

Homoaromatische Nickel(0)-Alken- und Alkin-Komplexe: Computergestützte Optimierung, Synthese und Eigenschaften



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Dietmund Peters
aus Leverkusen

Kiel 2005

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferentin: Prof. Dr. Th. K. Lindhorst

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2006

Zum Druck genehmigt: 24. März 2006

gez. Prof. Dr. J. Grotemeyer, Dekan

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verwendet habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Dietmund Peters

**für Monika
und Ella**

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rainer Herges am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Zeitraum von März 2002 bis Dezember 2005 und mit freundlicher, technischer Unterstützung der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek vom Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Die ^{61}Ni -NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten in enger Zusammenarbeit mit den Spektroskopischen Abteilungen der Institute für Organische Chemie und Anorganische Chemie unter Leitung der Herren Dr. Christian Wolff und Dr. Gerhard Peters.

Die Gliederung der Arbeit wurde so gewählt, dass es dem Leser möglich sein sollte, die Entwicklungsphasen der Arbeit nachzuvollziehen.

Nach einer kurzen allgemeinen *Einleitung* zur Homokonjugation und bereits bekannten Nickel(0)-Komplexen wird die *Aufgabenstellung* näher dargestellt. Danach folgt der Hauptteil, der drei in sich geschlossene Kapitel umfasst. Zu Beginn wird in *Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen* der Weg der theoretischen Entwicklung, von bereits bekannten, hin zu neuen Nickel(0)-Komplexsystemen, im Hinblick auf vorhandene Homoaromatizität, beschrieben. Vorangestellt ist dabei eine kurze Beschreibung der verwendeten Rechenmethoden. Im zweiten Hauptkapitel *Liganden für Nickel(0)-Komplexe* folgt die Beschreibung der Versuche zur Darstellung, der als vielversprechend eingestuften Komplexliganden. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um klassische Organische Synthese. Dem dann folgenden dritten Hauptkapitel *Nickel(0)-Komplexe* kommt eine besondere Bedeutung zu, da es sich hierbei allesamt um sogenannte *open bench*-Synthesen unter strikt einzuhaltenden Inertbedingungen handelt. Den dazu notwendigen Arbeitstechniken der Metallorganischen Chemie ist das Unterkapitel *Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung* gewidmet. Anschließend folgt die Beschreibung der durchgeführten Versuche sowie eine Diskussion der Untersuchungsergebnisse, auch rückblickend auf die zuvor theoretisch vorausgesagten Werte. Im Schlussteil folgen die Kapitel *Schlussbetrachtung und Ausblick* und *Experimentelles*.

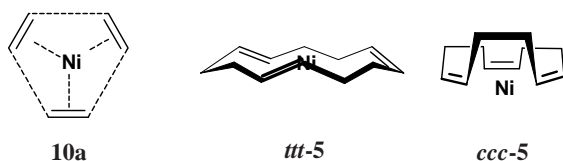
Die Arbeit bildet ein Fundament, das es Nachfolgern ermöglicht, anhand bereits eingeführter Arbeitstechniken und vorhandener Apparaturaufbauten schnell synthetische Erfolge zu erzielen. Ein gewisses persönliches Geschick und der notwendige Ehrgeiz seien dabei natürlich vorausgesetzt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dipl.-Chem. Jan Bornhöft, Dipl.-Chem. Bengt Buchheim-Stehn, Dipl.-Chem. Jan Clausen, Dr. Markus Deichmann, Dr. Tim Dressen, Ute Drieling, Dipl.-Chem. Katharina Elsner, Holger Franzen, Dr. Christoph Heidecke, Stefan Henschel (Ilmvac GmbH), Heike Herden, Prof. Dr. Rainer Herges, Dipl.-Chem. Kirsten Hess, Marion Höftmann, Rüdiger Kargoll, Dipl.-Chem. Felix Köhler, Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Dr. Serge Konrad, Manuela Krannich, Prof. Dr. Thisbe K. Lindhorst, Prof. Dr. Ulrich Lüning, Dipl.-Chem. Sonja Lütje, Regina Meinlschmidt, Dirk Meyer, Dr. Gerhard Peters, Prof. Dr. Klaus-Richard Pörschke (MPI, Mühlheim a. d. Ruhr), Rolf Schmied, Dr. Arne Stademann, Prof. Dr. Felix Tuczec, Dipl.-Chem. Jens Walther, Dipl.-Chem. Michaela Wiegand, Marc Andreas Wilms, Dr. Torsten Winkler, Dr. Christian Wolff.

Besonderer Dank gilt vier Menschen aus meinem persönliches Umfeld: Meiner Frau Monika, unserer Tochter Ella (geboren am 13.12.2005) sowie unseren Freunden Katrin und Ronny Becker.

Dietmund Peters, Kiel

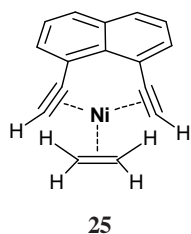
Kurzdarstellung



Nach Untersuchungen von Herges et al. koordiniert im Prototyp der planaren Übergangsmetall-Alken-Komplexe, dem Trisethylnickel(0) (**10a**), nicht nur das Zentralatom mit den drei Ethylenliganden, sondern es besteht eine starke homoaromatische Wechselwirkung der Ethylenliganden untereinander. Nach ab initio Rechnungen beträgt der Ringstrom durch das π -System der drei Ethylenmoleküle etwa 60 % des diatropen Ringstromes von Benzol. Das System befindet „sich auf halbem Wege“ zur Trimerisierung zu Cyclohexan.

Um die theoretisch gefundene Homoaromatizität experimentell nachzuweisen, wurden zwei isomere Trisalkennickel(0)-Komplexe synthetisiert, *cis,cis,cis*- (**ccc-5**) und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**). In **ccc-5** liegt eine planare Geometrie, ähnlich wie in der Stammverbindung **10a** vor. Im all-*trans*-Isomer **ttt-5** sind die Ethyleneinheiten um etwa 26° aus der Ebene verdrillt und daher sollte auch die Homoaromatizität reduziert sein.

Da das Nickelatom genau im Zentrum des diatropen Ringstromes liegt, sollte es im all-*cis*-Isomer **ccc-5** gegenüber dem all-*trans*-Isomer **ttt-5** eine deutliche Hochfeldverschiebung erfahren. Beide Komplexe wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt und die Hochfeldverschiebung durch ^{61}Ni -NMR bestimmt. Sie beträgt 50 ppm.



Durch die Homokonjugation der Ethyleneinheiten untereinander und die Koordination zum zentralen Nickelatom werden die Eigenschaften der π -Systeme drastisch verändert (z. B. starke Absenkung des LUMOs), und damit sollte sich auch die Reaktivität (z. B. in Cycloadditionen) erhöhen. Mithilfe von ab initio- und Dichtefunktional-Berechnungen wurden daher Liganden entworfen und optimiert, bei denen zwei Ethinyl-Einheiten in optimaler Geometrie für die Koordination zum Nickel vor-orientiert sind und eine Ethylen-Einheit aufnehmen können, die dann katalytisch zur Reaktion gebracht werden könnte. Aufgrund der Berechnungen als besonders geeignet hat sich das planare 1,8-Diethylnaphthalinnickel(0) (**25**) erwiesen. Da die terminalen Wasserstoffatome in der Ebene liegen, passt ein Alken, dessen Substituenten bei der Koordination nach oben und unten gerichtet sind, wie ein Schlüssel ins Schloss.

Der Komplex mit einem Phosphinliganden an der dritten Koordinationstelle wurde synthetisiert. Vermutlich lagert er zu einem Nickelcyclopentadien um. Weitere, sterisch stärker abgeschirmte Liganden wurden theoretisch vorhergesagt und optimiert.

Der Komplex mit einem Phosphinliganden an der dritten Koordinationstelle wurde synthetisiert. Vermutlich lagert er zu einem Nickelcyclopentadien um. Weitere, sterisch stärker abgeschirmte Liganden wurden theoretisch vorhergesagt und optimiert.

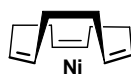
Abstract



10a



ttt-5



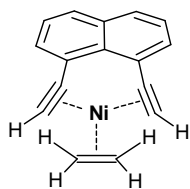
ccc-5

According to investigations of Herges et al., the parent structure and prototype of planar transition metal alkene complexes, the trisethylene nickel(0) (**10a**), exhibits unexpected and interesting

properties. Besides the coordination to the central metal atom the ethylene ligands interact with each other in a homoaromatic conjugation. Ab initio calculations predict that the ring current through the π system of the three ethylene units amounts to about 60 % of the one of benzene. The system is caught "half way" to the trimerisation to cyclohexane.

For an experimental proof of the theoretically predicted homoaromaticity, two isomeric trisalkene nickel(0) complexes were synthesized: the *cis,cis,cis*- (***ccc-5***) and the *trans,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatriene nickel(0) (***ttt-5***). ***ccc-5*** exhibits a planar geometry similar to the parent system **10a**. In the trans isomer ***ttt-5***, however, the ethylene units are twisted by about 26° out of plane. Therefore, the homoaromaticity should be reduced.

Since the nickel atom is located exactly in the center of the diatropic ring current, the cis isomer ***ccc-5*** should exhibit a pronounced high field shift as compared to the trans compound ***ttt-5***. Both complexes were synthesized in this dissertation and the high field shift was determined by ^{61}Ni NMR. It amounts to 50 ppm.



25

Due to the homoconjugation of the ethylene units among one another and because of the coordination to the central nickel atom, the properties of the π systems are drastically changed (e. g. strong lowering of the LUMO energy) and therefore the reactivity (e. g. with respect to cycloadditions) should be increased. With the aid of ab initio and density functional theory calculations ligands were designed that include two ethyne units in an optimum geometry for the coordination to

nickel. The third unit (ethylene) will be coordinated for catalytic reactions. According to the calculations, planar 1,8-diethynynaphthalene nickel(0) (**25**) is particularly suitable for our purposes. Since the terminal H atoms lie within the molecular plane, an alkene with its substituents above and underneath the plane fits perfectly like a key to the lock.

The complex with a phosphine ligand at the third coordination site was synthesized. Obviously, it rearranges to the nickel cyclopentadiene. Further, sterically more hindered ligands were theoretically designed and optimized.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzdarstellung	III
Abstract	V
1. Einleitung	1
1.1. Cyclooligomerisierung von Olefinen	1
1.2. Binäre, trigonal-koordinierte Nickel(0)-Komplexe	3
1.3. Homoaromatizität in cyclischen Triolefinen	4
1.4. Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID	6
2. Aufgabenstellung	11
3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen	13
3.1. Rechenmethoden	13
3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen	14
3.2.1. Bindungsverhältnisse in binären, trigonal-koordinierten Nickel(0)-Alken- und Alkin-Komplexen	17
3.2.2. Das Konzept: Schlüssel-Schloss-System	22
3.2.3. Der strukturelle Entwurf: Strukturschablone	27
3.2.4. Die strukturelle Anpassung: Modellverbindungen	34
3.2.5. Qualitative Betrachtung der entwickelten Modellverbindungen	47
4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe	49
4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (<i>ccc-7</i>)	49
4.1.1. Synthese von <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (<i>ccc-7</i>) nach Trauer und Haufe	50

4.1.2.	Synthese von <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (ccc-7) nach Untch und Martin	54
4.2.	Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen	67
4.2.1.	1,8-Diethylnaphthalin (37) und 5,6-Diethynylacenaphthen (39)	67
4.2.2.	<i>endo,endo</i> -1,3-Diethynylcyclobutan, (endo,endo-29)	91
4.2.3.	<i>syn</i> -8,16-Diethynyl-[2.2]metacyclophan-19-dien (syn-38)	92
4.3.	Ligand zur Stabilisierung von Nickel(0)-Komplexlösungen	93
5.	Nickel(0)-Komplexe	97
5.1.	Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung	97
5.1.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	98
5.1.2.	Der Startkomplex <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ttt-5)	104
5.1.3.	Die Folgekomplexe	112
5.2.	Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen	115
5.2.1.	Startkomplexe	115
5.2.2.	Folgekomplexe	123
5.2.3.	³¹ P- und ⁶¹ Ni-NMR-spektroskopische Untersuchungen	128
5.2.4.	Komplexierung von 1,8-Diethylnaphthalin (37) mit Nickel(0)	137
6.	Schlussbetrachtung und Ausblick	143
7.	Experimentelles	145
7.1.	Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden	145
7.2.	Titrationmethoden	149
7.2.1.	Bestimmung der Molarität einer Butyllithiumlösung	149
7.2.2.	Komplexometrische Bestimmung von Nickel(II)-Ionen	150
7.3.	Liganden für Nickel(0)-Komplexe	151
7.3.1.	Synthese von <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (ccc-7)	151
7.3.1.1.	Synthese aus <i>cis,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (ctt-7)	151
7.3.1.2.	Synthese aus <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien (ttt-7)	154
7.3.2.	Synthese von 1,8-Diethylnaphthalin (37)	160
7.3.3.	Synthese von 5,6-Diethynylacenaphthen (39)	166
7.3.4.	Synthese von Di- <i>tert.</i> -butyl- <i>iso</i> -propylphosphin (68)	169
7.4.	Nickel(0)-Komplexe	171

7.4.1.	Synthese von <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ttt-5</i>) . . .	171
7.4.2.	Stabilisierung von <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ttt-5</i>) mit Di- <i>tert.</i> -butyl- <i>iso</i> -propylphosphin (68)	172
7.4.3.	Synthese von Bis(<i>cis,cis</i> -1,5-cyclooctadien)nickel(0) (<i>cc-6</i>)	173
7.4.4.	Synthese von <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ccc-5</i>)	174
7.4.5.	Stabilisierung von <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ccc-5</i>) mit Di- <i>tert.</i> -butyl- <i>iso</i> -propylphosphin (68)	175
7.4.6.	Synthese von Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73)	176
7.4.7.	Synthese von Triphenylphosphin-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (78)	177
7.4.8.	Synthese von Trimethylphosphin-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (79)	177
A.	Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen	179
A.1.	<i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ccc-5</i>)	180
A.2.	<i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (<i>ttt-5</i>)	182
A.3.	Bis-(<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien)nickel(0) (<i>cc-6</i>)	183
A.4.	<i>planar</i> -Tris(ethylen)nickel(0) (10a)	185
A.5.	Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetracyanoethylennickel(0) (CN-10)	187
A.6.	Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0) (Me-10)	189
A.7.	Tetracarbonylnickel(0) (14)	191
A.8.	<i>planar</i> -fixiertes Tris(ethin)nickel(0) (15a)	192
A.9.	Tris(ethin)nickel(0) (15c)	193
A.10.	Tribenzocyclinnickel(0) (16)	194
A.11.	Ethylen-1,4-bismethylencyclohexannickel(0) (22)	196
A.12.	Ethylen-1,2-diethinylbenzolnickel(0) (23)	198
A.13.	Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)	200
A.14.	Ethylen-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (25)	210
A.15.	Ethylen-1,8-diethinyl- <i>o,m,p</i> -dimethylnaphthalinnickel(0) (<i>o,m,p</i>-Me-25)	212
A.16.	Ethylen-1,8-diethinyl- <i>o</i> -dinitronaphthalinnickel(0) (<i>o</i>-NO₂-25)	218
A.17.	Ethylen-5,6-diethinylacenaphthennickel(0) (26)	220
A.18.	Ethylen- <i>endo,endo</i> -1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (<i>endo,endo</i>-30)	222
A.19.	Ethylen- <i>all-endo</i> -2,4-dibenzyl-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (<i>all-endo</i>-Bz-30)	224
A.20.	Ethylen- <i>syn</i> -8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (<i>syn</i>-31)	227
A.21.	Ethylen- <i>syn</i> -8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (<i>syn</i>-32)	230

Inhaltsverzeichnis

A.22. 1,8-Diethylnaphthalin (37)	232
A.23. Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73)	234
A.24. Trimethylphosphin-bisethylennickel(0) (76)	237
B. NMR-Spektren synthetisierter Nickel(0)-Komplexe	239
B.1. <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ttt-5)	240
B.2. <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ccc-5)	241
B.3. <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ttt-5) (I) und <i>cis,cis,cis</i> -1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ccc-5) (II,III)	242
B.4. Bis-(<i>cis,cis</i> -cyclooctadien)nickel(0) (cc-6)	243
B.5. Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73) mit Phosphin-Additiv 68	244

1. Einleitung

1.1. Cyclooligomerisierung von Olefinen

Spätestens seit Reppe et al. Ende der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts die Entdeckungen zur cyclischen Oligomerisation von Acetylen (**1**) an Nickel zu Cyclooctatetraen (**2**)^[1] bzw. zu Benzol (**3**)^[2] veröffentlichten (Abbildung 1.1), besteht großes Interesse an der Aufklärung des zugehörigen Mechanismus.^[3-9] Im Laufe der dadurch angeregten Forschung, den Einfluss von Nickel auf die cyclische Oligomerisation zu klären, wurde von Wilke die Cyclooligomerisierung von 1,3-Butadien (**4**) am „nackten Nickel“ entdeckt (Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite).^[10-12] „Nacktes Nickel“ bezeichnet dabei die besonders zum Austausch von Liganden geeigneten Verbindungen von Nickel(0), wie *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-**5**) und Bis-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (*cc*-**6**). Ein guter Einblick in die Forschungsarbeiten von Wilke auf diesem Gebiet ist in der Literatur gegeben.^[13,14] Die Reaktion am „nackten Nickel“ bietet die Möglichkeit, gezielt zwischen einer Trimerisierung oder, durch Zugabe geeigneter Phosphinliganden, einer Dimerisierung von **4** zu wählen. Die Cyclotrimerisierung führt dabei zu den drei Konfigurationsisomeren *trans,trans,trans*- (*ttt*-**7**), *cis,trans,trans*- (*ctt*-**7**) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*cct*-**7**)^[15]. Das verbleibende Isomer *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc*-**7**)^[16,17] entsteht nicht.¹

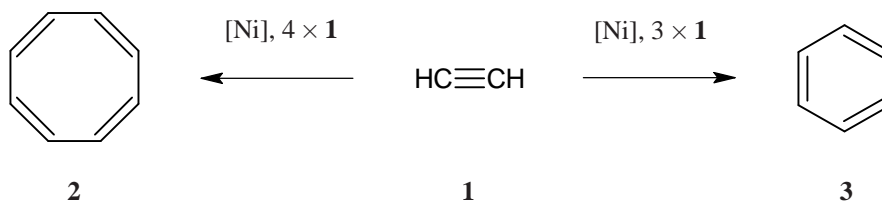


Abbildung 1.1. Die cyclische Oligomerisation von Acetylen (**1**) an Nickelverbindungen nach Reppe. Je nach Bedingung führt die Reaktion zu Cyclooctatetraen (**2** [links]) oder zu Benzol (**3** [rechts]).

¹ Ein Umstand, der in Kapitel 4 *Liganden für Nickel(0)-Komplexe* nochmals thematisiert wird.

1. Einleitung

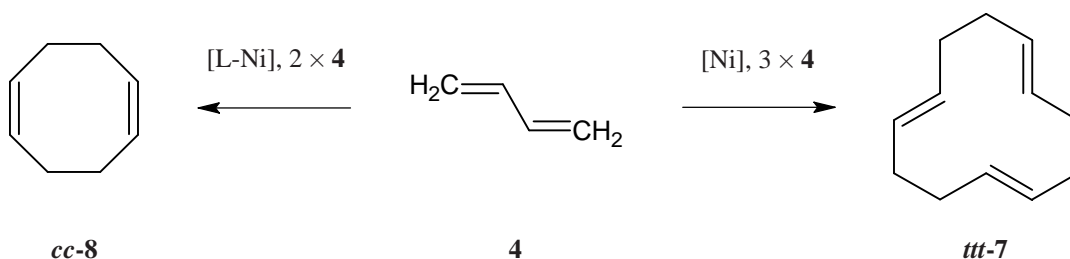


Abbildung 1.2. Die Cyclooligomerisierung von 1,3-Butadien (**4**) an Nickel(0)-Katalysatoren nach Wilke. Je nach Bedingung führt die Reaktion zu *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**cc-8**) oder zu drei der vier möglichen Konfigurationsisomere des 1,5,9-Cyclododecatriens **7**, hier exemplarisch das *trans,trans,trans*-Isomer **ttt-7**.

Die Besetzung einer Koordinationsstelle am „nackten Nickel“ mit Triphenylphosphin **11** ergibt einen Ligand-Nickel(0)-Katalysator ([L-Ni]), der u. a. zu dem Cyclodimerisierungsprodukt *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**cc-8**) führt. Obwohl die Tri- und Dimerisierungsprodukte wichtige, großtechnisch hergestellte Substanzen darstellen, ist der genaue Mechanismus noch bis heute Gegenstand intensiver Forschung.^[18–20] Einige wichtige Anwendungsgebiete der genannten Verbindungen sind: Die Hydrierung der Cyclododecatrien-Isomere **ttt-7** und **ctt-7** zu Cyclododecan **12**, dem Zwischenprodukt der Laurinlactam-Synthese; Selektive Hydrierung von **cc-8** zu Cycloocten **13**, dem Monomer von Polyoctenamer; Die Bromierung von **cc-8**, zu einem effektiven Flammschutzmittel für Kunststoffe.^[21]

1.2. Binäre, trigonal-koordinierte Nickel(0)-Komplexe

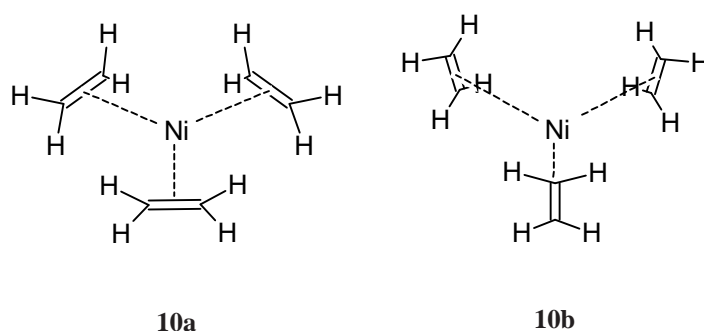


Abbildung 1.3. Die zwei D_{3h} -symmetrischen Isomere von Tris(ethylen)nickel(0) (**10**): *planar* **10a** und *upright* **10b**.

1.2. Binäre, trigonal-koordinierte Nickel(0)-Komplexe

Neben dem oben bereits erwähnten *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) ist ein weiterer Meilenstein in der Erforschung der (Katalyse-)Chemie des nullwertigen Nickels die Synthese der Verbindung Tris(ethylen)nickel(0) (**10**) durch Wilke.^[13] Wilke bezeichnet diesen Komplex in seiner Veröffentlichung als „Stammverbindung aller Olefin-Nickel(0)-Komplexe“, analog dem Tetracarbonylnickel(0) (**14**), der Stammverbindung der Carbonyl-Nickel(0)-Komplexe. Nickel ist hierin, anders als bei den oben beschriebenen Verbindungen, den Cyclopolyolefinen, von drei separaten Ethylen-Einheiten koordiniert. Der scheinbar einfache Aufbau der Verbindung täuscht darüber hinweg, dass es erst durch weitere Untersuchungen möglich war, die Struktur genauer zu bestimmen.^[22] Prinzipiell sind zwei D_{3h} -symmetrische Isomere denkbar (Abbildung 1.3). Eines, in dem alle C-Atome innerhalb einer Ebene liegen, das sogenannte *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) und das *upright*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10b**), in dem jede Ethyleneinheit um 90° um die zentrale Ethylen-Nickel-Verbindungsachse gedreht ist. Anhand von ab initio-Berechnungen wurde vorausgesagt, dass die *planar*-Struktur **10a** um $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler sei als die *upright*-Form **10b**.^[23] Der Grund dafür sei die effizientere Wechselwirkung der π^* -Orbitale der Ligand-Einheiten mit den 3d-Orbitalen des Zentralatoms.^[22] Der *upright*-Komplex **10b** ist synthetisch nicht zugänglich, sodass experimentelle Vergleiche ausblieben.

Die Ethin-Analogons *planar*- (**15a**) und *upright*-Tris(ethin)nickel(0) (**15b**), sind synthetisch nicht zugänglich. Es wurde aber von Youngs das zu **15a** entsprechende Derivat 1,2;5,6;9;10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulennickel(0), Tribenzocyclinnickel(0) (**16**) dargestellt (Abbildung 1.4 auf der nächsten Seite).^[24-26]

1. Einleitung

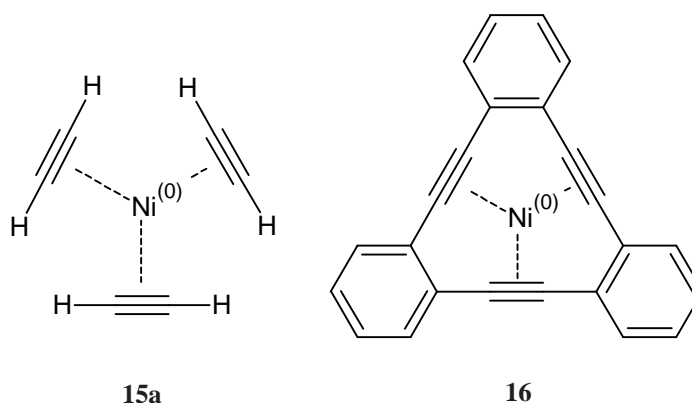


Abbildung 1.4. Nicht synthetisierbares *planar*-Tris(ethin)nickel(0) (**15a**) und dessen darstellbares Derivat 1,2;5,6;9;10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulennickel(0), Tribenzocyclinnickel(0) (**16**).

1.3. Homoaromatizität in cyclischen Trioolefinen

1959 führte Winstein den Begriff „Homoaromatizität“ ein, und beschrieb damit die Wechselwirkungen im 3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation, dem „Tris-homocyclopropenyl-Kation“ (**17**).^[27] Die Homoaromatizität ist dabei ein Spezialfall der Homokonjugation. Der Begriff „Homokonjugation“ beschreibt den Zustand, dass in einem cyclischen System die Konjugation nicht zwingend vollständig aufgehoben wird, wenn gesättigte Verknüpfungen zwischen konjugierte π -Bindungen eingefügt werden.^[28] Bei diesen Verknüpfungen handelt es sich typischerweise um CH_2 -Gruppen, aber auch längere Alkylketten oder Heteroatomeinheiten sind möglich. Die Konjugation der π -Bindungen wird dabei, die gesättigte Verknüpfung übergehend fortgesetzt. Es wird grundsätzlich zwischen der *through space*-, auch *no bond* und der σ -, auch *bond*-Homokonjugation unterschieden (Abbildung 1.6 auf der nächsten Seite). Der Begriff „Homoaromatizität“ beschreibt den enger definierten Zustand, dass eine durch Homokonjugation vorliegende $4n+2$ Elektronen-Wechselwirkung zu aromantypischen Eigenschaften^[29] einer Verbindung führt.

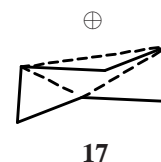


Abbildung 1.5. Tris-homocyclopropenyl-Kation **17**

Die Vorstellung der Homoaromatizität führt, teilweise noch bis heute, zu Diskussionen über derartige Wechselwirkungen in cyclischen Trioolefinen.^[16,30–36] Einige ausgewählte Verbindungen sind *cis,cis,cis*-1,4,7-Cyclononatrien (**ccc-18**)^[30,37,38], Tricyclo-[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-trien, Triquinacen (**19**)^[39], *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**)^[16] und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclo-

1.3. Homoaromatizität in cyclischen Trioolefinen

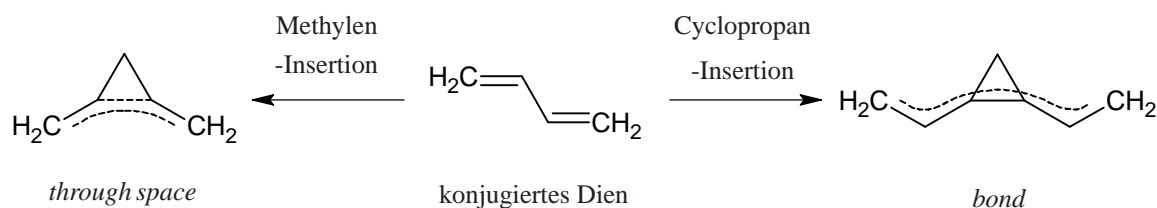


Abbildung 1.6. Beispiele für Homokonjugation. links: *through space*-, auch *no bond*-Homokonjugation; rechts: σ -, auch *bond*-Homokonjugation.

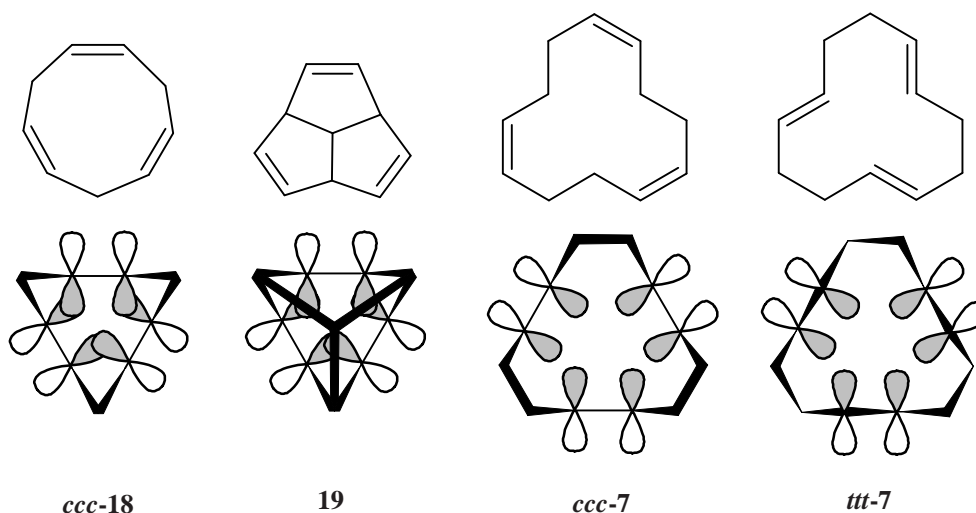


Abbildung 1.7. Vier Verbindungen, deren mögliche Homoaromatizität, teilweise noch bis heute, in der Literatur diskutiert wird. *cis,cis,cis*-1,4,7-Cyclononatrien (**ccc-18**), Tricyclo-[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-trien, Triquinacen (**19**), *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-7**). oben: Die allgemein verwendeten Strukturformeln; unten: Die p-Orbitale, die zu einer möglichen Überlappung befähigt sind.

dodecatrien (**ttt-7**)^[10] (Abbildung 1.7). An **ccc-18** und **19** konnte zwar mittels Photoelektronenspektroskopie eine geringe Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen festgestellt werden, NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Bestimmung der Hydrierungswärme konnten aber keine signifikante Stabilisierung bestätigen.^[34]

Im Falle von **ccc-7** konnte eine mögliche Homokonjugation bisher experimentell nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür liegt in den möglichen Konformationen (Abbildung 1.8 auf der nächsten Seite).^[40] Kraftfeldberechnungen ergaben, dass die *Helix*-Konformation **ccc-7a** das globale Energieminimum darstellt. Das energetisch nächsthöhere Minima (+ 2.5 kJ · mol⁻¹), die bei Raumtemperatur überwiegt, ist die sogenannte *Sattel*-Konformation **ccc-7b**. Die für eine Homo-

1. Einleitung

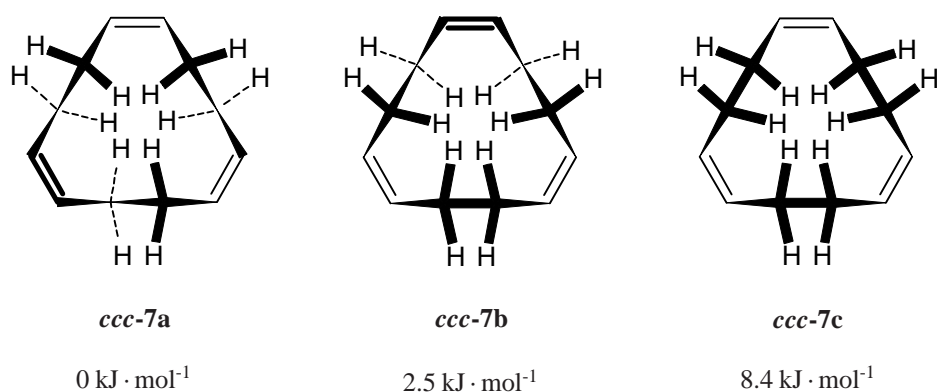


Abbildung 1.8. Die drei Hauptkonformere **a-c** von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) und deren relative Energiedifferenzen zu **ccc-7a**. links: *Helix ccc-7a*; mitte: *Sattel ccc-7b*; rechts: *Krone ccc-7c*.

konjugation notwendige *Kronen*-Konformation **ccc-7c** hingegen ist um $8.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energiereicher als **ccc-7a**, und nach Anet nur im Hochtemperaturbereich ausreichend vorhanden.

1.4. Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID

Die ACID-Methode bietet eine Möglichkeit, die Dichte delocalisierter Elektronen in Molekülsystemen anschaulich darzustellen. Daher ist die Methode bestens dazu geeignet, homokonjugative Effekte zu untersuchen. Zur Quantifizierung der Homokonjugation wurde der kritische Isooberflächenwert (*critical isosurface value*, CIV) eingeführt. Es handelt sich dabei um den niedrigsten Wert zwischen zwei wechselwirkenden Einheiten, der eine noch durchgehende ACID-Isooberfläche gestattet.

Neue Untersuchungen^[41,42] der Arbeitsgruppe Herges auf Basis von DFT-Berechnungen unter Verwendung der ACID-(*anisotropy of the induced current density*)-Methode^[43] geben eine Antwort auf die Frage der Homoaromatizität in cyclischen Triolefinen. Für Triquinacen **19** konnte nach theoretischen Untersuchungen keine Homoaromatizität festgestellt werden. Bei dem Standard-ACID-Isooberflächenwert ($IV = 0.05$) sind die π -Einheiten deutlich voneinander separiert. Auch bei einem verringerten Wert von $IV = 0.027$, dem Wert der Homokonjugation von Cycloheptatrien (**20**)^[43], ist keine *through space*-Wechselwirkung erkennbar.

Die ACID-Methode kann neben der Untersuchung „normaler“ organischer Molekülsysteme auch auf metallorganische Molekülsysteme angewendet werden. Damit bietet sich die Möglichkeit,

1.4. Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID

die erwähnten binären, trigonal-koodinierten Olefin-Nickel(0)-Komplexsysteme **10a,b**, **15a,b** sowie **ttt-5** und **ccc-5** auf homokonjugative Effekte hin zu untersuchen. Dabei wurde festgestellt, dass in *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) eine deutliche Homokonjugation der Ethyleneinheiten vorliegt (Abbildung 1.9 auf Seite 9). Der kritische Isooberflächenwert liegt bei CIV = 0.0639, und nur um 0.01 Punkte unter dem der π -Konjugation von Benzol (**3** [CIV = 0.0739]). Demnach ist **10a** homoaromatisch, was die Bevorzugung dieser Struktur gegenüber der *upright*-Form **10b** (CIV = 0.0263) erklärt. Für ein entsprechendes *planar*-Tris(ethin)nickel(0) (**15a**) wird, wegen der sterischen Wechselwirkungen der Acetylenprotonen, eine leicht verdrillte D_3 -symmetrische Struktur **15c** vorausgesagt, der kritische Isooberflächenwert liegt bei CIV = 0.0565. Für die *upright*-Form **15b** ist keine ACID-Isooberfläche mit Ligand-Ligand-Wechselwirkung vorhanden.

Die Untersuchungen von Herges et al. mit Hilfe der ACID-Methode erklären auch den von Wilke^[44] berichteten vollständigen Austausch des all-*trans*-Liganden **ttt-7** gegen sein all-*cis*-Isomer **ccc-7** am all-*trans*-Nickel(0)-Komplex **ttt-5**. Zwar ist die konformative Spannungsenergie im resultierenden Komplex **ccc-5** um $35.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31g(d,f)) höher als im Edukt **ttt-5**, aber dafür ist Nickel darin auch um $42.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31g(d,f)) stärker gebunden. Als Ursache dafür wird die Homokonjugation in **ccc-5** aufgrund der planaren Anordnung der Olefin-Einheiten angenommen (Abbildung 1.10 auf Seite 9). Die chemische Verschiebung des Nickel(0)-Zentralatoms soll, nach DFT-Berechnungen, aufgrund der Homoaromatizität und des damit verbundenen Ringstrom-Effektes im ^{61}Ni -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von -508 ppm zeigen. Der experimentelle Nachweis ist Teil dieser Arbeit.

1.4. Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID

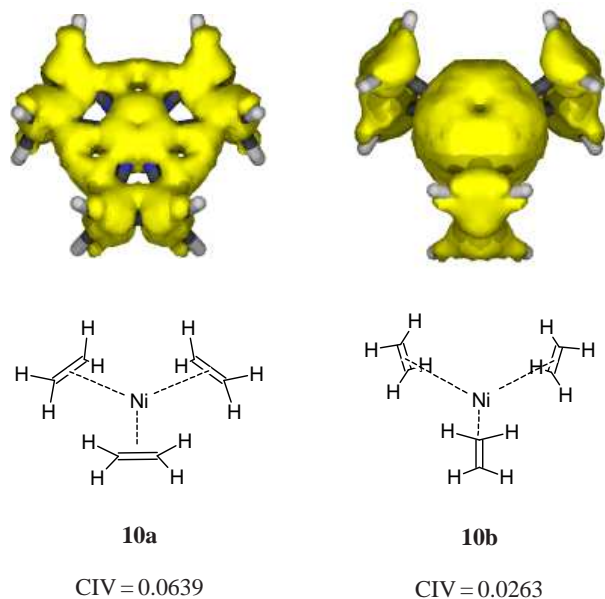


Abbildung 1.9. Die Standard-ACID-Isooberflächen ($IV = 0.05$) sowie die zugehörigen kritischen Isooberflächenwerte (CIV) von *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) und *upright*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10b**).

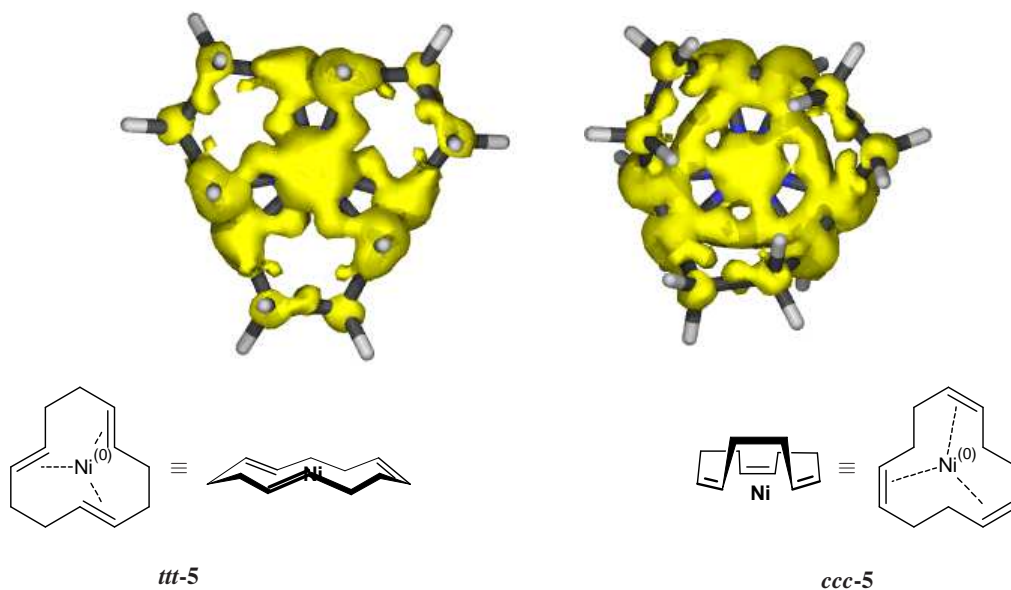


Abbildung 1.10. Die Standard-ACID-Isooberflächen ($IV = 0.05$) von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**). Neben der perspektivischen Darstellung sind die allgemein verwendeten Strukturformeln angegeben.

2. Aufgabenstellung

Die Untersuchung der Homokonjugation und deren NMR-spektroskopische Effekte in trigonal-koodinierten Nickel(0)-Komplexen bilden die Grundlage dieser Arbeit. Dabei umfasst die Aufgabenstellung im Groben zwei Teile.

Zum Einen sollen für das bereits synthetisierte *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) und sein nicht darstellbares *upright*-Isomer **10b** die Modellverbindungen *cis,cis,cis*-(**ccc-5**) und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) synthetisiert und anschließend mittels ^{61}Ni -NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Da das Nickelatom sich jeweils im Zentrum des Komplexes befindet, stellt es quasi eine NMR-Sonde dar. Der durch die Homokonjugation in **ccc-5** im Magnetfeld induzierte diatrophe Ringstrom sollte NMR-spektroskopisch eine Hochfeldverschiebung von Nickel gegenüber **ttt-5** zur Folge haben. Dies wäre eine experimentelle Unterstützung der theoretischen Aussagen zur Homokonjugation der Tris(ethylen)nickel(0)-Komplexe **10a** und **10b**.^[41]

Zum Anderen soll die gezielte Entwicklung und die Synthese neuer homoaromatischer Nickel(0)-Komplexe durchgeführt werden. Aufgabe dabei ist es, mit Hilfe der AICD-Methode^[43] Nickel(0)-Komplexliganden zu entwickeln, die eine möglichst ausgeprägte Homokonjugation des Komplexes hervorrufen. Die Auswahl erfolgt dabei über die Abschätzung des CI-Wertes.

Diese Liganden sollen dann zur Synthese und Untersuchung neuer homoaromatischer Nickel(0)-Komplexe eingesetzt werden.

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

3.1. Rechenmethoden

Die computergestützte Optimierung homoaromatischer Nickel(0)-Komplexe basiert auf der von Herges entwickelten ACID-(*anisotropy of the induced current density*)-Methode.^[43] Dabei wird, wie der Name vorgibt, die Anisotropie der induzierten Stromdichte als Kriterium der Stärke der Delokalisierung von Elektronen (Konjugation) in Molekülen herangezogen. Einen guten Überblick gibt ein kürzlich veröffentlichter Artikel.^[45] Im Wesentlichen wird berücksichtigt, dass in Bereichen delokalierter Elektronen eine Richtungsänderung des Magnetfeldes eine größere Auswirkung zeigt, als in Bereichen lokalisierter Elektronen. Die daraus resultierende Anisotropie der induzierten Stromdichte ist ein Skalarfeld, und damit unabhängig von der Orientierung des Magnetfeldes. Dieser Ansatz umgeht einige Nachteile der gebräuchlichen Methode, lediglich die induzierte Stromdichte zu berechnen, um Delokalisierung zu betrachten. Dabei handelt es sich nämlich um ein Vektorfeld, welches von der Orientierung des äußeren Magnetfeld zum Molekül abhängt. Da die Länge der Vektoren zudem proportional zur Größe des induzierten Stromes ist, ist die Betrachtung der Stromdichte nur für planare bzw. fast planare Molekülsysteme, durch die Wahl der Molekülebene als Projektionsebene, eindeutig. Die Beschreibung nicht planarer Moleküle kann dagegen sehr kompliziert werden. Ein weiterer Vorteil der hier verwendeten Methode ist, dass die Anisotropie der induzierten Stromdichte keine Funktion der Gesamtelektronendichte darstellt, sondern ausschließlich delokalisierte Elektronen berücksichtigt werden. Die Visualisierung der Stromdichtevektoren beschreibt daher direkt diatropie bzw. paratropie Ringströme. Die Methode ist nach den Untersuchungen von Herges bestens dazu geeignet, die allgemein gebräuchlichen Darstellungen der Konjugation klassischer organischer Moleküle, wie Benzol oder Phorphan, zu visualisieren. Darüber hinaus können die wichtigen strukturellen Aspekte der *throughbond/through bond*-Wechselwirkungen in Cyclophanen sowie auch stereochemische Beeinflussung von Reaktionen durch Sekundär-Orbitalwechselwirkungen der Diels-

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

Alder-Reaktion anschaulich dargestellt werden. Diese Beispiele zeigen bereits die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode. Die erfolgreiche Übertragung der ACID-Methode auf Übergangsmetall-organische Komplexe^[42] (vgl. *1.4 Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID*) bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98^[46] bzw. Gaussian 03^[47] durchgeführt. Geometrieoptimierungen wurden folgend den Arbeiten von Herges mit dem gradientkorrigierten Austauschfunktional Becke 3 Parameter Funktional (B3)^[48,49] unter Verwendung der Korrelationsfunktionale nach Lee, Young und Parr (LYP)^[50] durchgeführt. Die Orbitalbeschreibung erfolgte dabei durch einen *split valence*-Basissatz unter Verwendung von Polarisations- und Diffusfunktionen (6-31+g(d)^[51]). Die Ordnung der stationären Punkte wurde anhand einer Frequenzanalyse ermittelt. Zur Berechnung der Stromdichte wurde die CSGT- (*continuous set of gauche transformations*)-Methode benutzt.^[52,53] Zur Quantifizierung der Delokalisierung von Elektronen (Homokonjugation) einer Verbindung wurde der kritische Isooberflächenwert (*critical isosurface value*, CIV) herangezogen. Dieser beschreibt den ACID-Isooberflächenwert (*isosurface value*, IV), an dem die Steigung des Skalarfeldes zwischen zwei betrachteten Moleküleinheiten null ist. Ein hoher CI-Wert zeigt dabei eine starke Konjugation an.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Wie im ersten Kapitel bereits beschrieben, gibt es eine Reihe binärer, trigonal-kordinierter Nickel(0)-Komplexe, die im Hinblick auf mögliche Homoaromatizität hin untersucht wurden (vgl. Kapitel *1.4 Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID*).^[41,42] Drei, hier aufgrund hoher CI-Werte als besonders interessant eingestufte Verbindungen sind: das D_{3h} -symmetrische *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**), CIV = 0.0639 (Anhang A.4), dessen Ethylen-verbrücktes Derivat *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**), CIV = 0.0628 (Anhang A.1) sowie das annähernd planare D_3 -symmetrische Tris(ethin)nickel(0) (**15c**), CIV = 0.0565 (Anhang A.9) (Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite).

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

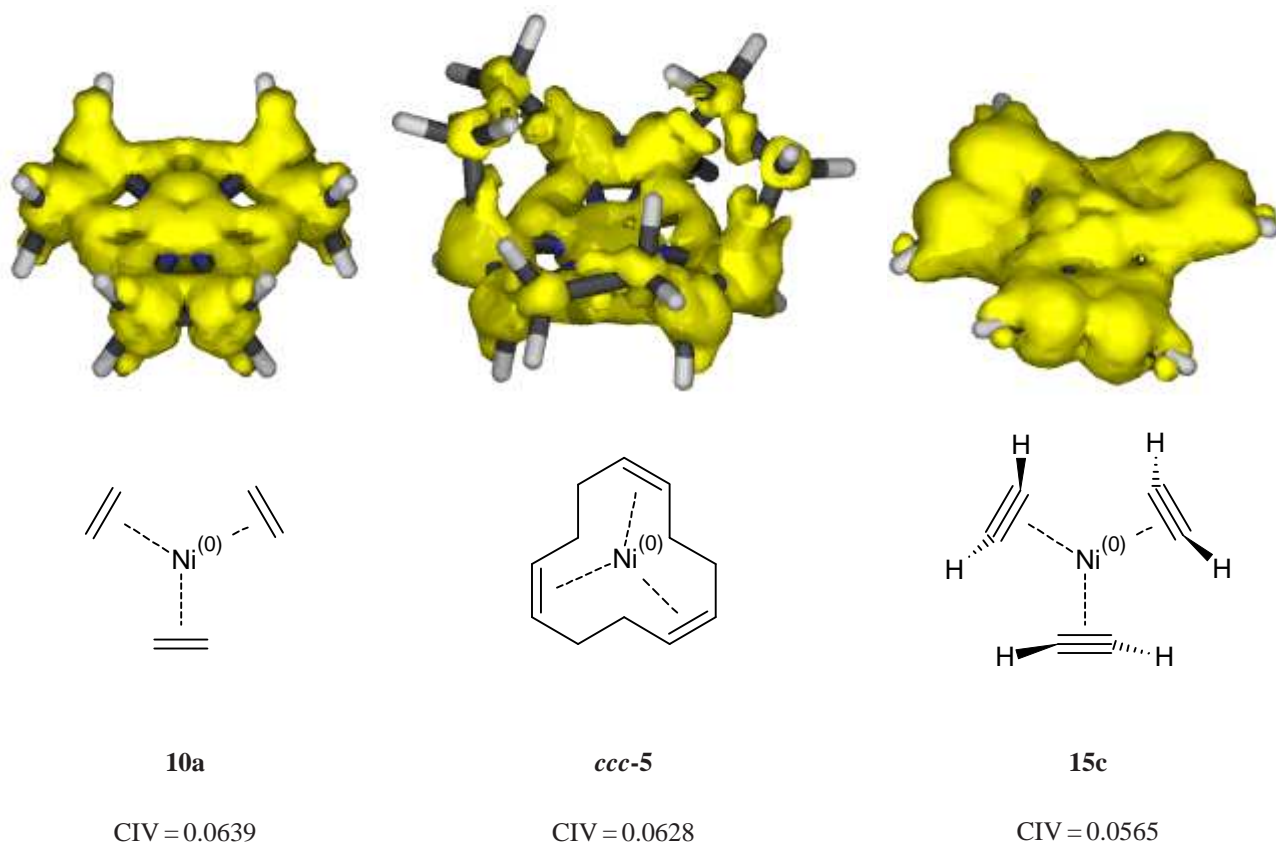


Abbildung 3.1. Drei binäre, trigonal-koodinierte Nickel(0)-Komplexe, die nach ACID-Berechnungen ho-
moaromatisch sind: *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**), *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc-5*) und
Tris(ethin)nickel(0) (**15c**).

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

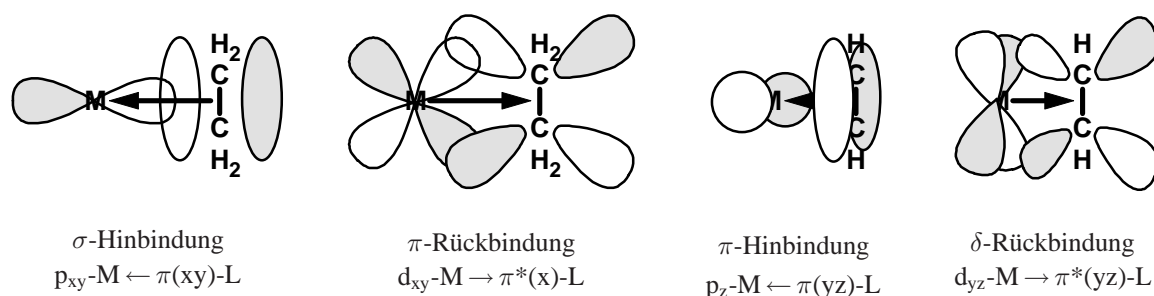


Abbildung 3.2. Mögliche Bindungsformen in *side on*-Metall-Olefin-Komplexen: σ -Hinbindung, π -Rückbindung, π -Hinbindung und δ -Rückbindung. Die beiden letztgenannten Bindungsformen sind eine Folge von 4-Elektronen-Donation in Übergangsmetall-Komplexen von Alkinen.

Die mittels ACID gefundene Homoaromatizität dieser Verbindungen führte zu der Idee, dass es möglich sein sollte, computergestützt Liganden für ein Ethylen-Nickel(0)-Fragment zu optimieren, die zu hohen CI-Werten der entsprechenden Komplexsysteme führen. Um einen geeigneten Ansatz des Ligandaufbaus zu finden, war es hilfreich, die in der Literatur bereits beschriebenen Wechselwirkungen der beteiligten Orbitale in Nickel(0)-Komplexen nochmals zu betrachten.

3.2.1. Bindungsverhältnisse in binären, trigonal-koodinierten Nickel(0)-Alken- und Alkin-Komplexen

Die Bindungsverhältnisse in *side on*-Metall-Olefin-Komplexen werden im Wesentlichen von zwei Bindungsformen bestimmt (Abbildung 3.2).^[54] Erstens die Hinbindung (σ - oder π -; $M \leftarrow L$), als Folge der Wechselwirkung der gefüllten Olefin- π -MOs mit symmetrieeigneten, elektronenleeren Metall-AOs. Zweitens die Rückbindung (π - oder δ -; $M \rightarrow L$), als Folge der Wechselwirkung der gefüllten Metall-d-AOs geeigneter Symmetrie, mit elektronenleeren π^* -Olefin-MOs. Dabei stellen Alkene 2-Elektronen-Donatoren dar, Alkine 2- oder 4-Elektronen-Donatoren. Da die Ausdehnung der z -Orbitallappen in x -Richtung allerdings klein ist, gilt dies auch für die Bedeutung der π -Hinbindung und δ -Rückbindung im Falle beteiligter Alkine.

Die Bereitstellung von Elektronen in einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung durch σ -Hinbindung unter gleichzeitiger Besetzung der π^* -Ligandorbitale durch π -Rückbindung hat Auswirkungen auf die Ligand-Struktur. Die Bindungsordnung der C-C-Mehrfachbindung wird verringert ($BO < 2$, Alkene; $BO < 3$, Alkine), womit eine Verlängerung der C-C-Bindung einhergeht. Gleichsam wird der sp -Hybridisierungsgrad am Kohlenstoffatom erhöht (Alken: $sp^2 \rightarrow sp^3$; Alkin:

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

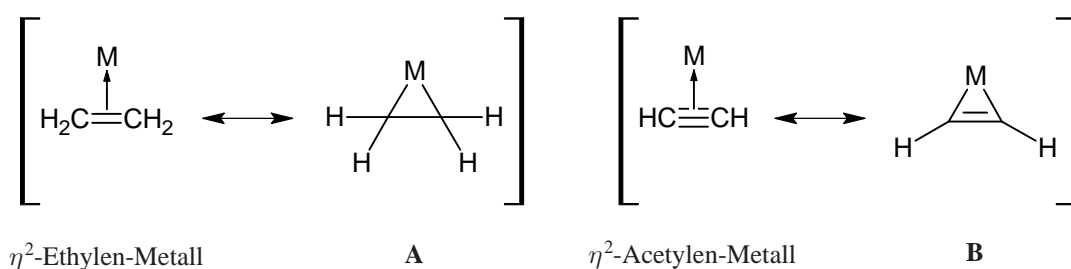


Abbildung 3.3. Die Darstellung der Grenzstrukturen für η^2 -Olefin-Metall-Komplexe. links: für Ethylen; rechts: für Acetylen.

$sp \rightarrow sp^2$). In Alkenen bewegen sich daher die C-C-Substituenten, vom Metall weg, aus der Doppelbindungsebene heraus (Verkleinerung des Interplanarwinkels, $< 180^\circ$). In Alkinen verkleinert sich analog der C-C-Substituent-Winkel ($< 180^\circ$). Eine Grenzstruktur-Betrachtung ergibt daher eine Metallacyclopropan- **A** für Ethylen bzw. eine Metallacyclopropen-Verbindungen **B** für Acetylen (Abbildung 3.3).

Die, für die hiesige Forschung interessanten binären, trigonal-koordinierten Olefin-Nickel(0)-Komplexe folgen dem selben Prinzip. Nickel(0) stellt dabei, aufgrund der geringen Elektronenaffinität, einen schlechten σ -Elektronen-Akzeptor dar, gleichwohl, wegen der geringen Anregungsenergie, einen sehr guten π -Elektronen-Donator.^[54] Die gute Elektronen-Donation von Nickel(0) ist auch der Grund für die beobachtete Homokonjugation der hier diskutierten Olefin-Komplexe. Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite zeigt die gebildeten MOs der Komplexe *planar*-Tris(ethylen)-nickel(0) (**10a**) und Tris(ethin)nickel(0) (**15c**).

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

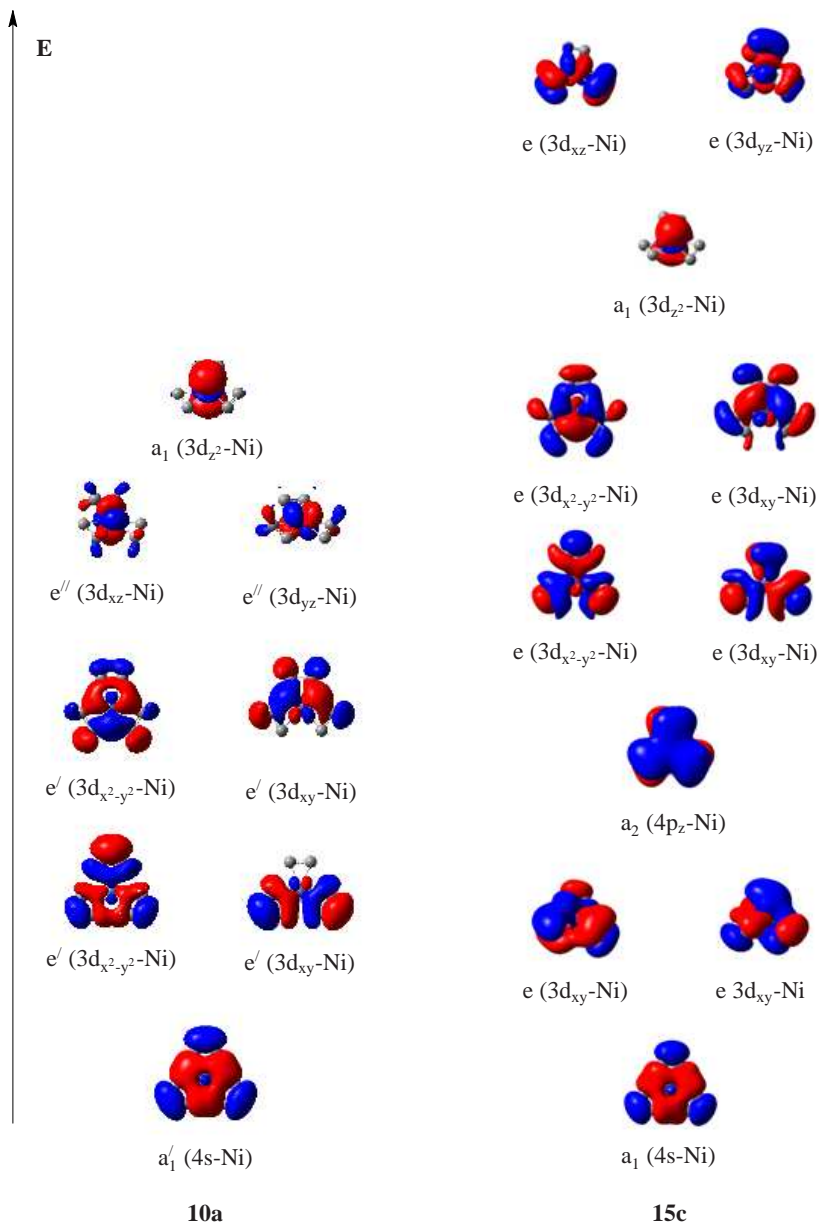


Abbildung 3.4. Die durch Überlappung von symmetrieadaptierter Linearkombination der Ligand π - π^* -MOs mit Nickel-AOs entstandenen Komplex-Orbitale. links: *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**); rechts: Tris(ethin)nickel(0) (**15c**).

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Anhand der Überlappung der durch symmetrieadaptierte Linearkombination der Ligand π - π^* -MOs mit Nickel-AOs entstandenen Komplex-Orbitale von **10a** ist zu erkennen, dass die zwei Metall-AOs $3d_{xy}$ (e') und $3d_{x^2-y^2}$ (e') zur π -Rückbindung unter Verlängerung der C-C-Mehrfachbindung beitragen. Die Aufweitung und die Überlappung der *in plane*-Ligand- π -Orbitale (e'), benachbarter Liganden, ist also Nickel-vermittelt. Die damit mögliche Elektronen-Delokalisierung in der Ebene zeigt sich in der, mittels ACID visualisierten, Homokonjugation von **10a**. Da $4n+2$ -Elektronen beteiligt sind, ist der Komplex homoaromatisch. Die restlichen drei Metall-3d-AOs ($3d_{z^2}$ (a_1) und $3d_{xz,yz}$ (e'')) haben symmetriebedingt keinen Einfluss auf die Ethylen- π^* -Orbitale. Die σ -Hinbindung wird durch die Überlappung der drei Ethylen- π -Orbitale (a'_1) mit dem Nickel-4s-AO (a'_1) gebildet. Dem Ansatz der VB-Theorie folgend, würde die σ -Hinbindung durch Überlappung der drei π -Ligand-Orbitale mit einem freien $4sp^2$ -Hybridorbital des Nickels (d^{10}) erfolgen, woraus eine trigonal-planare Koordination folgt.

Die MO-Abbildungen von **15c** zeigen im Wesentlichen Analoges, mit dem Zusatz, dass hier der Einfluss der senkrecht zur L-M-(xy)-Bindungsebene stehenden $\pi(z)$ -Ligand-MOs sichtbar wird. Es wird anschaulich, dass gegenüber **10a** eine zusätzliche Überlappungen zwischen den drei $\pi(z)$ -MOs und dem Metall- $4p_z$ -AO (a_2) sowie den $\pi^*(z)$ -MOs und den zwei Metall- $3d_{xz,yz}$ -Orbitalen (e) auftritt. Dies stellt den Grund der besseren Komplexierung von Alkin-Substituenten an Nickel(0) dar, was sich synthetisch darin zeigt, dass koordiniertes Ethylen durch Acetylen(-derivate) glatt austauschbar ist.^[55,56] Allerdings führt die bessere Komplexierung von Acetylen in **15c** zu sterischen Wechselwirkungen der ursprünglich in der L-M-Bindungsebene befindlichen Wasserstoff-Substituenten. Die Folge ist eine propellerartige Verdrillung und eine damit einhergehende schlechtere Homokonjugation (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 15). Die ACID-Untersuchung einer erzwungenen D_{3h} -symmetrischen *planar*-Struktur **15a**, unter Fixierung aller Bindungslängen und -winkel, führte zu einem **10a** vergleichbarem CI-Wert von CIV = 0.0622 (Anhang A.8).

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

3.2.2. Das Konzept: Schlüssel-Schloss-System

Das Optimierungskonzept sah im Wesentlichen die Verfolgung zweier Ziele vor: Zum Ersten, die Steigerung des CI-Wertes, und zum Zweiten, die Möglichkeit der Bildung eines Pre-Komplexes für Ethylen aus zwei verbrückten Olefin-Einheiten und Nickel(0).

Um eine Vergleichsgrundlage der untersuchten Alken-Alkin-Nickel(0)-Komplexsysteme zu schaffen, wurden folgende Strukturparameter (Tabelle 3.1) betrachtet:

Tabelle 3.1. Ausgewählte Strukturparameter untersuchter Komplexsysteme als Vergleichsgrundlage.

