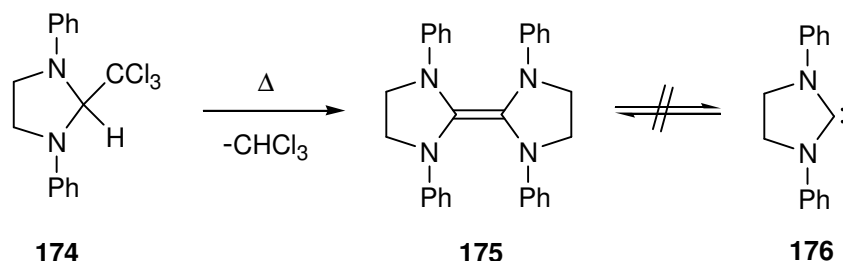


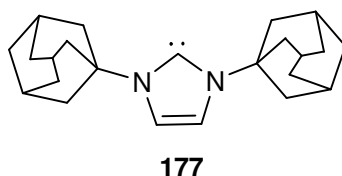
Abbildung 29: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carben-Kohlenstoffatomen

In ihrer Mehrzahl sind Carbene kurzlebige, reaktive Zwischenstufen. Doch bereits vor über 100 Jahren versuchte NEF die Isolierung von Carben als Substanz, allerdings ohne Erfolg.<sup>130</sup> 1960 berichtete WANZLICK über die Darstellung von stabilen heterocyclischen Carbenen durch die  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform aus **174**.<sup>131</sup> Allerdings wurde nicht, wie von WANZLICK postuliert, das Imidazolidin-2-yliden **176** sondern

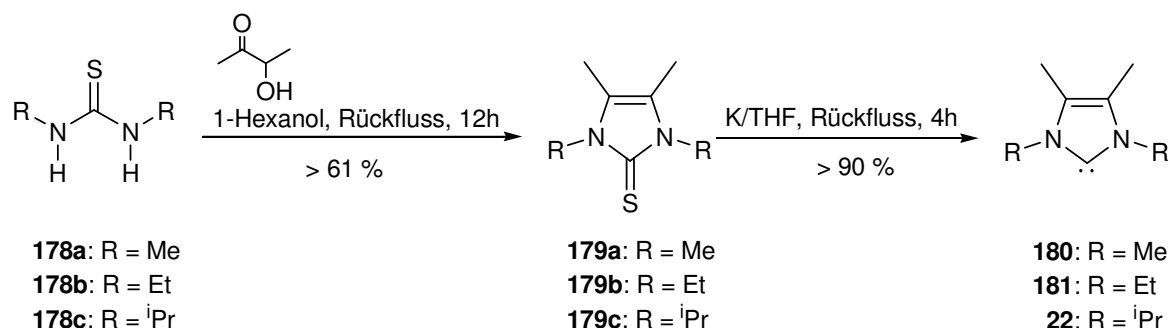
sein Dimer **175** erhalten. Kreuzkupplungsexperimente mit unterschiedlich substituierten „Dimeren“ zeigten, dass Monomer und Dimer nicht miteinander im Gleichgewicht vorliegen.<sup>131</sup>



1991 konnte erstmals ein stabiles Donor-substituiertes Carben durch ARDUENGO synthetisiert werden.<sup>132</sup> 1,3-Bis(1'-adamantyl)imidazolin-2-ylidene (**177**) wurde durch Deprotonierung von 1,3-Bis(1'-adamantyl)imidazoliumchlorid mit Natriumhydrid unter Katalyse von Dimethylsulfoxid gewonnen.<sup>133</sup> Die sperrigen Adamantylgruppen sind allerdings für die Stabilität nicht nötig, denn es konnten ähnliche Carbene mit kleineren Substituenten am Stickstoff dargestellt werden.<sup>134</sup>



KUHN berichtete 1993 von einer Zweistufensynthese für stabile heterocyclische Carbene ausgehend von *N,N*-Dialkylthioharnstoffen **178a-178c** mit 3-Hydroxybutan-2-on.<sup>135</sup>

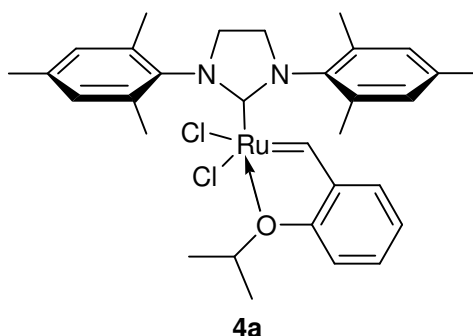


1995 gelang ARDUENGO die Darstellung von Carbenen, abgeleitet vom Imidazolidin, mit einem gesättigten Fünfring.<sup>136</sup> Allerdings sind hier wegen der geringeren elektronischen Stabilisierung große Substituenten am Stickstoffatom erforderlich.

In diesen Donor-substituierten Carbenen ist der Singulett-Grundzustand durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Stickstoff mit leeren Orbitalen am Carbenzentrum begünstigt. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom reagieren diese Carbene, die in der Literatur häufig „*N*-heterocyclische Carbene“ genannt werden, nucleophil.

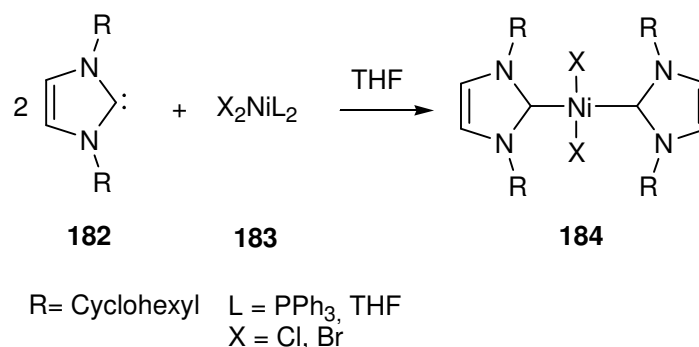
*N*-heterocyclische Carbene (NHC) sind als Liganden ausgeprägte  $\sigma$ -Donoren und mit Liganden vergleichbar, die über Heteroatome wie N, O oder P binden. Experimentelle und theoretische Arbeiten belegen, dass der  $\pi$ -Rückbindungsanteil in NHC-Komplexen gering, aber nicht vernachlässigbar ist.<sup>137</sup> Die Kohlenstoff-Metall-Bindung ist länger als in Alkylidenkomplexen mit einer C=M-Doppelbindung und auch die freie Drehbarkeit um die Metall-NHC-Bindung lässt auf eine Einfachbindung schließen. Als starke  $\sigma$ -Donoren bilden NHC sehr stabile Bindungen zu Metallen aus, daher sind diese Komplexe weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeitsspuren.

HERRMANN<sup>138</sup>, GRUBBS<sup>139</sup>, NOLAN<sup>140</sup> und andere<sup>141</sup> konnten zeigen, dass Übergangsmetallkomplexe mit NHC-Liganden in einer Reihe von Reaktionen katalytisch aktiv sind. Ein von HOVEYDA und GRUBBS entwickelter Katalysator für die Olefinmetathese ist **4a**.<sup>15</sup>

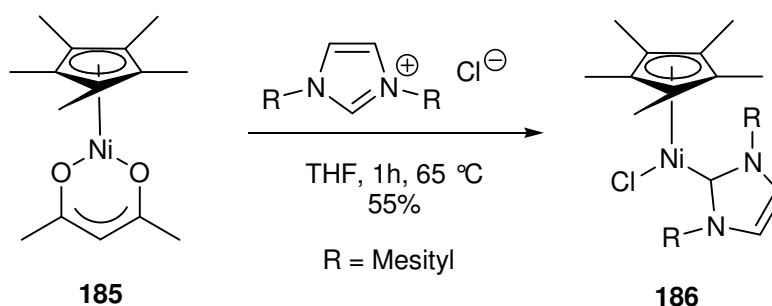


In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele von Nickel-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden.<sup>142</sup> Einige dieser Komplexe konnten erfolgreich als Katalysatoren in HECK-Reaktionen<sup>142h</sup>, ULLMANN-<sup>142f</sup> und KUMADA-Kupplungen<sup>142j</sup> eingesetzt werden.

Die ersten Nickel(II)-Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen als Liganden wurden 1997 von HERRMANN durch Ligandenverdrängung dargestellt.<sup>142b</sup> Beim Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Signale des Carben-Kohlenstoffatoms ( $\delta = 210.1$  ppm) von **182** mit dem Nickel-Carben-Kohlenstoffatom ( $\delta = 173.9$  ppm) von **184** fällt sofort die starke Hochfeldverschiebung auf.<sup>143</sup> Diese starken Verschiebungen wurden auch für andere Metall-Carben-Komplexe im Vergleich zum unkomplexierten Carben gefunden.<sup>144</sup>

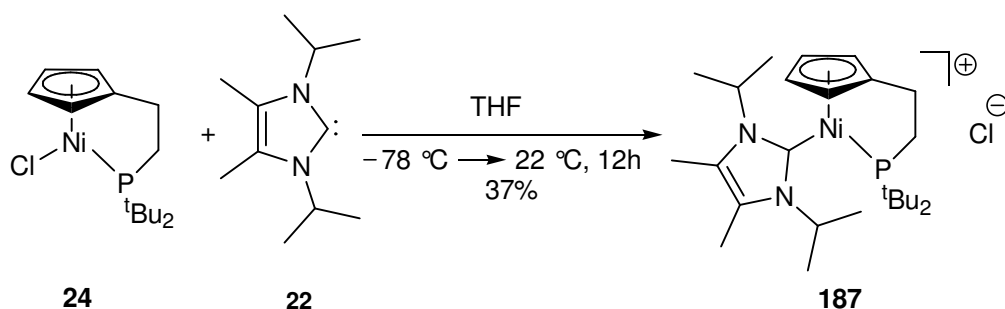


CHETCUTI gelang 2008 ausgehend vom Pentamethylcyclopentadienylnickel(II)-Komplex **185** die Darstellung des Mono(NHC)-Nickel(II)-Komplexes **186**.<sup>142g</sup>



### 2.8.1 Darstellung von Cp#Ni-Komplexen mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden

Durch die Ergebnisse von ARDUENGO und CHETCUTI motiviert, wurde der Komplex **24** bei  $-78$  °C mit 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethylimidazol-2-yliden<sup>135</sup> (**22**) in THF als Lösungsmittel umgesetzt und langsam auf  $22$  °C gebracht.

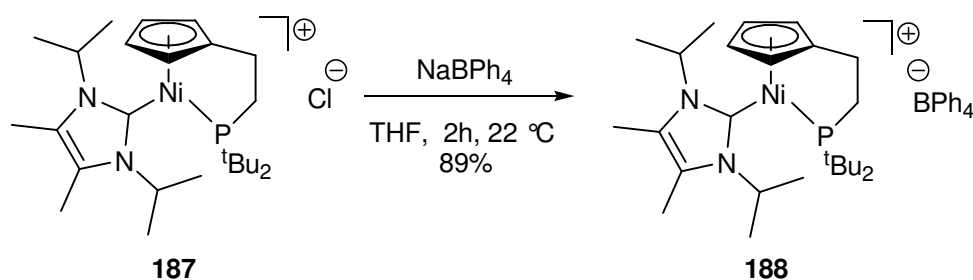


Nach 3 h Rühren bei 22 °C wurde die rotbraune Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Diethylether gewaschen um den nicht umgesetzten Komplex **24** zu entfernen. Das Produkt fällt als braun-gelber pulveriger Feststoff in einer Ausbeute von 37% an. Bislang konnten noch keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden.

Die vorliegenden spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **187** in Einklang.

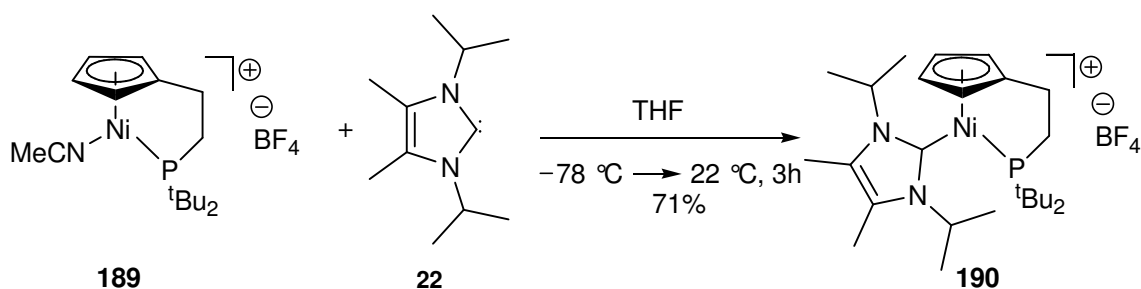
Sowohl die *tert*-Butylgruppen des Seitenarmes als auch die Isopropylgruppen des Carben-Liganden ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) Dubletts bei  $\delta = 1.29$  ppm ( $^3J_{\text{PH}} = 13.4$  Hz) bzw.  $\delta = 1.38$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz) und  $\delta = 1.56$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz). Das Carben-Kohlenstoffatom verursacht im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein Dublett bei  $\delta = 159.2$  ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 14.8$  Hz); offensichtlich ist der Phosphan-Seitenarm an das Nickelatom gebunden. Das Signal ist im Gegensatz zu anderen bekannten Nickel-Carben-Komplexen leicht hochfeldverschoben.<sup>143</sup> Die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms und die Isopropylgruppen des Carben-Liganden geben Anlass zu Dubletts. Bei  $\delta = 129.2$  ppm treten die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung des Carben-Liganden als Singulett in Resonanz. Das Singnal bei  $\delta = 95.7$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt, dass die Seitenkette komplexiert ist.<sup>27</sup>

Da in den Massenspektren nur das Kation von **187** nachgewiesen werden konnte (Cl-Anion: Nachweisgrenze unterschritten) wurde der Komplex **187** mit Natriumtetraphenylborat umgesetzt, um das Chlorid-Anion gegen das Tetraphenylborat-Anion auszutauschen. Dazu wurde der Komplex **187** in THF gelöst und zwei Äquivalente des Natriumsalzes als Feststoff zugegeben. Nach 2 h Rühren wurde nach der Aufarbeitung der Komplex **188** in 89% Ausbeute als braun-oranges Pulver erhalten.

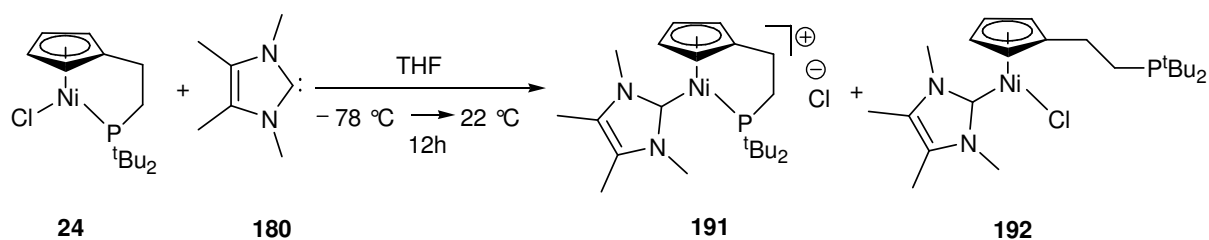


Die spektroskopischen Daten sind mit der vorgeschlagenen Konstitution vereinbar. Im ESI-Spektrum konnte sowohl der Peak für das Nickel-Komplex-Kation als auch für das Tetraphenylborat-Anion nachgewiesen werden.

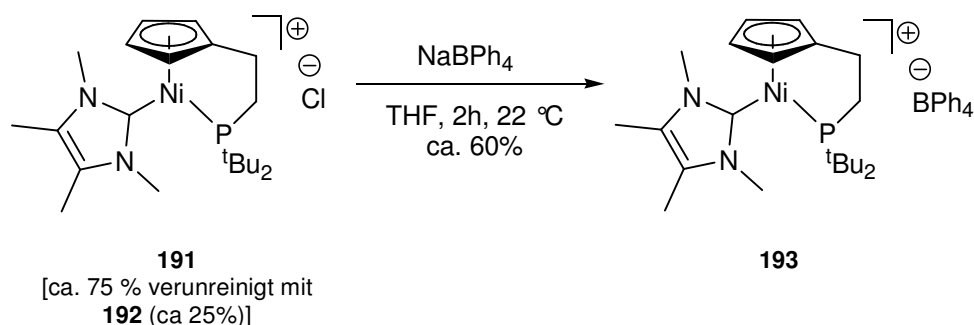
Um die Ausbeute der Darstellung von **187** zu verbessern, wurde eine andere Methode zur Darstellung dieser Art von Nickel-Carben-Komplexen gesucht. Eine Idee war die Umsetzung des Acetonitril-Nickel-Komplexes **189**<sup>23</sup> mit 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethylimidazol-2-yliden (**22**). Hier gelang die Umsetzung in 71% Ausbeute zum neuen Komplex **190**. Bei der Umsetzung von **187** mit Silbertetrafluoroborat analog zur Darstellung von **188** konnte der Komplex **190** in 76% Ausbeute erhalten werden.



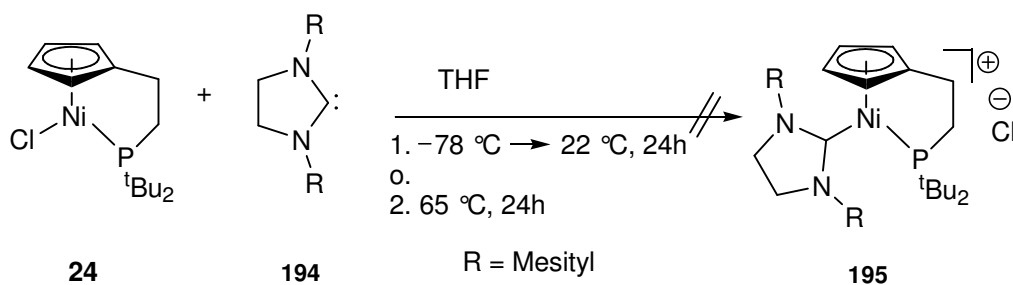
Bei der Umsetzung des Komplexes **24** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden<sup>135</sup> (**180**) unter vergleichbaren Bedingungen wie bei der Darstellung von **187** wurde überraschenderweise ein Produktgemisch aus wahrscheinlich **191** und **192** (Mengenverhältnis ca. 3:1) nach dem Entfernen des nicht umgesetzten Komplexes **24** erhalten. Die Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei  $\delta = 100.1$  ppm und  $\delta = 31.2$  ppm und die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weisen auf diese möglichen Produkte hin. Jedoch waren alle Versuche, dieses Gemisch durch Säulenchromatographie oder durch Auskristallisieren zu trennen, erfolglos. Sollte die Trennung allerdings gelingen, wäre es wohl das erste Beispiel für die Dekomplexierung des Phosphanarmes an einem derartigen Nickel-Komplex.



Durch Umsetzung des Produktgemisches aus **191** und **192** mit Natriumtetraphenylborat konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung der kationische Nickel-Carben-Komplex **193** als orange-roter Feststoff erhalten werden.



Die spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **193** in Einklang. Die *tert*-Butylgruppen ergeben im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein Dublett bei  $\delta = 1.21$  ppm mit einer charakteristischen Phosphorkopplung von  $^2J_{CP} = 13.4$  Hz. Die Protonen der Methylgruppen am Stickstoffatom treten bei  $\delta = 3.61$  ppm als Singulett in Resonanz. Das Carben-Kohlenstoffatom verursacht im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein Dublett bei  $\delta = 159.6$  ppm ( $J_{CP} = 17.0$  Hz). Die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms geben Anlass zu einem Dublett bei  $\delta = 29.6$  ppm ( $^2J_{PC} = 4.2$  Hz). Das Signal bei  $\delta = 95.7$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) bestätigt, dass die Seitenkette komplexiert ist.<sup>27</sup> Im ESI-Spektrum konnte sowohl der Peak für das Nickel-Komplex-Kation als auch für das Tetraphenylborat-Anion nachgewiesen werden. Zwischen dem Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** und dem Carben **194**, das durch Deprotonierung aus 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazoliumtetra-fluoroborat<sup>142</sup> hervor geht, fand keine Reaktion statt. Zu keinem Zeitpunkt konnte ein Hinweis auf die Bildung des Komplexes **195** gefunden werden. Es konnten nur der Komplex **24** und **194** zurückgewonnen werden. Wahrscheinlich verhindern sterische Wechselwirkungen zwischen den Mesitylgruppen des *N*-heterocyclischen Carbens **194** und den *tert*-Butylgruppen des Phosphorseitenarms von **24** eine Reaktion.



Es ist also möglich *N*-heterocyclische Carbene, wenn sie sterisch nicht zu anspruchsvoll sind, an das Cp#Nickel-Fragment zu komplexieren. Dabei bilden sich kationische Komplexe, die als Feststoffe an der Luft einige Zeit stabil sind, sich in Lösung allerdings rasch zersetzen. Gegenstand weiterer Untersuchungen sollte die Frage sein, ob sich diese Komplexe als Katalysatoren in verschiedenen Anwendungen eignen.

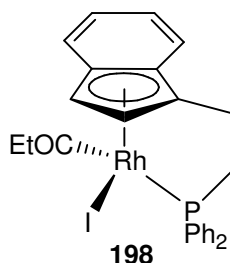
## 2.9 Indenylnickel-Chelat-Komplexe mit Phosphorseitenarm

Verglichen mit der Anzahl an Cyclopentadienyl-Komplexen sind nur sehr wenige Indenyl-Komplexe mit Donor-funktionalisierter Seitenkette bekannt. Ein Grund hierfür ist die koordinative Flexibilität bzw. Instabilität des Indenyl-Liganden und damit der leichte Übergang von der  $\eta^5$ - zur  $\eta^3$ -Koordination (ring slippage).<sup>18,19</sup> Im Indenyl-Liganden ist dieser Wechsel der Hapizität durch die Bildung eines intakten aromatischen Benzolringes im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Liganden erleichtert.<sup>18</sup> Durch diesen im Indenyl-Liganden erleichterten Übergang zur  $\eta^3$ -Koordinat mit Freigabe einer Koordinationsstelle am Metallatom sind Indenyl-Komplexe häufig katalytisch aktiv.<sup>145</sup>

Abbildung 30 zeigt eine verallgemeinerte Form dieser Indenyl-Chelatkomplexe mit einer Seitenkette an C-1, die sich hauptsächlich mit den Übergangsmetallen Ti, Zr, V, Cr, Rh, Ru, Ir und Ni bilden. Wie bei den Cyclopentadienyl-Komplexen werden neben Alkenyl-substituierten Komplexen<sup>146</sup> auch Stickstoff,<sup>147</sup> Sauerstoff,<sup>148</sup> Phosphor<sup>149</sup> und Schwefel<sup>150</sup> als Donorzentren in der Seitenkette gefunden.



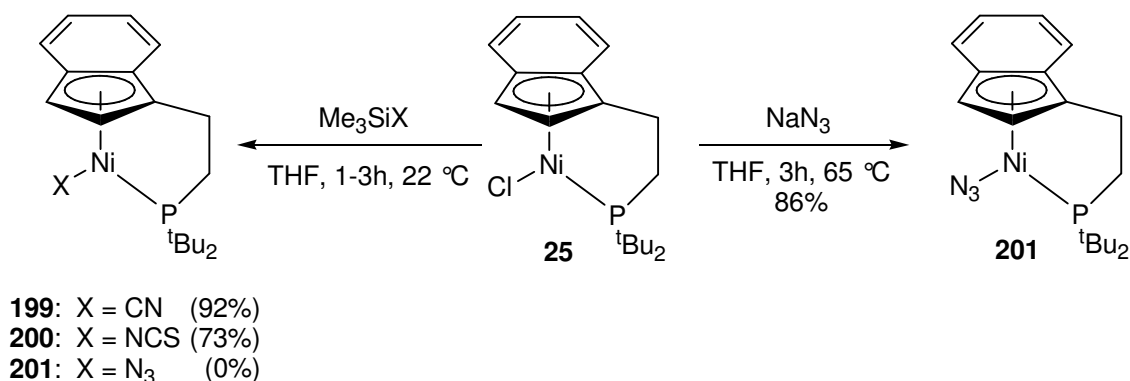
Addition an Carbonylrhodium(I)-Komplexe zu steuern.<sup>155</sup> Carbonyl[(2-diphenylphosphanyl)ethyl]indenylrhodium(I) wurde mit Ethyliodid zum Colabl(III)-Hauptdiastereomer **198** umgesetzt. Die oxidative Addition des Ethyliodids verlief diastereoselektiv mit 92% *de*.



Die Synthese der ersten Indenylnickel-Komplexe mit Phosphor-funktionalisiertem Seitenarm gelang HUSSAIN 2005.<sup>44</sup> HUSSAIN konnte über eine nucleophile Ringöffnung von [4.5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien<sup>29</sup> mit Lithiumdi-*tert*-butylphosphid den neuen Indenyl-Liganden Di-*tert*-butyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)ethyl]phosphan darstellen. Anschließend führte die Komplexierung mit wasserefreien NiCl<sub>2</sub> zum gewünschten {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(chloro)nickel (**25**) (s. a. Kap. 2.1).

### 2.9.1 Darstellung von Ind#Ni-Komplexen mit Pseudohalogenid-Liganden

Der gut zugängliche planar-chirale Komplex {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(chloro)nickel(II) (**25**) (Ind#Ni-Chloro-Komplex) reagiert in sehr guten Ausbeuten ähnlich wie der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** mit Trimethylsilylcyanid und Trimethylsilylisothiocyanat unter Ligandenaustausch zu den Komplexen **199** und **200**. Wie beim Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** findet bei der Umsetzung mit Trimethylsilylazid keine Reaktion statt. Auch hier gelang die Darstellung des Azido-Komplexes **201** durch Umsetzung von **25** mit Natriumazid in siedendem THF.



Bei den Komplexen **199**, **200** und **201** handelt es sich um gelb-orange, orange und rosa Feststoffe, die unter Luftsauerstoff für ca. 2 h stabil sind, sich in Lösung aber innerhalb von 30 min zersetzen.

Die spektroskopischen Daten belegen die Komplexbildungen der Pseudohalogenid-Ionen an die Indenylnickel-Fragmente. Es finden sich die charakteristischen Absorptionsbanden für die Cyanid-, Isothiocyanat- und Azid-Schwingungen.<sup>106</sup> Auch die Massenspektren von **199**, **200** und **201** zeigen die jeweiligen  $M^+$ -Peaks sowie charakteristische Fragmentierungen dieser Komplexe.

Der Cyano-Komplex **199** konnte im Rahmen dieser Arbeit elektrochemisch anhand eines Cyclovoltammogramms charakterisiert werden (Abbildung 31).

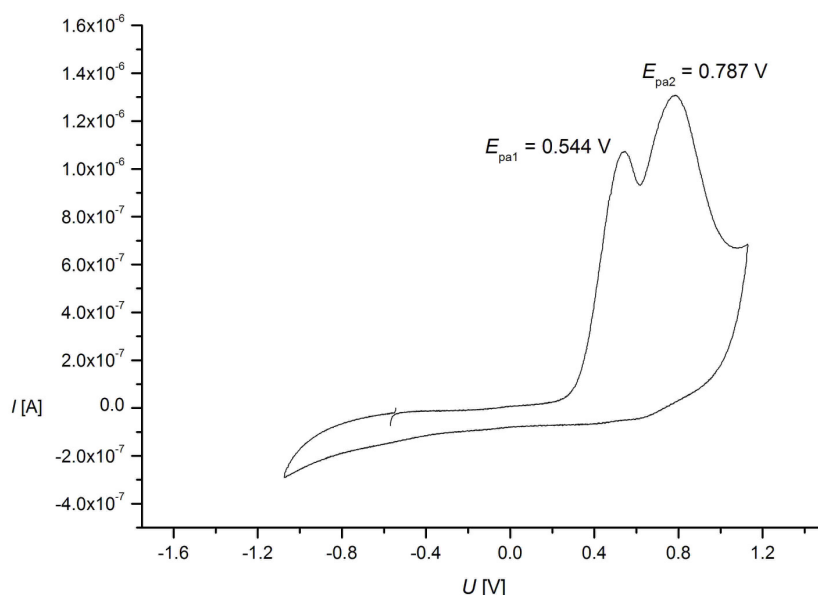


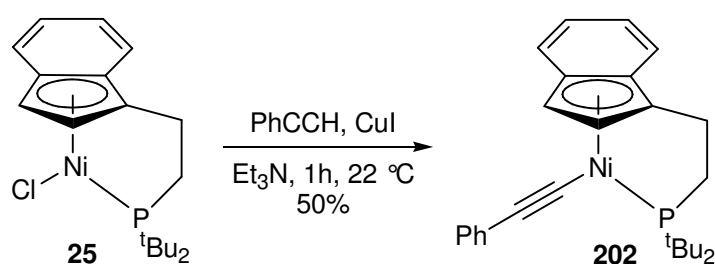
Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von **199** [ $\nu = 1000$  mV/s,  $c$  (TBAPF<sub>6</sub>) = 0.1 mol/L in DCM,  $c$  (**199**) = 2.0 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen FcH/FcH<sup>+</sup>]

Das Cyclovoltammogramm des Cyano-Komplexes **199** zeigt zwei irreversible Oxidationen bei  $E_{pa1} = 0.544$  V und bei  $E_{pa2} = 0.787$  V. Vergleichend zeigt der Ind#Ni-Chloro-Komplex **25** nur ein Oxidationspotential ( $Ni^{II}/Ni^{III}$ ). Das zweite Oxidationspotential bei **199** resultiert wahrscheinlich aus der Oxidation des Cyano-Liganden. Die Oxidation ( $Ni^{III}/Ni^{IV}$ ) ist hier nicht anzunehmen, da ein solches zweites Oxidationspotential bei keinem anderen vermessenen Cp#Ni- oder Ind#Ni-Chelat-Komplex in dieser Arbeit beobachtet werden konnte. Und auch bei den nicht chelatisierten

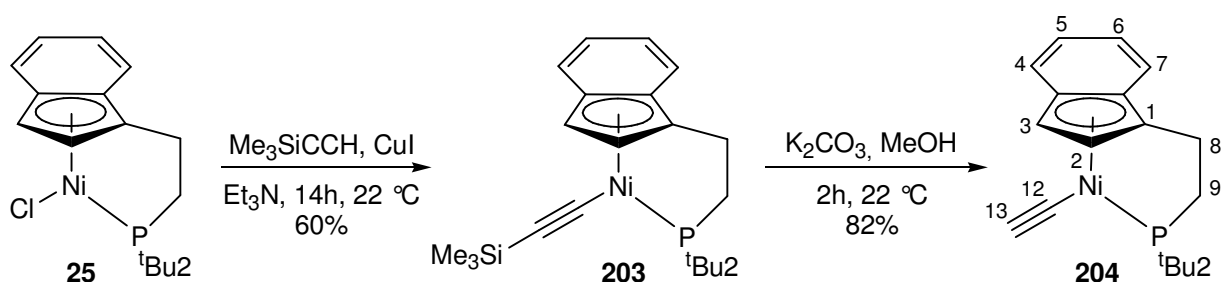
Cp-Nickel-Komplexen von GALLAGHER<sup>69b</sup> und HUMPFREY<sup>68b</sup> ist eine Oxidation ( $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ ) nicht beschrieben worden.

## 2.9.2 Darstellung von Ind#Ni-Komplexen mit $\sigma$ -Alkynyl-Liganden

HUSSAIN konnte zeigen, dass der Ind#Ni-Chloro-Komplex **25** unter Cu(I)-Katalyse, analog zum Cp#Ni-Chloro-Komplex **24**, mit Phenylacetylen in  $\text{Et}_3\text{N}$  zum  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe **202** reagiert.<sup>44</sup>



Durch Umsetzung von **25** mit Trimethylsilylethin wurde im Rahmen dieser Arbeit unter ähnlichen Reaktionsbedingungen der Ind#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplex **203** als grüner Feststoff in 60% Ausbeute isoliert. Durch anschließende Protiodesilylierung mit Kaliumcarbonat in Methanol wurde der rotbraune Komplex **204** mit einer terminalen Alkynylfunktion in 82% Ausbeute erhalten.



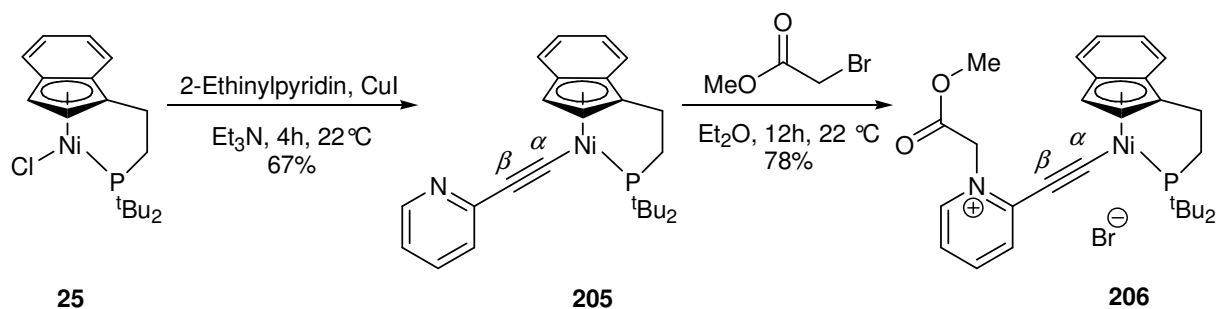
Die Konstitutionen von **203** und **204** werden durch die spektroskopischen Daten der Verbindungen belegt. Die Massenspektren zeigen für **203** den  $\text{M}^+$ -Peak bei  $m/z = 442$  und für **204** den  $\text{M}^+$ -Peak bei  $m/z = 370$  sowie die einzelnen Abspaltungen der *tert*-Butylgruppen sowie der Alkynyl-Liganden. Die starke Bande von **204** bei  $\tilde{\nu} = 2022 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum ist der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zuzuordnen. Für **204** finden sich im IR-Spektrum sowohl die Bande der  $\equiv\text{C-H}$ -Valenzschwingung bei

$\tilde{\nu} = 3278 \text{ cm}^{-1}$  als auch die der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1946 \text{ cm}^{-1}$  für die terminale Alkinylfunktion.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **204** erzeugen die diastereotopen *tert*-Butylgruppen des Seitenarmes zwei Dubletts bei  $\delta = 1.18 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{PH}} = 13.4 \text{ Hz}$ ) und  $\delta = 1.39 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{PH}} = 13.2 \text{ Hz}$ ). Die Protonen 6-H und 7-H ergeben ein ABCDX-System bei  $\delta = 2.15\text{--}2.50$  und  $2.64\text{--}2.88 \text{ ppm}$  und das Proton 13-H tritt als Dublett bei  $\delta = 1.61 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{HP}} = 1.6 \text{ Hz}$ ) in Resonanz.