		Strukturparameter in Alken-Alkin-Nickel(0)-Komplexsystemen	
<p>Das Diagramm zeigt ein Nickel(0)-Zentralatom (Ni), das von zwei Alkin-Liganden (L1, L2) und zwei Alken-Liganden (L1, L2) koordiniert wird. Die Parameter sind wie folgt definiert: a1 ist der Abstand C(L1)-C(L2); a2 ist der Abstand C(L2)-C(L2); b ist der Abstand H(L1)-H(L2); c1 ist der Abstand C-C(L1,mitte)-Ni; c2 ist der Abstand C-C(L2,mitte)-Ni; d1 ist der Abstand R(L2,hinten)-Ni; alpha ist der Winkel C-C-H(L1); beta1 ist der Winkel C-C-H(L2,vorn); beta2 ist der Winkel C-C-H(L2,hinten); gamma ist der Winkel C(L2,hinten)-C(L2,hinten).</p>	a ₁	Abstand C(L1)-C(L2)	
	a ₂	Abstand C(L2)-C(L2)	falls ungleich a ₁
	b	Abstand H(L1)-H(L2)	gleiche Ebene
	c ₁	Abstand C-C(L1,mitte)-Ni	
	c ₂	Abstand C-C(L2,mitte)-Ni	
	d ₁	R(L2,hinten)-Ni	
	α	Winkel C-C-H(L1)	
	β ₁	Winkel C-C-H(L2,vorn)	
	β ₂	Winkel C-C-H(L2,hinten)	falls ungleich β ₁
	γ	Winkel C(L2,hinten)-C(L2,hinten)	Innenwinkel

CI-Wert Eine Betrachtung der Struktur der Ethylen-Nickel(0)-Stammverbindung **10a** zeigt einen 3-Ebenen-Aufbau des Komplexes (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 15). Eine mittlere Ebene, auf der sich alle sechs Kohlenstoffatome und das Nickel(0)-Zentralatom befinden und je eine Ebene darunter und darüber, mit je sechs Wasserstoff-Atomen. Die nach Geometrieoptimierung erhaltenen Abstände der quasi ekliptischen Wasserstoffatome sind, mit $b = 243.8$ pm, nur etwa 4 pm größer, als die Summe der jeweiligen van der Waals-Radien, mit $r = 120$ pm. Eine Substitution der Wasserstoffatome eines Liganden durch Methylgruppen hatte daher bereits eine deutliche Vergrößerung des C-C-Abstandes zur Folge, $a_1 = 277.3$ pm in **Me-10a** (Anhang A.6) gegenüber $a_1 = 268.1$ pm in **10a**. Die Aufweitung der Struktur des Systems führte zu einer Verringerung des CI-Wertes auf $CIV = 0.0574$, und damit zu einer geringeren Homoaromatizität von **Me-10a** (Abbildung 3.5 auf Seite 25).

Es ist bekannt, dass die Koordinationsstärke eines Liganden, aufgrund der Nickel(0)-Elektronen-Donation, von dessen π -Akzeptor-Fähigkeit abhängt. Dies korreliert, bedingt durch die +I-Effekte

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

der Methyl-Gruppen, mit einer Vergrößerung des L1-M-Abstandes in **Me-10a** ($c_1 = 201.9$ pm, + 7.1 pm). Allerdings ergab im Gegenzug eine Berechnung mit einem guten π -Akzeptor-Liganden, 1,1,2,2-Tetracyanoethylen (**CN-10a**), dass trotz deutlich kürzeren L1-M-Abstandes ($c_1 = 186.0$ pm, - 8.7 pm) der C(L1)-C(L2)-Abstand dennoch größer ausfiel ($a_1 = 279.6$ pm) als im Stammsystem **10a**, der CI-Wert entsprechend klein (CIV = 0.0493). Dieser Umstand bestätigte, dass sterische Wechselwirkung der Substituenten der Liganden L1 und L2 die Hauptursache für eine Verkleinerung des Innenwinkels γ ($\gamma = 75.9^\circ$) waren, die Liganden L2 in den hinteren Halbraum auswichen.

Pre-Komplex Das zweite Ziel, das bei der Optimierung eines Komplexsystems von Bedeutung ist, ist die Möglichkeit zwei verbrückte Olefin-Einheiten an Nickel(0) irreversibel zu komplexieren, und dadurch einen Pre-Komplex für Ethylen darzustellen.

Die hinteren Wasserstoff-Substituenten an Ethylen (L2) schienen geeignet, verbrückende Kohlenstoffketten einzuführen, wie dies in analoger Form einer Einfach-Brücke bereits von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-5**) bekannt ist. Hierzu kam ein *boot*-1,4-Bis(methylen)cyclohexan-Ligand (**21**) in Betracht (vgl. Abbildung 3.6 auf Seite 25, Komplex **22**). Dieser stellte einerseits eine symmetrische Verbindung dar, wodurch die Rechenzeit des Nickel(0)-Komplex-Systems **22** (C_{2v} -Symmetrie) günstig beeinflusst werden konnte. Andererseits sollten die Cyclohexan-Wasserstoffatome der Positionen C-2,3,5,6 genügend Möglichkeiten bieten, das System synthetisch zu erweitern.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

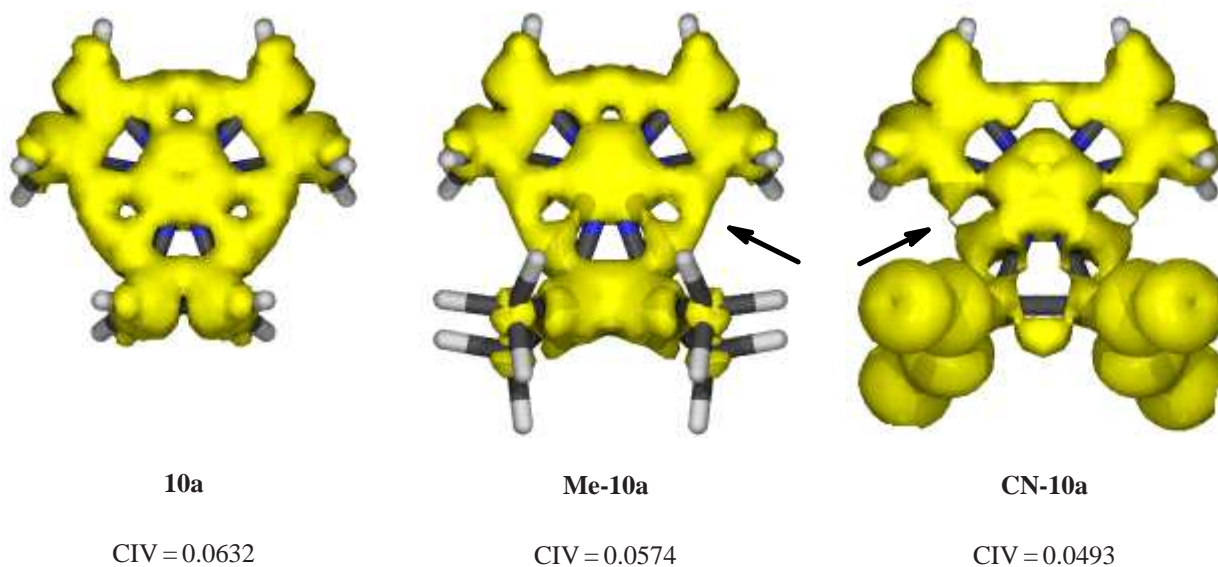


Abbildung 3.5. Die berechneten Standard-ACID-Isooberflächen ($IV = 0.05$) von *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**), Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0) (**Me-10a**) und Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetracyanoethylennickel(0) (**CN-10a**). Der Pfeil markiert die Stelle, des ersten Bruchs der ACID-Isooberflächen von **Me-10a**, bei einem CI-Wert von $CIV = 0.0574$, und **CN-10a**, bei einem CI-Wert von $CIV = 0.0493$.

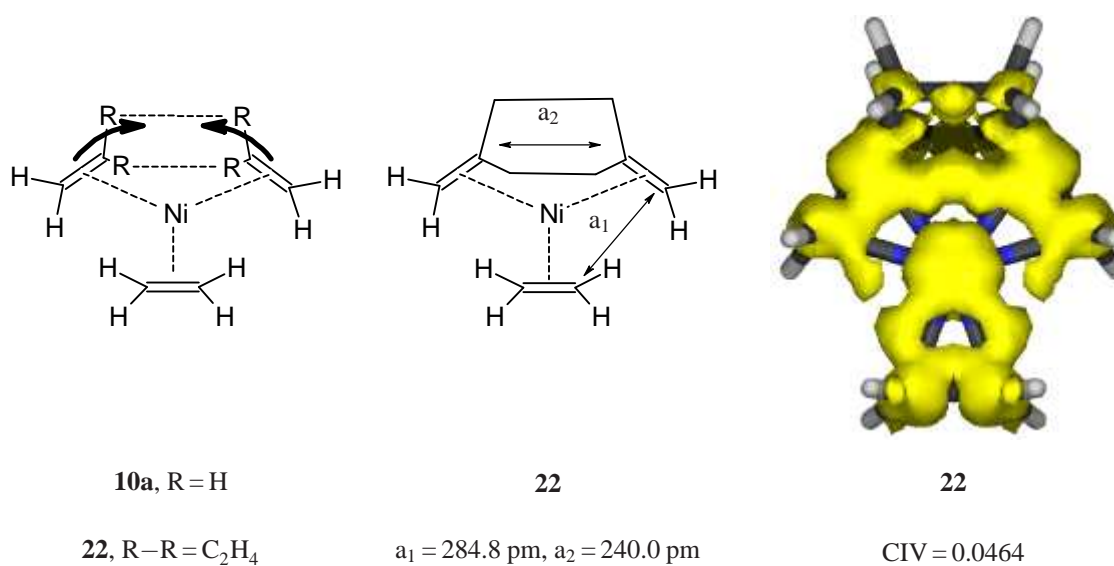


Abbildung 3.6. Die doppelte C_2H_4 -Verbrückung von **10a** zu Ethylen-*boot*-1,4-bis(methylen)cyclohexannickel(0) (**22**) und der dafür ermittelte CI-Wert der ACID-Berechnung, $CIV = 0.0464$. rechts: Die berechnete Standard-ACID-Isooberfläche ($IV = 0.05$) von **22**.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Die ACID-Berechnung (Anhang A.11) des Systems **22** ergab allerdings einen deutlich geringeren CI-Wert (CIV = 0.0464) als in dem verwandten Nickel(0)-Komplex **ccc-5** (CIV = 0.0628). Der Grund der stärkeren Homokonjugation der triolefinischen Verbindung **ccc-5** ist darin zu sehen, dass die C-C-Abstände strukturbedingt hinreichend klein sind, da der Schwerpunkt des Nickel(0)-Zentralatoms nicht in der Ebene der Olefin-Liganden liegt, sondern etwas darunter. Konformative Spannungen können so reduziert werden. Das Modellsystem **22** hingegen bietet, aufgrund der C_{2v} -Symmetrie, keine derartige Möglichkeit. Die Koordinationsstärke von Ethylen resultierte in einem L1-M-Abstand von $c_1 = 190.1$ pm, was einem C(L1)-C(L2)-Abstand von $a_1 = 284.8$ pm entspricht. Ein Wert, der deutlich zu groß ist, um eine ausreichende Homokonjugation zu ermöglichen.

Ergebnisse Die Ergebnisse der ACID-Berechnungen zeigten, dass Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) trotz seiner ausgeprägten Homokonjugation kein geeignetes Ausgangssystem für die computergestützte Optimierung homoaromatischer Nickel(0)-Komplexe darstellte. Tris(ethin)nickel(0) (**15c**) war bereits zuvor aufgrund der sterisch bedingten Verdrillung ausgeschlossen worden.

Bisalkin-Alken-Nickel(0)-System Gleichwohl der Probleme separater Alken- und Alkin-Nickel(0)-Systeme wie **10a** und **15a** stellte die Kombination beider ein ideales Ausgangssystem für die computergestützte Optimierung dar (Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite). Der Einsatz von Alkin-Einheiten für einen Pre-Komplex sollte die Möglichkeit bieten, ein geeignetes Rückgrat zu substituieren. Gleichzeitig sollten sterische Wechselwirkungen zwischen Alkin-Wasserstoff und Ethylen-Substituenten dadurch verringert werden, dass die Alkin-Wasserstoffatome in der Komplex-Ebene liegen, mögliche Ethylen-Substituenten dagegen in den Raum ober- und unterhalb der Komplex-Ebene ragen. Es handelt sich hierbei also um ein „Schlüssel-Schloss-System“ für eine Ethylen-*side on*-Komplexierung an Nickel(0).

3.2.3. Der strukturelle Entwurf: Strukturschablone

„retrosynthetischer“ Ansatz Das von Youngs et al. synthetisierte planare Tris(ethin)nickel(0)-Derivat 1,2;5,6;9;10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulennickel(0), Tribenzocyclinickel(0) (**16**)^[24-26] schien ein geeignetes Ausgangssystem für die Entwicklung eines Ethylen-Schlüssel-Schloß-Systems zu sein. Hierzu war es im Modell lediglich notwendig ein Bis(phenyl)-

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

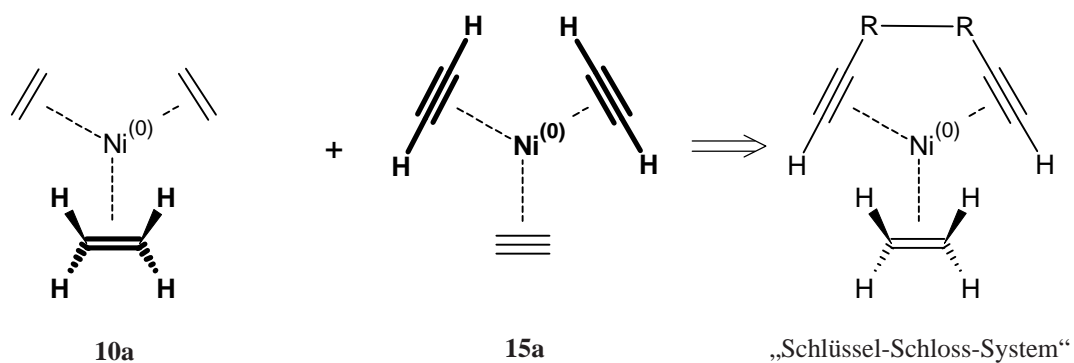


Abbildung 3.7. Die Entwicklung eines „Schlüssel-Schloss-Systems“ für eine Ethylen-*side on*-Komplexierung an Nickel(0) durch Kombination der binären, trigonal-koodinierten Nickel(0)-Komplexe **10a** und **15a**. Die zur Kombination benötigten Strukturelemente sind in Fettdruck hervorgehoben.

acetylen-Fragment aus **16** zu extrahieren und gegen eine Ethylen-Einheit zu ersetzen (Abbildung 3.8 auf der nächsten Seite).

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

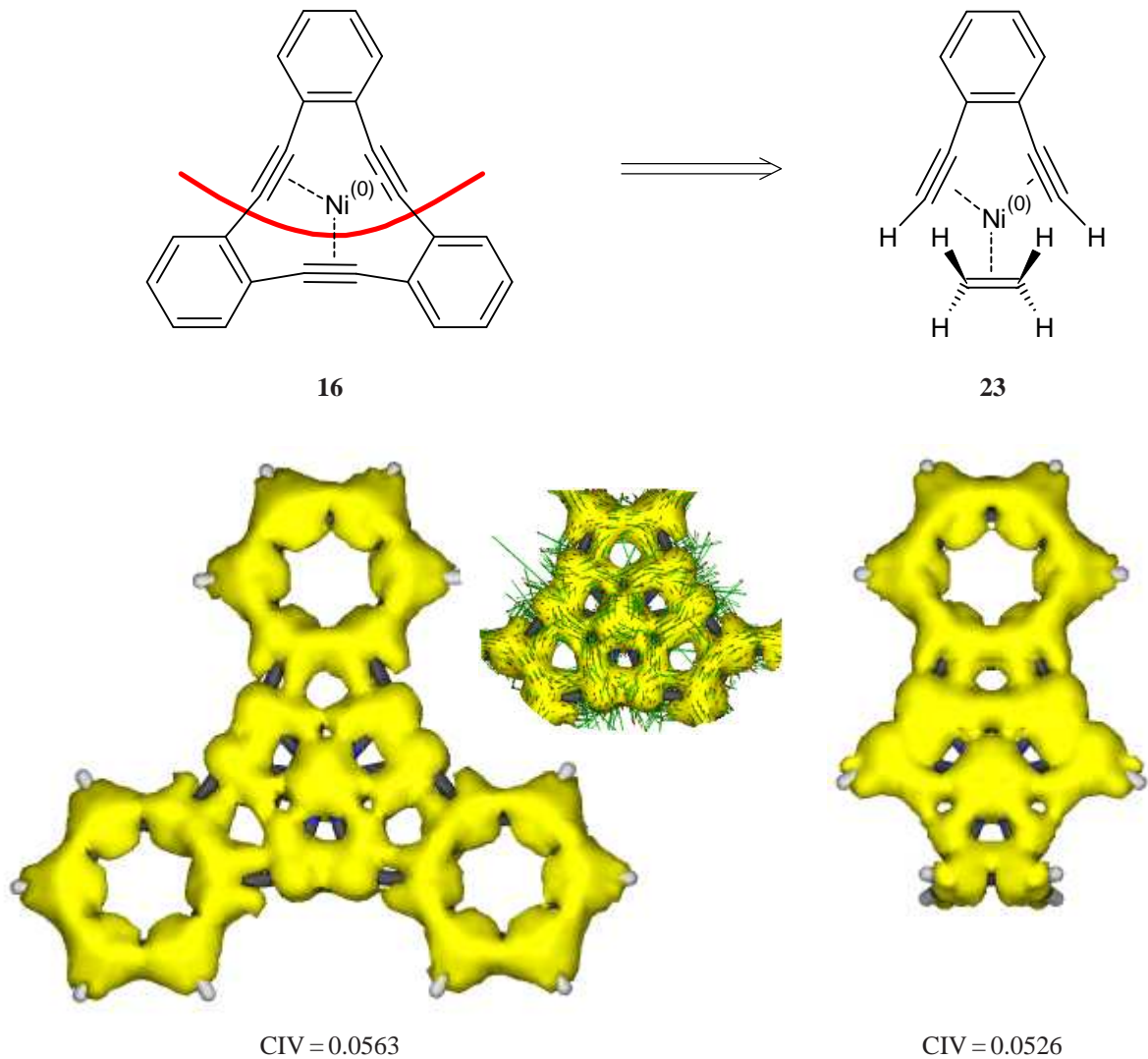


Abbildung 3.8. Ein Ethylen-Schlüssel-Schloss-System. An planarem 1,2;5,6;9;10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulennickel(0), Tribenzocyclinnickel(0) (**16**) wurde ein Bis(phenyl)acetylen-Fragment gegen eine Ethylen-Einheit ersetzt, und dadurch ein Ethylen-1,2-diethynylbenzolnickel(0)-Komplexsystem (**23**) gebildet. Gezeigt sind die berechneten Standard-ACID-Isooberflächen ($IV = 0.05$) sowie die Stromdichtevektoren für **16** im Ausschnitt.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Den ACID-Berechnungen von **16** zur Folge, wies die Verbindung einen CI-Wert von $CIV = 0.0563$ auf, der demjenigen der verdrillten Stammverbindung **15c** ($CIV = 0.0565$) vergleichbar war, und deutlich geringer ausfiel, als nach Betrachtung der fixierten Struktur **15a** ($CIV = 0.0622$) erwartet werden konnte (Anhang A.10). Sterische Gründe konnten aufgrund der Benzo-Verbrückung ausgeschlossen werden. Das Ergebnis schien nach bisheriger Berücksichtigung der CI-Wert-Abhängigkeit von Strukturparametern widersprüchlich, da das Komplexsystem **16** gegenüber den Verbindungen **15a** und **15c** einen kürzeren C(L1)-C(L2)-Abstand besaß ($a_1 = 260.8$ pm, -9.6 pm (**15a**), -5.6 pm (**15c**)). Trotzdem zeigte sich, auch ohne Einfluss sterischer Wechselwirkungen der Wasserstoff-Substituenten der Liganden L1 und L2 ($b = 277.4$ pm), eine Bevorzugung der Lage der L2-Alkin-Einheiten im hinteren Halbraum. Als Grund dieses Umstandes wurde eine damit verbundene Verkleinerung des C-C-R-Alkin-Winkels β_2 angenommen. Im Ausgangssystem **16** sind die Alkin-Winkel β_1 und β_2 symmetriebedingt identisch und in direkter Abhängigkeit zum L-M-Abstand (c_1). Eine Verkleinerung der Winkel β ($\beta = 174.2^\circ$), als Folge der Änderung der Hybridisierung $sp \rightarrow sp^2$ durch π -Rückbindung und die damit für eine Homokonjugation notwendige Aufweitung der Ligand- π - π^* -Orbitale, ist aufgrund der Cavität des Liganden nur begrenzt möglich. In einem einseitig offenen System wie **23** hingegen sind die Winkel β nicht mehr identisch ($\beta_1 = 153.2^\circ$, $\beta_2 = 170.0^\circ$), und daher unabhängig voneinander variierbar. Es stellte sich eine günstige Struktur der Alkin-Koordination an Nickel(0) auf Kosten einer möglichen Homokonjugation mit Ethylen ein.

geometrischer Ansatz Zur Untersuchung und Erklärung dieser Beobachtungen wurde eine systematische Abtastung der Potential-Hyperfläche zur Ermittlung der idealen Alken-Bisalkin-Nickel-Geometrie, unter Beachtung möglichst ausgeprägter Homokonjugation, durchgeführt. Dazu wurde in einem planar-fixierten, C_{2v} -symmetrischen Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)-System (**24**) der Innenwinkel γ stufenweise variiert. Jede Teststruktur wurde geometrieoptimiert sowie deren kritischer Isooberflächenwert ermittelt (Anhang A.13). Die erhaltenen CI-Werte wurden in Abhängigkeit der wichtigsten Strukturparameter grafisch aufgetragen (Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite).

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

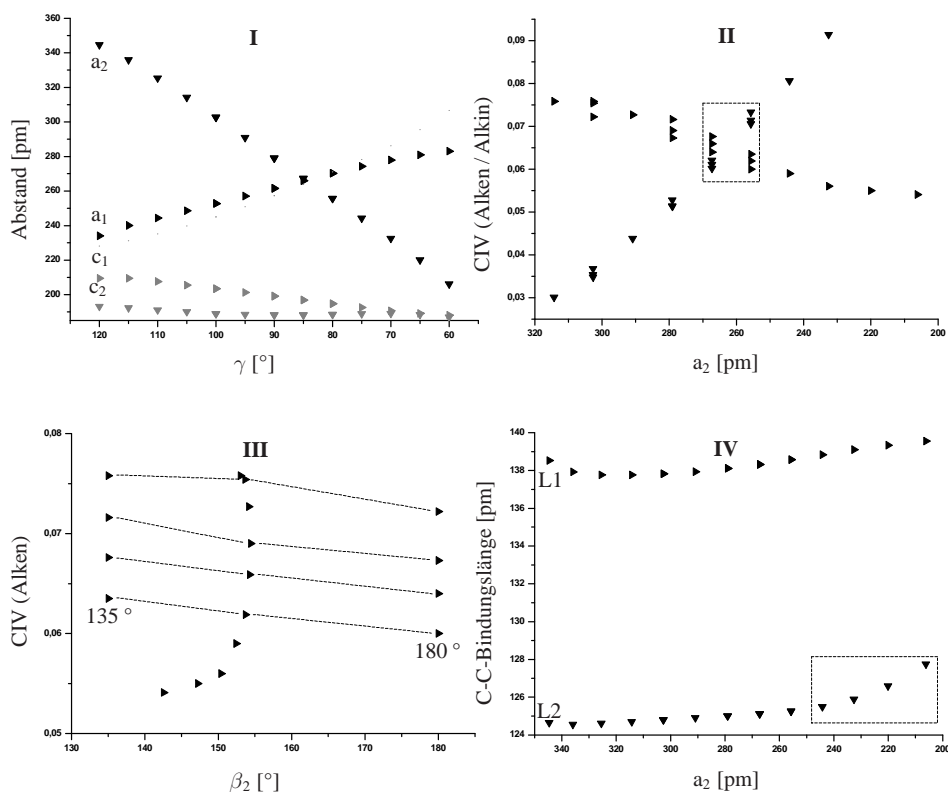


Abbildung 3.9. Die grafische Darstellung der Ergebnisse einer systematischen Abtastung der Potential-Hyperfläche (Anhang A.13). I: Strukturparameter a_1 , a_2 , c_1 , c_2 in Abhängigkeit vom Innenwinkel γ ; II: Kritischer Isooberflächenwert (CIV) in Abhängigkeit des Abstandes a_2 ; III: Kritischer Isooberflächenwert (CIV) in Abhängigkeit des Winkels β_2 ; IV: C-C-Bindungslängen in Abhängigkeit des Abstandes a_2 . Grafik III zeigt zudem die kritischen Isooberflächenwerte (CIV) bei $\beta_2 = 135^\circ$ bzw. 180° , ausgewählter Teststrukturen, unter Fixierung der jeweiligen Reststruktur (Die Linien dienen nur der Anschaulichkeit.).

Tabelle 3.2. Strukturparameter der systematischen Abtastung der Potential-Hyperfläche (PES) von Ethylenbis(acetylen)nickel(0) (**24**), berechnet durch stufenweise Variation des Innenwinkels γ , mit anschließender Geometrieoptimierung und Ermittlung der kritischen Isooberflächenwerte (CIV).

γ ($^\circ$)	a_1 (pm)	a_2 (pm)	c_1 (pm)	c_2 (pm)	β_2 ($^\circ$)	CIV (Alken)	CIV (Alkin)	γ^a ($^\circ$)	a_1 (pm)	a_2 (pm)	c_1 (pm)	c_2 (pm)	β_2 ($^\circ$)	CIV (Alken)	CIV (Alkin)
120	234.0	344.6	209.5	193.2	149.2	-	-	85	265.9	267.3	196.9	188.3	154.3	0.0659	0.0602
115	240.1	335.9	209.4	192.3	151.1	-	-	85	265.9	267.3	196.9	188.3	135.0	0.0676	-
110	244.4	325.4	207.6	191.1	152.2	-	-	85	265.9	267.3	196.9	188.3	180.0	0.0640	-
105	248.6	314.3	205.5	190.1	153.0	0.0758	0.0301	80	270.3	255.7	194.7	188.5	153.7	0.0619	0.0706
100	252.8	302.7	203.4	189.0	153.7	0.0754	0.0368	80	270.3	255.7	194.7	188.5	135.0	0.0635	-
100	252.8	302.7	203.4	189.0	180.0	0.0758	-	80	270.3	255.7	194.7	188.5	180.0	0.0600	-
100	252.8	302.7	203.4	189.0	180.0	0.0722	-	75	274.3	244.3	192.5	188.9	152.4	0.0590	0.0806
95	257.1	290.9	201.2	188.6	154.1	0.0727	0.0438	70	277.9	232.6	190.6	189.0	150.4	0.0560	0.0914
90	261.5	279.1	199.1	188.3	154.4	0.0690	0.0514	65	280.8	220.1	189.1	188.5	147.2	0.0550	-
90	261.5	279.1	199.1	188.3	135.0	0.0716	-	60	283.0	206.2	188.1	187.0	142.5	0.0541	-
90	261.5	279.1	199.1	188.3	180.0	0.0673	-								

[^a grau unterlegt: β_2 -Variation, Reststruktur fixiert.]

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Die Ergebnisse der systematischen Abtastung der Potential-Hyperfläche zeigten den bereits zuvor erwähnten Zusammenhang zwischen dem C(L1)-C(L2)-Abstand a_1 und dem CI-Wert. Aus Darstellung **I** ist abzulesen, dass der C(L1)-C(L2)-Abstand a_1 eine geringere Steigung aufweist als der C(L2)-C(L2)-Abstand a_2 . Der Grund liegt in der stetigen Abnahme des L1-M-Koordinationsabstandes c_1 , aufgrund sterisch nachlassender Ethylen-Acetylen-Wechselwirkungen, bei nahezu gleichbleibendem L2-M-Koordinationsabstand c_2 . Eine geringere Steigung von a_1 , gepaart mit einer schnellen Verkleinerung des Abstandes a_2 führt dazu, dass sich die Alken-Alkin-CI-Wert-Kurven im Bereich zwischen $\gamma = 85^\circ$ ($a_2 = 267.3$ pm) und $\gamma = 80^\circ$ ($a_2 = 255.7$ pm) schneiden (**II, Kasten**). Dies entspricht maximal erreichbaren CI-Werten von CIV = 0.0602 (Alkin-Alkin, 85°) und CIV = 0.0619 (Alken-Alkin, 80°) des Systems. Der anschließend erkennbare schwächere Abfall des CI-Wertes ($\gamma \leq 75^\circ$, $a_2 \geq 244.3$ pm) rührt daher, dass die Steigung von a_1 ab diesem Wert nachhaltig geringer wird. Der Grund ist ein entsprechender Anstieg der C-C-Dreifachbindungslänge (**IV, Kasten**) der untersuchten Teststrukturen durch Annäherung an eine Nickelacyclopentadien-Struktur.

Neben den bereits bekannten Abhängigkeiten des CI-Wertes von den interatomaren Abständen konnte anhand der Untersuchung die Vermutung bestätigt werden, dass der CI-Wert zudem durch den C-C-R-Alkin-Winkel β_2 beeinflusst wird. Aus Darstellung **III** ist zu entnehmen, dass sich nach Geometrieoptimierung der Teststrukturen für $\gamma \geq 80^\circ$ ein C-C-H-Alkin-Winkel von rund $\beta_2 = 154^\circ$ einstellte. Die entsprechenden Werte für $\gamma \leq 80^\circ$ sind dahingehend nicht interpretierbar, da sterische Wechselwirkungen der β_2 -Wasserstoffatome (H-H-Abstand ≤ 224 pm) nicht mehr ausgeschlossen werden können. Eine gezielte Einstellung der Alkin-Winkel auf $\beta_2 = 135^\circ$ bzw. 180° unter Fixierung der Reststruktur zeige in allen Fällen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung des jeweiligen CI-Wertes gegenüber der Originalstruktur.

Dieser Umstand gebot, die computergestützte Optimierung von Nickel(0)-Komplexen nicht allein von bereits bestehenden Verbindungen wie Tribenzocyclinnickel(0) **16** abzuleiten. So ist der systematischen Abtastung der Potential-Hyperfläche zu entnehmen, dass ein CI-Wert größer 0.06 erreicht werden kann, wenn in einem Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)-System (**24**) der Innenwinkel γ zwischen 80° und 85° beträgt, und der C-C-H-Alkin-Winkel β_2 günstigenfalls kleiner als 154° gewählt wird. Einen geeigneten Ansatz stellte daher die Entwicklung einer entsprechenden Rückgratstruktur dar, die zu der gefundenen Strukturschablone passte.

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

3.2.4. Die strukturelle Anpassung: Modellverbindungen

Die berechneten Parameter der Strukturschablone sind denen des Komplexsystems **16** in Tabelle 3.3 nochmals gegenübergestellt.

Tabelle 3.3. Berechnete Parameter einer Strukturschablone **24** für ein Ethylen-bis(acetylderivat)nickel(0)-System in Gegenüberstellung zu den Parametern des Komplexsystems **16**.

Strukturschablone	24		16	
	Parameter	$\gamma = 80^\circ$	$\gamma = 85^\circ$	$\gamma = 82.8^\circ$
	a ₁ [pm]	270.3	265.9	260.8
	a ₂ [pm]	255.7	267.3	260.8
	c ₁ [pm]	194.7	196.9	186.9
	c ₂ [pm]	188.5	188.3	186.9
	β_2 [°]	153.7	154.3	174.2
	CIV	0.0619	0.0602	0.0563
	CIV (135)	0.0635	0.0611	-
	CIV (180)	0.0600	0.0635	-

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Größenordnungen der genannten Parameter in **16**, bis auf β_2 , rein formal höhere CI-Werte ermöglichen sollten. Es lag daher nahe, an dem prinzipiellen Ausgangssystem mit aromatischem Rückgrat festzuhalten, dieses aber zum Zwecke der Verkleinerung von β_2 um eine Benzol-Einheit zu erweitern.

Ethylen-1,8-diethinylnaphthalin- (25) und Ethylen-5,6-diethynylacenaphthen-nickel(0) (26)
 Ausgehend von Ethylen-1,2-diethynylbenzolnickel(0) (**23**) führte dies zu Ethylen-1,8-diethynyl-naphthalinnickel(0) (**25**) (Abbildung 3.10 auf der nächsten Seite, Anhang A.14). Einer C_{2v} -symmetrischen Verbindung, folgend dem Ethylen-Schlüssel-Schloss-Konzept, deren ermittelter CI-Wert (CIV = 0.0630) von *planar*Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) (CIV = 0.0639) vergleichbar ist. Die simple Erweiterung des aromatischen Systems unter Verkleinerung von β_2 führte demnach zur einem ersten computergestützt optimierten Liganden für ein Ethylen-Nickel(0)-Fragment.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

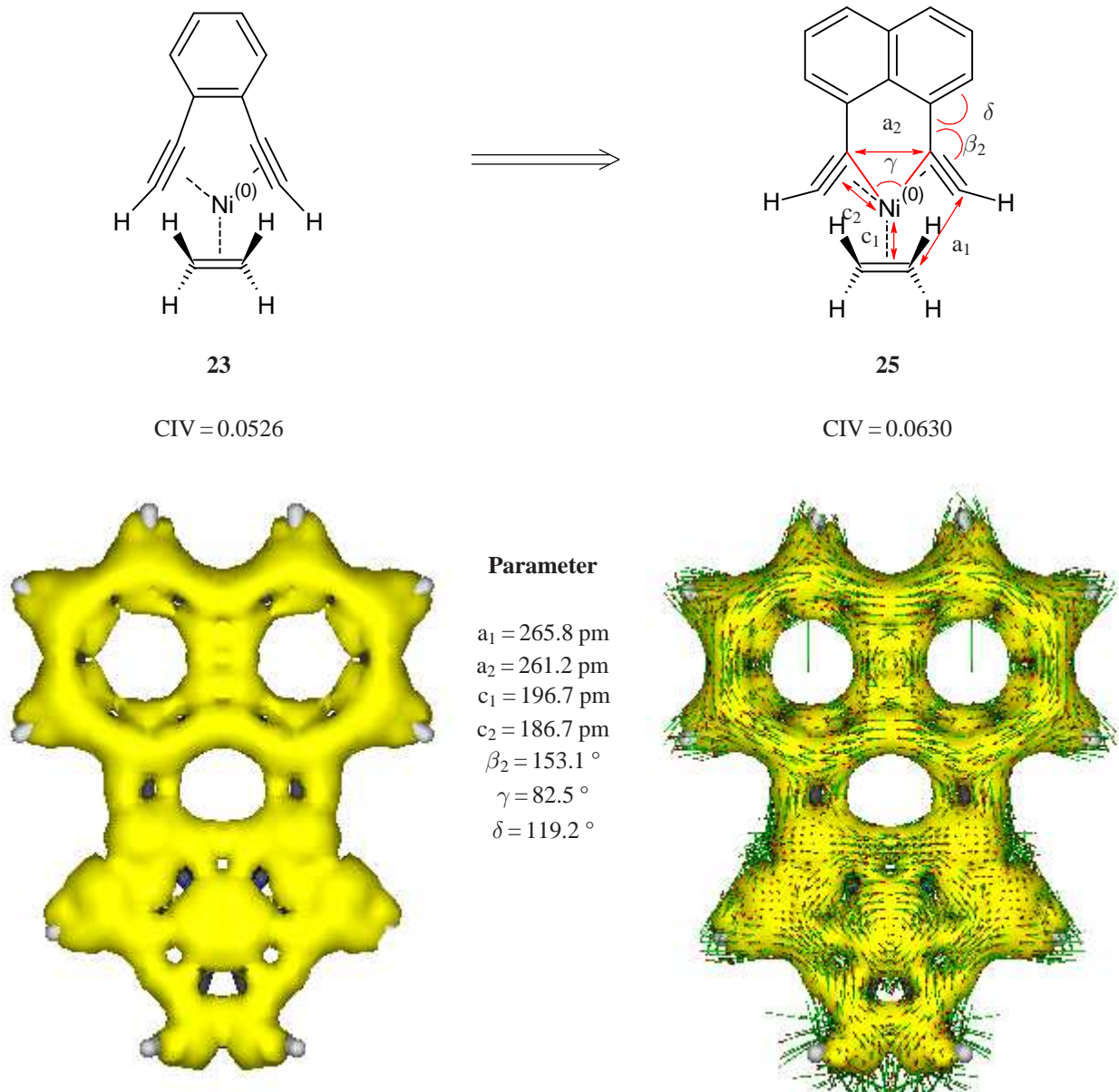
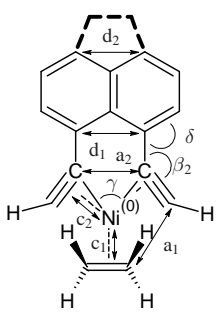


Abbildung 3.10. Das anhand der zuvor berechneten Strukturschablone optimierte Komplexsystem Ethylen-1,8-diethynyl-naphthalinnickel(0) (**25**). Angegeben sind die wichtigsten Strukturparameter. Gezeigt ist zudem die berechnete Standard-ACID-Isooberfläche (IV = 0.05) sowie die Darstellung mit eingezeichneten Stromdichtevektoren.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Tabelle 3.4. Die Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der verwandten Komplexsysteme Ethylen-5,6-diethinylcaenaphthennickel(0) (**26**) und Ethylen-1,8-diethinyl-naphthalinnickel(0) (**25**).

	Parameter	26	25
	a ₁ [pm]	264.4	265.8
	a ₂ [pm]	268.6	261.2
	c ₁ [pm]	197.1	196.7
	c ₂ [pm]	187.8	186.7
	β_2 [°]	154.9	153.1
	γ [°]	84.7	82.5
	d ₁ [pm]	253.6	250.1
	d ₂ [pm]	235.0	247.8
	δ [°]	121.0	119.2
	CIV	0.0562	0.0630

Eine weiterführende Substitution des aromatischen Rückgrates sollte den ermittelten CI-Wert beeinflussen. So konnte dieser durch Methyl-Substituenten in *ortho*- ***o*-Me-25** bzw. *para*-Stellung ***p*-Me-25** zur Alkin-Einheit auf CIV = 0.0646 bzw. CIV = 0.0634 gesteigert werden. Eine Methyl-Substitution in *meta*-Stellung ***m*-Me-25** führte dagegen zu einer Verringerung des CI-Wertes auf CIV = 0.0624. Ein Vergleich mit den bekannten Einflüssen von Substituenten auf die elektronische Struktur in Aromaten wie Naphthalin lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um induktive Effekte ($\pm I$) handelt. Das sich dieser Effekt auf die Stärke der *in plane*-Homoaromatizität auswirkt, ist in der anfangs bereits gezeigten Beteiligung der senkrecht zur *xy*-Koordinationssebene stehenden Alkin- $\pi(z)$ -Orbitale an der Nickel(0)-Komplexierung zu sehen. Dies bestätigte auch der sich zeigende Bruch der ACID-Isooberfläche zwischen den Alkin-Einheiten (trotz $a_2 < a_1$), nicht zwischen Alkin und Alken. Eine Vergleichsbetrachtung einer elektronenarmen *ortho*-Dinitro-Verbindung ***o*-NO₂-25** ergab eine Steigerung des CI-Wertes auf CIV = 0.0646 (Anhang A.16). Hierin zeigt sich, folgend dem -I-Effekt, dass Elektronen-Akzeptor-Liganden im System die Aufnahme von Elektronen in Ligand- π^* -Orbitale positiv beeinflussen.

Eine verbrückende C₂H₄-Substitution, wie in Ethylen-5,6-diethinylcaenaphthennickel(0) (**26**) veränderte die Rückgratstruktur derart, dass ein geringerer CI-Wert ermittelt wurde (CIV = 0.0562). Die Kohlenstoffatome C-2a,8a wurden quasi „Ethylen-geklammert“ (d_2 (235.0 pm, - 12.8 pm), was eine Aufweitung des Abstandes der gegenüberliegenden Kohlenstoffatome C-5,6 zur Folge hatte (d_1 (253.6 pm, + 3.5 pm), und damit den Alkin-Winkel β_2 vergrößerte. Tabelle 3.4 zeigt einen Vergleich der Parameter der Komplexsysteme **25** und **26**.

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

Liganden mit nicht-planarem Rückgrat Eine weiterführende Substitution am Naphthalin-Rückgrat kann den CI-Wert zwar positiv beeinflussen, allerdings ist eine derartige Substitution kaum geeignet, dass Nickel(0)-Zentralatom gegen Angriffe möglicher Donor-Liganden, aus den Halbräumen ober- und unterhalb der xy-Komplexebene, abzuschirmen. Die Idee einer Abschirmung entstammt der beschriebenen Beobachtung von Youngs, dass Tribenzocyclinnickel(0) (**16**) in kristallinem Zustand weitgehend sauerstoffbeständig ist.^[24] Eine Folge der schichtartigen Packung der planaren Moleküleinheiten, bei der sich ober- und unterhalb jeden Nickel(0)-Zentralatoms eine Benzol-Einheit eines weiteren Moleküls der parallelen Schicht befindet. Da die (Sauerstoff)-Beständigkeit ein fernerer Ziel der Forschungstätigkeit der Arbeitsgruppe ist, wurde folgend dem oben genannten Prinzip der Rückgratentwicklung nach Liganden gesucht, die diesen Anspruch erfüllen könnten.

Pörschke hat im Rahmen seiner Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Nickel(0)-Komplexierung zwei für diese Zwecke interessante Vorläufer-Verbindungen synthetisiert.^[57,58] Die Komplexe Trimethylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**27**) und 2,5-Dimethylpyridin-bis(1-phenyl-2-trimethylsilylacetylen)nickel(0) (**28**). Diese führten nach struktureller Erweiterung eines *endo,endo*-1,3-Diethinylcyclobutan-Liganden (*endo,endo*-**29**) zu den Modellsystemen Ethylen-*endo,endo*-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (*endo,endo*-**30**) und Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (*syn*-**31**) (Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite).

Cyclobutan-Rückgrat Die theoretische Untersuchung von *endo,endo*-**30** ergab einen CI-Wert von $CIV = 0.0600$ (Abbildung 3.12 auf Seite 41, Anhang A.18). Damit war bereits ein hinreichend geeignetes Ausgangssystem auf Cyclobutan-Basis gefunden worden. Eine Abschirmung des Nickel(0)-Zentralatoms könnte über Substituenten an den Positionen C-2,4 möglich sein. Denkbar wäre hier, in Analogie zur Kristallstruktur von Tribenzocyclinnickel(0) (**16**), die substitutive Einführung zweier Benzyl-Einheiten, also einer *sandwich*-Verbindung vom Bis(η^6 -aren)nickel-Typ.

Zum Zwecke der quantenchemischen Berechnung wurde *endo,endo*-**30** an C-2,4 durch Benzyl-Substituenten derart erweitert, dass diese den oberen und unteren Halbraum der xy-Koordinations-ebene weitgehend abschirmen, und somit Ethylen-*all-endo*-2,4-dibenzyl-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (*all-endo*-**Bz-30**) entstand.(Abbildung 3.12 auf Seite 41, Anhang A.19). Eine rechen-

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

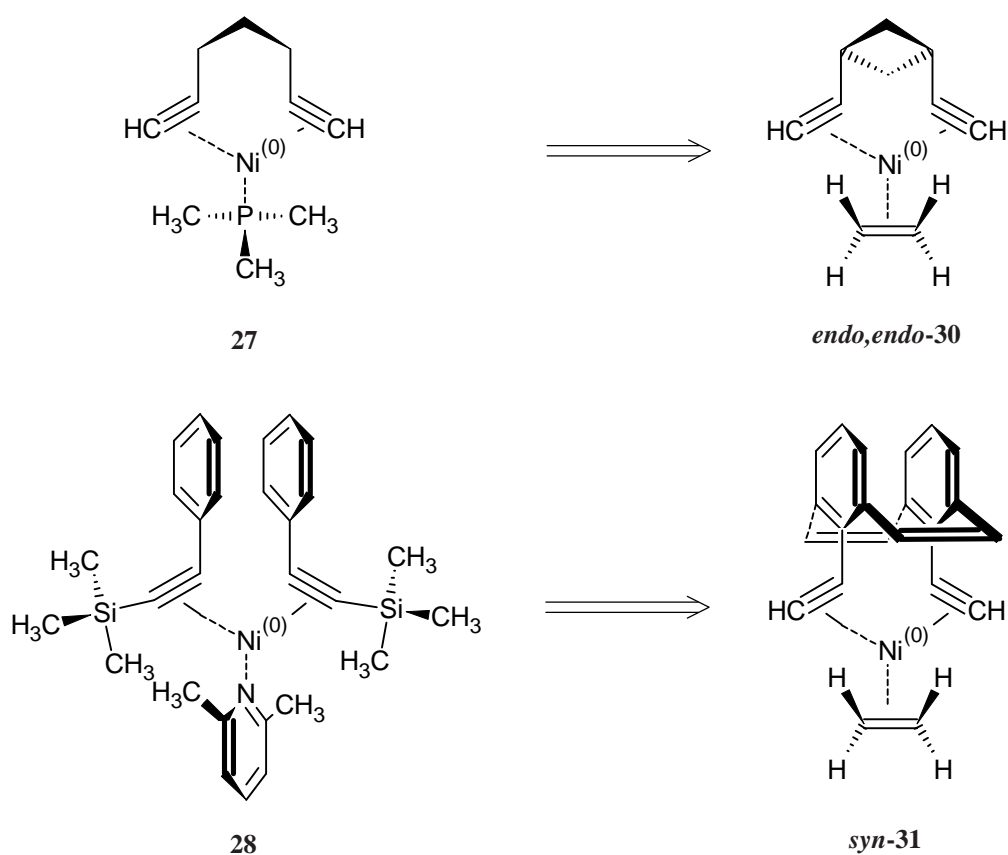


Abbildung 3.11. Die bereits literaturbekannten Nickel(0)-Komplexe Trimethylphosphin-1,6-heptadiennickel(0) (27) und 2,5-Dimethylpyridin-bis(1-phenyl-2-trimethylsilylacetylen)nickel(0) (28) sowie die daraus entwickelten Modellsysteme Ethylen-*endo,endo*-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (*endo,endo*-30) und Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (*syn*-31), mit nicht-planarem Rückgrat.

technische Fixierung der Diederwinkel C(aromat.)-C(benzyl.)-C(2)-H(2) war dabei nicht notwendig, was darauf hindeutet, dass eine *sandwich*-Struktur begünstigt sein könnte.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

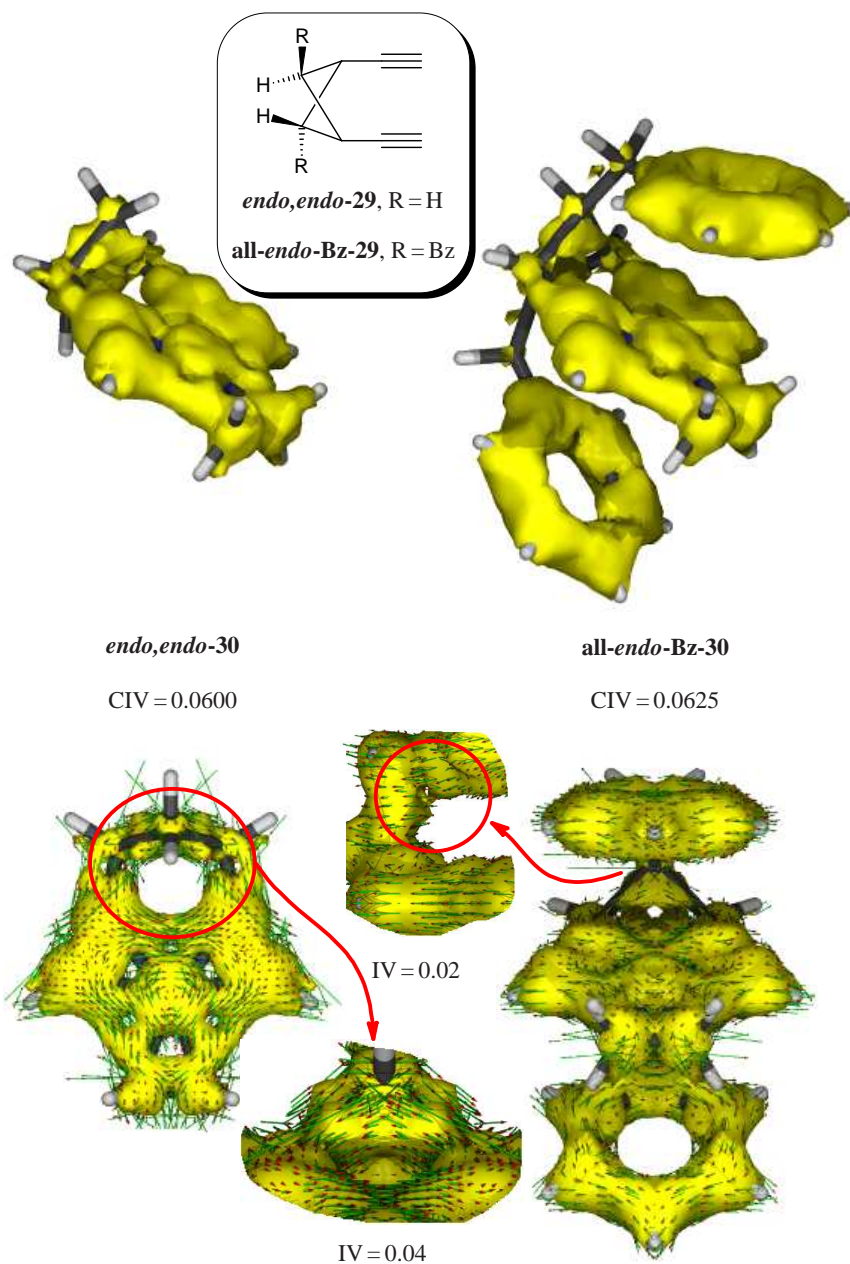


Abbildung 3.12. oben: Die Standard-ACID-Isooberfläche (IV = 0.05) des Ausgangssystems Ethylen-*endo,endo*-1,3-diethynylcyclobutannickel(0) (*endo,endo*-30) und des daraus abgeleiteten *sandwich*-Systems Ethylen-*all-endo*-2,4-dibenzyl-1,3-diethynylcyclobutannickel(0) (*all-endo-Bz*-30). Zur Verdeutlichung ist die Strukturformel des substituierten 1,3-Diethynylcyclobutan-Liganden (29) angegeben (Kasten); unten: Die Darstellung der Stromdichtevektoren bei IV = 0.05 und die Ausschnittvergrößerungen der π -Systeme über σ -Bindungen der Cyclobutan-Struktur bei verringertem IV. Bei IV = 0.02 sind für *all-endo-Bz*-30 neben *through bond*- auch *through space*-Wechselwirkungen erkennbar.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Tabelle 3.5. Die Strukturparameter der Systeme Ethylen-*endo,endo*-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (*endo,endo*-**30**) und Ethylen-*all-endo*-2,4-dibenzyl-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (*all-endo*-**Bz-30**) mit Cyclobutan-Rückgrat im Vergleich zur Strukturschablone (**24**) bei $\gamma = 80^\circ$ bzw. $\gamma = 85^\circ$.

Parameter	24 (80°)	24 (85°)	<i>endo,endo</i> - 30	<i>all-endo</i> - Bz-30
a_1 [pm]	270.3	265.9	268.1	268.1
a_2 [pm]	255.7	267.3	267.2	264.3
c_1 [pm]	194.7	196.9	195.0	194.8
c_2 [pm]	188.5	188.3	190.3	189.7
β_2 [$^\circ$]	153.7	154.3	161.0	159.9
γ [$^\circ$]	80	85	82.9	82.2
CIV	0.0619	0.0602	0.0600	0.0625

Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter zeigt, dass trotz eines größeren Alkin-Winkels β_2 der Systeme mit Cyclobutan-Rückgrat, die CI-Werte vergleichbar denen der Strukturschablonen bei $\gamma = 80^\circ$ bzw. 85° sind (Tabelle 3.5). Der Grund dafür wird in den möglichen *through bond/through space*-Wechselwirkungen der π -Systeme über die gesättigte Cyclobutan- σ -Brücke hinweg gesehen.

3. Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen

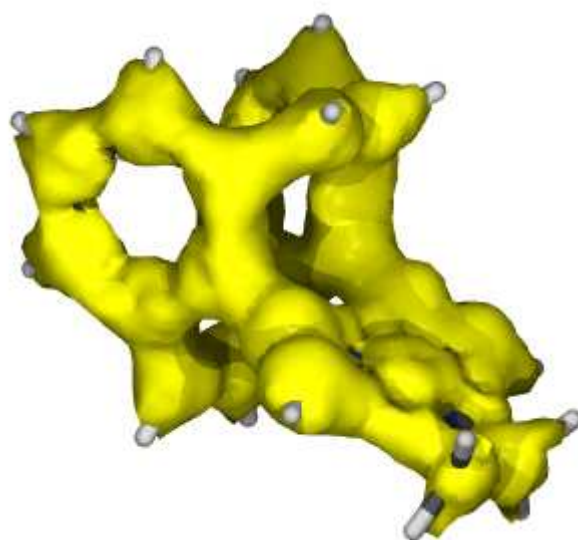
Tabelle 3.6. Die Strukturparameter der Systeme Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (***syn*-31**) und Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (***syn*-32**), mit Metacyclophan-Rückgrat, im Vergleich zur Strukturschablone **24** bei $\gamma = 80^\circ$ bzw. $\gamma = 85^\circ$.

Parameter	24 (80 °)	24 (85 °)	<i>syn</i>-31	<i>syn</i>-32
a ₁ [pm]	270.3	265.9	264.9	263.4
a ₂ [pm]	255.7	267.3	264.6	272.8
c ₁ [pm]	194.7	196.9	196.0	196.3
c ₂ [pm]	188.5	188.3	187.3	188.5
β_2 [°]	153.7	154.3	149.3	152.1
γ [°]	80	85	82.8	84.8
d ₁ [pm]	194.7	196.9	278.2	280.7
d ₂ [pm]	188.5	188.3	445.7	403.1
CIV	0.0619	0.0602	0.0622	0.0533

Metacyclophan-Rückgrat Die theoretische Untersuchung einer weiteren Art von Modellsystemen, mit nicht-planarem Rückgrat, wurde zuerst an Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (***syn*-31**) durchgeführt (Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite, Anhang A.20). Hierbei konnte ein CI-Wert von CIV = 0.0622 ermittelt werden, der vergleichbar der Strukturschablone **24** bei $\gamma = 80^\circ$ ist.

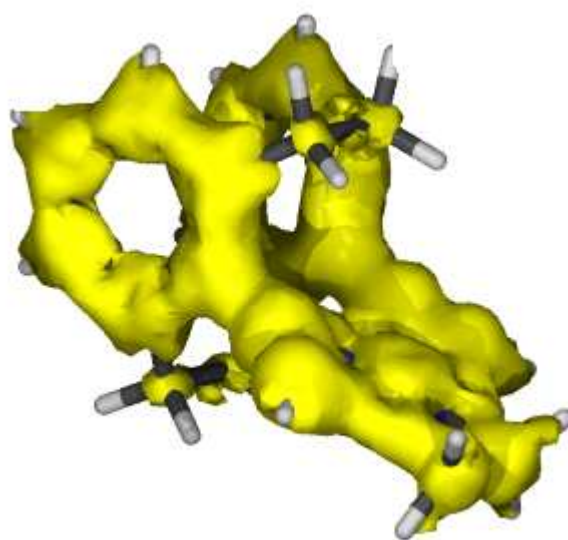
Allerdings bietet ***syn*-31**, aufgrund der räumlichen Wasserstoff-Orientierung an den Positionen C-1,2,9,10, keinen direkten Zugang zur Abschirmung der Halbräume ober- und unterhalb der xy-Koordinations Ebene. Daher wurde vergleichend das C-1,9-gesättigte Derivat Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (***syn*-32**) auf dessen CI-Wert hin untersucht. Obwohl hierbei eine Substitution der vier Nickel-seitigen Positionen C-1,2,9,10 günstiger wäre, stellt sich das System wegen seines geringeren CI-Wertes als wenig interessant dar (CIV = 0.0533, Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite, Anhang A.21). Die Ursache dafür ist vermutlich in den deutlich geringeren *through bond/through space*-Wechselwirkungen (IV = 0.02) der Phenyl- π -Systeme, über die C-1,9-gesättigte σ -Verbrückung, in ***syn*-32** zu sehen.

3.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen



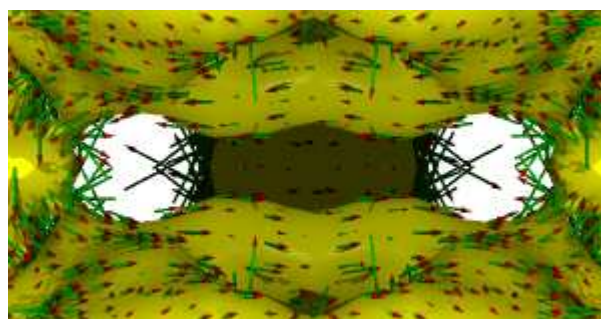
syn-31

CIV = 0.0622

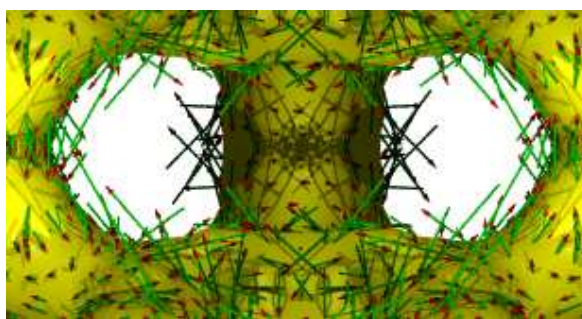


syn-32

CIV = 0.0533



IV = 0.05



IV = 0.02

Abbildung 3.13. oben: Die Standard-ACID-Isooberfläche (IV = 0.05) des Ausgangssystems Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (*syn-31*) und des strukturverwandten Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (*syn-32*); unten: Die Darstellung der Wechselwirkungen der Phenyl- π -Systeme bei angegebenem IV mit eingezeichneten Stromdichtevektoren.

3.2.5. Qualitative Betrachtung der entwickelten Modellverbindungen

Tabelle 3.7. Bewertung der theoretisch untersuchten Rückgratsysteme für ein Ethylen-Schlüssel-Schloss-System.

Gesichtspunkt	Rückgrat		
	Naphthalin	Cyclobutan	Metacyclophanen
CIV	++	o	+
synthetischer Zugang	++	+	o
Nickel(0)-Abschirmung	o	++	o

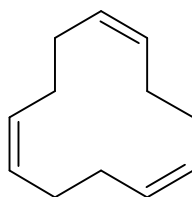
Die qualitative Betrachtung der drei Rückgratsysteme ergibt, dass Komplexsysteme auf Basis eines Naphthalin-Rückgrates von vorrangigem Interesse sind, da diese einen hohen CI-Wert, gepaart mit einem bekannten synthetische Zugang^[59–63] der Liganden aufweisen. Dies sollte die Möglichkeit zulassen, die computergestützt optimierten Komplexsysteme auch experimentell darzustellen. Fehlende Substitutionsmöglichkeiten zur Abschirmung von Nickel(0) machen diese Systeme allerdings für weiterführende Forschungsvorhaben nur bedingt geeignet.

Diesen Nachteil gleichen Systeme auf Cyclobutan-Basis aus, und erscheinen daher von Interesse für die weitere Forschung zur Abschirmung der xy-Koordinationsebene. Der nur unvollständig literaturbekannte synthetische Zugang^[64] erschwert die experimentelle Umsetzung allerdings. Da eine isomerenreine *endo,endo*-Verbindung vermutlich eher über Cyclobutan-Derivate^[65,66] zu realisieren ist, sollten zuvor weitere quantenchemische Berechnungen angestellt werden.

Die Komplexsysteme auf Metacyclophan-Basis werden hier als schwierig zu realisieren eingestuft, da der synthetische Zugang zu *syn*-Diethinyl-Vorstufen, wie Bromiden oder Iodiden, bisher nicht bekannt ist. Auch stimmt die geringe Homokonjugation des zur Abschirmung von Nickel(0) geeigneten C-1,9-gesättigten Rückgrates wenig optimistisch.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)



ccc-7

Wie bereits in Kapitel 1.1 *Cyclooligomerisierung von Olefinen* erwähnt, bietet die Trimerisierung von 1,3-Butadien (**4**) am „nackten Nickel“ einen Zugang zu den drei Konfigurationsisomeren *trans,trans,trans*- (*ttt-7*), *cis,trans,trans*- (*ctt-7*) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*cct-7*).^[10,15] Bedauerlicherweise entsteht *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*) dabei nicht. Daher war die Synthese von *ccc-7*^[16,17] für diese Arbeit von großem Interesse. Durch isomerenreine Darstellung von *ccc-7*, und dem daraus synthetisierbaren Nickel(0)-Komplex *ccc-5*^[44] bot sich die Möglichkeit, die theoretisch vorausgesagten Effekte^[42] der Homoaromatizität auch experimentell zu untersuchen (vgl. Abschnitt 1.4 *Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID*). Dabei gibt es für die Synthese von *ccc-7* in der Literatur zwei Wege. Die „klassische“ Synthese nach Untch und Martin beinhaltet die Konfigurationsumkehr von reinem *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ttt-7*).^[16] Eine Alternative bietet die 1988 veröffentlichte selektive Synthese nach Trauer und Haufe aus dem kostengünstigeren *cis,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ctt-7*).^[17]

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

4.1.1. Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) nach Trauer und Haufe

Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite zeigt die vier Stufen der selektiven Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) nach Trauer und Haufe.^[17] Die in der Literatur betonten Vorteile der Synthese gegenüber der „klassischen“ Variante^[16] schienen so interessant, dass es nahe lag diesen Syntheseweg zu verfolgen.

1. Das hier verwendete *cis,trans,trans*-Edukt **ctt-7** ist wesentlich günstiger als das reine all-*trans*-Edukt **ttt-7** der „klassischen“ Synthese.
2. Trotz der um eine Stufe erweiterten Synthese ist die angegebene Gesamtausbeute mit 42 % um 17 % höher.
3. Die Produkte der ersten zwei Synthesestufen können als Rohprodukte umgesetzt werden, ohne dass sich dies nachteilig auf die Folgereaktionen auswirkt.

Allerdings sei angemerkt, dass die hier verfolgte selektive Synthese, genau wie die „klassische“ Variante, das Produkt nur in einer Isomerenreinheit von 80 % ergibt. Daher muss auch hier der Ausbeuteverlust einer anschließenden Isomerentrennung durch Komplexierung mit Silber(I)-Ionen berücksichtigt werden.

1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (33a) Die erschöpfende Bromierung von **ctt-7** bei Raumtemperatur in Essigsäure ergab ein hochviskoses, gelb-braunes Öl, das an Luft langsam aushärtete. Die hohe Viskosität erschwerte dabei die Entfernung von Lösungsmittel im Vakuum, da Lösungsmittelleinschlüsse die Substanz stark Aufschäumen ließen. Eine mechanische Zerstörung der sich bildenden Blasen war aufgrund der zähen Konsistenz der Substanz nicht möglich. Erst die Durchführung der Bromierung in Chloroform, anstelle von Essigsäure, ergab eine Möglichkeit das Lösungsmittel trotz starken Aufschäumens vollständig zu entfernen (Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite). Dies allerdings bei einer geringeren Ausbeute von 46 %. Unter Berücksichtigung der geringeren Kosten des Eduktes war ein Ausbeuteverlust in der ersten Synthesestufe vorerst vertretbar.

Die Interpretation der Analyseergebnisse des Produktes **33a** war aufgrund der entstandenen Stereoisomere erschwert. Anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung ([D]Chloroform) konnte unvollständig bromiertes Edukt zwar ausgeschlossen werden, bestätigt werden konnte aber

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)

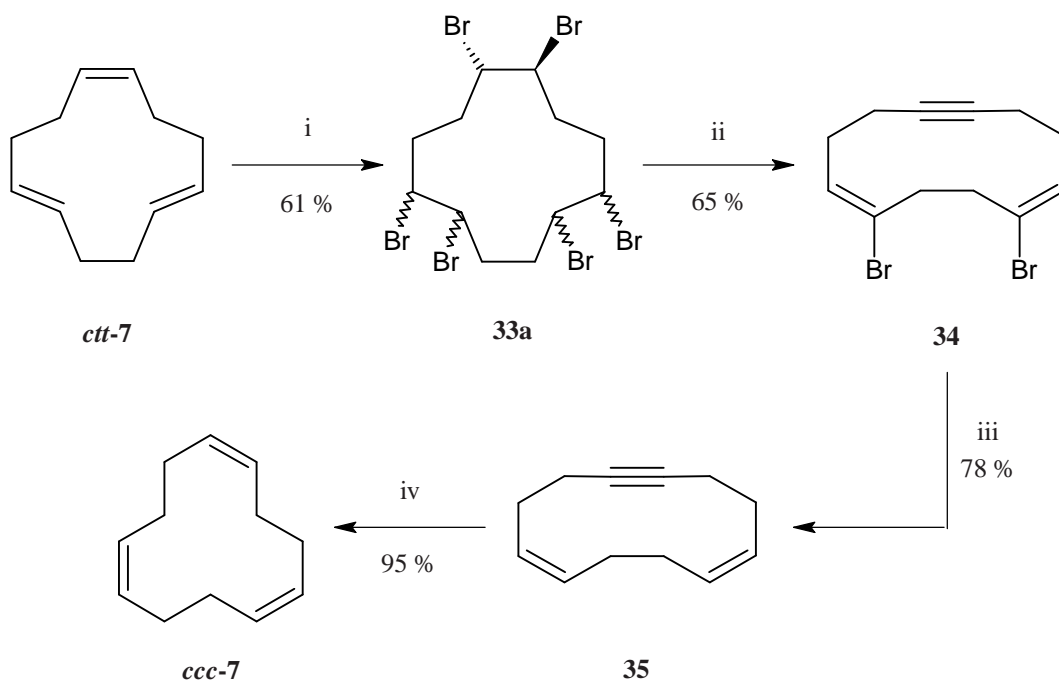


Abbildung 4.1. Die vierstufige, selektive Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*) aus dem *cis,trans,trans*-Isomer (*ctt-7*). i: 3 Äquiv. Br₂, Eisessig, 20 °C, ü. N., 61 %; ii: 4.25 Äquiv. NaOEt, EtOH, 3 h, Δ, 65 %; iii: 8 Äquiv. Li-Späne, 4 Äquiv. *tert.*-BuOH, THF, 4 h, Raumtemp., 78 %; iv: , Lindlar-Kat., *n*-Hexan, 95 %.

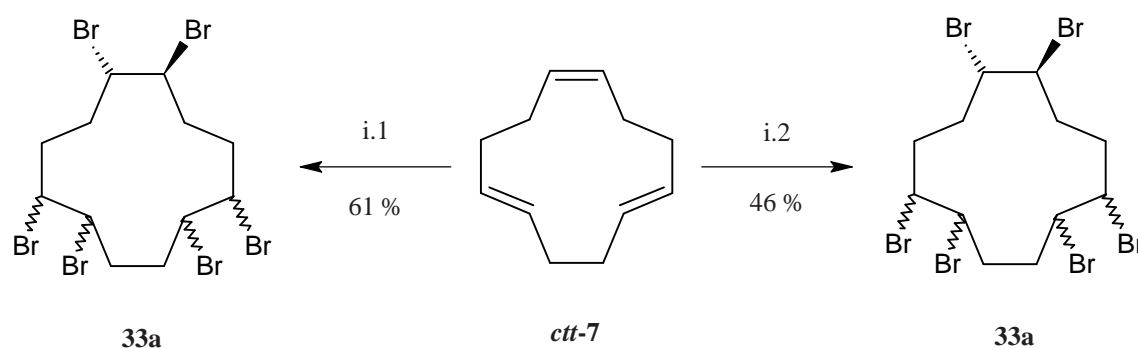


Abbildung 4.2. Zwei mögliche Syntheseverfahren für 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecan (**33a**). i.1: 3 Äquiv. Br₂, Eisessig, 20 °C, ü. N., 61 %; i.2: 3 Äquiv. Br₂, CHCl₃, 20 °C, ü. N., 46 %.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

andererseits, aufgrund von Signalüberlagerungen, nur das Vorhandensein der beiden geforderten Molekülgruppen CHBr (Multipllett, 4.60–4.00, 6H) und CH₂ (Multipllett, 2.70–1.80, 12H). Erst die massenspektroskopische Analyse bestätigte die erfolgreiche Synthese eindeutig. Die perbromierte Verbindung **33a** ergab ein, nach Verlust einer HBr-Einheit, typisches Isotopenmuster (m/z 566/564/562/560/558/556, (4/18/38/39/19/4)). Ein Molekül-Signal war nicht detektierbar. Ein Umstand, der bei aliphatischen Halogenverbindungen nicht unüblich ist.^[67] Das Ergebnis der Schmelzpunktbestimmung entspricht der Literaturangabe.^[68] Das Rohprodukt wurde daraufhin, wie in der Literatur beschrieben, ohne weitere Reinigung umgesetzt.

2,5-Dibrom-*cis,cis*-1,5-cyclododecadien-9-in (34) Die partielle Eliminierung von vier Äquivalenten HBr aus dem Isomerengemisch des Hexabromids **33a** mit Natriumethanolat in Ethanol ergab nach Aufarbeitung ein braunes Öl. Da einer, der in der Literatur beschriebenen Vorteile der Synthese die Umsetzung des Dibrom-Zwischenproduktes **34** als Rohsubstanz ist, wurde auf eine mögliche partielle Abtrennung von **34** (Lit.: 28 %) durch Kristallisation in der Kälte verzichtet.

Die analytische Untersuchung des Rohproduktes ergab, dass das gewünschte Produkt zwar entstanden war, aber nicht das Hauptprodukt bildete. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ([D]Chloroform) zeigten die in der Literatur beschriebenen Protonen-Signale bei 5.75 ppm (zentriertes Multipllett, 2H; 1,6-H), 2.63 ppm (Singulett, 4H; 3,4-H) und 2.23 ppm (zentriertes Multipllett, 8H; 7,8,11,12-H) und das eindeutig zuordbare Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei 80.3 ppm. Allerdings waren im ¹H-NMR-Spektrum eindeutig zwei weitere Triplet-Signale bei 6.16 ppm (³*J*(H,H) = 8.2 Hz) bzw. 6.06 ppm (³*J*(H,H) = 8.1 Hz) zu erkennen, die anhand von Referenzdaten^[16] die Vermutung zuließen, dass es sich dabei um Tribromid-Derivate handelte. Tribromid-Verbindungen wären eine Folge unvollständiger Eliminierung von HBr aus dem Hexabromid **33a**. Eine genauere Interpretation der Protonensignale im aliphatischen Bereich war, aufgrund von Signalüberlagerungen, nicht möglich. Die Annahmen aus den NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden durch die massenspektrometrische Analyse gestützt. Neben dem typischen Isotopenmuster des Dibromids **34** nach Verlust von Br⁻ (m/z 239/237, (22/19)), war auch das entsprechende Isotopenmuster möglicher Tribromid-Verbindungen (m/z 321/319/317, (3/6/3)) eindeutig zu erkennen.

Trotz mehrmaliger Durchführung der Reaktion, unter Einhaltung der in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen, konnte die partielle Eliminierung von vier Äquivalenten HBr nicht zufriedenstellend reproduziert werden. Die oben bereits erwähnte Möglichkeit einer teilweisen

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**)

Abtrennung von **34** durch Kristallisation und die anschließende Weiterverfolgung der Synthese unter Verwendung der geringen Teilausbeute schienen nicht ausreichend interessant. Die wesentlichen Vorteile der Synthese nach Trauer und Haufe gegenüber der „klassischen“ Variante, wie die höhere Gesamtausbeute bei geringeren Kosten, würden damit relativiert.

***cis,cis*-1,5-Cyclododecadien-9-in (35)** Das erhaltene Rohprodukt von **34** wurde versuchshalber der reduktiven Lithiierung nach Literaturvorgabe zugeführt, wobei mittels Destillation im Grobvakuum ein intensiv riechendes, farbloses Öl isoliert wurde.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung ([D]Chloroform) zeigte die erwarteten Signale des 1,5-Dien-9-in-Produktes **35** bei 131.5 und 127.6 ppm (tertiär; $\text{CH}=\text{CH}$), 80.3 ppm (quartär; $\text{C}\equiv\text{C}$), 27.3 und 26.3 ppm (sekundär; $\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2$) und 19.0 ppm (sekundär; $\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{CH}}_2$). Das ^1H -NMR-Spektrum ließ anhand der Referenzdaten^[16,69] die Interpretation zu, dass es sich bei den Hauptprodukten um die Konfigurationsisomere *cis,trans,trans*- (**ctt-7**), *cis,cis,trans*- (**cct-7**) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) im Verhältnis 17 : 1 (**ctt-7** + **cct-7** : **ccc-7**) handelte. Dadurch bestätigte sich nochmals die oben beschriebene Aussage der Bildung von Tribromid-Derivaten durch unvollständige Eliminierung von HBr in der zweiten Synthesestufe. Das gewünschte Produkt konnte, aufgrund von Signalüberlagerungen im Protonenspektrum, nicht eindeutig identifiziert werden. Die GC/MS-Analyse bestätigte aber, dass das gewünschte Produkt **35** als Nebenprodukt der drei angegebenen Konfigurationsisomere von 1,5,9-Cyclododecatrien (**7**) gebildet wurde. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass das eingesetzte Rohprodukt nicht die in der Literatur beschriebene Zusammensetzung hatte. Die durchgeführte Reaktion kann also nur formal bestätigen, dass eine reduktive Lithiierung unter den beschriebenen Bedingungen möglich ist.

Angesichts des nicht zufriedenstellend reproduzierbaren Ergebnisses der partiellen Eliminierung von HBr aus dem Hexabromid **33a** wurde die Synthese nach Trauer und Haufe nicht weiter verfolgt. Es kann an dieser Stelle daher keine Beurteilung über die tatsächlichen Vorteile der Synthese gegeben werden, da zuvor intensivere Untersuchungen der Teilreaktionen notwendig wären.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

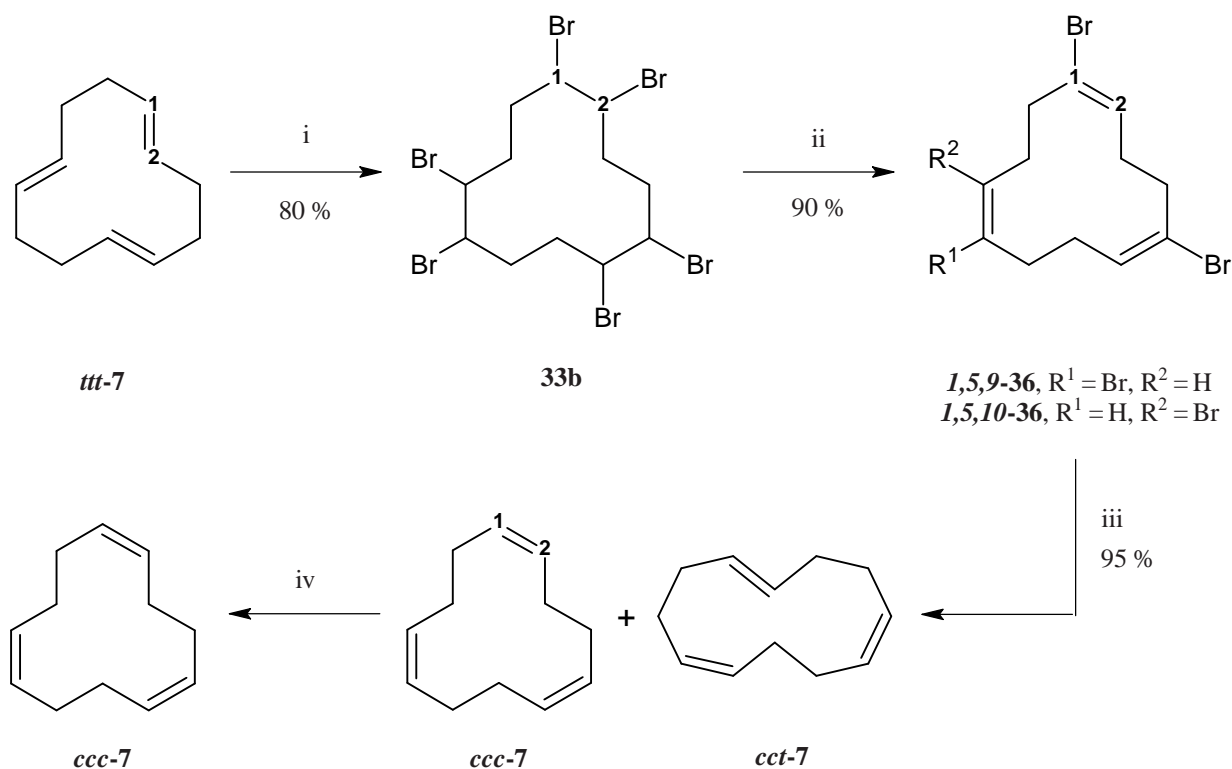


Abbildung 4.3. Die dreistufige Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) durch Konfigurationsumkehr des *trans,trans,trans*-Isomeres **ttt-7** nach Untch und Martin. Der vierte Schritt beinhaltet die Isomerentrennung durch eine Sequenz aus Komplexbildung und Dekomplexierung. i: Br_2 , Eisessig, 20°C , 80 %; ii: NaOEt , EtOH , Δ , 90 %; Li, *tert*-BuOH, THF, 95 %; iv: AgNO_3 , NH_3 .

4.1.2. Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) nach Untch und Martin

Die „klassische“ Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) nach Untch und Martin geht von der reinen Verbindung *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-7**) aus (Abbildung 4.3).^[16] Diese kann durch Cyclotrimerisierung von 1,3-Butadien (**4**) am „nackten Nickel“ erhalten (vgl. Kapitel 1.1 *Cyclooligomerisierung von Olefinen*)^[10] oder kommerziell in hoher Reinheit ($\geq 99.5\%$) bezogen werden, und stellt damit ein geeignetes Edukt für die Synthese von **ccc-7** durch Konfigurationsumkehr dar.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

ermittelt, und die Ausbeute nach Gleichung 4.1 entsprechend korrigiert.

$$n(\text{Ausbeute}) = \frac{m(\text{Ausbeute})}{1 \cdot M(\text{Hexabomid } \mathbf{33}) + x \cdot M(\text{Lösungsmittel})}$$
$$x = \frac{y (\text{Integral des Lösungsmittelsignals}) \cdot 6 (\text{Anzahl der CHBr-Protonen})}{z (\text{Protonenanzahl des Lösungsmittelsignals})} \quad (4.1)$$

$$\text{mit}[n] = \text{mol}, [m] = \text{g}, [M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Die Ausbeute der erschöpfenden Bromierung von all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-7**) konnte durch Optimierung der Reaktionsführung gegenüber der Literatur um 12 %^[16] bzw. 15 %^[36] auf 92 % gesteigert werden.

1,5,9(10)-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (1,5,9-/1,5,10-36) Die Eliminierung dreier Äquivalente HBr aus dem Hexabromid **33b** kann der Literatur folgend auf zwei analoge Arten durchgeführt werden. Die „klassische“ Synthese beschreibt die Eliminierung mit Natriumethanolat in Ethanol, eine Variation von Ruhland verläuft mit Kalium-*tert.*-butanolat in Tetrahydrofuran. Beide Möglichkeiten führen zu einem Produktgemisch der Konstitutionsisomere 1,5,9-Tribrom- (**1,5,9-36**) und 1,5,10-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,10-36**) (Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite). Die Eliminierung mit Natriumethanolat ergab ein Verhältnis der Isomere von 1 : 3.6 (**1,5,9-36** : **1,5,10-36**), bei einer nahezu literaturidentischen Ausbeute von 89 %. Die Eliminierung mit Kalium-*tert.*-butanolat ergab dagegen ein Verhältnis der Isomere von 1 : 2.5 (**1,5,9-36** : **1,5,10-36**), bei einer etwas geringeren Ausbeute von 75 %. Reines 1,5,9-Tribromid-Isomer **1,5,9-36** konnte durch Umkristallisation aus Aceton in 10 % Ausbeute erhalten werden.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ([D]Chloroform) von isomerenreinem **1,5,9-36** zeigte vereinfacht ein einzelnes Triplett-Signal der drei vinyllischen Protonen bei 6.08 ppm und zwei zentrierte Multiplett-Signale von je sechs Methylen-Protonen bei 2.63 und 2.31 ppm. Exakt handelt es sich bei **1,5,9-36** um ein ABB'CC'-System mit Kopplungen zwischen allen fünf Protonen, ein sogenanntes „Fünf-Spin-Problem“ (Abbildung 4.6 auf Seite 58). Das Triplett-Signal wäre demnach ein Pseudo-Doppel-Triplett-Signal. Eine detaillierte Auswertung mittels Spektrensimulation ist in der Literatur gegeben.^[16] Das Konstitutionsisomer **1,5,10-36** zeigte anhand einer

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc*-7)

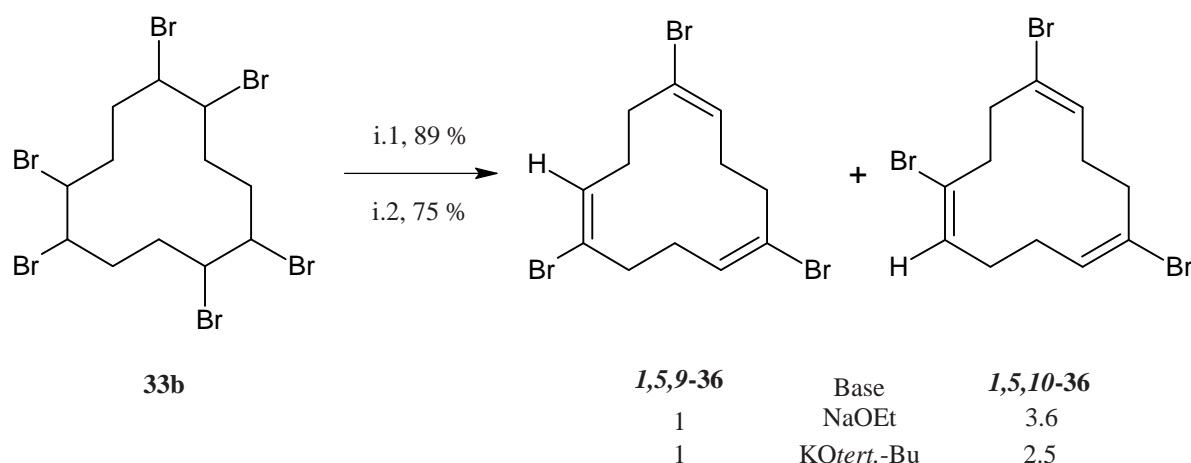


Abbildung 4.5. Die Ausbeute und das zugehörige Verhältnis der Tribromid-Isomere 1,5,9(10)-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-**) und (**1,5,10-36**) der Eliminierung unter Verwendung von Natriumethanolat bzw. Kalium-*tert.*-butanolat. i.1: 3 Äquiv. NaOEt, EtOH, 3 h, Δ , 89 %; i.2: 3.1 Äquiv. KO*tert.*-Bu, THF, 0 °C, 72 h, Raumtemp., 75 %.

Differenzbetrachtung ebenfalls vereinfacht ein Triplett-Signal bei 6.10 ppm eines einzelnen vinyli- schen Protons, dass, aufgrund der molekularen Struktur, dem Proton in Position C-2 zugeordnet werden konnte. Ein Multiplett-Signal, annähernd zentriert, im Bereich von 6.06–5.99 ppm ent- stammte den zwei vinyli- schen Protonen der Positionen C-6 und C-9. Die vier Methylen-Protonen der Positionen C-11 und C-12 ergaben, aufgrund dynamisch bedingter Äquivalenz, ein breites Singulett-Signal bei 2.75 ppm. Die Multiplett-Signale der vier Methylen-Protonen der Positionen C-3 und C-4 erschienen, genau wie die entsprechenden Protonen des symmetrischen Tribromid- Isomers **1,5,9-36**, in den Bereichen 2.66–2.60 ppm und 2.38–2.25 ppm. Die vier Methylen-Protonen an den Positionen C-7 und C-8 ergaben das zentrierte Multiplett-Signal bei 2.17 ppm, da ei- nerseits keine unmittelbare Nachbarschaft zu Brom besteht, gleichwohl aber Möglichkeiten der Kopplung mit den vinyli- schen Protonen an C-6,9 vorliegen.

Die massenspektroskopische Analyse zeigte für beide Isomere das typische Isotopenmuster einer Tribrom-Verbindung (m/z 402/400/398/396, ($<1/2/2/<1$)), wobei auch hier wiederum die Intensi- tät des m/z -Signales nach Verlust von Br^- deutlich intensiver war (m/z 321/319/317, (10/21/10)). Anhand einer GC/MS-Analyse ($\tau_R = 22.917$ min **1,5,10-36**; $\tau_R = 23.067$ min **1,5,9-36**) ließ sich das Verhältnis der Isomere zu 1 : 2.8 (**1,5,9-36** : **1,5,10-36**) quantifizieren. Dieses Verhältnis ent- sprach der Interpretation des NMR-Spektrums der Eliminierung mit Kalium-*tert.*-butanolat, und

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

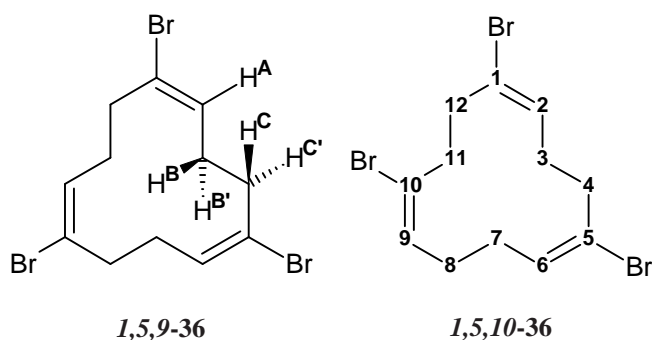


Abbildung 4.6. links: Das ABB'CC'-System 1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-36**), ein „FünfSpin-Problem“; rechts: Das Konstitutionsisomer 1,5,10-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,10-36**).

Tabelle 4.1. Die formale Betrachtung einer Eliminierung an den sechs möglichen Positionen in 1,2,6,9,9,10-Hexabromcyclododecan (**33b**) und die daraus resultierenden Tribromid-Konstitutionsisomere **1,5,9-36** und **1,5,10-36**.

Edukt 33b	Position des Angriffes	verbleibender Brom-Substituent	(entsp.)	E2-Produkt
	1 5 9	2 6 10	1 5 9	1,5,9-36
	1 5 10	2 6 9	1 5 10	1,5,10-36
	2 6 9	1 5 10	1 5 10	1,5,10-36
	2 5 9	1 6 10	1 5 10	1,5,10-36
	2 6 10	1 5 9	1 5 9	1,5,9-36
	2 5 10	1 6 9	1 5 10	1,5,10-36
	1 6 9	2 5 10	1 5 10	1,5,10-36
	1 6 10	2 5 9	1 5 10	1,5,10-36

ist vergleichbar dem Ergebnis, das sich aus einer rein formalen Betrachtung einer Eliminierung von HBr ergibt (1 : 3, **1,5,9-36** : **1,5,10-36**) (Tabelle 4.1).

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass in einer formalen Betrachtung alle Positionen als gleichwertig betrachtet werden. Da es sich aber nicht um eine parallel verlaufende Dreifach-Eliminierung handelt, müssten die Vorzugsgeometrien der entstehenden Zwischenprodukte und die sich daraus ergebenden Angriffspositionen berücksichtigt werden. Einen wichtigen Hinweis auf derart vorherrschende Selektivitäten ergibt sich aus der Änderung des Isomenverhältnisses bei Verwendung unterschiedlicher Basen der hier durchgeführten Eliminierungen: Natriummethanolat (sterisch ungehindert) oder Kalium-*tert.*-butanolat (sterisch gehindert, *anti*-selektiv).

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)

***cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)** Die reduktive Lithiierung kann der Literatur folgend auf zwei Arten durchgeführt werden. Die „klassische“ Synthese sieht eine Umsetzung des Tribrom-Isomerengemisches **36** mit elementarem Lithium und *tert.*-Butanol in Tetrahydrofuran vor. Bei dieser Reaktion konnte, wie auch von Untch und Martin beschrieben, nur ein Isomerengemisch von *cis,cis,cis*- (*ccc-7*) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*cct-7*) im Verhältnis von 1 : 0.25 erhalten werden. Die Autoren beschreiben diese teilweise *cis-trans*-Rück-Konfiguration als Effekt der Reduktion.

Die Reduktion mit elementarem Lithium entspricht dabei mechanistisch dem, was schon über die Bildung von Magnesiumorganylen (Grignard-Verbindungen) bekannt ist (Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite). Der einleitende Schritt besteht in der Übertragung eines Elektrons von Lithium auf das Alkenylbromid **36** unter Ausbildung eines Anion-Radikals **A**. Das überschüssige Elektron besetzt dabei ein σ^* -Orbital der C-Br-Bindung und schwächt diese. Anschließend dissoziiert ein Brom-Anion unter Bildung eines Vinyl-Radikals **B**. An diesem Punkt müsste nach Untch und Martin eine *cis-trans*-Rück-Konfiguration der Doppelbindung stattfinden. Was angesichts der geringen Inversionsbarriere von Vinyl-Radikalen (etwa $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) möglich erscheint. Die Folge wäre ein Lithium-Derivat **Li-36**, eine Hydrolyse-Vorstufe des, auch durch Cyclotrimerisierung zugänglichen, *cis,cis,trans*-Konfigurationsisomeres *cct-7*. Eine nach gleichem Schema denkbare Entstehung der *cis,trans,trans*- *cct-7* und *trans,trans,trans*-Isomere *ttt-7* konnte nicht beobachtet werden.

Der Umstand, dass eine radikalisch-reduktive Lithiierung zu einer teilweisen *cis-trans*-Rück-Konfiguration führt, legte es nahe die Reaktion mechanistisch zu variieren. Eine Möglichkeit war ein Brom-Lithium-Austausch unter ionischen Bedingungen. Ruhland beschreibt diese Reaktion mit *n*-Butyllithium (Abbildung 4.8 auf Seite 61). Es bleibt jedoch in seinen Ausführungen ungeklärt, ob der oben beschriebene Umstand die Motivation zu dieser Variation darstellte. Die Durchführung der Variation nach Literaturangaben ergab nicht das gewünschte Produkt *ccc-7*, sondern eine Mischung der Tribromid-Edukte **36** und nicht näher zu identifizierender *n*-Butyl-substituierte Nebenprodukte ***n*-Bu-36**. Abbildung 4.8 auf Seite 61 verdeutlicht den Mechanismus der Variante nach Ruhland und die damit verbundene mögliche Entstehung von ***n*-Bu-36**. Nach Zugabe von drei Äquivalenten *n*-Butyllithium **A** zu **36** in der Kälte entsteht über eine Bromat-Komplex Zwischenstufe **at-36** ein hochreaktives trilithiiertes Zwischenprodukt **Li-36**. Gleichzeitig entsteht *n*-Butylchlorid **B** als ein sterisch kaum gehindertes in situ-Elektrophil. Der Angriff des entstandenen in situ-Elektrophils gegenüber dem, eines erst bei Raumtemperatur hinzugefügten *quenching*-

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

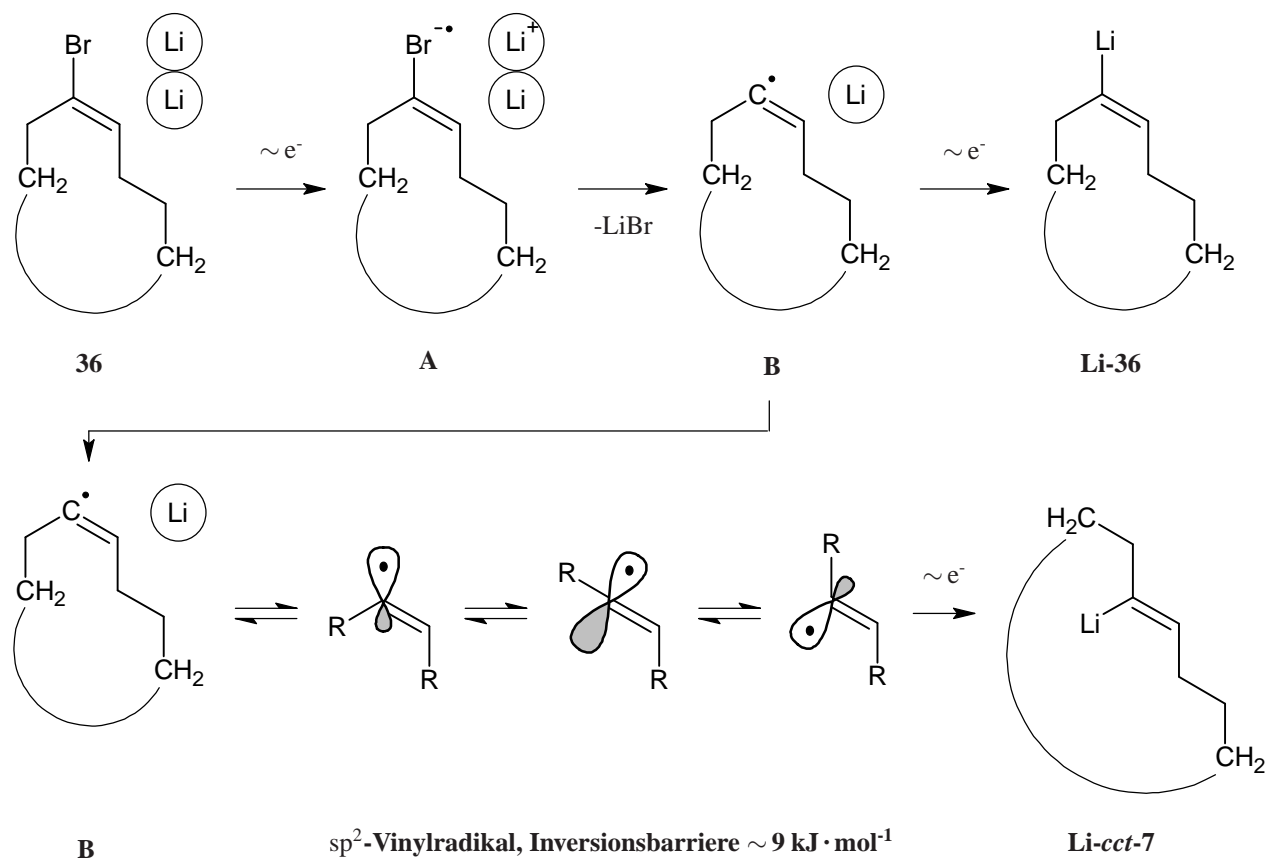


Abbildung 4.7. Die radikalisch-reduktive Lithiierung von **36** unter partieller Inversion des entstehenden sp^2 -Vinylradikals.

4.1. Ein chelatisierendes Trioolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)

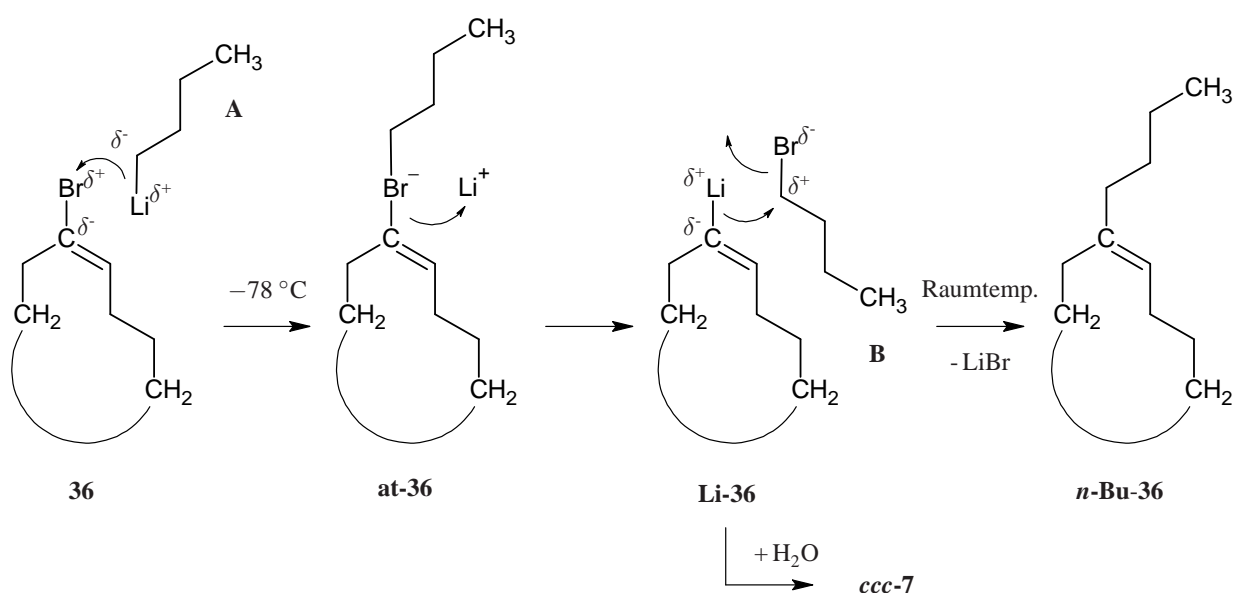


Abbildung 4.8. Eine mögliche Nebenreaktion der ionisch-reduktiven Lithiierung von **36** mit *n*-Butyllithium **A**.

Elektrophils, ist nahezu konkurrenzlos. Daher erscheint es als verständlich, *n*-Butyl-substituierte Nebenprodukte zu erhalten.

Dennoch erschien der Ansatz der ionisch-reduktiven Lithiierung als richtig, und wurde daher verfeinert (Abbildung 4.9 auf der nächsten Seite). Die Nebenreaktion eines in situ-Elektrophils konnte dadurch unterbunden werden, dass *sek.*-Butyllithium **A** als Base verwendet wurde. Zwar ist **A** nur unwesentlich sterisch anspruchsvoller als das zuvor eingesetzte *n*-Butyllithium, aber die deutlich höhere Basizität beinhaltet einen entscheidenden Vorteil. Zur Umsetzung der Tribrom-Edukte **36** wurden zwei Äquivalente *sek.*-Butyllithium **A** je Bromeinheit eingesetzt. Nach einleitendem Brom-Lithium-Austausch unter Ausbildung eines trigonal-bipyramidalen Bromat-Komplexes **at-36** reagiert das durch Abspaltung entstehende in situ-Elektrophil *sek.*-Butylbromid **B** ausschließlich mit der stärkeren Base **A** unter Bildung von Lithiumbromid und den gasförmigen Komponenten Butan **C** und Buten **D**. Die schwächeren Basen **Li-36** reagieren dabei nicht.

Nach Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur wurde ein Isomerengemisch von *cis,cis,cis*- (**ccc-7**) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) im Verhältnis von 1 : 0.15 erhalten. Dies stellte zwar eine Verbesserung des Isomerenverhältnisses gegenüber der radikalisch-reduktiven Lithiierung dar, stand aber im Gegensatz dazu, dass erstens der über einen Bromat-Komplex **at-36** verlaufende Brom-Lithium-Austausch konfigurationsstabil sei, und zweitens die C-Li-Bindung in

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

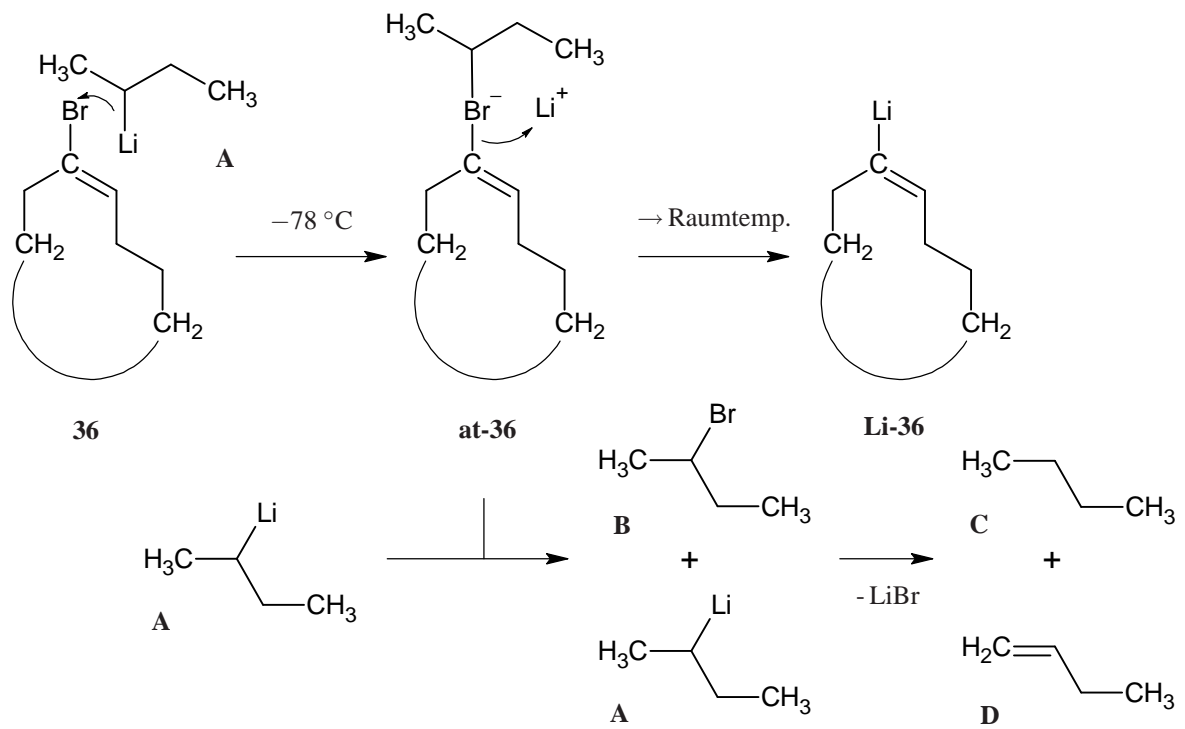


Abbildung 4.9. Die ionisch-reduktive Lithiierung von **36** mit *sek.*-Butyllithium **A** unter Umgehung einer möglichen Nebenreaktion mit dem in situ-Elektrophil *sek.*-Butylbromid **B**.

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**)

Lithiumalkenylen wie **Li-36** kovalent ist.

Um thermische Umlagerungen des Trilithium-Zwischenproduktes **Li-36** während der Aufwärmphase auszuschließen wurde untersucht, wie sich das Isomerenverhältnis darstellt, wenn bereits in der Kälte gequenchet wird. Während für die Einführung von Trimethylsilylgruppen^[70] oder Methylgruppen^[71] in der Kälte durch *in situ quenching* (ISQ) bereits Methoden bekannt sind, ist die *in situ*-Vorlage von Protonen in der Kälte nicht möglich. Um dennoch eine Reaktion in der Kälte zu ermöglichen, wurde hier das sogenannte *cold quenching* eingeführt. Dazu wurde Wasser als Protonenquelle in Tetrahydrofuran zu einer kalten Lösung der Trilithium-Base **Li-36** gegeben. Die Lösung in Tetrahydrofuran verhinderte dabei wirkungsvoll eine Klumpenbildung von Wasser bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, sodass Kleinst-Kristalle entstanden, die einen ausreichend schnellen Basenangriff erlauben sollten. Es konnte allerdings keine signifikante Verbesserung des Isomerenverhältnisses festgestellt werden (1 : 0.14, **ccc-7** : **cct-7**).

Nachdem thermische Reaktionseinflüsse dadurch weitgehend ausgeschlossen werden konnten, lag die Vermutung nahe, dass eine teilweise *cis-trans*-Rück-Konfiguration nicht allein Bestandteil der reduktiven Lithiierung sein konnte. Zum Zwecke der Untersuchung wurde die ionisch-reduktive Lithiierung an isomerenreinem 1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien **1,5,9-36** untersucht. Die Umsetzung dessen mit 6.1 Äquivalenten *sek.*-Butyllithium in Tetrahydrofuran in der Kälte ergab das bereits bekannte Trilithium-Zwischenprodukt **Li-36**. Anschließendes *quenchen* mit Wasser bei Raumtemperatur ergab isomerenreines *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) in einer Rohausbeute von 99 %. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ([D]Chloroform) zeigte neben geringen Verunreinigungen nur die Signale des all-*cis*-Isomers **ccc-7** bei 5.61 ppm und 2.17 ppm. Anhand der GC/MS-Analyse konnte bestätigt werden, dass es sich bei der Verbindung um isomerenreines **ccc-7** (m/z 162 [M^+]) handelte.

Dieses Ergebnis zeigt, dass eine *cis-trans*-Rück-Konfiguration nicht ausschließlich während der radikalisch-reduktiven Lithiierung stattfindet, sondern bereits Teil der Eliminierung von HBr sein muss. Zudem muss es sich um eine Nebenreaktion handeln, die ausschließlich bei der Bildung des 1,5,10-Tribrom-Isomers **1,5,10-36** auftritt. Eben dieses Isomer wird aber in überwiegender Menge gebildet. Daher ist eine Variation der Reaktionsbedingungen, die eine Beeinflussung des Isomerenverhältnisses hin zu **1,5,9-36** verfolgt, von Vorteil. Diesen Vorteil bietet die Eliminierung mit Kalium-*tert.*-butanolat, anstelle von Natriumethanolat.

In Tabelle 4.2 auf Seite 65 sind noch einmal die Ergebnisse der diskutierten Eliminierungen sowie

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

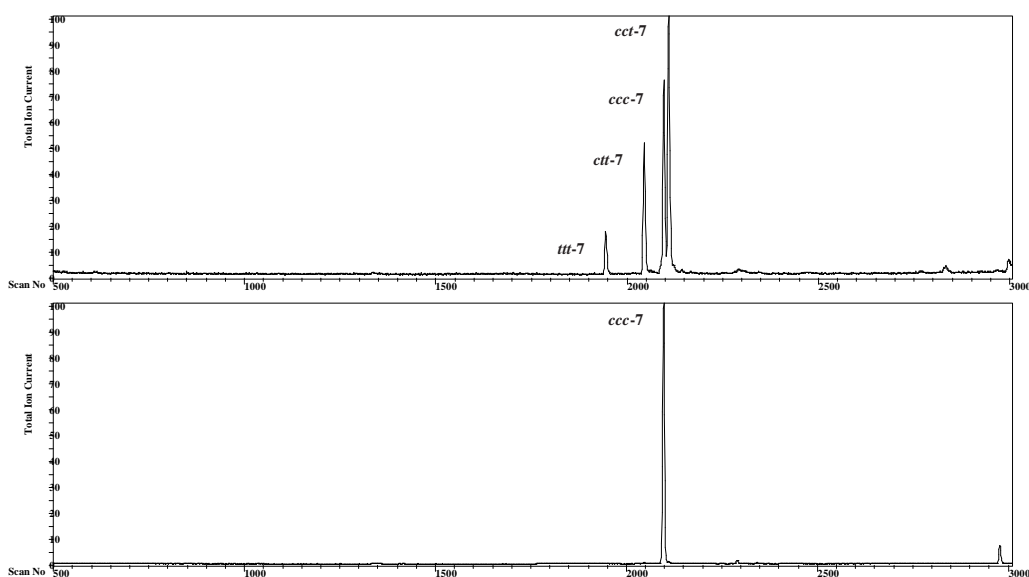


Abbildung 4.10. Die Gaschromatogramme der GC/MS-Analyse der Konfigurationsisomere der 1,5,9-Cyclododecatrien-Isomere **7**. oben: Referenzchromatogramm mit *trans,trans,trans*- (**ttt-7**), *cis,trans,trans*- (**ctt-7**), *cis,cis,cis*- (**ccc-7**) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**cct-7**); unten: Das Gaschromatogramm der Synthese von **ccc-7** durch ionisch-reduktive Lithiierung aus isomerenreinem 1,5,9-Tribromid-Edukt **1,5,9-36**.

der reduktiven Lithierungen dargestellt.

Isomerentrennung mittels Komplexierung an Silber(I)-Ionen Obwohl die isomerenreine Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) aus kristallinem 1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-36**) möglich ist, bietet die Methode eine zu geringe Ausbeute. Der Literatur folgend wurde daher das erhaltene Isomerengemisch aus **ccc-7** und **cct-7** in *n*-Pentan mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat versetzt, und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Dekomplexierung des entstandenen all-*cis*-1,5,9-Cyclododecatriensilber(I)-Komplexes **Ag(I)-ccc-7** mit Ammoniaklösung und Reinigung durch Destillation im Feinvakuum, konnte reines all-*cis*-Isomer **ccc-7** in 56 % Ausbeute isoliert werden.

Die Isomerentrennung durch eine Sequenz aus Komplexierung und Dekomplexierung beinhaltet eine deutliche Ausbeutereduzierung. Versuche die Ausbeute durch mehrmalige Komplexierung oder Verlängerung der Komplexierungszeit zu steigern blieben ohne Erfolg. Verlängerung der Komplexierungsphase sowie Nachkomplexierung führten zu Co-Komplexierung von *cis,cis,trans*-Isomer **cct-7**. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei der Komplexierung um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt.

4.1. Ein chelatisierendes Triolefin: *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)

Tabelle 4.2. Ergebnisse der diskutierten Eliminierungsreaktionen sowie der anschließenden reduktiven Lithierungen zur Darstellung von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*) aus 1256910-Hexabromcyclododecan (**33b**) durch Konfigurationsumkehr.

E2-Eliminierung ^a								
Edukt (Nr.)	Base	Äquiv.	LM	Reak.-temp.	Reak.-zeit	Produkt (Nr.)	Ausbeute (%)	Verhältnis
33b	NaOEt	3	EtOH	Δ	1 h	<i>1,5,9-36</i> u.	90	1 : 3
	NaOEt	3	EtOH	Δ	3 h		<i>1,5,10-36</i>	89
	KO <i>tert.</i> -Bu	3	THF	Raumtemp.	ü. N.	75		55
	KO <i>tert.</i> -Bu	3.1	THF	Raumtemp.	ü. N.		75	1 : 2.8

^a Literaturbeiträge sind grau unterlegt.

reduktive Lithiierung ^a								
Edukt (Nr.)	Li-Quelle	Äquiv.	LM	Reak.-temp.	H ⁺ -Quelle	Produkt (Nr.)	Ausbeute (%)	Verhältnis
36	Li	13.8	THF	Δ	<i>tert.</i> -BuOH	<i>ccc-7</i> u. <i>cct-7</i>	95	1 : 0.25
	Li	13.8	THF	Δ	<i>tert.</i> -BuOH		62	1 : 0.25
	<i>n</i> -BuLi	3.2	THF	-78 °C	H ₂ O		24	1 : 0
	<i>n</i> -BuLi	3.2	THF	-78 °C	H ₂ O		_b	-
	<i>sek.</i> -BuLi	6.05	THF	-78 °C	H ₂ O		92	1 : 0.15
	<i>sek.</i> -BuLi	6.05	THF	-78 °C	H ₂ O ^c		90	1 : 0.14
	<i>sek.</i> -BuLi	6.1	THF	-78 °C	H ₂ O		99	1 : 0

^a Literaturbeiträge sind grau unterlegt; ^b *1,5,9-36*, *1,5,10-36*, *n-Bu-36*; ^c *cold quenching*.

In Abbildung 4.11 ist die teil-optimierte Synthese von isomerenreinem *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*) durch Konfigurationsumkehr noch einmal dargestellt.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

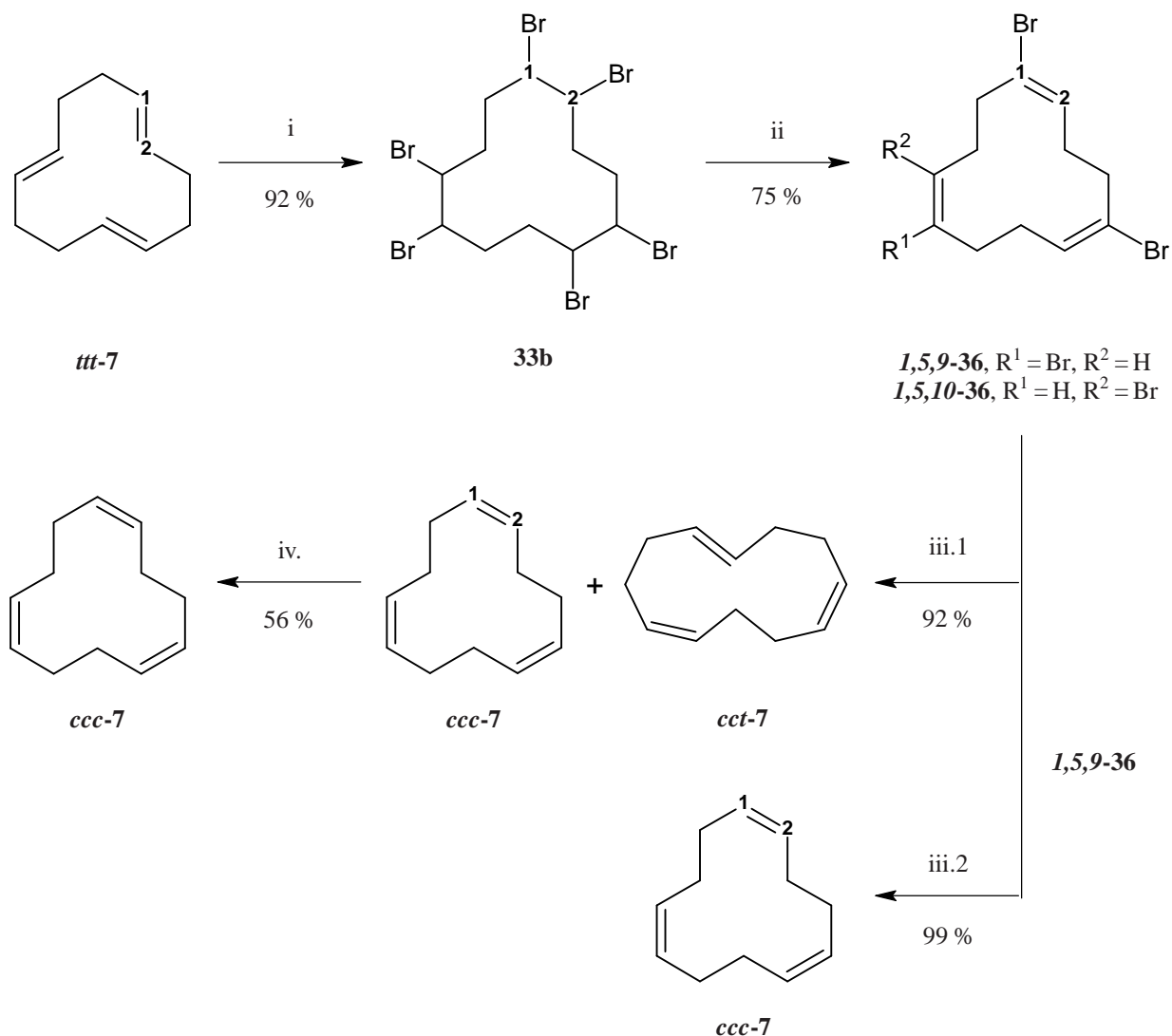


Abbildung 4.11. Die teil-optimierte Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) aus dem *trans,trans,trans*-Isomer **ttt-7** durch Konfigurationsumkehr. i: 3.05 Äquiv. i.2: Br₂, CH₂Cl₂, -35 °C, 92 %; ii: 3.1 Äquiv. KO_{tert}-Bu, THF, 72 h, Raumtemp., 75 %; iii.1: 6.05 Äquiv. *sek.*-BuLi, THF, -78 °C, 15 min, H₂O, 0 °C, 92 %; iii.2: 6.1 Äquiv. *sek.*-BuLi, THF, -78 °C, H₂O, Raumtemp., 99 %; iv: Komplexierung: *n*-Pentan, 4 Äquiv. AgNO₃, H₂O, Dekomplexierung: H₂O, NH₃, *n*-Pentan, 56 %.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

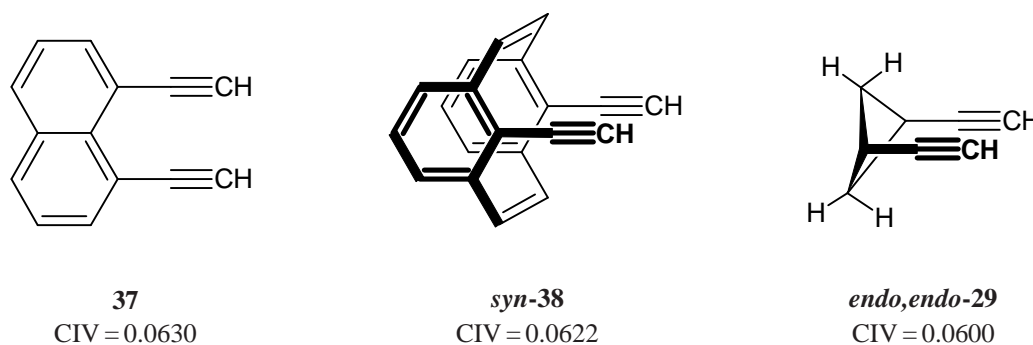


Abbildung 4.12. Die drei, theoretisch entwickelten, Modellverbindungen 1,8-Diethylnaphthalin (**37**), *syn*-8,16-Diethynyl-[2.2]metacyclophan-1,9-dien (***syn*-38**) und *endo,endo*-1,3-Diethynylcyclobutan (***endo,endo*-29**), die in trigonal-koodinierten Ethylen-Diethynyl-Ligand-Nickel(0)-Komplexen einen CI-Wert von 0.06 oder höher aufweisen (vgl. Kapitel 3 *Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen*).

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Die computergestützte Entwicklung chelatisierender Diethynyl-Liganden für Nickel(0)-Komplexe ergab drei interessante Modellverbindungen, die CI-Werte von 0.06 oder höher aufweisen (Abbildung 4.12, vgl. Kapitel 3 *Computergestützte Optimierung von homoaromatischen Nickel(0)-Komplexen*).

1. 1,8-Diethylnaphthalin (**37**), CIV = 0.0630
2. *syn*-8,16-Diethynyl-[2.2]metacyclophan-1,9-dien (***syn*-38**), CIV = 0.0622
3. *endo,endo*-1,3-Diethynylcyclobutan (***endo,endo*-29**), CIV = 0.0600

Im Folgenden werden die dazu durchgeführten Synthesen diskutiert sowie Grenzen und Möglichkeiten erörtert.

4.2.1. 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) und 5,6-Diethynylacenaphthen (**39**)

1,8-Diethylnaphthalin (**37**) stellt die Ligandenbasis mit dem höchsten CI-Wert (CIV = 0.0630) der theoretisch entwickelten Nickel(0)-Komplexe dar. Gleichwohl sind die Möglichkeiten einer weiteren Substitution (Ethylnyl-Substitution ausgenommen) auf das aromatische Gerüst beschränkt, und bieten daher nur wenig Ansatz, das Nickel(0)-Zentralatom räumlich abzuschirmen (vgl. Kapitel 3.2.5 *Qualitative Betrachtung der entwickelten Modellverbindungen*).

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

Die Synthese von **37** wurde hier dennoch intensiv verfolgt, da anhand der Effekte der berechneten Homokonjugation, des daraus zugänglichen Ethylen-diethylnaphthalinnickel(0) (**25**), Homoaromatizität experimentell untersucht werden könnte. Eine Untersuchung struktureller Einflüsse auf die Homokonjugation in Nickel(0)-Komplexen bietet sich im Gegenzug mit dem Ethylen-Ligand-Derivat 5,6-Diethynylacenaphthen (**39**) an, der trotz geringer struktureller Variation einen deutlich geringeren CI-Wert (CIV = 0.0562) des entsprechenden Ethylen-Nickel(0)-Komplexes zeigt.

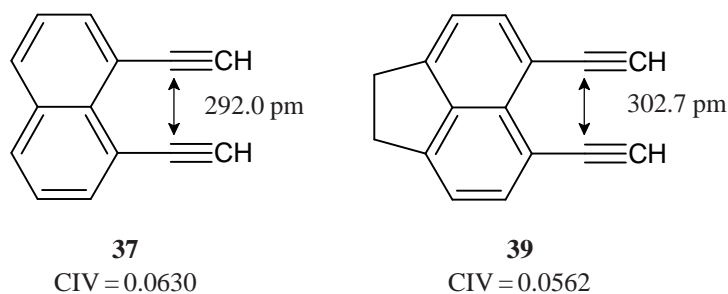


Abbildung 4.13. Die Modellverbindung 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) und deren Ethylen-Derivat 5,6-Diethynylacenaphthen (**39**).

Die Synthese von 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) wurde erstmals von Sondheimer beschrieben.^[59] Dabei wurde das Anhydrid der 1,8-Naphthalindicarbonsäure (**40**) eingesetzt, und das gewünschte Produkt **37** in einer siebenstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 37 % erhalten (Abbildung 4.14 auf der nächsten Seite). Das Anhydrid **40** wird dabei zuerst zum Diol **OH-41** reduziert, um anschließend durch Umwandlung der funktionellen Gruppe das benzylbromierte Zwischenprodukt **Br-41** zu ergeben. Über das Doppel-Ylid **Ylid-41** und Wittig-Reaktion werden die 1,8-Substituenten unter Entstehung von 1,8-Divinyl-naphthalin (**Vinyl-41**) um jeweils ein Kohlenstoffatom verlängert. Die abschließende Sequenz aus Brom-Addition und Eliminierung von HBr führt schließlich zum gewünschten 1,8-Diethinyl-Produkt **37**.

Obwohl die Synthese nach Sondheimer **37** in guter Gesamtausbeute liefert, ist der Aufwand in Hinblick auf die einfache Struktur des Produktes recht hoch.

Mit Einführung der C-C-Kupplungsreaktion nach Sonogashira und Hagihara bietet sich ein neuer Zugang zur Darstellung terminaler Ethinyl-Arene.^[72] Guitián stellte 1997 eine Palladium-katalysierte zwei- bzw. dreistufige Synthese von **37**, ausgehend von 1,8-Diodnaphthalin (**42**)^[60] vor, und erzielte dabei eine Gesamtausbeute von 18 % (Abbildung 4.15 auf Seite 70).^[61] Die Synthese der Ausgangsverbindung **42** gelang bereits 1910 über eine zweistufige Diazotierung von 1,8-

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

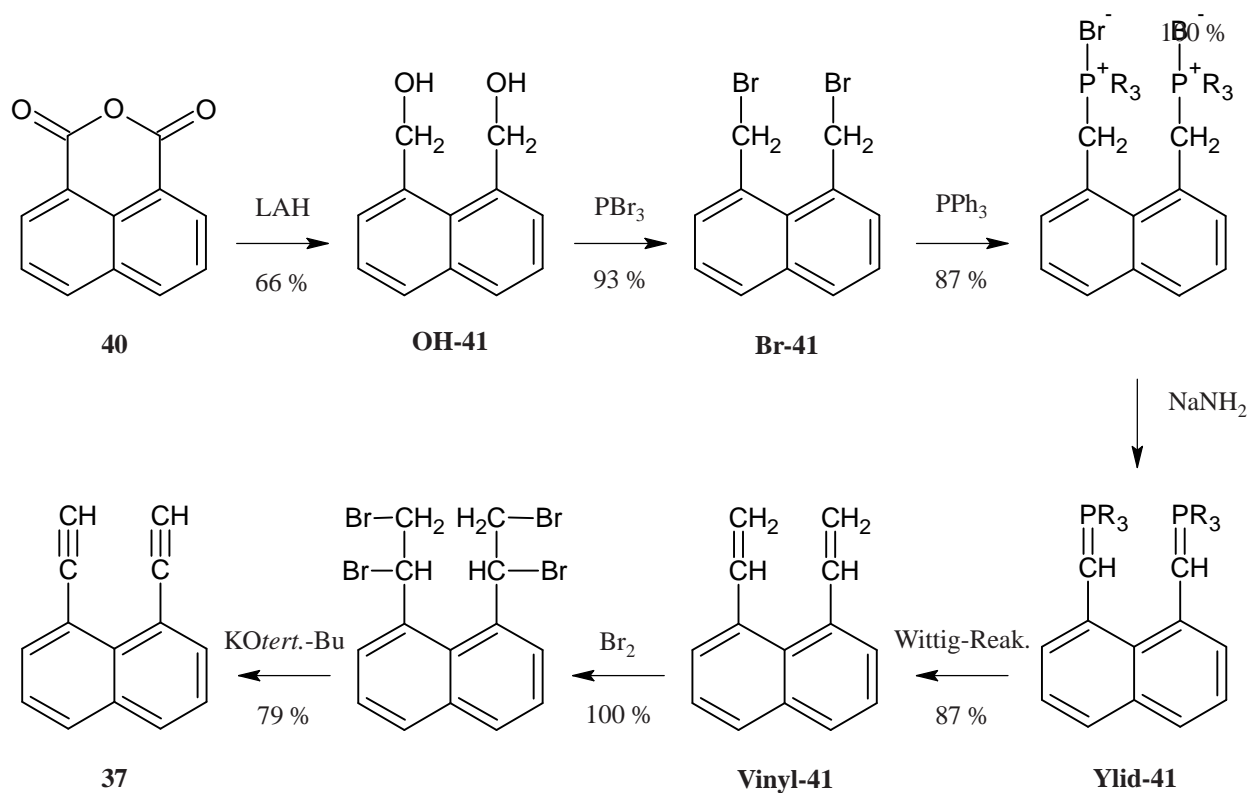


Abbildung 4.14. Die siebenstufige Synthese von 1,8-Diethynynaphthalin (**37**), ausgehend vom Anhydrid der 1,8-Naphthalindicarbonsäure (**40**). Reduktion von **40** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **OH-41**; Umwandlung der funktionellen Gruppe mit Phosphortribromid zum benzylichen Bromid **Br-41**; Bildung des Doppel-Ylids **Ylid-41** mit Natriumamid; Wittig-Reaktion zur Kettenverlängerung unter Bildung des Divinyls **Vinyl-41**; Additions-Eliminierungs-Sequenz zum Produkt **37**.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

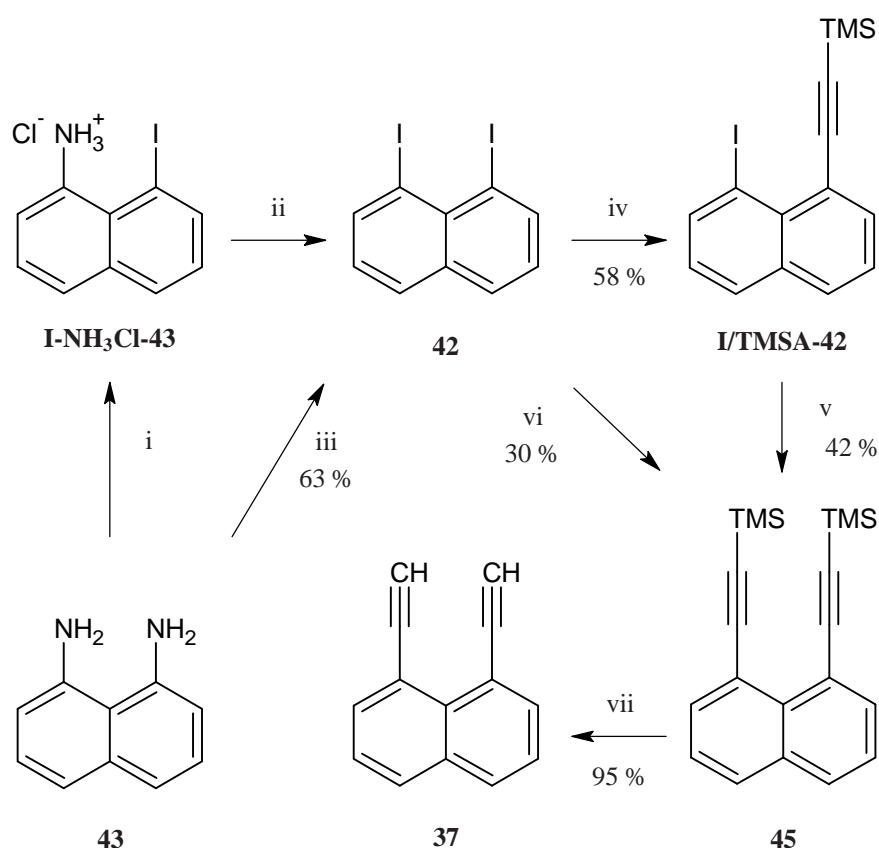


Abbildung 4.15. Die Darstellung von **37** aus 1,8-Diaminonaphthalin (**43**) über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 1,8-Diodnaphthalin (**42**) mit Trimethylsilylacetylen, TMSA (**44**). i: H₂SO₄, 1.02 Äquiv. NaNO₂, <5 °C, 8.22 Äquiv. HI, 0.66 Äquiv. Cu, 100 °C, 2 h; ii: Salzsäure (konz.), 0.88 Äquiv. NaNO₂, -1 °C, 1.38 Äquiv. KI, 100 °C, 2 h; iii: 6.9 M H₂SO₄, -20 °C, 3 Äquiv. NaNO₂, 6.11 Äquiv. KI, 80 °C, Raumtemp., NaOH, 63 %; iv: 1.1 Äquiv. TMSA (**44**), 0.7 Mol% (PPh₃)₂PdCl₂, 1.3 Mol% CuI, Et₂NH, Raumtemp., 24 h, 58 %; v: 2 Äquiv. TMSA (**44**), 1.4 Mol% (PPh₃)₂PdCl₂, 2.6 Mol% CuI, Et₂NH, 60 °C, 24 h, 42 %.