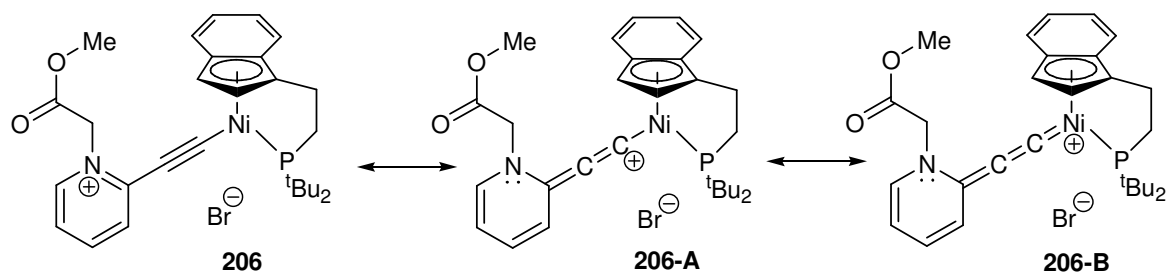
Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ist die Asymmetrie von **204** zu erkennen. Die diastereotopen Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen treten bei  $\delta = 29.2 \text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{CP}} = 3.5 \text{ Hz}$ ) und  $\delta = 29.7 \text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{CP}} = 3.6 \text{ Hz}$ ) und die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 35.4 \text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{CP}} = 14.6 \text{ Hz}$ ) und  $\delta = 36.0 \text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{CP}} = 14.8 \text{ Hz}$ ) in Resonanz. Das  $\alpha$ -C-Atom (C-12) tritt bei  $\delta = 93.2 \text{ ppm}$  mit einer C,P-Kopplung von  $^2J_{\text{CP}} = 25.3 \text{ Hz}$  in Resonanz, das  $\beta$ -C-Atom (C-13) bei  $\delta = 102.8 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{CP}} = 1.3 \text{ Hz}$ ). Das Singulett bei  $\delta = 95.7 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt, wie auch die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung des  $\alpha$ -C-Atoms, dass die Seitenkette komplexiert ist.<sup>27</sup>

Durch Reaktion von **25** mit 2-Ethynylpyridin unter den obigen Bedingungen bildete sich in guter Ausbeute der (2-Pyridyl)ethinyl-Komplex **205** als orange-brauner Komplex. Durch Umsetzung mit Bromessigsäuremethylester bildete sich der rote salzartige Pyridinium-Komplex **206** in 78% Ausbeute.



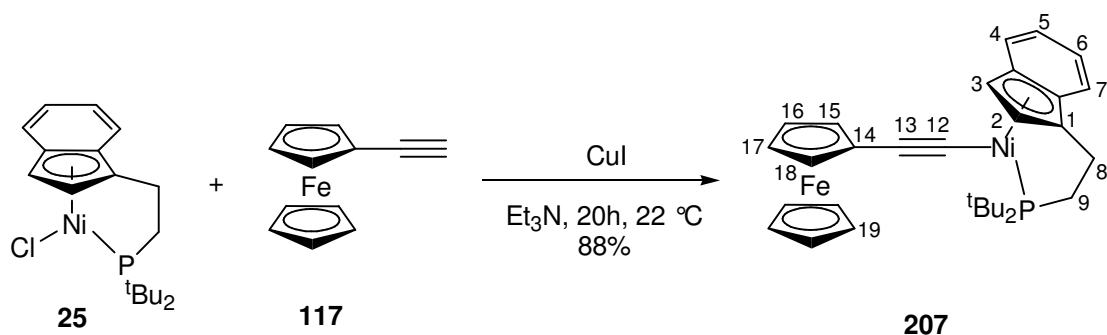
Die spektroskopischen Daten für **205** liegen im Bereich der entsprechenden  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe **202**, **203** und **204**. Interessant sind die spektroskopischen Daten von **206**. Wie bei den analogen Cyclopentadienyl-Komplexen **112–116** ist auch in **206** zu beobachten, dass im IR-Spektrum die Bande der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung im Vergleich zu **205** ( $\tilde{\nu} = 2083 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $\tilde{\nu} = 24 \text{ cm}^{-1}$  zu kleinerer Wellenzahl verschoben ist. Hier liegt das Signal bei  $\tilde{\nu} = 2059 \text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) liegen die

stärksten Differenzen in den chemischen Verschiebungen beim  $\alpha$ - sowie beim  $\beta$ -C-Atom von **205** bzw. **206**. Während das  $\alpha$ -C-Atom in **205** bei  $\delta = 105.0$  ppm (d,  $^2J_{CP} = 26.2$  Hz) in Resonanz tritt, liegt das Signal des  $\alpha$ -C-Atoms von **206** bei  $\delta = 154.4$  ppm (d,  $^2J_{CP} = 22.8$  Hz). Das  $\beta$ -C-Atom von **205** tritt bei  $\delta = 118.5$  ppm (d,  $^3J_{CP} = 1.6$  Hz), von **206** bei  $\delta = 111.1$  ppm (d,  $^3J_{CP} = 1.0$  Hz) in Resonanz. Diese großen Differenzen der chemischen Verschiebungen des  $\alpha$ -C-Atoms ( $\Delta\delta = 49.4.5$  ppm) und des  $\beta$ -C-Atoms ( $\Delta\delta = 7.4$  ppm) in **205** und **206** deuten auf eine starke Interaktion zwischen dem positiv geladenen Pyridinium-Stickstoffatom und besonders dem  $\alpha$ -C-Atom der Dreifachbindung hin. Es lassen sich analog zu den Cp-Komplexen **112-116** die mesomeren Grenzformeln **206-A** und **206-B** formulieren, denen ein signifikanter Beitrag an der tatsächlichen Struktur von **206** zugeschrieben werden muss. In der Literatur finden sich keine Beispiele für Indenylnickel-Allenyliden-Komplexe.



Da der Ind#Ni-Chloro-Komplex **25**, wie der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24**, in guten Ausbeuten mit terminalen Alkinen in Kupplungsreaktionen reagiert, wurde **25** auch mit Ethynylferrocen (**117**) umgesetzt.

Unter den Standardreaktionsbedingungen wurde **25** mit **117** und einer katalytischen Menge CuI in Et<sub>3</sub>N für 20 h gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde der rotbraune, mäßig luftstabile bimetallische Komplex **207** in 88% Ausbeute erhalten.



Die spektroskopischen Daten stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution von **207** in Einklang. Im IR-Spektrum weist die Bande bei  $\tilde{\nu} = 2084 \text{ cm}^{-1}$  auf die C $\equiv$ C-Dreifachbindung hin. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt bei  $\delta = 1.27 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{HP}} = 13.6 \text{ Hz}$ ) und  $\delta = 1.42 \text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{HP}} = 13.1 \text{ Hz}$ ) zwei Dubletts für die diastereotopen *tert*-Butylgruppen und bei  $\delta = 2.15\text{-}2.21 \text{ ppm}$  (1H, 8-H),  $\delta = 2.23\text{-}2.41 \text{ ppm}$  (1H, 8-H) sowie  $\delta = 2.46\text{-}2.73 \text{ ppm}$  (1H, 9-H) und  $\delta = 2.81\text{-}2.92 \text{ ppm}$  (1H, 9-H) die Signale der Protonen der Seitenkette. Darüber hinaus zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 4.03 \text{ ppm}$  ein Singulett für die Protonen des unsubstituierten Cp-Ringes. Die Protonen 15-H und 18-H ergeben ein Multiplett bei  $\delta = 3.92 \text{ ppm}$ , und zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 4.09 \text{ ppm}$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.8, 1.4 \text{ Hz}$ , 1H) und  $\delta = 4.12 \text{ ppm}$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 1H) werden den diastereotopen Protonen an 16-H und 17-H zugeordnet. Die Signale für die Protonen des Indenyl-Liganden liegen im Bereich zwischen  $\delta = 5.60 \text{ ppm}$  und  $\delta = 7.20 \text{ ppm}$ , der auch für andere Indenyl-nickel-Komplexe gefunden wird. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind insgesamt 22 Signale für **207** zu erkennen, die anhand von HMQC- und HMBC-Experimenten zugeordnet werden konnten. Das  $\alpha$ -C-Atom tritt bei  $\delta = 90.4 \text{ ppm}$  mit einer C,P-Kopplung von  $^2J_{\text{CP}} = 28.6 \text{ Hz}$  in Resonanz, das  $\beta$ -C-Atom bei  $\delta = 113.0 \text{ ppm}$  (s). Das Singulett bei  $\delta = 95.7 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigt, wie auch die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung des  $\alpha$ -C-Atoms, dass die Seitenkette komplexiert ist.<sup>27</sup>

Einige der dargestellten Ind#Ni- $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe konnten cyclovoltammetrisch untersucht werden. Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **202**, **204**, **205** und **207** sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Abbildung 32 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **207**. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **202**, **204** und **205** sind im Anhang wiedergegeben.

Tabelle 17: Cyclovoltammetrische Daten [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

| Verbindung | $E_{\text{pa}} [\text{V}]$ | $E_{\text{pc}} [\text{V}]$ | $\Delta E$ | $E_{1/2} [\text{V}]$ |
|------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------|
| <b>202</b> | 0.212                      | 0.034                      | 0.178      | 0.123                |
| <b>204</b> | 0.326                      | 0.040                      | 0.286      | 0.183                |
| <b>205</b> | 0.284                      | 0.073                      | 0.211      | 0.179                |
| <b>207</b> | 0.389                      | 0.175                      | 0.214      | 0.282                |
|            | 0.158                      | 0.091                      | 0.067      | 0.125                |
|            | -0.137                     | -0.270                     | 0.133      | -0.204               |

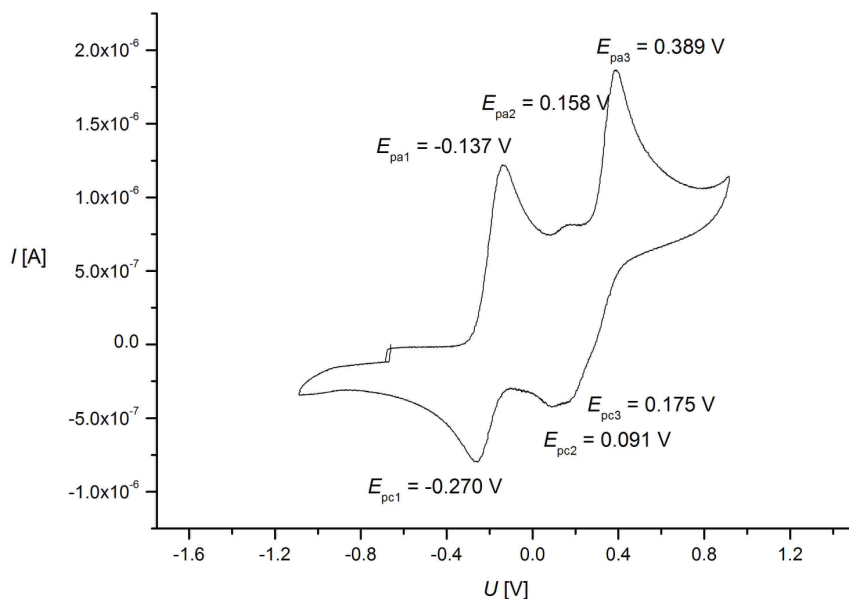


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von **207** [ $v = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\text{207}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

Beim Cyclovoltammogramm des Komplexes **202** wird ein Redoxprozess ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ) mit einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 0.123 \text{ V}$  beobachtet, das ca. 120 mV größer ist als beim Cyclopentadienylnickel-Komplex **29**.<sup>23</sup>

Während im Cyclovoltammogramm der Verbindung **202** der kathodische Peak bei 0.034 V eindeutig zu erkennen ist, ist dies bei den Indenyl-Komplexen mit dem 2-Ethynylpyridin-Liganden **205** und dem unsubstituierten Ethynyl-Liganden **204** nicht der Fall. Beide Cyclovoltammogramme zeigen einen fast irreversiblen Prozess, da im kathodischen Bereich der Hysterese eine korrespondierende Reduktion fast nicht zu erkennen ist.

Etwas komplizierter ist das Cyclovoltammogramm des Ferrocenylethynyl-Komplexes **207** (Abbildung 32), in dem zwei eindeutig reversible Redoxprozesse und ein unter diesen beiden Wellen versteckter Prozess erkennbar sind. Auch hier kann zum Vergleich das Cyclovoltammogramm des Ferrocenyethynyl-Cyclopentadienylnickel-Komplexes **79** herangezogen werden (s. Kap. 2.5.6). Der Redoxprozess mit dem Halbstufenpotenzial  $E_{1/2} = -0.204 \text{ V}$  ( $E_{\text{pc}} = -0.137 \text{ V}$ ,  $E_{\text{pa}} = -0.270 \text{ V}$ ) ist demnach dem Ferrocenylfragment zuzuordnen ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) und der Redoxprozess mit dem Halbstufenpotenzial  $E_{1/2} = 0.282 \text{ V}$  ( $E_{\text{pc}} = 0.389 \text{ V}$ ,  $E_{\text{pa}} = 0.175 \text{ V}$ ) dem Ferrocenylsubstituierten Nickel-Chelatfragment. Es ist unklar, welchem Prozess das Halbstufenpotenzial  $E_{1/2} = 0.125 \text{ V}$  zugeordnet werden kann, obwohl die Differenz  $\Delta E = 0.067 \text{ V}$  für einen nahezu perfekt reversiblen Prozess spricht.

Der Vergleich der Halbstufenpotentiale der  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe zeigt einen Anstieg in der Reihenfolge **202**<**205**<**204**<**207**, die den Substituenten Ph<Py $\approx$ H<Fc entspricht. Auf der einen Seite spiegelt dieses Verhalten die zunehmende Neigung elektronenreicher Systeme zur Oxidation wider. Auf der anderen Seite bestätigt sich dadurch, dass das Halbstufenpotenzial ( $E_{1/2} = 0.282$  V) der Verbindung **207** zur kationischen, elektronenziehenden Ferrocenium-Spezies gehört, die aus dem vorherigen Oxidationsprozess hervorgeht ( $E_{1/2} = -0.204$  V).

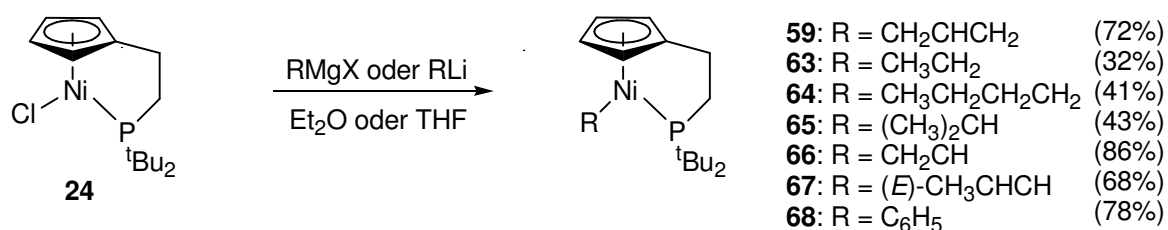
Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Chemie der Indenylnickel-Komplexe mit einem Phosphor-funktionalisierten Seitenarm weiter untersucht und die Anzahl an bekannten Komplexen erweitert werden. Viele der dargestellten Komplexe konnten cyclovoltammetrisch untersucht werden.

Nachfolgende Arbeiten sollten diese planar-chiralen Komplexe besonders im Hinblick auf ihre Aktivitäten in Katalysereaktionen untersuchen. In diesem Zusammenhang wäre auch die Synthese enantiomerenreiner Komplexe notwendig.

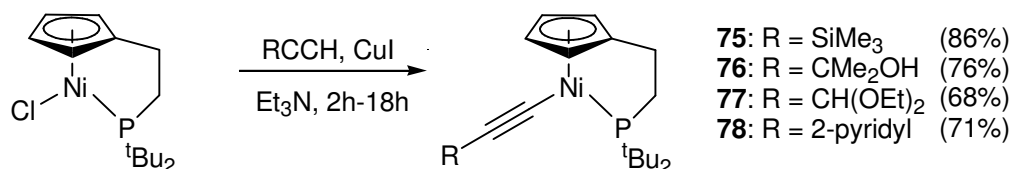
### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf ersten Ergebnissen von HUSSAIN<sup>23,44</sup> wurden in dieser Arbeit zahlreiche neue Phosphanylethylcyclopentadienylnickel(II)- und planar-chirale 1-(Phosphanylethyl)indenylnickel(II)-Komplexe synthetisiert.

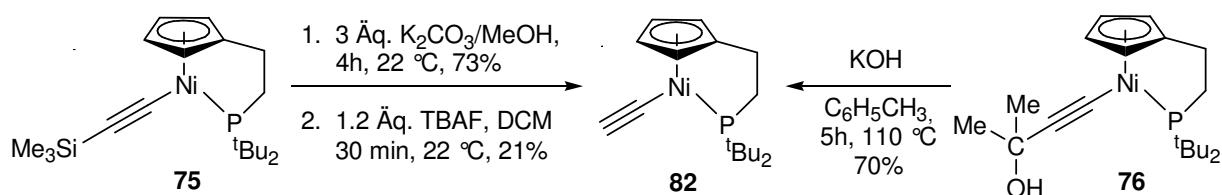
Durch Umsetzung des Cp#Ni-Chloro-Komplexes **24** mit Organolithium- und Grignardverbindungen gelangen die Darstellungen der neuen Alkyl-, Alkenyl- und Aryl-Komplexe **59**, **63-68** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten.



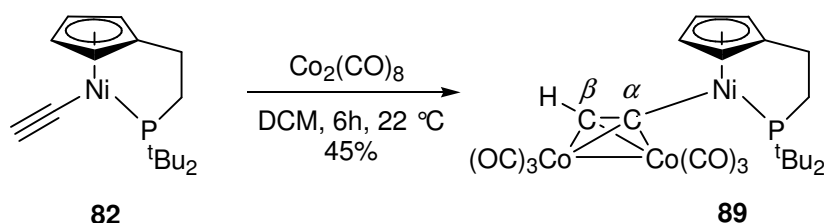
Sowohl der Cp#Ni-Chloro-Komplex **24** als auch der Ind#Ni-Chloro-Komplex **25** reagieren mit verschiedenen terminalen Alkinen unter Cu(I)-Katalyse u. a. zu den  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexen **75-78**, mit denen interessante Folgereaktionen durchgeführt werden konnten.



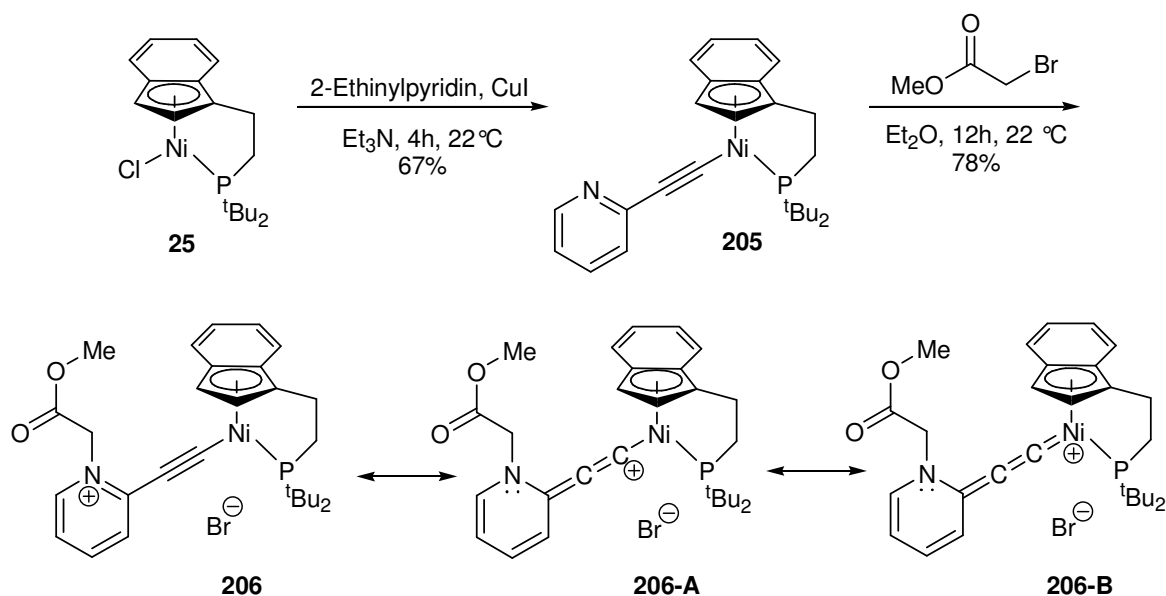
Die Darstellung des Komplexes **82** mit einer terminalen Alkynylfunktion gelang sowohl aus **75** durch Umsetzung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methanol und durch Umsetzung mit TBAF in Dichlormethan als auch aus **76** durch Reaktion mit KOH in Toluol. **82** wird auch durch Reaktion von **24** mit Ethynylmagnesiumchlorid erhalten.



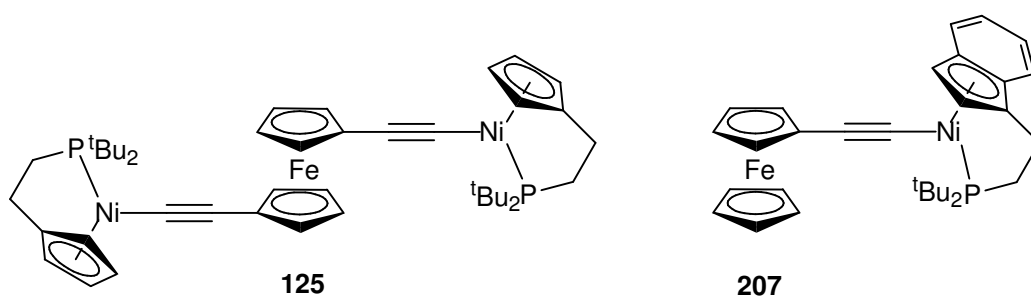
Durch den chelatisierten Seitenarm ist **82** stabiler als der nicht chelatisierte  $\sigma$ -Alkynyl-Komplex **73**, und durch Umsetzung von **82** mit Dicobaltoctacarbonyl konnte der Alkinhexacarbonyldicobalt-Komplex **89** in moderater Ausbeute synthetisiert und charakterisiert werden.



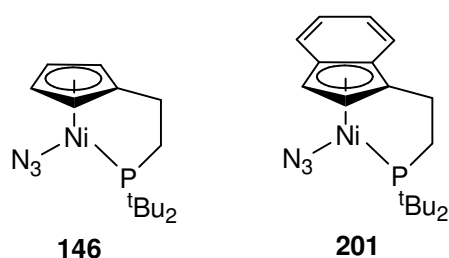
Die Komplexe **78** und **205** mit einer  $\sigma$ -Pyridylethynylgruppe reagieren mit Elektrophilen unter Bildung salzartiger Pyridinium-Komplexe. Aufgrund der gefundenen spektroskopischen Daten dieser neuartigen Komplexe scheinen die Allenylden-Resonanzformeln einen signifikanten Beitrag zur Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse zu leisten.



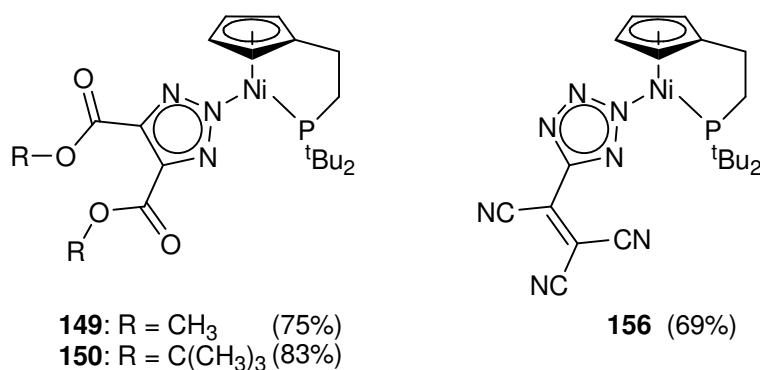
Auch die Darstellung bimetallischer Derivate wie **125** und **207** durch Umsetzung von **24** bzw. **25** mit Alkynylferrocenen unter Cu(I)-Katalyse verlief erfolgreich. Einige dieser Komplexe konnten cyclovoltammetrisch untersucht werden.



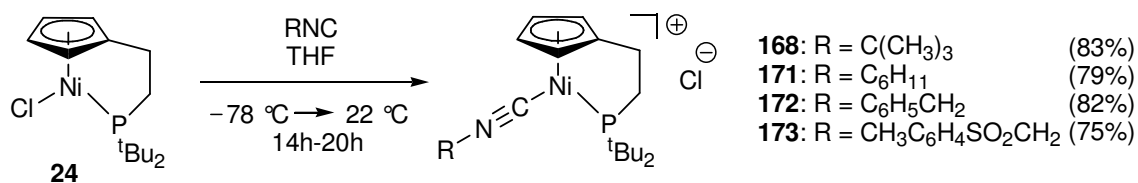
Ausgehend von **24** und **25** sind durch Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid, Trimethylsilylisocyanat und Trimethylsilylisothiocyanat die entsprechenden Pseudohalogenid-Komplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich. Die Darstellungen der Azido-Komplexe **146** und **201** gelangen auf diesem Reaktionsweg nicht. Sie konnten jedoch durch Umsetzung der Chloro-Komplexe **24** bzw. **25** mit Natriumazid in guten Ausbeuten erhalten werden.



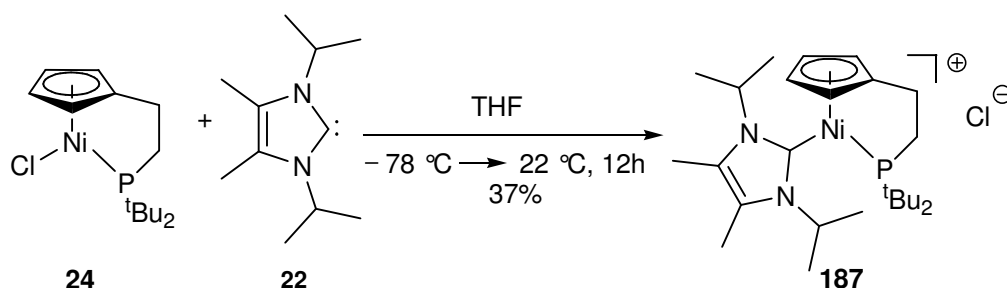
Bei **146** und **201** handelt es sich um die ersten Cyclopentadienylnickel- bzw. Indenylnickel-Komplexe mit einem koordinierten Azido-Liganden. **146** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei als monomerer Azido-Komplex charakterisiert. Durch 1,3-dipolare Cycloadditionen des Azido-Liganden von **146** mit internen Alkinen konnten die Triazol-Komplexe **149** und **150** erhalten werden. Bei der Reaktion mit Tetracyanoethylen konnte ein Produkt isoliert werden, dessen spektroskopische Daten auf die Bildung des Tetrazol-Komplexes **156** hindeuten.



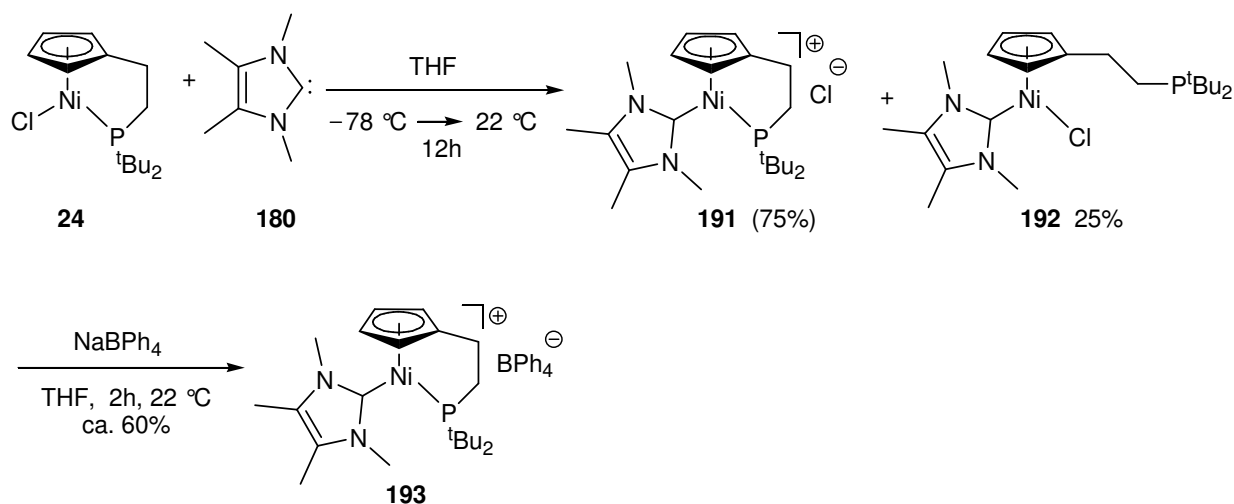
Die zum Carbonyl-Liganden CO isolobalen Isocyanide wurden durch Ligandenverdrängung am Cp<sup>+</sup>Ni-Chloro-Komplex **24** eingeführt und es konnten die salzartigen Isocyanidkomplexe **168**, **171-173** synthetisiert werden.



Mit 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethylimidazol-2-yliden (**22**) reagiert **24** zum kationischen Komplex **187**.



Bei der Umsetzung von **24** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**180**) wurde ein Produktgemisch aus wahrscheinlich **191** und **192** erhalten. Die beiden Produkte konnten allerdings nicht getrennt werden. Durch direkte Umsetzung dieses Produktgemisches und anschließender Aufreinigung konnte der Komplex **193** in ca. 60% Ausbeute erhalten werden.



Die Koordinationsbindung zwischen dem Phosphoratom der chelatisierten Seitenkette und dem Nickelatom erwies sich als sehr stabil. Hemilabiles Verhalten oder Deoordination der Seitenkette unter Freigabe einer Koordinationsstelle konnte nur NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Isolierung und Charakterisierung eines solchen Produktes gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Durch eine Erhöhung der Elektronendichte an Nickelatom sollte der Cyclopentadienyl-Komplex allerdings reaktiver werden, und damit sollte auch die Bindung zwischen dem Nickel- und dem Phosphoratom der Seitenkette leichter zu spalten sein. Diese Erhöhung der Elektronendichte kann z. B. durch die Permethylierung des Cyclopentadienyl-Liganden erreicht werden. Aktuelle Untersuchungen in der Arbeitsgruppe dazu zeigen erste vielversprechende Ergebnisse.<sup>156</sup>

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

Bei allen Reaktionen wurde zum Schutz luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die benutzten Apparaturen wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen mit einem Heissluftgebläse im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Argon gesetzt. Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) und Toluol wurden über Natrium bis zur Blaufärbung des zugesetzten Benzophenons unter Rückfluss erhitzt und unter Stickstoff abdestilliert. Pentan, Hexan und Dichlormethan (DCM) wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert.  $d_1$ -Chloroform und Petrolether wurden über  $\text{CaCl}_2$  unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittelgemische wurden durch einen durchgeleiteten Argonstrom mit Argon gesättigt. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Grace Davison mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40  $\mu\text{m}$  als stationäre Phase verwendet, die Abmessungen der Säule (Höhe x Durchmesser in cm) sowie das Laufmittelgemisch sind angegeben. Das Kieselgel wurde für luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon gesetzt. Die Trennungen wurden nach der Methode der Flash-Säulenchromatographie durchgeführt.<sup>157</sup> Ausgangsverbindungen wurden, falls nicht anders beschrieben, nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt oder käuflich erworben.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektren** wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz), DPX 400 (400.1 MHz) und DRX 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  beziehen sich auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als internem Standard ( $\delta = 7.16$  ppm bei  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $\delta = 7.26$  ppm bei  $\text{CDCl}_3$ ). In den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Septett = sept, Multipllett = m.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren** wurden mit den Geräten DPX 400 (100.6 MHz) und DRX (125.8 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Lösungsmittelsignale deuterierter Lö-

Lösungsmittel wurden als interner Standard verwendet ( $\delta = 128.06$  ppm bei  $C_6D_6$  oder  $\delta = 77.16$  ppm bei  $CDCl_3$ ). Die Signalmultiplizitäten wurden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. In vielen Fällen erfolgte die Zuordnung mithilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren (HMQC, HMBC). In den  $^{13}C$ -NMR Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Multiplett = m.

**$^{31}P$ -NMR-Spektren** wurden  $^1H$ -entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (162 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85%ige wässrige Phosphorsäure.

**$^{11}B$ -NMR-Spektren** wurden  $^1H$ -entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (128 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente Bortriflourid-Diethylether-Komplex.

**IR-Spektren** wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Perkin-Elmer als Golden Gate ATR gemessen. Die Signale werden gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

**Massenspektren (MS)** wurden mit den Spektrometern MAT 112 und MAT 312 der Firma Finnigan aufgenommen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotenzial.

**LC-TOF-MS (ESI)-Spektren** wurden mit einer Micromass LCT, ausgerüstet mit einer Lock Spray-Einheit, sowie mit einem Q-TOF premier LC-MS/MS mit einer Ionsabre-APCI-Quelle (25  $\mu A$ , 350  $^{\circ}C$ ) gemessen. Als Lösungsmittel für die Proben wurde Acetonitril benutzt.

Elementaranalysen (**CHN**) wurden mit einer CHN-Rapid der Firma Heraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

Schmelzpunkte (**Schmp.**) wurden mit einem Schmelzpunktbestimmer der Serie IA9000 von Electrothermal bestimmt.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden wie folgt durchgeführt: Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Zum Einfüllen in die Messapparatur wurde jeweils eine neue getrocknete Spritze benutzt. Als Referenzelektrode wurde ein 1 mm starker Silberdraht der Firma Alpha (1 mm dia hard) verwendet. Als Bezugs- und Arbeitselektrode wurden sowohl ein 0.25 mm als auch ein 0.1 mm dicker Platin-Draht gewählt. Nachdem eine Substanz vollständig vermessen war (Messung der Substanz und anschließende Kalibrierung mit Ferrocen), wurden die Elektroden zunächst mit einer Diamantpaste der Korngröße 3  $\mu\text{m}$ , anschließend mit einer Diamantpaste der Korngröße 0.25  $\mu\text{m}$  und zum Schluss im Ultraschallbad (niedrige Intensität) gereinigt. Vor jeder Messung wurde die Messzelle für 12 h bei 160 °C ausgeheizt und dann während der Spülung mit Argon auf 25 °C gebracht. Nach den Messungen wurde die Zelle gründlich mit Aceton gereinigt. Das verwendete Argon als Inertgas wurde durch eine Trockenpatrone geleitet, um evtl. Verunreinigungen zu entfernen. Die untersuchten Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum so weit wie möglich getrocknet. Das zur Kalibrierung verwendete Ferrocen wurde bei der Firma Fluka käuflich erworben und nicht weiter gereinigt. Alle erhaltenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  kalibriert ( $E_0 = 0.35 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

Die Nummerierung der Atome erfolgte willkürlich.