Diaminonaphthalin (**43**)^[73] in geringer Ausbeute. Das Verfahren konnte später, von Shechter^[74] (55 %) und Campbell^[60] (63 %) optimiert, als einstufige Sandmeyer-analoge Doppel-Diazotierung von **43** durchgeführt werden. Guitián setzt **42** und das einfach TMS-geschützte Acetylen Trimethylsilylacetylen, TMSA (**44**) in einer Palladium(0)-Kupfer(I)-katalysierten C-C-Kupplung nach Sonogashira und Hagihara um. Dies erfolgt entweder stufenweise über das gemischt-substituierte **I/TMSA-42** oder direkt zum *peri*-substituierten Bis-TMSA-naphthalin **45**. Die abschließende Abspaltung der Silylschutzgruppe, mittels spezieller S_N2-Si-Reaktion durch Fluorid-Anionen, führt zum gewünschten Produkt **37**.

Obwohl die Gesamtausbeute nach Guitián mit 18 % nur etwa halb so groß ist wie die, der Synthe-

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

se nach Sondheimer, überzeugt die Synthese mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung durch ein einfaches Konzept. Die Synthese bietet die Möglichkeit, terminale Alkin-Derivate auf direktem Wege in die 1,8-*peri*-Positionen von Naphthalin einzuführen. Eine Option, die für zukünftig zu entwickelnde Liganden für Nickel(0)-Komplexe von Bedeutung sein könnte. Aus diesem Grunde wurde die C-C-Kupplungsreaktion im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht.

1,8-Diiodnaphthalin (42) Die Synthese des Diiodid-Eduktes **42** der C-C-Kupplung wurde dem literaturbekannten Verfahren nach Campbell folgend durchgeführt.^[60] Dabei wurde kommerziell erhältliches 1,8-Diaminonaphthalin (**43**) in Schwefelsäure, unter Kühlung, mit überschüssigem Natriumnitrit in Wasser zum entsprechenden 1,8-Diazoniumsalz umgesetzt. Dieses wurde anschließend ohne Isolierung mit einem großen Überschuss Kaliumiodid in Wasser umgesetzt und die vollständige Stickstoff-Abspaltung in der Hitze abgewartet. Nach alkalisch Stellen mit Natriumhydroxid, Kaltextraktion mit Dichlormethan und Umkristallisation aus Cyclohexan, wurde ein gelber, kristalliner Feststoff in 27 % Ausbeute erhalten.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die erwarteten drei Doppel-Dublett-Signale der aromatischen Protonen bei 8.42, 7.85 und 7.08 ppm. Die GC/MS-Analyse ergab ein Signal bei $\tau_R = 19.733$ min, das anhand des Massenspektrums der gewünschten Diiodid-Verbindung **42** zugeordnet werden konnte (m/z 379 (100) [M^+], 253 (44) [$M^+ - I$], 126 (66) [$M^+ - 2I$]).

Trotz sorgfältiger Durchführung der Reaktion konnte die Literatúrausbeute nicht erreicht werden. Es zeigte sich zudem, dass ein *upscaling* der Reaktion nur unter Einsatz eines starken Rührwerks möglich war, da die Reaktionsmischung zur Verklumpung neigte.

1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)- (45) und 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-naphthalin (46)

Das Diiodid-Edukt **42** wurde, unter leichter Variation der Literaturvorschrift nach Guitián, mit 2.2 Äquivalenten TMSA (**44**) und einem 1 : 2 Gemisch Palladium(0)-Kupfer(I)-Katalysator in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dabei mittels Miniaufarbeitung und GC/MS-Analyse kontrolliert (Abbildung 4.16 auf der nächsten Seite). Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung konnte das gewünschte Produkt **45** als oranges Öl in 27 % Ausbeute isoliert werden.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

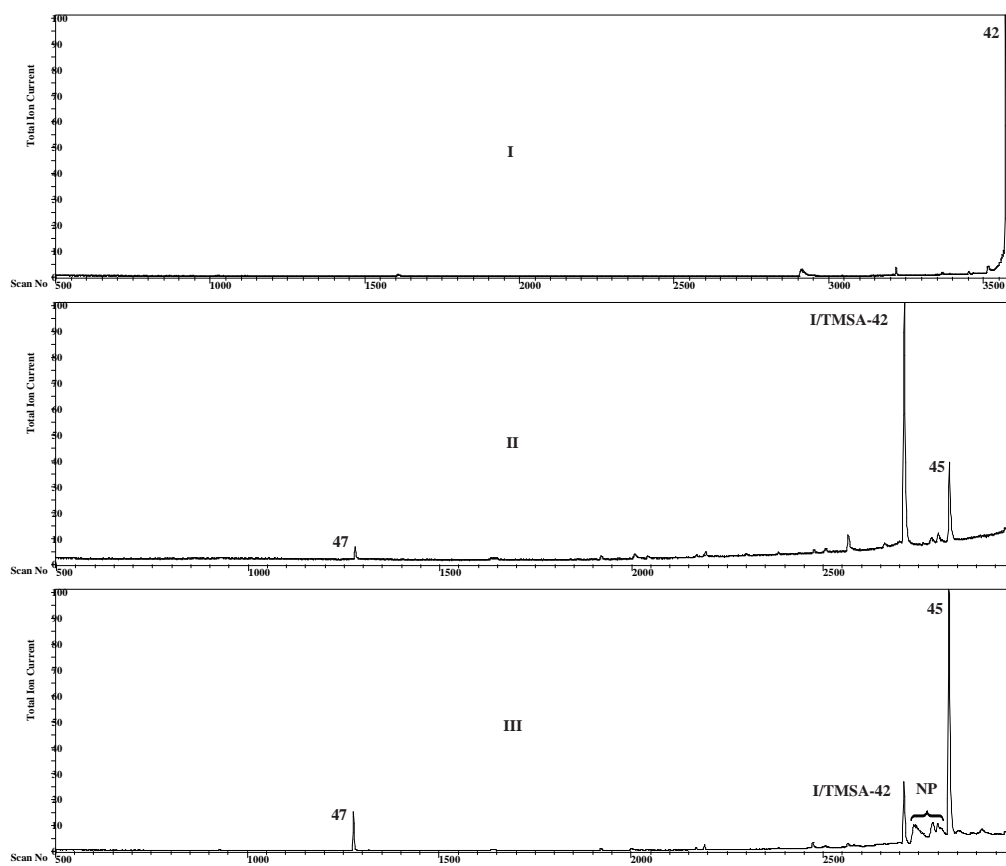


Abbildung 4.16. Die Reaktionskontrolle der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 1,8-Diodnaphthalin (**42**) mit TMSA (**44**) zu 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin (**45**). **I**: nach 22 h bei Raumtemperatur; **II**: nach 4 h bei 60 °C; **III**: nach 8 h bei 60 °C.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Anhand der Reaktionskontrolle mittels GC/MS-Analyse ist deutlich zu erkennen, dass nach 22 h bei Raumtemperatur (**I**) keine signifikante Umsetzung stattgefunden hatte. Erst die Kontrolle der Reaktion nach 4 h bei erhöhter Temperatur (**II**) ließ die Entstehung von mono-TMSA-Zwischenprodukt **I/TMSA-42** und etwas Bis-TMSA-Produkt **45** erkennen. Nach weiteren 4 h (**III**) stellte **45** das Hauptprodukt dar. Allerdings war vor einer vollständigen Umsetzung bereits zu erkennen, dass Nebenprodukte entstanden waren. Der Bereich **NP** repräsentiert diese nicht näher zu identifizierende Nebenprodukte. Das früh auftretende Signal konnte 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**47**), dem Produkt der oxidativen Dimerisierung unter Kupfer(I)-Katalyse (Glaser-Kupplung), zugeordnet werden.

Die Dimerisierung von TMSA (**44**) stellte eine Nebenreaktion dar, die durch eine erschwerte C-C-Kupplung des Diiodid-Eduktes **42** mit **44** konkurrenzfähig wurde. Insgesamt konnte das gewünschte Produkt **45** trotz der geringeren Menge **44** (2.2 Äquivalente) in nahezu gleicher Ausbeute wie das Literaturpräparat nach Guitián, unter Einsatz von 2.8 Äquivalenten **44**, erhalten werden. Ein Ergebnis, das den Schluss zuließ, dass die Ausbeute nicht allein durch den Überschuss an **44** bestimmt war, sondern auch durch die Konkurrenzfähigkeit der Dimerisierung durch Glaser-Kupplung. Die Frage nach der geringen Gesamtausbeute musste daher unter mehreren Gesichtspunkten diskutiert werden.

Sterische Wechselwirkungen 1,8-*peri*-substituierte Derivate von Naphthalin (**48**) können je nach Art der Substituenten sterisch anspruchsvolle Verbindung darstellen (Abbildung 4.17 auf der nächsten Seite). In der Ausgangsverbindung 1,8-Diaminonaphthalin (**43**) beträgt der Abstand der Kohlenstoffatome C-1 und C-8 245 pm, und ist damit kleiner als die Summe der van der Waals-Radien der beiden Stickstoffatome (290 pm). Daraus resultiert eine sterische Abstoßung der 1,8-Substituenten.^[75] Eine Beeinflussung der Moleküleigenschaften, die anhand von Basizitäts-Bestimmungen des Protonen-Komplexes 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Proton-Komplex **H⁺-NMe-48**^[76] untersucht wurde.^[77] Eine schrittweise Methylierung der Aminogruppen führt dabei anfänglich nur zu einem allmählichen Anstieg der Basizität ($pK_a = 4.61$, **43**; $pK_a = 6.43$, **CH₃₃-43**). Erst die Einführung der vierten Methylgruppe erhöht die Basizität sprunghaft ($pK_a = 12.34$). Eine Folge der starken sterischen Abstoßung der Methylgruppen, die eine Anordnung der freien Elektronenpaare zueinander und eine Verzerrung des Naphthalingerüsts bewirkt. Die Aufnahme eines Protons stellt eine günstigere planare Konformation ein. **H⁺-NMe-48** wird daher auch als Protonen-Schwamm (*proton sponge*) bezeichnet. Analog verhält es sich in dem entsprechenden

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

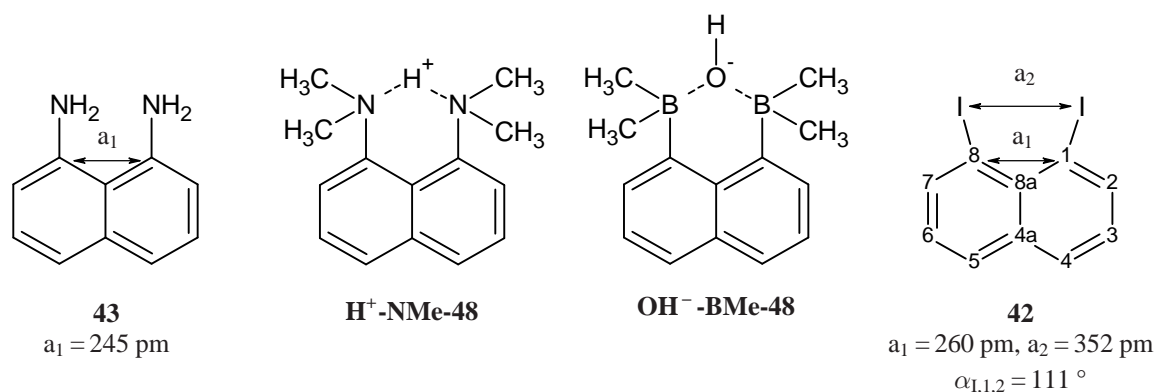


Abbildung 4.17. 1,8-*peri*-substituierte Derivate von Naphthalin (**48**). 1,8-Diaminonaphthalin (**43**), 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Proton-Komplex (**H⁺-NMe-48**), 1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin-hydroxid-Komplex (**OH⁻-BMe-48**) und 1,8-Diiodnaphthalin (**42**). Für **43** und **42** sind ausgewählte Strukturparameter angegeben.

Doppel-Lewis-Säure Komplex **OH⁻-BMe-48**. Nur, dass hier ein Anion zur Wiedereinstellung der planaren Konformation gebunden wird.^[78]

Das hier verwendete C-C-Kupplungs-Edukt **42** stellt ebenfalls eine Verbindung mit starken sterischer Wechselwirkungen dar.^[79] Die Summe der van der Waals-Radien der Iod-Substituenten ist mit 430 pm deutlich größer als der Abstand der Kohlenstoffatome C-1 und C-8. Sodass auch hier eine sterisch bedingte Abstoßung zu einer Veränderung der Geometrie führt (Winkel $\alpha_{1,2} = 111^\circ$). Die Einführung von zwei voluminösen TMSA-Substituenten in die *peri*-Positionen könnte ebenfalls eine sterisch bedingte Abstoßung dieser zur Folge haben. Demnach wäre die geringe Ausbeute ein sterisches Problem.

Katalysator Dem alleinigen Grund sterischer Abstoßung steht allerdings entgegen, dass eine von Knölker durchgeführte Sonogashira-Hagihara-Kupplung von **42** zu **45**, unter Verwendung von 2.5 Äquivalenten TMSA (**44**) und je 20 Mol% Palladium(II)- bzw. Kupfer(I)-Katalysator, mit sehr guter Ausbeute (91 %) verläuft.^[62] Danach stellt die bloße Erhöhung der Katalysatormenge um das 10-Fache (Pd) bzw. 5-Fache (Cu) eine Lösung des Problems zur Steigerung der Ausbeute dar. Dies hat zur Folge, dass der ausbeutebestimmende Schritt nicht die sterisch gehinderte Produktbildung allein sein kann, sondern entweder die Bildung der Naphthalin-Palladium(II)-iodid-Verbindung **Pd(II)-42**, durch oxidative Addition im Katalysezyklus, oder deren Abreaktion, mittels Transmetallierung, zu **45** (Abbildung 4.18 auf der nächsten Seite).

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

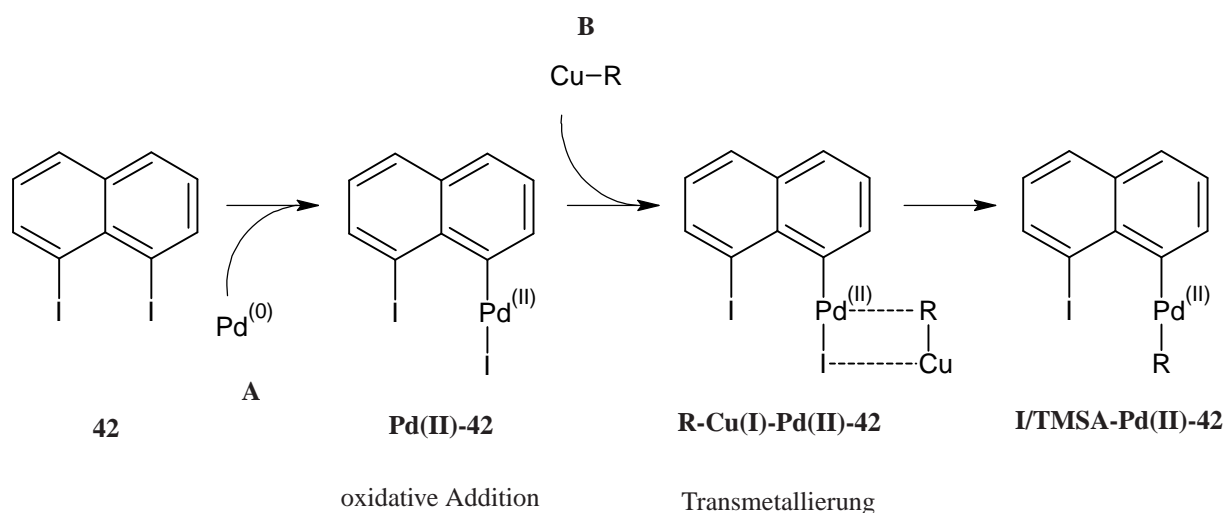


Abbildung 4.18. Ausschnitt des Katalysezyklus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Oxidative Addition von Palladium(0)-Katalysator **A** an **42**, Transmetallierung mit dem in situ gebildeten Kupfer(I)-acetylid **B** unter Entstehung des Zwischenproduktes **I/TMSA-Pd(II)-42**.

Die Bildung des oxidativen Additionsproduktes **Pd(II)-42** als Problem konnte weitgehend ausgeschlossen werden, da eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit bei 60 °C von 34 h (Guitían) auf 8 h, wie sie hier vorgenommen wurde, lediglich zu einer um 3 % geringeren Ausbeute führte. Vielmehr musste das Palladium(0)-Kupfer(I)-Verhältnis der Katalysatoren in Betracht gezogen werden, da die beobachtete Nebenreaktion der Dimerisierung von **44** mittels Glaser-Kupplung bekanntlich Kupfer-katalysiert verläuft. Knölker hat in seiner Variation das Verhältnis der beiden Metalle signifikant verschoben (1 : 1; 1 : 2 bei Guitían). Die Problematik der Dimerisierung von **44** musste sich demnach dadurch beeinflussen lassen, dass eine Alternative zur Kupfer(I)-Cokatalyse der Sonogashira-Hagihara-Kupplung gefunden wurde.

Eine, durch eine Veröffentlichung von Beller^[80] angeregte Palladium-Variante der Kumada-Kupplung^[81] bot diese Möglichkeit. Das reaktive Acetylid wurde nicht kokatalytisch in situ erzeugt, sondern in mindestens äquimolarer Menge bereitgestellt (Abbildung 4.19 auf der nächsten Seite).

Ein leichter Überschuss (2.5 Äquiv.) von kommerziell erhältlichem Ethylmagnesiumbromid (**A**) in Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C mit der entsprechenden Menge TMSA (**44**) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die dabei ablaufende Umgrignardierung zu dem einfach TMS-geschützten Magnesiumacetylid **Mg-44** konnte anhand der Gasentwicklung (Ethan) verfolgt wer-

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

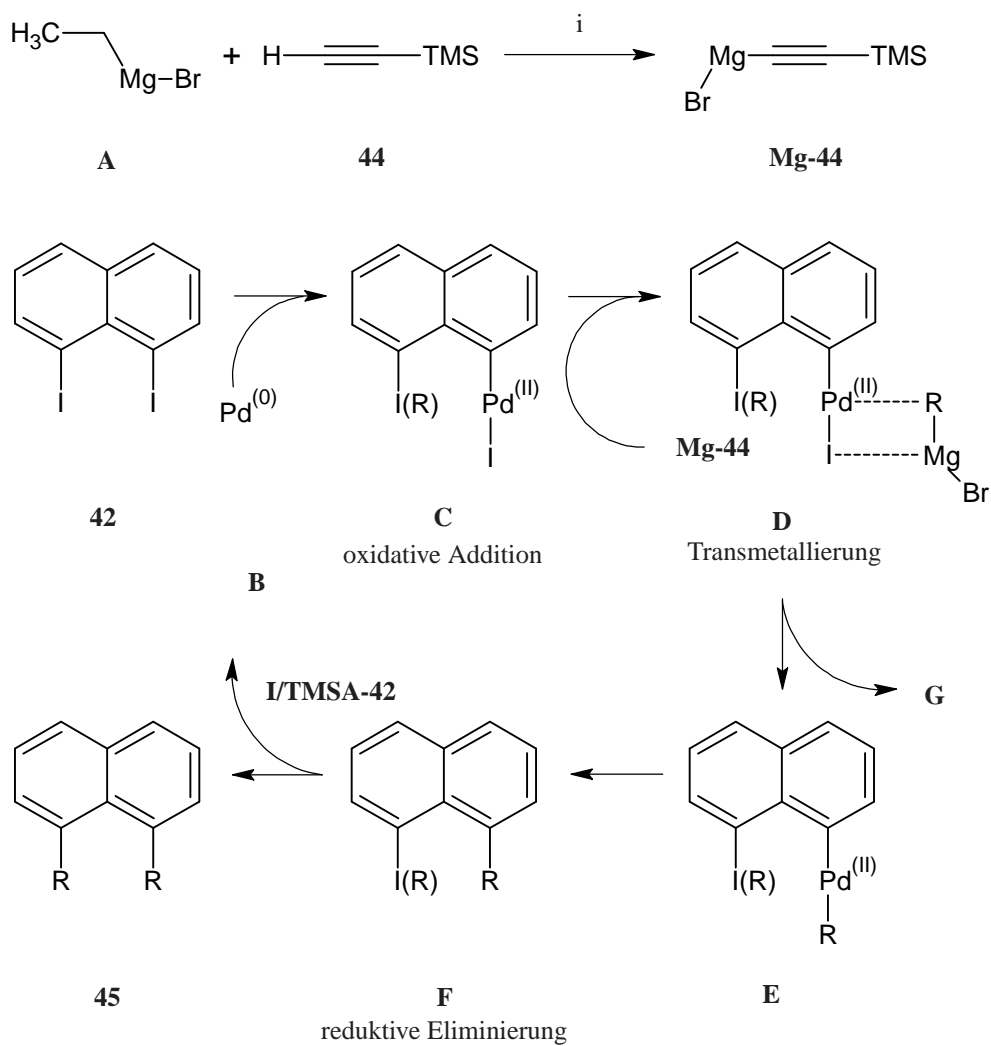


Abbildung 4.19. oben: Die Umgrignardierung von Ethylmagnesiumbromid (**A**) mit TMSA (**44**) unter Bildung des Magnesiumacetylids **Mg-44**; unten: Die Palladium-Variante der Kumada-Kupplung von 1,8-Diodnaphthalin (**42**) mit dem vorgelegten Magnesiumacetylid **Mg-44**. i: Ethylmagnesiumbromid, **44**, 0 °C → Raumtemp., 45 min.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

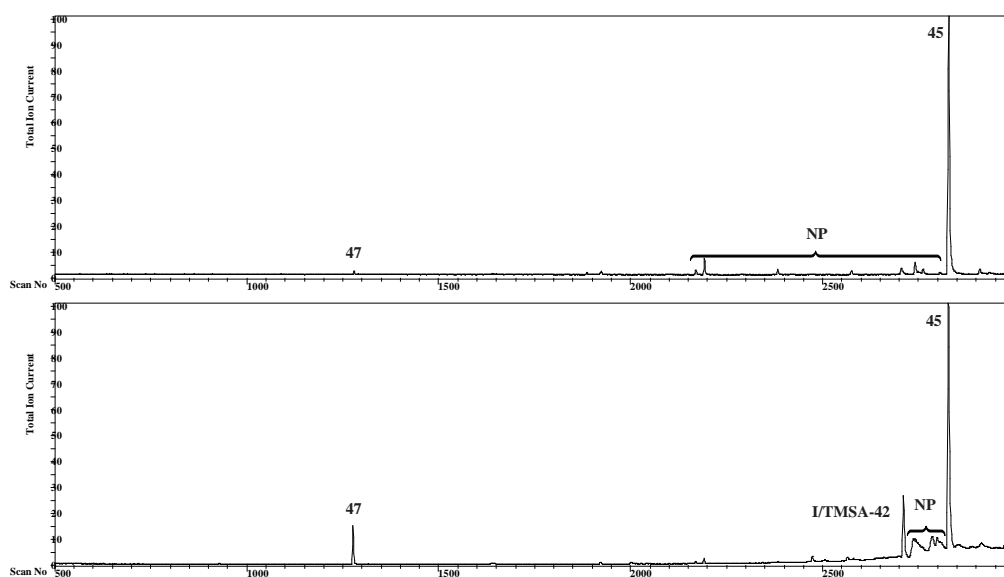


Abbildung 4.20. oben: Die GC/MS-Analyse der Darstellung von 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin (**45**) mittels Palladium-katalysierter Kumada-Kupplung; unten: Zum Vergleich die GC/MS-Analyse der Darstellung von **45** mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung bei nicht vollständiger Umsetzung zu **45**.

den. Nach beendeter Umgrignardierung wurden der Reaktionslösung Diiodid **42** und Palladium(0)-Katalysator (2 Mol%) zugesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde nach 48 h mittels GC/MS-Analyse kontrolliert. Dabei wurde eine vollständige Umsetzung des Eduktes festgestellt (Abbildung 4.20). Die Rohprodukt-Analyse zeigte weiterhin, neben nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte (**NP**), nur Spuren des TMSA-Dimerisierungsproduktes **47**. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung konnte das gewünschte Produkt **45** in 71 % Aubeute isoliert werden.

Sterik vs. Katalysator Die deutliche Steigerung der Ausbeute an gewünschtem Produkt **45** mittels Palladium-katalysierter Kumada-Kupplung bestätigte, dass die, durch Zugabe von Kupfer, bevorzugte Glaser-Kupplung von TMSA (**44**) der limitierende Faktor der Darstellung von **45** mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung war. Sterische Ansprüche der Substituenten waren nur von geringer Bedeutung.

alternative Sonogashira-Hagihara-Kupplung Einen alternativen Ansatz zur Steigerung der Ausbeute, ohne den unökonomischen Einsatz von Palladium-Katalysator oder TMSA (**44**) zu

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

verfolgen, bietet eine Veröffentlichung von Echavarren.^[82] Anstelle des TMS-geschützten Acetylids **44** wird das großtechnisch leicht zugängliche, kostengünstige 3-Hydroxy-3-methyl-1-butin, MEBYNOL (**49**) in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1,8-Diiodnaphthalin (**42**) eingesetzt.

Die Verfolgung der Reaktion nach Literaturangaben (10 Äquivalente MEBYNOL (**49**)) ergab das gewünschte Produkt 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)naphthalin (**46**) in 86 % Ausbeute (Abbildung 4.21 auf der nächsten Seite). Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die drei erwarteten Doppel-Dublett-Signale der aromatischen Protonen bei 7.76, 7.68 und 7.38 ppm sowie ein Singulett-Signal von 12 Methyl-Protonen bei 1.68 ppm. Das breite Signal der Hydroxy-Gruppen konnte durch Auslöschung mittels D₂O-Austausch identifiziert werden (4.20 ppm). Die massenspektroskopische Analyse zeigte das Molekülsignal (EI, m/z 292 (55) [M⁺]). Eine Trennung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie war dabei durch verschwimmende Fraktionsgrenzen erschwert, weshalb die Literaturausbeute von 99 % nicht erreicht wurde. Als Nebenprodukt¹ der Reaktion wurde, wie erwartet, das Dimerisierungsprodukt von MEBYNOL (**49**), 2,7-Dihydroxy-2,7-dimethyl-3,5-octadiin (**50**), in großer Menge erhalten. Dieses konnte anhand von Referenzdaten^[83] und NMR- sowie massenspektroskopischer Analyse leicht identifiziert werden.

Die Darstellung von geschütztem 1,8-Diethinylnaphthalin (**37**) nach Echavarren stellte eine leicht reproduzierbare Variante dar. Zwei Vorteile dieser Synthese sind:

1. MEBYNOL (**49**) kann, aufgrund seiner geringen Kosten, in sehr großem Überschuss eingesetzt werden, wodurch trotz bevorzugter Glaser-Kupplung die Ausbeute an Kupplungsprodukt **46** nahezu quantitativ ist.
2. MEBYNOL (**49**) ist sterisch weniger anspruchsvoll als TMSA (**44**), wodurch mögliche sterische Aspekte der Produktbildung weiter in den Hintergrund treten.

1,8-Diethinylnaphthalin (37) Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppen aus **45** wurde der Literatur folgend über einen speziellen S_N2-Si-Mechanismus (Additions-Eliminierungs-Sequenz) mit Fluorid-Ionen durchgeführt.^[61] Dazu wurde **45** mit einem leichten Überschuss an Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer

¹ Da MEBYNOL **49** im 10fachen Überschuss eingesetzt wurde, wäre formal richtig das gewünschte Kupplungsprodukt **46** das Nebenprodukt der Gesamtreaktion.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

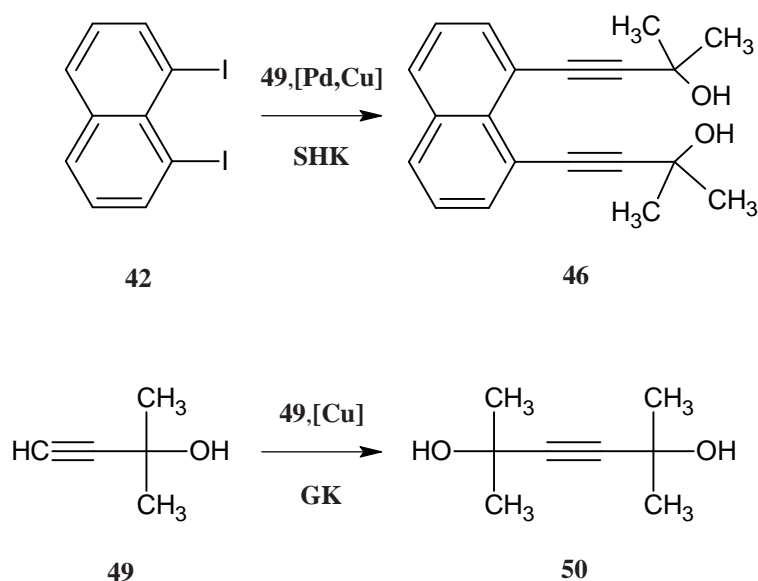


Abbildung 4.21. oben: Die Darstellung von 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**46**) mittels Sonogahira-Hagihara-Kupplung (SHK) mit 3-Hydroxy-3-methyl-1-butyne, MEBYNOL (**49**); unten: Die Kupferkatalysierte Glaser-Kupplung (GK) von **49** zum Nebenprodukt 2,7-Dihydroxy-2,7-dimethyl-3,5-octadiin (**50**).

Trennung konnte das gewünschte Produkt in 80 % Ausbeute als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigte die erwarteten Signale bei 7.85, 7.82 und 7.43 ppm (je Doppel-Dublett, aromatische Protonen) und 3.46 ppm (Singulett, Acetylen-Protonen). Die GC/MS-Analyse zeigte eine vollständige Desilylierung der Acetylen-Gruppen (176 (100) [M⁺]).

Während die Entschützung von **45** mit recht guten Ausbeute verlief, war die vorgestellte C-C-Kupplung zwischen **42** und **44** nur von mäßigem Erfolg. Ein Problem das, wie oben erwähnt, dadurch behoben werden konnte, dass anstelle des TMS-Zwischenproduktes **45** ein Aceton maskiertes Derivat **46** in sehr guter Ausbeute zugänglich war. Allerdings stellt Echavarren keine Methode bereit, das 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) aus **46** freizusetzen.

In der Literatur sind einige Beispiele der Abspaltung der 2H2P-Schutzgruppe (2-Hydroxy-2-propyl) aus MEBYNOL-substituierten Aromaten gegeben.^[84–88] Im Wesentlichen verfolgen alle Varianten den gleichen Mechanismus (Abbildung 4.22 auf der nächsten Seite). Einleitend wird durch Basenangriff aus einem MEBYNOL-Derivat **R-49** das Alkoholat **A** gebildet. Anschließend wird die Carbinolat-Acetylen-Kohlenstoff-Bindung unter Ausbildung einer Carbonyl-Doppelbindung (Aceton) gebrochen. Über ein in situ-Acetylid wird schließlich durch Protonierung ein ter-

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

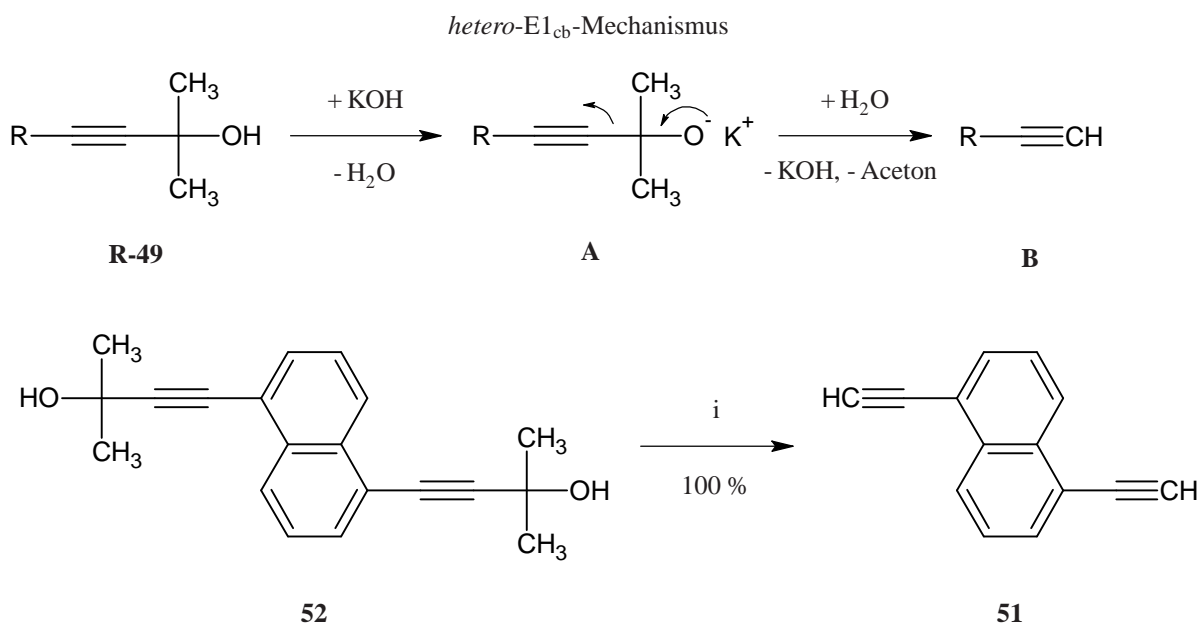


Abbildung 4.22. oben: Die Abspaltung der 2H2P-Schutzgruppe (2-Hydroxy-2-propyl) aus **R-49** unter Freisetzung eines terminalen Alkins **B** mittels *hetero-E1_{cb}*-Mechanismus; unten: Die Darstellung von 1,5-Diethynyl-naphthalin (**51**) aus 1,5-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**52**). i: 1.4 Äquiv. NaOH, Toluol, Δ , 20 h, 100 %.

minales Alkin **B** gebildet. Dabei handelt es sich um eine basenkatalysierte Reaktion, die wegen der Analogie zum E1_{cb}-Mechanismus eine Art *hetero-E1_{cb}*-Reaktion darstellt.

Tejedor gelingt es auf diesem Wege das zu **37** konstitutionsisomere 1,5-Diethynyl-naphthalin (**51**) aus dem entsprechenden 1,5-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**52**) durch leichten Überschuss an Natriumhydroxid in Toluol quantitativ darzustellen.^[86] Spätere Arbeiten an ähnlichen Derivaten zeigen, dass katalytische Mengen Natriumhydroxid ausreichend sind.^[88]

Die Durchführung der Freisetzung des gewünschten Diethynyl-Produktes **37** analog der katalytischen Variante von Tejedor scheiterte allerdings. So konnte das gewünschte Produkt NMR-spektroskopisch anhand der Acetylen-Protonen nicht nachgewiesen werden, gleichwohl war ein hohes Signal-Aufkommen nicht näher zuordbarer Nebenprodukte zu erkennen. Demnach war, obwohl die Ähnlichkeit der Verbindungen **51** und **37** berechtigten Anlass zur Hoffnung vorgab, die 2H2P-Abspaltung aus ungeklärter Ursache nicht zufriedenstellend reproduzierbar. Daher wurden zwei weitere Varianten nach Melissaris und Litt untersucht, nach denen die Freisetzung terminaler Alkine mittels Natriumhydroxid-Überschuss in 1-Butanol oder Kaliumhydroxid-Überschuss in 2-Propanol unter Siedebedingungen möglich ist.^[84,85] Dabei ist Natriumhydroxid in 1-Butanol

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

aufgrund des hohen Siedepunktes optimal für donor-substituierte MEBYNOL-Edukte, Kaliumhydroxid in 2-Propanol geeignet für aktivierte Verbindungen.

Zur Durchführung der Abspaltung der 2H2P-Schutzgruppe aus **46** wurde das Edukt in heißem 1-Butanol gelöst und, nach Entnahme einer Null-Probe, mit 4 Äquivalenten Natriumhydroxid versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde anschließend mittels Miniaufarbeitung und GC-Analyse nach 10, 30, 60, 90 und 120 min kontrolliert. Die Null-Probe vor Basenzugabe zeigte dabei nach gaschromatographischer Analyse drei Hauptsignale, die den Substanzen MEBYNOL-Dimer (**50**) (12.094 min), 1-Ethynyl-8-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**53**) (20.811 min) und Edukt **46** (24.025 min) zugeordnet werden konnten (Abbildung 4.23 auf der nächsten Seite, **I**). Ein schwaches Signal zeigte bereits die Bildung von 1,8-Diethinynaphthalin (**37**) an. Es hatte demnach bereits vor Basenzugabe eine Entschützung stattgefunden. Im Verlauf der Reaktion (10, 30, 60 min, **II**, **III**, **IV**) waren eine stetige Abnahme des Edukt-Signales bei gleichzeitiger Zunahme des Produkt-Signales detektierbar. Beobachtet wurde hierbei allerdings, dass scheinbar kein MEBYNOL-Dimer (**50**) umgesetzt wurde. Die GC-Analyse nach 90 min (**V**) ergab eine nicht erwartete Abnahme sowohl des Produkt-, als auch des Zwischenprodukt-Signales. Nach 120 min (**VI**) hatten beide Signale eine Intensität der entstandenen Nebenprodukte.

Die NMR-spektroskopische Analyse der entnommenen Proben nach 60 (**I**) bzw. 120 min (**II**) bestätigte die Beobachtungen der GC-Analyse (Abbildung 4.24 auf Seite 83). Während nach 60 min das Edukt **46** weitgehend umgesetzt war, lag das Verhältnis von Zwischenprodukt **53** zu Produkt **37** bei 1 : 0.7 (bestimmt anhand der Integrale der Acetylenprotonen bei 3.52 ppm [**53**], 3.46 ppm [**37**]). Nach 120 min Reaktionszeit (**VI**) war das ¹H-NMR-Spektrum nicht mehr detailliert auswertbar.

Es wurde angenommen, dass die hohe Siedetemperatur von 1-Butanol dazu führte, dass entstandenes Produkt in Nebenreaktionen umgesetzt wurde, und somit nicht isoliert werden konnte. Um diesen Umstand zu umgehen, wurde die Reaktion analog in 2-Propanol unter Zugabe von Kaliumhydroxid durchgeführt. Abbildung 4.25 auf Seite 84 zeigt die entsprechenden Gaschromatogramme der Reaktionsverfolgung. Zum besseren Vergleich wurde auch hier eine Null-Probe (**I**) vor Basenzugabe entnommen sowie im Weiteren der Reaktionsfortschritt nach 10 (**II**), 30 (**III**), 60 (**IV**) und 90 min (**V**) mittels GC-Analyse kontrolliert. Wie sich zeigte, verlief die Reaktion deutlich langsamer, sodass weitere Proben nach 180 (**VI**), 300 (**VII**) und 420 min (**VIII**) untersucht wurden.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

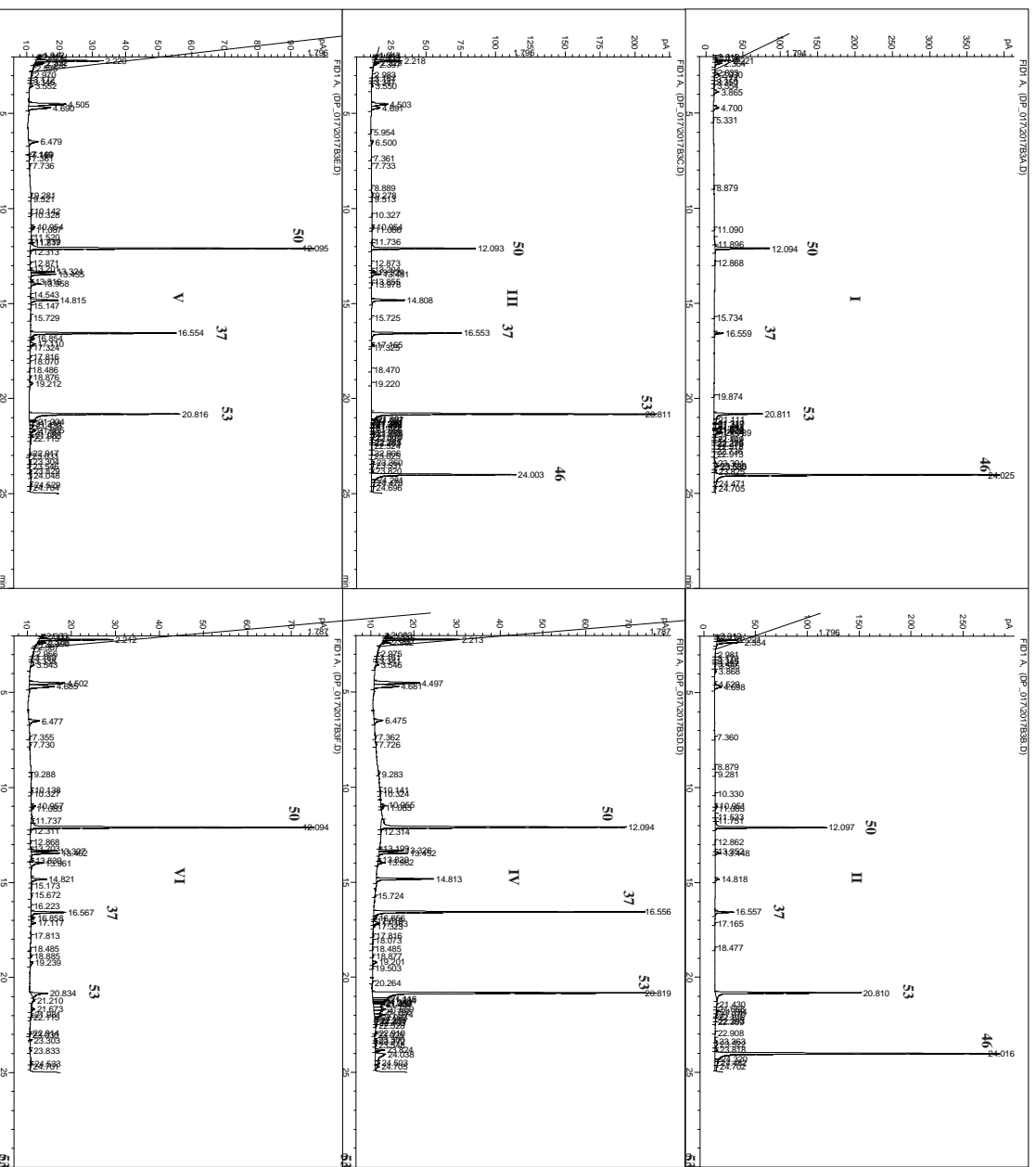


Abbildung 4.23. Die gaschromatographische Reaktionsverfolgung der 2H2P-Abspaltung aus **46** mittels Natriumhydroxid in 1-Butanol unter Siedebedingungen. GC: I (Null-Probe vor Basenzugabe), II (10 min), III (30 min), IV (60 min), V (90 min), VI (120 min).

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

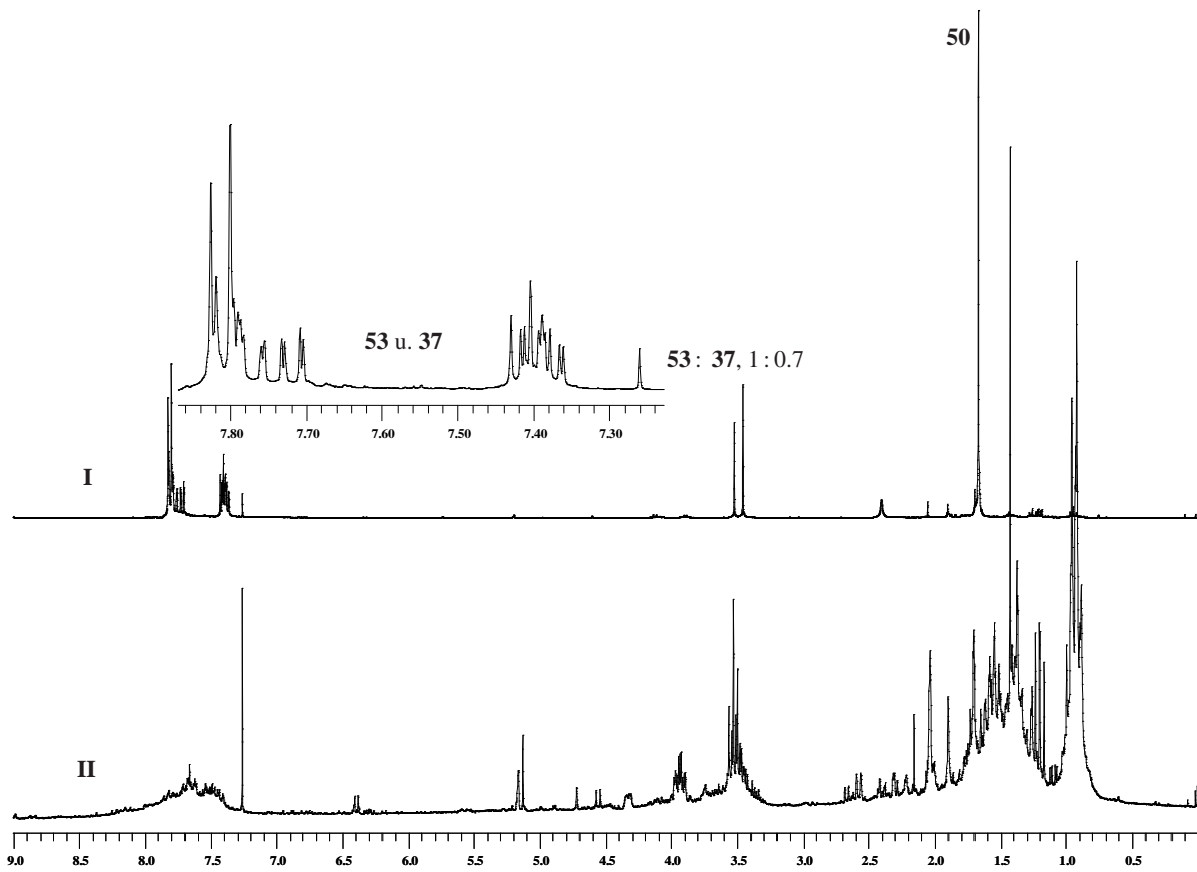


Abbildung 4.24. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der 2H₂P-Abspaltung aus **46** mittels Natriumhydroxid in 1-Butanol unter Siedebedingungen. NMR: IV (60 min, mit Ausschnittvergrößerung des aromatischen Bereiches), VI (120 min).

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

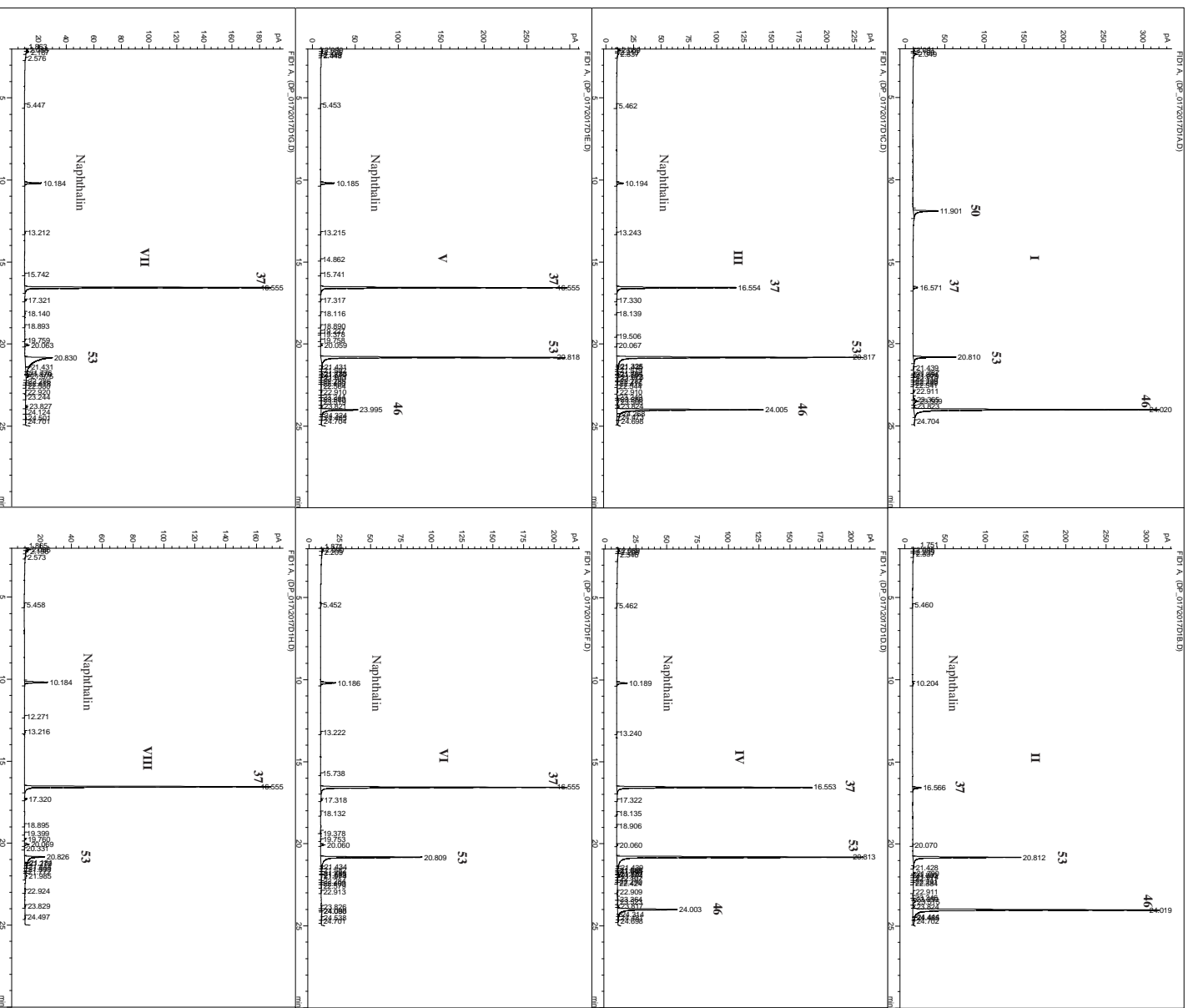


Abbildung 4.25. Die gaschromatographische Reaktionsverfolgung der 2H₂P-Abspaltung aus **46** mittels Kaliumhydroxid in 2-Propanol unter Siedebedingungen. GC: I (Null-Probe vor Basenzugabe), II (10 min), III (30 min), IV (60 min), V (90 min), VI (180 min), VII (300 min), VIII (420 min).

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

Auch in dieser Variante war eine Entschüttung bereits vor Basenzugabe zu erkennen. Der weitere Verlauf der Reaktion zeigte eine stetige Abnahme an Edukt **46** unter gleichzeitiger Zunahme des gewünschten Produktes **37** über die Umsetzung von Zwischenprodukt **53**. Interessant an dieser Variante war, dass bereits nach 10 min basischer Reaktion kein MEBYNOL-Dimer (**50**) mehr nachgewiesen werden konnte. Das neu hinzugekommene Signal bei 10.204 min konnte anhand einer Referenzprobe Naphthalin **54** zugeordnet werden, einem Zersetzungsprodukt.

Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung konnte das gewünschte Produkt **37** in 48 % Ausbeute als bräunliches Öl isoliert werden, das allmählich kristallisierte. Die Reinsubstanz konnte anschließend durch Sublimation im Feinvakuum bei milder Temperatur (30–35 °C) als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Reinsubstanz ist unter Lichtausschluss in der Kälte (–30 °C) über mehrere Wochen lagerbar.

Die geringe Ausbeute zeigte, dass es noch weiterer Optimierung der Reaktionsbedingungen bedarf. Insgesamt ließ die Wahl milderer Bedingungen aber einen Weg erkennen, der eine geeignete Methode zur Synthese von 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) darstellte.

Instabilität von 1,8-Diethylnaphthalin (37) Es stellte sich heraus, dass der isolierte Feststoff **37** unter normalen Lagerungsbedingungen (Raumtemperatur, Tageslicht) nicht über einen längeren Zeitraum stabil war. Bereits nach wenigen Stunden trat eine merkliche Braunfärbung ein, nach einigen Tagen war die Substanz vollständig geschwärzt. Dieser Umstand wurde bereits von Sondheimer berichtet, und fand hier seine Bestätigung. Das Studium der denkbaren Isomerisierungsreaktionen unter Licht- und Temperatureinfluss blieb allerdings ohne eindeutige Aussage darüber, welche Produktveränderung eintrat (Abbildung 4.26 auf der nächsten Seite). So berichteten Shechter^[74,89] und Staab^[90,91] über Untersuchungen an Phenyl-Derivaten **Ph-37**, und bestätigten, dass die Alkin-Alkin-Wechselwirkungen weitgehend für dessen chemische Reaktivität verantwortlich sind (Die Isomerisierung unter Hydrierung zu 1,2-Benzylidenacenaphthen (**55**) oder die Cyclisierung an Eisenpentacarbonyl zu einem Acecyclon-Eisentricarbonyl-Komplex **Fe-56**). Eine katalytische oder photochemische Bildung einer Cyclobutadien-Einheit, wie diese in *c*-**Butadien-37** möglich ist, konnte aber nicht nachgewiesen werden. Später konnte für das konstitutionsisomere 1,4-Diethylnaphthalin (**57**) von Rohde und Wegner festgestellt werden, dass es im kristallinen Zustand lichtinitiiert polymerisiert, für **37** wird dies dabei aber ausgeschlossen. Anhand NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen von schwarzem **37** konnte ebenfalls kein Unterschied zu frisch sublimiertem Produkt beobachtet werden.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

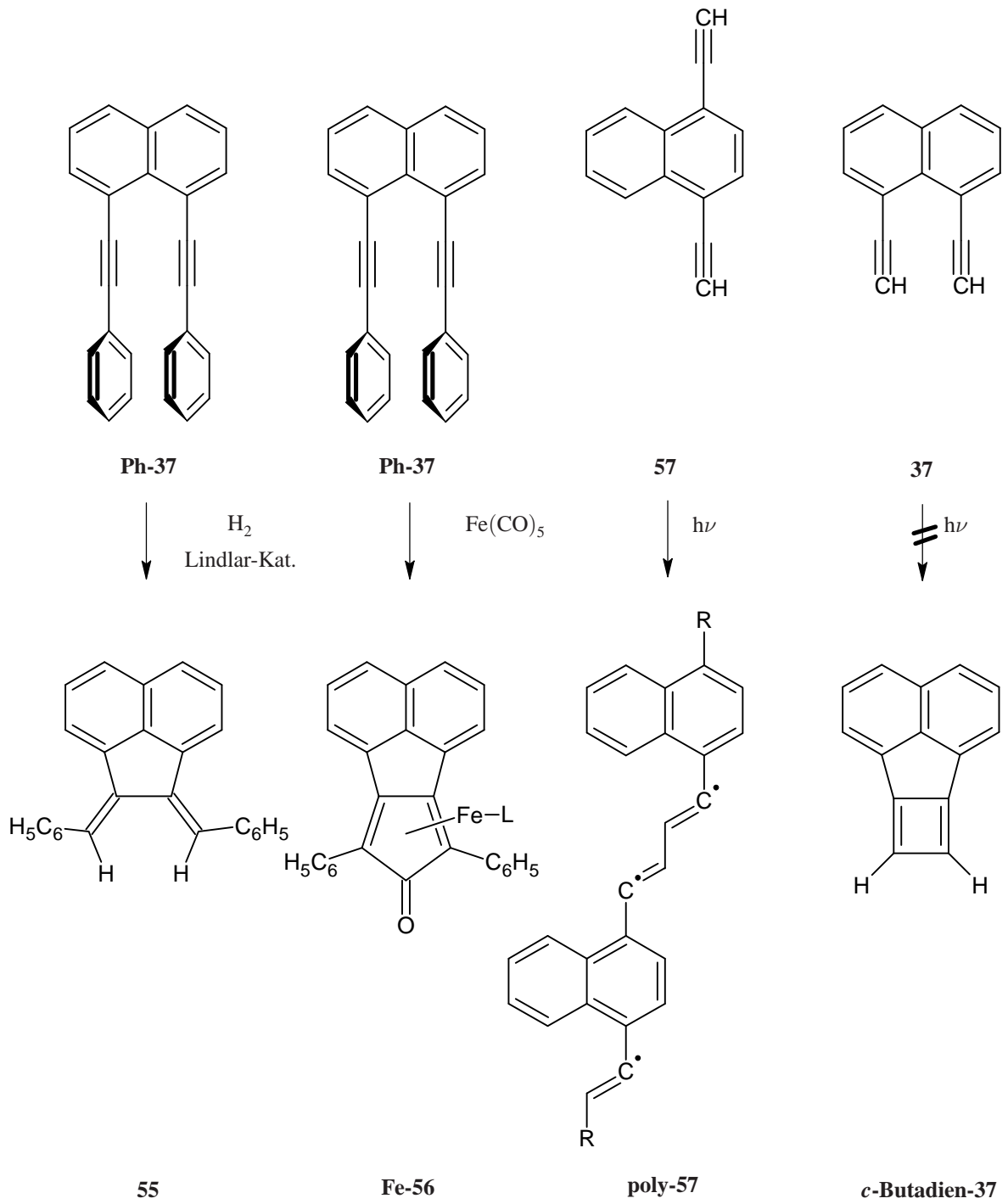


Abbildung 4.26. Mögliche Isomerisierungs-Reaktionen von Diethylnaphthalin-Derivaten.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

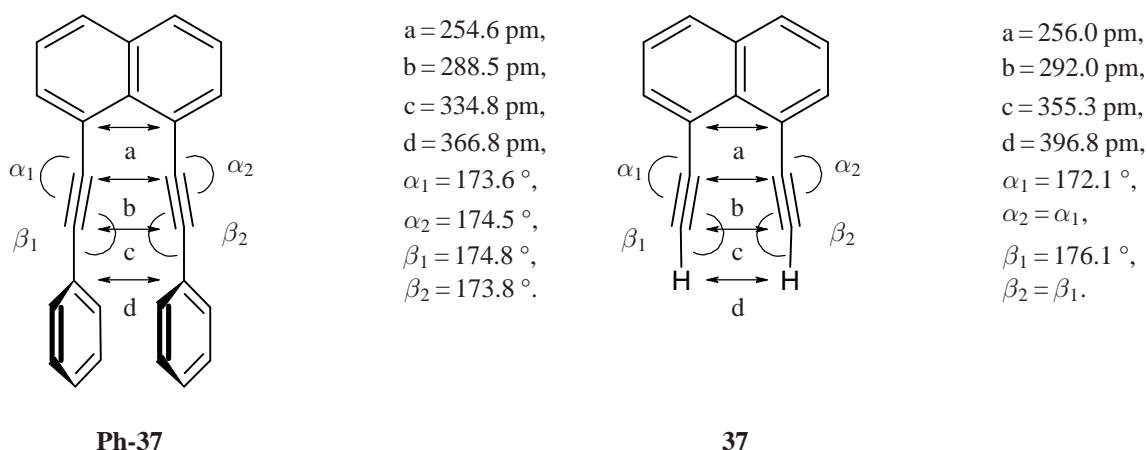


Abbildung 4.27. Ausgewählte Strukturparameter von **Ph-37** (links, Kristallstruktur) und **37** (rechts, B3LYP/6-31+g(d)).

Staab begründet das Ausbleiben einer Cyclobutadien-Bildung des Phenyl-Derivates **Ph-37** damit, dass die *peri*-Substitution zu einer Veränderung der Wechselwinkel der Acetylen-Einheiten führen. Daraus resultiert ein Abstand zwischen den C-C-Dreifachbindungen, dessen Größe bereits „angenähert der Summe der van der Waals-Radien von π -Bindungen“ entspricht (Abbildung 4.27). Eine derartige Aufweitung zeigt sich auch in quantenchemischen Berechnungen (vgl. Anhang A.22 auf Seite 232) für 1,8-Diethynyl-naphthalin (**37**) auf Basis B3LYP/6-31+g(d).

Trotz der geringen Ausbeute der letzten Stufe überwiegen die Vorteile des MEBYNOL-Syntheseweges gegenüber der Kupplungsreaktion mit TMSA (**44**). So ist MEBYNOL (**49**) schon allein aufgrund seiner geringen Kosten der Vorzug zu geben.

5,6-Dibromacenaphthen (58) Analog der oben beschriebenen Darstellung von **37** kann auch 5,6-Diethynylacenaphthen (**39**) synthetisiert werden. Da das 5,6-Diod-Derivat **I-58** bisher nur über eine zweistufige Synthese aus dem 5,6-Dibromid **58** mittels Brom-Lithium-Iod-Austausch zugänglich ist^[92], wird die C-C-Kupplungsreaktion stattdessen direkt mit **58**^[82] durchgeführt.

5,6-Dibromacenaphthen (**58**) wurde analog einer Variation von Neudorff^[93] der literaturbekanntesten Synthese nach Kasai^[92] dargestellt. Die Reaktion beinhaltet eine zweifache elektrophile aromatische Substitution (Ar-S_E) der *peri*-Positionen C-5 und C-6 von kommerziell erhältlichem Acenaphthen (**59**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (Abbildung 4.28 auf der nächsten Seite). Die

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

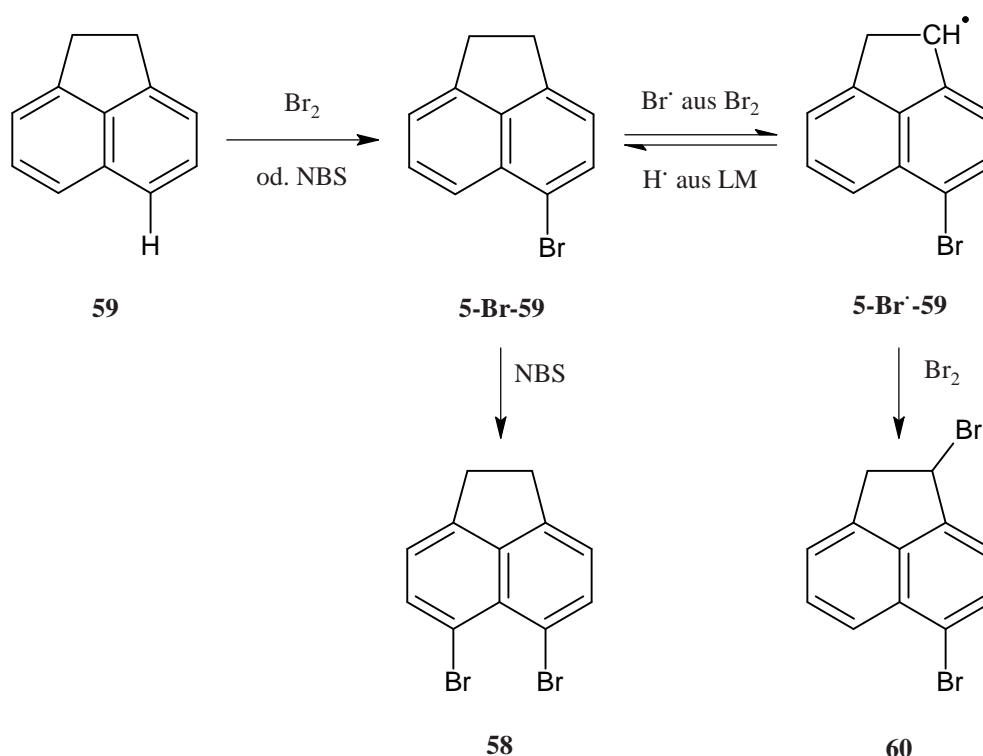


Abbildung 4.28. Die Doppel-Bromierung von Acenaphthen (**59**) unter Verwendung von Brom bzw. NBS.