## **4.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften**

### **4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die Umsetzung von $24^{23}$ bzw. $25^{44}$ mit terminalen Alkinen (AAV I)**

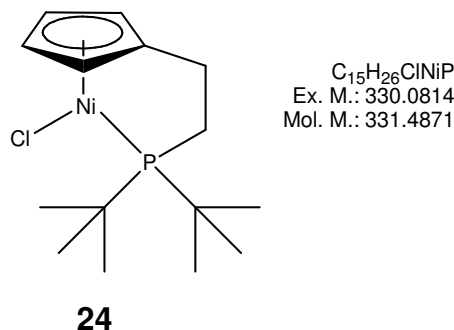
Zu einer Suspension von 1 Äq. **24** bzw. **25** und einer katalytischen Menge  $\text{CuI}$  in frisch destilliertem Triethylamin wurde bei 22 °C 1.2 Äq. des terminalen Alkins gegeben. Die Mischung wurde zwischen 1 h und 72 h bei 22 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Es wurde durch eine mit ca. 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Der Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Filtrat wurde konzentriert und das so erhaltene Material wurde durch Kristallisation oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel weiter aufgereinigt.

#### 4.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift II für die Umsetzung von **24**<sup>23</sup> mit Organolithium- oder Grignard-Verbindungen (AAV II)

Zu einer Lösung von 1 Äq. **24** in THF bzw. Et<sub>2</sub>O wurde bei 0 °C eine Lösung der entsprechenden Organolithium- oder Grignard-Verbindung (1.2 Äq.) langsam zugetropft. Die Lösung wurde zwischen 15 min und 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O, Hexan oder Pentan aufgenommen. Es wurde durch eine mit ca. 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Der Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Filtrat wurde konzentriert und das so erhaltene Material wurde durch Kristallisation oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel weiter aufgereinigt.

### 4.3 Ausgangsverbindungen

#### 4.3.1 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(chloro)-nickel(II) (**24**)<sup>23</sup>

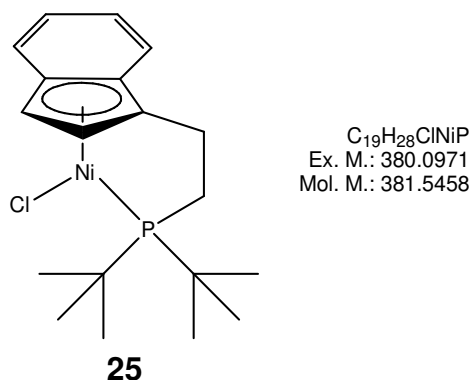


Zu einer Lösung von 3.00 g (20.5 mmol) Di-*tert*-butylphosphan in 100 mL THF wurden bei 0 °C 13.0 mL (20.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelbe Lösung 1 h bei 22 °C gerührt und dann 1.90 g (20.7 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**31**)<sup>46</sup> hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Lösung farblos war (ca. 2-4 h). Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C eingekühlt und 5.30 g (41 mmol) NiCl<sub>2</sub> (wasserfrei) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf 22 °C gebracht und dann für 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei konnte ein langsamer Farbwechsel der Reaktionslösung von braun über schwarz zu dunkelrosa beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde über eine mit ca. 5 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abge-

zogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/EE 1:1, 5 x 30 cm). **24** (4.13 g, 12.5 mmol, 61%), rosa Feststoff.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>23</sup>

#### 4.3.2 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(chloro)nickel(II) (**25**)<sup>44</sup>

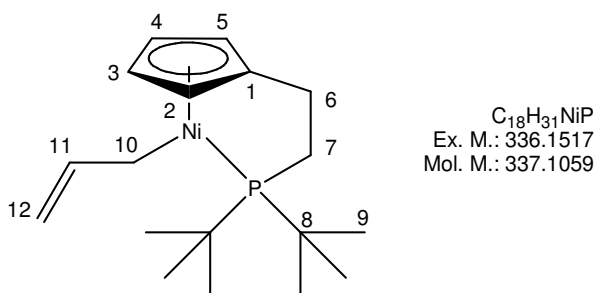


Zu einer Lösung von 3.00 g (20.5 mmol) Di-*tert*-butylphosphan in 100 mL THF wurden bei 0 °C 13.0 mL (20.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die gelbe Lösung 1 h bei 22 °C gerührt und dann 3.00 g (21.1 mmol) [4.5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**33**)<sup>29</sup> hinzugegetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 120 h unter Rückfluss gekocht bis sich die Lösung dunkelrot verfärbt hatte. Die Reaktionslösung wurde auf –78 °C eingekühlt und 5.30 g (41 mmol) NiCl<sub>2</sub> (wasserfrei) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf 22 °C gebracht und dann für 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei konnte ein langsamer Farbwechsel der Reaktionslösung von braun über schwarz zu dunkelrosa beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde über eine mit ca. 5 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 2:1, 5 x 30 cm). **25** (6.62 g, 17.4 mmol, 85%), rosa Feststoff.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>44</sup>

## 4.4 Alkyl-, Alkenyl- und Aryl-Komplexe (Kapitel 2.4)

### 4.4.1 {[Di-*tert*-butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(2-propenyl)-nickel(II) (**59**)

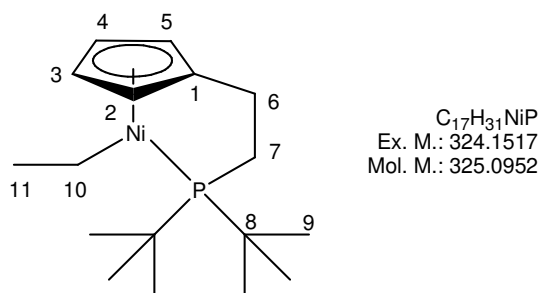


#### 59

**AAV II:** Zu 150 mg **24** (0.5 mmol) in 50 mL Et<sub>2</sub>O wurde bei 0 °C eine Lösung von Allylmagnesiumchlorid in Et<sub>2</sub>O (0.3 mL, 0.5 mmol, 1.7 M) langsam zugetropft und 30 min bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Et<sub>2</sub>O und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 1:3, 1 x 15 cm) ergab **59** (111 mg, 0.3 mmol, 73%) als grünen Feststoff, Schmp. 81 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2952 (m), 2887 (m, C-H), 2868 (m, C-H), 1596 (w), 1474 (m, C-H), 1391 (m), 1368 (m, *t*-Bu), 1199 (w), 1121 (m), 1020 (m, *t*-Bu), 936 (w), 849 (w, Cp), 816 (s, Cp), 775 (m), 727 (w) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.0 Hz, 18H, 9-H), 1.52 (m, 2H, 10-H), 1.85 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 20.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.27 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 4.32 (d, J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, 12-H), 4.61 (d, J<sub>HH</sub> = 16.8 Hz, 1H, 12-H), 4.89 + 5.87 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.95 (m, 1H, 11-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.7 Hz, C-6), 26.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 18.1 Hz, C-10), 29.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.3 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 13.5 Hz, C-8), 40.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.5 Hz, C-7), 91.9 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.7 Hz, C-2(5)], 94.4 [d, J<sub>C,P</sub> = 0.4 Hz, C-3(4)], 100.6 (s, C-12), 104.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.1 Hz, C-1), 152.0 (s, C-11) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 85.9 pm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 336 (14) [M<sup>+</sup>], 295 (36) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 239 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 183 (24), 162 (25), 136 (12), 106 (45), 91 (24), 77 (10), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>NiP): Ber. 336.1517; gef. 336.1516.

**4.4.2      {[Di-*tert*-butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(ethyl)nickel(II)  
(63)**

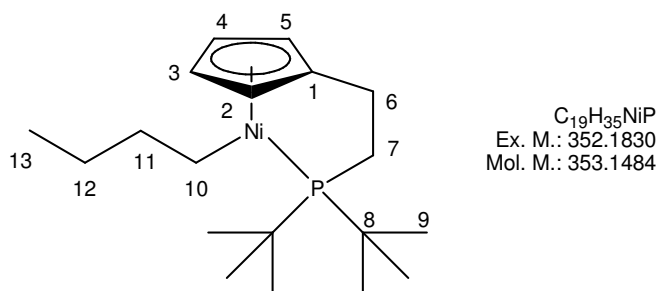


**63**

**AAV II:** Zu 200 mg **24** (0.6 mmol) in 60 mL Et<sub>2</sub>O wurde bei 0 °C eine Lösung von Ethyllithium in Bu<sub>2</sub>O (0.5 mL, 0.7 mmol, 1.7 M) langsam zugetropft und 2 h bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Pentan und Kristallisation bei –25 °C ergab **63** (63 mg, 0.2 mmol, 32%) als grün-braunen Feststoff, Schmp. 78 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m), 2897 (m, C-H), 2871 (m, C-H), 2079 (w), 1693 (w); 1473 (m, C-H), 1391 (m), 1368 (m, *t*-Bu), 1260 (m), 1199 (w), 1101 (m), 1018 (m, *t*-Bu), 936 (w), 893 (w, Cp), 815 (s, Cp) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.37 (d,  $J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 2H, 10-H), 0.78 (d,  $J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 3H, 11-H), 1.31 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.2 Hz, 18H, 9-H), 1.91 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 17.7 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 2.28 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 15.4 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 5.06 + 5.69 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –22.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 19.9 Hz, C-10), 22.0 (s, C-11), 24.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 4.8 Hz, C-6), 29.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.4 Hz, C-9), 34.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 13.8 Hz, C-8), 40.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 20.5 Hz, C-7), 89.2 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.7 Hz, C-2(5)], 94.2 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 0.4 Hz, C-3(4)], 105.6 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 6.5 Hz, C-1) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 85.9 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 324 (31) [M<sup>+</sup>], 296 (95) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 282 (61) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>], 240 (12) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 183 (35), 162 (77), 120 (41), 106 (92), 91 (27), 77 (21), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>NiP): Ber. 324.1517; gef. 324.1518.

**4.4.3 (Butyl){[(2-di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II)  
(64)**

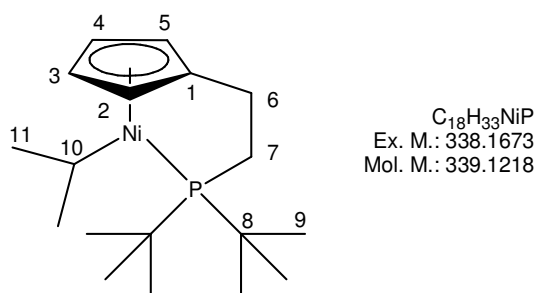


**64**

**AAV II:** Zu 150 mg **24** (0.5 mmol) in 40 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (0.30 mL, 0.5 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft und 2 h bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Hexan, waschen des Rückstandes mit Pentan und Kristallisation bei –25 °C ergab **64** (65 mg, 0.2 mmol, 41%) als grünen Feststoff, Schmp. 95 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2950 (m), 2907 (m, C-H), 2868 (m, C-H), 1694 (w); 1563 (w), 1474 (m, C-H), 1389 (m), 1367 (m, *t*-Bu), 1261 (w), 1142 (m), 1116 (m), 1020 (m, *t*-Bu), 934 (w), 891 (w), 816 (s, Cp), 776 (m, Cp), 667 (w) cm<sup>–1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.33 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, 10-H), 0.80 (t, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz, 3H, 13-H), 1.13 (m, 2H + 2H, 11-H, 12-H), 1.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.0 Hz, 18H, 9-H), 1.91 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, 6-H), 2.28 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 14.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, 7-H), 5.04 + 5.68 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –14.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.1 Hz, C-10), 14.0 (s, C-13), 24.8 (s, C-6), 28.1 (s, C-11), 29.5 (s, C-9), 34.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 13.2 Hz, C-8), 40.1 (s, C-12), 40.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.6 Hz, C-7), 88.9 [s, C-2(5)], 94.0 [s, C-3(4)], 105.8 (s, C-1) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 85.9 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 352 (13) [M<sup>+</sup>], 296 (97) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 239 (23) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 183 (55), 162 (20), 136 (41), 106 (16), 91 (24), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>NiP): Ber. 352.1830; gef. 352.1829.

**4.4.4      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isopropyl)-  
nickel(II) (**65**)**

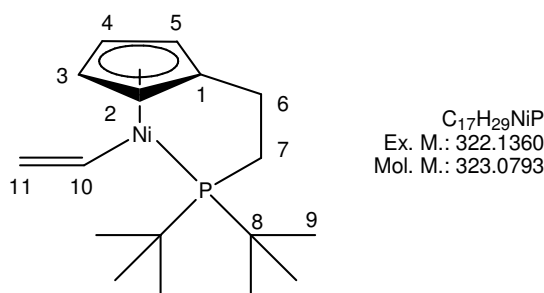


**65**

**AAV II:** Zu 140 mg **24** (0.4 mmol) in 30 mL Et<sub>2</sub>O wurde bei 0 °C eine Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid in THF (0.3 mL, 0.6 mmol, 2.0 M) langsam zugetropft und 30 min bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Pentan ergab **65** (58 mg, 0.2 mmol, 43%) als grünen Feststoff, Schmp. 82 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3089 (w), 2943 (m, C-H), 2920 (m, C-H), 2901 (m), 2861 (m), 2820 (m), 1463 (m, C-H), 1387 (w), 1355 (m, *t*-Bu), 1268 (m), 1170 (m), 1115 (s), 1048 (w), 1026 (m, *t*-Bu), 928 (w), 866 (w), 811 (s, Cp), 779 (s, Cp), 747 (m), 666 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6H, 11-H), 1.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.2 Hz, 18H, 9-H), 1.43 (sept, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 1H, 10-H), 1.89 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, 2H, 6-H), 2.25 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, 7-H), 5.05 + 5.61 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -5.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 17.6 Hz, C-10), 24.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.2 Hz, C-6), 29.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.4 Hz, C-9), 32.8 (s, C-11), 35.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.6 Hz, C-8), 39.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.8 Hz, C-7), 90.4 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.4 Hz, C-2(5)], 93.5 [s, C-3(4)], 105.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 7.4 Hz, C-1) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 81.3 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 338 (21) [M<sup>+</sup>], 296 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 239 (19) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 183 (46) [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 162 (18), 123 (11), 106 (18), 91 (17), 57 (92) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>NiP): Ber. 338.1673; gef. 338.1675.

**4.4.5      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(vinyl)nickel(II)  
(66)**

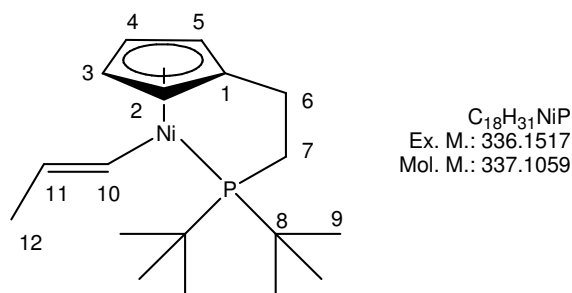


**66**

**AAV II:** Zu 150 mg **24** (0.5 mmol) in 20 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (0.45 mL, 0.5 mmol, 1.0 M) langsam zugetropft und 30 min bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Hexan ergab **66** (125 mg, 0.4 mmol, 86%) als grünen Feststoff, Schmp. 82 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2927 (m, C-H), 2989 (m, C-H), 1536 (m), 1475 (w, C-H), 1460 (m), 1388 (w), 1365 (w, *t*-Bu), 1242 (m), 1168 (m), 1053 (w, *t*-Bu), 1035 (m), 1022 (m), 996 (w), 930 (w), 866 (m), 821 (m), 811 (m, Cp), 782 (s, Cp), 757 (w), 673 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.9 Hz, 18H, 9-H), 1.96 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 18.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 2.37 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.13 + 5.68 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.27 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.8 Hz, 1H, 11-H), 5.54 (ddd, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 10.5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.9 Hz, 1H, 11-H), 6.34 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 17.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.5 Hz, 1H, 10-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.4 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.0 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 15.0 Hz, C-8), 39.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.8 Hz, C-7), 90.2 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.1 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.2 Hz, C-3(4)], 106.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1), 130.6 (s, C-11), 137.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 26.4 Hz, C-10) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 90.9 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 322 (100) [M<sup>+</sup>], 295 (5) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>], 266 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 238 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 210 (50) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 182 (46), 136 (27), 91 (16), 57 (64) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>NiP): Ber. 322.1360; gef. 322.1361.

**4.4.6      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[(*E*)-1-propenyl]nickel(II) (**67**)**

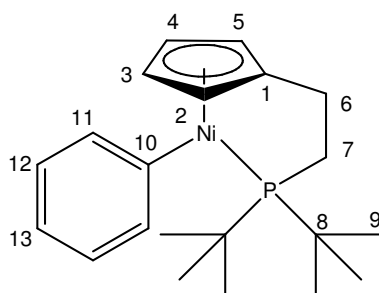


**67**

**AAV II:** Zu 150 mg **24** (0.5 mmol) in 40 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von (*E*)-1-Propenylmagnesiumbromid in THF (0.9 mL, 0.5 mmol, 0.5 M) langsam zuge-  
tropft und 2 h bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Hexan, aufnehmen des Rückstan-  
des mit Pentan und Kristallisation bei –25 °C ergab **67** (103 mg, 0.3 mmol, 68%) als  
grünen Feststoff, Schmp. 98 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2951 (m), 2902 (m, C-H), 2872 (m, C-H), 1574 (w), 1471 (m, C-H), 1389 (w),  
1369 (w), 1357 (w, *t*-Bu), 1297 (m), 1261 (w), 1182 (m), 1099 (w), 1018 (m, *t*-Bu),  
926 (w), 811 (m), 778 (s, Cp), 752 (w, Cp), 670 (m), 656 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR  
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.1 Hz, 18H, 9-H), 1.91 (d,  $^1J_{\text{H,H}}$  = 6.0 Hz, 3H,  
12-H), 2.01 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 18.7 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 2.38 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 15.6 Hz,  
 $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.17 + 5.71 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.73 (m,  
1H, 10-H), 5.79 (m, 1H, 11-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.1 (s,  
C-12), 25.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.6 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.2 Hz, C-9), 34.6 (d,  
 $^1J_{\text{C,P}}$  = 15.3 Hz, C-8), 40.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 19.4 Hz, C-7), 88.5 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.9 Hz, C-2(5)],  
93.9 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.3 Hz, C-3(4)], 108.0 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.1 Hz, C-1), 126.5 (d,  
 $^2J_{\text{C,P}}$  = 26.3 Hz, C-10), 136.3 (s, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
 $\delta$  = 91.2 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 336 (100) [ $\text{M}^+$ ], 295 (9) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ], 223 (30)  
[ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 181 (25), 136 (27), 91 (15), 57 (80) [*t*-Bu $^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ =$   
 $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NiP}$ ): Ber. 336.1517; gef. 336.1518.

**4.4.7      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(phenyl)-  
nickel(II) (**68**)**



C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>NiP  
Ex. M.: 372.1517  
Mol. M.: 373.1380

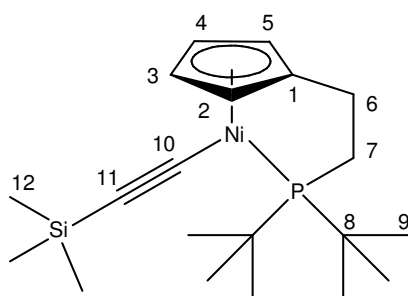
**68**

**AAV II:** Zu 100 mg **24** (0.3 mmol) in 30 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan (0.16 mL, 0.3 mmol, 1.9 M) langsam zugetropft und 3 h bei 22 °C gerührt. Aufarbeitung mit Et<sub>2</sub>O, waschen des Rückstandes mit Pentan ergab **68** (87 mg, 0.2 mmol, 78%) als grün-braunen Feststoff, Schmp. 202 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3043 (w), 2959 (m, C-H), 2897 (m, C-H), 2842 (m), 2362 (w), 1561 (m), 1462 (m, C-H), 1388 (w), 1356 (w, *t*-Bu), 1309 (w), 1172 (w), 1053 (m), 1018 (m, *t*-Bu), 932 (w), 908 (w), 850 (w), 810 (m, Cp), 781 (s, Cp), 724 (s), 699 (s), 668 (w) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.9 Hz, 18H, 9-H), 1.99 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 18.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.44 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.13 + 5.74 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.72 (m, 2H + 1H, 12-H, 13-H), 7.57 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H, 11-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.8 Hz, C-6), 29.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.4 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.6 Hz, C-8), 40.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.6 Hz, C-7), 90.1 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.7 Hz, C-2(5)], 93.7 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.4 Hz, C-3(4)], 108.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1), 121.2 (s, C-13), 124.8 (d, J<sub>C,P</sub> = 1.2 Hz, C-13), 141.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 23.6 Hz, C-10), 145.2 (d, J<sub>C,P</sub> = 1.4 Hz, C-11) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 88.4 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 372 (100) [M<sup>+</sup>], 316 (9) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 288 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 260 (35) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 232 (30), 213 (19), 182 (41), 136 (31), 91 (14), 78 (11), 57 (78) [*t*-Bu<sup>+</sup>] (78). - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>NiP): Ber. 372.1516; gef. 372.1515.

## 4.5 $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe (Kapitel 2.5)

### 4.5.1 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(trimethylsilyl)ethynyl]nickel(II) (**75**)



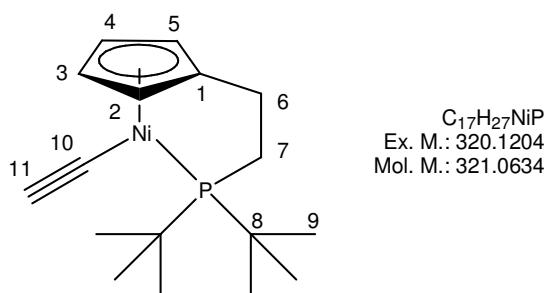
C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>NiPSi  
Ex. M.: 392.1599  
Mol. M.: 393.2446

#### **75**

**AAV I:** Zu 330 mg **24** (1.0 mmol) und CuI (8 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde Trimethylsilylethin (118 mg, 0.2 mL, 1.2 mmol) gegeben und die Mischung 6 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 6:1, 3 x 15 cm) ergab **75** (342 mg, 0.9 mmol, 86%), grüner Feststoff, Schmp. 208 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2947 (m, C-H), 2897 (m, C-H), 2013 (s, C $\equiv$ C), 1476 (m, C-H), 1459 (m), 1355 (w), 1254 (m), 1241 (m), 1182 (m), 1099 (m), 1037 (m), 1019 (m, *t*-Bu), 856 (s), 829 (s, Cp), 793 (s, Cp), 754 (m), 734 (m), 688 (m), 678 (m), 656 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.03 (s, 9H, 12-H), 1.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 1.95 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 20.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.42 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.44 + 5.59 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32 (s, C-12), 25.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-9), 35.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 16.1 Hz, C-8), 38.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.4 Hz, C-7), 91.8 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.5 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-3(4)], 108.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1), 115.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 32.0 Hz, C-10), 125.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 1.5 Hz, C-11) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.0 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 392 (100) [M<sup>+</sup>], 335 (36) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 278 (72) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 182 (82) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + 1], 136 (17), 105 (57), 84 (57), 57 (88) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>NiPSi): Ber. 392.1599; gef. 392.1597. - EA: Ber. C 61.09, H 8.97; gef. C 60.21, H 8.93.

**4.5.2      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(ethynyl)-  
nickel(II) (**82**)**



**82**

**Variante 1:**

Zu einer Lösung von **75** (250 mg, 0.6 mmol) in Methanol (20 mL) wurde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (265 mg) gegeben. Die Lösung wurde 4 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation bei –25 °C gekühlt. **82** (150 mg, 0.5 mmol, 73%), grüne Kristalle, Schmp. 196 °C (Zers.).

**Variante 2:**

Zu einer Lösung von **75** (250 mg, 0.6 mmol) in DCM (30 mL) wurden bei 22 °C 0.7 mL (0.7 mmol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt. Anschließend wurden 20 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2 x 20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **82** (40 mg, 0.1 mmol, 21%)

**Variante 3:**

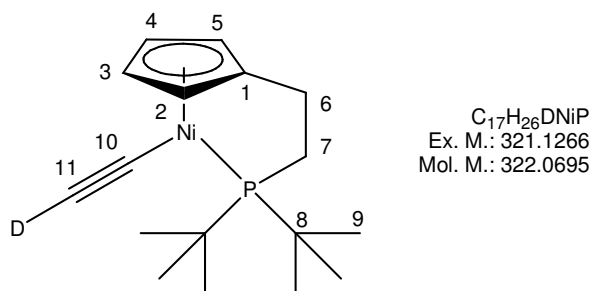
Zu einer Lösung von **76** (200 mg, 0.5 mmol) in Toluol (20 mL) wurden bei 22 °C 56 mg (1 mmol) KOH gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5h bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O aufgenommen und über eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert. **82** (119 mg, 0.4 mmol, 70%).

#### Variante 4:

**AAV II:** Zu 100 mg **24** (0.3 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von Ethynylmagnesiumchlorid in THF (0.5 mL, 0.3 mmol, 0.6 M) langsam zugetropft und 15 min gerührt. Aufarbeitung mit Hexan und Kristallisation bei –25 °C ergab **82** (65 mg, 0.2 mmol, 68%).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3282 (w, terminales Alkin), 2948 (m, C-H), 2915 (m, C-H), 2865 (m, C-H), 2358 (w), 2327 (w), 1949 (s, C $\equiv$ C), 1474 (m, C-H), 1461 (m), 1391 (w), 1355 (m), 1183 (m), 1167 (m), 1102 (m), 1060 (m), 1039 (m), 1021 (m, *t*-Bu), 823 (s), 812 (s, Cp), 786 (s, Cp), 671 (m), 657 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.46 (m, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 18H+1H, 9-H, 11-H), 1.97 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 20.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.44 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 16.1 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 7-H), 5.45 + 5.65 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.4 Hz, 18H, 9-H), 1.47 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 20.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 1.68 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 1.82 (s, 11-H), 5.44 + 5.52 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.4 Hz, C-9), 35.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 16.2 Hz, C-8), 38.8 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 19.6 Hz, C-7), 85.9 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 32.5 Hz, C-10), 91.9 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 5.6 Hz, C-2(5)], 94.7 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, C-3(4)], 102.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 1.5 Hz, C-11), 107.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 8.4 Hz, C-1) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 25.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 4.0 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-9), 34.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 16.0 Hz, C-7), 39.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 18.9 Hz, C-8), 82.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 34.1 Hz, C-10), 92.2 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 5.6 Hz, C-2(5)], 94.5 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-3(4)], 102.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-11), 107.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.8 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 320 (99) [M<sup>+</sup>], 264 (20) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 238 (12) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], 208 (88) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 182 (62) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>2</sub>], 136 (22), 91 (18), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NiP): Ber. 320.1204; gef. 320.1206. - EA: Ber. C 63.60, H 8.48; gef. C 63.54, H 8.60.

### 4.5.3 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(2-deuterio-ethynyl)nickel(II) (**83**)

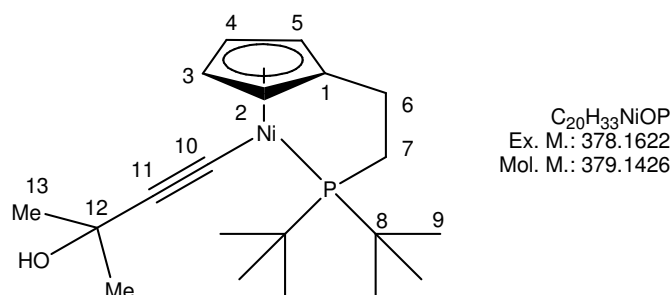


### **83**

Zu einer Lösung von **75** (45 mg, 0.1 mmol) in  $d_4$ -Methanol (10 mL) wurde  $K_2CO_3$  (46 mg) gegeben. Die Lösung wurde 5 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit  $Et_2O$  (15 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtet P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und es wurde ein grüner Feststoff **83** (26 mg, 0.1 mmol, 71%) erhalten, Schmp. 197 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2962 (w, C-H), 2915 (m, C-H), 2543 (w), 2359 (m), 2325 (m), 1949 (w,  $C\equiv C$ ), 1461 (m), 1391 (w), 1355 (m), 1260 (s), 1167 (w), 1092 (s), 1020 (s, *t*-Bu), 788 (s, Cp), 672 (m), 657 (m)  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.7 Hz, 18H, 9-H), 1.96 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 20.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.43 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 15.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.44 + 5.64 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^2H$ -NMR (76.8 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (s, 11-D) ppm. -  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.6 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.8 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.4 Hz, C-9), 35.0 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.1 Hz, C-7), 38.8 (d,  $^1J_{C,P}$  = 19.9 Hz, C-8), 85.2 (m, C-10), 91.9 [d,  $J_{C,P}$  = 5.6 Hz, C-2(5)], 94.7 [d,  $J_{C,P}$  = 1.7 Hz, C-3(4)], 101.9 (t,  $^1J_{C,D}$  = 33.3 Hz, C-11), 107.9 (d,  $^3J_{C,P}$  = 8.4 Hz, C-1) ppm. -  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 104.8 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 321 (99) [ $M^+$ ], 265 (11) [ $M^+ - C_4H_8$ ], 239 (7) [ $M^+ - C_6H_{10}$ ], 209 (19) [ $M^+ - C_8H_{16}$ ], 182 (62) [ $M^+ - C_8H_{17} - D - C_2$ ], 136 (17), 91 (12), 57 (100) [ $t$ -Bu $^+$ ]. - HRMS ( $M^+ = C_{17}H_{26}DNiP$ ): Ber. 321.1266; gef. 321.1267.

**4.5.4      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3-hydroxy-3-methyl-butynyl)nickel(II) (**76**)**

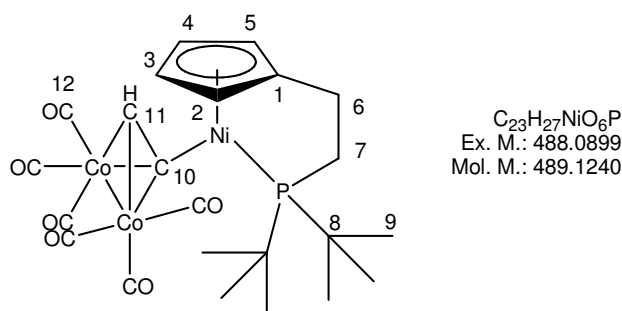


**76**

**AAV I:** Zu 330 mg **24** (1.0 mmol) und CuI (3 mg) in Triethylamin (30 mL) wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (168 mg, 0.2 mL, 2 mmol) gegeben und die Mischung 12 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1, 1 x 15 cm) ergab **76** (288 mg, 0.8 mmol, 76%), grüner Feststoff, Schmp. 107 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3412 (m, br, OH), 2970 (m, C-H), 2958 (m, C-H), 2079 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1473 (m, C-H), 1389 (w), 1359 (m), 1216 (m), 1164 (s), 1126 (m), 1043 (w), 1019 (w, *t*-Bu), 963 (m), 926 (w), 897 (m), 825 (m), 811 (m, Cp), 791 (s, Cp), 676 (m), 660 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.37 (s, 6H, 13-H), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.2 Hz, 18H, 9-H), 1.91 (s, OH), 1.96 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 20.9 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.42 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.1 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H, 7-H), 5.40 + 5.65 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz, C-6), 29.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.6 Hz, C-9), 32.8 (s, C-13), 35.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 15.9 Hz, C-8), 39.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 19.7 Hz, C-7), 66.5 (d,  $J_{\text{C,P}}$  = 0.6 Hz, C-12), 76.0 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 33.2 Hz, C-10), 92.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.9 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 107.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.2 Hz, C-1), 121.9 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 1.7 Hz, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 104.0 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 378 (45) [ $\text{M}^+$ ], 360 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 321 (5) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 306 (26) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$ ], 295 (29) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3 - 2 \text{CH}_3 - \text{OH}$ ], 246 (70), 200 (7), 181 (14), 154 (12), 136 (21), 123 (10), 57 (68) [*t*-Bu $^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NiOP}$ ): Ber. 378.1622; gef. 378.1620. - EA: Ber. C 63.36, H 8.77; gef. C 62.49, H 8.91.

**4.5.5      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(ethynyl)-  
nickel(II)}hexacarbonyldicobalt (**89**)**

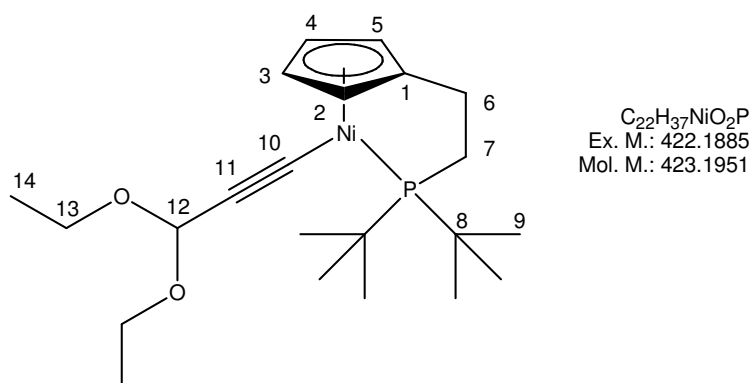


**89**

Zu einer abgedunkelten Lösung aus Dicobaltoctacarbonyl (160 mg, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) wurde eine Lösung aus **82** (150 mg, 0.5 mmol) in DCM (5 mL) getropft. Es war eine schwache Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wurde 6 h bei 22 °C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der Feststoff noch einmal in Hexan gelöst und abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und der Rückstand mit Pentan (20 mL) gewaschen. **89** (125 mg, 0.2 mmol, 45%), brauner Feststoff, Schmp. 138 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2952 (m, C-H), 2907 (m, C-H), 2868 (m, C-H), 2321 (w), 2164 (w), 2050 (s, CO), 2007 (s, CO), 1973 (s, CO), 1461 (m, C-H), 1391 (w), 1360 (m, *t*-Bu), 1310 (w), 1262 (w), 1179 (w), 1099 (w), 1058 (w, *t*-Bu), 1019 (m), 827 (m), 801 (s, Cp), 753 (m, Cp), 719 (w)  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.42 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.4 Hz, 18H, 9-H), 1.87 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 20.7 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 2H, 6-H), 2.41 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 14.8 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.2 Hz, 2H, 7-H), 5.50 + 5.73 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.96 (s, 1H, 11-H) ppm. -  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.5 (d,  $^2J_{C,P}$  = 2.3 Hz, C-6), 30.1 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.4 Hz, C-9), 35.9 (d,  $^1J_{C,P}$  = 15.0 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{C,P}$  = 20.5 Hz, C-7), 87.4 (d,  $^2J_{C,P}$  = 28.0 Hz, C-10), 95.8 [s, C-2(5)], 98.4 [s, C-3(4)], 100.7 (d,  $^3J_{C,P}$  = 1.6 Hz, C-11), 107.3 (d,  $^3J_{C,P}$  = 9.6 Hz, C-1), 204.2 (br, C-12) ppm. -  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 98.5 ppm. - EA: Ber. C 56.48, H 5.56; gef. C 56.09, H 5.68.