Erstsubstitution erfolgt aufgrund der Ethen-begründeten Aktivierung der *para*-Stellungen in Position C-5. Der entscheidende Schritt ist die Zweitsubstitution. Während hier elektronisch die Position C-6 bevorzugt ist, zwei Mesomerieformeln unter Erhalt eines aromatischen Systems, kommt dieser Reaktion die sterische Komponente der *peri*-Wechselwirkungen der Substituenten hinzu. Eine Zweitsubstitution, unter Verwendung von Brom als Reagenz, führt daher auch zu Anteilen einer radikalisch verlaufenden Seitenketten-Bromierung zu **60**.^[94] Erst die Verwendung von NBS, in seiner Funktion als selektiver Br^\bullet -Überträger, umgeht dieses Problem. Ein weiterer Vorteil von NBS liegt in dessen Struktur begründet. Erstens verringert die Planarität den sterischen Anspruch gegenüber dem als Br_n -Einheit ($n = 4, 6, 8$) vorkommenden Brom-Elektrophil, und Zweitens ist eine Präkoordination des ausgedehnten π -Systems in NBS mit dem bereits vorhandenen Erstsubstituenten denkbar. Allerdings bleibt anzumerken, dass die Gesamtausbeute mit 15–25 % (Lit.^[92,93]) gering ist.

Die Durchführung der Bromierung von **59** mit NBS in *N,N'*-Dimethylformamid unter Kühlung ergab das gewünschte Produkt **58** in 19 % Ausbeute als hellbraunen, kristallinen Feststoff. Die

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigte anhand des simplen Signalmusters die 5,6-*peri*-Substitution von **59**. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte zwei Doppel-Dublett-Signale bei 7.79 und 7.09 ppm von je zwei Protonen an den Positionen C-3,8 und C-4,7. Die Ethylen-Protonen ergaben ein einzelnes Singulett-Signal bei 3.31 ppm. Dem ^{13}C -NMR-Spektrum war zu entnehmen, dass sich vier unterschiedliche quartäre Kohlenstoffatome im Molekül befinden, eines mehr als in der Ausgangsverbindung **59**. Die beobachteten Deformationsschwingungs-Banden im IR-Spektrum bei 835 und 808 cm^{-1} waren zudem typisch für zwei benachbarte Wasserstoffatome in tertasubstituierten Aromaten.

Die Verbindung verfärbte sich bei längerer Lagerzeit dunkelbraun, und musste daher unmittelbar vor der weiteren Umsetzung aus Chloroform umkristallisiert werden.

5,6-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)acenaphthen (61) Der Arbeit von Echavarren folgend, wurde **58** in einer Sonogahira-Hagihara-Kupplung mit MEBYNOL (**49**) zu 5,6-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)acenaphthen (**61**) umgesetzt. Aufgrund der geringeren Reaktivität von Bromiden gegenüber Iodiden in C-C-Kupplungsreaktionen erfolgte die Reaktion bei 90 °C. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung wurde ein intensiv oranger Feststoff in 93 % Ausbeute isoliert. Als identifizierbares Nebenprodukt bildete sich, wie erwartet, das MEBYNOL-Dimer **50**, das vor der chromatographischen Trennung anhand seiner schlechten Löslichkeit in Chloroform größtenteils abgetrennt werden konnte. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.

5,6-Diethinylacenaphthen (39) Die Abspaltung der 2H₂P-Schutzgruppe mittels überschüssigem Kaliumhydroxid in 2-Propanol stellte auch für die Darstellung von **39** eine geeignete Methode dar. Nach 4 h bei 90 °C, Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung konnte das gewünschte Produkt in 58 % Ausbeute als oranger Feststoff isoliert werden. Die unter gleichen Bedingungen, wie zur Darstellung von 1,8-Diethinyl-naphthalin (**37**), höhere Ausbeute ließ darauf schließen, dass **39** unreaktiver gegenüber Nebenreaktionen ist. Dies zeigte sich auch in der längeren Lagerbeständigkeit unter Lichteinfluss bei Raumtemperatur.

In Tabelle 4.3 auf der nächsten Seite sind noch einmal die Ergebnisse der diskutierten Kupplungs- und Entschützungsreaktionen konzentriert zusammengefasst.

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

Tabelle 4.3. Die Ergebnisse der diskutierten Kupplungs- und Entschützungsreaktionen zur Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) aus 1,8-Diidonaphthalin (**42**) und 5,6-Diethylnaphthalin (**39**) aus 5,6-Dibromnaphthalin (**58**).

C-C-Kupplung ^a								
Produkt (Nr.)	[Pd] (Mol%)	[Cu] (Mol%)	M/PG ^b	LM	Reak.-temp.	Reak.-zeit	Ausb. (%)	NP (ident.)
45	2	4	Cu/TMS	Et ₂ NH	60 °C	34 h	30	k. A.
	2	4	Cu/TMS	<i>iso</i> -Pr ₂ NH	60 °C	8 h	27	47
	20	20	Cu/TMS	Et ₃ N	100 °C	1 h	91	k. A.
	2	-	Mg/TMS	THF	Δ	48 h	71	47
46	5	10	Cu/2H2P	<i>iso</i> -Pr ₂ NH	25 °C	16 h	86	50
61	5	10	Cu/2H2P	Piperidin	90 °C	24 h	93	50

^a Literaturbeiträge sind grau unterlegt; ^b TMS: Trimethylsilyl; 2H2P: 2-Hydroxy-2-propyl.

Entschätzung ^a								
Produkt (Nr.)	PG ^b	Reagenz	Äquiv.	LM	Reak.-temp.	Reak.-zeit	Ausb. (%)	NP (ident.)
37	TMS	NH ₄ ⁺ F ⁻	2.46	THF	25 °C	1 h	95	-
	TMS	NH ₄ ⁺ F ⁻	2.5	THF	25 °C	ü. N.	80	-
Analoga	2H2P	NaOH	0.10	Toluol	Δ	4 h	100	-
	2H2P	NaOH	0.05	Toluol	Δ	6 h	-	-
37	2H2P	NaOH	4	1-BuOH	Δ	1 h	n. b.	53
	2H2P	NaOH	4	1-BuOH	Δ	2 h	n. b.	-
	2H2P	KOH	4	2-PrOH	90 °C	5 h	48	Naphthalin
39	2H2P	KOH	4	2-PrOH	90 °C	4 h	58	-

^a Literaturbeiträge sind grau unterlegt; ^b TMS: Trimethylsilyl; 2H2P: 2-Hydroxy-2-propyl.

4.2. Chelatisierende Diolefine: Liganden mit C-C-Dreifachbindungen

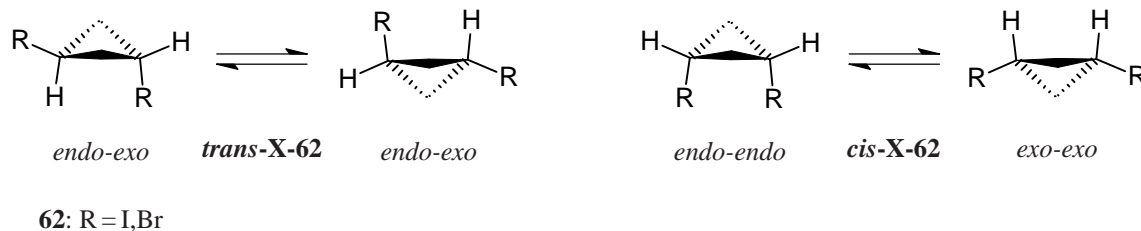


Abbildung 4.29. Die zwei möglichen *cis-trans*-Konfigurations-Isomere von 1,3-Dihalogenocyclobutan **X-62** und ihre jeweiligen Konformationen. links: *trans*-1,3-Dihalogenocyclobutan **trans-X-62** in zwei äquivalenten *endo,exo*-Anordnungen der Halogen-Substituenten; rechts: *cis*-1,3-Dihalogenocyclobutan **cis-X-62** in der hier notwendigen *endo,endo*-Anordnung und der energetisch bevorzugten *exo,exo*-Anordnung der Halogen-Substituenten.

4.2.2. *endo,endo*-1,3-Diethinylcyclobutan, (*endo,endo*-29)

Die Synthese von *endo,endo*-29 ist nicht bekannt. Mögliche C-C-Kupplungs-Vorstufen zur Einführung von Ethinyl-Substituenten wären 1,3-dihalogenierte Cyclobutane **X-62** (X = Br, I) (Abbildung 4.29). Synthesen für 1,3-Diod- **I-62** und 1,3-Dibromcyclobutan **Br-62** sind zwar bekannt, führen aber jeweils zu einem Gemisch der entsprechenden *cis-trans*-Isomere **trans-62** und **cis-62**.^[64] Obwohl das *cis*-Isomer in höherem Maße gebildet wird, liegt es überwiegend in der für hiesige Anwendungen ungünstigen *exo,exo*-Stellung der Halogen-Substituenten vor.

Eine Vor-Fixierung der *endo,endo*-Form sollte über eine 2,4-Verbrückung des Cyclobutanringes möglich sein, wie es die literaturbekannten Synthesen der Derivate *endo,endo*-5,6-Dibrom-2-azabicyclo[2.1.1]hexan-2-carbonsäureester (**endo,endo-63**)^[65] und *endo,endo*-2,4-Dimethanol-bicyclo[1.1.0]butan (**endo,endo-64**)^[66] berichten.

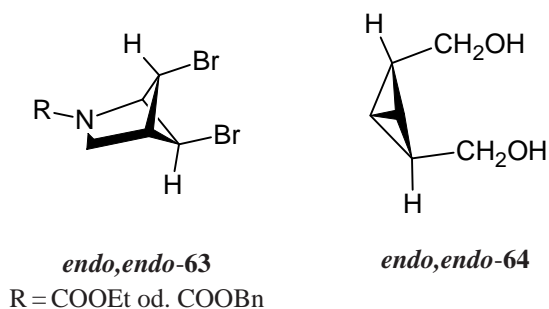


Abbildung 4.30. Zwei synthetisch zugängliche Derivate der *endo,endo*-1,3-Dihalogenocyclobutane **endo,endo-62**. links: *endo,endo*-5,6-Dibrom-2-azabicyclo[2.1.1]hexan-2-carbonsäureester (**endo,endo-63**); rechts *endo,endo*-2,4-Dimethanol-bicyclo[1.1.0]butan (**endo,endo-64**).

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

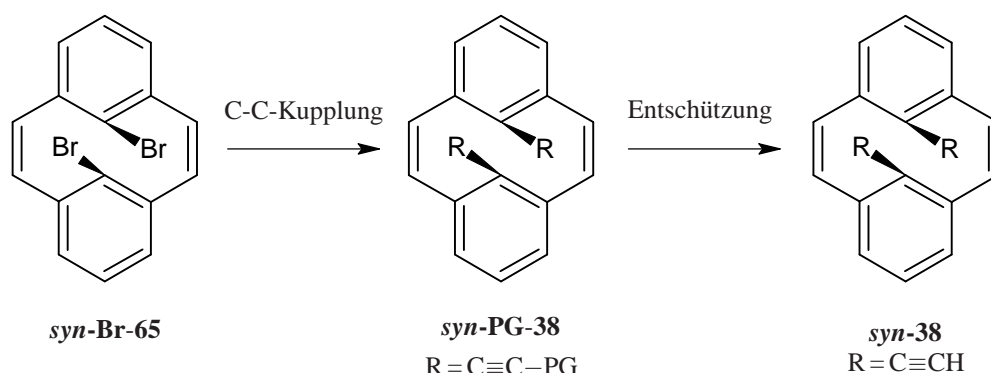


Abbildung 4.31. Ein möglicher Zugang zu *syn*-8,16-Diethinyl-[2.2]metacyclophan-1,9-dien (*syn*-38) mittels einer Sequenz aus C-C-Kupplung und Entschützung aus *syn*-8,16-Brom-[2.2]metacyclophan-1,9-dien (*syn*-Br-65).

Obwohl die Synthese der 1,3-Diethinyl-Derivate von *endo,endo*-1,3-Dibromcyclobutan (*endo,endo*-Br-62) möglich erschien, wurde dieser Weg aufgrund des geringen CI-Wertes der der Modellverbindungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt.

4.2.3. *syn*-8,16-Diethinyl-[2.2]metacyclophan-19-dien (*syn*-38)

Das in C-8,16-Position Ethinyl-funktionalisierte *syn*-Metacyclophandien *syn*-38 stellt die Modellverbindung mit dem zweithöchsten CI-Wert dar (CIV = 0.0622). Die Synthese von *syn*-38 ist allerdings bisher nicht bekannt. Einen möglichen Vorläufer könnte ein, in den Positionen C-8 und C-16, halogeniertes *syn*-Metacyclophan *syn*-X-65 (X = Cl, Br, I) darstellen (Abbildung 4.31). Dieses könnte mittels bekannter C-C-Kupplungsreaktionen in das entsprechend geschützte Diethinyl-Derivat *syn*-PG-38 umgewandelt werden, einer Vorstufe der daraus durch Entschützung synthetisierbaren Zielverbindung *syn*-38.

8,16-Dibrom-Metacyclophane sind bereits literaturbekannt.^[95,96] Allerdings wird in den genannten Synthesen ausschließlich das *anti*-ständige Metacyclophan gebildet. Einen Ausweg könnte die Methode nach Mitchell bieten (Abbildung 4.32 auf der nächsten Seite).^[97] Mit Hilfe der Umsetzung der Vorstufe *syn*-2,11-Dithia[3.3]metacyclophan (*syn*-66) zum zweifachen *syn*-Chrom(aren)-carbonyl-Komplex *syn*-Cr-66, nachfolgender Stevens-Umlagerung und reduktiver Lithierung gelingt es, das *syn*-Dichrom(aren)carbonyl-[2.2]metacyclophan *syn*-Cr-67 zu synthetisieren. Voegtle entwickelte zudem bereits eine Methode *syn*-Cr-67 in den Positionen C-5 und C-13 zu funktionalisieren.^[98]

4.3. Ligand zur Stabilisierung von Nickel(0)-Komplexlösungen

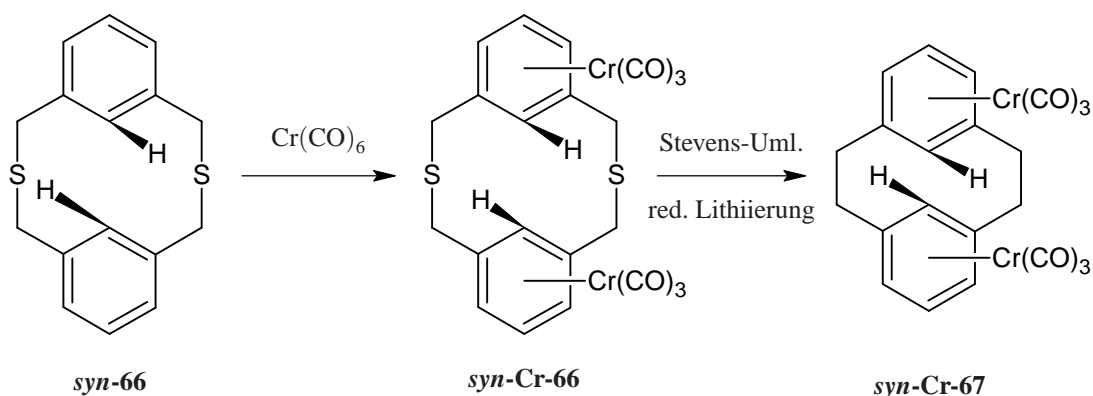


Abbildung 4.32. Darstellung von *syn*-Dichrom(aren)carbonyl-[2.2]metacyclophan *syn*-Cr-67 aus *syn*-2,11-Dithia[3.3]metacyclophan-Vorstufe *syn*-66 durch eine Sequenz aus Komplexbildung mit Chromhexacarbonyl, Stevens-Umlagerung und reduktiver Lithiierung.

Da Chrom(aren)carbonyl-Komplexe leicht mit Nucleophilen umgesetzt bzw. durch Basen wie *sek.*-Butyllithium lithiiert werden können, bietet sich wohl möglich auf diese Weise auch ein Zugang zur Funktionalisierung der Positionen C-8 und C-16. Die gezielte Darstellung von 8,16-difunktionalisierten [2.2]-Metacyclophanen wird derzeit untersucht.

4.3. Ligand zur Stabilisierung von Nickel(0)-Komplexlösungen

Die einleitend beschriebenen Nickel(0)-Komplexe *trans,trans,trans*- (*ttt*-5) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-5) wiesen bei ihrer NMR-spektroskopischen Untersuchung das Problem auf, dass in benzolischer oder etherischer Lösung bald elementares Nickel ausfiel, was eine Interpretation der Spektren unmöglich machte. In einer Arbeit von Jonas fand sich ein Hinweis darauf, dass die hier beschriebene Verbindung Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) Lösungen des Komplexes *ttt*-5 zu stabilisieren vermag.^[99] Nach Kristallisation wird der Komplex unverändert zurückerhalten.

Di-*tert.*-butylchlorphosphin (69) Da es sich bei dem gewünschten Produkt **68** um ein gemischt-substituiertes Phosphin handelt, verläuft die Synthese über das Zwischenprodukt **69**. Dieses wurde zuerst von Schellenbeck^[100] aus Phosphortrichlorid (**70**) mit einem *tert.*-Butyl-Grignard-Reagenz

4. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

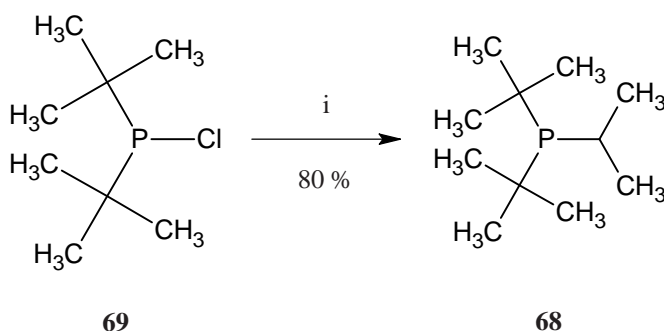


Abbildung 4.33. Die Darstellung von Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) aus **69** durch Substitution mit *iso*-Propyllithium. i: 1.05 Äquiv.) *iso*-Propyllithium, *n*-Pentan, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ü. N., Raumtemp., 80 %.

erhalten (Ausbeute: 34 %), später von Verkade^[101] auch durch Umsetzung mit *tert.*-Butyllithium in deutlich höherer Ausbeute (90 %).

Der Vorschrift von Verkade folgend konnte **69** als klare, an der Luft rauchende Flüssigkeit in 87 % Ausbeute erhalten werden. Als schwierig stellte sich dabei die Trennung der Produktlösung von ausgefallenem Lithiumchlorid dar. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ([D]Chloroform) zeigte ein Dublett-Signal der 18 Methyl-Protonen als Folge der Kopplung mit Phosphor. In Benzol zeigte sich eine leichte Hochfeldverschiebung der Protonen um -0.15 ppm . Das ^{31}P -NMR-Signal lag bei 146.9 ppm . Eine massenspektroskopische Analyse verlief weitgehend ohne Erfolg, da nur das Produkt der Oxidation durch Luftsauerstoff, **O-69** detektiert wurde (CI, $m/z\ 199\ (32)$ [$\text{O}=\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^{37}\text{Cl} + \text{H}^+$], ESI, $m/z\ 221\ (30)$ [$\text{O}=\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^{37}\text{Cl} + \text{Na}^+$]).

Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (68**)** Die Substitution des verbliebenen Chlor-Atoms in **69** wurde von Schellenbeck durch Umsetzung mit Isopropylmagnesiumbromid in Diethylether erreicht. Unglücklicherweise kann dabei destillativ nur ein 4:1 Gemisch aus Produkt und Edukt isoliert werden.

Da die Erstsitution mit *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan mit hoher Ausbeute verlief, lag der Schluss nahe, dass analog eine Zweitsubstitution möglich sein sollte. Der Vorschrift von Verkade folgend wurde nun **69** mit einem leichten Überschuss (1.05 Äquivalente) an *iso*-Propyllithium in *n*-Pentan umgesetzt. Nach Abdrücken der Reaktionslösung von ausgefallenem Lithiumchlorid konnte das gewünschte Produkt **68** destillativ in 80 % Ausbeute als klare Flüssigkeit isoliert werden.

4.3. Ligand zur Stabilisierung von Nickel(0)-Komplexlösungen

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ([D6]Benzol) zeigte das erwartete Kopplungsmuster. Ein Septett-Signal des einzelnen Isopropyl-Protons bei 1.79 ppm, als Folge der Kopplung mit sechs Methyl-Protonen, ein Doppel-Dublett-Signal der isopropylischen Methyl-Protonen aufgrund von zwei unterschiedlichen 3J -Kopplungen, mit dem C-2 Proton und mit Phosphor. Die Methyl-Protonen der *tert.*-Butylgruppen zeigten das bekannte Dublett-Signal als Folge der P,H-Kopplung. Das Phosphor-Signal lag in [D6]Benzol bei 47.1 ppm, in [D8]THF bei 47.3 ppm.

Eine Stabilisierung der dargestellten Nickel(0)-Komplexe *ttt-5* und *ccc-5* in Lösung, ohne das **68** die freie Koordinationsstelle besetzt, sollte aufgrund der Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung von ^{31}P NMR-spektroskopisch nachweisbar sein. Die Untersuchungen dazu sind Teil dieser Arbeit (vgl. Kapitel 5.2 *Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen*).

5. Nickel(0)-Komplexe

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

Die folgenden Abschnitte stellen eine Anleitung dar, mit deren Hilfe es möglich ist, die in dieser Arbeit behandelten Nickel(0)-Komplexe *open bench*¹ zu synthetisieren. Der Begriff „*open bench*“ bezeichnet heutzutage gleichwohl die Synthese an der Laborbank, als auch die Synthese im Laborabzug (eigentlich *fume hood*-Synthese). Dem entgegen steht die *glove box*-Synthese, also das Arbeiten im Handschuhkasten. Arbeiten im Handschuhkasten wurden in dieser Arbeit nur zur Präparation von Analysenproben unter Inertbedingungen und zur Lagerung und Einwaage des Startkomplexes *ttt-5* (Kapitel 5.1.3) durchgeführt. Das Beherrschen der *open bench*-Synthese beinhaltet mindestens einen wesentlichen Vorteil gegenüber der vielfach „einfacheren“ Synthese im Handschuhkasten. Es steht meist ausreichend Platz für apparative Aufbauten zur Verfügung.² Für das Verständnis dieser Anleitung wird das notwendige chemische Vorwissen vorausgesetzt. Vorrangig sind deshalb hier die apparativen Aufbauten dargestellt und die einzelnen Hauptschritte erläutert. Es sei angemerkt, dass hier kein Anspruch auf die einzig „richtige Methode“ erhoben wird. Dies wäre auch irrig, da bestehendes Fachwissen und technische Ausstattung der Arbeitsgruppen meist variieren. Ausgehend von der hiesigen Ausstattung und der gegebenen Infrastruktur werden zum Einen Umsetzungen von bereits etablierten Arbeitstechniken^[102–104] beschrieben, zum Anderen eigenständig eigens entwickelte Lösungen für apparative und synthetische Probleme vorgestellt.

¹ Es wird hier der englische Begriff „*open bench*“ beibehalten, da er im Sprachgebrauch der Metallorganischen Chemie bereits etabliert ist.

² *pers. Anm.*: Zudem ist ein Beherrschen der „hohen Kunst“ der *open bench*-Synthese durchaus erstrebenswert.

5. Nickel(0)-Komplexe

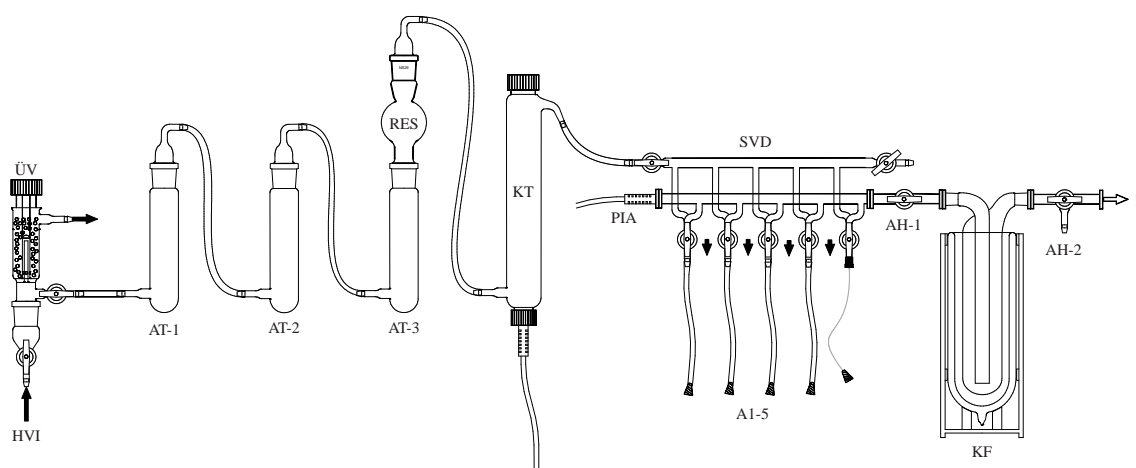


Abbildung 5.1. Prinzipieller Aufbau einer Inertanlage mit Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD). Hauptventil der Inertgasversorgung (HVI), Überdruckventil (ÜV, 100 mbar), Absorbertürme (AT-1 (Blaugel), AT-2 (Kaliumhydroxid), AT-3 (Phosphorpentoxid)), Inertgasreservoir (RES), beheizbarer Katalysatorturm (KT, Kupfer auf Aktivkohle), Pirani-Wärmeleitfähigkeits-Sensor-Vakuummeter PIA 100 (PIA), Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD), Abgänge (A1-4 (Nalgene-Vakuumschlauch, 1/4 inch Ø-innen, 5/8 inch Ø-außen), A5 (PTFE-Schlauch, 1 mm Ø-innen, 3 mm Ø-außen, „Spaghetti-Linie“^[102])), Absperrhahn (AH-1), Kühlfalle (KF), Absperrhahn mit Belüftungsstutzen (AH-2), zur Doppeldrehschieberpumpe RZ8 (P).

5.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Vorab sollen einige Apparaturen und Arbeitstechniken beschrieben werden, denen Abschnitt übergreifende Bedeutung zukommt.

Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD) Alle *open bench*-Arbeiten unter Inertbedingungen werden mit Hilfe einer Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD) und vorgeschalteter Inertgasreinigung durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen Inertanlage. Das Inertgas wird hierbei zuerst über drei Absorbertürme, mit Blaugel (AT-1), Kaliumhydroxid (AT-2) und Phosphorpentoxid (AT-3), geleitet, bevor in einem beheizbaren Katalysatorturm (KT, Kupfer auf Aktivkohle) Restsauerstoff entfernt wird. Der gesamte Inertgasteil der Anlage steht dauerhaft unter einem leichtem Überdruck, um ein Eindringen von Sauerstoff durch evtl. Leckagen zu vermeiden. Die Abgänge (A1-5) sind mit Gummistopfen gasdicht verschlossen. Zur Nutzung der Abgänge (A1-5) wird daher, bei geöffnetem Hauptventil (HVI) zur Inertgasversorgung (Standflasche oder Hausversorgung), der entsprechende Gummistopfen unmittelbar zuvor entfernt und der Schlauch unter leichtem Überdruck auf den Apparaturanschluss aufgesetzt. Angeschlossene

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

Apparaturen werden nun zuerst für mindestens 15 min mit Inertgas gespült, bevor eine evtl. Evakuierung durchgeführt wird. Ein möglicher Unterdruck während der anschließenden Beflutung evakuierter Apparaturen wird durch ein entsprechend dimensioniertes Inertgasreservoir (RES) verhindert.

In allen hier dargestellten Abbildungen wird ein Inertgasstrom durch einen Vollpfeil, ein Vakuum durch einen Hohlpfeil angedeutet.

Aufbau von Inertapparaturen Die im Weiteren beschriebenen Reaktionen werden bis auf die anfängliche Reinigung von Nickel(II)acetylacetonat (**71**) (vgl. Kapitel 5.1.2) in zuvor sekurierten Apparaturen durchgeführt.

Die Verwendung von Glasbauteilen mit Hochvakuumpräzisionsschliffen und Hohlglasküken ist dabei notwendig, da nur dadurch eine ausreichende Inertgasatmosphäre oder Vakuumdichtigkeit gewährleistet ist.³ Alle benötigten Glasbauteile werden dazu zuerst über Nacht bei 135 °C im Heizschrank getrocknet (vgl. Kapitel 7.1 *Arbeiten unter Inertbedingungen*). Anschließend werden die benötigten Bauteile im leichten Inertgasstrom heiß zusammengesetzt und auf Raumtemperatur abgekühlt (Abbildung 5.2). Die Normschliffe werden dabei den Anforderungen entsprechend mit Schmiermittel behandelt (vgl. Kapitel 7.1 *Schmiermittel*). Während der Aufbau- und Abkühlphase der Bauteile ist es hilfreich, den Abstromhahn etwas weniger zu öffnen als den Zustromhahn. Auf diese Weise ist ein evtl. Druckabfall, der zum Eindringen von Sauerstoff führen kann, auch akustisch leicht wahrzunehmen.

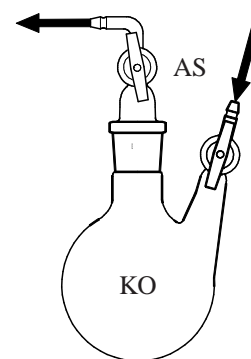


Abbildung 5.2. Prinzipieller Aufbau einer Inertapparatur am Beispiel eines Kolbens (KO) und eines Absaugstückes mit Hahn (AS).

Transfer von Flüssigkeiten Der Transfer von Lösungsmitteln, Flüssigreaktanden oder Reaktionslösungen wird im Inertgasüberdruck mit Hilfe von PTFE-Kanülen (1.0 mm Ø-innen, 1.5 mm Ø-außen) durchgeführt.

³ Ein sorgsamer Umgang mit den Bauteilen ist dabei selbstverständlich, und wird daher für die gesamte beschriebene Vorgehensweise vorausgesetzt.

5. Nickel(0)-Komplexe

Es handelt sich dabei um das im Folgenden häufig erwähnte „Abdrücken“. Die Verwendung von Spritzen zum Transfer von Flüssigkeiten hat sich, auch bei zügigem Arbeiten und einem Inertgaspolster in der aufgesetzten Kanüle, als unzureichend erwiesen. Auch sogenannte Spritzenventile sind für hiesige Zwecke nur bedingt zu empfehlen, da diese, wenn sie mit Zersetzungsprodukt verunreinigt sind, meist nur unzureichend, oder nur unter größerem Aufwand ausreichend zu reinigen sind. PTFE-Kanülen

hingegen sind verhältnismäßig kostengünstig, und daher zum Einmalgebrauch geeignet. Abbildung 5.3 zeigt eine geeignete Vorgehensweise zur Vorbereitung einer Transferleitung. Eine entsprechend dimensionierte Stahl-Kanüle (KN-2) wird von der gewünschten Seite vorsichtig (Verletzungsgefahr), fast vollständig, durch ein Gummiseptum (SEP) gestoßen. Anschließend wird eine PTFE-Kanüle (KN-1) ausreichender Länge in die stumpfe Öffnung der Stahl-Kanüle eingeführt, und letztere dann vollständig durch das Septum gestoßen. Die Gefahr des Abknickens der PTFE-Kanüle besteht, anders als bei direktem Durchstoßen einer dünnwandigen PTFE-Kanüle durch ein Gummiseptum, dabei nicht. An beiden Enden einer PTFE-Kanüle vorgenommen, kann ein Transfer empfindlicher Flüssigkeiten unter Inertbedingungen vorbereitet werden.

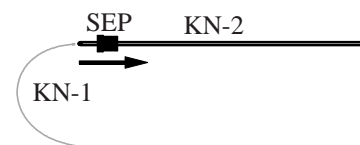


Abbildung 5.3. Durchführen einer PTFE-Kanüle (KN-1) durch ein Gummiseptum (SEP) mittels Stahl-Kanüle (KN-2).

Absolutieren und Entgasen von Lösungsmitteln Alle zur Synthese von Nickel(0)-Komplexen verwendeten Lösungsmittel müssen absolutiert und weitestgehend von Sauerstoff befreit werden (hier stets als entgast⁴ bezeichnet, vgl. Kapitel 7.1 *Lösungsmittel*). Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite zeigt eine Apparatur, die geeignet ist, Lösungsmittel unter Inertgasatmosphäre zu absolutieren. Nach mehrstündigem Halten am Rückfluss, zur Vertreibung von Sauerstoff aus der Flüssigkeit (links), wird das Trockenrohr (TRR) im Inertgasstrom gegen eine Orsatblase (OB) ersetzt und die Absolutierung so unter Inertgasatmosphäre fortgesetzt (mitte). Anschließend kann das Lösungsmittel über eine Transferkanüle in einen Lösungsmittelkolben (KO-2) abgedrückt werden (rechts). Es empfiehlt sich jedoch, die benötigten Lösungsmittel erst unmittelbar vor Gebrauch zu absolutieren, um ein lagerungsbedingtes Rückwässern durch Leckagen zu vermeiden. Die so absolutierten Lösungsmittel müssen anschließend noch entgast werden. Als geeignet hat sich dafür die etablierte Methode „Einfrieren-Abpumpen-Auftauen“ erwiesen.^[102] Die zyklische Wiederholung

⁴Lösungsmittel werden gebräuchlich als entgast bezeichnet, auch wenn sie nach der Befreiung von Restsauerstoff unter Inertgasatmosphäre stehen.

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

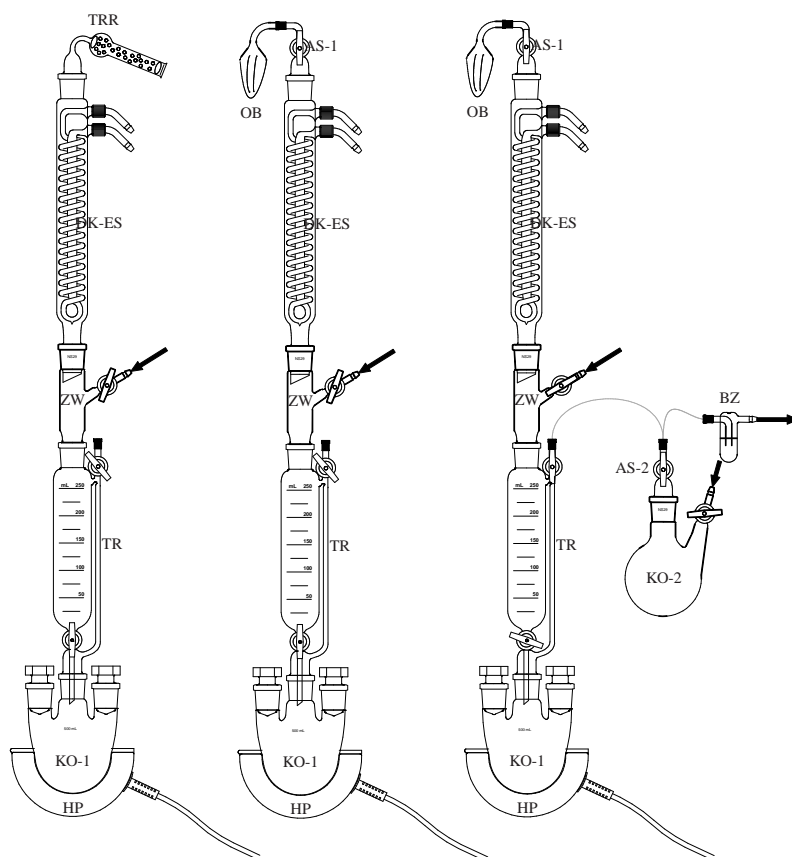


Abbildung 5.4. Aufbau einer Rückflussapparatur zum Absolutieren von Lösungsmitteln mit Transfermöglichkeit. links: Halten am Rückfluss zur Vertreibung von Sauerstoff aus der Flüssigkeit; mitte: Absolutieren unter Inertgasatmosphäre; rechts: Entnahme von Lösungsmittel durch Abdrücken über eine Transferkanüle. Heizpilz (HP), Vorlagekolben (KO-1), Tropftrichter, modifiziert (TR), Zwischenstück mit Hahn (ZW), Dimrothkühler-Edelstahl (DK-ES), Trockenrohr (TRR), Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Orsatblase (OB), Lösungsmittelkolben (KO-2), Blasenzähler (BZ).

5. Nickel(0)-Komplexe

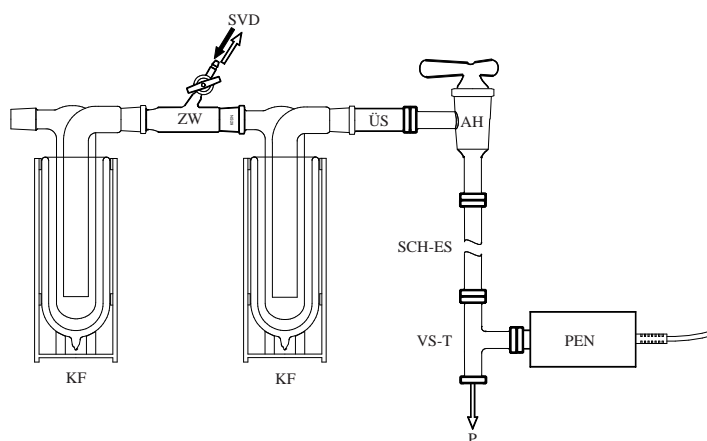


Abbildung 5.5. Prinzipieller Aufbau der verwendeten Hochvakuumanlage. Kühlfallen (KF), Zwischenstück mit Hahn (ZW), Abgang zur Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD), Übergangsstück NS/DN (ÜS), Absperrhahn (AH), Edelstahl-Schlauch (SCH-ES), T-Verteilerstück (VS-T), Penning-Doppelplasma-Sensor-Vakuummeter PEN 100 (PEN), zum Öldiffusionspumpenstand AX65 (P).

dieser drei Schritte bis zur Druckkonstanz im Feinvakuum gewährleistet eine ausreichende Befreiung von Sauerstoff. Analog eignet sich die Methode auch zum Entgasen von Flüssigreaktanden oder Lösungen von Feststoffen.

Feinvakuum und Hochvakuum Alle Arbeiten im Feinvakuum werden über die oben beschriebene Inertanlage ausgeführt (vgl. Abbildung 5.1 auf Seite 98). Eine saubere, zu evakuierende Apparatur wird dazu über einen geeigneten Abgang der SVD (A1-5 in Abbildung 5.1 auf Seite 98) direkt angeschlossen. Zur Entfernung oder Überführung von flüchtigen Komponenten ist zwischen Apparatur und SVD eine zusätzliche Kühlfalle zu setzen. Dies verhindert eine Kontaminierung der SVD.

Während Arbeiten im Feinvakuum ohne größeren Aufwand durchgeführt werden können, kommt dem Arbeiten im Hochvakuumbereich eine besondere Sorgfaltspflicht zu. Abbildung 5.5 zeigt den Aufbau der verwendeten Hochvakuumanlage. Das Betreiben der Öldiffusionspumpe ohne ausreichend effektive Kühlfallen oder in Druckbereichen über 10^{-3} mbar führt recht bald zu einer dauerhaften Beeinträchtigung des Diffusionsmediums oder Beschädigung der Pumpe selbst. Gleiches gilt auch für den Penning-Doppelplasma-Sensor-Vakuummeter (PEN). Es ist demnach ausnahmslos darauf zu achten, dass in ausreichendem Maße vorevakuieren wird. Dies kann mittels Vorpumpe des Öldiffusionspumpenstandes (P) selbst erfolgen. Eine Alternative stellt die Vorevakuierung, bei

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

nicht befüllten Kühlfallen (KF), über das Zwischenstück (ZW) und die SVD dar. Die Befüllung der Kühlfallen (KF) mit Kühlmittel bei bereits erreichtem Feinvakuum erhöht deren Standzeiten. Sollte es trotz gründlicher und umsichtiger Vorbereitung nicht möglich sein, ein Hochvakuum im Bereich von mindestens 10^{-5} mbar zu erreichen, oder sollte ein bereits erreichtes Hochvakuum einbrechen, ist die Anlage sofort herunterzufahren. In jedem Falle ist dem Schutz der Anlage gegenüber dem Experiment der Vorrang zu geben.

In den folgenden Abbildungen wird die Hochvakuumanlage verkürzt, nur durch die Apparaturbauteile KF und ZW, dargestellt.

Präparation von Analyseproben Die Vorbereitung von Analyseproben der im Folgenden beschriebenen Nickel(0)-Komplexe erfolgt unter moderatem Aufwand in einem Handschuhkasten. Darin bietet sich, mit etwas Übung, die Möglichkeit einen nahezu gewohnten Umgang auch mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen zu praktizieren.

NMR-Substanzproben werden in sogenannte J. Youngs-NMR-Röhrchen präpariert (vgl. Kapitel 7.1 *Kernresonanzspektroskopie*). Diese werden nach der Trocknung über Nacht bei 135 °C im Heizschrank mit einem geeigneten Teflonaufsatz versehen und an der SVD im Feinvakuum evakuiert. Anschließend unter Vakuum verschlossen, ist ein Einschleusen in den Handschuhkasten problemlos möglich. Die benötigten Lösungsmittel werden nach den bekannten Verfahren, wie oben beschrieben, absolutiert und entgast. Anschließend werden die Lösungsmittel erneut unter flüssigem Stickstoff eingefroren, der Kolben im Feinvakuum evakuiert und nach Erwärmung auf Raumtemperatur ebenfalls in den Handschuhkasten eingeschleust. Sorgfältig präparierte NMR-Proben sind für die hier synthetisierten Nickel(0)-Komplexe über mehrere Tage stabil.

Proben zur Schmelzpunktbestimmung werden im Handschuhkasten gemörstert und in geeignete Kapillaren gefüllt (vgl. Kapitel 7.1 *Schmelzpunktbestimmung*). Ein anschließendes Verkleben der Kapillarenöffnung gewährleistet bei zügigem Arbeiten außerhalb des Handschuhkastens eine einfache Bestimmung unter Inertbedingungen ohne vorzeitige Zersetzung der Probe.

Proben zur Elementaranalyse werden im Handschuhkasten in zuvor tarierte Zinntöpfchen abgefüllt (vgl. Kapitel 7.1 *Elementaranalyse*). Die Öffnung kann mit Hilfe eines dafür geeigneten Presswerkzeuges soweit gasdicht verschlossen werden, dass die Probe ohne Beeinträchtigung

5. Nickel(0)-Komplexe

der Inertbedingungen einige Stunden vor der durchzuführenden Messung ausgeschleust werden kann.

Proben zur Infrarotspektroskopie sind bisher nur von nicht-nickelhaltigen Substanzen als Film möglich. Die Proben werden unter Inertbedingungen zwischen zwei Kristallplatten aufgetragen. Die Platten werden möglichst fest in die dafür vorgesehene Halterung eingespannt. Die Probe kann dann unmittelbar vor der durchzuführenden Messung ausgeschleust werden.

Massenspektrometrie oder Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind derzeit am Institut nicht unter den erforderlichen Inertbedingungen möglich.

5.1.2. Der Startkomplex *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5)

Reinigung von Nickel(II)acetylacetonat (71) Kommerziell erhältliches Nickel(II)acetylacetonat (**71**), technisch, ist für die hier durchgeführten Synthesen qualitativ nicht ausreichend, da es zum Einen hygroskopisch ist, zum Anderen produktionsbedingt mit Kaliumhydroxid und Nickel(II)salzen verunreinigt sein kann.

Verwendung von nicht gereinigtem Edukt **71** führte in Vorabsynthesen des Startkomplexes *ttt*-5 stets zur Bildung großer Mengen metallischen Nickels. Es hat sich gezeigt, dass die Reinigung von **71** durch Sublimation das Edukt, bei mittlerem Aufwand, in hoher Qualität liefert. Technisches Edukt **71** wird eingewogen, fein gemörsert und mit einem Trichter (Abbildung 5.6) in eine tarierte Sublimationsampulle (SA) eingebracht. Es wird hierzu ein Pulvertrichter (TRI) mit einer Halsverlängerung aus Wägebapier verwendet, da an einem Vollglasstrichter zu viel Substanz verbleibt. Ein vorsichtiges Einbringen ist dabei unverzichtbar, da feiner Substanzstaub aufgewirbelt wird, der sich im Bereich des Normschliffs der Ampulle absetzen kann, und somit im Weiteren einen gasdichten Apparatenaufbau verhindert. Eine Aufwirbelung kann zudem durch Schrägstellung der Ampulle nochmals weiter reduziert werden. Nach erfolgreicher Einbringung des Eduktes wird ein Tampon aus Glas- oder Quarzwolle so in die Ampulle gesetzt, dass eine Staubbarriere entsteht (vgl. Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite (SA)). Aus dem oben angesprochenen Grund

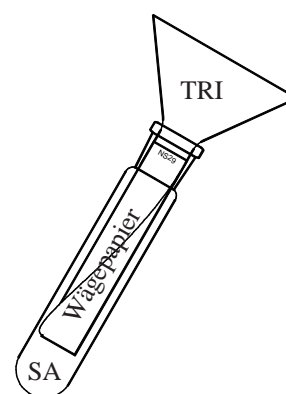


Abbildung 5.6. Sublimationsampulle (SA) und Pulvertrichter (TRI) mit einer Halsverlängerung aus Wägebapier.

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

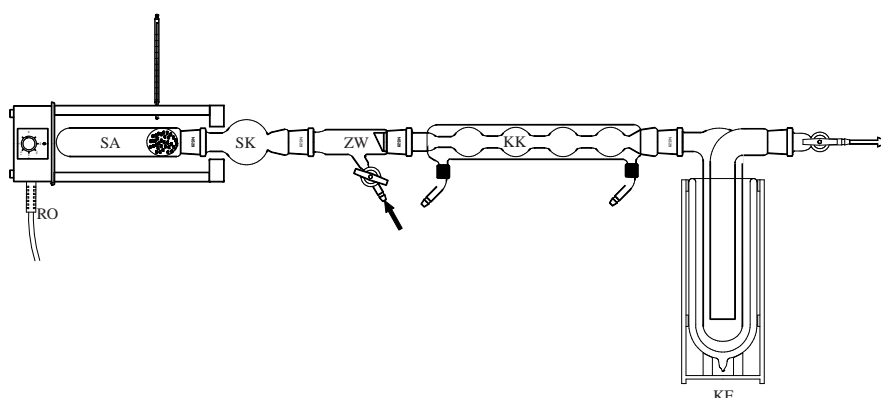


Abbildung 5.7. Apparatur zur Sublimation von Nickel(II)acetylacetonat (**71**) im Feinvakuum. Röhrenofen (RO), Sublimationsampulle mit Staubbarriere (SA), Sublimatkugel (SK), Zwischenstück mit Hahn (ZW), Kugelkühler (KK), Kühlfalle (KF)

der Dichtigkeit ist auch hier unbedingt darauf zu achten, dass keine Faserstränge im Bereich des Normschliffs verbleiben.

Abbildung 5.7 zeigt einen geeigneten Aufbau der Sublimationsapparatur. Die Sublimation des Eduktes **71** erfolgte für eine Einwaage von 12–14 g im Feinvakuum bei 170–180 °C innerhalb von 8 h. Die Verteilung des Sublimates auf die große Oberfläche der Sublimatkugel (SK) verhindert wirkungsvoll ein Zusetzen der Glasrohre. Nach beendeter Sublimation wird die gesamte Apparatur bei Raumtemperatur im Inertgasstrom von der Kühlfalle abgehängt. Anschließend wird die Apparatur entsprechend Abbildung 5.8 auf der nächsten Seite umgebaut. Die Sublimationsampulle (SA) wird gegen einen Sammelkolben (KO-2) ausgetauscht. Unter Verwendung des Absaugstückes (AS-2) und einem Blasenähler (BZ) wird das Lösungsmittel aus einem Vorlagekolben (KO-1) nach KO-2 abgedrückt. Nach Wechsel des Blasenählers gegen eine Orsatblase (OB) wird das Sublimat unter Rückfluss (KK, –10 °C) aus der Sublimatkugel (SK) gewaschen. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran ist es, für die weitere Umsetzung von **71** zum Startkomplex **ttt-5**, nicht notwendig das Lösungsmittel zu entfernen. Vorversuche haben ergeben, dass bei sorgfältiger Sublimation von einer Mindestausbeute über 95 % Edukt ausgegangen werden kann.

5. Nickel(0)-Komplexe

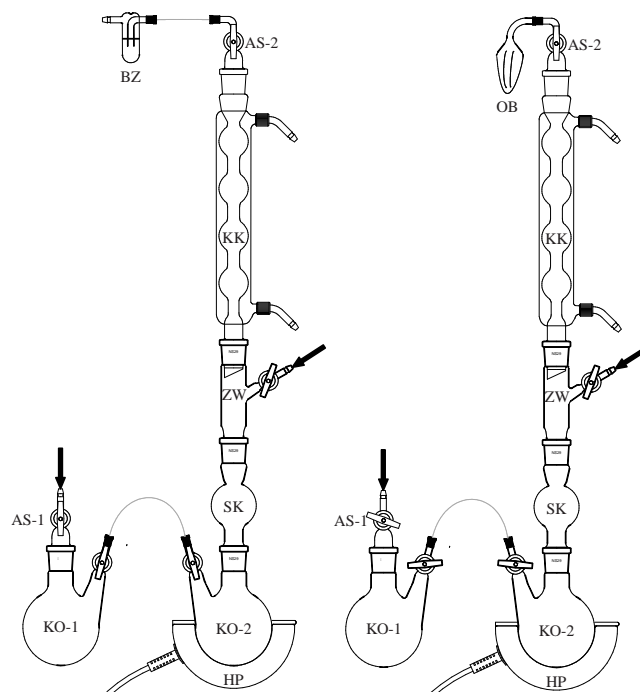


Abbildung 5.8. Apparatur zum Auswaschen des Sublimates **71** unter Rückfluss. links: Transfer des Lösungsmittels zum Auswaschen; rechts: Auswaschen des Sublimates unter Rückfluss. Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Vorlagekolben (KO-1), Heizpilz (HP), Sammelkolben (KO-2), Sublimatkugel (SK), Zwischenstück mit Hahn (ZW), Kugelkühler (KK, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), Blasenzähler (BZ), Orsatblase (OB).

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

Synthese von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5) Die Synthese des Startkomplexes *ttt*-5 erfordert ein fehlerfreies Arbeiten unter strikten Inertbedingungen. Die apparativen Aufbauten sollten mit Bedacht geplant werden, da es nur an wenigen Stellen der Apparaturen möglich ist, während der laufenden Synthese Bauteile auszutauschen. Meist lässt sich ein aufgetretener Fehler daran erkennen, dass sich der Startkomplex *ttt*-5 allmählich zersetzt (Schwarzfärbung). Nach Eintreten dieses Falles ist es nicht mehr möglich den Ansatz „zu retten“, da entstandenes metallisches Nickel in der hier vorgestellten Synthesemethode nicht in ausreichendem Maße abgetrennt werden kann.

Abbildung 5.9 auf der nächsten Seite zeigt den Aufbau der Apparatur zur Reduktion von Nickel(II)-acetylacetonat-Sublimat (**71**) (KO-2, Sammelkolben aus Abbildung 5.8) mit Diethylaluminiummethoxid (**72**). Es sei angemerkt, dass **72** eine äußerst reaktive Substanz darstellt, die sich an Luft spontan entzündet. Es kann nach Bedarf eine kleine Menge in einer Vorlageampulle (VA) gelagert und von dort entnommen werden. Für die Umsetzung größerer Mengen ist eine Entnahme aus dem kommerziell erhältlichen Stahlzylinder vorzuziehen. Der Transfer erfolgt hierbei, anders als oben beschrieben, nicht über eine PTFE-Kanüle, sondern aus Sicherheitsgründen über eine Edelstahl-Kanüle (KN-ES), aber nach gleichem Prinzip. **72** wird transferiert, und dabei im Tropftrichter (TR) als Lösung in Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Überführung der dritten Komponente, des Komplexliganden *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ttt*-7), erfolgt wie gewohnt über einer PTFE-Kanüle durch Abdrücken einer entsprechend konzentrierten Lösung aus einem Vorlagekolben (KO-1). Die Reduktion findet anschließend unter Kühlung bei 0–2 °C über Nacht in einer vollständig geschlossenen Apparatur statt. Um die Temperaturkonstanz zu gewährleisten wird das Kältebad (KB) mit Hilfe eines Kryostaten temperiert.

5. Nickel(0)-Komplexe

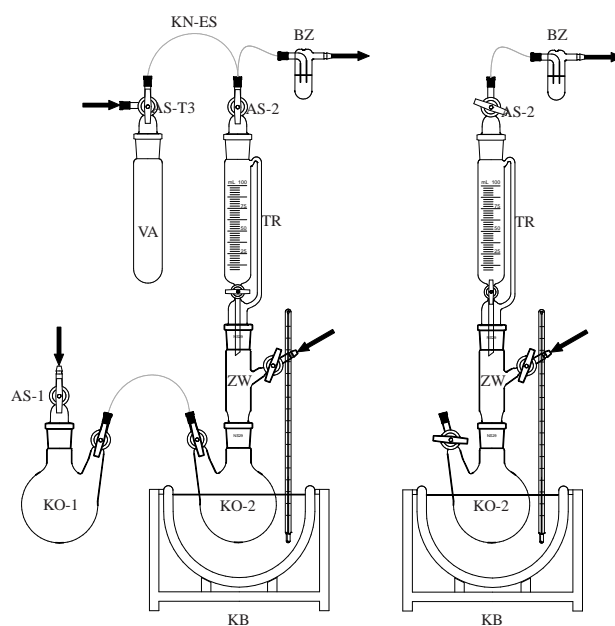


Abbildung 5.9. Apparatur zur Synthese von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5) durch Reduktion von Nickel(II)acetylacetonat (**71**). links: Transfer von Diethylaluminiummethoxid (**72**) (aus VA) und Ligandlösung *ttt*-7 (aus KO-1); rechts: Reduktion in einer vollständig geschlossenen Apparatur. Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Ligand-Vorlagekolben (KO-1), Kältebad (KB, 0–2 °C), Reaktionskolben (KO-2), Zwischenstück mit Hahn (ZW), Tropftrichter (TR), Blasenähler (BZ), Vorlageampulle oder Stahlzylinder (VA), T-förmiges Absaugstück mit Hahn oder T-Messingadapter (AS-T3), Edelstahl-Kanüle (KN-ES).

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

Nach erfolgreicher Reduktion wird eine dunkelrote, klare Lösung über einem nahezu farblosen Bodensatz erhalten. Sollte schwarzes, metallisches Nickel erkennbar sein, bleibt abzuwägen, ob der Versuch gegebenenfalls wiederholt wird.⁵ Zur Trennung vom Bodensatz (Oxidationsprodukt) wird die Lösung über eine Filter-Kanüle (Abbildung 5.10) in eine Kristallisationsapparatur (Abbildung 5.11 auf der nächsten Seite) abgedrückt. Ein Teil des Oxidationsproduktes bleibt dabei in Lösung und wird verschleppt, verbleibt aber nach bei der Sublimation als Rückstand (s. u.). Abbildung 5.11 auf der nächsten Seite zeigt die drei Stufen der Isolierung des Rohproduktes. Nach vollständiger Überführung der kalten Reaktionslösung (von KO-2 nach KO-1) wird die PTFE-Kanüle soweit herausgezogen, dass die Kristallisationsapparatur über das Absaugstück (AS) verschlossen werden kann. Der Kolben (KO-1) wird dann zuerst nur wenig in das Kältebad (KB-1, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) eingetaucht und die beginnende Kristallisation abgewartet. Erschütterungen der Apparatur sind dabei zu vermeiden, da andernfalls ein zu feinkristallines Rohprodukt entsteht, das später die Transferkanüle verstopfen kann. Nach Einsetzen der Kristallisation wird das Kältebad allmählich, der Kristallisationsgrenze folgend, bis zur Höhe des Flüssigkeitsspiegels angehoben. Anschließend kann die überstehende Lösung durch Schrägstellen der gesamten Apparatur wieder in den Reaktionskolben rück-abgedrückt werden. Dabei sollte der Kristallisationskolben zwischenzeitlich kurz in das Kältebad eingetaucht werden, um ein Auflösen des Feststoffes in der Restlösung durch Erwärmung zu vermeiden. Das so gewonnene Rohprodukt ***ttt-5*** kann in der geschlossenen Kristallisationsapparatur unter Inertbedingungen für mehrere Tage in der Kälte ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) zersetzungsfrei gelagert werden.

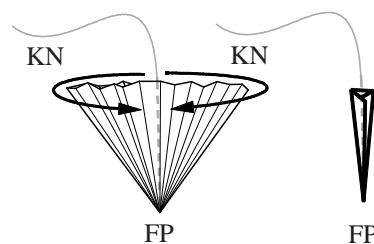


Abbildung 5.10. PTFE-Kanüle (KN) mit Filterpapieraufsatz (FP) zum Abdrücken der Reaktionslösung vom Bodensatz (Oxidationsprodukt).

Reinigung von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)-Rohprodukt (*ttt-5*) Abbildung 5.12 auf Seite 111 zeigt den apparativen Aufbau, um die Sublimation des Rohproduktes vorzubereiten. Das Rohprodukt ***ttt-5*** wird in möglichst wenig Diethylether gelöst und über eine PTFE-Kanüle in die vorgekühlte (KB, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) Sublimationsampulle (SA) abgedrückt. Eine direkte Kühlung der transferierten Lösung ist notwendig, da ***ttt-5*** als Lösung in Diethylether nicht über längere Zeit stabil ist. Dennoch überwiegen die Vorteile von Diethylether gegenüber anderen

⁵ *pers. Anm.*: Da der Syntheseaufwand bis zu diesem Punkt verhältnismäßig gering ist, ist dies die bessere Entscheidung.

5. Nickel(0)-Komplexe

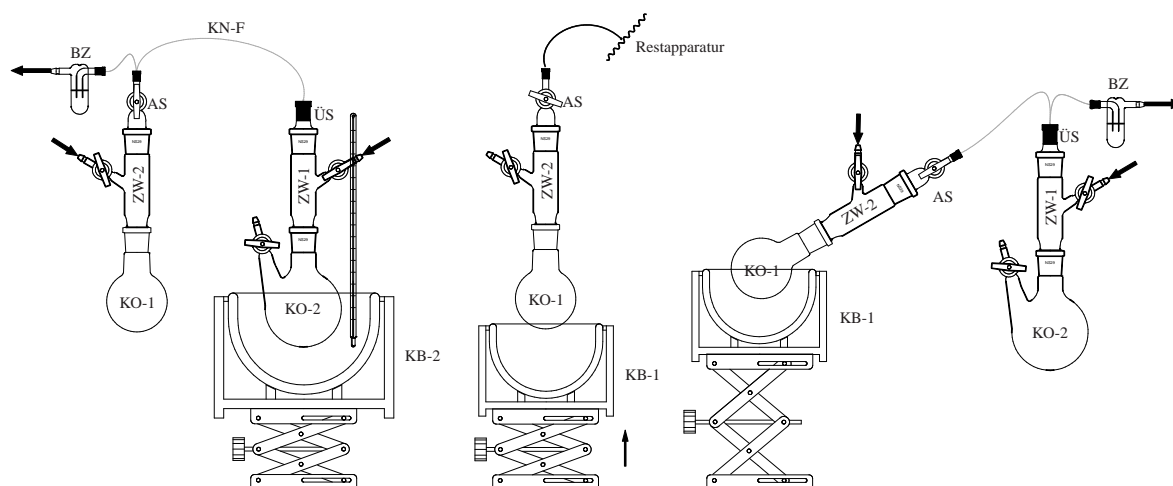


Abbildung 5.11. Die drei Stufen der Isolierung von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)-Rohprodukt *ttt-5*. links: Abdrücken der Reaktionslösung vom Bodensatz mittels Filter-Kanüle; mitte: Stufenweise Kristallisation; rechts: Rück-Abdrücken der überstehenden Lösung. Kältebad (KB-2, 0–2 °C), Reaktionskolben (KO-2), Zwischenstücke mit Hahn (ZW-1,2), Übergangsstück (ÜS), Filter-Kanüle (KN-F, vgl. Abbildung 5.10 auf der vorherigen Seite), Absaugstück mit Hahn (AS), Kristallisationskolben (KO-1), Blasenzähler (BZ), Kältebad (KB-1, –78 °C).

Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol. Denn *ttt-5* ist in Diethylether sehr gut löslich, in der Kälte leicht kristallisierbar, und das Lösungsmittel ist im Feinvakuum auch in der Kälte leicht vollständig zu entfernen. Die transferierte Lösung beginnt in der Sublimationsampulle augenblicklich zu kristallisieren, weshalb darauf zu achten ist, dass in der Apparatur kein Unterdruck entsteht, durch den Sauerstoff eindringen kann. Nach erfolgreichem Transfer wird der Inertgasstrom am Zwischenstück (ZW-2) geöffnet, und der Inertgasabstrom über den Blasenzähler (BZ) gestoppt. Die PTFE-Kanüle wird nun vorsichtig aus der Sublimationsapparatur herausgezogen, und der Hahn am Absaugstück (AS-2) geschlossen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich keine Substanzreste von der Transferkanüle lösen und im Sublimatrohr (SR) verbleiben. Dort verbleibende Substanzreste können Oxidationsprodukt enthalten, welches in den Folgereaktionen unerwünschten Einfluss nehmen kann (s. o.).

Die Sublimationsapparatur wird im Inertgasstrom, mit gekühlter Ampulle (–78 °C), an die Hochvakuumanlage (vgl. oben) angeschlossen und sofort über den Anschluss zur SVD (ZW-1) vorevakuuiert. Nach Erreichen von Feinvakuum werden die Kühlfallen (KF) befüllt und die Sublimation im Hochvakuum gestartet. Überschüssiger Ligand *ttt-7* und evtl. noch vorhandener Restether werden bei Raumtemperatur über mindestens 24 h entfernt. Eine nicht vollständige Entfernung von Ligand *ttt-7* führt aufgrund dessen geringem Schmelzpunkt (31 °C) im weiteren Verlauf der Sub-

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

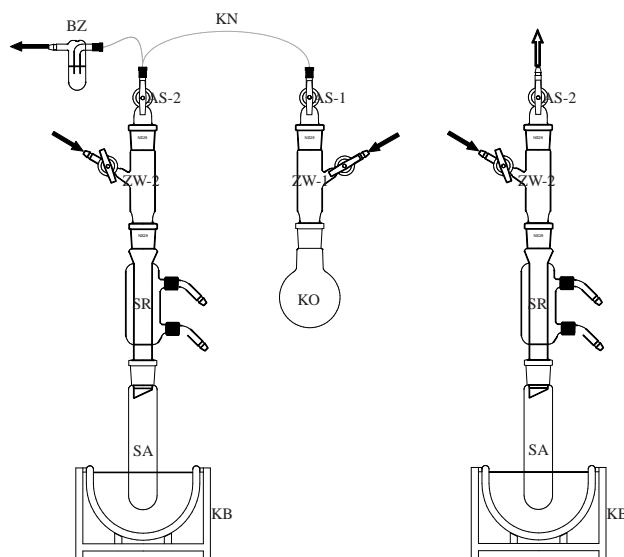


Abbildung 5.12. Abdrücken der etherischen Lösung von *ttt-5* in die Sublimationsampulle. links: Transfer der etherischen Lösung; rechts: Befreiung vom Lösungsmittel im Feinvakuum in der Kälte. Kältebad (KB, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), Sublimationsampulle (SA), Sublimatrohr mit Kühlmantel (SR), Zwischenstücke (ZW-1,2), Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Blasenähler (BZ), Kristallisationskolben (KO, KO-2 in Abbildung 5.11 auf der vorherigen Seite), PTFE-Kanüle (KN).

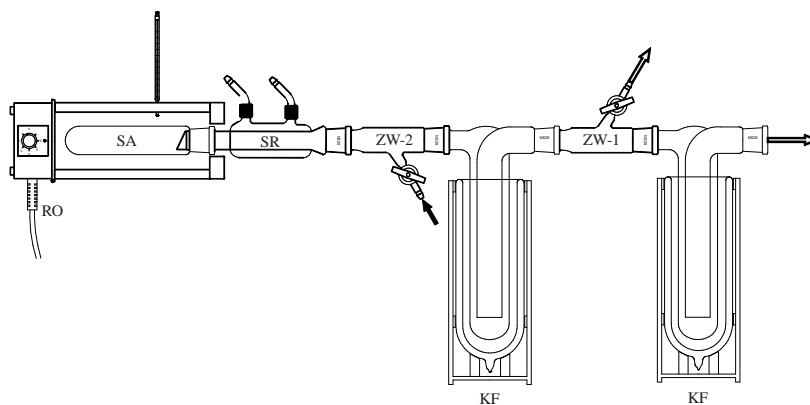


Abbildung 5.13. Apparatur zur Reinigung von *ttt-5* durch Sublimation. Röhrenofen (RO), Sublimationsampulle (SA), Sublimatrohr mit Kühlmantel (SR), Zwischenstücke mit Hahn (ZW-1,2), Kühlfallen (KF).

5. Nickel(0)-Komplexe

limation (40–50 °C) dazu, dass eine viskose Mischung entsteht, die keine weitere Produktsublimation zulässt. Während der Evakuierung im Hochvakuum bei Raumtemperatur ist es unbedenklich, dass Produktverschleppung von *ttt-5* durch den Liganden *ttt-7* stattfindet. Dies führt zu rot-orangen Ablagerungen in der ersten Kühlfalle. Es ist, auch deswegen, unbedingt darauf zu achten, die Doppelkühlfallen mit ausreichend dimensionierten Dewargefäßen zu betreiben, da andernfalls Substanz in die Hochvakuumpumpe gelangen kann. Es hat sich als geeignet herausgestellt, für die erste 250 mL Kühlfalle ein 4 L-, für die zweite 250 mL Kühlfalle ein 1.5 L-Dewargefäß zu verwenden. Die Halbhöhenstandzeit beträgt dabei etwa 12 h. Bei geringerer Standzeit könnte dies, da Ligand *ttt-7* korrosiv ist, zu einer dauerhaften Beschädigung der Pumpeneinheit führen.

Nach vollständiger Entfernung des Liganden *ttt-7* wird der Röhrenofen (RO) langsam auf 40–50 °C aufgeheizt und der Komplex *ttt-5* über 48 h in das kühlere Sublimatrohr (SR) überführt. Anschließend wird die Sublimationsapparatur wie in Abbildung 5.14 auf der nächsten Seite gezeigt umgebaut. Bei Raumtemperatur wird der Absperrhahn zur Hochvakuumanlage geschlossen (vgl. Abbildung 5.5 auf Seite 102) und die Dewargefäße entfernt. Die Apparatur wird nun über den Einlass am Zwischenstück (ZW) mit Inertgas geflutet. Im leichten Überdruck wird die Sublimationsampulle entfernt und gegen ein Absaugstück mit Hahn ausgetauscht (AS-1, oben). Danach wird die gesamte Einheit mit dem Sublimat von der Kühlfalle abgehängt und mit einem weiteren Absaugstück (AS-2, mitte) verschlossen. Die Hähne der Absaugstücke werden jeweils solange geöffnet gelassen, bis die Bauteile Raumtemperatur erreicht haben. Die gezeigte Apparatur ist zur Lagerung des Komplexes *ttt-5* unter Inertbedingungen geeignet. Des Weiteren ist eine Evakuierung möglich (ZW, unten), um die Apparatur in einen Handschuhkasten einzuschleusen.

5.1.3. Die Folgekomplexe

Synthese von *cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ccc-5)* Der folgende Abschnitt beschreibt eine allgemeine Methode zur Umsetzung des Startkomplexes *trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ttt-5)* in die gewünschten Folgekomplexe durch einfachen Ligandenaustausch. Die Methode ist hier für *cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ccc-5)* beschrieben, gilt aber entsprechend für alle analog synthetisierbaren Folgekomplexe.

Abbildung 5.15 auf Seite 114 zeigt die in den fünf Schritten zur Umsetzung benötigten apparativen Aufbauten. Die untere Apparatureinheit (A, SR, ZW-1 und AH) wird vorab im Feinvakuum evakuiert, in den Handschuhkasten eingeschleust und mit den für die Reaktion erforderlichen Mengen

5.1. Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung

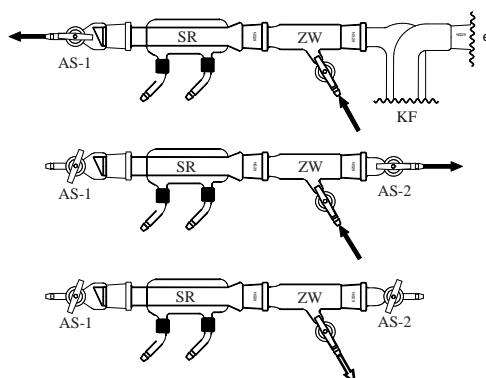


Abbildung 5.14. Apparatur zur Isolierung und Lagerung des sublimierten Komplexes *ttt-5* unter Inertbedingungen oder Einschleusung in einen Handschuhkasten. oben: Austausch der Sublimationsampulle gegen ein Absaugstück mit Hahn (AS-1); mitte: Abhängen der Apparatur von der Hochvakuumanlage; unten: Evakuierung zur Einschleusung in einen Handschuhkasten. Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Sublimatorrohr mit Kühlmantel (SR), Zwischenstück (ZW), Kühlfalle (KF, teilweise).

an Feststoffreaktanden beschickt. Anschließend wird die Apparatur mit einem weiteren Zwischenstück (ZW-2), Tropftrichter (TR) und Absaugstück (AS-1) komplettiert. Die Ampulle (A) wird gekühlt (KB-1, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) und bei geschlossenem Absperrhahn (AH) erneut evakuiert. Im oberen Teil werden die flüssigen Komponenten aus einem Vorlagekolben (KO) in den Tropftrichter (TR) abgedrückt. Nach Schließen des Hahnes am Absaugstück (AS-1) wird der Absperrhahn geöffnet und die vorgelegten Flüssigkeiten im Feinvakuum in der Ampulle aufkondensiert. Die Ampulle wird auf Raumtemperatur erwärmt und über das Zwischenstück (ZW-1) mit Inertgas geflutet. Die Umsetzung von *ttt-5* zum gewünschten Folgekomplex ist meist an einem Farbumschlag zu erkennen. Anschließend wird mit einem Kältebad (KB-2) geeigneter Temperatur kristallisiert. Flüchtige Bestandteile werden zuerst in der Kälte, später bei Raumtemperatur über das Absaugstück (AS-2) im Feinvakuum entfernt.

Das so erhaltene Rohprodukt des Folgekomplexes kann nun durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden. Abbildung 5.16 auf Seite 115 zeigt die dafür geeignete Apparatur. Es ist dabei möglich, den frei gewordenen Liganden *ttt-7* des Startkomplexes im Hochvakuum bei Raumtemperatur zu entfernen. Der Folgekomplex kann anschließend unter geeigneten Temperaturbedingungen im Hochvakuum durch Sublimation gereinigt werden. Nach beendeter Reinigungsprozedur kann die Apparatur, analog der weiter oben bereits beschriebenen Vorgehensweise, zur Lagerung oder Einschleusung in den Handschuhkasten umgebaut werden (vgl. Abbildung 5.14).

5. Nickel(0)-Komplexe

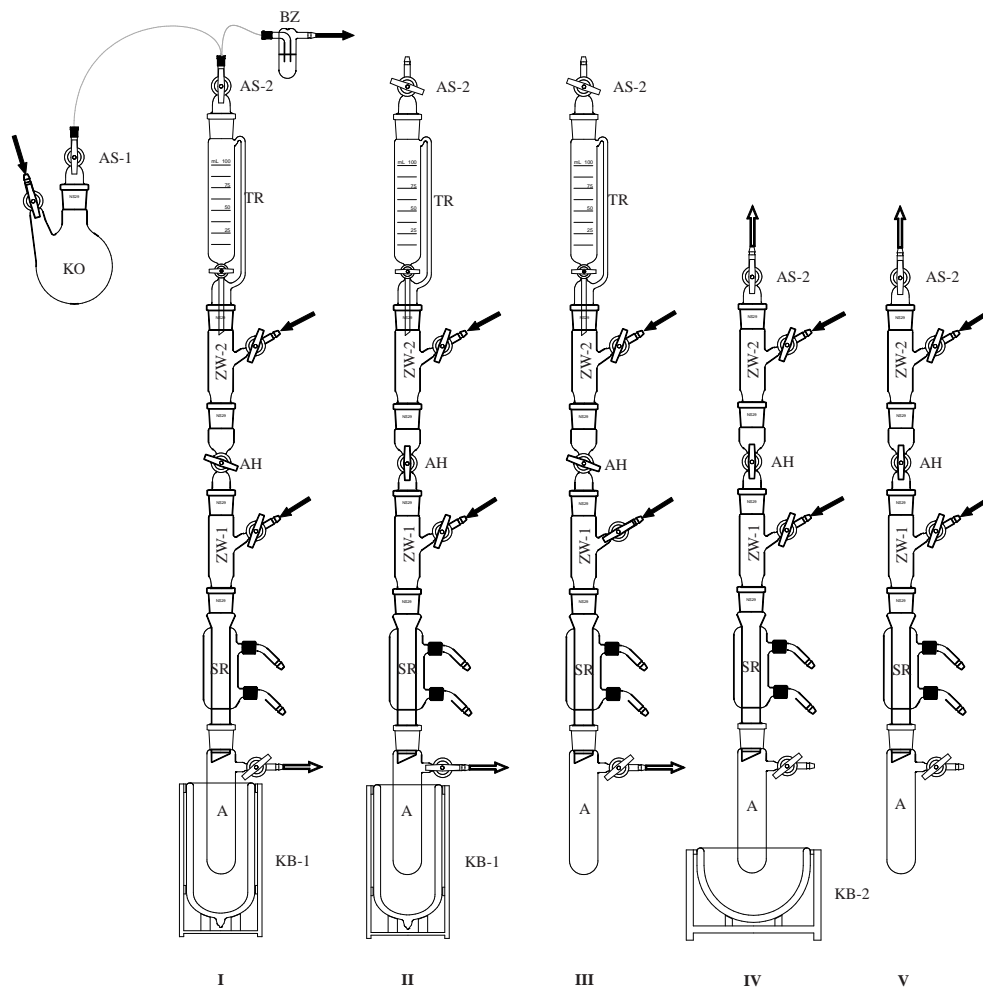


Abbildung 5.15. Apparatur zur Synthese von Folgekomplexen aus *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5) durch einfachen Ligandenaustausch. I: Transfer von Lösungsmitteln, Flüssigreaktanden oder Lösungen; II: Aufkondensation der Komponenten im Feinvakuum; III: Reaktion bei Raumtemperatur; IV: Kristallisation und Entfernung von Lösungsmittel in der Kälte; V: Entfernung von flüchtigen Bestandteilen bei Raumtemperatur. Vorlagekolben (KO), Absaugstücke mit Hahn (AS-1,2), Blasenähler (BZ), Tropftrichter mit Druckausgleich (TR), Absperrhahn (AH, Bohrung 10 mm), Zwischenstücke mit Hahn (ZW-1,2), Sublimatrohr mit Kühlmantel (SR), Ampulle (A), Kältebäder (KB-1, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, KB-2, Temperatur entsprechend Vorgabe).

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

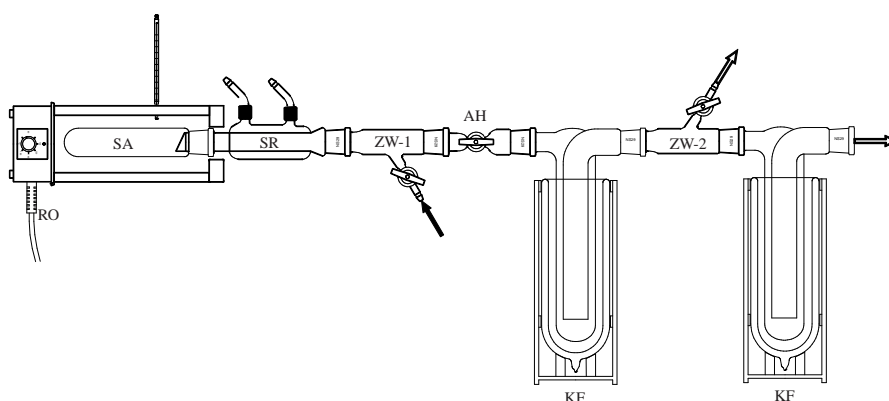


Abbildung 5.16. Apparatur zur Sublimation von Folgekomplexen oder Entfernung flüchtiger Substanzen im Vakuum. Röhrenofen (RO), Sublimationsampulle (SA), Sublimatrohr mit Kühlmantel (SR), Zwischenstücke (ZW-1,2), Absperrhahn (AH, Bohrung 10 mm), Kühlfallen (KF).

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

Nach oben beschriebenen Verfahren war es möglich, äußerst sauerstoffempfindliche Nickel(0)-Komplexe in ausreichender Menge zu synthetisieren. Im Folgenden werden diese Synthesen und die untersuchten Eigenschaften diskutiert. Es werden dabei zwei Forschungsinteressen behandelt: Zu Beginn (Kapitel 5.2.1 bis 5.2.3), die Synthesen und NMR-spektroskopische Untersuchungen von *trans,trans,trans*- (**ttt-5**) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**). Abschließend (Kapitel 5.2.4), Versuche der synthetischen Umsetzung der zuvor theoretisch betrachteten Komplexierung von Nickel(0) mit 1,8-Diethylnaphthalin (**37**).

5.2.1. Startkomplexe

Wie bereits in Kapitel 1 *Einleitung* beschrieben, werden die Nickel(0)-Komplexe *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-5**) und Bis-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**cc-6**), nach Wilke, aufgrund der leichten Austauschbarkeit der Liganden gerne als „nacktes Nickel“ bezeichnet.^[13,14] Diese Eigenschaft macht die genannten Verbindungen zu idealen Startkomplexen für synthetische Umsetzungen. Einige literaturbekannte Beispiele dafür sind: Die später diskutierten Synthesen der Komplexe *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**)^[44] und Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**)^[103], die bereits in vorangegangenen Kapiteln behandelten Komplexe *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**)^[13], Tribenzocyclinnickel(0) (**16**)^[24] sowie die Bis-Alkin-Verbindun-

5. Nickel(0)-Komplexe

gen Trimethylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**27**)^[57] und 2,5-Dimethylpyridin-bis(1-phenyl-2-trimethylsilylacetylen)nickel(0) (**28**)^[58]. Aber auch in Arbeitsbereichen wie der Katalysechemie stellt **cc-6** eine gern genutzte, häufig durch Reduktion von Nickel(II) in situ generierte, Nickel(0)-Quelle dar.^[105–108] Komplex **cc-6** ist, da es sich dabei um eine tetraedrisch-koordinierte 18-Elektronen-Verbindung handelt, etwas stabiler gegenüber Elektronen-Donatoren, als die 16-Elektronen-Mangelverbindung **ttt-5**, und zudem kommerziell erhältlich. Wobei allerdings wegen der weiterhin bestehenden Sauerstoffempfindlichkeit meist Nickel(II)oxid als Verunreinigung auftritt. Ein Umstand, der einen kommerziellen Bezug von **cc-6** für die hier diskutierte Arbeit ausschloss.

Komplexierungsenergie Es stellte sich die Frage, welcher Startkomplex für hiesige Zwecke geeignet sei. Ein Auswahlkriterium stellte die errechnete Komplexierungsenergie der beteiligten Nickel(0)-Komplexe dar. Aus Berechnungen^[42] geht hervor, dass die Komplexierungsenergie für einen Ligandenaustausch zwischen **ttt-5** und der *Helix*-Form **ccc-7a** des Liganden **ccc-7** $-42.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Damit übertrifft die Komplexierungsenergie die Differenz der Spannungsenergien der jeweiligen Liganden, die bei einer Komplexierung mit Nickel(0) auftreten ($75.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **ttt-7**; $111.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **ccc-7c**). Daher verläuft die Umsetzung von **ttt-5** mit **ccc-7a**, trotz des damit verbundenen Konformationswechsels des Liganden von *Helix-C*₂ nach *Krone-C*₁, quantitativ **ccc-5** liefert.^[44]

Die Bewertung von **cc-6** als Startkomplex kann aus experimentellen Befunden erfolgen. So ist bekannt, dass **ttt-5** bei Zugabe von freiem Ligand **cc-8** zu **cc-6** umgesetzt wird.^[109] Allerdings handelt es sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, die unter entsprechenden Reaktionsbedingungen, Überschuss **ttt-7** und Entfernung des frei werdenden Liganden **cc-8**, umkehrbar ist. Einsichtig ist dies, da erstens die Überlappung der π -Ligand-Orbitale mit den Metall-3d-AOs in **ttt-5** aufgrund der propellerartigen Struktur des Liganden nicht ideal ist, und zweitens die Hinreaktion (**ttt-5** \rightarrow **cc-6**) eine 18-Elektronen-Verbindung liefert. Die Rückreaktion hingegen sollte neben entropischen Effekten dadurch begünstigt sein, dass der zweizählige Chelatligand **cc-8** durch einen Dreizähligen **ttt-5** ersetzt wird (Chelat-Effekt). Ferner sollte sich günstig auswirken, dass in **ttt-5** neben Hyperkonjugation, wie auch in **cc-8**, bei einem ACID-Isooberflächenwert von $IV = 0.0435$ Nickel-vermittelte Homokonjugation zwischen benachbarten Olefin-Einheiten erkennbar ist (Abbildung 5.17 auf der nächsten Seite).

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

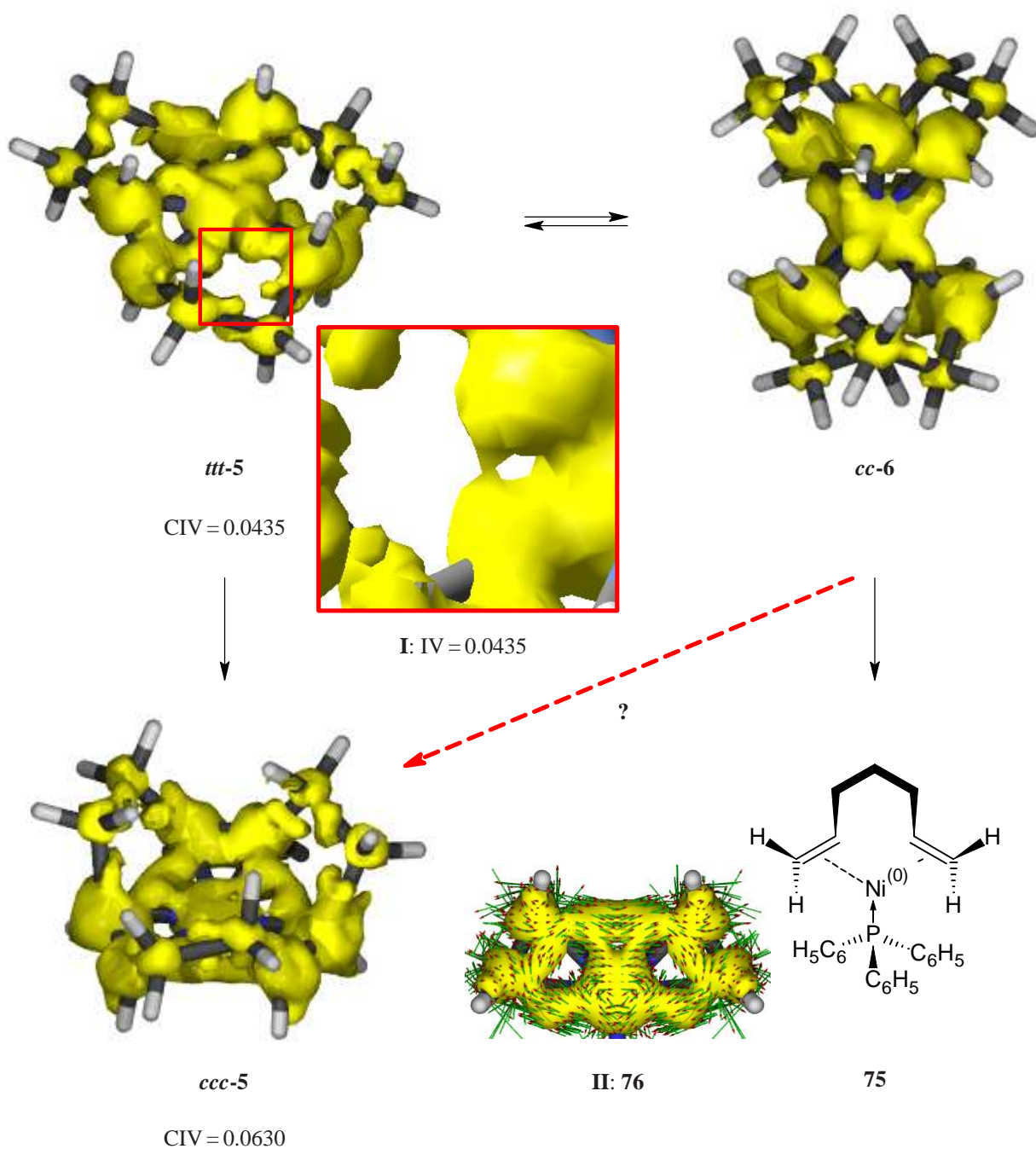


Abbildung 5.17. Umsetzungsmöglichkeiten von Nickel(0)-Komplexen durch Ligandenaustausch. Die Umsetzung von *cc-6* zu *ccc-5* ist bisher nicht bekannt. Ausschnitt I: Die ACID-Isooberfläche bei IV = 0.0435 zeigt deutlich die Nickel-vermittelte Homokonjugation benachbarter Olefin-Einheiten in *ttt-5*; Ausschnitt II: Gezeigt ist Trimethylphosphin-bisethylnickel(0) (**76**), ein nicht-chelatisierendes Analogon zu **75**. Die Stromdichtevektoren beschreiben einen diatropen Ringstrom.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

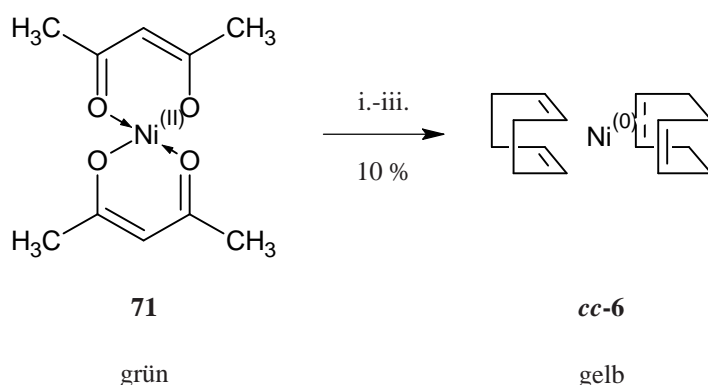


Abbildung 5.18. Die Darstellung von Bis-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**cc-6**) durch Reduktion von Nickel(II)acetylacetonat (**71**). i.: **71** (tech.), 120 °C, FV; ii.: 4 Äquiv. **cc-8**, THF, –78 °C, 2.5 Äquiv. Diisobutylaluminiumhydrid in THF (1 M), 0 °C, Et₂O, –78 °C, ü. N. Raumtemp. FV; iii.: 60 °C, HV, 10 %.

Aussagen zum Reaktionsverlauf eines Ligandenaustausches am Komplex **cc-6** mit dem all-*cis*-Liganden **ccc-7** sind hingegen nicht bekannt. Ein Indiz dafür, dass die Reaktion wie gewünscht ablaufen könnte, ist die von Pörschke beschriebene Umsetzung von **cc-6** mit 1,6-Heptadien (**74**) und Triphenylphosphin (**11**).^[110] Alternativ zu der üblichen Darstellung von Olefin-Nickel(0)-Komplexen aus **ttt-5** lässt sich danach Triphenylphosphin-1,6-heptadiennickel(0) (**75**) auch direkt aus **cc-6** synthetisieren. Der Grund für die Aufgabe einer 18-Elektronen-Verbindung zugunsten einer 16-Elektronen-Mangelverbindung wie **75** könnte dabei in der resultierenden planaren Koordination der Ethylen-Einheiten an Nickel(0) liegen. ACID-Berechnungen (Anhang A.24) des ebenfalls von Pörschke synthetisierten nicht-chelatisierenden Vorläufers Trimethylphosphin-bisethylennickel(0) (**76**)^[55] ergaben, dass die π -Rückbindung unter Besetzung der π^* -Ligand-MOs zu Homokonjugation der Ethylen-Einheiten führt (Ausschnitt **II**). Unter Einbeziehung von Nickel ist deutlich ein diatroper Ringstrom zu erkennen (CIV = 0.0622).

Bis-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (cc-6**)** Der Literatur folgend kann **cc-6** auf einfache Weise durch Reduktion von technischem Nickel(II)acetylacetonat (**71**) mit Diisobutylaluminiumhydrid in Gegenwart von überschüssigem *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**cc-8**) dargestellt werden (Abbildung 5.18).^[111] Der Literatur folgend wurde ein senfgelber, kristalliner Feststoff erhalten, der allerdings sichtbar mit Nickel verunreinigt war.

Die vorgeschlagene Reinigung der Rohsubstanz mittels Umkristallisation aus Toluol und Filtration über Celite wurde von Mackenzie in einem Handschuhkasten durchgeführt. Eine Übertragung

5. Nickel(0)-Komplexe

des Prozesses als *open bench*-Methode wäre nur unter größerem Aufwand realisierbar. Vorversuche zeigten, dass eine Filtration mittels Umkehrfritte, wie es allgemein üblich ist, hierbei nicht anzuwenden war. Eine feine Glasfritte neigte zum Zusetzen, eine gröbere Glasfritte hielt Verunreinigungen nicht ausreichend zurück. Da eine hohe Reinheit des Startkomplexes notwendig war, schien eine Reinigung durch Sublimation die Methode der Wahl.

Zu diesem Zwecke wurde die Rohsubstanz **cc-6** in eine Sublimationsapparatur (Abbildung 5.13 auf Seite 111) überführt und anschließend bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert. Dabei konnte **cc-6** in Form zitronengelber Kristalle nur in einer Ausbeute von 10 % erhalten werden. Der so isolierte Reinkomplex zeigte in der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung ([D6]Benzol) die erwarteten Signale, je ein leicht verbreitertes Singulett-Signal der acht Olefin-Protonen bei 4.26 ppm sowie der sechzehn Methylen-Protonen bei 2.03 ppm (Anhang B.4). Es zeigte sich, dass die Sublimation mit einer Zersetzung der Substanz unter Bildung eines Nickelspiegels einher ging. Daher stellte das verhältnismäßig leicht handhabbare Bis-*cis,cis*-1,5-cyclooctadiennickel(0) (**cc-6**), trotz der einfach durchzuführenden Synthese nach Mackenzie, kein geeigneten Startkomplex für die Synthese von Olefin-Nickel(0)-Komplexen dar.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

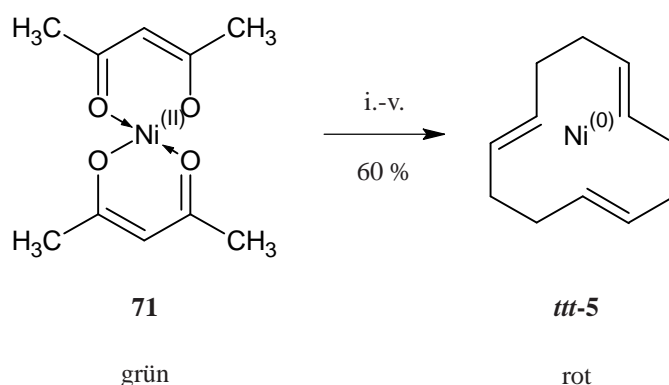


Abbildung 5.19. Die Darstellung von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*tnt-5*) durch Reduktion von Nickel(II)acetylacetonat (**71**). i.: **71** (techn.), Sublimation, 170–180 °C, FV, 99.9 %; ii.: **71** (Sublimat), 2.15 Äquiv *tnt-7*, THF, 2.1 Äquiv. **72**, 2–4 °C, 0–2 °C, ü. N.; iii.: Abdrücken, Kristallisation, –78 °C, Rück-Abdrücken, Et₂O; iv.: Abdrücken, Kristallisation, –78 °C → Raumtemp., FV; v.: Sublimation: *tnt-7*, Raumtemp., HV, *tnt-5*, 40–50 °C, HV, 60 %.

Tabelle 5.1. Ermittelte Schmelzpunkte für Mischproben von *trans,trans,trans*-1,5,6-Cyclododecatrien (*tnt-7*) und dem entsprechenden Nickel(0)-Komplex *tnt-5* nach Wilke.

Ligand <i>tnt-7</i>	[Mol%]	100	91.7	67.3	50.6	33.8	8.0	0
Komplex <i>tnt-5</i>	[Mol%]	0	8.3	32.7	49.4	66.2	92.0	100
Schmp.	[°C]	34	38	56	66	72	98	102

***trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*tnt-5*)** Es wurde *tnt-5* als Startkomplex ausgewählt, für dessen Synthese es in der Literatur zwei Synthesewege gibt. Zum Einen die 1966 von Wilke veröffentlichte Reduktion von reinem Nickel(II)acetylacetonat (**71**) mit Diethylaluminiummethoxid (**72**), in Gegenwart von überschüssigem Ligand *tnt-7*.^[109] Des Weiteren die kürzlich veröffentlichte Synthesevariante durch Reduktion mit Samariumdiodid.^[112] Da die Methode nach Wilke bis hinein in aktuelle Forschungsarbeiten verwendet wird, lag es nahe, diesen Syntheseweg zu verfolgen.

Folgend der eingangs beschriebenen Arbeitsschritte konnte *tnt-5* nach Sublimation im Hochvakuum in Form merlotroter Kristalle in 60 % Ausbeute isoliert werden, ohne das dabei Nickelverunreinigungen feststellbar waren. Aus der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der molarprozentualen Komplex-Ligand-Zusammensetzung der Probe nach Wilke bestätigte sich, dass es sich bei dem isolierten Produkt um Komplex ohne cokristallisierten Ligand *tnt-7* handelte (Schmp.: 102–104 °C, Tabelle 5.1). Der Nickel-Gehalt wurde durch Titration zu 26.6 % bestimmt, und entsprach dem berechneten Soll-Wert von 26.56 %.

5. Nickel(0)-Komplexe

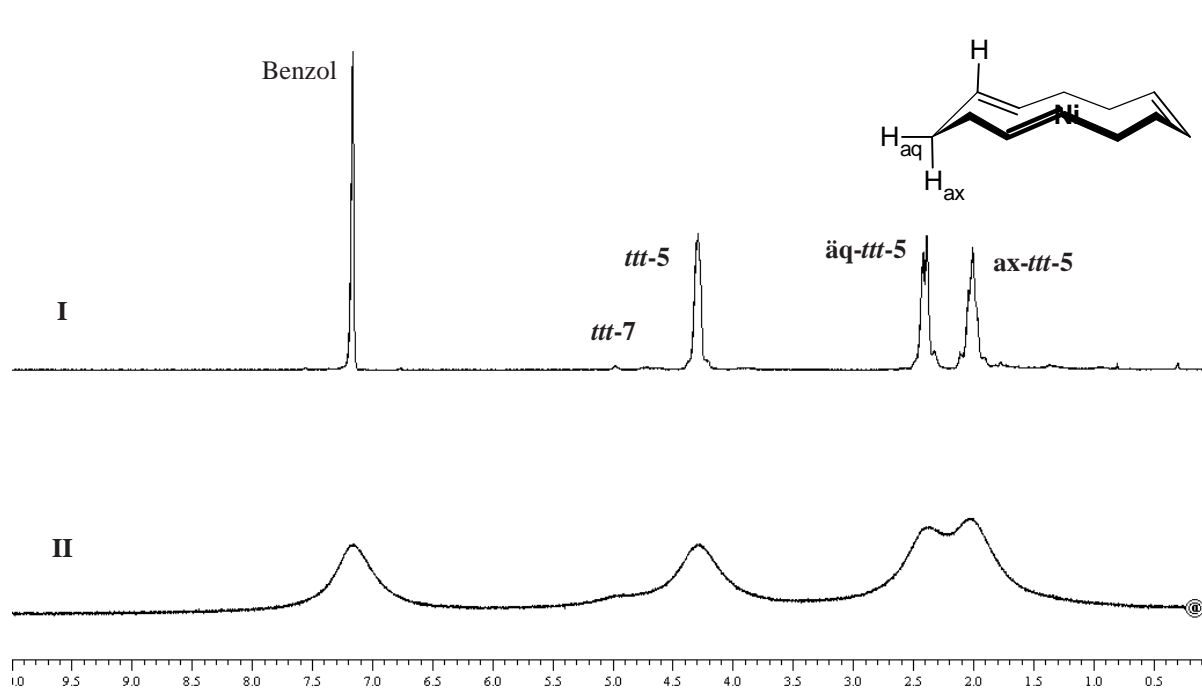


Abbildung 5.20. Die ¹H-NMR-Spektren ([D₆]Benzol) von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrienickel(0) (*ttr-5*) unmittelbar nach Präparation der Analysenprobe **I** sowie wenige Stunden danach **II**.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ([D₆]Benzol, Anhang B.1) zeigte, wie erwartet, ein zentriertes Multiplett-Signal der sechs Olefin-Protonen bei 4.28 ppm, als Folge einer Kopplung dieser mit den, durch Komplexierung Stellungs-fixierten axialen bzw. äquatorialen Methylen-Protonen (Abbildung 5.20, **I**). Bedingt durch die Nickel-vermittelte Fixierung der Methylen-Protonen spaltet deren ursprünglich koaleszierendes Signal auf. Ein Zustand, der im freien Liganden erst bei tiefer Temperatur (−100 °C) durch „Einfrieren“ der gegenläufigen Drehung der C-C-Einfachbindungen des Zwölfringes detektierbar wird.^[113] Es wurde daher je ein zentriertes Multiplett-Signal für die sechs quasi-äquatoriale (2.39 ppm) und die sechs quasi-axiale Protonen (1.99 ppm) erhalten. Die quasi-äquatorialen Protonen erfahren hierbei eine zusätzliche Tieffeldverschiebung gegenüber der „eingefrorenen“ Struktur von rund +0.2 ppm. Dies könnte eine Folge der berechneten Homoaromatizität (CIV = 0.0435, vgl. Abbildung 5.17 auf Seite 117) des Komplexes *ttr-5*, und dem damit verbundenen diatropen Ringstrom sein. Die Komplexlösung in Benzol war allerdings nicht stabil, sodass erstens Spuren freien Ligands auftraten, und sich zweitens alsbald ein Nickelspiegel bildete. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war nach wenigen Stunden aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht mehr auswertbar (**II**).

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

Die Darstellungsmethode nach Wilke stellte eine gute Möglichkeit dar, den gewünschten Startkomplex **ttt-5** in guter Ausbeute und hoher Reinheit zu erhalten, und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit als Standardmethode verwendet.

Die kürzlich veröffentlichte Methode nach Kurosawa schien dagegen keine hinreichend interessante Alternative zu sein, da sich erstens der beschriebene Zeitvorteil einer nur einstündigen Reduktion, gegenüber zehn Stunden bei Verfolgung der Methode nach Wilke, vermutlich dadurch relativieren sollte, dass Kurosawa lediglich 43.5 mg Edukt umsetzt, wohingegen Wilke mit 100 g operiert. Ein *upscaling* der Kurosawa-Methode um das 2300-Fache, unter der dabei notwendigen Kühlung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, gegenüber $0-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Wilke, sollte labortechnisch wohl ebenfalls eine Verlängerung der Reaktionszeit nach sich ziehen. Zweitens ist hier nicht eindeutig geklärt, ob das Produkt in der erwähnten Ausbeute von 61 % tatsächlich isoliert werden kann, da die Ausbeute aus NMR-Daten abgeschätzt wird.

5.2.2. Folgekomplexe

Der synthetisierte Startkomplex **ttt-5** bot aufgrund seiner Reaktivität einen breiten Zugang zu Folgekomplexen durch Ligandenaustausch (Abbildung 5.21 auf der nächsten Seite). Im aktuellen Kapitel wird vorrangig die *open bench*-Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**) diskutiert. Gleichwohl ist das allgemeine Verfahren, leicht modifiziert, zur Darstellung der im Weiteren genannten Komplexe anwendbar.

Die Synthese der Komplexe Bis-(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (**cc-6**), Trimethylphosphin-*trans,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatriennickel(0) (**77**) und Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**) wird deren NMR-spektroskopischer Verwendung nach in Kapitel 5.2.3 ³¹P- und ⁶¹Ni-NMR-spektroskopische Untersuchungen erläutert. Triphenyl- (**78**) und Trimethylphosphin-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (**79**) stellen als Untersuchungs-Vorläufer des computergestützt entwickelten Komplexes Ethylen-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (**25**) das Thema des darauf folgenden Kapitels 5.2.4 *Komplexierung von 1,8-Diethylnaphthalin (37) mit Nickel(0)* dar.

5. Nickel(0)-Komplexe

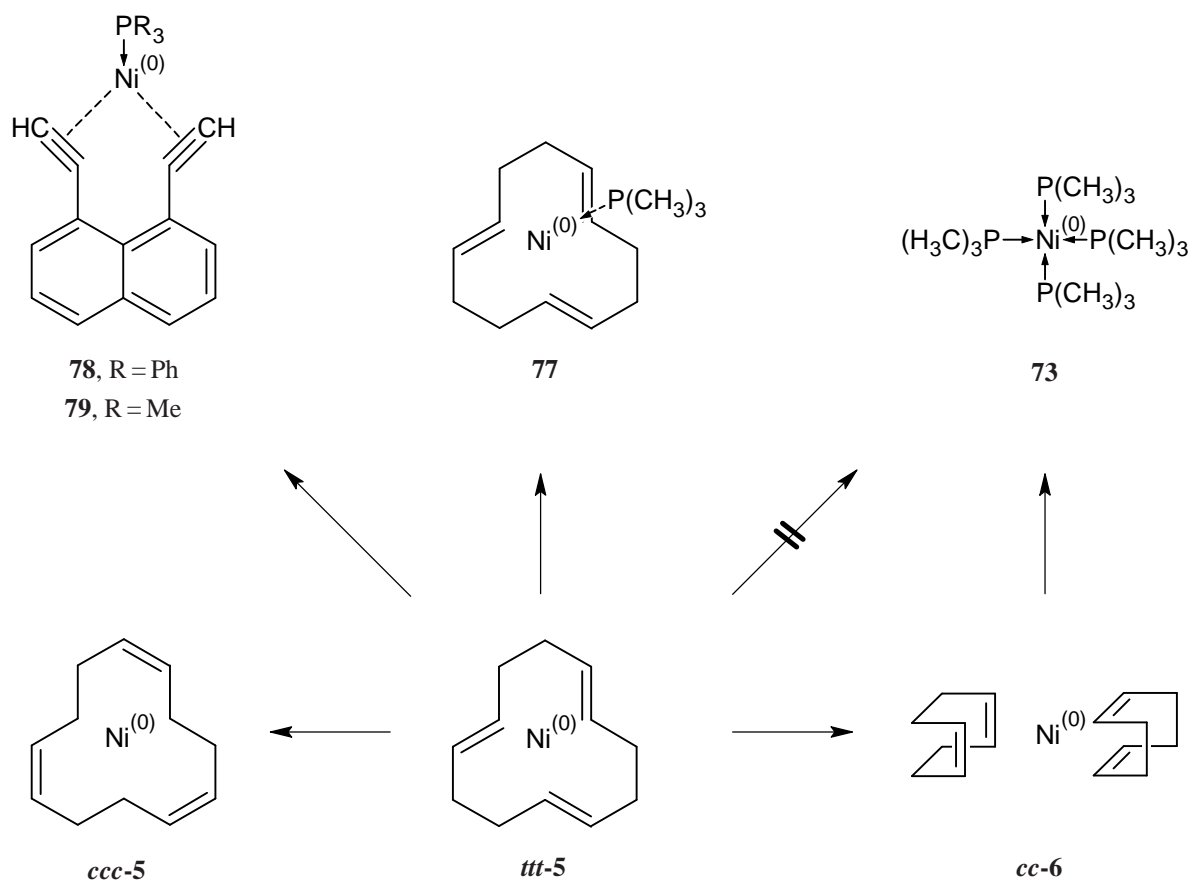


Abbildung 5.21. Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Synthesen der Folgekomplexe aus *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) durch Ligandenaustausch.

5. Nickel(0)-Komplexe

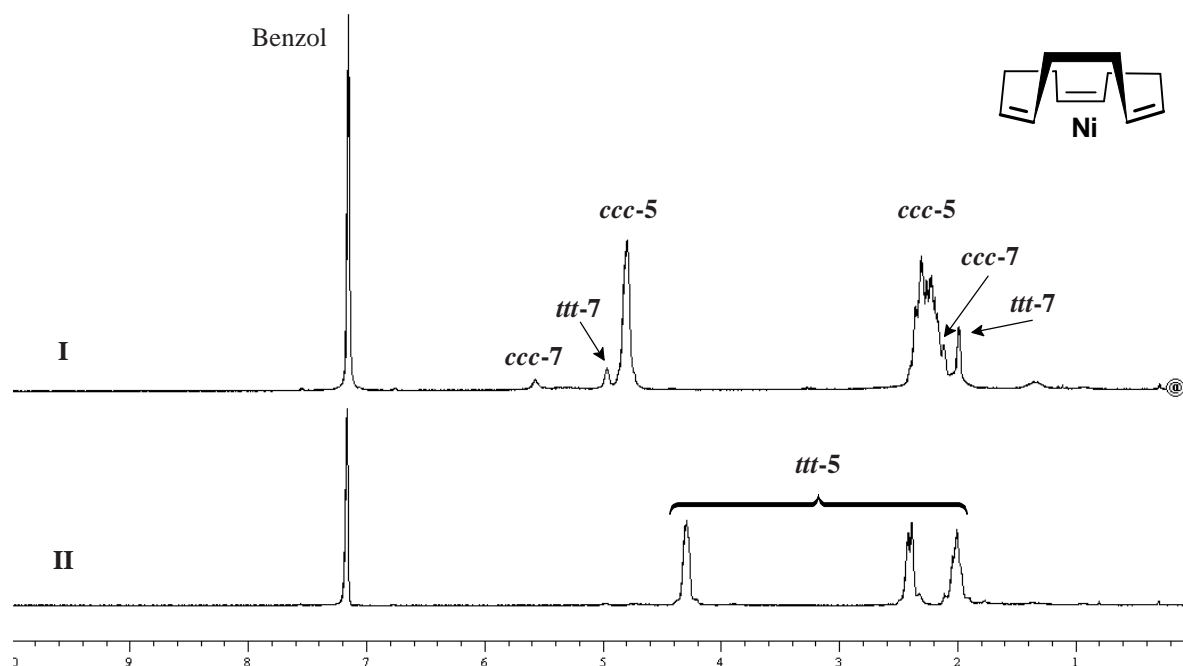


Abbildung 5.23. Die ¹H-NMR-Spektren ([D₆]Benzol) der Rohsubstanz von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**I**) sowie, zum Vergleich, das Spektrum des Startkomplexes *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**II**). Spektrum **I** lässt erkennen, dass der Startkomplex vollständig umgesetzt wurde.

Tabelle 5.2. Die chemischen Verschiebungen ([D₆]Benzol, ppm) der Protonen der Liganden *trans,trans,trans*- (**ttt-7**) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) in Gegenüberstellung zu den entsprechenden Nickel(0)-Komplexen **ttt-5** und **ccc-5**.

	<i>trans,trans,trans</i>			<i>cis,cis,cis</i>		
	olefin.	aq.	äx.	olefin.	innen	aussen
mit Ni (exp.)	4.32	2.39	1.99	4.75	2.45-2.25	
ohne Ni	4.97	2.00		5.58	2.10	

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

der magnetischen Suszeptibilität oder Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, unterzogen zu werden. Speziell im Falle der beiden erstgenannten Methoden sind Untersuchungen in Gegenwart von paramagnetischen bzw. ferromagnetischen Nickel-Verunreinigungen nicht durchführbar. Dieser Umstand erforderte es, dass *ccc-5* nachträglich gereinigt werden musste. Bedauerlicherweise hat Wilke keine Angaben dazu gemacht, welche Methode dafür geeignet ist. Eine Reinigung mittels Umkristallisation wurde hier nicht in Betracht gezogen, da erstens die Stabilität der Komplex-Lösung unzureichend war, und zweitens metallisches Nickel auf diese Weise kaum vollständig zu entfernen wäre. Daher wurde auch hier, in Analogie zum Startkomplex, die Sublimation im Hochvakuum als geeignete Methode angesehen.

Der Komplex wurde, wie in Kapitel 5.1.3 auf Seite 112 eingehend beschrieben, im Hochvakuum bei 60 °C in ein Sublimatrohr mit Kühlmantel überführt und dort in Form zitronengelber Kristalle isoliert. Dieser Prozess wurde von einer teilweisen Zersetzung der Rohsubstanz begleitet. Anschließend konnte das so gewonnene Sublimat mittels der gezeigten Isolierapparatur in einen Handschuhkasten eingeschleust werden. Darin zeigte sich, entgegen der Erwartungen, noch während der Beflutung der Apparatur mit Inertgas eine augenblickliche Zersetzung des Produktes. Während der all-*trans*-Startkomplex *ttt-5* über Monate im Handschuhkasten gelagert werden konnte, ohne dass erkennbare Produktveränderung eintrat, traf dies für den all-*cis*-Folgekomplex *ccc-5* nicht zu. Unter der Voraussetzung, dass die Inertgasatmosphäre in dem verwendeten Handschuhkasten nicht durch Fremdgase vergiftet war, zeigte *ccc-5* eine enorme Reaktivität gegenüber dem Restsauerstoffgehalt von unter 0.1 ppm. Eine zufrieden stellende Erklärung dafür konnte aber bisher nicht gefunden werden. Es könnte ein Zusammenhang mit dem Aufbau der Kristallstruktur bestehen, die aber bedauerlicherweise aufgrund der enormen Empfindlichkeit des Feststoffes bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

5. Nickel(0)-Komplexe

5.2.3. ^{31}P - und ^{61}Ni -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Um den Umstand zu umgehen, dass *open bench*-synthetisierte Folgekomplexe Spuren freien Nickels aufweisen könnten, wurden Ligandaustauschreaktionen zum Zwecke NMR-spektroskopischer Untersuchungen im Handschuhkasten in geeigneten NMR-Röhrchen durchgeführt.

Wie bereits in Kapitel 1.4 *Neue Untersuchungen zur Homoaromatizität mittels ACID* erwähnt, sollte quantenchemischen Berechnungen zur Folge der Folgekomplex *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**) gegenüber dem all-*trans*-Isomer **ttt-5** im ^{61}Ni -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von -508 ppm zeigen (Abbildung 5.24 auf der nächsten Seite). Der Grund dafür wird in der Homoaromatizität der Verbindung gesehen. Ein damit verbundener induzierter diatroper Ringstrom führt zu einer Abschirmung des sich innerhalb der Ringebene befindlichen Nickel(0)-Zentralatoms. Dieser Effekt stünde in Einklang mit der bekannten Hochfeldverschiebung der inneren Ring-Protonen des [18]-Annulens.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

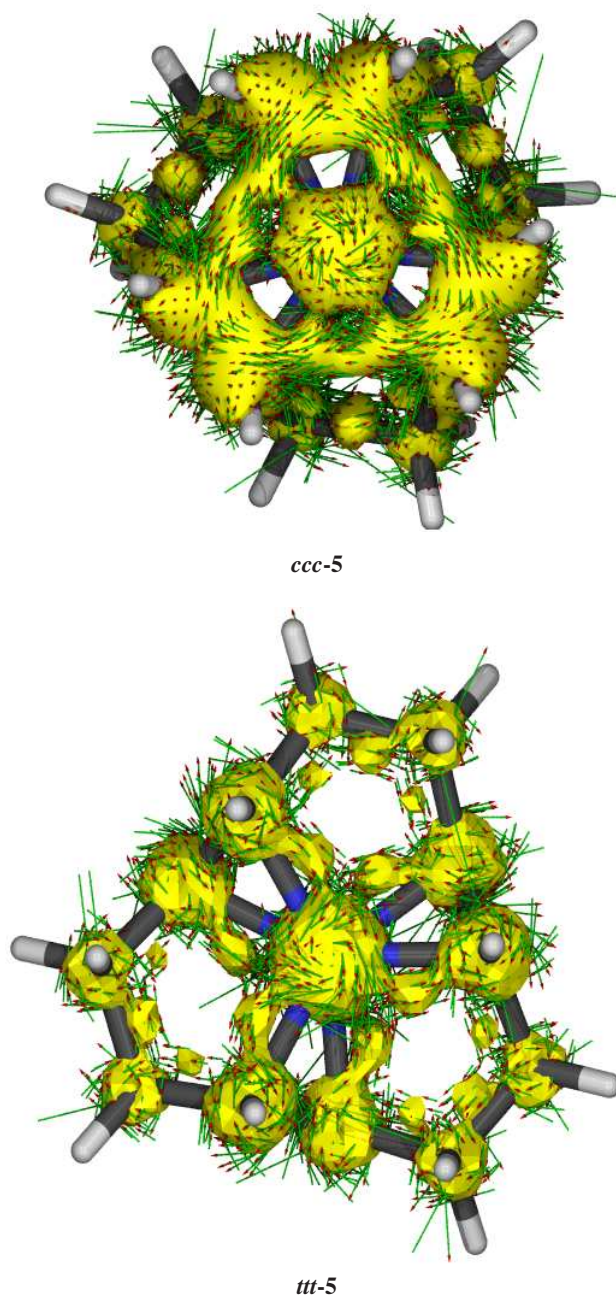


Abbildung 5.24. Die Standard-ACID-Isooberflächen (IV = 0.05) der isomeren Nickel(0)-Komplexe *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc-5*) und *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt-5*). Eingezeichnet sind die Stromdichtevektoren. Der diatrophe Ringstrom in *ccc-5* sollte quantenchemischen Berechnungen zur Folge eine Hochfeldverschiebung des Nickel(0)-Zentralatoms von -508 ppm gegenüber *ttt-5* ergeben.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

Um einen experimentellen Beweis dessen zu führen, war es notwendig die Komplexe ^{61}Ni -NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Es ist allerdings bekannt, dass derartige spektroskopische Untersuchungen aufgrund der ungünstigen Nickel-NMR-Eigenschaften schwer realisierbar sind.^[114] So ist die natürliche Häufigkeit des betrachteten ^{61}Ni -Kerns gering (1.19 %) und die relative Empfindlichkeit zudem nur 0.231 verglichen mit einem ^{13}C -Kern. Erschwerend kommt hinzu, dass Nickel ein großes Quadrupolmoment besitzt, was bereits bei leicht unsymmetrischen Verbindungen zu einer extremen Verbreiterung der Signale bis zu mehreren Kilohertz führt. Es wird ferner berichtet, dass die niedrige Resonanzfrequenz von 8.936050 MHz ($\nu(^1\text{H}) = 100$ MHz) zu „Probenkopfklingeln“ und rollenden Basislinien führt, was die Detektion breiter Signale zusätzlich erschwert. All diese Umstände führen dazu, daß neben der synthetischen Herausforderung Nickel-freie Komplexe zu synthetisieren, technische Problemstellungen hinzukommen. Blümel et al. umgehen diese Probleme durch Verwendung eines Solenoid-Probenkopfes, wie diese in der Festkörper-NMR-Spektroskopie verwendet werden. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Proben, die einen Transport dieser nur unter größerem Aufwand möglich machen würde, wurde versucht interpretierbare Spektren an üblichen hochauflösenden Spektrometern zu erhalten. Das dies prinzipiell möglich ist, zeigen Untersuchungen von Schrobilingen^[115] und Benn^[116,117]. Eine erfolgreiche Durchführung sollte eine Möglichkeit bieten, ^{61}Ni -NMR-Spektroskopie als Standardmethode hiesiger Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Nickel(0)-Komplexchemie zu etablieren.

^{31}P -NMR-Spektroskopie synthetisierter Nickel(0)-Komplexe Zum Zwecke der NMR-spektroskopischen Untersuchung war es notwendig, die dargestellten Komplexe soweit zu stabilisieren, dass eine mehrtägige Nickel-Freiheit gewährleistet werden konnte. Als Hilfreich erwies sich dazu ein Hinweis von Jonas, dass THF-Lösungen des Komplexes ***ttt-5*** durch Zugabe von Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil sind.^[99] Eine echte Komplexierung, wie sie u. a. von Trimethylphosphin bekannt ist^[118], soll dabei ausbleiben. Der Nickel(0)-Alken-Komplex kann durch Kristallisation in der Kälte unverändert isoliert werden. Angaben zur Additiv-Menge oder spektroskopische Untersuchungen sind dazu leider nicht veröffentlicht.

Eine derartige Stabilisierung, ohne die Struktur der trigonal-koordinierten Komplexe ***ttt-5*** und ***ccc-5*** zu verändern, sollte untersucht werden. Die große Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Kerns stellte eine geeignete Observable dar (Abbildung 5.25 auf der nächsten Seite). Im Ergebnis kann keine Veränderung der chemischen Verschiebung für **68** beobachtet werden.

5. Nickel(0)-Komplexe

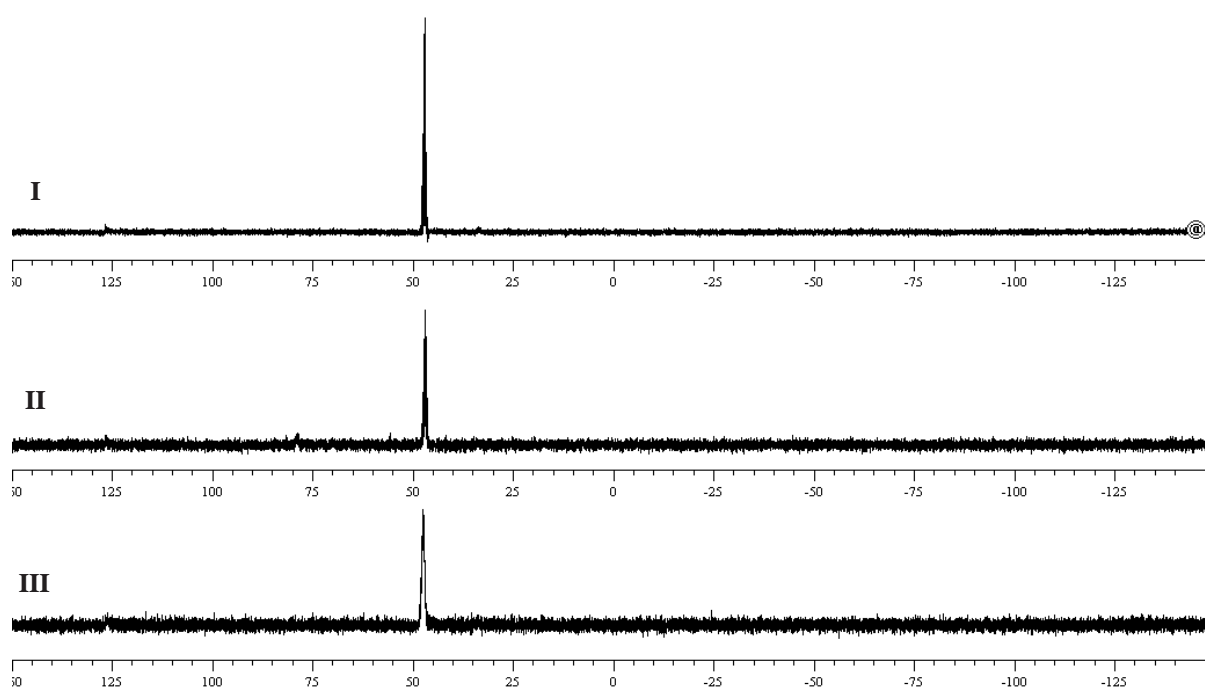


Abbildung 5.25. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung ([D6]Benzol) von Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) (**I**), *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-**5**) mit Phosphin-Additiv (**II**) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-**5**) mit Phosphin-Additiv (**III**) zeigen die selben chemischen Verschiebungen für **68**.

Die Nickel(0)-Komplexe liegen demnach strukturell unverändert vor, was den Einsatz des Phosphins als stabilisierendes Additiv für NMR-spektroskopische Untersuchungen von empfindlichen Nickel(0)-Komplexen befürwortet.

^{61}Ni -NMR-Spektroskopie synthetisierter Nickel(0)-Komplexe Um die Menge an Nickel(0) in den untersuchten Proben zu steigern, wurden allesamt 10 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen verwendet und die Analyseproben entsprechend der vorgestellten Anleitung präpariert. Die Spektren wurden mit Hilfe eines AV 400-Spektrometers, Bruker, aufgenommen. Die Referenzierung erfolgte dabei über die bekannte Resonanzfrequenz von Tetracarbonylnickel(0) (**14**) (8.936050 MHz, entsprechend einer Resonanz der Tetramethylsilan-Protonen bei exakt 100 MHz). Die jeweils erhaltenen Datensätze wurden vor einer Fourier-Transformation mit *fid shift*-Verfahren bearbeitet. Für *ccc*-**5** wurde die Signal-Lage zudem mittels Differenzbildungs-Methode mit einer Probe aus reinem Lösungsmittel bestätigt.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

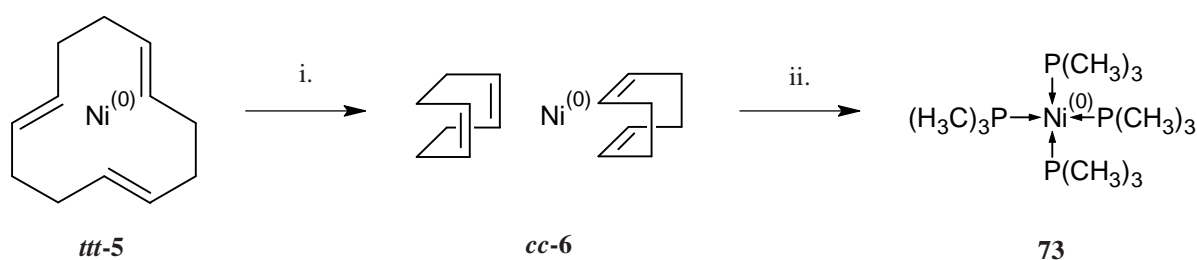


Abbildung 5.26. Eine Darstellungsmethode für Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**) durch doppelten Ligandenaustausch. i.: **ttt-5**, 2.25 Äquiv. **cc-8**, [D6]Benzol, Raumtemp., 30 min; ii.: 8 Äquiv. Trimethylphosphin (**84**), Raumtemp., 30 min, 0 °C auf Raumtemp., FV.

Eine erste Überprüfung der vorliegenden NMR-Ausstattung zur Messung von ^{61}Ni -NMR-Spektren erfolgte mit Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**).

Die Auswahlkriterien waren dabei:

1. Der übliche ^{61}Ni -NMR-Standard NiCO_4 (**14**) ist extrem giftig und geruchlos. Der äußerst unangenehme Geruch von **73** zeigt mögliche Zwischenfälle direkt an.
2. **73** ist, wie **14**, eine T_d -symmetrische Verbindung, und sollte daher das Problem der Signalverbreiterung verringern.
3. **73** ergibt aufgrund der $^1J(\text{P},\text{Ni})$ -Kopplungen ein leicht zu identifizierendes Quintett-Signal.
4. **73** lässt sich auf einfache Weise durch Ligandenaustausch an **cc-6** synthetisieren.^[103]
5. Das ^{61}Ni -NMR-Spektrum von **73** ist bereits literaturbekannt.^[116,117]

Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**) ließ sich auf einfache Weise nach dem *open bench*-Verfahren ausgehend von Startkomplex **ttt-5** durch doppelten Ligandenaustausch herstellen (Abbildung 5.26). Als Nebenprodukt trat dabei Trimethylphosphin-*trans,trans,trans*-1,5,9-cyclododecatriennickel(0) **77** in geringer Menge auf.

Die so dargestellte Verbindung zeigt in der ^{61}Ni -NMR-spektroskopischen Untersuchung ([D6]-Benzol) das erwartete Quintett-Signal (35 ppm, $^1J(\text{P},\text{Ni}) = 287$ Hz, $\nu_{1/2} = 20$ Hz). Die gegenüber der Literatur leicht differente chemische Verschiebung wurde der Wahl des magnetisch anisotropen Lösungsmittels Benzol zugeschrieben. So ist literaturbekannt, dass **73** in [D8]Tetrahydrofuran eine Verschiebung von 40 ppm^[116] aufweist, in [D8]Toluol hingegen 15.2 ppm^[117].