**4.5.6      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3,3-diethoxy-1-propin)nickel(II) (**77**)**

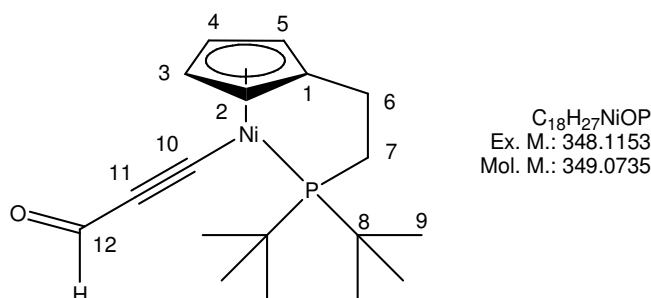


**77**

**AAV I:** Zu 330 mg **24** (1.0 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde 3,3-Diethoxy-1-propin (0.2 mL, 1.2 mmol) gegeben und die Mischung 2 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 9:1, 3 x 10 cm) ergab **77** (287 mg, 0.7 mmol, 68%), grüner Feststoff, Schmp. 83 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2947 (m, C-H), 2923 (m, C-H), 2843 (m), 2107 (m, C $\equiv$ C), 2024 (w), 1616 (m), 1463 (m, C-H), 1390 (w), 1370 (m), 1357 (m, *t*-Bu), 1321 (s), 1262 (w), 1180 (w), 1112 (s), 1084 (s, *t*-Bu), 1039 (s), 978 (s), 906 (w), 812 (m, Cp), 781 (s, Cp), 678 (w), 660 (w) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.14 (t, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, 14-H), 1.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.7 Hz, 18H, 9-H), 1.96 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 20.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.43 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 3.46 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, 13-H), 3.68 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H, 13-H), 5.16 (s, 1H, 12-H), 5.42 + 5.61 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.2 (s, C-14), 25.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.4 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.2 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.2 Hz, C-8), 38.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 18.6 Hz, C-7), 59.6 (s, C-13), 85.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 30.9 Hz, C-10), 91.9 [s, C-2(5)], 92.1 (s, C-12), 94.6 [s, C-3(4)], 107.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.0 Hz, C-1), 111.5 (s, C-11) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.7 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 422 (86) [M<sup>+</sup>], 377 (29) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O], 348 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 320 (45) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O], 295 (19) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O - C<sub>2</sub>H], 265 (16), 236 (11), 208 (14), 182 (30), 136 (22), 103 (13), 83 (13), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>NiO<sub>2</sub>P): Ber. 422.1885; gef. 422.1887.

**4.5.7      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(3-oxo-1-propinyl)nickel(II) (**98**)**

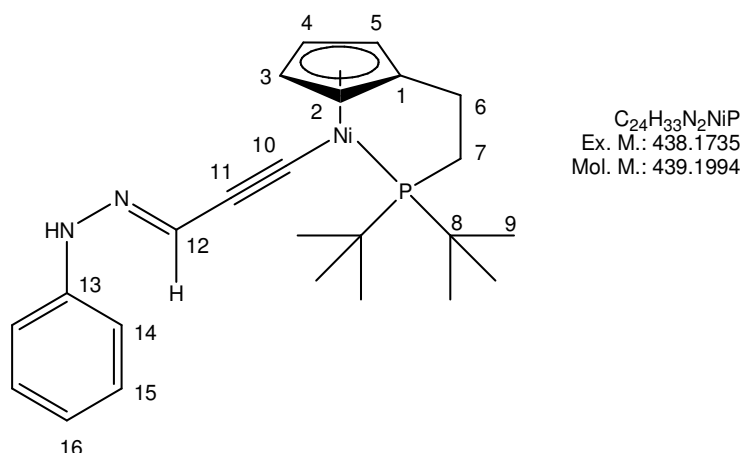


**98**

Zu einer Lösung von **77** (110 mg, 0.3 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 22 °C eine Lösung von Oxalsäure (0.023 g, 0.3 mmol) in H<sub>2</sub>O (10 mL) gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 22 °C gerührt. Dann wurden DCM (60 mL) und H<sub>2</sub>O (30 mL) dazugegeben und kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2 x 10 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **98** (84 mg, 0.2 mmol, 92%), grüner Feststoff, Schmp. 176 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2966 (m, C-H), 2897 (m, C-H), 2074 (m), 2024 (s, C $\equiv$ C), 1609 (s, CHO), 1477 (m), 1391 (w), 1358 (m, *t*-Bu), 1182 (m), 1034 (m, *t*-Bu), 934 (w), 828 (m), 812 (m, Cp), 795 (m, Cp), 665 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.3 Hz, 18H, 9-H), 2.06 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 20.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, 6-H), 2.52 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.46 + 5.64 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 8.77 (s, 1H, 12-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.1 Hz, C-6), 29.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.3 Hz, C-9), 35.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 16.5 Hz, C-8), 39.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.1 Hz, C-7), 92.2 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.4 Hz, C-2(5)], 94.9 [d, J<sub>C,P</sub> = 2.1 Hz, C-3(4)], 110.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 9.0 Hz, C-1), 123.7 (s, C-11), 128.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 29.7 Hz, C-10), 174.2 (s, C-12) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 108.4 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 348 (67) [M<sup>+</sup>], 292 (5) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 235 (24) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 182 (58) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>3</sub>HO], 150 (42), 136 (34), 91 (13), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>NiOP): Ber. 348.1153; gef. 348.1151. - EA: Ber. C 61.93, H 7.80; gef. C 61.02, H 7.70.

**4.5.8      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[(*E*)-3-phenylhydrazono-1-propynyl]nickel(II) (**99a**)**



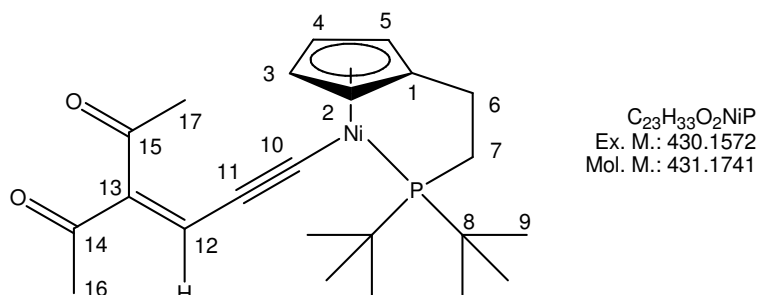
**99a**

Zu einer Lösung von **98** (100 mg, 0.3 mmol) und Phenylhydrazin (30 mg, 0.1 mL, 0.3 mmol) in DCM (10 mL) wurden bei 22 °C drei Tropfen Eisessig gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden DCM (10 mL) und H<sub>2</sub>O (5 mL) dazugegeben und das Gemisch kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (10 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen. **99a** (78 mg, 0.2 mmol, 62%), grüner Feststoff, Schmp. 135 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3296 (w, NH), 2962 (m, C-H), 2892 (m, C-H), 2055 (m), 1600 (s, C≡C), 1536 (w), 1499 (s), 1475 (m, C-H), 1428 (w), 1389 (w), 1357 (w, *t*-Bu), 1336 (w), 1307 (w), 1255 (m), 1173 (m), 1094 (m), 1061 (m), 1019 (m, *t*-Bu), 933 (w), 904 (w), 877 (w), 816 (w, Cp), 796 (s, Cp), 747 (w), 734 (m), 692 (m), 671 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.46 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.7 Hz, 18H, 9-H), 2.04 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 21.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.50 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 16.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.48 + 5.70 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.27 (s, 1H, 12-H), 6.77 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 1H, 16-H), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, 14-H), 7.22 (m, 2H, 15-H), 8.77 (s, 1H, NN-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-6), 29.8 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-9), 35.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 15.5 Hz, C-8), 39.4 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 20.3 Hz, C-7), 92.5 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 5.6 Hz, C-2(5)], 95.4 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, C-3(4)], 109.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 8.8 Hz, C-1), 110.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 0.9 Hz, C-11), 112.9 (s, C-14), 116.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 31.1 Hz, C-10), 119.4 (s, C-16), 120.7 (d, *J*<sub>C,P</sub> = 0.7 Hz, C-12), 129.5 (s, C-15), 145.2 (s, C-13) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 106.9 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 438 (100) [M<sup>+</sup>],

382 (10) [ $M^+ - C_4H_8$ ], 325 (12) [ $M^+ - C_4H_8 - C_4H_9$ ], 278 (20), 238 (13), 182 (44), 144 (85), 57 (56) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $M^+ = C_{24}H_{33}N_2NiP$ ): Ber. 438.1735; gef. 438.1732.

#### 4.5.9 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(4-acetyl-5-oxohex-3-en-1-ynyl)nickel(II) (**100**)



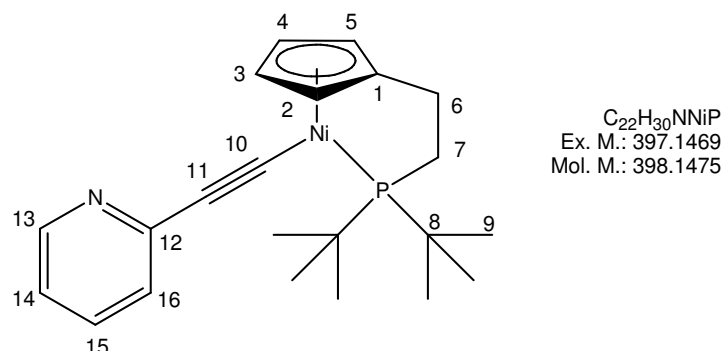
#### **100**

Zu einer Lösung von **98** (100 mg, 0.3 mmol) und 2,4-Pentandion (29 mg, 0.1 mL, 0.3 mmol) in Toluol (10 mL) wurden bei 22 °C fünf Tropfen Eisessig und drei Tropfen Piperidin als Katalysator getropft. Die Lösung wurde 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , PE/ $Et_2O$  9:1, 0.5 x 6 cm). **100** (92 mg, 0.2 mmol, 74%), dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 92 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2948 (m, C-H), 2919 (m, C-H), 2023 (s,  $C\equiv C$ ), 1644 (s,  $C=O$ ), 1510 (s), 1479 (m), 1458 (m), 1400 (w), 1356 (m, *t*-Bu), 1338 (m), 1239 (m), 1190 (m), 1094 (w), 1065 (w), 1023 (w, *t*-Bu), 957 (w), 938 (w), 907 (w), 871 (w), 827 (w, Cp), 801 (m, Cp), 677 (w)  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.9 Hz, 18H, 9-H), 2.05 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 21.3 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.24 (s, 3H, 16-H), 2.50 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 16.5 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 2H, 7-H), 2.54 (s, 3H, 17-H), 5.40 + 5.65 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.96 (s, 1H, 12-H) ppm. -  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.8 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.3 Hz, C-6), 28.1 (s, C-16), 29.4 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.5 Hz, C-9), 31.6 (s, C-17), 35.3 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.5 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{C,P}$  = 19.9 Hz, C-7), 92.1 [d,  $J_{C,P}$  = 5.4 Hz, C-2(5)], 95.1 [d,  $J_{C,P}$  = 2.1 Hz, C-3(4)], 110.3 (d,  $^3J_{C,P}$  = 8.8 Hz, C-1), 119.0 (d,  $^3J_{C,P}$  = 1.5 Hz, C-11), 130.6 (s, C-12), 139.2 (d,  $^2J_{C,P}$  = 30.1 Hz, C-10), 143.3 (s, C-13), 197.6 (s, C-14), 202.3 (s, C-15) ppm. -  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 108.6 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 430 (85) [ $M^+$ ], 373 (52) [ $M^+ - C_4H_9$ ], 317 (94) [ $M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$ ], 238 (25) [ $M^+ - C_4H_9 - C_4H_8 - C_5H_3O$ ], 182 (56) [ $M^+ - C_4H_9 -$

$C_4H_8 - C_8H_7O_2$ ], 136 (28), 91 (14), 57 (100) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $M^+ = C_{23}H_{33}NiO_2P$ ): Ber. 430.1572; gef. 430.1569.

#### 4.5.10 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(2-pyridyl)-ethynyl]nickel(II) (**78**)



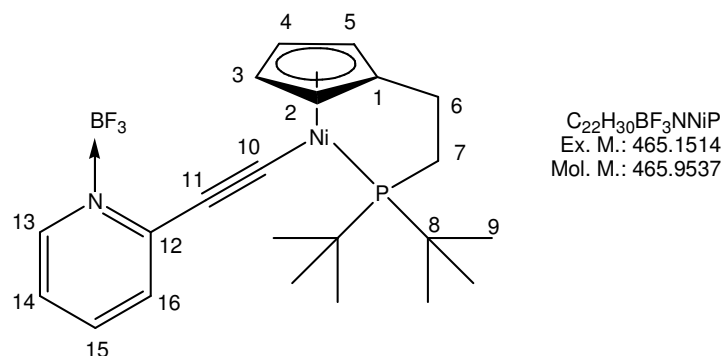
#### **78**

**AAV I:** Zu 660 mg **24** (2.0 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (60 mL) wurde 2-Ethynylpyridin (248 mg, 2.2 mmol) gegeben und die Mischung 8 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $SiO_2$ , PE/Et<sub>2</sub>O 2:1, 3 x 20 cm) ergab **78** (560 mg, 1.4 mmol, 71%), grüner Feststoff, Schmp. 104 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2945 (m, C-H), 2900 (m, C-H), 2086 (s,  $C\equiv C$ ), 2052 (m), 1580 (m), 1547 (m), 1457 (s, C-H), 1417 (m), 1390 (w), 1358 (w), 1238 (m), 1183 (w), 1148 (m), 1021 (w, *t*-Bu), 821 (m, Cp), 790 (m, Cp), 776 (s), 740 (w), 673 (w)  $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.48 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 2.02 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 21.1 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.48 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 16.1 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.51 + 5.66 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.85-6.88 (m, 1H, 16-H), 7.02-7.04 (m, 1H, 15-H), 7.37 (dt,  $J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1.9 Hz, 1H, 14-H), 8.35 (dq,  $J_{H,H}$  = 5.0 Hz, 0.9 Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 25.8 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.5 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.5 Hz, C-9), 35.3 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.3 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{C,P}$  = 19.7 Hz, C-7), 92.3 [d,  $J_{C,P}$  = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.8 [d,  $J_{C,P}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 98.5 (d,  $^2J_{C,P}$  = 33.2 Hz, C-10), 108.8 (d,  $^3J_{C,P}$  = 8.4 Hz, C-1), 118.0 (d,  $^3J_{C,P}$  = 1.5 Hz, C-11), 119.3 (s, C-15), 125.9 (s, C-16), 135.2 (s, C-14), 146.5 (d,  $J_{C,P}$  = 0.8 Hz, C-12), 149.2 (s, C-13) ppm. -  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 105.8 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 397 (17) [ $M^+$ ], 341 (19) [ $M^+ - C_4H_8$ ], 284 (100) [ $M^+ - C_4H_8 - C_4H_9$ ], 205 (11) [ $M^+ - 2 C_4H_8 - H - C_5NH_5$ ], 192 (24) [ $M^+ - 2 C_4H_8 - C_5NH_5 - CH_2$ ], 179 (14), 161 (12), 136 (12), 136

(12), 103 (19), 76 (5), 57 (72) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $M^+ = \text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NNiP}$ ): Ber. 397.1469; gef. 397.1469. - EA: Ber. C 66.37, H 7.59, N 3.52; gef. C 66.29, H 7.89, N 3.44.

#### 4.5.11 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-(*N*-trifluorboryl)pyridyl]ethynyl}nickel(II) (**110**)



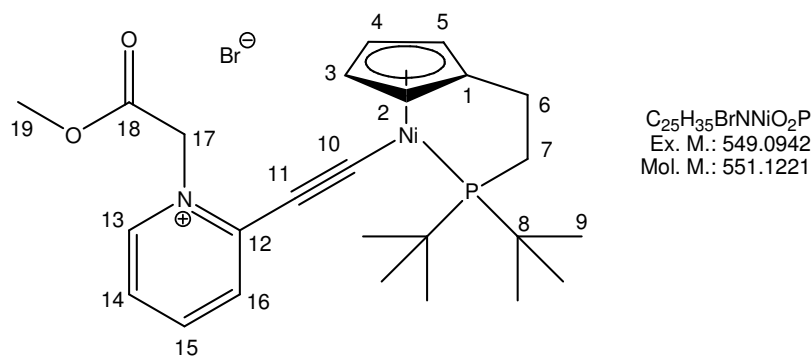
### 110

Komplex **78** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Dann wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und langsam Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (ca. 48%  $\text{BF}_3$ , 0.02 mL, 1 Äq.) zugetropft. Die zuvor grüne Lösung verfärbte sich sofort gelb-rot und wurde trüb. Die Lösung wurde auf 22 °C gebracht und weitere 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) und Hexan (30 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde **110** (36 mg, 0.1 mmol, 61%) als orange-brauner Feststoff, Schmp. 109 °C (Zers.), erhalten.

IR:  $\tilde{\nu} = 2963$  (m, C-H), 2918 (m, C-H), 2057 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1617 (m), 1595 (m), 1467 (m, C-H), 1373 (w, *t*-Bu), 1265 (w), 1171 (m), 1052 (s, br), 807 (m, Cp), 772 (m, Cp), 677 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.44$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Hz, 18H, 9-H), 2.10 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H, 6-H), 2.56 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 15.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 2H, 7-H), 5.53 + 5.66 [AA'BB'-System, 4H, 2(5), 3(4)-H], 7.29-7.35 (m, 2H, 15-H, 16-H), 7.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 1H, 14-H), 8.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.7$  Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.3$  Hz, C-9), 35.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 16.5$  Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 20.1$  Hz, C-7), 92.8 [d,  $J = 5.2$  Hz, C-2(5)], 95.2 [d,  $J = 2.1$  Hz, C-3(4)], 110.9 (s, C-11), 112.0 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$  Hz, C-1), 120.0 (s, C-15), 129.1 (s, C-16), 136.7 (s, C-12), 141.0 (s, C-14), 143.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 28.1$  Hz, C-10), 143.7 (s, C-13) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 110.4$  ppm. -  $^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.95$  ppm. - EA: Ber. C 56.71, H 6.49, N 3.01; gef. C 56.11, H 6.50, N 3.18.

#### 4.5.12 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[(2-methoxy-2-oxoethyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid (112)**



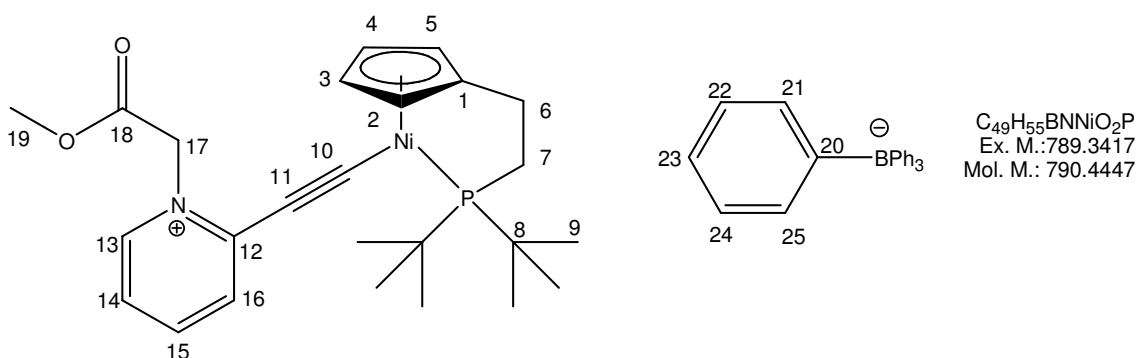
#### **112**

Zu einer Lösung von **78** (50 mg, 0.1 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) wurde bei 22 °C Bromesigsäuremethylester (1 mL, 1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 18 h bei 22 °C gerührt und dann durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Produkt verblieb auf dem Kieselgur und wurde noch einmal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde dann mit DCM vom Kieselgur gespült. Trocknen im Vakuum ergab **112** (34 mg, 0.1 mmol, 49%) als orangen Feststoff, Schmp. 173 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 2943$  (m, C-H), 2926 (m, C-H), 2064 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1760 (m), 1616 (m), 1547 (m), 1495 (m), 1477 (m, C-H), 1451 (m), 1436 (w), 1418 (w), 1356 (w, *t*-Bu), 1326 (w), 1276 (w), 1214 (m), 1183 (w), 1161 (w), 991 (w), 829 (m), 810 (m, Cp), 783 (s, Cp), 745 (m), 677 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.41$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Hz, 18H, 9-H), 2.12 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 6-H), 2.58 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 7-H), 3.83 (s, 3H, 19-H), 5.42 + 5.66 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.07 (s, 2H, 17-H), 7.32 (dd,  $J_{\text{H,H}} = 1.1$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1H, 16-H), 7.47 (t,  $J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 1H, 15-H), 7.99 (t,  $J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, 14-H), 9.69 (d,  $J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.6$  Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.4$  Hz, C-9), 35.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 16.6$  Hz, C-8), 39.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 21.0$  Hz, C-7), 53.2 (s, C-19), 58.9 (s, C-17), 92.5 [d,  $J_{\text{C,P}} = 5.0$  Hz, C-2(5)], 95.3 [d,  $J_{\text{C,P}} = 2.0$  Hz, C-3(4)], 111.2 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 0.8$  Hz, C-11), 112.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$

Hz, C-1), 121.0 (s, C-15), 129.0 (s, C-16), 138.3 (s, C-12), 142.8 (s, C-14), 146.8 (s, C-13), 150.0 (d,  $^2J_{C,P} = 28.6$  Hz, C-10), 166.5 (s, C-18) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 111.0$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril) Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NNiO}_2\text{P}$  [ $\text{M}^+$ ] 470.1759; gef. 470.1765. - EA: Ber. C 54.48, H 6.40, N 2.54; gef. C 53.67, H 6.46, N 2.66.

#### 4.5.13 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[(2-methoxy-2-oxoethyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)tetraphenylborat (113)**



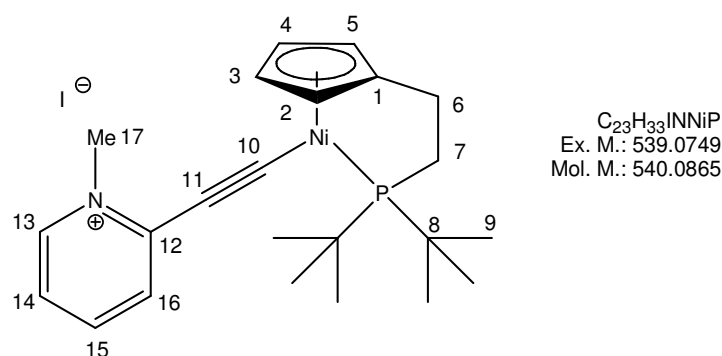
### 113

Zu einer Suspension von **78** (50 mg, 0.1 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 22 °C Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 22 °C gerührt bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit DCM aufgenommen und durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Trocknen im Vakuum ergab **113** (68 mg, 0.1 mmol, 84%) als orangen Feststoff, Schmp. 190 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 2941$  (m, C-H), 2928 (m, C-H), 2065 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2043 (s), 1760 (m), 1619 (m), 1548 (m), 1491 (m), 1476 (m), 1428 (w), 1357 (w, *t*-Bu), 1280 (w), 1214 (m), 1180 (m), 1158 (m), 1064 (w), 1024 (w, *t*-Bu), 805 (w, Cp), 764 (m, Cp), 740 (m, Ph), 731 (s, Ph), 703 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.9$  Hz, 18H, 9-H), 2.07 (dt,  $^3J_{H,P} = 21.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H), 2.52 (dd,  $^2J_{H,P} = 16.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H, 7-H), 3.75 (s, 3H, 19-H), 3.88 (s, 2H, 17-H), 5.38 + 5.67 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.68 (d,  $J_{H,H} = 6.1$  Hz, 1H, 16-H), 6.54-6.57 (m, 1H, 15-H), 6.82 (t,  $J_{H,H} = 7.2$  Hz, 4H, 23-H), 6.99 [t,  $J_{H,H} = 7.3$  Hz, 8H, 22(24)-H], 7.05 (d,  $J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, 14-H), 7.44-7.55 [m, 9H, 13-H, 21(23)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR

(100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.9 (d,  $^2J_{C,P}$  = 2.8 Hz, C-6), 29.3 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.2 Hz, C-9), 35.5 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.6 Hz, C-8), 39.2 (d,  $^1J_{C,P}$  = 21.2 Hz, C-7), 53.0 (s, C-19), 58.1 (s, C-17), 92.4 [d,  $J_{C,P}$  = 5.2 Hz, C-2(5)], 95.3 [d,  $J_{C,P}$  = 2.0 Hz, C-3(4)], 110.9 (s, C-11), 112.5 (d,  $^3J_{C,P}$  = 9.2 Hz, C-1), 120.8 (s, C-15), 122.1 (s, C-23), 125 [q,  $^3J_{C,B}$  = 2.7 Hz, C-12(24)], 128.7 (s, C-16), 136.2 [s, C-21(25)], 137.5 (s, C-12), 142.3 (s, C-14), 145.2 (s, C-13), 149.9 (d,  $^2J_{C,P}$  = 28.6 Hz, C-10), 164.3 [q,  $^1J_{C,B}$  = 49.3 Hz, C-20], 165.7 (s, C-18) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 111.1 ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril) Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>NiP [M<sup>+</sup>] 470.1759; gef. 470.1773; ber. für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>B [M<sup>-</sup>] 319.1658; gef. 319.1658.

#### 4.5.14 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-(*N*-methyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)iodid (**114**)



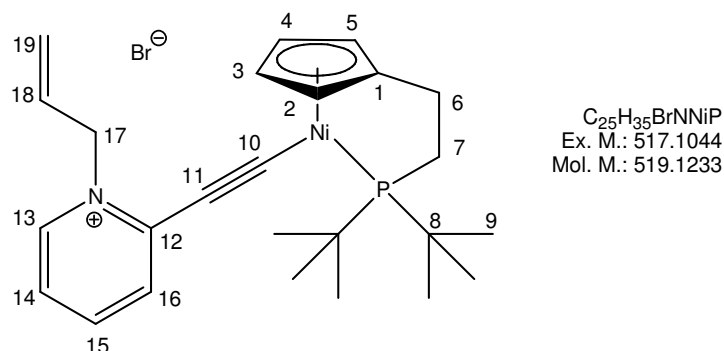
### 114

Zu einer Lösung von **78** (50 mg, 0.1 mmol) in Et<sub>2</sub>O (60 mL) wurde bei 22 °C Methyl-iodid (0.06 mL, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 15 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan (50 mL) gewaschen. Trocknen im Vakuum ergab als orange-braunen Feststoff **114** (41 mg, 0.1 mmol, 60%), Schmp. 228 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2941 (w, C-H), 2896 (w, C-H), 2361 (w), 2061 (s, C $\equiv$ C), 1618 (m), 1552 (m), 1497 (m), 1476 (m, C-H), 1454 (m), 1357 (w, *t*-Bu), 1269 (m), 1161 (m), 1019 (w, *t*-Bu), 827 (m), 812 (m, Cp), 789 (w, Cp), 756 (s), 729 (m), 680 (w), 668 (w) cm<sup>-1</sup>. -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.42 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.9 Hz, 18H, 9-H), 2.12 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 21.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.59 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 16.4 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 4.36 (s, 3H, 17-H), 5.44 + 5.68 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 7.34 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1H, 16-H), 7.47-7.98 (m, 1H, 15-H), 8.01 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 1H, 14-H),

9.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.8$  Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.4$  Hz, C-9), 35.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 16.6$  Hz, C-8), 39.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 21.2$  Hz, C-7), 46.8 (s, C-17), 92.5 [d,  $J_{\text{C,P}} = 5.0$  Hz, C-2(5)], 95.4 [d,  $J_{\text{C,P}} = 2.0$  Hz, C-3(4)], 111.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 0.8$  Hz, C-11), 112.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$  Hz, C-1), 121.5 (s, C-15), 129.8 (s, C-16), 138.3 (s, C-12), 142.2 (s, C-14), 145.4 (s, C-13), 148.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 28.6$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 110.8$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ] 412.1704; gef. 412.1700. - EA: Ber. C 51.15, H 6.16, N 2.59; gef. C 51.03, H 6.31, N 2.72.

#### 4.5.15 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-(*N*-allyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid (115)**



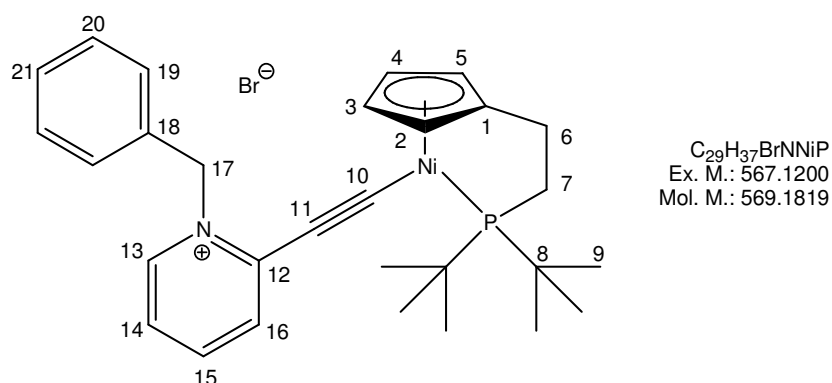
### 115

Zu einer Lösung von **78** (50 mg, 0.1 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) wurde bei 22 °C Allylbromid (0.09 mL, 1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 18 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit Pentan (50 mL) gewaschen. Trocknen im Vakuum ergab orangen Feststoff **115** (37 mg, 0.1 mmol, 56%), Schmp. 171 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 2946$  (m, C-H), 2928 (m, C-H), 2060 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1614 (m), 1549 (m), 1494 (m, C-H), 1476 (m), 1459 (m), 1413 (w), 1359 (w, *t*-Bu), 1333 (w), 1279 (w), 1170 (w), 1157 (w), 1016 (w, *t*-Bu), 956 (w), 830 (m), 807 (m, Cp), 763 (s, Cp), 734 (m), 678 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Hz, 18H, 9-H), 2.10 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H), 2.58 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 7-H), 5.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.7$  Hz, 1H, 19-H), 5.41 + 5.67 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.46-5.54 (m, 2H, 17-H), 5.55 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 22.2$  Hz, 1H, 19-H), 5.99-6.08 (m, 1H, 18-H), 7.36 (dd,  $J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H, 16-H), 7.52-7.55 (m,

1H, 15-H), 7.98-8.02 (m, 1H, 14-H), 9.43 (d,  $J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.9$  Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.5$  Hz, C-9), 35.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 16.5$  Hz, C-8), 39.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 21.1$  Hz, C-7), 60.0 (s, C-17), 92.3 [d,  $J_{\text{C,P}} = 5.2$  Hz, C-2(5)], 95.4 [d,  $J_{\text{C,P}} = 1.9$  Hz, C-3(4)], 110.9 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 1.0$  Hz, C-11), 112.3 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$  Hz, C-1), 122.0 (s, C-15), 122.4 (s, C-19), 130.0 (s, C-16), 130.4 (s, C-18), 137.8 (s, C-12), 142.3 (s, C-14), 145.0 (s, C-13), 147.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 28.9$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 110.9$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ] 438.1861; gef. 438.1878.

#### 4.5.16 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{2-[2-(*N*-benzyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid (**116**)



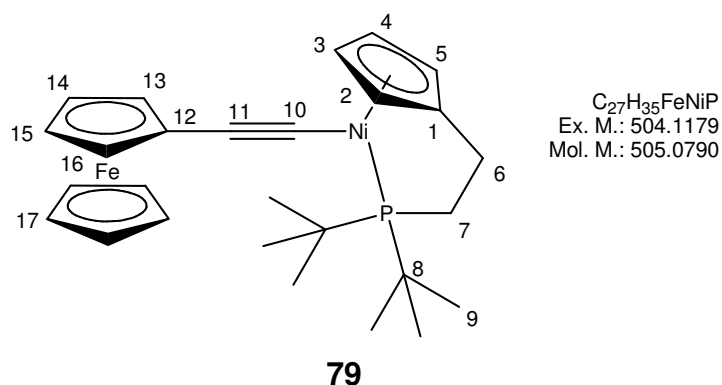
#### **116**

Zu einer Lösung von **78** (50 mg, 0.1 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) wurde bei 22 °C Benzylbromid (0.1 mL, 1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 18 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (50 mL) gewaschen. Trocknen im Vakuum ergab **116** (44 mg, 0.1 mmol, 61%) als orangen Feststoff, Schmp. 84 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3374$  (w), 2945 (m, C-H), 2927 (m, C-H), 2359 (w), 2056 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1613 (m), 1550 (m), 1492 (m, C-H), 1450 (m), 1391 (w), 1358 (w, *t*-Bu), 1341 (w), 1273 (w), 1147 (m), 1021 (w, *t*-Bu), 933 (w), 828 (m, Cp), 777 (m, Cp), 739 (m), 699 (m), 681 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.41$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Hz, 18H, 9-H), 2.12 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H), 2.58 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 7-H), 5.42 + 5.69 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.22 (s, 2-H, 17-H), 7.32-7.37 (m, 4H, 19-H, 20-H), 7.48-7.51 (m, 1H, 15-H), 7.67-7.69 (m, 2H, 16-H, 21-H), 7.91-7.95 (m, 1H, 14-H), 9.61 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$  Hz, 1H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR

(125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.9 (d,  $^2J_{C,P}$  = 2.8 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.2 Hz, C-9), 35.5 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.6 Hz, C-8), 39.2 (d,  $^1J_{C,P}$  = 21.3 Hz, C-7), 60.2 (s, C-17), 92.3 [d,  $J_{C,P}$  = 5.1 Hz, C-2(5)], 95.4 [d,  $J_{C,P}$  = 2.1 Hz, C-3(4)], 111.5 (d,  $^3J_{C,P}$  = 1.2 Hz, C-11), 112.2 (d,  $^3J_{C,P}$  = 9.2 Hz, C-1), 121.9 (s, C-15), 129.1 [s, C-20(22)], 129.1 (s, C-21), 129.3 [s, C-19(23)], 130.0 (s, C-16), 134.9 (s, C-18), 137.9 (s, C-12), 142.0 (s, C-14), 145.5 (s, C-13), 146.9 (d,  $^2J_{C,P}$  = 28.9 Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 110.8 ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>NNiP [M<sup>+</sup>] 488.2017; gef. 488.2020.