5. Nickel(0)-Komplexe

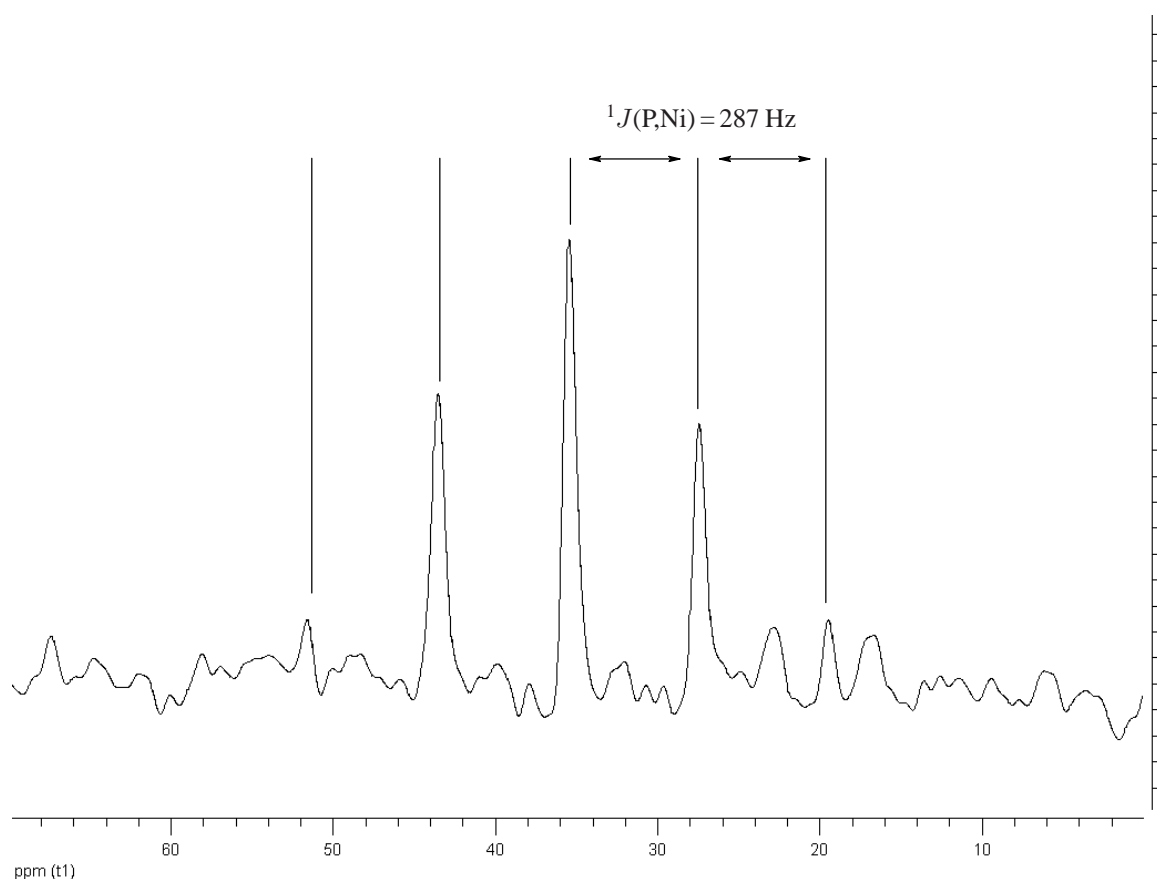


Abbildung 5.27. Gezeigt ist das ^{61}Ni -NMR-Spektrum von **73** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 35$ ppm (q, $^1J(\text{P},\text{Ni}) = 287$ Hz; $\nu_{1/2} = 20$ Hz).

Die erfolgreiche Durchführung der Analyse bestätigte die Annahme, dass es möglich sein sollte, auch die trigonal-koodinierten Nickel(0)-Komplexe ***ttt-5*** und ***ccc-5*** zu untersuchen.

Für eine erfolgreiche Untersuchung war es notwendig, möglichst konzentrierte Lösungen zu erhalten. Es zeigte sich anhand durchgeführter Lösungsversuche, dass für ***ttt-5*** und ***ccc-5*** eine Nickel-Konzentration von $c = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in 2 mL $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ erreicht werden konnte, ohne dass dabei ungelöster Feststoff zurückblieb. Die Einhaltung gleicher Konzentrationen für beide Proben war notwendig, um mögliche Konzentrationseinflüsse der chemischen Verschiebung zu vermeiden.

Nach Vorlage von 0.5 Äquiv. Phosphin-Additiv in Benzol konnte ***ttt-5*** als tief rote Lösung erhalten werden. Durch Ligandenaustausch nach Zugabe von Ligand ***ccc-7*** konnte der isomere Komplex ***ccc-5*** als orangegelbe Lösung erhalten werden.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

Die ^{61}Ni -NMR-spektroskopische Untersuchung ([D6]Benzol) ergab, wie bereits anfangs erwähnt, aufgrund der geringeren Symmetrie deutlich breitere Signale. Eine Angabe der chemischen Verschiebung ist aufgrund mangelnder Phaseninformation deutlich erschwert, und kann daher nur in einem Toleranzbereich von rund 10 ppm gegeben werden. So zeigt das Spektrum eine chemische Verschiebung für den all-*trans*-Startkomplex **ttt-5** von rund 75 ppm ($\nu_{1/2} = 3.9$ kHz, Abbildung 5.28 auf der nächsten Seite **I**). Die Abweichung gegenüber dem zuvor durch Benn ermittelten Wert (206 ppm, [D8]Tetrahydrofuran)^[116] resultiert wohl auch hier aus Lösungsmittelleffekten. Die chemische Verschiebung des all-*cis*-Folgekomplexes **ccc-5** beträgt rund 22 ppm (*fid shift*) bzw. 17 ppm (Differenz) bei einer Halbhöhenbreite von $\nu_{1/2} = 8.9$ kHz.

Obwohl eine genauere Bestimmung der Verschiebung unter den gegebenen technischen Voraussetzungen nicht möglich war, ist dennoch zu erkennen, dass das **ccc-5** gegenüber **ttt-5** eine Hochfeldverschiebung von rund -50 ppm zeigt.

Die große Abweichung des experimentell ermittelten gegenüber dem berechneten Wert ist vermutlich in einer unzureichenden quantenchemischen Beschreibung des Schweratoms Nickel zu sehen. Dies zeigte sich auch durch vergleichende Betrachtung der Voraussagen der ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen einiger synthetisch zugänglicher Nickel(0)-Komplexe zu deren experimentell ermittelten Werten^[116,117] (Tabelle 5.3, Archiveinträge in Anhang A). Es konnte dabei zwar eine Tendenz einer zu hohen Abschirmung des Nickel(0)-Zentralatoms erkannt werden, wobei es jedoch nicht möglich war, von einem konstanten Fehler auszugehen.

Tabelle 5.3. Die theoretisch vorausgesagten chemische Verschiebungen einiger Nickel(0)-Komplexe im Vergleich mit deren experimentell ermittelten Werten.

Verbindung	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 14	<i>ttt</i> - $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ ttt-5	<i>ccc</i> - $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ ccc-5	$(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ cc-6	$(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Ni}$ 73	$\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}$ 76
1. ber. ^a [ppm]	0 (per. Def.)	-102	-624	640	-250	-1136
2. exp. [ppm]	0 (per. Def.)	206 / 75	22 / 17	937	40 / 15	-866
1 – 2 [ppm]	0	-308 / -177	-602 / -607	-297	-210 / -235	-270

^a B3LYP/6-31+g(d), CSGT.

Obwohl sich die absolute Größe der berechneten Hochfeldverschiebung als falsch herausstellte, wurde der prinzipielle Trend der Abschirmung des Nickel(0)-Zentralatoms durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Allerdings muss nach Durchführung der Experimente angemerkt werden, dass die ^{61}Ni -NMR-spektroskopische Untersuchung als Standardmethode unter den gegebenen technischen Voraussetzungen als kaum realisierbar eingestuft wird.

5. Nickel(0)-Komplexe

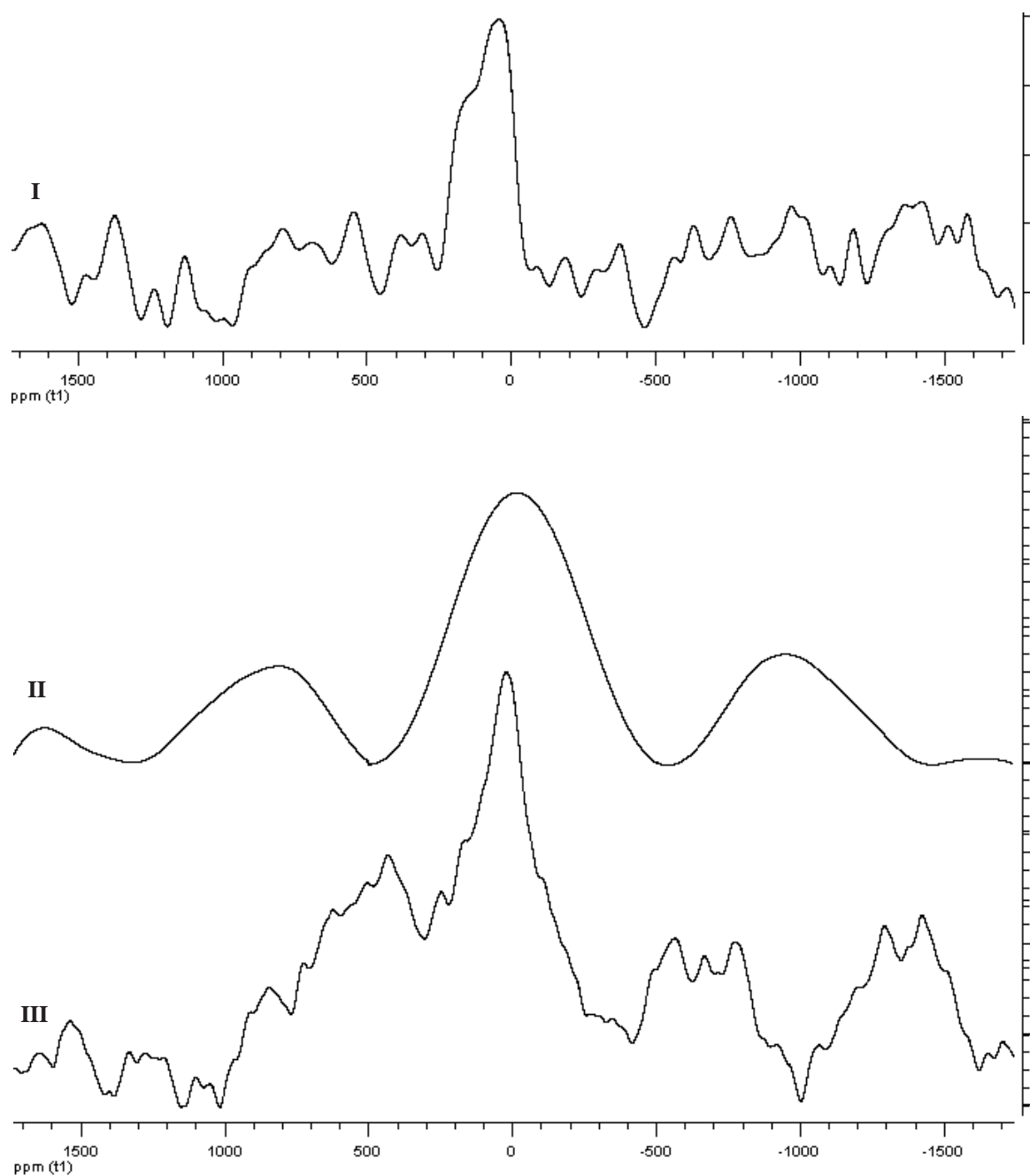


Abbildung 5.28. Die ^{61}Ni -NMR-Spektren ([D6]Benzol) von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5) (**I**, *fid shift*) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-5) (**II**, *fid shift*; **III**, Differenz).

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

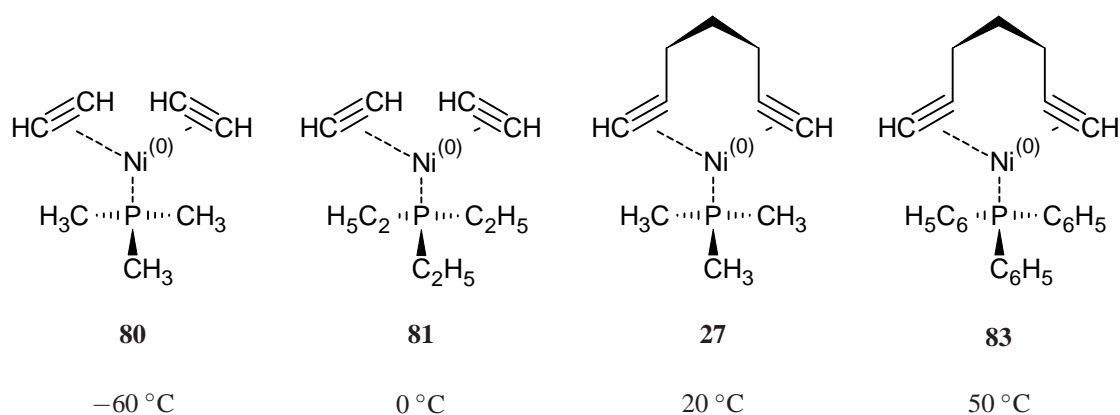


Abbildung 5.29. Gezeigt sind literaturbekannte Tertiärphosphin-Alkin₂-Nickel(0)-Komplexe unter Angabe ihrer Zersetzungstemperaturen: Trimethylphosphin-bisethyninnickel(0) (**80**), Triethylphosphin-bisethyninnickel(0) (**81**), Trimethylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**27**) und Triphenylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**83**). Die höhere thermische Stabilität von **27** und **83** findet ihre Begründung im *Open-Chain*-Ligand-Chelateffekt.

5.2.4. Komplexierung von 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) mit Nickel(0)

Anders, als für die bisher diskutierten Synthesen von Folgekomplexen, gibt es für die Darstellung von Alken-Alkin₂-Nickel(0)-Komplexen bisher keine bekannten Synthesewege. Allerdings sind von Pörschke bereits einige Phosphin-Alkin₂-Nickel(0)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert worden (Abbildung 5.29).^[55,57] So stellen die nicht-chelatisierenden Komplexe Trimethylphosphin-bisethyninnickel(0) (**80**) und Triethylphosphin-bisethyninnickel(0) (**81**) extrem temperaturlabile Verbindungen dar, die sich bei −60 °C bzw. 0 °C unter heftiger Detonation zersetzen. Für **80** wird beschrieben, dass dabei ein 2 : 1 Gemisch aus H₂ und CH₄ entsteht. Weiterführende Forschungsarbeiten von Pörschke zeigen, dass mit der Umsetzung des Chelat-Liganden 1,6-Heptadiin (**82**) eine deutliche thermische Stabilisierung der gebildeten Komplexe einhergeht. So sind die dargestellten Komplexe Trimethylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**27**) und Triphenylphosphin-1,6-heptadiinnickel(0) (**83**) bereits bis 20 °C bzw. 50 °C stabil. Pörschke schreibt die Stabilisierung dem *Open-Chain*-Ligand-Chelateffekt zu. THF-Lösungen entsprechender Komplexe verfärben sich bei 20 °C allmählich braun, und es scheidet sich ein braunes Polymer ab.

5. Nickel(0)-Komplexe

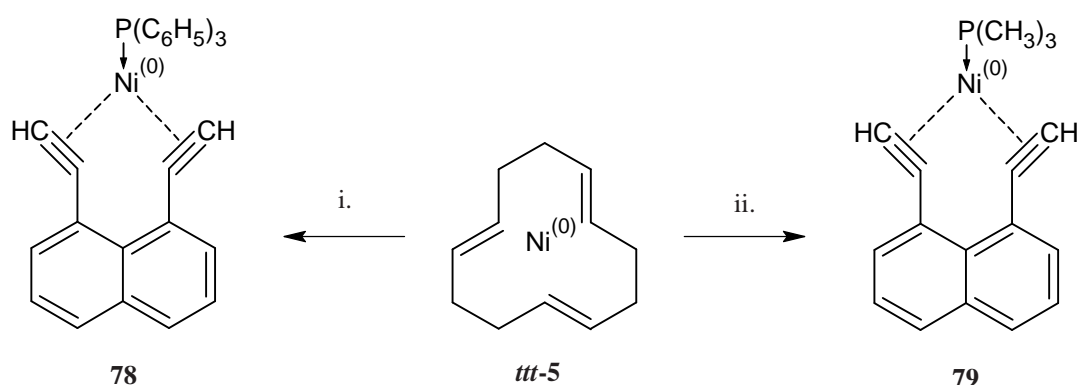


Abbildung 5.30. Durchgeführte Versuche zur Darstellung von Triphenyl- (**78**) und Trimethyl-phosphin-diethylnaphthalinnickel(0) (**79**). i.: (5 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen) 1 Äquiv. **37** (sublimiert), 1 Äquiv. Triphenylphosphin (**11**) (sublimiert), 1 Äquiv. **ttt-5**, [D6]Benzol, Raumtemp.; ii.: (Reaktionsapparat) 2 Äquiv. **37** (sublimiert), 0.6 Äquiv. Phosphin-Additiv **68**, Benzol, **ttt-5**, 1 Äquiv. Trimethylphosphin (**84**) in THF.

Triphenyl- (78**) und Trimethyl-phosphin-diethylnaphthalinnickel(0) (**79**)** Durch die beschriebenen Arbeiten motiviert wurde der Startkomplex **ttt-5**, zwecks Untersuchung möglicher Synthesewege, zuerst mit 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) und dem leicht handhabbaren Triphenylphosphin (**11**) im NMR-Röhrchen umgesetzt (Abbildung 5.30). Diese Variante schien nahe liegend, da die in Kapitel 5.2.3 durchgeführten Synthesen zeigten, dass dabei kein freies Nickel entsteht. Eine erfolgreiche Synthese sollte anschließend auch *open bench* übertragen werden.

Es zeigte sich anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen ([D6]Benzol), dass durch Vorlage äquimolarer Mengen an Liganden in Deuterobenzol und anschließender Zugabe des Startkomplexes lediglich ein Produktgemisch erhalten wurde (Abbildung 5.31 auf der nächsten Seite). Vermutlich war die lokale Phosphinkonzentration während des Lösungsvorganges von **ttt-7** zu hoch. Eine Mehrfach-Koordination von **11** an Nickel(0) wäre dann aufgrund dessen Basizität irreversibel. Auf derartige Nebenreaktionen deuten auch die ^{31}P -NMR-Signale hin (**A**: 33.3 ppm, $J(\text{P,P}) = 27.7$ Hz und **B**: 30.8 ppm, $J(\text{P,P}) = 27.7$ Hz, Abbildung 5.31 auf der nächsten Seite, **IV**). Als gesichert ergab das Protonen-Spektrum dagegen die vollständige Freisetzung des Startkomplex-Liganden **ttt-7** (4.97 ppm, m_c , 6H und 1.99 ppm, m_c , 12H (Koaleszenz der Methylen-Signale)) sowie das Ausbleiben eines Signales der Ethin-Protonen (um 3.5 ppm). Weiterhin zeigte die Sichtung der Probe keine erkennbaren Anteile freien Nickels. Die Ergebnisse ließen daher auf eine zumindest vollständige konstruktive Umsetzung des Startkomplexes schließen. Allerdings bildete sich auch hierbei nach einigen Stunden ein Nickelspiegel.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

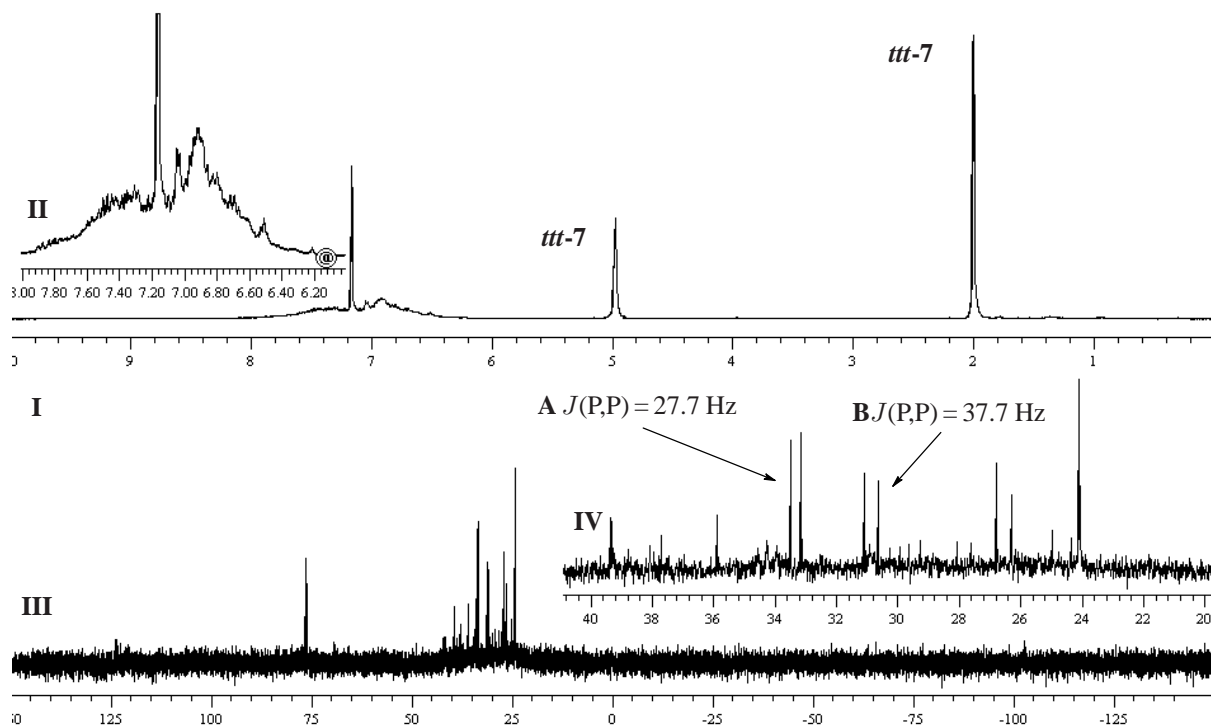


Abbildung 5.31. Gezeigt sind das ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ Benzol) des Versuches zur Darstellung von Triphenylphosphin-diethylnaphthalinnickel(0) (**78**) sowie das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ Benzol). I: Protonen-Gesamtspektrum; II: Ausschnittvergrößerung des nicht-interpretierbaren aromatischen Bereiches; III Phosphor-Gesamtspektrum; IV: Ausschnittvergrößerung mit Kennzeichnung möglicher Bisphosphin-Verbindungen.

5. Nickel(0)-Komplexe

Um das Problem zu umgehen, dass der aromatische Bereich aufgrund der Signalüberlagerungen nicht interpretierbar war, wurde die Reaktion, leicht modifiziert, unter Verwendung von Trimethylphosphin (**84**) erneut durchgeführt. Es war dabei möglich, die Startkomplex-Lösung mit Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) zu stabilisieren und in einer Reaktionsapparatur für Folgekomplexe im *open bench*-Verfahren durchzuführen. Dazu wurden 2 Äquivalente frisch sublimiertes 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) in Benzol vorgelegt und mit 0.6 Äquivalenten Phosphin-Additiv **68** versetzt. Eine anschließende Zugabe des Startkomplexes *ttt*-**5** ergab eine klare rotbraune Reaktionslösung. Nach Zugabe von 1 Äquivalent Trimethylphosphin (**84**) in Tetrahydrofuran und Entfernung flüchtiger Bestandteile im Feinvakuum wurde ein brauner, flockiger Feststoff erhalten.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ([D₆]Benzol) zeigt eine deutlich bessere Auflösung der Signale im aromatischen Bereich. Dadurch konnten durch Vergleich mit dem 1,8-Diethinyl-Ligand-Spektrum die Signale der Kohlenstoffatome C-3,4,5,6 zugeordnet werden. Ein Ausbleiben des entsprechenden Doppel-Dublett-Signales der Kohlenstoffatome C-2,7 um 7.8 ppm zeigt, dass es sich hierbei nicht um überschüssigen freien Liganden handelt. Eine Zuordnung der Signallage für C-2,7 ist aber nicht möglich. Interessant war hingegen das Ausbleiben eines Signales der Ethin-Protonen um 3.5 ppm, bei gleichzeitigem Auftreten eines Singulett-Signales zweier Protonen bei 5.60 ppm. Würde dieses Signal den Ethin-Protonen der dargestellten Verbindung entstammen, wäre keine P,H-Kopplung vorhanden. Dies bestätigt das zugehörige ³¹P-NMR-Spektrum. Neben dem Signal des Phosphin-Additivs bei 47.1 ppm ist lediglich ein weiteres Signal bei -21.3 ppm zu erkennen, das anhand von Vergleichsdaten Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**) zugeordnet werden konnte. Demnach könnte eine Nickel-Verbindung vorliegen, die ausschließlich mit 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) koordiniert wäre. Denkbar wären hier Struktur-Einheiten auf Basis von Nickelacyclopentadien, wie sie gezielt von Pörschke dargestellt wurden.^[119] Die Aufklärung dessen ist Bestandteil weiterer Forschungsarbeit.

5.2. Synthese und Charakterisierung von Nickel(0)-Komplexen

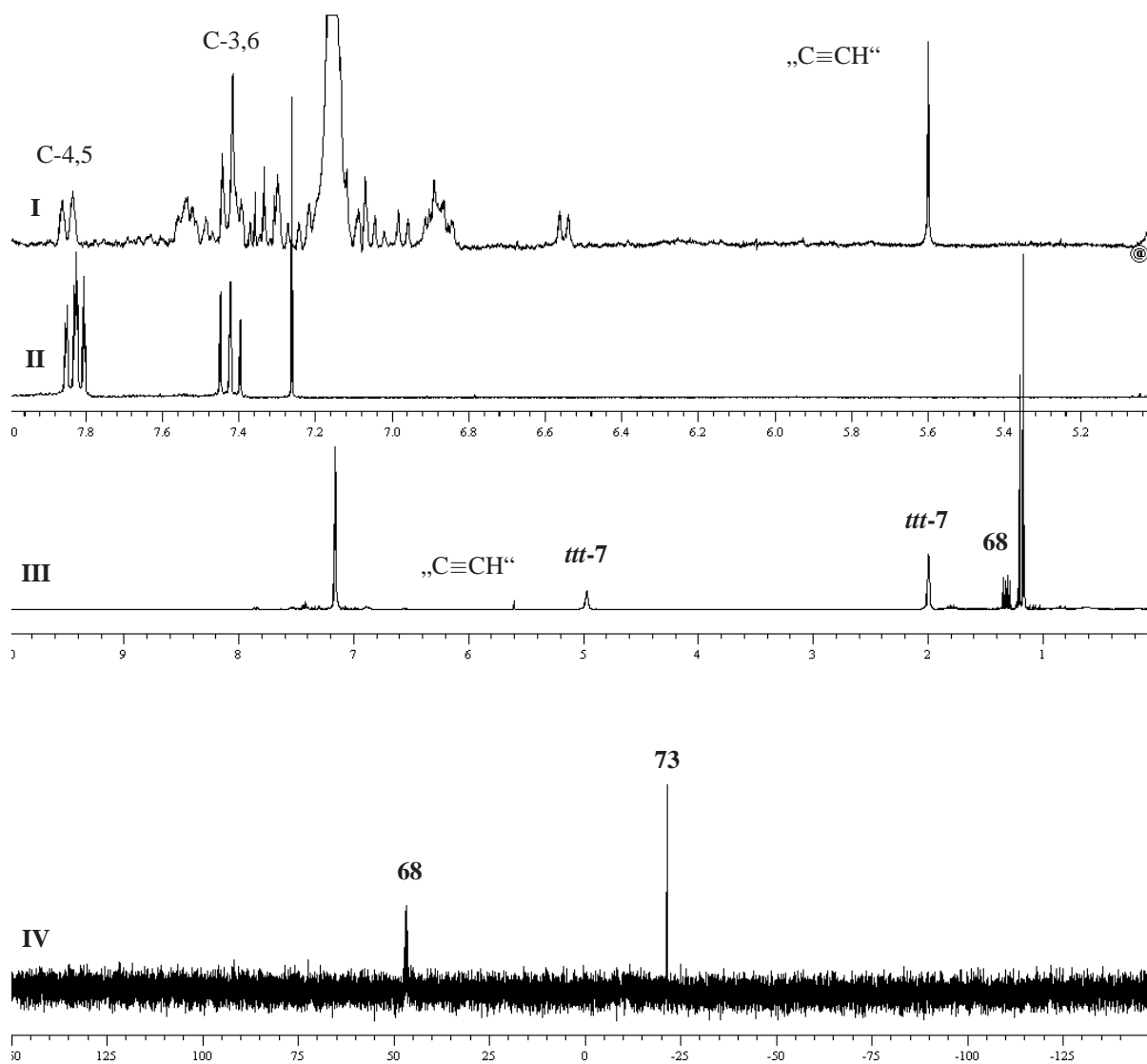


Abbildung 5.32. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Synthese von Trimethylphosphin-1,8-diethynynaphthalinnickel(0) (**79**). I: ^1H -NMR-Ausschnittvergrößerung des Bereiches 8–5 ppm; II: Vergleichende ^1H -NMR-Ausschnittvergrößerung von 1,8-Diethynynaphthalin (**37**); III: Gesamtes ^1H -NMR-Übersichtsspektrum; IV: Das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum.

6. Schlussbetrachtung und Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können einige interessante Aspekte der Nickel(0)-Komplexchemie zufriedenstellend beantworten. So war es möglich anhand ^{61}Ni -NMR-spektroskopischer Untersuchungen experimentell zu bestätigen, dass die berechnete Homoaromatizität von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**) und der damit durch ein äußeres Magnetfeld induzierte diatrophe Ringstrom eine Abschirmung des Nickel(0)-Zentralatoms gegenüber dem *all-trans*-Isomer **ttt-5** von rund -50 ppm bewirkt. Da die Aufnahmetechnik der Spektren sich im Randbereich des technisch möglichen bewegte, bleibt eine weitere Aufgabe, die ermittelten Daten anhand optimierter Messtechniken zu bestätigen. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die bereits erfolgreich realisierte Stabilisierung der Nickel(0)-Komplexlösungen eingehender zu untersuchen und geeignete Bedingungen zu finden, eine zersetzungsfreie Handhabung über einen längeren Zeitraum zu ermöglichen. Spektroskopische Aufnahmen könnten dann in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen angestrebt werden. Eine Etablierung der ^{61}Ni -NMR-Spektroskopie als Standardmethode bleibt daher im Interesse dieser Forschung.

Die computergestützte Optimierung homoaromatischer Nickel(0)-Alkin-Alken-Komplexe mittels der ACID stellt sich als geeignete Vorgehensweise dar. So gelang die gezielte Entwicklung eines Ethylen-Bisacetylen-“Schlüssel-Schloss-Systems“. Dadurch war es möglich, Rückgratstrukturen anzupassen sowie Nickel(0)-Komplexsysteme zu optimieren, deren Homoaromatizität derjenigen des Stammsystems *planar*-Tris(ethylen)nickel(0) (**10a**) vergleichbar ist. Erste Versuche zur Darstellung von Nickel(0)-Komplexen auf Basis von 1,8-Diethylnaphthalin **37** wurden durchgeführt, und zeigten, dass eine Komplexierung dieses Liganden durch einfachen Ligandenaustausch an *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) möglich ist, ohne das dabei Nickel in freier Form auftritt. Des Weiteren konnten die nicht-planaren Rückgratssysteme *endo,endo*-1,3-Diethylnicyclobutan (**endo,endo-29**) und *syn*-8,16-Diethynyl[2.2]metacyclophan-1,9-dien (**syn-38**) entwickelt werden. Speziell **endo,endo-29** könnte über eine Substitution der Positionen C-2,4 einen Zugang bieten, trigonal-planar koordinierte Nickel(0)-Komplexe gegen Angriffe aus den

6. Schlussbetrachtung und Ausblick

Halbräumen ober- und unterhalb der xy-Koordinationssebene abzuschirmen,. Die Synthese Donorstabiler Komplexe könnte so vorangetrieben werden.

Eines der Hauptarbeitsgebiete der vorliegenden Arbeit bestand darin, die *open bench*-Synthese von 16-Elektronen-Mangelverbindungen, wie dem Startkomplex ***ttt-5*** zu etablieren. Es gelang dazu, Synthese-Methoden und apparative Aufbauten zu entwickeln bzw. bereits literaturbekannte Verfahren vor Ort umzusetzen. Die Ergebnisse wurden im Rahmen einer Anleitung zur Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen zusammengestellt, und sollten es dem geschickten Synthetiker ermöglichen, in kürzester Zeit erfolgreiche Synthesen durchzuführen.

7. Experimentelles

7.1. Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) FT-NMR-Spektrometer, Bruker: AC 200 (^1H , 200.1 MHz; ^{13}C , 50.3 MHz; ^{31}P , 81.0 MHz), ARX 300 (^1H , 300.1 MHz; ^{13}C , 75.5 MHz), AV 400 (^1H , 400.1 MHz; ^{61}Ni , 35.8 MHz), DRX 500 (^1H , 500.1 MHz; ^{13}C , 125.8 MHz; ^{31}P , 202.5 MHz).

Chemische Verschiebungen δ werden in *parts per million* (ppm) angegeben. Dem jeweiligen Datensatz werden Messfrequenz, Lösungsmittel, Messtemperatur und Referenzsubstanz vorgelegt. Die verwendeten chemischen Verschiebungen der Referenzsubstanzen sind: Tetramethylsilan, TMS (0), Chloroform (7.26 (^1H), 77.0 (^{13}C)), Benzol (7.14 (^1H), 128.6 (^{13}C)), Tetrahydrofuran 3.57 und 1.72 (^1H), 67.2 und 25.2 (^{13}C), Phosphorsäure (0, wässrig, 85 %, extern, (^{31}P)), $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (0, 8.936050 MHz, (^{61}Ni), entsprechend der Resonanz der Tetramethylsilan-Protonen bei exakt 100 MHz). Der jeweilige Datensatz der ^{61}Ni -NMR-Spektren wird um die Angabe der Linieneinhaltswertsbreite $\nu_{1/2}$ in Hertz (Hz) und der Stoffmengenkonzentration c an Nickel(0) ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) erweitert. Die Feinstruktur der ^1H -NMR-Signale wird als Initial der jeweiligen Bezeichnung für Singulett bis Septett angegeben. Ausnahmen bilden „qui“ für Quintett und „sep“ für Septett. Multipletts werden mit „m“, zentrierte Multipletts mit „m_c“ bezeichnet. Breiten Signalen wird zusätzlich ein „b“, pseudomultipizitären Signalen ein „ Ψ “ vorangestellt. Die Protonen werden, sofern nicht abweichend erwähnt, durch die sie tragenden Kohlenstoffatome (z. B. 1-H), die sie beinhaltende funktionelle Gruppe (z. B. CHO) oder Kombination dessen indiziert. Kopplungskonstanten werden in allen Fällen auf eine Dezimalstelle kaufmännisch gerundet in Hertz (Hz) angegeben. Die ^{13}C -NMR und ^{31}P -NMR Verschiebungen wurden den ^1H -Breitband(BB)-entkoppelten Spektren (*composite pulse decoupling*, CPD) entnommen. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen konnte für Kohlenstoff anhand von zusätzlichen DEPT 135 Experimenten ermittelt werden. Die ^{13}C -NMR-Signale werden mit „p“ für primäre, „s“ für sekundäre, „t“ für tertiäre und „q“ für quartäre Kohlenstoffatome bezeichnet. Kohlenstoffatome werden, sofern nicht abwei-

7. Experimentelles

chend erwähnt eindeutig nach IUPAC-Nummerierung (z. B. C-1), die sie beinhaltende Gruppe (z. B. Ar-H, CHO) oder Kombination dessen indiziert. In einige Fällen literaturbekannter Verbindungen wird nur die chemische Verschiebung angegeben. Zur Analytik luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben wurden diese unter Inertbedingungen mit abs., entgasten Lösungsmitteln in geeignete J. Youngs-NMR-Röhrchen, WILMAD-LABGLASS, präpariert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit WINNMR 6.0, Bruker und der jeweils zum Zeitpunkt der Analyse aktuellen Version von Mestrec^[120], MESTRELAB RESEARCH. Bei Spektren höherer Ordnung wird, soweit eine Auswertung nach 1. Ordnung noch zulässig ist ($\Delta\nu \geq 5J_{AK}$), die angenäherte Signalform angegeben. Dabei werden die chemische Verschiebung unter Berücksichtigung von Feinstruktur-Intensitätsdifferenzen (Dacheffekt) und die Kopplungskonstanten nach *modified-J-coupling* angegeben.^[120–122]

Niedrigauflösende Massenspektrometrie (LR-MS) MAT 8200, Finnigan, Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) oder Chemische Ionisation (CI, Isobutan); Mariner, Applied Biosystems, *electrospray ionisation* (ESI).

Die Signalintensitäten werden im prozentualen Verhältnis zum Basissignal angegeben.

Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) GC: Star 3400, Varian, Flammen-Ionisations-Detektor (FID); Injektortemp.: 250 °C, Säule: Optima 1, 25 m · 0.32 mm, Macherey-Nagel, Trägergas: Helium, Flußrate: 2 mL · min⁻¹, Splitverhältnis: 1 : 20, Detektortemp.: 250 °C. MS: Saturn 3, Varian, Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV).

Dem jeweiligen Datensatz ist das verwendete Temperaturprogramm vorangestellt. Signalintensitäten werden im prozentualen Verhältnis zum Basissignal angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der jeweils zum Zeitpunkt der Analyse aktuellen Version von wsearch32.^[123]

Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FT-IR) Paragon 1000, Perkin-Elmer.

Die Werte werden in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) angegeben. Infrarotspektroskopie luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben war zur Zeit der vorliegenden Arbeit am Institut nur von nicht Nickelhaltigen Substanzen als Film möglich. Die Substanz wurde unter Inertbedingungen zwischen Kristallplatten aufgetragen.

Elementaranalyse (EA) CHNS Analysator, HEKAtech; Referenzsubstanz: Sulphanilamid. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden unter Inertbedingungen in zuvor tarierte Zinntöpfchen abgefüllt und verschlossen.

Gaschromatographie (GC) 6890N, Agilent, Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Injektor-temp.: 250 °C, Säule: HP 5 mit (5 %-Phenyl)-methylpolysiloxan, 30 m · 0.32 mm, Agilent, Trägergas: Stickstoff, Flußrate: 20 mL · min⁻¹, Splitverhältnis: 1 : 11.3, Detektortemp.: 300 °C. Dem jeweiligen Datensatz ist das verwendete Temperaturprogramm vorangestellt.

Schmelzpunktbestimmung (Schmp.) Melting Point B-540, Büchi. Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte nach Dr. Tottoli und wird unkorrigiert angegeben. Schmelzpunkte luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden in geschlossenen Kapillaren unter Inertbedingungen bestimmt.

Dünnschichtchromatographie (DC) Aluminiumfolien, besch., Kieselgel 60, F₂₅₄, Macherey-Nagel oder Kieselgel 60, F₂₅₄, Merck, Art. 5549. Chromatogramme wurden durch Betrachtung bei Wellenlängen von $\lambda = 254$ nm oder $\lambda = 366$ nm ausgewertet.

Blitz-Säulenchromatographie (FLC) ^[124] Stationäre Phase: Kieselgel 60 M, Macherey-Nagel oder Kieselgel 60, Merck, Korngröße 0.040–0.063 mm. Die stationäre Phase wurde trocken vorgelegt und anschließend mit dem jeweiligen Eluat unter Überdruck (0.8 bar) komprimiert. Die Beschickung lag bei 100 g Kieselgel pro 1 g Rohprodukt. Fraktionsgrenzen wurden, wenn möglich, durch direkte Detektion ($\lambda = 366$ nm) oder indirekt durch fraktionierende Chromatographie mit anschließender DC-Kontrolle ($\lambda = 254$ nm) bestimmt.

Arbeiten unter Inertbedingungen Synthesen unter Inertbedingungen wurden *open bench* an einer Schlenk-Vakuum-Doppellinie (SVD) durchgeführt. Glasbauteile wurden entweder durch Zusammenfügen, Evakuieren, Erhitzen mit dem Heißluftgebläse (Methode A) oder durch Erhitzen

7. Experimentelles

auf 135 °C ü. N. im Heizschrank, heiß Zusammenfügen und Abkühlen im Inertgasstrom (Methode B) sekuriert. Für die Synthesen der Komplexverbindungen wurden ausschließlich Glasbauteile mit Hochvakuumpräzisionsschliffen und Hohlglassküken, Normag, verwendet. Als Inertgas wurde Argon 4.6 (99.996 %) verwendet. Zur Erstreinigung wurde Argon über drei Absorbertürme mit Blaugel, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid geleitet. Zur Entfernung von Restsauerstoff wurde Argon zusätzlich über einen beheizbaren Katalysatorturm (Kupfer auf Aktivkohle) geleitet. Die Präparationen analytischer Proben sowie die Lagerung und Einwaage von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) wurde in einem Handschuhkasten, Labmaster 130, MBraun, unter Inertbedingungen (Wasser, Sauerstoff < 1 ppm) durchgeführt.

Vakuumerzeugung und Vakuummessung Feinvakuum (FV) ($1-1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde mit einer Doppeldrehschieberpumpe, RZ 8, Vacuubrand, erzeugt. Die Druckmessung erfolgte über ein Vakuumeter mit Pirani-Wärmeleitfähigkeitssensor, PIA 100, Ilmvac, am Kopf der SVD. Für Arbeiten im Hochvakuum (HV) (10^{-4} mbar – $1.0 \cdot 10^{-7}$ mbar) wurde ein Öldiffusionspumpenstand, AX 65/PK 4 D, Ilmvac, verwendet, Die Druckmessung erfolgte über ein Vakuumeter mit Penning-Doppelplasmarröhrensensoren, PEN 100, Ilmvac, am Kopf der Öldiffusionspumpe.

Schmiermittel Es wurden Hochvakuumschmiermittel, LITHELEN, Leybold, (falls kein Substanzkontakt möglich und Raumtemp.) oder Fluoronox S 90/2, Teccem, (falls Substanzkontakt möglich, Betriebstemp. ungleich Raumtemp.) verwendet. Zur Tieftemperaturlagerung (–40 °C) wurde Fluoronox WT 50/2–3, Teccem, verwendet.

Bei Verwendung von Fluoronox-Schmiermitteln muss ein Kontakt mit Na/K-Legierung ausgeschlossen werden.

Lösungsmittel Alle nicht-absoluierten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch bei Umgebungsdruck destilliert. Abs. Lösungsmittel wurden im Falle von Piperidin (redest., 99+ %, Aldrich), *N,N*-Dimethylformamid (puriss., abs., ≥ 99.8 %, Fluka) und Acetonitril (ultra trocken, Wasser < 10 ppm, ACROS) kommerziell bezogen. Weitere abs. Lösungsmittel wurden für mehrere Stunden unter Inertbedingungen refluxiert und unmittelbar vor Gebrauch vom Trocknungsmittel abdestilliert (s. Tabelle 7.1 auf der nächsten Seite). Sauerstofffreie (hier stets als „entgast“ bezeichnet¹)

Tabelle 7.1. Lösungsmittel und die zur Absolutierung verwendeten Reagenzien und Indikatoren.

Diethylether <i>n</i> -Pentan Tetrahydrofuran (p.a.) Toluol	Na / Benzophenon
Diethylamin Diisopropylamin Triethylamin	Calciumhydrid / ohne Indikator
[D6] Benzol (99.5 %, Deutero) [D8] Tetrahydrofuran (99.5 %, Deutero)	Na / Benzophenon K-Na-Legierung (78 % K, 22 % Na, Aldrich)

Lösungsmittel wurden durch wiederholtes Einfrieren, Evakuieren ($< 10^{-2}$ mbar) und Auftauen erhalten (Endpunkt bei Druckkonstanz im FV).^[102] Die anschließende Handhabung unter Inertbedingungen erfolgte mittels PTFE-Kanüle oder Umkondenstaion.

Reagenzien Ausgangsmaterialien wurden kommerziell bezogen, Aldrich, Acros, Fluka, Merck, Roth, Riedel-De Häen. Soweit nicht einzeln erwähnt, wurden die Reagenzien ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

7.2. Titrationsmethoden

7.2.1. Bestimmung der Molarität einer Butyllithiumlösung

1 Mol Substanz \triangleq 1 Mol Butyllithium;

$$c = \frac{m(\text{Substanz})}{\frac{M(\text{Substanz})}{V(\text{Butyllithium})}} \quad (7.1)$$

mit $[c] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[m] = \text{g}$, $[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[V] = \text{L}$.

¹ Lösungsmittel werden gebräuchlich als entgast bezeichnet, auch wenn sie nach der Befreiung von Sauerstoff unter Inertgasatmosphäre stehen.

7. Experimentelles

Methode A: mit Menthol und Indikator 1,10-Phenanthrolin. In einer sekurierten Apparatur wird unter Inertbedingungen eine bestimmte Menge Menthol (99 %, etwa 50 mg, 0.1 mg genau) in 10 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit einer kleinen Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin (wasserfrei) versetzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird solange die zu bestimmende Butyllithiumlsg. zuge- tropft, bis die Violettfärbung für mind. 20 s bestehen bleibt.

Methode B: mit N-Pivaloyl-o-benzylanilin nach Suffert. ^[125] In einer sekurierten Apparatur wird unter Inertbedingungen eine bestimmte Menge N-Pivaloyl-o-benzylanilin (etwa 100 mg, 0.1 mg genau) in 10 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Der farblosen Lösung wird solange die zu bestimmende Butyllithiumlsg. zuge- tropft, bis die Gelbfärbung bestehen bleibt.

7.2.2. Komplexometrische Bestimmung von Nickel(II)-Ionen

Herstellung der Pufferlösung, pH = 10 Es werden 5.40 g Ammoniumchlorid in 20 mL Wasser gelöst, mit 35 mL Ammoniaklsg. (konz.) versetzt und mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Indikatorverreibung *Eriochromschwarz T:* Zweckmäßig ist eine Natriumchlorid-Verreibung im Verhältnis 1 : 99 (m : m); *Murexid:* Zweckmäßig ist eine Natriumchlorid-Verreibung im Verhältnis 0.5 : 99.5 (m : m).

Bestimmung der Molarität einer Na₂-EDTA Lösung, IDRANAL III

1 Mol Substanz \triangleq 1 Mol Na₂-EDTA;

$$c = \frac{\frac{m(\text{Substanz})}{M(\text{Substanz})}}{V(\text{IDRANAL III})} \quad (7.2)$$

mit $[c] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[m] = \text{g}$, $[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[V] = \text{L}$.

Es wird eine bestimmte Menge Zinksulfat-Heptahydrat (puriss p. a., etwa 250 mg, 0.1 mg genau) in 100 mL Wasser gelöst und mit 2 mL Pufferlsg. (pH = 10) versetzt. Nach Zugabe einer kleinen Spatelspitze Indikator-Verreibung Eriochromschwarz T wird mit der zu bestimmenden IDRANAL III-Lösung bis zum Farbumschlag (violett → blau) titriert.

Bestimmung des Nickelgehalts von Komplexverbindungen durch Titration

1 Mol Nickel(0)-Komplex \triangleq 1 Mol Nickel(II)-Ionen;

$$x \% (\text{Nickel}) = \frac{M(\text{Nickel}) \cdot c(\text{IDRANAL III, nach Gl. 7.2}) \cdot V(\text{IDRANAL III})}{m(\text{Komplex})} \cdot 100$$

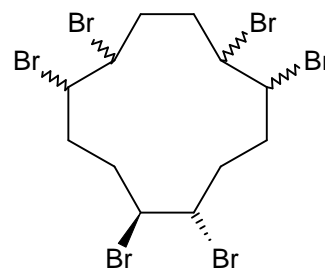
mit $[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[c] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[V] = \text{L}$, $[m] = \text{g}$.

(7.3)

Es wird eine bestimmte Menge Nickel(0)-Komplex (etwa 200 mg, 0.1 mg genau) in 5 mL Diethylether gelöst und unter Zusatz von 5 mL verd. Salzsäure und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid (30 %) zersetzt. Anschließend wird mit 20 mL Wasser verdünnt und die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Es wird kurz aufgeköcht, um Restether und Wasserstoffperoxid zu entfernen, und mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Die Lösung wird ammoniakalisch gestellt (erkennbar an der deutlichen Blaufärbung), mit 2 mL Pufferlösung (pH = 10) versetzt und nach Zugabe einer kleinen Spatelspitze Indikator-Verreibung Murexid mit IDRANAL III-Lösung bis zum Farbumschlag (gelb \rightarrow violett) titriert.

7.3. Liganden für Nickel(0)-Komplexe**7.3.1. Synthese von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*)****7.3.1.1. Synthese aus *cis,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ctt-7*)****1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (33a)**

Variante A: in Essigsäure.^[17] Es werden 18.2 mL (100 mmol) *cis,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ctt-7*) in 100 mL Essigsäure (konz.) gelöst. Danach werden bei Raumtemp. 15.4 mL (300 mmol, 3 Äquiv. Br₂) so zugetropft, dass die Reaktionslösung eine nur leichte Gelbfärbung aufweist. Anschließend wird 3 h gerührt und ü. N. stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert, der Filterkuchen mit



100 mL Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet. Der Feststoff wird in wenig heißem Ethanol

7. Experimentelles

gelöst, heiß von unlöslichen Bestandteilen filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein hochviskoses, gelbbraunes Öl erhalten, das an Luft allmählich aushärtet.

Ausbeute (Rohprodukt): 66.6 g (> 100 %, enthält Lsgm.) (Lit. ^[17]: 61 %)

Das Lösungsmittel ließ sich wegen des starken Aufschäumverhaltens i. Vak. nur unzureichend entfernen. Das Rohprodukt wird, wie in der Literatur beschrieben, ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Variante B: in Chloroform. Durchführung analog Variante A., bis Stehen ü. N. Es wird mit ges. Natriumthiosulfatlg., ges. Natriumhydrogencarbonatlg. und ges. Natriumchloridlg. gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration über Aluminiumoxid (basisch) wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein hochviskoses, gelbbraunes Öl erhalten, das an Luft allmählich aushärtet.

Ausbeute (Rohprodukt): 29.2 g (46 %) (Lit. ^[17]: 61 % (Variante A.))

Das Lösungsmittel ließ sich trotz starken Aufschäumverhaltens i. Vak. entfernen. Das Rohprodukt wird, wie in der Literatur beschrieben, ohne weitere Reinigung umgesetzt.

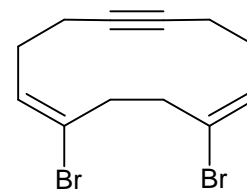
Schmp.: 189–192 °C (Lit. ^[68]: 190–192 °C);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 4.60–4.00 (m, 6 H; CHBr), 2.70–1.80 (m, 12 H; CH₂);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] kein M⁺ detektierbar, 566 (4) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁸¹Br₅], 564 (18) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁷⁹Br⁸¹Br₄], 562 (38) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁷⁹Br₂⁸¹Br₃], 560 (39) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁷⁹Br₃⁸¹Br₂], 558 (19) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁷⁹Br₄⁸¹Br], 556 (4) [M⁺ – HBr, C₁₂H₁₈⁷⁹Br₅], 485 (< 1), 483 (< 1), 481 (2), 479 (< 1), 477 (< 1), 403 (7), 401 (20), 399 (21), 397 (7), 321 (39), 319 (72), 317 (35), 239 (74), 237 (62), 157 (100) [C₁₂H₁₃⁺], 79 (100), 67 (82).

2,5-Dibrom-*cis,cis*-1,5-cyclododecadien-9-in (34 ^[17])

Es werden 29.2 g (45.5 mmol) Hexabromid-Rohprodukt **33a** in 120 mL Ethanol unter Rückfluss gelöst und mit 12.8 g (188 mmol, 4 Äquiv.) Natriumethanolat versetzt. Die Reaktionslg. wird für 3 h am Rückfluss gehalten. Anschließend wird von ausgefallenem Feststoff filtriert, das Filtrat in



Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein braunes Öl erhalten.

Ausbeute (Rohprodukt): 16.5 g (>100 %, enthält Nebenprodukte) (Lit. ^[17]: 93 %)

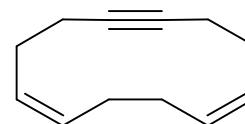
¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 5.75 (m_c, 2H; 1,6-H), 2.63 (s, 4H; 3,4-H), 2.23 (m_c, 8H; 7,8,11,12-H);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] kein [M⁺], 239 (22) [M⁺ – Br, C₁₂H₁₄⁷⁹Br], 237 (19) [M⁺ – Br, C₁₂H₁₄⁷⁹Br], 158 (100) [M⁺ – 2 Br], 157 (55), 129 (30), 105 (71), 91 (35), 79 (44), 77 (37).

Eine detaillierte Zuordnung der ¹H-NMR Signale war zwar möglich, das gewünschte Produkt bildet aber nicht das Hauptprodukt der Reaktion. Das Rohprodukt wird, wie in der Literatur beschrieben, ohne weitere Reinigung umgesetzt.

cis,cis-1,5-Cyclododecadien-9-in (**35** ^[17])

In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 14.6 g (45.9 mmol) Dibromid-Rohprodukt **34** in 150 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst. Danach werden 17.2 mL (184 mmol, 4 Äquiv.) *tert.*-Butanol zugegeben. An-



schließend wird zuerst eine kleine Menge Lithiumgranulat zugegeben. Sobald die Reaktion sichtbar einsetzt, wird restliches Lithiumgranulat (Gesamtmenge: 2.56 g, 3.68 mmol, 8 Äquiv.) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird während der gesamten Dauer mittels Wasserbad auf Raumtemp. gehalten. Es wird ü. N. gerührt. Nicht umgesetztes Lithium wird abgehebert und die Reaktionslsg. anschließend vorsichtig in Wasser gegeben. Es wird mit 2 M Salzsäure neutralisiert und mit Cyclohexan extrahiert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird im Grobvakuum destilliert (10 mbar, Kopftemp.: 105 °C). Es wird ein farbloses Öl isoliert.

Ausbeute (Rohprodukt): 5.52 g (74 %) (Lit. ^[17]: 78 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = s. Anm.;

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): δ = 131.5 und 127.6 (t; CH=CH), 80.3 (q; C≡C), 27.3 und 26.3 (s; CH–CH₂), 19.0 (s; C≡C–CH₂) (*nur als Nebenprodukt*);

7. Experimentelles

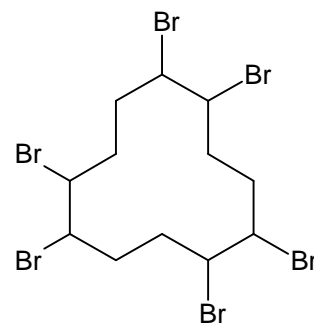
GC/MS (80 °C // 5 min // 80–260 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 21.217$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 160 (8) [M⁺] (*nur als Nebenprodukt*).

Eine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR Signale von **35**, wie sie in der Literatur beschrieben ist, war nicht möglich. Die Hauptkomponenten konnten jedoch anhand der Referenzdaten [16,69] als *cis,trans,trans-* (**ctt-7**), *cis,cis,trans-* (**cct-7**) und *cis,cis,cis-*1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) im Verhältnis 17 : 1 (**ctt-7** + **cct-7** : **ccc-7**) identifiziert werden.

7.3.1.2. Synthese aus *trans,trans,trans-*1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-7**)

1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (**33b**)

Es werden 16.2 g (100 mmol) *trans,trans,trans-*1,5,9-Cyclododecatrien (**ttt-7**) in 100 mL Dichlormethan gelöst und auf –35 °C gekühlt. Anschließend werden 15.7 mL (305 mmol, 3.05 Äquiv.) Br₂ zugetropft. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Nach Waschen mit ges. Natriumthiosulfatlsg., ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. und ges. Natriumchloridlsg. wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Filtration über Aluminiumoxid (neutral) und Konzentration i. Vak. ergibt eine hochviskose, gelbbraune Masse. Zur Entfernung von Rest-Dichlormethan wird im Lösungsmittel der Folgestufe (Ethanol od. Tetrahydrofuran) aufgenommen und erneut i. Vak. konzentriert. Wegen des starken Aufschäumverhaltens i. Vak. verbleibt ein zu bestimmender Anteil des höher siedenden Lösungsmittels der Folgestufe.



Ausbeute (korr.): 58.8 g (92 %) (Lit.: 80 % [16] (Essigsäure), 77 % [36] (Dichlormethan, –78 °C))

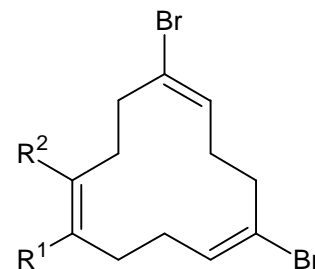
DC (Cyclohexan : Ethylacetat): $R_f = 0.65$;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 4.32$ (bs, 6H; CHBr), 2.33 (m_c, 12H; CH₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 56.0$ (t; CHBr), 34.3 (s; CH₂).

1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (1,5,9-36) ($R^1 = \text{Br}$, $R^2 = \text{H}$) und 1,5,10-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (1,5,10-36) ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Br}$)

Variante A: durch Eliminierung mit Natriumethanolat. ^[16] Es werden 17.8 g (27.8 mmol) Hexabromid **33b** in 90 mL Ethanol (99.5 %) unter Rückfluss gelöst. Anschließend wird die Heizquelle entfernt und 5.65 g (83.4 mmol, 3 Äquiv.) Natriumethanolat zugegeben. Danach wird für weitere 3 h am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird von unlöslichen Bestandteilen filtriert und das Filtrat in Wasser gegeben. Nach Extraktion mit Dichlormethan, Waschen mit ges. Natriumchloridlg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein braunes Öl erhalten.



Ausbeute: 9.91 g (89 %) (Lit. ^[16]: 90 %)

Die beiden Konstitutionsisomere 1,5,9(10)-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien entstehen im Verhältnis 1 : 3.6 (**1,5,9-36** : **1,5,10-36**).

Variante B: durch Eliminierung mit Kalium-tert.-butanolat. ^[36] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 58.8 g (91.6 mmol) Hexabromid **33b** in 300 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden portionsweise 32.9 g (293 mmol, 3.1 Äquiv.) Kalium-tert.-butanolat zugegeben. Danach wird für 72 h ohne weitere Kühlmittelzugabe gerührt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser gegeben und mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Waschen mit ges. Natriumchloridlg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird erneut in *n*-Pentan aufgenommen, über Kieselgel filtriert und i. Vak. konzentriert. Es wird ein klares, leicht gelbliches Öl erhalten, das bei 4 °C langsam kristallisiert.

Ausbeute: 24.4 g (75 %) (Lit. ^[36]: 55 %)

Die beiden Konstitutionsisomere 1,5,9(10)-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien entstanden im Verhältnis 1 : 2.8 (**1,5,9-36** : **1,5,10-36**).

Die Tribromide **36** konnten bei 4 °C im Dunkeln unter Inertgas für mehrere Wochen ohne Zersetzung (Braunfärbung) gelagert werden. Nach Umkristallisation aus Aceton konnte selektiv 1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-36**) in 10 % Ausbeute erhalten werden.

7. Experimentelles

1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-36**):

Schmp.: 110–113 °C (Aceton) (Lit. ^[126]: 115–116 °C);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 6.08$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 3H; CH=CBr), 2.63 (m_c, 6H; CH₂–CBr), 2.31 (m_c, 6H; CH₂–CH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 130.6$ (t; CBr=CH), 126.3 (q; CBr), 36.3 (s; CBr–CH₂), 28.7 (s; CH–CH₂);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 402 (<1) [M⁺, C₁₂H₁₅⁸¹Br₃], 400 (2) [M⁺, C₁₂H₁₅⁷⁹Br⁸¹Br₂], 398 (2) [M⁺, C₁₂H₁₅⁷⁹Br₂⁸¹Br], 396 (<1) [M⁺, C₁₂H₁₄⁷⁹Br₃], 321 (10) [M⁺ – Br, C₁₂H₁₅⁸¹Br₂], 319 (21) [M⁺ – Br, C₁₂H₁₅⁷⁹Br⁸¹Br], 317 (10) [M⁺ – Br, C₁₂H₁₅⁷⁹Br₂], 239 (50) [M⁺ – 2 Br, C₁₂H₁₅⁸¹Br], 237 (48) [M⁺ – 2 Br, C₁₂H₁₅⁷⁹Br], 187 (52), 185 (56), 157 (80), 134 (50), 132 (52), 105 (100), 91 (50), 79 (56), 77 (43), 65 (51);

FT-IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 2951, 2924, 2854, 1626, 1466, 1423, 1201, 1185, 1073, 1008, 981, 922, 850, 831, 783, 662, 536$ cm⁻¹;

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_{\text{R}} = 23.067$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] kein M⁺.

1,5,10-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,10-36**):

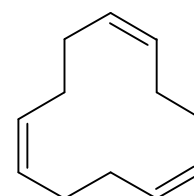
¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 6.10$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1H; 2-H), 6.06 - 5.99 (m, 2H; 6,9-H), 2.75 (bs, 4H; 11,12-H), 2.66 - 2.60 (m, 2H; 3-H), 2.38 - 2.25 (m, 2H; 4-H), 2.17 (m_c, 4H; 7,8-H) (*durch Differenzanalyse*);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 132.6$ und 131.4 und 130.7 (t; CBr–CH), 125.8 und 125.6 und 124.7 (q; CBr), 37.6 und 36.0 und 35.4 (s; CBr–CH₂), 29.1 und 28.0 (s; CH–CH₂) (*durch Differenzanalyse*);

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_{\text{R}} = 22.917$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] kein M⁺.

cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc*-7)

Variante A: durch Brom-Lithium-Austausch mit elementarem Lithium. ^[16] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 2.00 g (5.00 mmol) Tribromid-Gemisch **36** in 50 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit 2.9 mL (30 mmol, 6 Äquiv.) *tert.*-Butanol versetzt. Anschließend werden 479 mg (69.0 mmol, 13.8 Äquiv.) Lithium (gran.) zugegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt.



7.3. Liganden für Nickel(0)-Komplexe

Nach Erhitzen für 3 h am Rückfluss wird nicht umgesetztes Lithium bei Raumtemp. abgehebert und die Reaktionsmischung vorsichtig in Eiswasser gegeben. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, mit ges. Natriumchloridlsg. gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute (Rohprodukt): 502 mg (62 %) (Lit. ^[16]: 95 %, *cis,cis,cis*- (**ccc-7**) und *cis,cis,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (**cct-7**) im Verhältnis 1 : 0.25 (**ccc-7** : **cct-7**))

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 5.60 (m_c, 6H; CH, **ccc-7**), 5.52–5.25 (m, 6H; CH, **cct-7**), 2.17 (m_c, 12H; CH₂, **ccc-7**), 2.14–1.96 (m, 12H; CH, **cct-7**).

Variante B: durch Brom-Lithium-Austausch mit n-Butyllithium. ^[36] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 12.0 g (30 mmol) Tribromid-Gemisch **36** in 100 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es werden langsam 60 mL (96 mmol, 3.2 Äquiv.) *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 M) zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung vorsichtig mit Wasser gequecht. Anschließend wird mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein oranges Öl erhalten.

Ausbeute (Rohprodukt): 4.52 g (93 %) (Lit. ^[36]: 24 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = s. Kommentar;

Eine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR Signale von **ccc-7**, wie sie in der Literatur beschrieben ist, war nicht möglich. Eine der Hauptkomponenten konnte anhand von Referenzdaten ^[16] als 1,5,9-Tribrom-*cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatrien (**1,5,9-36**) identifiziert werden. Des Weiteren waren deutliche Signale von *n*-Butylsubstituenten erkennbar.

Variante C: durch Brom-Lithium-Austausch mit sek.-Butyllithium. In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 12.0 g (30.0 mmol) Tribromid-Gemisch **36** in 200 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es werden langsam 151 mL (182 mmol, 6.05 Äquiv.) *sek.*-Butyllithium in Cyclohexan (1.2 M) zugetropft. Anschließend wird für weitere 15 min gerührt und im Eisbad auf 0 °C erwärmt. Es wird solange vorsichtig Wasser zugegeben, bis sich der anfänglich bildende Niederschlag vollständig aufgelöst hat. Nach Extraktion mit *n*-Pentan, Waschen mit ges. Natriumchloridlsg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. soweit eingengt, dass ein Umfüllen des Konzentrates noch möglich ist. Das konzentrierte Rohprodukt wird über

7. Experimentelles

Aluminiumoxid (neutral) filtriert (Laufmittel: *n*-Pentan) und anschließend i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 4.48 g (92 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 5.61 (m_c, 6H; CH, *ccc-7*), 5.52–5.25 (m, 6H; CH, *cct-7*), 2.17 (m_c, 12H; CH₂, *ccc-7*), 2.14–1.96 (m, 12H; CH, *cct-7*).

Die Hauptkomponenten konnten anhand von Referenzdaten^[16,69] als *cis,cis,cis-* (*ccc-7*) und *cis,-cis,trans-*1,5,9-Cyclododecatrien (*cct-7*) im Verhältnis 1 : 0.15 (*ccc-7* : *cct-7*) identifiziert werden.