#### 4.5.17 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(ferrocenyl)-ethynyl]-nickel(II) (**79**)

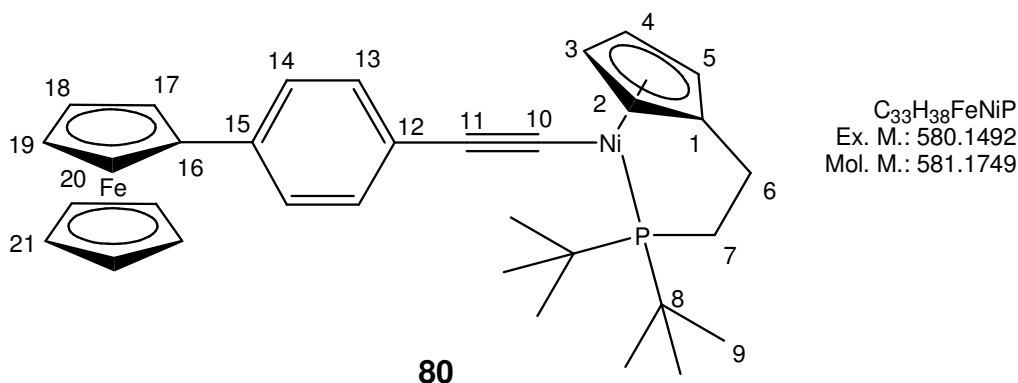


**AAV I:** Zu 330 mg **24** (1.0 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde Ethynylferrocen (**117**)<sup>94</sup> (273 mg, 1.3 mmol) gegeben und die Mischung 18 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 2.5:3, 1 x 20 cm) ergab **79** (436 mg, 0.8 mmol, 87%), brauner Feststoff, Schmp. 134 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3519 (m), 3094 (w), 2946 (m, C-H), 2896 (m, C-H), 2864 (m), 2088 (s, C $\equiv$ C), 1611 (w), 1472 (m, C-H), 1448 (m), 1409 (w), 1390 (w), 1356 (m, *t*-Bu), 1270 (m), 1228 (m), 1179 (m), 1105 (m), 1036 (m), 1020 (m, *t*-Bu), 1000 (m), 922 (m), 822 (s, Cp), 810 (s, Cp), 789 (s, Cp), 759 (m), 732 (w), 680 (m), 657 (m) cm<sup>-1</sup>. -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 1.97 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 20.8 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.45 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 16.0 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 3.92 + 4.12 [AA'BB'-System, 4H, 13(16)-H, 14(15)-H], 4.07 (s, 5H, 17-H), 5.46 + 5.66 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.7 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.5 Hz, C-9), 35.1 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.1 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{C,P}$  = 19.6 Hz, C-7), 66.4 [s, C-13(16) o. C-14(15)], 69.2 (s, C-17), 70.4 [s,

C-13(16) o. C-14(15)], 73.6 (s, C-12), 82.8 (d,  $^2J_{C,P} = 34.7$  Hz, C-10), 92.2 [d,  $J_{C,P} = 5.9$  Hz, C-2(5)], 94.8 [d,  $J_{C,P} = 1.9$  Hz, C-3(4)], 107.7 (d,  $^3J_{C,P} = 8.2$  Hz, C-1), 112.0 (d,  $^3J_{C,P} = 1.9$  Hz, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 104.5$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 504 (100) [ $\text{M}^+$ ], 447 (25) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 422 (57), 390 (11), 366 (11), 334 (57) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9$ ], 182 (33), 149 (16), 121 (22), 57 (62) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{FeNiP}$ ): Ber. 504.1179; gef. 504.1178. - EA: Ber. C 64.21, H 6.98; gef. C 63.50, H 7.14.

#### 4.5.18 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(4-ferrocenylphenyl)-ethynyl]nickel(II) (**80**)

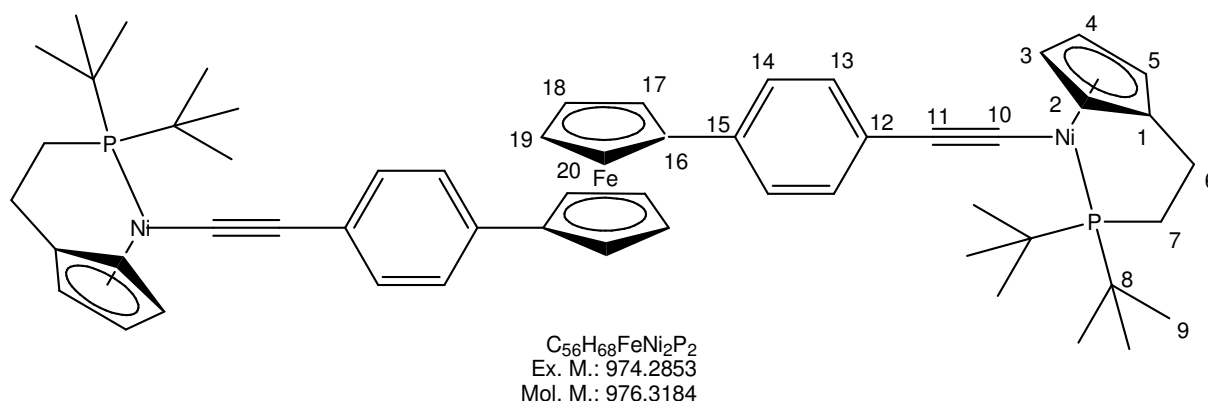


**AAV I:** Zu 50 mg **24** (0.2 mmol) und CuI (1 mg) in Triethylamin (5 mL) wurde (4-Ethynylphenyl)ferrocen (**123**)<sup>96</sup> (51 mg, 0.2 mmol) gegeben und die Mischung 15 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/EE 6:1, 1 x 10 cm) ergab **80** (23 mg, 0.1 mmol, 68%), brauner Feststoff, Schmp. 163 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3074$  (w), 2945 (m, C-H), 2899 (m, C-H), 2863 (m), 2091 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1601 (w), 1520 (m), 1474 (m, C-H), 1453 (m), 1410 (w), 1390 (w), 1357 (m, *t*-Bu), 1270 (m), 1178 (m), 1104 (m), 1055 (w), 1023 (m, *t*-Bu), 1003 (m), 928 (w), 906 (w), 887 (m), 820 (s, Cp), 784 (s, Cp), 731 (w), 676 (m), 659 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.7$  Hz, 18H, 9-H), 2.02 (dt,  $^3J_{H,P} = 21.2$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H, 6-H), 2.48 (dd,  $^2J_{H,P} = 16.1$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H, 7-H), 3.98 (s, 5H, 21-H), 4.24 + 4.56 [AA'BB'-System, 4H, 17(20)-H, 18(19)-H], 5.52 + 5.70 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 7.11 (d,  $J_{H,H} = 8.5$  Hz, 2H, 13-H), 7.22 (d,  $J_{H,H} = 8.4$  Hz, 2H, 14-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.8$  (d,  $^2J_{C,P} = 3.5$  Hz, C-6), 29.6 (d,  $^2J_{C,P} = 3.5$  Hz, C-9), 35.2 (d,  $^1J_{C,P} = 16.3$  Hz, C-8), 39.1

(d,  $^1J_{C,P}$  = 19.6 Hz, C-7), 66.3 [s, C-17(20) o. C-18(19)], 68.8 [s, C-17(20) o. C-18(19)], 69.7 (s, C-21), 85.9 (s, C-16), 90.3 (d,  $^2J_{C,P}$  = 34.1 Hz, C-10), 92.2 [d,  $J_{C,P}$  = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.9 [d,  $J_{C,P}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 108.2 (d,  $^3J_{C,P}$  = 8.4 Hz, C-1), 117.6 (d,  $^3J_{C,P}$  = 1.7 Hz, C-11), 125.4 (s, C-14), 126.4 (s, C-12), 131.1 (s, C-13), 135.1 (s, C-15) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 104.8 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 580 (14) [ $\text{M}^+$ ], 330 (45) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_5\text{H}_5 - \text{Fe} + \text{Cl}$ ], 286 (35) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{P} - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Ni}$ ], 238 (49), 182 (100), 136 (16), 123 (9), 91 (11), 78 (8), 57 (95) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{FeNiP}$ ): Ber. 580.1492; gef. 580.1489. - EA: Ber. C 68.32, H 6.60; gef. C 68.13, H 6.72.

#### 4.5.19 1,1'-Bis{4-[2-((di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]nickel(II)ethynyl]phenyl}ferrocen (124)



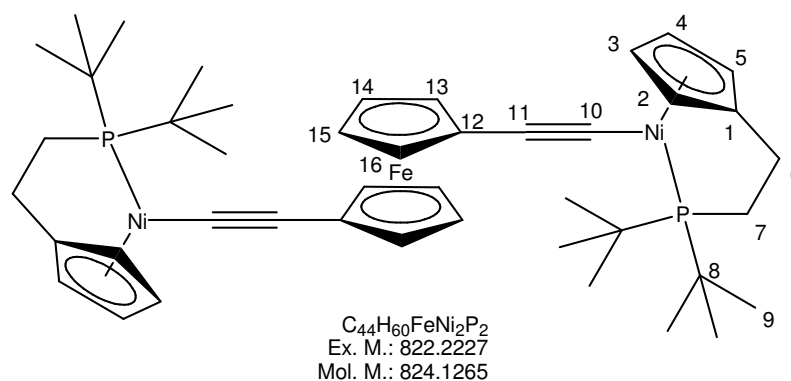
### 124

**AAV I:** Zu 170 mg **24** (0.5 mmol) und CuI (3 mg) in Triethylamin (8 mL) wurde 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl]ferrocen (**122**)<sup>89</sup> (100 mg, 0.3 mmol) gegeben und die Mischung 72 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  2.5:3, 1 x 10 cm) ergab **124** (124 mg, 0.1 mmol, 74%), brauner Feststoff, Schmp. 155 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2945 (m, C-H), 2898 (m, C-H), 2865 (m, C-H), 2361 (m), 2084 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1604 (w), 1519 (m), 1475 (m, C-H), 1452 (m), 1390 (w), 1357 (m, *t*-Bu), 1306 (w), 1271 (m), 1178 (m), 1102 (m), 1085 (m), 1021 (m, *t*-Bu), 930 (w), 905 (w), 882 (m), 820 (s, Cp), 786 (s, Cp), 731 (w), 677 (m), 658 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.51 (d,  $^3J_{H,P}$  = 13.6 Hz, 36H, 9-H), 2.02 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 20.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 4H, 6-H), 2.49 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 15.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 4H, 7-H), 4.06 + 4.26 [AA'BB'-System, 8H, 17(20)-H, 18(19)-H], 5.53 + 5.70 [AA'BB'-System, 8H,

2(5)-H, 3(4)-H], 7.09 (m, 8H, 13-H, 14-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.4 Hz, C-9), 35.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 16.2 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 19.6 Hz, C-7), 67.9 [s, C-17(20) o. C-18(19)], 70.5 [s, C-17(20) o. C-18(19)], 86.2 (s, C-16), 90.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 34.4 Hz, C-10), 92.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.6 Hz, C-2(5)], 94.9 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.8 Hz, C-3(4)], 108.2 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.4 Hz, C-1), 117.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 1.8 Hz, C-11), 125.3 (s, C-14), 126.3 (s, C-12), 131.2 (s, C-13), 134.8 (s, C-15) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 104.7 ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 975 (10) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 681 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NiP}$ ], 336 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NiP} - \text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Fe} + \text{CH}_3\text{CN}$ ]. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{FeNi}_2\text{P}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]: 975.2931; gef. 975.2925.

#### 4.5.20 1,1'-Bis{2-[(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II)ethynyl}ferrocen (125)



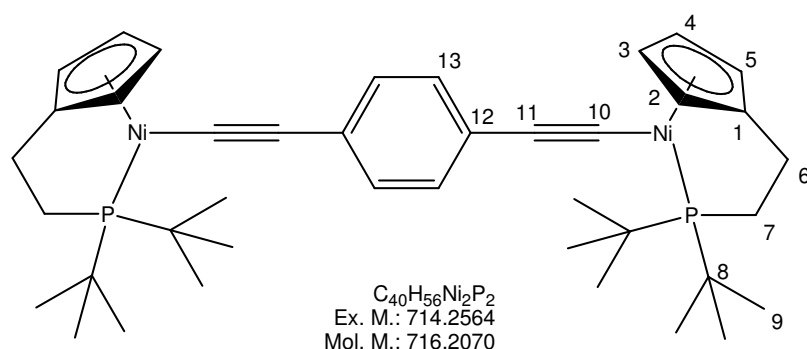
### 125

Zu einer Lösung aus 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**119**)<sup>95</sup> (300 mg, 0.8 mmol) in THF (20 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung aus Methyllithium in  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.5 mL, 2.4 mmol, 1.6 M) getropft. Die Lösung wurde 20 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt und dann eine Lösung aus **24** (528 mg, 1.6 mmol) in THF (20 mL) über 1 h dazu getropft. Die Lösung wurde weitere 12 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt und dann durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , PE/EE 1:3, 1 x 20 cm). **125** (86 mg, 0.1 mmol, 13%), brauner Feststoff, Schmp.  $158^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2945 (m, C-H), 2897 (m, C-H), 2862 (m), 2088 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1447 (m, C-H), 1390 (w), 1357 (m, *t*-Bu), 1307 (w), 1261 (m), 1228 (m), 1179 (m), 1104 (m), 1020 (m, *t*-Bu), 924 (w), 811 (s, Cp), 783 (s, Cp), 674 (m), 659 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.54 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.6 Hz, 36H, 9-H), 1.95 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 21.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 4H, 6-H), 2.46 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.2 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 4H, 7-H), 3.85 + 4.05 [AA'BB'-System, 8H, 13(16)-H, 14(15)-H], 5.44 + 5.65 [AA'BB'-System, 8H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.5 Hz, C-6), 28.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.5 Hz, C-9), 34.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 16.2 Hz, C-8), 39.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 19.5 Hz, C-7), 64.8 [s, C-13(16) o. C-14(15)], 67.6 [s, C-13(16) o. C-14(15)], 85.8 (s, C-12), 89.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 33.9 Hz, C-10), 93.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.7 Hz, C-2(5)], 95.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 108.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.2 Hz, C-1), 115.9 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 1.6 Hz, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.6 ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>61</sub>FeNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> + H]: 823.2305; gef. 823.2313.

#### 4.5.21 1,4-Bis{[(2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ylethynyl}benzol (129)



### 129

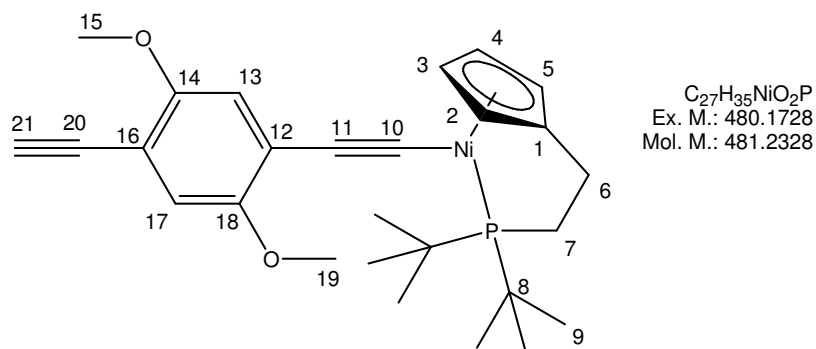
**AAV I:** Zu 400 mg **24** (1.2 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (45 mL) wurde 1,4-Diethynylbenzol<sup>98</sup> (80 mg, 0.6 mmol) in 5 mL frisch destilliertem Triethylamin getropft und die Mischung 14 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 9:1, 3 x 20 cm) ergab **129** (270 mg, 0.4 mmol, 63%), brauner Feststoff, Schmp. 314 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2946 (w, C-H), 2896 (w, C-H), 2359 (m), 2343 (w), 2079 (s, C $\equiv$ C), 1596 (m), 1499 (m), 1474 (m, C-H), 1459 (m), 1390 (w), 1356 (m, *t*-Bu), 1215 (w), 1169 (m), 1042 (w), 1021 (m, *t*-Bu), 834 (s), 823 (s, Cp), 792 (s, Cp), 676 (w) cm<sup>-1</sup>. -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.47 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.6 Hz, 36H, 9-H), 2.01 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 21.2 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 4H, 6-H), 2.48 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 4H, 7-H), 5.49 + 5.69 [AA'BB'-System, 8H, 2(5)-H, 3(4)-H], 7.20 (s, 4H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.5 Hz, C-9),

35.1 (d,  $^1J_{C,P} = 16.1$  Hz, C-8), 38.9 (d,  $^1J_{C,P} = 19.6$  Hz, C-7), 91.9 [d,  $J_{C,P} = 5.7$  Hz, C-2(5)], 94.8 [d,  $J_{C,P} = 1.9$  Hz, C-3(4)], 96.2 (d,  $^2J_{C,P} = 33.7$  Hz, C-10) 108.5 (d,  $^3J_{C,P} = 8.4$  Hz, C-1), 117.3 (d,  $^2J_{C,P} = 1.5$  Hz, C-11), 129.2 (s, C-12), 130.9 (s, C-13) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.3$  ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 715 (18) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 421 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NiP}$ ], 336 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NiP} + \text{CH}_3\text{CN}$ ]. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{Ni}_2\text{P}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]: 715.2642; gef. 715.2657.

#### 4.5.22 **{[(2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]nickel(II)-ylethynyl}-4-ethynyl-2,5-dimethoxybenzol (131) und 1,4-Bis{[(2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ylethynyl}-2,5-dimethoxybenzol (132)**

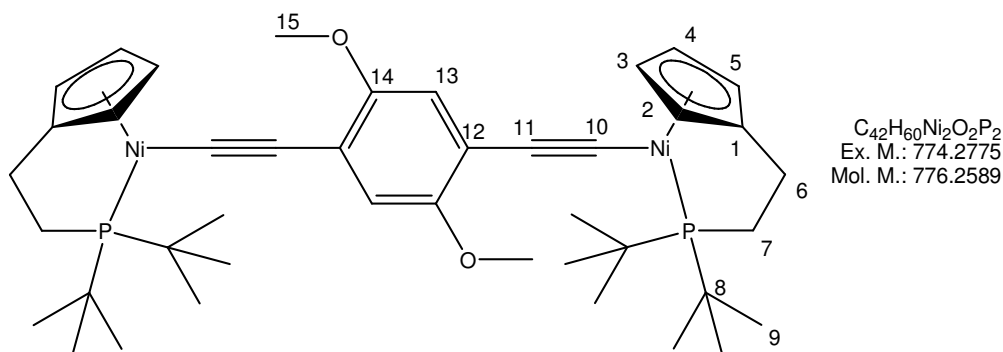
**AAV I:** Zu 400 mg **24** (1.2 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (45 mL) wurde 1,4-Diethynyl-2,5-dimethoxybenzol<sup>99</sup> (112 mg, 0.6 mmol) in 5 mL frisch destilliertem Triethylamin getropft und die Mischung 48 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1, 3 x 20 cm). Fraktion 1: **131** (84 mg, 0.2 mmol, 29%), dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 312 °C (Zers.), Fraktion 2: **132** (201 mg, 0.3 mmol, 43%), dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 338 °C (Zers.).



#### **131**

**131:** IR:  $\tilde{\nu} = 3222$  (w, terminales Alkin), 2947 (w, C-H), 2860 (w, Methoxy), 2075 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1593 (m), 1491 (s, C-H), 1463 (m), 1384 (m), 1358 (w, *t*-Bu), 1272 (w), 1217 (s), 1196 (s), 1111 (w), 1040 (s, *t*-Bu), 869 (m), 822 (w, Cp), 794 (s, Cp), 676 (w), 659 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.7$  Hz, 18H, 9-H), 2.01 (dt,  $^3J_{H,P} = 21.0$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H), 2.48 (dd,  $^2J_{H,P} = 16.0$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 4H, 7-H), 3.28 (s, 1H, 21-H), 3.68 (s, 3H, 15-H o. 19-H), 3.77 (s, 3H, 15-H o. 19-H), 5.51 + 5.68 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.76 (s, 2H, 13-H, 17-H) ppm. -

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.5 Hz, C-9), 35.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 16.9 Hz, C-8), 39.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 19.9 Hz, C7), 55.8 (s, C-15 o. C-19), 56.2 (s, C-15 o. C-19), 80.6 (s, C-21), 81.0 (s, C-10), 92.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.6 Hz, C-2(5)], 94.8 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 106.6 (s, C-12), 108.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.6 Hz, C-1), 112.9 (s, C-11), 115.5 (s, C-13 o. C-17), 115.8 (s, C-13 o. C-17), 120.0 (s, C-20), 154.1 [d,  $J$  = 60.6 Hz, C-14(18)] ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 105.4 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 480 (80) [ $\text{M}^+$ ], 423 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 366 (27) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9$ ], 310 (10), 288 (15), 186 (65), 136 (14), 91 (12), 57 (100) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NiO}_2\text{P}$ ): Ber. 480.1728; gef. 480.1726. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{PNiO}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]: 481.1806; gef. 481.1806.

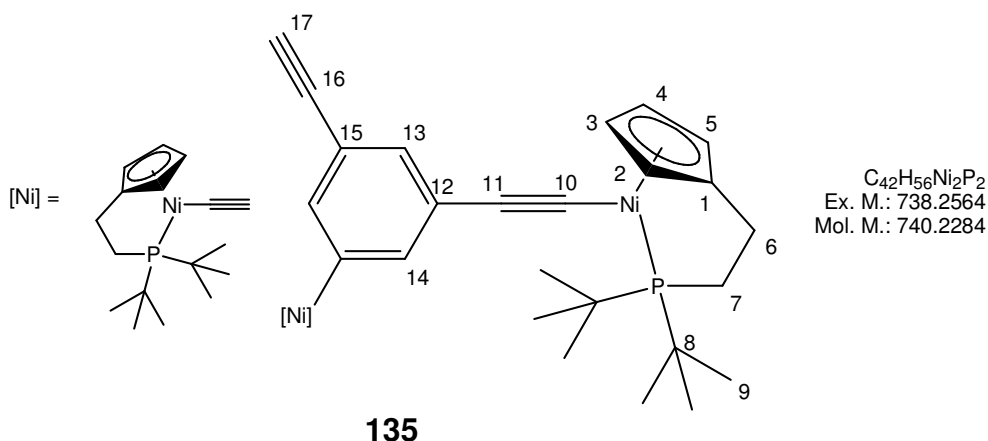


### 132

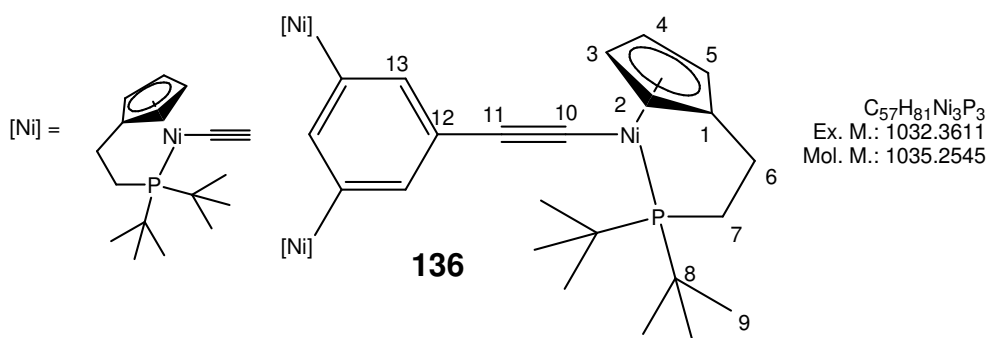
**132:** IR:  $\tilde{\nu}$  = 2959 (w, C-H), 2915 (w, C-H), 2862 (w, Methoxy), 2083 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1493 (m), 1475 (m, C-H), 1460 (m), 1384 (w), 1358 (m,  $t\text{-Bu}$ ), 1218 (w), 1200 (m), 1185 (m), 1044 (s), 1022 (m,  $t\text{-Bu}$ ), 868 (s), 824 (s, Cp), 778 (s, Cp), 674 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.46 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.6 Hz, 36H, 9-H), 1.98 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 20.8 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 4H, 6-H), 2.44 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 15.9 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 4H, 7-H), 3.68 (s, 6H, 15-H), 5.50 + 5.66 [AA'BB'-System, 8H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.57 (s, 2H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.7 Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 2.6 Hz, C-9), 34.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 16.7 Hz, C-8), 38.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 17.8 Hz, C7), 55.8 (s, C-15), 92.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.6 [s, C-3(4)], 96.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 32.9 Hz, C-10), 107.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 9.0 Hz, C-1), 113.4 (s, C-12), 114.9 (s, C-11), 115.8 (s, C-13), 154.6 (s, C-14 ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 104.4 ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 775 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 336 (50) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{NiO}_2\text{P} + \text{CH}_3\text{CN}$ ]. - HRMS (ESI Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]: 775.2854; gef. 775.2851.

**4.5.23 1,3-Bis{[(2-(di-*tert*-butylphosphany)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ethynyl}-5-ethynylbenzol (135) und 1,3,5-Tris{[(2-(di-*tert*-butylphosphany)ethyl)cyclopentadienyl]-nickel(II)ethynyl}benzol (136)**

**AAV I:** Zu 596 mg **24** (1.8 mmol) und CuI (15 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde 1,3,5-Triethynylbenzol<sup>101</sup> (90 mg, 0.6 mmol) in frisch destilliertem Triethylamin (5 mL) getropft und die Mischung 56 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 5:1, 3 x 20 cm). Fraktion 1: **135** (235 mg, 0.3 mmol, 53%), dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 317 °C (Zers.), Fraktion 2: **136** (124 mg, 0.1 mmol, 20%), dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 328 °C (Zers.).



**135:** IR:  $\tilde{\nu}$  = 3230 (w, terminales Alkin), 2964 (w, C-H), 2959 (w, C-H), 2915 (w, C-H), 2358 (w), 2332 (w), 2085 (s, C $\equiv$ C), 1565 (s), 1476 (m, C-H), 1460 (m), 1390 (w), 1357 (m, *t*-Bu), 1308 (w), 1262 (w), 1181 (w), 1152 (w), 1054 (w), 1022 (w, *t*-Bu), 869 (m), 809 (m, Cp), 782 (s, Cp), 688 (w) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 36H, 9-H), 1.99 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 21.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4H, 6-H), 2.45 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4H, 7-H), 2.86 (s, 1H, 17-H), 5.47 + 5.66 [AA'BB'-System, 8H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.97 (s, 2H + 1H, 13-H, 14-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-6), 29.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-9), 35.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 15.7 Hz, C-8), 38.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.4 Hz, C-7), 75.2 (s, C-17), 84.4 (s, C-15), 90.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 34.3 Hz, C-10), 91.9 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.8 Hz, C-2(5)], 94.7 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, C-3(4)], 108.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1), 116.4 [d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-11], 120.4 (s, C-16), 127.9 (s, C-12), 131.3 (s, C-13), 134.5 (s, C-14) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.8 ppm. - MS (ESI, Acetonitril): *m/z* (%) = 739 (40) [M<sup>+</sup> + H], 336 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>NiP + CH<sub>3</sub>CN]. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für C<sub>42</sub>H<sub>56</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> + H]: 739.2642; gef. 739.2642.

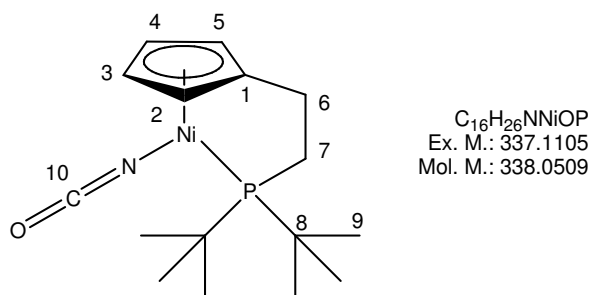


### 136

**136:** IR:  $\tilde{\nu}$  = 2946 (m, C-H), 2902 (m, C-H), 2865 (m, C-H), 2357 (w), 2325 (w), 2077 (s, C $\equiv$ C), 1565 (s), 1475 (m, C-H), 1391 (w), 1358 (m, *t*-Bu), 1180 (m), 1150 (w), 1020 (m, *t*-Bu), 867 (w), 823 (m, Cp), 786 (s, Cp), 677 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.7 Hz, 54H, 9-H), 2.00 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 20.9 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.9 Hz, 6H, 6-H), 2.46 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 14.8 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 6H, 7-H), 5.48 + 5.68 [AA'BB'-System, 12H, 2(5)-H, 3(4)-H], 7.00 (s, 3H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.6 Hz, C-6), 29.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.5 Hz, C-9), 35.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 15.5 Hz, C-8), 39.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 18.2 Hz, C-7), 90.3 [d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 30.8 Hz, C-10], 92.3 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.6 Hz, C-2(5)], 95.1 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.9 Hz, C-3(4)], 108.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.4 Hz, C-1), 115.4 (s, C-11), 127.9 (s, C-12), 131.7 (s, C-13) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 104.8 ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 1033 (40) [ $\text{M}^+$  + H], 739 (30) [ $\text{M}^+$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NiP}$ ], 336 (100) [ $\text{M}^+$  -  $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{P}_2$  +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ]. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{57}\text{H}_{82}\text{Ni}_3\text{P}_3$  [ $\text{M}^+$  + H]: 1033.3690; gef. 1033.3705.

## 4.6 Pseudohalogenid-Komplexe (Kapitel 2.6)

### 4.6.1 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)-nickel(II) (**142**)

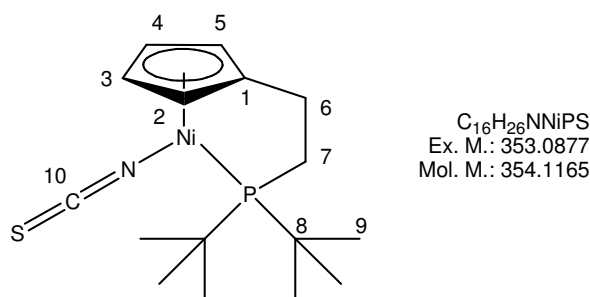


#### **142**

Zu einer Lösung von **24** (150 mg, 0.5 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 22 °C Trimethylsilylisocyanat (115 mg, 0.14 mL, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 18 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (30 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und dann säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 1:1, 3 x 10 cm). **142** (80 mg, 0.2 mmol, 53%), roter Feststoff, Schmp. 154 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3510 (w), 2947 (m, C-H), 2899 (m, C-H), 2839 (m, C-H), 2238 (s, NCO), 1474 (m, C-H), 1392 (w), 1369 (w), 1358 (m, *t*-Bu), 1324 (m, NCO), 1185 (m), 1167 (m), 1050 (w, *t*-Bu), 1020 (w), 935 (w), 896 (w), 876 (w), 824 (m), 811 (m, Cp), 791 (m, Cp), 683 (m), 660 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.49 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 1.55 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 21.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.18 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 16.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.50 + 5.80 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 4.0 Hz, C-6), 29.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.4 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 22.2 Hz, C-7), 34.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 14.3 Hz, C-8), 95.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 8.1 Hz, C-1), 97.5 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-2(5)], 98.0 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 5.9 Hz, C-3(4)], 130.0 (s, C-10) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 96.6 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 337 (68) [M<sup>+</sup>], 295 (5) [M<sup>+</sup> – NCO], 238 (39) [M<sup>+</sup> – NCO – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 182 (100) [M<sup>+</sup> – NCO – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 136 (26), 91 (15), 78 (7), 57 (62) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>26</sub> NNiOP): Ber. 337.1105; gef. 337.1104.

**4.6.2      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(isothiocyanato)nickel(II) (**143**)**

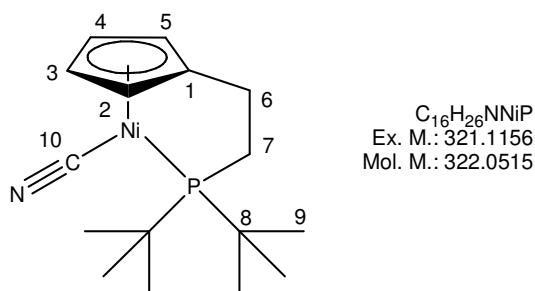


**143**

Zu einer Lösung von **24** (150 mg, 0.5 mmol) in THF (30 mL) wurde bei 22 °C Trimethylsilylisothiocyanat (131 mg, 0.14 mL, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 6 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (40 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und dann säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 3:1, 3 x 10 cm). **143** (97 mg, 0.3 mmol, 61%), oranger Feststoff, Schmp. 149 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3384 (w), 2944 (m, C-H), 2897 (m, C-H), 2842 (m), 2113 (s, NCS), 1644 (w), 1469 (m, C-H), 1389 (w), 1359 (w, *t*-Bu), 1260 (m, NCS), 1177 (m), 1093 (m), 1062 (m, *t*-Bu), 1043 (m), 1020 (m), 930 (w), 825 (m), 809 (w, Cp), 790 (s, Cp), 731 (w), 683 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.8 Hz, 18H, 9-H), 1.59 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 21.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.24 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H, 7-H), 5.55 + 5.76 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-6), 28.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-9), 29.9 (s, C-8), 33.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 15.0 Hz, C-7), 95.9 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-2(5)], 96.2 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.4 Hz, C-3(4)], 97.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.6 Hz, C-1), 140.2 (s, C-10) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 100.1 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 353 (23) [M<sup>+</sup>], 321 (22) [M<sup>+</sup> – S], 265 (15), 238 (40) [M<sup>+</sup> – NCS – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 182 (65), 136 (20), 91 (13), 77 (7), 57 (100) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>NNiPS): Ber. 353.0877; gef. 353.0876.

**4.6.3      {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyano)-  
nickel(II) (**144**)**

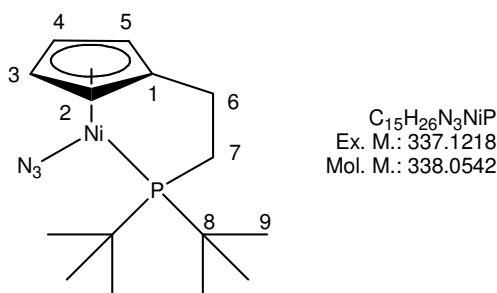


**144**

Zu einer Lösung von **24** (100 mg, 0.3 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 22 °C Trimethylsilylcyanid (162 mg, 0.15 mL, 1.5 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 4 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (25 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (20 mL) gewaschen. **144** (74 mg, 0.2 mmol, 77%), lindgrüner Feststoff, Schmp. 149 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3072 (m), 2947 (m, C-H), 2899 (m, C-H), 2846 (m), 2107 (s, CN), 1475 (m, C-H), 1390 (w), 1368 (w), 1359 (m, *t*-Bu), 1068 (s), 1020 (s, *t*-Bu), 937 (m), 830 (m, Cp), 800 (s, Cp), 679 (w) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.9 Hz, 18H, 9-H), 2.03 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 21.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.49 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 16.1 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.46 + 5.62 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.1 Hz, C-6), 29.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 15.9 Hz, C-8), 38.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 21.1 Hz, C-7), 91.9 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 4.7 Hz, C-2(5)], 94.9 [d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.9 Hz, C-3(4)], 110.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 8.1 Hz, C-1), 128.4 (s, C-10) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 110.7 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 321 (78) [M<sup>+</sup>], 295 (15) [M<sup>+</sup> – CN], 265 (61) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 238 (76) [M<sup>+</sup> – CN – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 209 (68), 182 (100) [M<sup>+</sup> – CN – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 136 (38), 91 (20), 78 (10), 57 (78) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>NNiP): Ber. 321.1156; gef. 321.1159.

**4.6.4 (Azido){[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-  
nickel(II) (**146**)**



**146**

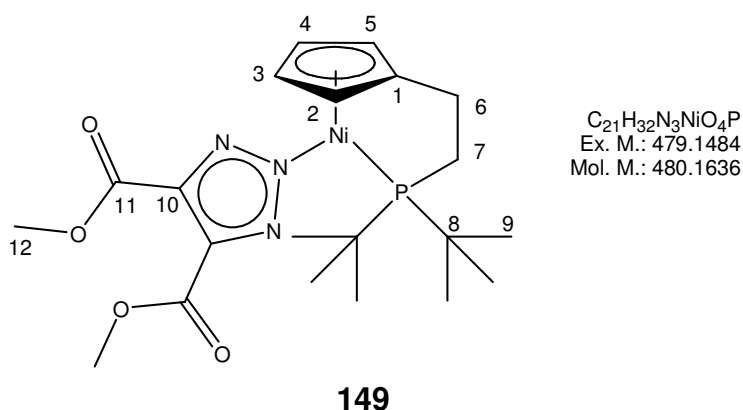
Zu einer Lösung von **24** (50 mg, 0.2 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 22 °C Natriumazid (20 mg, 0.3 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 40 °C gerührt und bei dieser Temperatur das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Et<sub>2</sub>O (30 mL) aufgenommen und durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (20 mL) gewaschen. **146** (42 mg, 0.1 mmol, 84%), lila Feststoff, Schmp. 179 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2944 (m), 2897 (m, C-H), 2842 (m, C-H), 2030 (s, N<sub>3</sub>), 1474 (m, C-H), 1460 (m), 1438 (w), 1390 (w, N<sub>3</sub>), 1359 (m, *t*-Bu), 1284 (m, N<sub>3</sub>), 1171 (m), 1057 (m), 1020 (m, *t*-Bu), 934 (w), 830 (m), 809 (w, Cp), 788 (s, Cp), 768 (w), 683 (m), 664 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 1.54 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 21.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.16 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 16.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.54 + 5.82 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.0 Hz, C-6), 29.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.8 Hz, C-9), 34.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.7 Hz, C-8), 35.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 22.4 Hz, C-7), 96.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.2 Hz, C-1), 97.1 [d, J<sub>C,P</sub> = 5.7 Hz, C-2(5)], 97.8 [d, J<sub>C,P</sub> = 1.7 Hz, C-3(4)] ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 94.4 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 337 (50) [M<sup>+</sup>], 309 (15) [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 296 (20) [M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub>], 238 (21) [M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 182 (50) [M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 136 (32), 91 (15), 78 (7), 57 (86) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>NiP): Ber. 337.1218; gef. 337.1219. - EA: Ber. C 53.29, H 7.75, N 12.43; gef. C 53.39, H 7.87, N 11.81.

#### 4.6.4.1 Kristallstrukturanalyse von **146**:

Summenformel  $C_{15}H_{26}N_3NiP$ , Molekulargewicht 338.07, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbc_a$  (Nr. 61), Gitterkonstanten  $a = 15.056(5)$ ,  $b = 13.086(2)$ ,  $c = 17.195(3)$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90$ ,  $V = 3387.9(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\delta_{\text{ber}} = 1.326 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 1440.0$ , Absorptionskoeffizient  $\mu = 1.234 \text{ mm}^{-1}$ , STOE IPDS Diffraktometer,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $Mo_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{min}} = 2.38^\circ$ ,  $\theta_{\text{max}} = 26.12^\circ$ , limitierende Indices  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ , Reflexe gemessen/unabhängig 32524 / 3351, goodness-of-fit = 0.801, R-Indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0552$ ,  $wR_2 = 0.0863$ , R-Indices (alle Daten):  $R_1 = 0.1551$ ,  $wR_2 = 0.1054$ , minimale/maximale Restelektronendichte  $-0.537 / 0.392 \text{ \AA}^{-3}$ , verwendete Software: ShelXS97 (Strukturlösung), ShelXL97 (Strukturverfeinerung).

#### 4.6.5 {2-[4,5-Bis-(methoxycarbonyl)-1,2,3-*H*-triazolato]}{[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) (**149**)

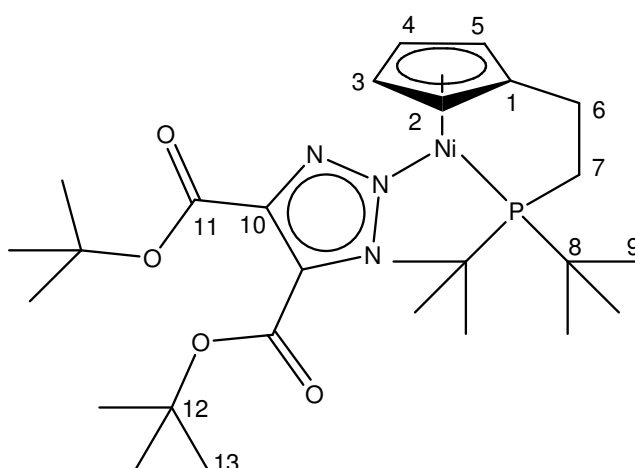


Zu einer Lösung von **146** (170 mg, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) wurde bei 22 °C Dimethyl-2-butindioat (145 mg, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 6 h gerührt und verfärbte sich dabei orange. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $Et_2O$  (20 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und mit Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **149** (180 mg, 0.4 mmol, 75%), als oranger Feststoff, Schmp. 166 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 2954$  (m, C-H), 2897 (m, C-H), 1726 (s, C=O), 1511 (w), 1436 (m, N=N), 1316 (w, *t*-Bu), 1248 (m), 1199 (s), 1142 (m), 1087 (m), 1018 (w, *t*-Bu), 823 (w), 789

(m, Cp), 682 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.38 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.7 Hz, 18H, 9-H), 1.63 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 20.9 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.29 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.8 Hz, 2H, 7-H), 3.85 (s, 6H, 12-H), 5.59 + 5.95 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz, C-6), 29.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz, C-9), 34.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 14.6 Hz, C-8), 35.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 22.4 Hz, C-7), 52.1 (s, C-12), 97.2 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.1 Hz, C-2(5)], 97.6 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.5 Hz, C-3(4)], 99.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.4 Hz, C-1), 141.0 (s, C-10), 162.6 (s, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 92.6 ppm. - MS:  $m/z$  (%) = 479 (100) [ $\text{M}^+$ ], 448 (5) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ], 423 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 366 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 295 (46) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3$ ], 237 (62), 182 (98) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3$ ], 154 (25), 136 (37), 124 (20), 104 (10), 91 (15), 57 (84) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{NiO}_4\text{P}$ ): Ber. 479.1484; gef. 479.1480.

#### 4.6.6 {2-[4,5-Bis-(*tert*-butoxycarbonyl)-1,2,3-2*H*-triazolato]}{[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) (**150**)



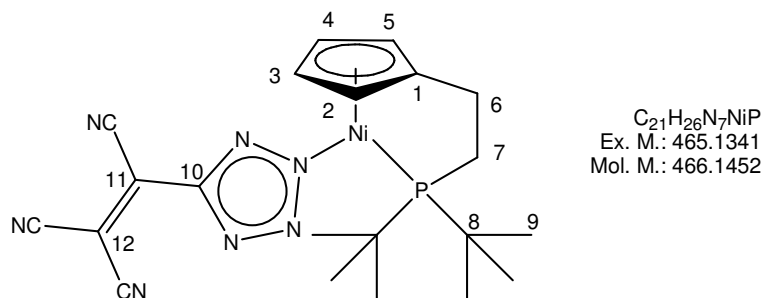
$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{NiO}_4\text{P}$   
Ex. M.: 563.2423  
Mol. M.: 564.3231

### 150

Zu einer Lösung von **146** (170 mg, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) wurde bei 22 °C Di-*tert*-butyl-2-butindioat (230 mg, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 6 h gerührt und verfärbte sich dabei orange. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:5, 1 x 15 cm). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **150** (233 mg, 0.4 mmol, 83%), als oranger Feststoff, Schmp. 181 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2980 (m, C-H), 2910 (m, C-H), 2880 (m, C-H), 1714 (s, C=O), 1509 (w), 1476 (m), 1458 (m), 1413 (m, N=N), 1392 (m), 1366 (m), 1320 (w, *t*-Bu), 1288 (m), 1229 (m), 1206 (m), 1158 (s), 1128 (m), 1085 (s, *t*-Bu), 1044 (w, *t*-Bu), 933 (w), 903 (w), 850 (w), 833 (w), 780 (m, Cp), 758 (w), 711 (w), 686 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.6 Hz, 18H, 9-H), 1.52 (s, 18H, 13-H), 1.60 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 21.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.27 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2H, 7-H), 5.64 + 5.92 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.0 Hz, C-6), 28.4 (s, C-13), 29.3 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz, C-9), 34.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 14.2 Hz, C-8), 35.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 22.4 Hz, C-7), 80.9 (s, C-12), 97.4 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.2 Hz, C-2(5)], 97.4 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.5 Hz, C-3(4)], 99.2 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.2 Hz, C-1), 141.9 (s, C-10), 162.0 (s, C-11) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 91.4 ppm. - MS:  $m/z$  (%) = 563 (7) [ $\text{M}^+$ ], 451 (10) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ], 379 (6), 295 (17) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3\text{C}_2 - 2 \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 237 (60) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3\text{C}_2 - 2 \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 182 (23) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{N}_3\text{C}_2 - 2 \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 158 (15), 136 (9), 91 (5), 57 (100) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{NiO}_4\text{P}$ ): Ber. 563.2423; gef. 563.2420.

#### 4.6.7 {2-[5-(1,2-Dicyanopropennitril)-2*H*-tetrazolato]}{2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II) (**156**)



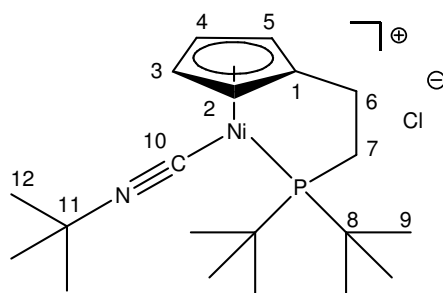
#### **156**

Zu einer Lösung von **146** (170 mg, 0.5 mmol) in DCM (10 mL) wurde bei 22 °C Tetracyanoethylen (TCNE) (128 mg, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt. Die Lösung verfärbte sich grün. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:10, 1 x 15 cm). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb **156** (160 mg, 0.3 mmol, 69%), als dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 142 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2963 (m, C-H), 2913 (m, C-H), 2235 (m, CN), 1570 (m), 1454 (w), 1391 (w), 1360 (w, *t*-Bu), 1261 (m), 1174 (m), 1090 (m, *t*-Bu), 1054 (m), 1021 (m), 982 (m), 931 (w), 828 (m), 810 (m), 793 (s), 752 (w), 730 (w), 683 (m), 664 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.41 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.9 Hz, 18H, 9-H), 1.70 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 21.5 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2H, 6-H), 2.36 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.3 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 5.62 + 5.99 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.0 Hz, C-6), 29.3 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz, C-9), 35.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 14.8 Hz, C-8), 35.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 23.4 Hz, C-7), 91.1 (s, C-11), 98.0 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 5.0 Hz, C-2(5)], 98.2 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.6 Hz, C-3(4)], 101.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 8.4 Hz, C-1), 110.7, 111.5, 112.3 (s, CN), 128.6 (s, C-10), 156.8 (s, C-12) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 95.5 ppm. - MS:  $m/z$  (%) = 465 [ $\text{M}^+$ ] (5), 321 (50) [ $\text{M}^+ - \text{N}_6\text{C}_5$ ], 265 (41) [ $\text{M}^+ - \text{N}_6\text{C}_5 - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 238 (54) [ $\text{M}^+ - \text{N}_6\text{C}_5 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H}_3$ ], 209 (41) [ $\text{M}^+ - \text{N}_6\text{C}_5 - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ], 182 (98) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{N}_7\text{C}_6$ ], 136 (25), 124 (15), 91 (13), 78 (9), 57 (57) [*t*-Bu $^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_7\text{NiP}$ ): Ber. 465.1341; gef. 465.1342.

## 4.7 Isocyanid-Komplexe (Kapitel 2.7)

### 4.7.1 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(*tert*-butylisocyanid)nickel(II)chlorid (**168**)



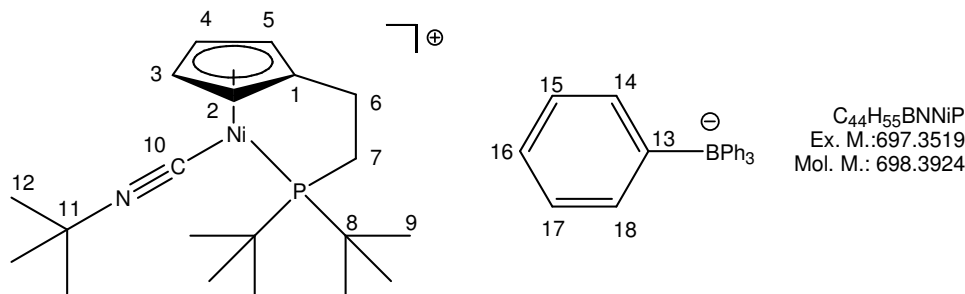
$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{ClNiNP}$   
Ex. M.: 413.1549  
Mol. M.: 414.6188

### 168

Zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **24** (330 mg, 1.0 mmol) in 40 mL THF wurde *tert*-Butylisocyanid (*tert*-Butylisonitril) (0.1 mL, 1.0 mmol) gegeben. Nach 2 h wurde die Lösung langsam auf  $22\text{ }^\circ\text{C}$  aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieb **168** (342 mg, 0.8 mmol, 83%) als grüner pulveriger Feststoff zurück, Schmp.  $129\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3363 (m), 3055 (w), 2967 (m, C-H), 2868 (w, C-H), 2182 (s, CN), 1632 (w), 1476 (m, C-H), 1459 (m), 1435 (w), 1393 (w), 1369 (m, *t*-Bu), 1235 (w), 1192 (m), 1045 (w), 1022 (w, *t*-Bu), 934 (w), 831 (m), 812 (m, Cp), 686 (w, Cp), 669 (w), 623 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.38 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 14.3 Hz, 18H, 9-H), 1.45 (s, 9H, 12-H), 2.34 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 24.1 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.93 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 16.4 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 5.53 + 5.94 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.3 (s, C-6), 29.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.3 Hz, C-9), 30.1 (s, C-12), 35.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 16.8 Hz, C-8), 38.7 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 24.2 Hz, C-7), 59.5 (s, C-11), 93.3 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 3.7 Hz, C-2(5)], 96.9 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 2.1 Hz, C-3(4)], 119.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 10.7 Hz, C-1), 134.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 19.4 Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 119.5 ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 378 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 322 (20) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_4\text{H}_9$ ]. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 378.1861; gef. 378.1882.

#### 4.7.2 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(*tert*-butyl-isocyanid)nickel(II)tetraphenylborat (**169**)

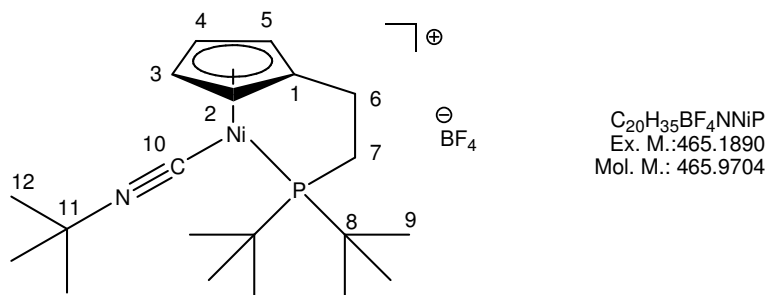


Eine Lösung aus **168** (150 mg, 0.4 mmol) und Natriumtetraphenylborat (250 mg, 0.7 mmol) in THF (20 mL) wurde 2 h bei 22 °C gerührt und dann durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gewaschen. **169** (170 mg, 0.2 mmol, 68%) verblieb als grüner Feststoff, Schmp. 225 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3051 (w, C-H), 2981 (w, C-H), 2363 (w), 2175 (s, CN), 1580 (w), 1476 (m, C-H), 1427 (m), 1390 (w), 1370 (m, *t*-Bu), 1183 (m), 1151 (m), 1047 (m), 1031 (w, *t*-Bu), 934 (w), 830 (m), 810 (m, Cp), 740 (m, Cp), 730 (s), 703 (s), 685 (w), 667 (w), 624 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 14.3 Hz, 18H, 9-H), 1.37

(s, 9H, 12-H), 1.83 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 23.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, 6-H), 2.23 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 2H, 7-H), 5.31 + 5.47 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4H, 16-H), 7.06 [m, 8H, 15(17)-H], 7.44 [s, 8H, 14(18)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.4$  (s, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.3$  Hz, C-9), 30.4 (s, C-12), 36.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 16.8$  Hz, C-8), 38.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 24.2$  Hz, C-7), 60.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 5.1$  Hz, C-11), 93.8 [d,  $J_{\text{C,P}} = 3.9$  Hz, C-2(5)], 96.9 [d,  $J_{\text{C,P}} = 2.1$  Hz, C-3(4)], 119.6 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 10.6$  Hz, C-1), 122.1 (s, C-16), 125.9 [d,  $^3J_{\text{C,B}} = 2.7$  Hz, C-15(17)], 128.8 (s, C-10), 136.7 [s, C-14(18)], 164.7 (q,  $^1J_{\text{C,B}} = 49.8$  Hz, C-13) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.0$  ppm. - HRMS (ESI Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 378.1361; gef. 378.1443; ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$  [ $\text{M}$ ]: 319.1658; gef. 319.1553.

#### 4.7.3 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(*tert*-butylisocyanid)nickel(II)tetrafluoroborat (**170**)**



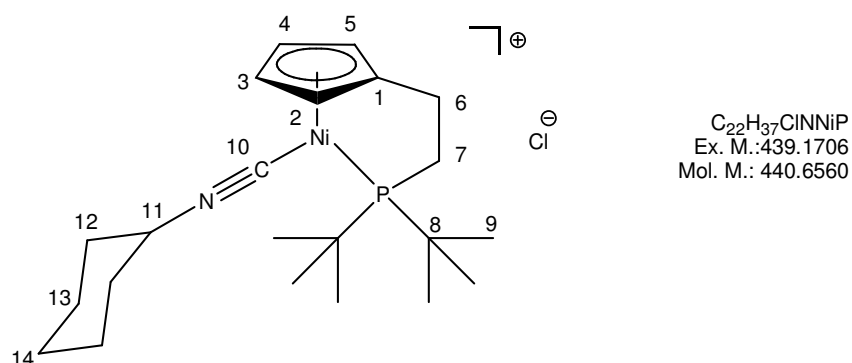
#### **170**

Eine Lösung aus **168** (150 mg, 0.4 mmol) und Silbertetrafluoroborat (140 mg, 0.7 mmol) in THF (20 mL) wurde 1 h bei 22 °C gerührt und dann durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) gewaschen. Als Rückstand verblieb ein grün-brauner Feststoff, **170** (150 mg, 0.3 mmol, 90%), Schmp. 247 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3363$  (m), 3055 (w, C-H), 2988 (w, C-H), 2185 (s, CN), 1478 (m, C-H), 1393 (w), 1372 (w, *t*-Bu), 1280 (w), 1236 (w), 1186 (m), 1050 (s), 1034 (s, *t*-Bu), 938 (w), 904 (w), 834 (m), 811 (m, Cp), 688 (w, Cp), 667 (w), 622 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 14.3$  Hz, 18H, 9-H), 1.46 (s, 9H, 12-H), 2.26 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 24.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 6-H), 2.81 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H, 7-H), 5.57 + 5.81 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.5 (d,  $^2J_{C,P}$  = 1.2 Hz, C-6), 28.4 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.2 Hz, C-9), 29.4 (s, C-12), 35.2 (d,  $^1J_{C,P}$  = 16.8 Hz, C-8), 37.6 [d,  $^1J_{C,P}$  = 24.2 Hz, C-7), 59.0 (t,  $J_{C,P}$  = 5.0 Hz, C-11), 93.0 [d,  $J_{C,P}$  = 4.0 Hz, C-2(5)], 96.1 [d,  $J_{C,P}$  = 2.2 Hz, C-3(4)], 118.8 (d,  $^3J_{C,P}$  = 10.8 Hz, C-1), 133.7 (d,  $^2J_{C,P}$  = 19.5 Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.0 ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>NNiP [M<sup>+</sup>]: 378.1361; gef. 378.1364.

#### 4.7.4 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(cyclohexylisocyanid)nickel(II)chlorid (**171**)



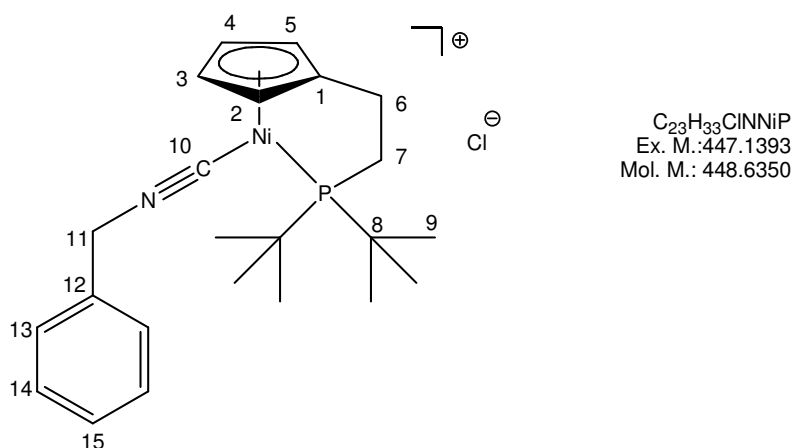
#### **171**

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von **24** (330 mg, 1.0 mmol) in 40 mL THF wurde Cyclohexylisocyanid (0.13 mL, 1.0 mmol) gegeben. Nach 2 h wurde die Lösung langsam auf  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und weitere 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit DCM (20 mL) aufgenommen und durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichteten P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach Einengen des Filtrates wurde der Rückstand mit Hexan (60 mL) gewaschen. **171** (367 mg, 0.8 mmol, 79%), grüner pulveriger Feststoff, Schmp.  $146\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3360 (w), 3039 (w), 2929 (m, C-H), 2871 (m, C-H), 2864 (m, C-H), 2183 (s, CN), 1463 (m, C-H), 1369 (m, *t*-Bu), 1178 (m), 1020 (w, *t*-Bu), 936 (w), 894 (w), 846 (m), 813 (m, Cp), 781 (m, Cp), 691 (w), 623 (w) cm<sup>-1</sup>. -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.36 (d,  $^3J_{H,P}$  = 14.3 Hz, 18H, 9-H), 1.38 (m, 2H, 14-H), 1.57 (m, 2H + 4H, 12-H, 13-H), 1.93 (m, 2H, H-12), 2.31 (dt,  $^3J_{H,P}$  = 23.9 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz, 2H, 6-H), 2.91 (dd,  $^2J_{H,P}$  = 16.3 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.6 Hz, 2H, 7-H), 3.91 (s, 1H, 11-H), 5.53 + 5.90 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.0 (s, C-14), 24.4 (s, C-13), 26.3 (s, C-6), 29.1 (d,  $^2J_{C,P}$  = 3.3 Hz, C-9), 32.3 (s, C-12), 35.8 (d,

$^1J_{C,P} = 16.9$  Hz, C-8), 38.6 [d,  $^1J_{C,P} = 23.7$  Hz, C-7), 56.0 (s, C-11), 93.3 [d,  $J_{C,P} = 3.8$  Hz, C-2(5)], 96.8 [d,  $J_{C,P} = 2.3$  Hz, C-3(4)], 119.5 (d,  $^3J_{C,P} = 10.7$  Hz, C-1), 135.5 (d,  $^2J_{C,P} = 19.0$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.4$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 404.2017; gef. 404.2014.

#### 4.7.5 (Benzylisocyanido){[2-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}nickel(II)chlorid (**172**)



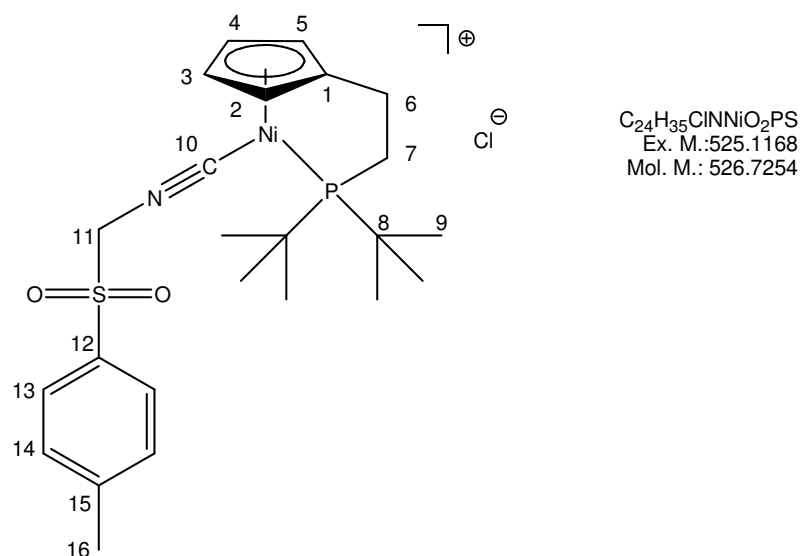
### 172

Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung von **24** (330 mg, 1.0 mmol) in 40 mL THF wurde Benzylisonitril (0.13 mL, 1.0 mmol) gegeben. Nach 2 h wurde die Lösung langsam auf  $22$  °C erwärmt und weitere 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit DCM (25 mL) aufgenommen und durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und anschließend mit Hexan (60 mL) gewaschen. Als Rückstand verblieb **172** (366 mg, 0.8 mmol, 82%), grüner pulveriger Feststoff, Schmp.  $209$  °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3330$  (w),  $3030$  (w, C-H),  $2903$  (m, C-H),  $2187$  (s, CN),  $1632$  (m),  $1495$  (m, C-H),  $1453$  (m),  $1353$  (m, *t*-Bu),  $1260$  (m),  $1126$  (m),  $1126$  (m),  $1077$  (m),  $1026$  (m, *t*-Bu),  $938$  (w),  $844$  (w),  $813$  (m, Cp),  $730$  (s, Cp),  $695$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (d,  $^3J_{H,P} = 14.6$  Hz, 18H, 9-H), 2.29 (dt,  $^3J_{H,P} = 23.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2H, 6-H), 2.85 (dd,  $^2J_{H,P} = 15.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.0$  Hz, 2H, 7-H), 5.09 (s, 2H, 11-H), 5.65 + 5.87 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.73-6.94 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.9$  (d,  $^2J_{C,P} = 3.1$  Hz, C-6), 29.4 (d,  $^2J_{C,P} = 3.2$  Hz, C-9), 36.1 (d,  $^1J_{C,P} = 17.0$  Hz, C-8), 39.0 (d,  $^1J_{C,P} = 23.8$  Hz, C-7), 49.8

(s, C-11), 94.2 [d,  $J_{C,P} = 3.8$  Hz, C-2(5)], 97.2 [d,  $J_{C,P} = 2.2$  Hz, C-3(4)], 119.8 (d,  $^3J_{C,P} = 9.8$  Hz, C-1), 127.5 (s, C-12), 127.9 (s, C-14), 128.2 (s, C-13), 131.1 (s, C-15), 136.3 (d,  $^2J_{C,P} = 18.5$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.4$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NNiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 412.1704; gef. 412.1707.

#### 4.7.6 **{[Di-*tert*-butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}[(*p*-toluolsulfonyl)methylisocyanid]nickel(II)chlorid (**173**)**



### **173**

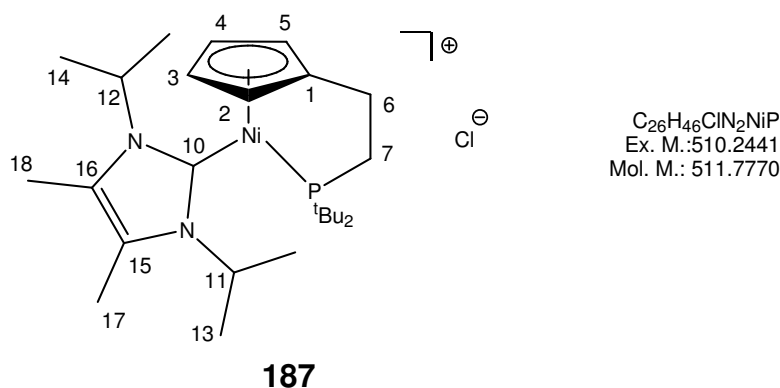
Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung von **24** (225 mg, 0.7 mmol) in 30 mL THF wurde (*p*-Toluolsulfonyl)methylisocyanid (140 mg, 0.7 mmol) gegeben. Nach 2 h wurde die Lösung langsam auf  $22$  °C erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) gewaschen. **173** (275 mg, 0.5 mmol, 75%), brauner Feststoff, Schmp.  $173$  °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3358$  (m), 2961 (m, C-H), 2869 (w, C-H) 2362 (w), 2174 (s, CN), 1687 (m), 1595 (m), 1462 (m, C-H), 1393 (w), 1370 (w, *t*-Bu), 1332 (m), 1287 (m), 1180 (w), 1146 (s), 1085 (m), 1018 (w, *t*-Bu), 941 (w), 812 (m, Cp), 749 (w, Cp), 673 (w), 626 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (d,  $^3J_{H,P} = 14.5$  Hz, 18H, 9-H), 2.44 (s, 3H, 16-H), 2.88 (dt,  $^3J_{H,P} = 23.8$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H, 6-H), 3.45 (dd,  $^2J_{H,P} = 20.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2H, 7-H), 5.73 (s, 2H, 11-H), 5.83 + 5.96 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 7.41 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 2H, 14-H), 7.95 (d,  $^3J_{H,H} = 8.0$  Hz, 2H, 13-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.8$  (s, C-6), 29.7 (d,  $^2J_{C,P} = 3.1$  Hz, C-9), 32.0 (s, C-16), 36.3 (d,  $^1J_{C,P} = 16.8$  Hz, C-8), 39.0 [d,

$^1J_{C,P} = 25.2$  Hz, C-7), 65.4 (s, C-11), 95.2 [d,  $J_{C,P} = 3.4$  Hz, C-2(5)], 97.2 [d,  $J_{C,P} = 2.0$  Hz, C-3(4)], 120.8 (d,  $^3J_{C,P} = 10.6$  Hz, C-1), 125.7 (s, C-12), 129.8 (s, C-14), 130.8 (s, C-13), 133.1 (s, C-15), 147.1 (d,  $^2J_{C,P} = 18.2$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120.8$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NNiO}_2\text{PS}$  [ $\text{M}^+$ ]: 490.1485; gef. 490.1492.

## 4.8 N-heterocyclische Carben-Komplexe (Kapitel 2.8)

### 4.8.1 {[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)chlorid (**187**)

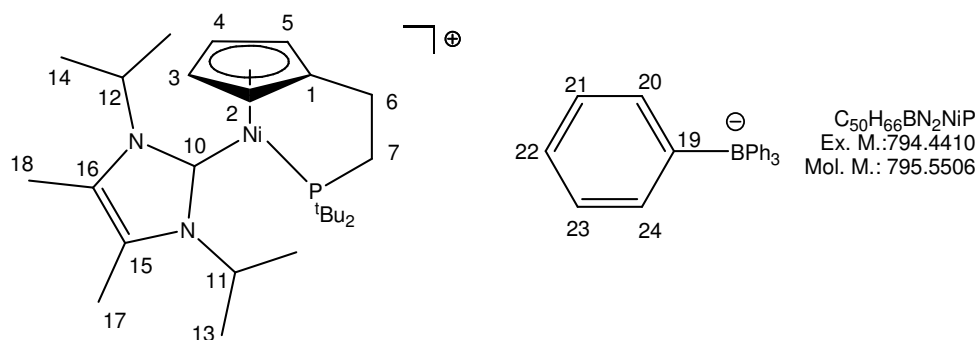


Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung von **24** (150 mg, 0.5 mmol) in 70 mL THF wurde 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**22**)<sup>135</sup> (110 mg, 0.6 mmol) in 10 mL THF gegeben. Die Lösung wurde auf  $22$  °C erwärmt und weitere 12 h gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (90 mL) und anschließend mit Hexan (60 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. **187** (87 mg, 0.2 mmol, 37%), gelber pulveriger Feststoff, Schmp.  $154$  °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3039$  (w), 2975 (m, C-H), 2943 (m, C-H), 2367 (w), 1637 (w), 1551 (w), 1473 (m, C-H), 1390 (m), 1355 (s, *t*-Bu), 1291 (m), 1241 (w), 1210 (m), 1173 (w), 1127 (w), 1105 (w), 1023 (w, *t*-Bu), 840 (m), 815 (m, Cp), 791 (m, Cp)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.4$  Hz, 18H, 9-H), 1.38 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6H, 13-H o. 14-H), 1.56 (d,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 6H, 13-H o. 14-H), 2.03 (dt,  $^3J_{H,P} = 21.8$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 2H, 6-H), 2.16 [s, 6H, 17(18)-H], 2.54 (dd,  $^2J_{H,P} = 15.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz, 2H, 7-H), 5.16 + 5.91 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.84 [sept,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$  2H, 11(12)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1$  [s, C-17(18)], 22.1 (s, C-13 o. C-14), 22.9 (s, C-13 o. C-14), 25.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.8 \text{ Hz}$ , C-6), 29.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.2 \text{ Hz}$ , C-9), 34.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14.4 \text{ Hz}$ , C-8), 37.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 21.7 \text{ Hz}$ , C-7), 54.7 [s, C-11(12)], 91.4 [d,  $J_{\text{C,P}} = 4.6 \text{ Hz}$ , C-2(5)], 97.1 [s, C-3(4)], 113.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.4 \text{ Hz}$ , C-1), 129.2 [s, C-15(16)], 159.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 14.8 \text{ Hz}$ , C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 95.7 \text{ ppm}$ . - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 475 (100) [ $\text{M}^+$ ], 336 (5) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{N}_2\text{H}_{20} + \text{CH}_3\text{CN}$ ], 181 (80). - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 475.2752; gef. 475.2749.

#### 4.8.2 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}{1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}nickel(II)tetraphenylborat (188)**

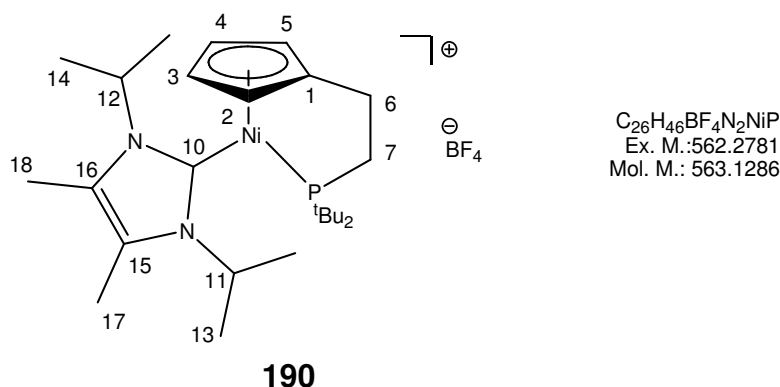


Zu einer Lösung von **187** (100 mg, 0.2 mmol) in 15 mL THF wurde Natriumtetraphenylborat (140 mg, 0.4 mmol) gegeben. Die orangebraune Lösung wurde 2 h bei 22 °C gerührt, dann durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Hexan (30 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. **188** (124 mg, 0.2 mmol, 89%), braun-oranger Feststoff, Schmp. 182 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3052$  (w), 2980 (m, C-H), 2941 (m, C-H), 2365 (w), 1580 (w), 1475 (m, C-H), 1427 (m), 1387 (m), 1358 (m, *t*-Bu), 1293 (m), 1268 (w), 1213 (m), 1181 (w), 1147 (w), 1107 (w), 1066 (w), 1031 (w, *t*-Bu), 1020 (m), 931 (w), 902 (w), 833 (m), 811 (m, Cp), 742 (m, Cp), 731 (s), 702 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.6 \text{ Hz}$ , 18H, 9-H), 1.36 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H, 13-H o. 14-H), 1.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H, 13-H o. 14-H), 1.82 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H, 6-H), 2.13 [s, 6H, 17(18)-H], 2.24 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 15.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, 7-H), 5.14 + 5.72

[AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.80 [sept,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2H, 11(12)-H], 6.90 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 4H, 22-H), 7.05 [t,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz, 8H, 20(24)-H], 7.43 [m, 8H, 21(23)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.0$  [s, C-17(18)], 22.3 (s, C-13 o. C-14), 23.1 (s, C-13 o. C-14), 25.4 (d,  $^2J_{C,P} = 2.8$  Hz, C-6), 29.8 (d,  $^2J_{C,P} = 4.0$  Hz, C-9), 34.6 (d,  $^1J_{C,P} = 14.4$  Hz, C-8), 37.6 (d,  $^1J_{C,P} = 23.0$  Hz, C-7), 54.9 [s, C-11(12)], 91.6 [d,  $J_{C,P} = 4.6$  Hz, C-2(5)], 97.1 [d,  $J_{C,P} = 1.2$  Hz, C-3(4)], 113.4 (d,  $^3J_{C,P} = 9.2$  Hz, C-1), 121.7 (s, C-22), 125.6 [q,  $^3J_{C,B} = 2.7$  Hz, C-21(23)], 129.5 [s, C-15(16)], 136.5 [d,  $^2J_{C,B} = 1.4$  Hz, C-20(24)], 159.2 (d,  $^2J_{C,P} = 14.6$  Hz, C-10), 164.4 (q,  $^1J_{C,B} = 49.3$  Hz, C-19) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 95.5$  ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 475 (100) [ $\text{M}^+$ ], 336 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{N}_2\text{H}_{20} + \text{CH}_3\text{CN}$ ], 181 (50). - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 475.2752; gef. 475.2749; ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$  [ $\text{M}^-$ ]: 319.1658; gef. 319.1662.

#### 4.8.3 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)tetrafluoroborat (190)**

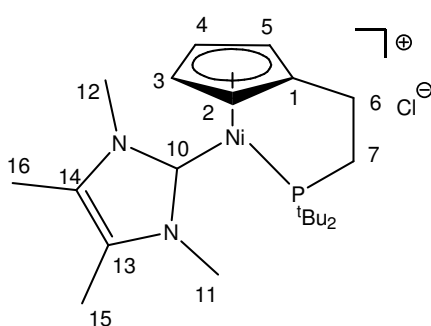


Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung von **189**<sup>23</sup> (50 mg, 0.1 mmol) in 5 mL THF wurde 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**22**)<sup>135</sup> (33 mg, 0.2 mmol) in 3 mL THF zugegeben. Die orangebraune Lösung wurde dann weitere 3 h bei 22 °C gerührt, durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Pentan (30 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. **190** (48 mg, 0.1 mmol, 71%), oranger Feststoff, Schmp. 193 °C (Zers.).

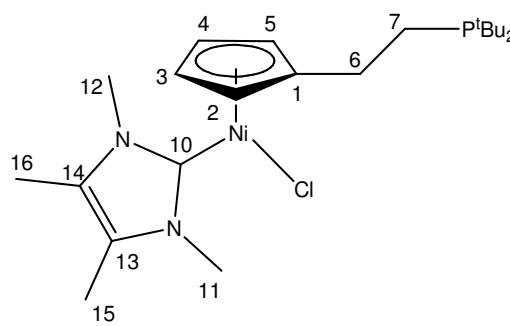
IR:  $\tilde{\nu} = 2966$  (w, C-H), 2938 (w, C-H), 1641 (w), 1469 (w, C-H), 1391 (w), 1357 (m, *t*-Bu), 1294 (w), 1260 (w), 1211 (w), 1125 (m), 1049 (s, br), 932 (w), 824 (m), 806 (m, Cp), 733 (m, Cp), 699 (m), 676 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (d,

$^3J_{\text{H,P}} = 13.4$  Hz, 18H, 9-H), 1.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, 13-H o. 14-H), 1.61 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6H, 13-H o. 14-H), 2.06 (dt,  $^3J_{\text{H,P}} = 21.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H, 6-H), 2.20 [s, 6H, 17(18)-H], 2.53 (dd,  $^2J_{\text{H,P}} = 15.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, 7-H), 5.23 + 5.94 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 5.91 [sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 2H, 11(12)-H] ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.0$  [s, C-17(18)], 22.3 (s, C-13 o. C-14), 23.1 (s, C-13 o. C-14), 25.5 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2.8$  Hz, C-6), 29.9 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.2$  Hz, C-9), 34.7 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14.2$  Hz, C-8), 37.7 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 23.0$  Hz, C-7), 55.1 [s, C-11(12)], 91.8 [d,  $J_{\text{C,P}} = 4.6$  Hz, C-2(5)], 97.4 [d,  $J_{\text{C,P}} = 1.2$  Hz, C-3(4)], 113.7 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.0$  Hz, C-1), 129.4 [s, C-15(16)], 159.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 14.8$  Hz, C-10) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 95.6$  ppm. - MS (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 475 (50) [ $\text{M}^+$ ], 336 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{N}_2\text{H}_{20} + \text{CH}_3\text{CN}$ ], 181 (100). - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{NiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 475.2752; gef. 475.2754.

#### 4.8.4 Versuch zur Darstellung von {[Di-*tert*-butylphosphanylethyl]cyclopentadienyl}(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)nickel(II)chlorid (**191**)



**191**



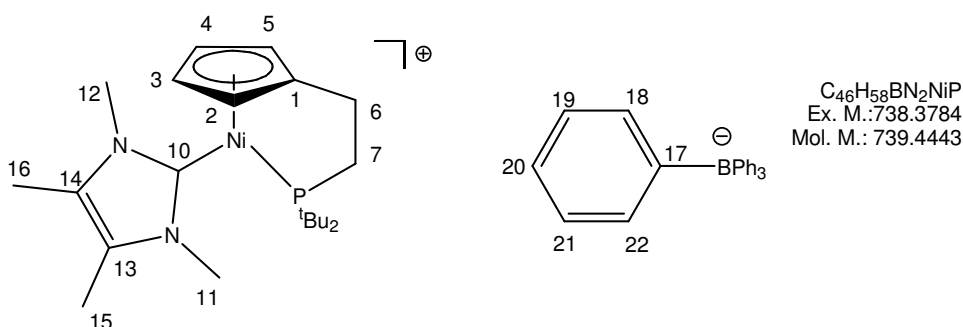
**192**

Zu einer auf  $-78$  °C gekühlten Lösung von **24** (600 mg, 1.8 mmol) in 80 mL THF wurde 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**180**)<sup>135</sup> (365 mg, 2.0 mmol) in 20 mL THF gegeben. Die Lösung wurde über 12 h auf 22 °C aufgewärmt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde dreimal mit je 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und anschließend dreimal mit je 40 mL Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Braunes pulveriges Feststoffgemisch aus wahrscheinlich **191** (75%) und **192** (25%). Säulenchromatographische Trennung war erfolglos.

**191:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.4 Hz, 18H, 9-H), 2.19 (s, 6H, 15-H, 16-H), 2.21 (m, 2H, 6-H), 2.65 (m, 2H, 7-H), 4.05 [s, 6H, 11(12)-H], 5.32 + 6.01 [AA'BB'-System, 4H, 2(5), 3(4)-H] ppm. -  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 100.1 ppm.

**192:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.03 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 10.9 Hz, 18H, 9-H), 1.60 (m, 2H, 6-H), 1.7 (m, 2H, 7-H), 2.08 [s, 6H, 15(16)-H], 4.06 [s, 6H, 11(12)-H], 5.10 + 5.73 [AA'BB'-System, 4H, 2(5), 3(4)-H] ppm. -  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.2 ppm.

#### 4.8.5 **{[2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden)nickel(II)tetraphenylborat (193)**



#### **193**

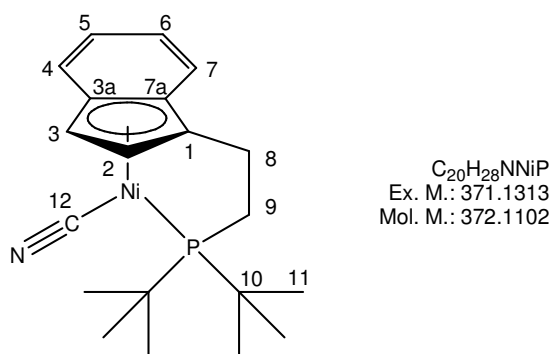
Zu einer Lösung von **191** und **192** (nicht getrennte Mischung) [91 mg, 70 mg (0.2 mmol) **191**, 21 mg (0.1 mmol) **192**] in 10 mL DCM wurde Natriumtetraphenylborat (70 mg, 0.2 mmol) als Feststoff zugegeben. Die orange-braune Lösung wurde 1 h bei 22 °C gerührt und dann durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und dann säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , MeOH/DCM 1:1,  $1 \times 5$  cm). **193** (63 mg, 0.1 mmol, 60%), orange-roter Feststoff, Schmp. 176 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2983 (m, C-H), 1579 (w), 1476 (m, C-H), 1425 (m), 1359 (m, *t*-Bu), 1358 (m), 1293 (m), 1089 (w), 1032 (w, *t*-Bu), 823 (m), 809 (m, Cp), 731 (s, Cp), 702 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.21 (d,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 13.4 Hz, 18H, 9-H), 1.90 (dt,  $^3J_{\text{H,P}}$  = 21.6 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 2.13 [s, 6H, 15(16)-H], 2.38 (dd,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 15.9 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 2H, 7-H), 3.61 [s, 6H, 11(12)-H], 4.97 + 5.73 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H], 6.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 4H, 20-H), 7.03 [t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 8H, 19(21)-H], 7.42-7.43 [m, 8H, 18(22)-H] ppm. -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.6 [s, C-15(16)], 25.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 3.2 Hz, C-6), 29.5 (d,  $^2J_{\text{C,P}}$  = 4.2 Hz, C-9), 34.7 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 14.8 Hz, C-8), 37.1 [s, C-11(12)], 38.3 (d,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 22.8 Hz, C-7), 91.3 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 4.8 Hz, C-2(5)], 96.6 [d,  $J_{\text{C,P}}$  = 1.6 Hz, C-3(4)], 113.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}}$  = 9.6 Hz, C-1),

121.7 (s, C-20), 125.6 [q,  $^3J_{C,B} = 2.7$  Hz, C-19(21)], 128.8 [s, C-13(14)], 136.5 [d,  $^2J_{C,B} = 1.4$  Hz, C-18(22)], 159.6 (d,  $^2J_{C,P} = 17.0$  Hz, C-10), 164.4 (q,  $^1J_{C,B} = 49.3$  Hz, C-17) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 99.8$  ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril): Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{NiP}$  [ $\text{M}^+$ ]: 419.2126; gef. 419.2126; ber für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$  [ $\text{M}^+$ ]: 319.1658; gef. 319.1653.

## 4.9 Indenyl-Komplexe (Kapitel 2.9)

### 4.9.1 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(cyano)nickel(II) (**199**)



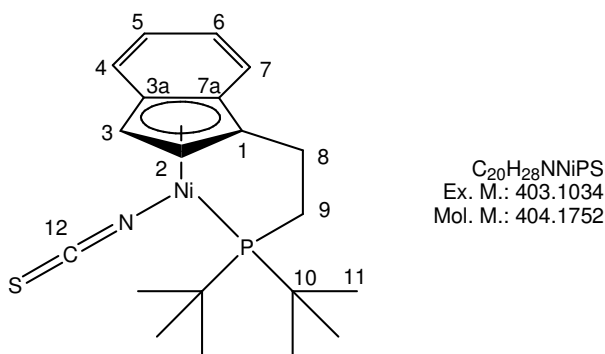
### 199

Zu einer Lösung von **25** (100 mg, 0.3 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 22 °C Trimethylsilylcyanid (90 mg, 0.12 mL, 0.9 mmol) getropft. Die Lösung wurde 1 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum blieb **199** (89 mg, 0.2 mmol, 92%) als gelb-oranger Feststoff, Schmp. 169 °C (Zers.), zurück.

IR:  $\tilde{\nu} = 2995$  (m, C-H), 2949 (m, C-H), 2900 (m, C-H), 2867 (m), 2107 (s, CN), 1473 (m, C-H), 1391 (w), 1369 (m, *t*-Bu), 1221 (w), 1182 (m), 1155 (w), 1131 (m), 1017 (w, *t*-Bu), 936 (w), 924 (w), 830 (m), 812 (s, Cp), 802 (s, Cp), 747 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.9$  Hz, 9H, 11-H), 1.38 (d,  $^3J_{H,P} = 13.6$  Hz, 9H, 11-H), 2.22-2.53 (m, 2H, 8-H), 2.68-2.76 (m, 2H, 9-H), 5.70 (t,  $^3J_{H,H} = 3.6$  Hz, 1H, 3-H), 6.28 (d,  $^3J_{H,H} = 3.1$  Hz, 1H, 2-H), 7.07-7.09 (m, 1H, 5-H), 7.14-7.19 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.21-7.26 (m, 1H, 7-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7$  (d,  $^2J_{C,P} = 4.2$  Hz, C-8), 29.1 (d,  $^2J_{C,P} = 3.5$  Hz, C-11), 29.6 (d,  $^2J_{C,P} = 3.6$  Hz, C-11), 35.4 (d,  $^1J_{C,P} = 15.3$  Hz, C-10), 36.0 (d,  $^1J_{C,P} = 15.3$  Hz, C-10), 38.0 (d,  $^1J_{C,P} = 19.9$  Hz,

C-9), 75.5 (d,  $J_{C,P} = 10.4$  Hz, C-3), 101.6 (d,  $^3J_{C,P} = 8.8$  Hz, C-1), 104.2 (d,  $J_{C,P} = 2.3$  Hz, C-2), 117.8 (s, C-7), 120.2 (s, C-6), 123.3 (s, C-3a), 124.1 (d,  $J_{C,P} = 1.5$  Hz, C-7a), 124.2 (s, C-5), 127.1 (s, C-4), 132.9 (d,  $^2J_{C,P} = 18.4$  Hz, C-12) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 100.2$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 371 (72)  $[\text{M}^+]$ , 315 (35)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 329 (71)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CN}]$ , 259 (18), 232 (33), 186 (70)  $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NP}]$ , 128 (42), 115 (38), 106 (11), 85 (10). - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NNiP}$ ): Ber. 371.1313; gef. 371.1314. - EA: Ber. C 64.55, H 7.58, N 3.76; gef. C 64.49, H 7.74, N 3.79. - EA: Ber. C 64.55, H 7.58, N 3.76; gef. C 64.19, H 7.71, N 3.53.

#### 4.9.2 **{[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(isothiocyanato)nickel(II)** **(200)**



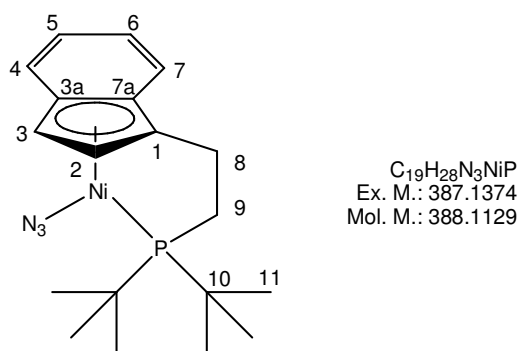
#### **200**

Zu einer Lösung von **25** (140 mg, 0.4 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 22 °C Trimethylsilylisothiocyanat (131 mg, 0.14 mL, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und dann säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , PE/EE 3:2, 1 x 5 cm). **200** (108 mg, 0.3 mmol, 73%), oranger Feststoff, Schmp. 193 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3065$  (w), 2963 (m, C-H), 2947 (m, C-H), 2900 (m, C-H), 2093 (s, NCS), 1711 (w), 1466 (m, C-H), 1392 (w), 1369 (m, *t*-Bu), 1325 (w), 1260 (m), 1075 (s), 1015 (s, *t*-Bu), 796 (s, Cp), 746 (m, Cp), 686 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.9$  Hz, 9H, 11-H), 1.40 (d,  $^3J_{H,P} = 13.4$  Hz, 9H, 11-H), 1.89-2.05 (m, 2H, 8-H), 2.44-2.64 (m, 2H, 9-H), 5.71 (dd,  $^3J_{H,H} = 5.1, 3.4$  Hz, 1H, 3-H), 6.54 (d,  $^3J_{H,H} = 3.4$  Hz, 1H, 2-H), 7.02-7.06 (m, 1H, 5-H), 7.09-7.13 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.17-7.21 (m, 1H, 7-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.9$  (d,  $^2J_{C,P} = 5.0$  Hz,

C-8), 28.9 (d,  $^2J_{C,P} = 3.6$  Hz, C-11), 29.4 (d,  $^2J_{C,P} = 3.8$  Hz, C-11), 34.5 (d,  $^1J_{C,P} = 21.5$  Hz, C-9), 35.1 (d,  $^1J_{C,P} = 14.0$  Hz, C-10), 35.9 (d,  $^1J_{C,P} = 13.6$  Hz, C-10), 80.4 (d,  $J_{C,P} = 12.3$  Hz, C-3), 91.4 (d,  $^3J_{C,P} = 8.1$  Hz, C-1), 105.7 (d,  $J_{C,P} = 2.5$  Hz, C-2), 117.9 (s, C-7), 119.8 (s, C-6), 125.3 (s, C-5), 127.7 (s, C-3a), 127.9 (s, C-4), 129.2 (d,  $J_{C,P} = 2.3$  Hz, C-7a), 141.3 (m, C-12) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 90.5$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 403 (20) [ $\text{M}^+$ ], 371 (84) [ $\text{M}^+ - \text{S}$ ], 288 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{NCS}$ ], 186 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NSP}$ ], 141 (42), 128 (30), 106 (32), 57 (100) [ $t\text{-Bu}^+$ ]. - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NiPS}$ ): Ber. 403.1034; gef. 403.1036. - EA: Ber. C 59.43, H 6.98, N 3.47; gef. C 59.21, H 7.18, N 3.31.

#### 4.9.3 (Azido){[1-(di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}nickel(II) (**201**)



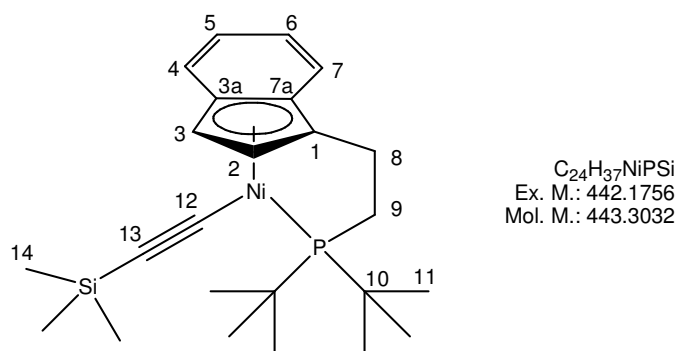
#### **201**

Zu einer Lösung von **25** (87 mg, 0.2 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 22 °C Natriumazid (13 mg, 1.0 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei dieser Temperatur abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) aufgenommen. Es wurde durch eine mit 1 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (30 mL) gewaschen. **201** (67 mg, 0.2 mmol, 86%), lila Feststoff, Schmp. 154 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 2958$  (m, C-H), 2865 (m, C-H), 2025 (s,  $\text{N}_3$ ), 1469 (m, C-H), 1398 (w), 1368 (m, *t*-Bu), 1324 (w), 1282 (m), 1261 (m), 1172 (m), 1045 (w), 1015 (s), 935 (m), 863 (m, Cp), 812 (s, Cp), 756 (s, Cp), 736 (m), 685 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  (d,  $^3J_{H,P} = 13.7$  Hz, 9H, 11-H), 1.38 (d,  $^3J_{H,P} = 13.2$  Hz, 9H, 11-H), 1.85-1.96 (m, 2H, 8-H), 2.42-2.54 (m, 2H, 9-H), 5.50 (dd,  $^3J_{H,H} = 5.14, 3.3$  Hz, 1H, 3-H), 6.66 (d,  $^3J_{H,H} = 3.3$  Hz, 1H, 2-H), 6.99-7.02 (m, 1H, 5-H), 7.11-7.12 (m, 1H,

7-H), 7.17-7.24 (m, 2H, 4-H, 6-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 5.2$  Hz, C-8), 28.8 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.8$  Hz, C-11), 29.4 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.2$  Hz, C-11), 34.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 21.1$  Hz, C-9), 34.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 13.4$  Hz, C-10), 35.6 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 13.3$  Hz, C-10), 79.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 13.0$  Hz, C-3), 90.3 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.6$  Hz, C-1), 106.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz, C-2), 117.5 (s, C-7), 118.0 (s, C-6), 124.9 (s, C-5), 127.6 (s, C-4), 128.2 (s, C-3a), 129.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 2.5$  Hz, C-7a) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 86.0 ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 387 (69)  $[\text{M}^+]$ , 345 (10)  $[\text{M}^+ - \text{N}_3]$ , 288 (47)  $[\text{M}^+ - \text{N}_3 - \text{C}_4\text{H}_9]$ , 246 (100)  $[\text{M}^+ - \text{N}_3 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_6]$ , 232 (33), 186 (85)  $[\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}]$ , 141 (59), 129 (22), 115 (55), 104 (30), 57 (54)  $[t\text{-Bu}^+]$ . - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{NiP}$ ): Ber. 387.1374; gef. 387.1375. - EA: Ber. C 58.80, H 7.27, N 10.83; gef. C 58.59, H 6.98, N 10.49.

#### 4.9.4 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}[2-(trimethylsilyl)ethynyl]nickel(II) (**203**)



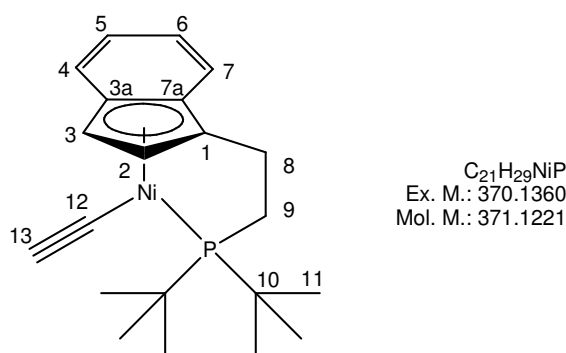
#### **203**

**AAV I:** Zu 380 mg **25** (1.0 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde Trimethylsilylethin (0.2 mL, 1.8 mmol) gegeben und die Mischung 14 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/Et<sub>2</sub>O 9:1, 3 x 20 cm) ergab **203** (265 mg, 0.6 mmol, 60%), grüner Feststoff, Schmp. 141 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2948 (m, C-H), 2360 (m, C-H), 2022 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1737 (w), 1737 (w), 1474 (m, C-H), 1390 (m), 1367 (w, *t*-Bu), 1324 (w), 1237 (m), 1182 (m), 1128 (w), 1016 (m, *t*-Bu), 857 (s, Cp), 832 (s, Cp), 811 (s), 752 (s), 733 (m), 684 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.05 (s, 9 H, 14-H), 1.17 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.6$  Hz, 9H, 11-H), 1.37 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.4$  Hz, 9H, 11-H), 2.15-2.19 (m, 1H, 8-H), 2.38-2.43 (m, 1H, 8-H), 2.64-2.71 (m, 1H, 9-H), 2.79-2.84 (m, 1H, 9-H), 5.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$  Hz, 1H, 3-H), 6.37 (d,

$^3J_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz, 1H, 2-H), 6.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 1H, 5-H), 7.06–7.12 (m, 2H, 4-H, 7-H), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H, 6-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (s, C-14), 25.3 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$  Hz, C-8), 29.1 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.5$  Hz, C-11), 29.6 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.6$  Hz, C-11), 35.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14.6$  Hz, C-10), 35.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14.6$  Hz, C-10), 38.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 18.2$  Hz, C-9), 74.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 12.1$  Hz, C-3), 98.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 8.1$  Hz, C-1), 104.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz, C-2), 117.0 (s, C-7), 119.4 (s, C-6), 122.2 (d,  $J_{\text{C,P}} = 25.3$  Hz, C-12), 123.0 (s, C-5), 124.6 (s, C-13), 125.4 (s, C-4), 125.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 1.3$  Hz, C-3a), 125.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 1.5$  Hz, C-7a) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 94.8$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 442 (100)  $[\text{M}^+]$ , 385 (19)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$ , 329 (13)  $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9]$ , 231 (15)  $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{C}_2]$ , 186 (24)  $[\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PSi}]$ , 128 (17), 106 (14), 83 (10), 57 (60)  $[\text{t-Bu}^+]$ . - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NiPSi}$ ): Ber. 442.1756; gef. 442.1753.

#### 4.9.5 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}(ethynyl)nickel(II) (**204**)



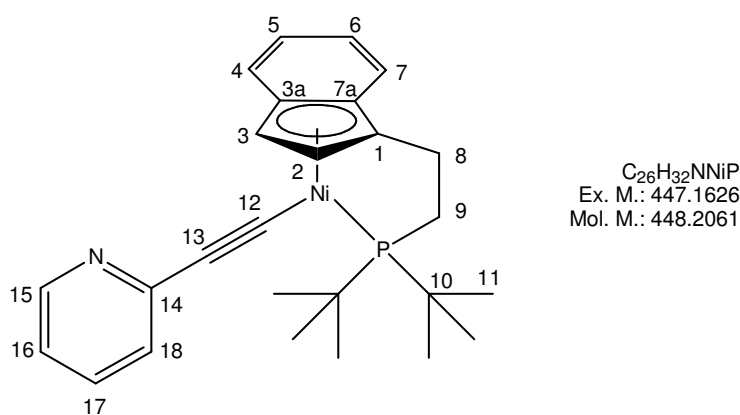
#### **204**

Zu einer Lösung von **203** (180 mg, 0.4 mmol) in Methanol (20 mL) wurde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (166 mg) gegeben. Die Lösung wurde 2 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1, 1 x 10 cm). **204** (122 mg, 0.3 mmol, 82%), rotbrauner Feststoff, Schmp. 112 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3278$  (w, terminales Alkin), 2943 (m, C-H), 2895 (w, C-H), 2861 (w, C-H), 1946 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1467 (m, C-H), 1389 (m), 1366 (w, *t*-Bu), 1321 (w), 1260 (w), 1183 (m), 1128 (w), 1110 (w), 1012 (m, *t*-Bu), 933 (w), 923 (w), 822 (m, Cp), 802 (s, Cp), 742 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.4$  Hz, 9H, 11-H), 1.39 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.2$  Hz, 9H, 11-H), 1.61 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H, 13-H), 2.15-2.50 (m, 2H,

8-H), 2.64-2.88 (m, 2H, 9-H), 5.58 (dd,  $^3J_{H,H} = 4.1, 3.3$  Hz, 1H, 3-H), 6.39 (d,  $^3J_{H,H} = 3.0$  Hz, 1H, 2-H), 6.98-7.00 (m, 1H, 5-H), 7.02-7.11 (m, 2H, 4-H, 7-H), 7.19-7.21 (m, 1H, 6-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.5$  (d,  $^2J_{C,P} = 5.0$  Hz, C-8), 29.2 (d,  $^2J_{C,P} = 3.5$  Hz, C-11), 29.7 (d,  $^2J_{C,P} = 3.6$  Hz, C-11), 35.4 (d,  $^1J_{C,P} = 14.6$  Hz, C-10), 36.0 (d,  $^1J_{C,P} = 14.8$  Hz, C-10), 38.8 (d,  $^1J_{C,P} = 18.6$  Hz, C-9), 74.8 (d,  $J_{C,P} = 11.9$  Hz, C-3), 93.2 (d,  $^2J_{C,P} = 25.3$  Hz, C-12), 98.7 (d,  $^3J_{C,P} = 8.1$  Hz, C-1), 102.8 (d,  $J_{C,P} = 1.3$  Hz, C-13), 104.2 (d,  $J_{C,P} = 2.1$  Hz, C-2), 117.3 (s, C-7), 119.3 (s, C-6), 123.3 (s, C-5), 124.4 (s, C-3a), 125.5 (d,  $J_{C,P} = 1.3$  Hz, C-7a), 126.0 (s, C-4) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 95.7$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 370 (57)  $[\text{M}^+]$ , 313 (14)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$ , 288 (22)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}]$ , 257 (39)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 232 (14), 186 (43)  $[\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{P}]$ , 173 (22), 141 (47), 128 (34), 115 (40), 104 (10). - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NiP}$ ): Ber. 370.1360; gef. 370.1360. - EA: Ber. C 67.96, H 7.88; gef. C 68.18, H 7.59.

#### 4.9.6 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}[2-(2-pyridyl)-ethynyl]nickel(II) (**205**)



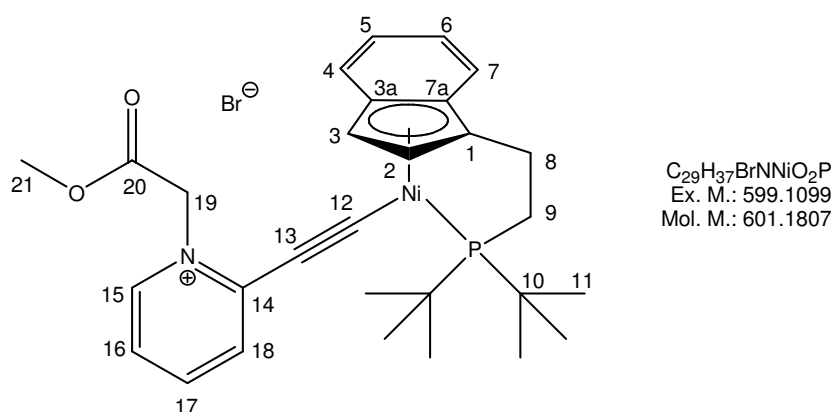
#### **205**

**AAV I:** Zu 760 mg **25** (2.0 mmol) und CuI (5 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde 2-Ethynylpyridin (248 mg, 2.2 mmol) gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , PE/ $\text{Et}_2\text{O}$  6:1, 3 x 15 cm) ergab **205** (600 mg, 1.3 mmol, 67%), oranger Feststoff, Schmp. 148 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu} = 3156$  (w), 2945 (m, C-H), 2896 (w, C-H), 2860 (w, C-H), 2083 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1580 (s), 1551 (m), 1456 (s, C-H), 1419 (m), 1390 (m), 1367 (w, *t*-Bu), 1322 (w), 1236 (m), 1175 (m), 1147 (w), 1129 (w), 1015 (m, *t*-Bu), 933 (w), 923 (w), 823 (m, Cp), 811 (m, Cp), 776 (s, Cp), 737 (s), 675 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (d,

$^3J_{\text{H,P}} = 13.7$  Hz, 9H, 11-H), 1.41 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.1$  Hz, 9H, 11-H), 2.15-2.24 (m, 1H, 8-H), 2.36-2.52 (m, 1H, 8-H), 2.66-2.74 (m, 1H, 9-H), 2.80-2.91 (m, 1H, 9-H), 5.65 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.2, 3.3$  Hz, 1H, 3-H), 6.40 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz, 1H, 2-H), 6.84 (ddd,  $J_{\text{H,H}} = 7.4, 4.9, 1.2$  Hz, 1H, 18-H), 6.97-7.01 (m, 2H, 5-H, 17-H), 7.08-7.11 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.24 (dd,  $J_{\text{H,H}} = 7.9, 0.6$  Hz, 1H, 7-H), 7.35 (dt,  $J_{\text{H,H}} = 7.6, 1.9$  Hz, 1H, 16-H), 8.34 (ddd,  $J_{\text{H,H}} = 4.9, 1.8, 0.8$  Hz, 1H, 15-H) ppm. -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.5$  (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$  Hz, C-8), 29.2 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.4$  Hz, C-11), 29.7 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.7$  Hz, C-11), 35.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14.8$  Hz, C-10), 36.0 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 15.0$  Hz, C-10), 38.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 18.6$  Hz, C-9), 74.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 11.9$  Hz, C-3), 99.3 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 8.2$  Hz, C-1), 104.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 2.2$  Hz, C-2), 105.0 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 26.2$  Hz, C-12), 117.2 (s, C-6), 118.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 1.6$  Hz, C-13), 119.3 (s, C-18), 119.7 (s, C-7), 123.4 (s, C-5), 124.3 (s, C-3a), 125.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 1.6$  Hz, C-7a), 125.9 (s, C-4), 126.1 (s, C-17), 135.2 (s, C-16), 146.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 1.0$  Hz, C-14), 149.2 (s, C-15) ppm. -  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 96.3$  ppm. - MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 447 (66)  $[\text{M}^+]$ , 391 (13)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 334 (82)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9]$ , 288 (31)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H} - \text{C}_4\text{H}_4\text{N}]$ , 232 (12), 207 (16), 192 (30), 173 (20), 141 (36), 128 (25), 115 (27), 103 (51), 76 (25), 57 (100)  $[\text{t-Bu}^+]$ . - HRMS ( $\text{M}^+ = \text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NNiP}$ ): Ber. 447.1626; gef. 447.1627. - EA: Ber. C 69.67, H 7.20, N 3.13; gef. C 69.09, H 7.24, N 3.27.

#### 4.9.7 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanyl)ethyl]indenyl}{2-[(2-methoxy-2-oxoethyl)pyridinium]ethynyl}nickel(II)bromid (**206**)



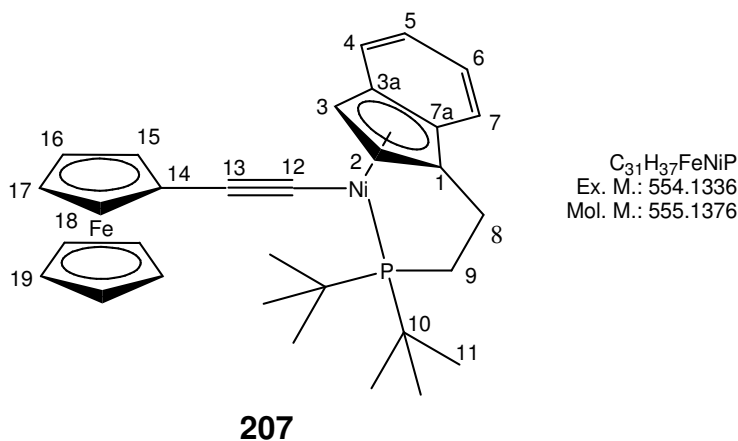
#### 206

Zu einer Lösung von **205** (50 mg, 0.1 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) wurde bei 22 °C Bromessigsäuremethylester (1 mL, 1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 15 h bei 22 °C gerührt und dann durch eine mit 2 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Das Produkt verblieb auf dem Kieselgur und wurde noch einmal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (20

mL) gewaschen. Das Produkt wurde dann mit DCM vom Kieselgur gespült. Trocknen im Vakuum ergab **206** (23 mg, 0.04 mmol, 39%) als orangen Feststoff, Schmp. 195 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 2945 (m, C-H), 2921 (w, C-H), 2890 (w, C-H), 2059 (s, C $\equiv$ C), 1751 (s), 1619 (m), 1552 (m), 1495 (m, C-H), 1473 (w), 1417 (m), 1366 (m), 1282 (w), 1260 (m), 1221 (m), 1182 (m), 1096 (w), 1048 (w), 1017 (w, *t*-Bu), 922 (w), 810 (m), 680 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.9 Hz, 9H, 11-H), 1.38 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 13.4 Hz, 9H, 11-H), 2.28-2.37 (m, 1H, 8-H), 2.46-2.62 (m, 1H, 8-H), 2.75-2.83 (m, 1H, 9-H), 2.88-2.99 (m, 1H, 9-H), 3.79 (s, 3H, 21-H), 5.57 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 1H, 3-H), 6.08 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 31.4, 16.9 Hz, 2H, 19-H), 6.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 3.0 Hz, 1H, 2-H), 7.09-7.11 (m, 1H, 18-H), 7.13-7.24 (m, 3H, 4-H, 6-H, 7-H), 7.31 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 1H, 17-H), 7.48 (t, *J*<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1H, 5-H), 7.99 (t, *J*<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, 17-H), 9.73 (d, *J*<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 1H, 15-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.8 Hz, C-8), 29.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.2 Hz, C-11), 29.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 3.6 Hz, C-11), 35.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 15.4 Hz, C-10), 36.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 15.6 Hz, C-10), 38.8 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 19.8 Hz, C-9), 53.3 (s, C-21), 58.8 (s, C-19), 76.1 (d, *J*<sub>C,P</sub> = 10.4 Hz, C-3), 103.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 9.0 Hz, C-1), 104.1 (d, *J*<sub>C,P</sub> = 2.6 Hz, C-2), 111.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 1.0 Hz, C-13), 118.2 (s, C-6), 119.6 (s, C-7), 121.4 (s, C-5), 123.1 (d, *J*<sub>C,P</sub> = 0.6 Hz, C-7a), 124.3 (d, *J*<sub>C,P</sub> = 1.2 Hz, C-3a), 124.7 (s, C-18), 127.4 (s, C-4), 129.2 (s, C-17), 138.5 (s, C-14), 143.0 (s, C-16), 146.4 (s, C-15), 154.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 22.8 Hz, C-12), 166.5 (s, C-20) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 101.3 ppm. - HRMS (ESI, Acetonitril) Ber. für C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>NNiO<sub>2</sub>P [M<sup>+</sup>] 520.1915; gef. 520.1912.

#### 4.9.8 {[1-(Di-*tert*-butylphosphanylethyl)indenyl](ferrocenylethynyl)}-nickel(II) (**207**)



**AAV I:** Zu 380 mg **25** (1.0 mmol) und Cul (5 mg) in Triethylamin (50 mL) wurde Ethinylferrocen (**117**) (273 mg, 1.3 mmol)<sup>94</sup> gegeben und die Mischung 20 h gerührt. Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, PE/Et<sub>2</sub>O 4:1, 1 x 15 cm) ergab **207** (490 mg, 0.9 mmol, 88%), braun-roter Feststoff, Schmp. 158 °C (Zers.).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3092 (w), 2941 (m, C-H), 2862 (m, C-H), 2084 (m, C $\equiv$ C), 1472 (m, C-H), 1446 (m), 1390 (w), 1368 (w, *t*-Bu), 1323 (w), 1224 (w), 1175 (m), 1129 (w), 1105 (m), 1018 (m, *t*-Bu), 1001 (m), 922 (m), 812 (s, Cp), 747 (s, Cp), 682 (m) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, 9H, 11-H), 1.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.1 Hz, 9H, 11-H), 2.15-2.21 (m, 1H, 8-H), 2.23-2.41 (m, 1H, 8-H), 2.46-2.73 (m, 1H, 9-H), 2.81-2.92 (m, 1H, 9-H), 3.92 (m, 2H, 15-H, 18-H), 4.03 (s, 5H, 19-H), 4.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.8, 1.4 Hz, 1H, 16-H o. 17-H), 4.12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.8, 1.5 Hz, 1H, 16-H o. 17-H), 5.60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3, 3.2 Hz, 1H, 3-H), 6.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.0 Hz, 1H, 2-H), 6.97-7.00 (m, 1H, 5-H), 7.09-7.13 (m, 2H, 4-H, 7-H), 7.17-7.20 (m, 1H, 6-H) ppm. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.8 Hz, C-8), 29.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-11), 29.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.8 Hz, C-11), 35.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.8 Hz, C-10), 36.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.8 Hz, C-10), 38.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 18.4 Hz, C-9), 66.6 (s, C-15, C-18), 69.5 (s, C-19), 70.2 (s, C-14), 70.4 (s, C-16 o. C-17), 70.7 (s, C-16 o. C-17), 74.4 (d, J<sub>C,P</sub> = 12.5 Hz, C-3), 90.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 28.6 Hz, C-12), 98.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.1 Hz, C-1), 104.3 (d, J<sub>C,P</sub> = 2.3 Hz, C-2), 113.0 (s, C-13), 117.2 (s, C-7), 119.4 (s, C-6), 123.1 (s, C-5), 125.2 (s, C-3a), 125.6 (s, C-4), 126.3 (d, J<sub>C,P</sub> = 1.5 Hz, C-7a) ppm. - <sup>31</sup>P-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 95.7 ppm. - MS (70 eV): *m/z* (%) = 554 (100) [M<sup>+</sup>], 472 (29), 355 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Fe - CH<sub>2</sub>], 299 (37) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Fe - CH<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 288 (21), 268 (15), 233 (20), 210 (32), 186 (23) [M<sup>+</sup> - C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>FeP], 173 (10), 141 (20), 115 (11), 57 (41) [*t*-Bu<sup>+</sup>]. - HRMS (M<sup>+</sup> = C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>FeNiP): Ber. 554.1336; gef. 554.1339.

## 5 Literaturverzeichnis

- 1 a) G. Henrici-Olivé, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 121-154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 105-115;  
b) B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 105-140.
- 2 a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956-2965;  
b) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953-2956;  
c) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- 3 J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, S. 8ff.
- 4 W. Leavason, C. A. Mc Auliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 14, 173-178.
- 5 C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 233-350.
- 6 J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, 48, 614-620.
- 7 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 702-722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699.
- 8 M. Bassetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4473-4482.
- 9 A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 102. Aufl., **2007**, S. 1330-1332.
- 10 P. von Matt, A. Plaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614-615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566-567.
- 11 P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3953-3967.
- 12 C. J. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658-2666.
- 13 a) E. Lindner, S. Pautz, M. Haustein, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 145-162;  
b) G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2067-2089.
- 14 P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 6, 663-674.
- 15 a) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791-799;  
b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168-8179;  
c) S. J. Cannon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1944-1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900-1923;  
d) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9973-9976.
- 16 a) W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251-260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235-244;  
b) W. Keim, *New. J. Chem.* **1994**, 18, 93-96.

- 17 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 6. Aufl., **2008**.
- 18 J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318.
- 19 a) V. Cadierno, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 147-205;  
 b) L.-N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* **1984**, *3*, 740-745;  
 c) C. P. Casey, J. M. O'Connor, *Organometallics* **1985**, *4*, 384-388.
- 20 C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127-143.
- 21 T. F. Wang, C. Y. Lai, C. C. Hwu, Y. S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218-1223.
- 22 P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H. G. Stämmler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 7-10.
- 23 M. Hussain, D. Albert, R. Wartchow, H. Butenschön, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 783-792.
- 24 a) J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185-205;  
 b) K. A. Butakoff, D. A. Lemenovskii, P. Mountford, L. G. Kuzmina, A. V. Churakov, *Polyhedron* **1996**, *15*, 489-499.
- 25 a) H. Adams, N. A. Bailey, M. Colley, P. A. Schofield, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1445-1451;  
 b) O. Segnitz, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2077-2085;  
 c) O. Segnitz, M. Winter, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4733-4739.
- 26 a) R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 59-60;  
 b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495-1526.
- 27 H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564.
- 28 A. A. H. van der Zeijden, J. Jemenez, C. Mattheis, C. Wagner, K. Merzweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1919-1930.
- 29 T. Kauffmann, K. Berhus, J. Ennen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3736-3742.
- 30 B. M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1055-1069.
- 31 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- 32 a) H. C. Chu, C. P. Lau, K. Y. Wong, *Organometallics* **1998**, *17*, 2768-2777;  
 b) T. Matsubara, *Organometallics* **2001**, *20*, 19-24.
- 33 P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175-185.
- 34 a) P. Jutzi, M. O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1993**, *12*, 2980-2985;

- b) P. Jutzi, M. O. Kristen, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1994**, *13*, 3854-3861.
- 35 J. Okuda, K. H. Zimmerman, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1641-1648.
- 36 L. Lefort, T. W. Crane, M. D. Farwell, D. M. Baruch, J. A. Kaeuper, R. J. Lachiotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 3889-3899.
- 37 R. T. Kettenbach, C. Krüger, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1992**, *8*, 1052-1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1066-1068.
- 38 J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2000**, *19*, 2108-2113.
- 39 L. Yong, E. Hofer, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2003**, *22*, 5463-5467.
- 40 V. Gandon, N. Agenet, K. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3007-3015.
- 41 J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 319-325.
- 42 J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 412-422.
- 43 J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1323-1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1234-1237.
- 44 M. Hussain, *Dissertation*, Universität Hannover, **2005**.
- 45 T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 321-323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 328-329.
- 46 C. F. Wilcox Jr., R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3866-3871.
- 47 a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840;  
b) W. Buchberger in *Elektrochemische Analyseverfahren, Grundlagen, Instrumentation, Anwendungen*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, **1998**, S. 94ff.
- 48 W. R. McClellan, H. H. Hochk, N. Cripps, E. L. Muettert, B. W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1601-1607.
- 49 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott, S. Pasynkiewicz, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3231-3254.
- 50 N. Lehmkuhl, T. Keil, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, J. Poplawska, M. Bellenbaum, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1931-1040.
- 51 H. Lehmkuhl, J. Näser, G. Mehler, T. Keil, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 441-452.
- 52 O. Segnitz, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.

- 53 A. Müller, W. Keim, C. Krüger, P. Betz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1066-1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1011-1012.
- 54 N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2690-2722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586-2617.
- 55 F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 431-509.
- 56 D. W. Bruce in *Inorganic Materials*, Hrsg. D. W. Bruce, D. O'Hare, Wiley, Chichester, **1996**, S. 429ff.
- 57 N. L. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37-56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21-38.
- 58 a) J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. G. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165-176;  
b) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, K. M. C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3-30;  
c) M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 3541-3547.
- 59 M. Younus, A. Köhler, S. Cron, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, J. Lewis, N. L. Long, R. H. Friend, P. R. Raithby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3180-3183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3036-3039.
- 60 P. J. Low, M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 71-288.
- 61 a) H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109-1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077-1089;  
b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797-2858.
- 62 M. L. H. Green in *Organometallic Compounds*, 3. Aufl., Hrsg. G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, Methuen, London, **1968**.
- 63 a) M. I. Bruce, R. Clark, J. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C107-C109;  
b) O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2302-2304.
- 64 P. J. Kim, H. Masai, S. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 181-185.
- 65 a) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 291-292;  
b) K. Sonogashira, N. Hagihara, S. Takahashi, *Macromolecules* **1977**, *10*, 879-880.
- 66 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 86-91.
- 67 M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matisons, S. K. Roy, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1955-1961.

- 68 a) I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **1997**, *16*, 2631-2637;  
b) R. H. Naulty, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, C. Boutton, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, B. Luther-Davies, M. Samoc, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1997**, 4167-4174;  
c) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. R. Hockless, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 219-227;  
d) S. Houbrechts, C. Boutton, K. Clay, A. Persoons, I. R. Whittall, R. H. Naulty, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **1998**, *7*, 113-120.
- 69 a) J. F. Gallagher; P. Butler, R. D. A. Hudson, A. R. Manning, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **2002**, 75-82;  
b) P. Butler, J. F. Gallagher, A. R. Manning, H. Mueller-Bunz, C. J. McAdam, J. Simpson, B. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4545-4556.
- 70 a) W. Wenig, T. Bartik, M. T. Johnson, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1995**, *14*, 889-897;  
b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 467-469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414-417;  
c) W. E. Meyer, A. J. Amoroso, C. R. Horn, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2001**, *20*, 1115-1127.
- 71 G. T. Crisp, Y. L. Jiang, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2571-2576.
- 72 M. Lohan, P. Ecorchard, T. Rüffer, F. Justaud, C. Lapinte, H. Lang, *Organometallics* **2009**, *28*, 1878-1890.
- 73 H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 120-124.
- 74 R. T. Kettenbach, H. Butenschön, *New. J. Chem.* **1990**, *8*, 599-601.
- 75 P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855-5860.
- 76 O. Geis, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 955-958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 911-914.
- 77 M. Akita, M. Terada, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1992**, *11*, 1825-1830.
- 78 P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657.
- 79 M. I. Bruce, B. G. Ellis, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2003**, *22*, 3184-3198.
- 80 J. C. Torres, R. A. Pilli, M. D. Vargas, F. A. Violante, S. J. Garden, A. C. Pinto, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4487-4492.

- 81 N. G. Kundu, *J. Chem. Res. Synop.* **1999**, 432-433.
- 82 M. I. Bruce, B. C. Hall, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 3539-3549.
- 83 a) M. Trost, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1313- 1322;  
b) D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 409-429;  
c) A. Fürstner, M. Liebl, C. W. Lehmann, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1847-1857.
- 84 H.-H. Chou, Y.-C. Lin, S.-L. Huang, Y.-H. Liu, Y. Wang, *Organometallics* **2008**, *27*, 5212-5220.
- 85 M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- 86 C. Engtrakul, L. R. Sita, *Organometallics*, **2008**, *27*, 927-937.
- 87 M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Aufl., **2005**, S. 43f.
- 88 S. Szafert, P. Haquette, S. B. Falloon, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 52-58.
- 89 I. Baumgardt, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2008**.
- 90 R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400.
- 91 K. L. Chandra, S. Zhang, C. B. Gorman, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7120-7132.
- 92 a) J. M. Tour, *Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, World Scientific, New Jersey, **2003**.  
b) A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-293.
- 93 a) M. Vollmann, H. Butenschön, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1282-1285;  
b) J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle, H. Butenschön, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2007**, 41-50.
- 94 G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113-117.
- 95 J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1992**, *11*, 2757.
- 96 C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 23-28.
- 97 M. I. Bruce, P. J. Low, F. Hartl, P. A. Humphrey, F. de Montigny, M. Jevric, C. Lapinthe, G. J. Perkins, R. L. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 5241-5255.
- 98 C.-F. Lo, L. Luo, E. W.-G. Diau, I.-J. Chang, C.-Y. Liu, *Chem. Commun.* **2006**, *13*, 1430-1432.

- 99 J. F. Morin, T. Sasaki, Y. Shirai, J. M. Guerrero, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9481-9490.
- 100 J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. S. Lamba, T. Burgin, G. W. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529-9537.
- 101 P. Suresh, S. Srimurugan, B. Babu, H. N. Pati, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2820-2827.
- 102 B. Marciniak in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W. A. Herrmann, Hg., VCH, Weinheim, Bd. 1, **1996**, S. 457-506.
- 103 A. Kakoschke, L. Yong, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *674*, 86-95.
- 104 L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836.
- 105 K. Kirleis, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2007**.
- 106 J. Thomas, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 105-109.
- 107 Z. Dori, R.F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247-254.
- 108 F. Sato, M. Etoh, M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 101-106.
- 109 W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pölmann, H. Schächl, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1976-1987.
- 110 R. Jothibasu, H. V. Huynh, *Organometallics* **2009**, *28*, 2505-2511.
- 111 a) Z. Zhou, Z.-H. Xiao, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2012;  
b) L.-J. Tian., H.-J. Yang, Z.-H. Ni, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2812.
- 112 G. Weber, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 531-541.
- 113 a) P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2969-2974;  
b) H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523-596;  
c) C.-W. Chang, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, *22*, 3107-3116;  
d) K. S. Singh, K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, M. R. Kollipara, *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 505-515;  
e) K. Pachhunga, P. J. Carroll, K. M. Rao, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2025-2031;  
f) A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 103-107.
- 114 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- 115 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565-598.
- 116 a) W. Beck, K. Schorpp, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3317-3325;  
b) N. Takach, E. M. Holt, N. W. Alcock, R. A. Henry, J. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2968-2979;

- c) P. H. Kreutzer, J. C. Weis, H. Bock, J. Erbe, W. Beck, *Chem Ber.* **1983**, *116*, 2691-2707;
- d) P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2969-2974;
- e) P. Paul, S. Chakladar, K. Nag, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 27-25.
- 117 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 6. Aufl., **2008**, S. 355.
- 118 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1. Aufl., **1990**, S. 374.
- 119 L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanid-Complexes of Metals*, Wiley-Interscience Publication, London **1969**.
- 120 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 6. Aufl., **2008**, S. 354.
- 121 D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 303-305.
- 122 a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 532;  
 b) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 189-197;  
 c) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Mem. Inst. Sci. and Ind. Res., Osaka Univ.* **1969**, *26*, 167-171.
- 123 F. Takei, S. Tung, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 91-96.
- 124 A. Ribeiro, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. L. Ferriera da Silva, M. T. Duarte, R. T. Henriques, C. Freire, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2715-2724.
- 125 H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 197-210.
- 126 A. Kakoschke, *Dissertation*, Universität Hannover, **2001**.
- 127 Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 189-197.
- 128 N. Kuhn, N. Heuser, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 221-227.
- 129 F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- 130 J. V. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *287*, 265-359.
- 131 V. P. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200-4202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- 132 A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14.
- 133 A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- 134 A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.

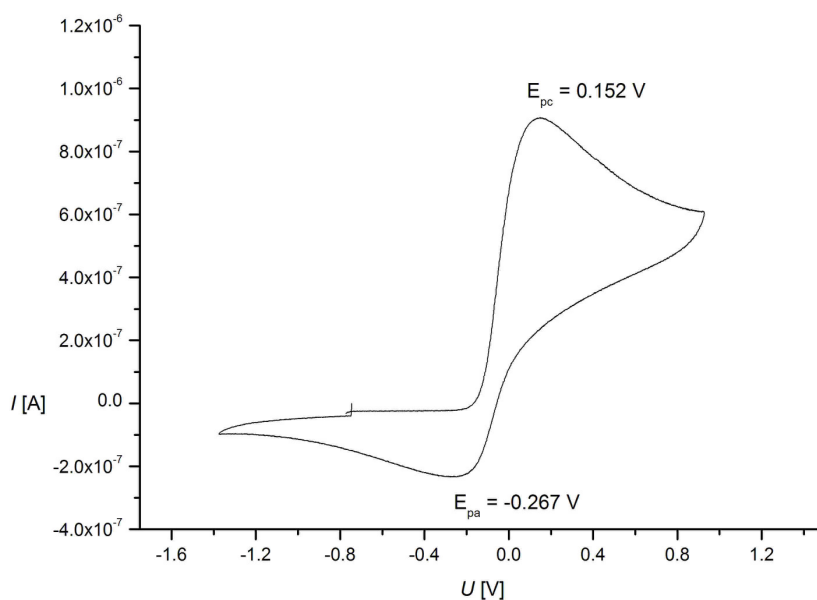
- 135 N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- 136 A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- 137 a) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567;  
 b) S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889;  
 c) S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195-7203;  
 d) J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963-1964;  
 e) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413;  
 f) A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582;  
 g) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.
- 138 W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- 139 T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- 140 A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69-82.
- 141 M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 951-961.
- 142 a) A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394;  
 b) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209-2212;  
 c) C. Abernethy, A. Cowley, R. Jones, *J. Org. Chem.* **2000**, *596*, 3-5;  
 d) J. Campora, L. Ortiz de la Tabla, P. Palma, E. Alvarez, F. Lahoz, K. Mereiter, *Organometallics* **2006**, *25*, 3314-3316;  
 e) H.-M. Sun, D.-M. Hu, Y.-S. Wang, Q. Shen, Y. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 903-907;  
 f) H. Y. Huynh, L. R. Wong, P. S. Ng, *Organometallics* **2008**, *27*, 2231-2237;  
 g) V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevis, M. Chetcuti, *Organometallics* **2008**, *27*, 4223-4228;  
 h) K. Inamoto, J. Kuroda, T. Danjo, T. Sakamoto, *Synlett* **2005**, *10*, 1624-1626;  
 i) K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **2006**, *25*, 3422.
- 143 W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goossen, G. R. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.

- 144 a) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724-9725;  
b) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405-3409;  
c) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, F. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13-18.
- 145 a) C. Sui-Seng, A. Castonguay, Y. Chen, D. Gareau, L. F. Groux, D. Zargarian, *Top. Catal.* **2006**, *37*, 81-90;  
b) F.-G. Fontaine, R.-V. Nguyen, D. Zargarian, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299-1306;  
c) L. F. Groux, D. Zargarian, *Organometallics* **2003**, *22*, 4759-4769.
- 146 D. Gareau, C. Sui-Seng, L. F. Groux, F. Brisse, D. Zargarian, *Organometallics* **2005**, *24*, 4003-4013.
- 147 u.a. a) S. Derlin, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6280-6288;  
b) P. Foster, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 71-74;  
c) C. J. Wu, S. H. Lee, S. T. Yu, S. J. Na, H. Yun, B. Y. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 3907-3917;  
d) S. P. Downing, S. C. Guadano, D. Pugh, A. A. Danopoulos, R. M. Bellabarba, M. Hanton, S. Smith, R. P. Tooze, *Organometallics* **2007**, *26*, 3762-3770.
- 148 M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, A. Concepcion Mateo, E. Onate, *Organometallics* **2007**, *26*, 554-565.
- 149 a) D. C. Brookings, S. A. Harrison, R. J. Whithby, B. Crombie, R. V. H. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 4574-4583;  
b) S. Y. Ng, G. K. Tan, L. L. Koh, W. K. Leong, L. Y. Goh, *Organometallics* **2007**, *26*, 3352-3361;  
c) A. Duppu, U. Englert, V. Peters, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4495-4505.
- 150 a) Patent WO 2003013724 20030220 ("Preparation of chiral organometallic complexes for use in asymmetric synthesis", R. J. Whitby, **2003**);  
b) Patent WO 2004020479 20040311 ("Monocyclopentadienyl chromium complexes for olefin polymerization catalysts", S. Mihau, I. Nifant'ev, **2004**).
- 151 a) L. F. Groux, D. Zargarian, *Organometallics* **2001**, *20*, 3811-3817;  
b) L. F. Groux, D. Zargarian, *Organometallics* **2003**, *22*, 3124-3133.
- 152 L. F. Groux, F. Belanger-Gariepy, D. Zargarian, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634-639.
- 153 A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics* **2001**, *20*, 2234-2245.

- 154 a) Y. Kataoka, Y. Saito, K. Nagata, K. Kitamura, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1995**, 833-834;  
b) Y. Kataoka, Y. Saito, K. Nagata, K. Kitamura, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1996**, 577;  
c) Y. Kataoka, Y. Saito, A. Shibahara, K. Tani, *Chem Lett.* **1997**, 621-622;  
d) Y. Kataoka, Y. Iwato, A. Shibahara, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Commun.* **2000**, 841-842;  
e) Y. Kataoka, Y. Iwato, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **2000**, 19, 1810;  
f) Y. Kataoka, A. Shibbahara, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **2001**, 20, 2431-2433;  
g) Y. Kataoka, Y. Nakagawa, A. Shibahara, T. Yamagata, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **2004**, 23, 2095-2099;  
h) D. C. Brookings, S. A. Harrison, R. J. Whithby, B. Crombie, R. V. H. Jones, *Organometallics* **2001**, 20, 4574-4583.
- 155 a) Y. Kataoka, A. Shibahara, Y. Saito, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1998**, 17, 4338-4340;  
b) Y. Kataoka, Y. Iwato, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1999**, 18, 5423-5425.
- 156 N. Junker, persönliche Mitteilung.
- 157 W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-292.

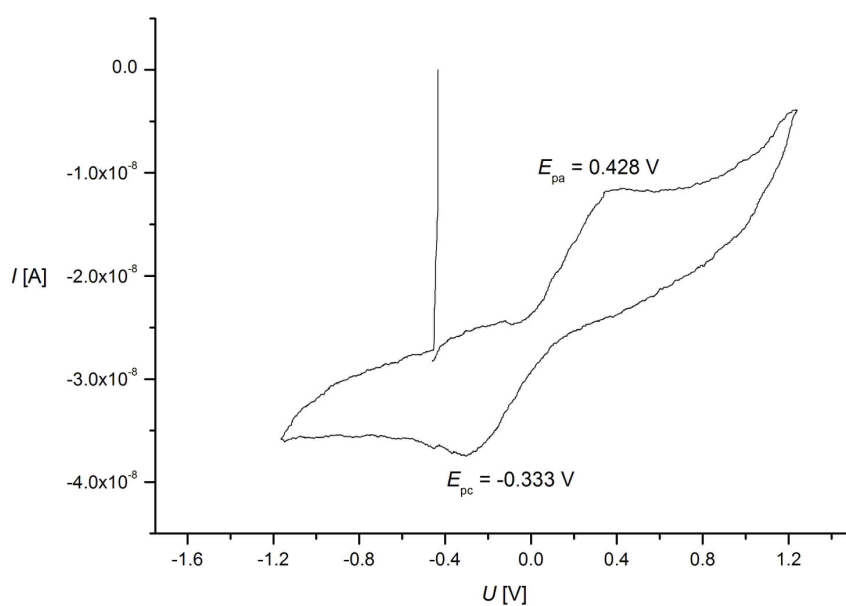
## 6 Anhang

### 6.1 Cyclovoltammogramm der Verbindung **76**



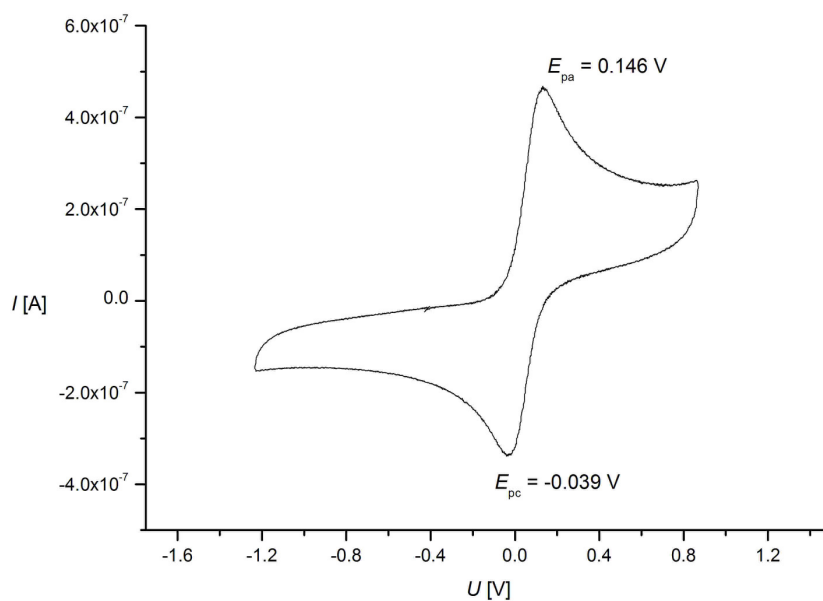
Cyclovoltammogramm von **76** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{76}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

### 6.2 Cyclovoltammogramm der Verbindung **122**



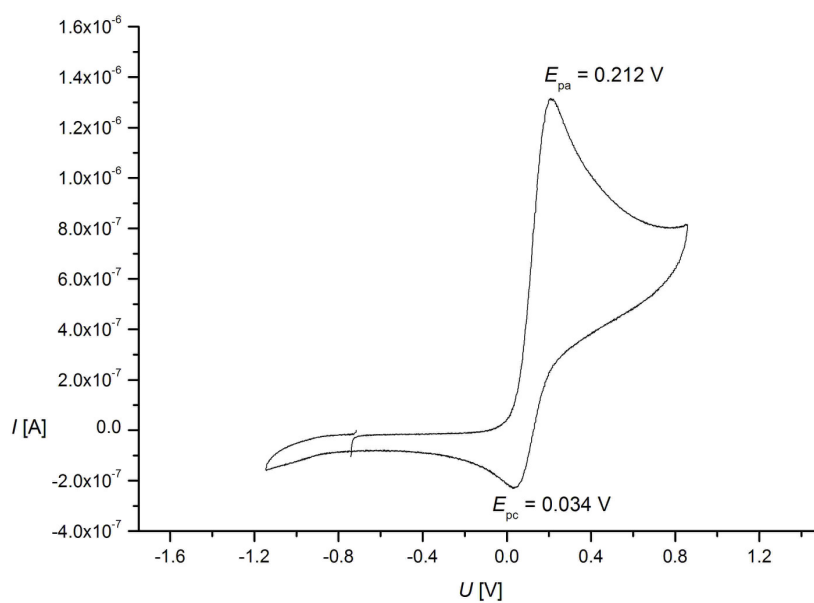
Cyclovoltammogramm von **122** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{122}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

### 6.3 Cyclovoltammogramm der Verbindung **123**



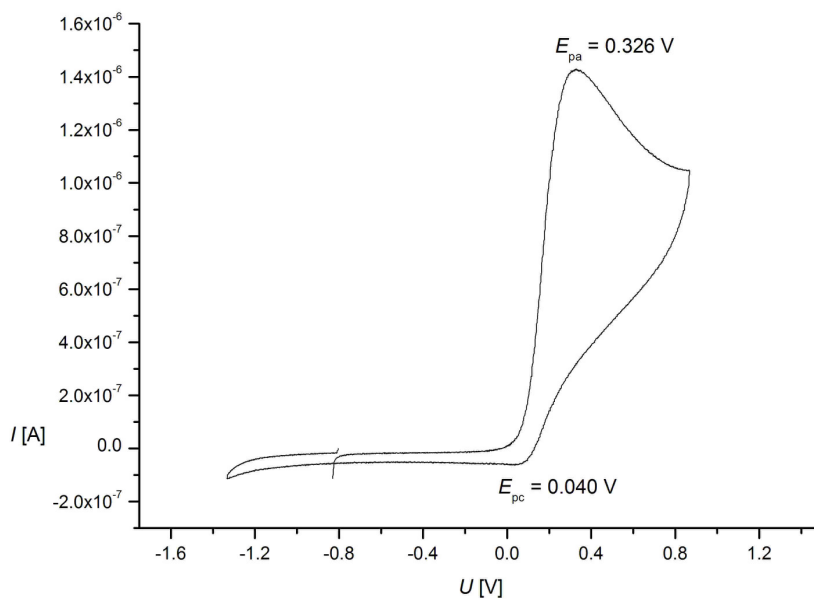
Cyclovoltammogramm von **123** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{123}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

### 6.4 Cyclovoltammogramm der Verbindung **202**



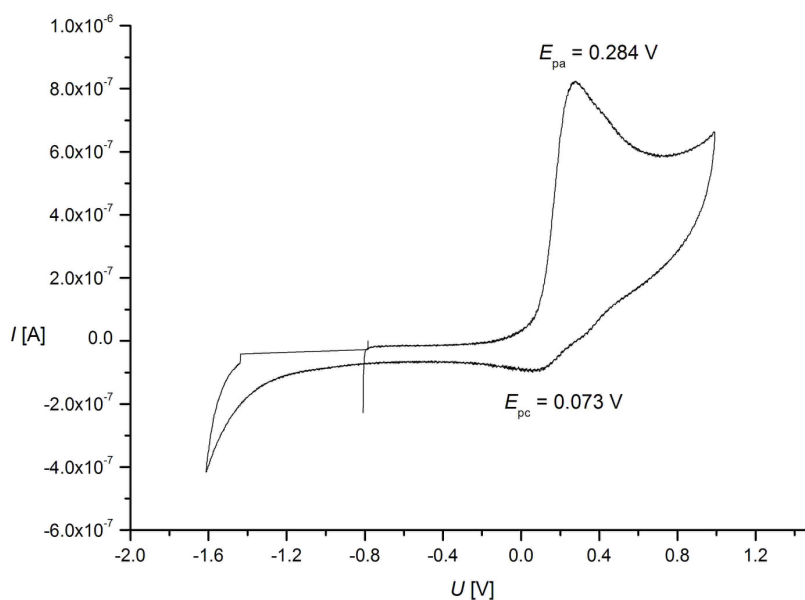
Cyclovoltammogramm von **202** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{202}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

## 6.5 Cyclovoltammogramm der Verbindung **204**



Cyclovoltammogramm von **204** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{204}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

## 6.6 Cyclovoltammogramm der Verbindung **205**



Cyclovoltammogramm von **205** [ $\nu = 1000 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\textbf{205}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ]

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

|                     |                                              |
|---------------------|----------------------------------------------|
| Name                | Stefanie Christina Kohser                    |
| Geburtsdatum/-ort   | 17. Oktober 1981 in Hannover                 |
| Staatsangehörigkeit | deutsch                                      |
| Familienstand       | verheiratet mit Stephan Kohser, geb. Schmidt |

### Schulbildung:

|           |                                                                                       |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1994-2001 | Hölty-Gymnasium in Wunstorf mit dem Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife (Abitur) |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|

### Studium:

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2001- 2006 | <p>Studium des Lehramtes an Gymnasien mit den Fächern Mathematik und Chemie an der Leibniz Universität Hannover</p> <p>Abschluss: Erstes Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien</p> <p>Staatsexamensarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema: „Untersuchungen zur Synthese von Isochromanon-Derivaten aus Benzocyclobutenon“</p> |
| 2006- 2009 | <p>Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema „Neue Cyclopentadienylnickel-Chelatkomplexe mit Phosphor-Seitenarm“</p>                                                                                                                                                                       |

## Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„*The First  $\eta^5$ -Indenylnickel Chelate Complexes with a Pendant Phosphane Tether*”  
Mazhar Hussain, Stefanie Kohser, Karin Janssen, Rudolf Wartchow and Holger Butenschön,  
*Organometallics* **2009**, 28, 5212–5221.

weitere Veröffentlichungen:

„*Synthesis of spiro Anellated Isochromanones by Ring Expansion of Benzocyclobutenones in the Presence of Lithium Diisopropylphosphide*”  
Stefanie C. Kohser, Krishna Gopal Dongol and Holger Butenschön,  
*Heterocycles* **2007**, 74, 339-350.

## Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

### **Neue Cyclopentadienylnickel-Chelatkomplexe mit Phosphor-Seitenarm**

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den

---

(Unterschrift)