Variante D: durch Brom-Lithium-Austausch mit sek.-Butyllithium und cold quenching. In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 6.58 g (16.5 mmol) Tribromid-Gemisch **36** in 200 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es werden langsam 80 mL (100 mmol, 6.05 Äquiv.) *sek.-Butyllithium* in Cyclohexan (1.25 M) zugetropft. Anschließend wird für 15 min gerührt und in der Kälte ein Gemisch aus 3 mL (165 mmol, 3.3 Äquiv.) Wasser in 7 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Es wird in der Kälte gerührt, bis die anfänglich gebildeten Eiskristallite vollständig abreagiert sind. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und solange Wasser zugegeben, bis sich der Niederschlag vollständig aufgelöst hat. Nach Extraktion mit *n*-Pentan, Waschen mit ges. Natriumchloridlg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. soweit eingengt, dass ein Umfüllen des Konzentrates noch möglich ist. Das konzentrierte Rohprodukt wird über Aluminiumoxid (neutral) filtriert (Laufmittel: *n*-Pentan) und anschließend i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein farblosen Öl erhalten.

Ausbeute: 2.41 g (90 %)

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 5.61 (m_c, 6H; CH, *ccc-7*), 5.52–5.25 (m, 6H; CH, *cct-7*), 2.17 (m_c, 12H; CH₂, *ccc-7*), 2.14–1.96 (m, 12H; CH, *cct-7*).

Die Hauptkomponenten konnten anhand von Referenzdaten^[16,69] als *cis,cis,cis-* (*ccc-7*) und *cis,-cis,trans-*1,5,9-Cyclododecatrien (*cct-7*) im Verhältnis 1 : 0.14 (*ccc-7* : *cct-7*) identifiziert werden.

Variante E: durch Brom-Lithium-Austausch mit sek.-Butyllithium an isomerenreinem Tribromid 1,5,9-36. In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 6.38 g (16.0 mmol) kristallines Tribromid **1,5,9-36** in 120 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es werden langsam 77 mL (98 mmol, 6.1 Äquiv.) *sek.-Butyllithium* in Cyclohexan (1.27 M) zugetropft. Nach

beendeter Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und vorichtig mit Wasser gequenchet. Nach Extraktion mit Dichlormethan, Waschen mit ges. Natriumchloridlsg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute (Rohprodukt): 2.57 g (99 %)

¹H-NMR (500.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 5.61$ (m_c, 6H; CH), 2.17 (m_c, 12H; CH₂);

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 17.479$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 162 (8) [M⁺] (*isomerenrein*).

Das Rohprodukt enthielt noch geringe Verunreinigungen nicht näher identifizierbarer Substanzen, allerdings keine weiteren Konfigurationsisomere.

Reinigung durch Komplexierung/Dekomplexierung. In einem Schütteltrichter werden 5.42 g (33.4 mmol) 1,5,9-Cyclododecatrien-Isomerengemisch **ccc-7** und **cct-7** (Variante C²) in 80 mL *n*-Pentan gelöst. Anschließend wird mit 22.7 g (134 mmol, 4 Äquiv.) Silbernitrat in 80 mL Wasser versetzt und 1 min kräftig geschüttelt. Die org. Phase wird sofort abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit *n*-Pentan extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 80 mL Ammoniaklsg. (5 M) versetzt und wiederum mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Destillation im FV (1.0 · 10⁻² mbar, Kopftemp.: 32–34 °C) ergibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 3.02 g (56 %) (Lit. ^[16]: k. A.)

Sdp.: 32–34 °C (1.0 · 10⁻² mbar) (Lit. ^[16]: 108 °C (12.8 mbar));

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 5.61$ (m_c, 6H; CH), 2.17 (m_c, 12H; CH₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 133.0$ (t; CH), 30.0 (s; CH₂);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, TMS): $\delta = 5.58$ (m_c, 6H; CH), 2.17 (m_c, 12H; CH₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran, DEPT 135): $\delta = 131.2$ (t; CH), 28.9 (s; CH₂);

² Aus zwei unterschiedlich dimensionierten Ansätzen.

7. Experimentelles

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 162 (10) [M^+], 147 (6), 134 (17), 133 (23), 121 (14), 120 (14), 119 (27), 109 (3), 108 (8), 107 (10), 106 (12), 105 (16), 93 (60), 91 (46), 80 (69), 79 (100), 67 (86);

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 17.533$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 162 (10) [M^+];

FT-IR: (Film) $\tilde{\nu} = 3010, 2951, 2935, 2868, 1728, 1471, 738$ cm⁻¹;

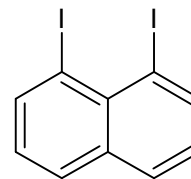
EA: (C₁₂H₁₈) ber.: 88.82 % (C), 11.18 % (H), gef.: 88.44 % (C), 11.52 % (H).

Zur Synthese der Komplexverbindungen mit Nickel(0) wurde *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ccc-7*) im FV ($4.6 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemp. umkondensiert. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemp. unter Inertbedingungen.

7.3.2. Synthese von 1,8-Diethylnaphthalin (37)

1,8-Diiodnaphthalin (42)

Es werden 10.1 g (64.0 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin (**43**) (evtl. Destillat) in 100 mL Schwefelsäure (6.9 M) suspendiert und auf –20 °C gekühlt. Innerhalb von 60 min werden 16.6 g (195 mmol, 3 Äquiv.) Natriumnitrit 50 mL Wasser zugetropft. Anschließend werden innerhalb von 30 min 66.4 g (400 mmol, 6.25 Äquiv.) Kaliumiodid in 50 mL Wasser zugetropft. Um Eisbildung zu vermeiden, wird nach Bedarf weitere Schwefelsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für mind. 2 h (Auf jeden Fall bis zur Beendigung der Gasentwicklung.) bei 80–90 °C gerührt (KPG-Rührwerk). Ein sich evtl. bildender Schaum wird durch Zugabe kleiner Mengen Diethylether zersetzt. Danach wird unter Eiskühlung solange festes Natriumhydroxid zugegeben, bis die Reaktionsmischung alkalisch ist. Der Rückstand wird i. Vak. filtriert, evtl. pulverisiert und für 72 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan Kaltextrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. konzentriert, in Cyclohexan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Waschen mit ges. Natriumthiosulfatlg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisation aus Cyclohexan ergibt gelbe Plättchen.



Ausbeute: 6.59 g (27 %) (Lit. ^[60,63]: 63 %)

DC: (Cyclohexan : Ethylacetat, 20 : 1) $R_f = 0.43$;

Schmp.: 108 °C (Cyclohexan) (Lit.: 109–110 °C^[60], 105 °C^[63]);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 8.42$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 2H; 4,5-H), 7.85 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 2H; 2,7-H), 7.08 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2, 7.4$ Hz, 2H; 3,6-H);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 144.0$ (t), 135.8 (q), 132.1 (q), 131.0 (t), 126.9 (t), 96.0 (q, C–I);

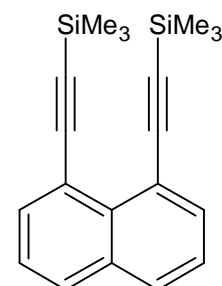
GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 19.733$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 379 (100) [M⁺], 253 (44) [M⁺ – I], 126 (66) [M⁺ – 2I], 100 (4), 99 (5), 98 (4), 87 (3), 74 (13), 62 (4), 50 (8);

FT-IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 1531, 1177, 1130, 802, 744$ cm⁻¹;

GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 21.415$ min.

1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin (45)

Variante A: durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung.^[61,62] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 950 mg (2.50 mmol) Diiodid **42** in 30 mL Diisopropylamin (abs.) gelöst. Zu dieser Lösung werden 57.8 mg (0.05 mmol, 2 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator und 19.0 mg (0.10 mmol, 4 Mol%) Kupfer(I)iodid-Cokatalysator gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min mit Inertgas gespült. Anschließend werden 0.76 mL (5.50 mmol, 2.2 Äquiv.) Trimethylsilylacetylen (**44**) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 22 h bei Raumtemp. und weitere 8 h bei 60 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Miniaufarbeitung (Dichlormethan/Wasser) und DC sowie GC/MS kontrolliert. Bei vollständiger Umsetzung wird mit Dichlormethan versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird über Aluminiumoxid (neutral) filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mit FLC^[124] (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan) unter UV-Kontrolle ($\lambda = 366$ nm). Es wird ein oranges Öl erhalten.



Ausbeute: 216 mg (27 %) (Lit.: 30 %^[61], 91 %^[62] (20 Mol% Pd-Kat.))

DC: (Cyclohexan : Dichlormethan, 5 : 1) $R_f = 0.39$;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 7.80$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz,

7. Experimentelles

$^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 2H; 2,7-H), 7.77 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 2H; 4,5-H), 7.38 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3, 7.3 \text{ Hz}$, 2H; 3,6-H), 0.31 (s, 18H; 2 Si(CH₃)₃);

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_{\text{R}} = 23.583 \text{ min}$; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 320 (100) [M⁺], 305 (44), 289 (2), 261 (2), 189 (2), 73 (25).

Variante B: durch Kumada-Kupplung. In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 12.5 mL (12.5 mmol, 2.5 Äquiv.) Ethylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (1 M) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es werden 1.73 mL (12.5 mmol, 2.5 Äquiv.) Trimethylsilylacetylen (**44**) zugegeben und die Reaktionslösung innerhalb von 45 min auf Raumtemp. erwärmt. Es werden 1.90 g (5 mmol) Diiodid **42** und 116 mg (0.10 mmol, 2 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator zugegeben. Während der 48 h am Rückfluss wird der Reaktionsverlauf mittels Miniaufarbeitung (Dichlormethan/Wasser) und DC sowie GC/MS kontrolliert. Bei vollständiger Umsetzung wird mit Dichlormethan versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird über Aluminiumoxid (neutral) filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mit FLC^[124] (Kieselgel, Laufmittel: *n*-Pentan) unter UV-Kontrolle ($\lambda = 366 \text{ nm}$). Es wird ein oranges Öl erhalten.

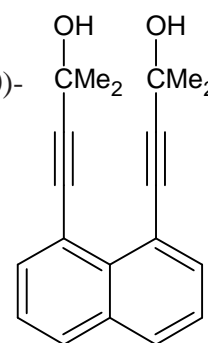
Ausbeute: 1.13 g (71 %)

DC: (*n*-Pentan : Dichlormethan, 5 : 1) $R_{\text{f}} = 0.45$;

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_{\text{R}} = 23.533 \text{ min}$; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 320 (100) [M⁺].

1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butylnyl)naphthalin (**46**)^[82]

In einer sekurierten Apparatur (Methode B) werden 7.60 g (20.0 mmol) 1,8-Diiodid **42**, 1.16 g (1.00 mmol, 5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)-Katalysator und 381 mg (2.00 mmol, 10 Mol%) Kupfer(I)iodid-Cokatalysator vorgelegt. Nach Zugabe von 100 mL Diisopropylamin (abs., entgast) und 19.4 mL (200 mmol, 10 Äquiv.) 3-Hydroxy-3-methyl-1-butin (**49**) (entgast) wird bei Raumtemp. für 16 h gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Miniaufarbeitung (ges. Natriumchloridlg./Ethylacetat) und DC kontrolliert. Bei vollständiger Umsetzung wird i. Vak. konzentriert. Nach Aufnahme in Ethylacetat



wird von unlöslichen Bestandteilen filtriert und mit Wasser und ges. Natriumchloridlsg. gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mittels FLC^[124] (Kieselgel, Gradient, Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat, 5 : 1 auf 3 : 1). Es wird ein rötlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.03 g (86 %) (Lit.^[82]: 99 %)

1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)naphthalin (**46**):

DC: (Cyclohexan : Ethylacetat, 2 : 1) $R_f = 0.36$, (Cyclohexan : Ethylacetat, 5 : 1): $R_f = 0.15$, violett ($\lambda = 366$ nm);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS, D₂O-Aus.): $\delta = 7.76$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 2H; 4,5-H), 7.68 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 2H; 2,7-H), 7.38 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3, 7.2$ Hz, 2H; 3,6-H), 4.20 (bs, 2H; OH), 1.68 (s, 12H; 2 C(CH₃)₂OH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 135.0$ (t; Ar-H), 133.9 (q; Ar), 131.0 (q; Ar), 129.4 (t; Ar-H), 125.3 (t; Ar-H), 120.3 (q; Ar), 100.3 (q; ArC≡C-R), 82.2 (q; Ar-C≡CR), 65.8 (q; C-C(CH₃)₂OH), 31.5 (p; CH₃);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 292 (55) [M⁺], 273 (31), 259 (67), 244 (14), 218 (19), 217 (55), 216 (83), 215 (100), 205 (49), 202 (50), 191 (28), 190 (41), 189 (51), 176 (12), 165 (18);

LR-MS (ESI): m/z (%) [Frag.] 315 (100) [M⁺ + Na];

GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 24.025$ min.

2,7-Dihydroxy-2,7-dimethyl-3,5-octadiin, Bis-MEBYNOL (**50**):

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS, D₂O-Aus.): $\delta = 1.94$ (bs, 2H; OH), 1.54 (s, 12H; 2 C(CH₃)₂OH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 84.0$ (q), 66.3 (q), 65.6 (q, C-C(CH₃)₂OH), 31.0 (p, CH₃);

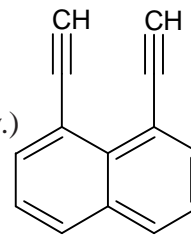
LR-MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] 189 (1), 161 (2), 149 (100), 133 (10), 123 (1), 105 (4), 91 (6), 69 (2);

LR-MS (ESI): m/z (%) [Frag.] 189 (100) [M⁺].

7. Experimentelles

1,8-Diethylnaphthalin (37)

Variante A: durch Desilylierung von 45. ^[61] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 533 mg (1.70 mmol) 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin (**45**) in 40 mL Tetrahydrofuran (abs.) gelöst und mit 1.34 g (4.25 mmol, 2.5 Äquiv.) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat versetzt. Es wird ü. N. bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. konzentriert und anschließend in *n*-Pentan aufgenommen. Nach Waschen mit ges. Natriumchloridlsg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mittels FLC ^[124] (Kieselgel, Gradient, Cyclohexan auf Cyclohexan : Dichlormethan, 5 : 1) unter UV-Kontrolle ($\lambda = 366$ nm). Es wird ein farbloser, kristalliner Feststoff isoliert.



Ausbeute: 240 mg (80 %) (Lit. ^[61]: 95 %)

DC: (Cyclohexan : Dichlormethan, 5 : 1) $R_f = 0.36$, (Cyclohexan : Ethylacetat, 2 : 1) $R_f = 0.27$;

Schmp.: 71–73 °C (Cyclohexan/Dichlormethan) (Lit.: 74–75 °C ^[61], 73–73.5 °C (*n*-Pentan) ^[59]);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 7.85$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz,

$^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 2H; 4,5-H), 7.82 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 2H; 2,7-H), 7.43 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 8.3, 7.4$ Hz, 2H; 3,6-H), 3.46 (s, 2H; C≡CH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 136.1$ (t; Ar–H), 133.9 (q; C-4a), 131.3 (q; C-8a), 130.3 (t; Ar–H), 125.5 (t; Ar–H), 119.5 (q; C-1,8), 85.4 (t; Ar–C≡CH), 83.1 (q; Ar–C≡CH);

GC/MS (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 17.500$ min; (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 176 (100) [M⁺], 150 (7), 111 (2), 100 (2), 63 (3).

Bereits nach wenigen Tagen war die Substanz vollständig geschwärzt.

Variante B: durch Aceton-Abspaltung mit Natriumhydroxid (kat.) von 46. ^[86,88] In einer sekurierten Apparatur (Methode A) werden 293 mg (1.00 mmol) 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**46**) in 40 mL Toluol (abs.) gelöst und mit 2 mg (5 Mol%) Natriumhydroxid versetzt. Die Reaktionslösung wird zuerst ü. N. bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 6 h am Rückfluss gehalten. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert. Die Reaktionslösung wird über Aluminiumoxid (neutral) filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 192 mg (> 100 %, enthält Nebenprodukte)

DC: (Cyclohexan : Ethylacetat, 5 : 1) R_f = kein identifizierbarer Spot;

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = s. u.;

Eine eindeutige Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **37** war nicht möglich.

Variante C: durch Aceton-Abspaltung mit Natriumhydroxid (übersch.) von 46. Es werden 164 mg (561 μmol) 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**46**) in 20 mL 1-Butanol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 90.0 mg (2.24 mmol, 4 Äquiv.) Natriumhydroxid (pulverisiert) auf einmal zugegeben und weitere 60 min am Rückfluss gehalten. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. konzentriert (Badtemp.: 70 °C), der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Waschen mit ges. Natriumchloridlsg. und Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute (Rohprodukt): 112 mg (> 100 %, enthält Nebenprodukte)

DC: (Cyclohexan : Ethylacetat, 5 : 1) R_f = 0.19 und 0.46 (violett, λ = 366 nm, später braun);

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 7.84–7.69 (m, 8H; 2,7,4,5-H **37** und **53**), 7.40 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.3 Hz, 2H; 3,6-H **37**), 7.391 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.3 Hz, 1H; **53**), 7.386 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.3 Hz, 1H; **53**), 3.52 (s, 1H; $\text{C}\equiv\text{CH}$ **53**), 3.46 (s, 2H; $\text{C}\equiv\text{CH}$ **37**), 2.40 (bs, 1H; OH **53**), 1.66 (s, 6H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ **53**);

GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): τ_R = 16.553 **37**, 20.810 **53** min.

Die Analytik nach 1.5 h ergab eine nur unvollständige Aceton-Abspaltung. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigte ein Verhältnis der Substanzen 1-Ethynyl-8-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**53**) und 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) von 1 : 0.7. Eine erneute Durchführung bei gleichen Bedingungen unter Verlängerung der Reaktionszeit um 60 min führte zu einer nahezu vollständigen Zersetzung von **37**.

Variante D. durch Aceton-Abspaltung mit Kaliumhydroxid (übersch.) von 46. Es werden 3.30 g (11.3 mmol) 1,8-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)naphthalin (**46**) in 150 mL 2-Propanol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Heizquelle entfernt und die Reaktionslsg. mit 2.54 g (45.2 mmol, 4 Äquiv.) Kaliumhydroxid versetzt. Es wird für 5 h auf 90 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Miniaufarbeitung (ges. Natriumchloridlsg./Ethylacetat) und GC kontrolliert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird von unlöslichen Bestandteilen filtriert, der Filterkuchen mit Cyclohexan gewaschen und das Filtrat i. Vak. konzentriert. Es wird in Ethylacetat/Cyclohexan (1 : 1) aufgenommen und mit 5 N Salzsäure und ges. Natriumchloridlsg. gewa-

7. Experimentelles

schen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels FLC^[124] (Kieselgel, *n*-Pentan : Toluol, 25 : 1) getrennt. Es wird ein bräunliches Öl isoliert, das allmählich kristallisiert.

Ausbeute: 950 mg (48 %)

DC (*n*-Pentan : Toluol, 25 : 1): $R_f = 0.21$, (Cyclohexan : Ethylacetat, 5 : 1) $R_f = 0.52$;

Schmp.: 72.4–72.8 °C (Sublimat) (Lit.: 74–75 °C^[61], 73–73.5 °C (*n*-Pentan)^[59]);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 7.84$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 2H; 4,5-H), 7.82 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 2H; 2,7-H), 7.42 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2, 7.3$ Hz, 2H; 3,6-H), 3.44 (s, 2H; C \equiv CH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 136.0$ (t; Ar–H), 133.8 (q; C-4a), 131.3 (q; C-8a), 130.3 (t; Ar–H), 125.5 (t; Ar–H), 119.4 (q; C-1,8), 85.3 (t; Ar–C \equiv CH), 83.1 (q; Ar–C \equiv CH);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 176 (100) [M⁺], 150 (8), 102 (3), 98 (2), 88 (12), 75 (9);

LR-MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] 177 (100) [M + H⁺];

FT-IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3272, 2102, 1367, 1345, 1221, 826, 764, 617, 605$ cm⁻¹;

EA: (C₁₄H₈) ber.: 95.42 % (C), 4.58 % (H); gef.: 95.74 % (C), 4.91 % (H);

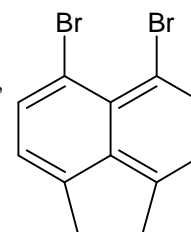
GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 16.589$ min.

Die Lagerung erfolgte bei –20 °C im Dunkeln unter Inertbedingungen. Zur Synthese der Komplexverbindungen mit Nickel(0) wurde 1,8-Diethylnaphthalin (**37**) im Feinvakuum sublimiert ($4.6 \cdot 10^{-3}$ mbar, Badtemp.: 30–35 °C).

7.3.3. Synthese von 5,6-Diethinylacenaphthen (**39**)

5,6-Dibromacenaphthen (**58**)^[93]

Es werden 30.8 g (200 mmol) Acenaphthen (**59**) in 100 mL *N,N'*-Dimethylformamid suspendiert. Anschließend werden unter Eiskühlung 78.3 g (440 mmol, 2.2 Äquiv.) *N*-Bromsuccinimid in 200 mL *N,N'*-Dimethylformamid so zuge-
tropft, dass die Innentemp. 15 °C nicht übersteigt. Es wird ü. N. ohne weite
Kühlmittelzugabe gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und mehr-
mals mit wenig Ethanol gewaschen. Der Filterkuchen wird in Ethanol aufgenommen und für 3 h



am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Filtration wird erneut mit wenig Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisation aus Chloroform wird ein hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 12.0 g (19 %) (Lit.: 25 %^[93], 15–20 %^[92], 25 %^[127])

Schmp.: 172–173 °C (Chloroform) (Lit.: 173–175 °C (Chloroform)^[93], 174–176 °C (Tetrachlorkohlenstoff)^[92]);

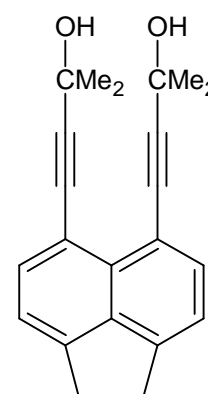
¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 7.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 4,7-H), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 3,8-H), 3.31 (s, 4H; CH₂);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): δ = 147.1 (q), 142.0 (q), 135.8 (t), 127.8 (q), 121.0 (t), 114.4 (q), 30.1 (s; CH₂);

FT-IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2938, 2910, 1856, 1596, 1560, 1432, 1406, 1346, 1322, 1252, 1225, 1103, 1020, 1008, 835, 808 cm⁻¹.

5,6-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)acenaphthen (**61**)^[82]

In einer sekurierten Apparatur (Methode B) werden 3.12 g (10.0 mmol) 5,6-Dibromid **58**, 578 mg (0.50 mmol, 5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)-Katalysator und 191 mg (1.00 mmol, 10 Mol%) Kupfer(Diodid)-Cokatalysator vorgelegt. Nach Zugabe von 100 mL Piperidin (abs., entgast) und 5.82 mL (60.0 mmol, 6 Äquiv.) 3-Hydroxy-3-methyl-1-butin (**49**) (entgast) wird für 24 h bei 90 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Miniaufarbeitung (ges. Natriumchloridlsg./Ethylacetat) und DC kontrolliert. Bei vollständiger Umsetzung wird i. Vak. konzentriert. Nach Aufnahme in Ethylacetat wird von unlöslichen Bestandteilen filtriert und mit Wasser und ges. Natriumchloridlsg. gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mittels FLC^[124] (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan : Ethylacetat, 7 : 3). Es wird ein oranger Feststoff isoliert.



Ausbeute: 2.96 g (93 %) (Lit.^[82]: 97 %)

7. Experimentelles

DC: (Cyclohexan : Ethylacetat, 7 : 3) $R_f = 0.31$;

Schmp.: 171–172 °C (Lit.: 172–173 °C (Chloroform)^[82]);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS, D₂O-Aus.): $\delta = 7.61$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 4,7-H), 7.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 3,8-H), 4.15 (bs, 2H; OH), 3.36 (s, 4H; CH₂), 1.68 (s, 12H; C(CH₃)₂OH);

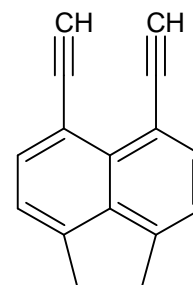
¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 147.4$ (q; Ar), 139.3 (q; Ar), 136.1 (t; Ar–H), 129.5 (q; Ar), 119.5 (t; Ar–H), 115.8 (q; Ar), 98.2 (q; Ar–C≡C–R), 81.9 (q; Ar–C≡C–R), 65.9 (q; C–C(CH₃)₂OH), 31.7 (p; CH₃), 30.3 (s; CH₂);

LR-MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] 318 (100) [M⁺], 299 (26), 285 (96), 259 (36), 257 (33), 241 (82), 231 (20), 215 (19), 202 (16), 189 (13), 176 (4);

GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): $\tau_R = 24.182$ min.

5,6-Diethinylacenaphthen (39)

Es werden 2.86 g (9.00 mmol) 5,6-Bis(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)acenaphthen (**61**) in 150 mL 2-Propanol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Heizquelle entfernt und mit 2.02 g (36.0 mmol, 4 Äquiv.) Kaliumhydroxid versetzt. Es wird für 4 h auf 90 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Miniaufarbeitung (ges. Natriumchloridlg./Ethylacetat) und GC kontrolliert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird von unlöslichen Bestandteilen filtriert, der Filterkuchen mit Cyclohexan gewaschen und das Filtrat i. Vak. konzentriert. Es wird in Ethylacetat/Cyclohexan (1 : 1) aufgenommen und mit 5 N Salzsäure und ges. Natriumchloridlg. gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels FLC^[124] (Kieselgel, *n*-Pentan : Toluol, 25 : 1) getrennt. Es wird ein oranger Feststoff isoliert.



Ausbeute: 1.06 g (58 %)

DC: (*n*-Pentan : Toluol, 25 : 1) $R_f = 0.29$;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 7.73$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 4,7-H), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2H; 3,8-H), 3.37 (s, 4H; C₂H₄), 3.35 (s, 2H; C≡CH);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D] Chloroform, 300 K, Chloroform, DEPT 135): $\delta = 148.3$ (q; Ar), 139.1 (q; Ar), 137.0 (t; Ar–H), 129.8 (q; Ar), 119.7 (t; Ar–H), 114.9 (q; Ar), 83.1 (q; Ar–C≡CH), 83.1

(t; Ar–C≡CH), 30.4 (s; CH₂);

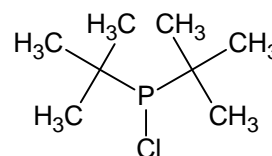
GC (50 °C // 5 min // 50–250 °C // 10 °C · min⁻¹): τ_R = 19.404 min.

Die Lagerung erfolgte bei –20 °C im Dunkeln unter Inertbedingungen.

7.3.4. Synthese von Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (68)

Di-*tert.*-butyl-chlorphosphin (69) ^[101]

In einer sekurierten Apparatur (Methode B) werden 3.00 mL (34.3 mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid (**70**) in 50 mL *n*-Pentan (abs., entgast) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 45.8 mL (68.7 mmol, 2 Äquiv.) *tert.*-Butyllithium in *n*-Pentan (1.5 M) zutropft. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und ü. N. gerührt. Es wird von ausgefallenem Niederschlag abgedrückt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan (abs., entgast) aufgenommen, 15 min gerührt und erneut abgedrückt. Das Lösungsmittel wird bei Umgebungsdruck destillativ entfernt. Das leicht trübe Konzentrat wird im Grobvakuum fraktionierend destilliert. Es wird eine klare, an Luft rauchende Flüssigkeit isoliert.



Ausbeute: 5.46 g (87 %) (Lit. ^[101]: 90 %)

Sdp.: 84 °C (20 mbar);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): δ = 1.22 (d, ³J(P,H) = 12.2 Hz, 18H; C(CH₃)₃);

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D] Chloroform, 300 K, H₃PO₄ (extern)): δ = 146.9;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, TMS): δ = 1.07 (d, ³J(P,H) = 12.1 Hz, 18H; C(CH₃)₃);

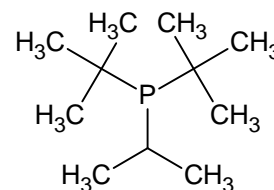
LR-MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] 199 (32) [O=P(C(CH₃)₃)₃³⁷Cl + H⁺ Oxidationsprodukt von **69**], 199 (32) [O=P(C(CH₃)₃)₃³⁷Cl + H⁺, 197 (100) [O=P(C(CH₃)₃)₃³⁵Cl + H⁺ Oxidationsprodukt von **69**];

LR-MS (ESI): m/z (%) [Frag.] 221 (30) [O=P(C(CH₃)₃)₃³⁷Cl + Na⁺ Oxidationsprodukt von **69**], 219 (100) [O=P(C(CH₃)₃)₃³⁵Cl + Na⁺ Oxidationsprodukt von **69**].

7. Experimentelles

Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (68)

In einer sekurierten Apparatur (Methode B) werden 2.89 g (16.0 mmol) Di-*tert.*-butyl-chlorphosphin (**69**) in 20 mL *n*-Pentan (abs., entgast) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden langsam 24.0 mL (16.8 mmol, 1.05 Äquiv.) *iso*-Propyllithium in *n*-Pentan (0.7 M) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und ü. N. gerührt. Es wird von ausgefallenem Niederschlag abgedrückt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan (abs., entgast) aufgenommen, 15 min gerührt und erneut abgedrückt. Das Lösungsmittel wird bei Umgebungsdruck destillativ entfernt. Das leicht trübe Konzentrat wird im Grobvakuum fraktionierend destilliert. Es wird eine klare Flüssigkeit isoliert.



Ausbeute: 2.44 g (80 %) (Lit. ^[128]: k. A. %)

Sdp.: 102 °C (20 mbar);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D] Chloroform, 300 K, TMS): $\delta = 1.94$ (m_c , 1H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 10.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 6H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.8$ Hz, 18H; P- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$);

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D] Chloroform, 300 K, H_3PO_4 (extern)): $\delta = 47.2$;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 1.79$ (sep, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 1H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 ((dd, $^3J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz, 18H; P- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol, DEPT 135): $\delta = 33.4$ (q, d, $^1J(\text{P,C}) = 27.4$ Hz; P- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (p, d, $^2J(\text{P,H}) = 13.9$ Hz; P- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.4 (t, d, $^1J(\text{P,C}) = 28.0$ Hz; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (p, d, $^2J(\text{C,P}) = 13.9$ Hz; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$);

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D6] Benzol, 300 K, H_3PO_4 (extern)): $\delta = 47.1$;

¹H-NMR (300.1 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran): $\delta = 1.90$ (dsep, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 0.8$ Hz, 1H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 10.5$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 6H; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.5$ Hz, 18H; P- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$);

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran, DEPT 135): $\delta = 33.4$ (q, d, $^1J(\text{P,C}) = 27.4$ Hz; P- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (p, d, $^2J(\text{P,C}) = 14.0$ Hz; P- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 25.4 (t, d, $^1J(\text{P,C}) = 26.1$ Hz; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (p, d, $^2J(\text{P,C}) = 14.0$ Hz; P- $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$);

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, H_3PO_4 (extern)): $\delta = 47.3$;

FT-IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 2988, 2959, 2893, 2864, 1474, 1386, 1365, 1173, 1034, 933, 810, 619\text{ cm}^{-1}$.

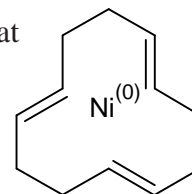
Zur Synthese der Komplexverbindungen mit Nickel(0) wurde Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**) im FV ($2.4 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemp. umkondensiert. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemp. unter Inertbedingungen.

7.4. Nickel(0)-Komplexe

Alle beschriebenen Reaktionen werden unter strikten Inertbedingungen in sekurierten Apparaturen (Methode B) durchgeführt. Es werden ausschließlich absolutierte und entgaste (deuterierte) Lösungsmittel verwendet. Die verwendeten Apparaturen und Hauptarbeitsschritte werden in Kapitel 5.1 *Synthese und Handhabung von Nickel(0)-Komplexen: Eine Anleitung* detailliert beschrieben.

7.4.1. Synthese von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5)

In einer Sublimationsapparatur werden 14.0 g (54.4 mmol) Nickel(II)acetylacetonat (**71**) (techn., gemörsert) i. FV ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mbar, Ofentemp.: 170–180 °C) sublimiert. Anschließend wird das Sublimat mit 30 mL Tetrahydrofuran unter Rückfluss aus der Sublimatkugel gewaschen. Nach Befreiung vom Lösungsmittel i. FV wird ein intensiv grüner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 14.0 g (99.9 %)

In einer Reaktionsapparatur werden 14.0 g (54.4 mmol) Nickel(II)-Edukt **71** (sublimiert) in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden 19.0 g (117 mmol, 2.15 Äquiv) *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ttt*-**7**) in 30 mL Tetrahydrofuran (entgast) zugegeben. Danach werden 17.5 mL (114.24 mmol, 2.1 Äquiv.) Diethylaluminiummethoxid (**72**) in 10 mL Tetrahydrofuran im Tropftrichter vorgelegt. Das Reduktionsmittel wird bei 2–4 °C langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird ü. N. bei 0–2 °C gerührt. Das Rührwerk wird abgestellt und die Lösung nach 1–2 h von ausgefallenem Feststoff in eine Kristallisationsapparatur abgedrückt. Die Lösung des Rohproduktes wird stufenweise bei –78 °C kristallisiert und die überstehende Lösung rück-abgedrückt. Das kristalline Rohprodukt wird in 20 mL Diethylether gelöst und in eine kalte (–78 °C) Sublimationsampulle abgedrückt. Nach erneuter Kristallisation wird das Lösungsmittel zuerst in der

7. Experimentelles

Kälte, später bei Raumtemp. i. FV vollständig entfernt. Der überschüssige Ligand **ttt-7** wird bei Raumtemp. innerhalb von 24 h i. HV ($< 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Anschließend wird der Komplex **ttt-5** bei 40–50 °C i. HV durch Sublimation als merlotroter, metallisch glänzender Feststoff isoliert.

Ausbeute: 7.20 g (60 %) (Lit. ^[109]: 75 %)

Schmp.: 102–104 °C (teilw. Zers., Sublimat) (Lit. ^[109]: 102 °C, teilw. Zers., 100 Mol% **ttt-5**);

¹H-NMR (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.28$ (m_c, 6H; CH), 2.39 (m_c, 6H; CH_{ax}.H_{äq.}), 1.99 (m_c, 6H; CH_{ax}.H_{äq.});

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol, DEPT 135): $\delta = 106.4$ (t; CH), 41.1 (s; CH₂);

EA: (C₁₂H₁₈Ni) ber.: 65.23 % (C), 8.21 % (H), gef.: 64.85 % (C), 8.63 % (H);

Gehalt-Ni: (C₁₂H₁₈Ni) ber.: 26.56 %, gef.: 26.6 % (Einwaage: 212.9 mg).

7.4.2. Stabilisierung von *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ttt-5**) mit Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**)

In einem 10 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen werden 0.5 Äquiv. Phosphin-Additiv **68** in 2 mL deuteriertem Lösungsmittel vorgelegt. Zu dieser Lösung wird 1 Äquiv. all-*trans*-Nickel(0)-Komplex **ttt-5** gegeben und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Die so präparierte NMR-Probe ist über mehrere Tage ohne Bildung eines Nickelspiegels stabil.

¹H-NMR (200.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.28$ (m_c, 6H; CH **ttt-5**), 2.39 (m_c, 6H; CH_{ax}.H_{äq.} **ttt-5**), 1.99 (m_c, 6H; CH_{ax}.H_{äq.} **ttt-5**), 1.30 ((dd, ³J(P,H) = 10.5 Hz, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 6H; P–CH(CH₃)₂ **68**), 1.18 (d, ³J(H,P) = 10.5 Hz, 18H; P–C(CH₃)₃ **68**); (Das Septett des Phosphins **68** (1H, R₂P–CH(CH₃)₂) war wegen Überlagerung nicht eindeutig auswertbar.)

¹³C-NMR (50.3 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol, DEPT 135): $\delta = 107.2$ (t; CH **ttt-5**), 41.8 (s; CH₂ **ttt-5**), 33.5 (q, d, ¹J(C,P) = 27.6 Hz; P–C(CH₃)₃ **68**), 31.7 (p, d, ²J(C,P) = 13.9 Hz; P–C(CH₃)₃ **68**), 25.5 (t, d, ¹J(C,P) = 28.4 Hz; P–CH(CH₃)₂ **68**), 24.0 (p, d, ²J(C,P) = 13.7 Hz; P–CH(CH₃)₂ **68**);

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D6] Benzol, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = 46.8$ (**68**);

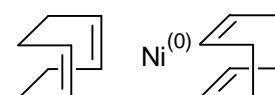
⁶¹Ni-NMR (35.8 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Ni(CO)₄ (substitutiv), c = 0.17 mol · L⁻¹): $\delta = 75$ (s; $\nu_{1/2} = 3.9$ kHz) (*fid shift*);

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran): $\delta = 4.36$ (m_c , 6H; CH *ttt*-**5**), 2.38 (m_c , 6H; CH_{ax.}H_{äq.} *ttt*-**5**), 2.02 (m_c , 6H; CH_{ax.}H_{äq.} *ttt*-**5**), 1.34 ((dd, $^3J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 6H; P-CH(CH₃)₂ **68**), 1.20 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.5$ Hz, 18H; P-C(CH₃)₃ **68**); (Das Septett, 1H, $R_2\text{P-CH}(\text{CH}_3)_2$ des Phosphins **68** war wegen Überlagerung nicht eindeutig auswertbar.)

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = 47.4$ (Phosphin-Additiv **68**).

7.4.3. Synthese von Bis(*cis,cis*-1,5-cyclooctadien)nickel(0) (*cc*-**6**)

Variante A: durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid. ^[111] In einer Reaktionsapparatur werden 1.28 g (5.00 mmol) Nickel(II)acetylacetonat (**71**) (tech.) vorgelegt und bei 120 °C i. FV getrocknet. Anschließend werden 2.46 mL (20.0 mmol, 4 Äquiv.) *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (*cc*-**8**) in 25 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt. Es werden langsam 12.5 mL (15.5 mmol, 2.5 Äquiv.) Diisobutylaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (1 M) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf 0 °C erwärmt, mit 65 mL Diethylether versetzt und nach erneutem Abkühlen auf -78 °C ü. N. stehen gelassen. Es fallen gelbe Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird abgedrückt und der kristalline Feststoff solange mit kaltem Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung klar ist. Restether wird zuerst in der Kälte, später bei Raumtemp. i. FV entfernt. Die Reaktionskolben wird im Inertgasstrom an die HV-Anlage angehängt und evakuiert. Anschließend wird der Komplex *cc*-**6** i. HV ($< 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei 60 °C durch Sublimation (überwiegend Zers.) als zitronengelber, kristalliner Feststoff isoliert.



Ausbeute: 140 mg (10 %) (Lit. ^[111]: 40 % (Umkristallisation))

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.26$ (s, 8H; CH), 2.03 (s, 16H; CH₂) (freier Ligand durch teilw. Zers. der NMR-Probe);

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol, DEPT 135): $\delta = 89.4$ (t; CH), 30.6 (s; CH₂).

7. Experimentelles

Variante B. durch Ligandenaustausch an *trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)* (**ttt-5**) mit *cis,cis-1,5-Cyclooctadien* (**cc-8**). In einem 10 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen werden 4 Äquiv. Cyclooctadien **cc-85** in 2 mL deuteriertem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 0.5 Äquiv. Phosphin-Additiv **68** versetzt. Zu dieser Lösung wird 1 Äquiv. *trans*-Nickel(0)-Komplex **ttt-5** gegeben und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt.

¹H-NMR (500.1 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran): $\delta = 4.98$ (s, 6H; CH **ttt-7**), 4.30 (s, 8H; CH **cc-6**), 2.08 (s, 12H; CH₂ **ttt-7**), 2.01 (s, 16H; CH₂ **cc-6**), 1.90 (sep, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H; P-CH(CH₃)₂ **68**), 1.34 (dd, ³J(P,H) = 10.6 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 6H; P-CH(CH₃)₂ **68**), 1.20 (d, ³J(P,H) = 10.5 Hz, 18H; P-C(CH₃)₃ **68**);

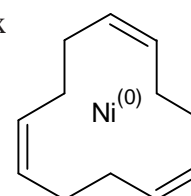
¹³C-NMR (125.8 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran, DEPT 135): $\delta = 132.1$ (t; CH **ttt-7**), 90.3 (t; CH **cc-6**), 33.4 (q, d, ¹J(P,C) = 27.4 Hz; P-C(CH₃)₃ **68**) 33.2 (s; CH₂ **ttt-7**), 31.2 (s; CH₂ **cc-6**), 23.7 (p, d, ²J(C,P) = 13.8 Hz; P-CH(CH₃)₂ **68**); (C-primär, Dublett P-C(CH₃)₃ und C-tertiär, Dublett P-CH(CH₃)₂ des Phosphins **68** waren wegen Überlagerung nicht eindeutig auswertbar.)

³¹P-NMR (202.5 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = 47.7$ (Phosphin-Additiv **68**).

Die so präparierte NMR-Probe enthielt keine erkennbaren Anteile von metallischem Nickel.

7.4.4. Synthese von *cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)* (**ccc-5**)

In einer Reaktionsapparatur werden 1.57 g (7.11 mmol) *trans*-Nickel(0)-Komplex **ttt-5** vorgelegt. Die Ampulle wird evakuiert und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend werden 20 mL Diethylether aufkondensiert. Es wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 1.27 g (7.84 mmol, 1.1 Äquiv.) Ligand **ccc-7** i. FV aufkondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wird für 30 min geschwenkt



(Farbumschlag, rot \rightarrow gelb-braun). Anschließend wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Flüchtige Bestandteile werden zuerst in der Kälte, später bei Raumtemp. i. FV entfernt. Es werden blassgelbe Nadeln erhalten.

Ausbeute (Rohprodukt): n. b. mg (n.b. %) (Lit. ^[44]: 75 %)

¹H-NMR (200.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.80$ (m_c, 6H; CH), 2.45–2.13 (m, 12H; CH₂);

Die Reaktionsapparatur wird im Inertgasstrom kalt an die HV-Anlage angehängt und evakuiert. Restether und *trans*-Ligand **ttt-7** werden bei Raumtemp. i. HV ($< 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Anschließend wird der Komplex **ccc-5** bei 60 °C i. HV ($< 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) durch Sublimation (teilw. Zers.) als zitronengelber, kristalliner Feststoff isoliert.

Beim Öffnen der Isolierapparatur unter Inertbedingungen trat augenblicklich Zersetzung ein. Im Zersetzungsprodukt konnte anhand von Referenzdaten *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (**ccc-7**) als einziger Ligand nachgewiesen werden.

7.4.5. Stabilisierung von *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (**ccc-5**) mit Di-*tert.*-butyl-*iso*-propylphosphin (**68**)

In einem 10 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen werden 0.5 Äquiv. Phosphin-Additiv **68** in 2 mL deuteriertem Lösungsmittel vorgelegt. Zu dieser Lösung wird 1 Äquiv. *trans*-Nickel(0)-Komplex **ttt-5** gegeben und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Anschließend wird 1 Äquiv. *cis*-Nickel(0)-Ligand **ccc-7** zugegeben und 30 min geschüttelt (Farbumschlag, rot → gelb-orange).

⁶¹Ni-NMR (35.8 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Ni(CO)₄ (substitutiv), $c = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): $\delta = 22$ (*fid shift*) bzw. 17 (*Differenzbildung*) (s; $\nu_{1/2} = 8.9 \text{ kHz}$);

¹H-NMR (500.1 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran): $\delta = 4.97$ (s, 6H; CH **ttt-7**), 4.83–4.76 (m, 6H; CH **ccc-5**), 2.48–2.32 (m, 12H; CH₂ **ccc-5**), 2.01 (s, 16H; CH₂ **ttt-7**), 1.90 (sep, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 1H; P–CH(CH₃)₂ **68**), 1.34 (dd, ³*J*(P,H) = 9.8 Hz,

³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 6H; P–CH(CH₃)₂ **68**), 1.20 (d, ³*J*(H,P) = 10.0 Hz, 18H; P–C(CH₃)₃ **68**);

¹³C-NMR (125.8 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran, DEPT 135): $\delta = 132.3$ (t; CH **ttt-7**), 89.8 (t; CH **ccc-5**), 33.3 (s; CH₂ **ttt-7**), 29.5 (s; CH₂ **ccc-5**); (*Die ¹³C-NMR Signale des Phosphins 68 waren wegen Überlagerungen nicht eindeutig auswertbar.*)

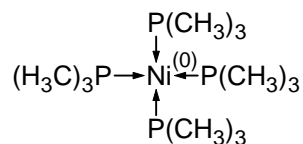
³¹P-NMR (202.5 MHz, [D8] Tetrahydrofuran, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = 47.7$ (Phosphin **68**).

Die so präparierte NMR-Probe war über mehrere Tage ohne Bildung eines Nickelspiegels stabil.

7. Experimentelles

7.4.6. Synthese von Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (**73**)

Es werden 88 mg (0.81 mmol, 2.25 Äquiv.) Ligand (**cc-8**) in 2 mL Deuterobenzol gelöst, mit 80 mg (0.36 mmol) *trans*-Nickel(0)-Komplex *ttt-5* versetzt und 30 min geschwenkt (Farbumschlag, rot → orange). Anschließend wird mit 2.52 g (2.88 mmol, 8 Äquiv.) Trimethylphosphin (**84**) in Tetrahydrofuran (1 M) (entgast) versetzt und erneut für 30 min geschwenkt (Farbumschlag, orange → gelb). Es wird auf 0 °C gekühlt und i. FV vom Lösungsmittel befreit. Anschließend werden überschüssiges **84** und **cc-8** i. FV ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemp. entfernt.



Ausbeute (korr.): 111 mg (86 %) (Lit. ^[103]: k. A. %)

¹H-NMR (200.1 MHz, [D₆] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.41\text{--}4.06$ (m, 6H; CH **77**), $2.26\text{--}1.92$ (m, 9H; CH_{ax.}H_{äq.} und CH_{ax.}H_{äq.} **77**), 1.52 (s, 36H; P(CH₃)₃ **73**), 0.95 (d, ²J(P,H) = 4.7 Hz, 9H; P(CH₃)₃ **86**); (Das Hochfeld-Multiplett, 3H, CH_{ax.}H_{äq.} von **77** war wegen Überlagerung nicht eindeutig auswertbar.)

³¹P-NMR (81.0 MHz, [D₆] Benzol, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = -11.9$ (**77**), -21.3 (**73**);

⁶¹Ni-NMR (35.8 MHz, [D₆] Benzol, 300 K, Ni(CO)₄ (substitutiv), $c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): $\delta = 35$ (q, ¹J(P,Ni) = 287 Hz; $\nu_{1/2} = 20$ Hz); Das Dublett von **77** war nicht identifizierbar.

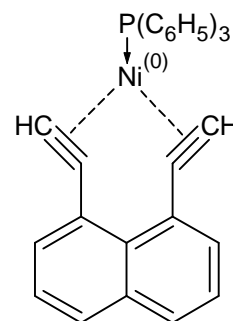
¹H-NMR (500.1 MHz, [D₈] Tetrahydrofuran, 300 K, Tetrahydrofuran): $\delta = 4.17\text{--}4.08$ (m, 6H; CH **77**), $1.98\text{--}1.91$ (m, 6H; CH_{ax.}H_{äq.} **77**), $1.90\text{--}1.79$ (m, 3H; CH_{ax.}H_{äq.} **77**), 1.28 (d, ²J(H,P) = 4.7 Hz, 9H; P(CH₃)₃ **86**), 1.15 (s, 36H; P(CH₃)₃ **73**), $1.11\text{--}1.04$ (m, 3H; CH_{ax.}H_{äq.} **77**);

³¹P-NMR (202.5 MHz, [D₈] Tetrahydrofuran, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = -11.6$ (**77**), -21.3 (**73**).

Die Reaktionsprodukte lagen im Verhältnis 1 : 0.4 (**73** : **77**) vor.

7.4.7. Synthese von Triphenylphosphin-1,8-diethinylnaphthalinnickel(0) (**78**)

In einem 5 mm J. Youngs-NMR-Röhrchen werden 7 mg (0.04 mmol) 1,8-Diethinylnaphthalin (**37**) (sublimiert) und 11 mg (0.04 mmol) Triphenylphosphin (**11**) (sublimiert) in 0.6 mL Deuterobenzol gelöst. Anschließend werden 9 mg (0.04 mmol) *trans*-Nickel(0) Komplex *tnt-5* zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt.



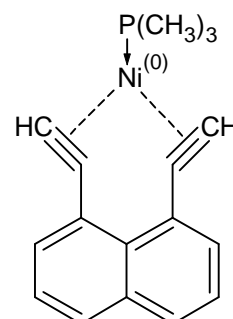
Ausbeute: n. b. mg (n. b. %)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.97$ (m_c , 6H; CH *tnt-7*), 1.99 (m_c , 12H; CH₂ *tnt-7*); (Das Spektrum war hinsichtlich möglicher Produkte nicht eindeutig auswertbar.); $^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, [D6] Benzol, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta =$ (Das Spektrum war nicht eindeutig interpretierbar).

Aus der Lösung schied sich nach wenigen Stunden metallisches Nickel aus.

7.4.8. Synthese von Trimethylphosphin-1,8-diethinylnaphthalinnickel(0) (**79**)

In einer Reaktionsapparatur werden 16 mg (0.91 mmol, 2 Äquiv.) 1,8-Diethinylnaphthalin (**37**) (sublimiert) in Benzol mit 5 mg (0.27 mmol, 0.6 Äquiv.) Phosphin-Additiv **68** (zur Stabilisierung) gelöst. Anschließend werden 10 mg (0.45 mmol) *trans*-Nickel(0)-Komplex *tnt-5* zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Die klare, rotbraune Lösung wird mit 45 mg (0.45 mmol, 1 Äquiv.) Trimethylphosphin (**84**) in Tetrahydrofuran (1 M) (entgast) versetzt und erneut geschüttelt. Es wird auf 0 °C gekühlt und i. FV vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird überschüssiges **84** i. FV ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemp. entfernt. Es wird ein brauner, flockiger Feststoff erhalten.



Ausbeute (Rohprodukt): n. b. g (n. b. %)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, [D6] Benzol, 300 K, Benzol): $\delta = 4.97$ (m_c , 6H; CH *tnt-7*), 1.99 (m_c , 12H; CH₂ *tnt-7*), 1.90 (sep, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 1H; P-CH(CH₃)₂ **68**), 1.34 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz,

7. Experimentelles

$^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 6H; P–CH(CH₃)₂ **68**), 1.20 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.5 \text{ Hz}$, 18H; P–C(CH₃)₃ **68**); (*Das Spektrum war hinsichtlich möglicher Produkte nicht eindeutig auswertbar.*);

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, [D₆] Benzol, 300 K, H₃PO₄ (extern)): $\delta = 47.1$ (**68**), -21.3 (**73**).

Reinigungsversuche mittels Sublimation verliefen unter vollständiger Zersetzung der Probe, so dass keine weiteren analytischen Untersuchungen vorgenommen werden konnten.

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

Folgend sind die Archiveinträger der durchgeführten quantenchemischen Berechnungen (*single point*-Energie, Geometrieoptimierung, ACID^[43]), nach Verbindungsnummern sortiert, aufgeführt. Geometrieoptimierungen wurden, sofern nicht explizit erwähnt, auf Basis B3LYP/6-31+g(d) mit den Programmpaketen Gaussian 98^[46] oder Gaussian 03^[47] durchgeführt und der jeweilig gefundene stationäre Punkt mittels Frequenzanalyse überprüft. Magnetische Parameter wurden mit der CSGT-(*continuous set of gauche transformations*)-Methode (in Gaussian enthalten) auf gleichem Niveau durchgeführt.

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.1. *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-5)

Geometrieoptimierung (s. a. Geometrieoptimierung^[42]):

```
1\1\GINC-ACID\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H18Ni1\DIETMUND\05-Sep-2002\0\
#P B3LYP/6-31+G* OPT(TIGHT,CALCFC) FREQ # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOAN
GLE) GUESS(READ) # NOSYMM SCF(TIGHT,MAXCYCLE=256) # IOP(1/40=10,1/8=10
) # TEST GFINPUT FCHK\optimierung...ccc-1,5,9-Cyclododecatriennickel(
0)...C1\0,1\C,-1.3745070749,-0.4885464479,-1.546491978\C,-1.988753415
6,-0.3605338843,-0.3048992492\Ni,0.0010274841,-0.7411533789,-0.0003212
329\C,1.2585952908,-0.3540023989,-1.5707696989\C,2.027190507,-0.484881
4168,-0.4188213852\C,0.7307617659,-0.359266772,1.876157984\C,-0.652251
9415,-0.4821759864,1.9626643921\H,-1.5184070781,-1.4456868982,-2.04999
64453\C,-0.8390675219,0.634550866,-2.4477850522\H,-2.5763713613,-1.211
6139941,0.0447237857\C,-2.1772606375,0.9172536538,0.4973366281\C,1.525
0689386,0.9147867952,1.6366229558\H,1.3231661752,-1.2118337058,2.21419
63487\C,-1.6971592235,0.6435369911,1.9452708899\H,-1.0202606868,-1.437
8572465,2.3388907576\H,2.5365965032,-1.4418520594,-0.295973247\C,2.539
6129963,0.6351357151,0.4989236892\H,1.2525295303,-1.2018313775,-2.2585
769926\C,0.6497007091,0.9226462867,-2.1286981597\H,-3.2255458168,1.256
1045857,0.4775466391\H,-1.5807730618,1.7244262593,0.05631642\H,-2.5449
931414,0.3253552834,2.5653676039\H,-1.3112455658,1.5602858574,2.408568
4672\H,2.0320387147,1.2538482913,2.5543039459\H,0.8486478301,1.7240262
25,1.3372411447\H,3.4970564625,0.3092258812,0.9250621081\H,2.755766459
,1.5514234756,-0.0649628941\H,1.1930697207,1.2751415373,-3.0201293549\
H,0.7177005794,1.7243289013,-1.3837243526\H,-0.9401933872,0.3068134241
,-3.490319687\H,-1.4417417528,1.5471935371,-2.3577250306\Version=x86-
Linux-G98RevA.11.4\HF=-1976.2908357\RMSD=6.476e-09\RMSF=4.630e-06\PG=C
01 [X(C12H18Ni1)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H18Ni1\DIETMUND\09-Sep-2002\0\#N
```

A.1. *cis,cis,cis-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (ccc-5)*

```
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) # GUESS
(READ) # TEST GFINPUT\\nmr...ccc-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)...C1
geom und guess entstammen der optimierung\\0,1\C,-1.3748239565,-0.4774
127511,-1.5463977474\C,-1.9890702972,-0.3494001875,-0.3048050186\Ni,0.
0007106024,-0.7300196821,-0.0002270024\C,1.2582784092,-0.3428687021,-1
.5706754683\C,2.0268736253,-0.47374772,-0.4187271546\C,0.7304448842,-0
.3481330752,1.8762522146\C,-0.6525688231,-0.4710422896,1.9627586227\H,
-1.5187239597,-1.4345532014,-2.0499022148\C,-0.8393844036,0.6456845628
,-2.4476908216\H,-2.5766882429,-1.2004802973,0.0448180163\C,-2.1775775
192,0.9283873506,0.4974308587\C,1.5247520569,0.925920492,1.6367171864\
H,1.3228492936,-1.200700009,2.2142905793\C,-1.6974761052,0.6546706879,
1.9453651205\H,-1.0205775684,-1.4267235496,2.3389849882\H,2.5362796216
,-1.4307183626,-0.2958790164\C,2.5392961147,0.6462694119,0.4990179198\
H,1.2522126487,-1.1906976807,-2.258482762\C,0.6493838274,0.9337799835,
-2.1286039291\H,-3.2258626984,1.2672382826,0.4776408697\H,-1.581089943
4,1.7355599561,0.0564106506\H,-2.5453100231,0.3364889802,2.5654618345\
H,-1.3115624475,1.5714195542,2.4086626978\H,2.0317218331,1.2649819881,
2.5543981765\H,0.8483309485,1.7351599218,1.3373353753\H,3.4967395809,0
.320359578,0.9251563387\H,2.7554495774,1.5625571724,-0.0648686636\H,1.
192752839,1.2862752341,-3.0200351243\H,0.7173836978,1.7354625981,-1.38
3630122\H,-0.9405102688,0.3179471209,-3.4902254564\H,-1.4420586345,1.5
583272339,-2.3576308001\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1976.29089
74\RMSD=5.961e-09\PG=C01 [X(C12H18Ni1)]\\@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.2. *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5)

magnetische Eigenschaften (Geometrieoptimierung^[42]):

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H18Ni1\DIETMUND\29-Oct-2002\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # TEST GFINPUT\nmr...t,t,t-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0)...D3
geom und guess entstammen der beinah optimierung\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C
,0,-1.964937,0.453275,0.368414\H,0,-2.00498,0.570091,1.456931\C,0,-2.7
6443,-0.726188,-0.17621\C,0,-1.375016,1.475048,-0.368414\C,0,-0.753318
,2.75716,0.17621\H,0,-1.496204,1.451318,-1.456931\C,0,-0.589921,-1.928
323,-0.368414\H,0,-0.508776,-2.021409,-1.456931\C,0,-2.011112,-2.03097
3,0.17621\C,0,0.589921,-1.928323,0.368414\C,0,2.011112,-2.030972,-0.17
621\H,0,0.508776,-2.021409,1.456931\C,0,1.964937,0.453275,-0.368414\H,
0,2.00498,0.570092,-1.456931\C,0,2.76443,-0.726188,0.17621\C,0,1.37501
6,1.475048,0.368414\C,0,0.753317,2.757161,-0.17621\H,0,1.496203,1.4513
18,1.456931\H,0,-1.25452,3.651086,-0.226176\H,0,-2.853753,-0.640777,-1
.268132\H,0,-3.789193,-0.739098,0.226176\H,0,-2.534673,-2.911989,-0.22
6176\H,0,1.254519,3.651086,0.226176\H,0,-1.981805,-2.151035,1.268132\H
,0,2.534674,-2.911988,0.226176\H,0,-0.871948,2.791811,1.268132\H,0,1.9
81806,-2.151034,-1.268132\H,0,0.871948,2.791811,-1.268132\H,0,2.853754
,-0.640776,1.268132\H,0,3.789193,-0.739097,-0.226176\\Version=x86-Linu
x-G98RevA.11.4\HF=-1976.3038013\RMSD=8.923e-09\PG=C01 [X(C12H18Ni1)]\
@
```

A.3. Bis-(cis,cis-1,5-Cyclooctadien)nickel(0) (cc-6)

Geometrieoptimierung:

```

1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H24Ni1\DIETMUND\30-Nov-2004\0\
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)
SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optimierung...Bis(cyclo
octadien)nickel(0)...S4\0,1\Ni,0.,0.,0.\C,-1.6183239836,-0.2832322794
,1.373646\C,-1.2487183752,-1.4755913526,2.235096\H,-2.5128357795,-0.42
32772285,0.768466\C,-1.1686853777,1.0186919407,1.517775\C,-0.247794785
3,1.5256276516,2.621367\H,-1.733585423,1.7859604141,0.99244\C,1.618323
9836,0.2832322794,1.373646\C,1.2487183752,1.4755913526,2.235096\H,2.51
28357795,0.4232772285,0.768466\C,1.1686853777,-1.0186919407,1.517775\C
,0.2477947853,-1.5256276516,2.621367\H,1.733585423,-1.7859604141,0.992
44\C,0.2832322794,-1.6183239836,-1.373646\H,0.4232772285,-2.5128357795
,-0.768466\C,1.4755913526,-1.2487183752,-2.235096\C,-1.0186919407,-1.1
686853777,-1.517775\H,-1.7859604141,-1.733585423,-0.99244\C,-1.5256276
516,-0.2477947853,-2.621367\C,1.0186919407,1.1686853777,-1.517775\C,1.
5256276516,0.2477947853,-2.621367\H,1.7859604141,1.733585423,-0.99244\
C,-0.2832322794,1.6183239836,-1.373646\C,-1.4755913526,1.2487183752,-2
.235096\H,-0.4232772285,2.5128357795,-0.768466\H,0.4215320054,-0.95621
62455,3.541192\H,0.5172464132,-2.5619377447,2.861518\H,0.9562162455,0.
4215320054,-3.541192\H,-2.5619377447,-0.5172464132,-2.861518\H,-1.4986
152091,-2.3839333702,1.670659\H,-1.8739598515,-1.5071339314,3.144265\H
,1.4986152091,2.3839333702,1.670659\H,1.8739598515,1.5071339314,3.1442
65\H,-2.3839333702,1.4986152091,-1.670659\H,2.5619377447,0.5172464132,
-2.861518\H,-0.4215320054,0.9562162455,3.541192\H,-0.5172464132,2.5619
377447,2.861518\H,2.3839333702,-1.4986152091,-1.670659\H,-0.9562162455
,-0.4215320054,-3.541192\H,1.5071339314,-1.8739598515,-3.144265\H,-1.5
071339314,1.8739598515,-3.144265\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1
-A\HF=-2132.3148952\RMSD=5.186e-09\RMSF=4.292e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=S
04 [O(Ni1),X(C16H24)]\@

```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H24Ni1\DIETMUND\01-Dec-2004\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\ \nmr.
..Bis(cyclooctadien)nickel(0)...S4 geom und guess entstammen der optim
ierung\ \0,1\Ni,0.,0.,0.\C,-1.6175592255,-0.2804852681,1.3696321192\C,-
1.2486122012,-1.4776643114,2.2258211592\H,-2.5112611664,-0.4181843295,
0.7628122234\C,-1.1702528519,1.0215414132,1.5200308938\C,-0.2455059744
,1.5254710596,2.6210393125\H,-1.7371387978,1.7902052749,0.9983086079\C
,1.6175592255,0.2804852681,1.3696321192\C,1.2486122012,1.4776643114,2.
2258211592\H,2.5112611664,0.4181843295,0.7628122234\C,1.1702528519,-1.
0215414132,1.5200308938\C,0.2455059744,-1.5254710596,2.6210393125\H,1.
7371387978,-1.7902052749,0.9983086079\C,0.2804852681,-1.6175592255,-1.
3696321192\H,0.4181843295,-2.5112611664,-0.7628122234\C,1.4776643114,-
1.2486122012,-2.2258211592\C,-1.0215414132,-1.1702528519,-1.5200308938
\H,-1.7902052749,-1.7371387978,-0.9983086079\C,-1.5254710596,-0.245505
9744,-2.6210393125\C,1.0215414132,1.1702528519,-1.5200308938\C,1.52547
10596,0.2455059744,-2.6210393125\H,1.7902052749,1.7371387978,-0.998308
6079\C,-0.2804852681,1.6175592255,-1.3696321192\C,-1.4776643114,1.2486
122012,-2.2258211592\H,-0.4181843295,2.5112611664,-0.7628122234\H,0.41
38539893,-0.9532640773,3.5397625063\H,0.5144208726,-2.5609369063,2.865
5103101\H,0.9532640773,0.4138539893,-3.5397625063\H,-2.5609369063,-0.5
144208726,-2.8655103101\H,-1.4898476533,-2.3828304708,1.6524245075\H,-
1.8795626622,-1.5187821343,3.1306720667\H,1.4898476533,2.3828304708,1.
6524245075\H,1.8795626622,1.5187821343,3.1306720667\H,-2.3828304708,1.
4898476533,-1.6524245075\H,2.5609369063,0.5144208726,-2.8655103101\H,-
0.4138539893,0.9532640773,3.5397625063\H,-0.5144208726,2.5609369063,2.
8655103101\H,2.3828304708,-1.4898476533,-1.6524245075\H,-0.9532640773,
-0.4138539893,-3.5397625063\H,1.5187821343,-1.8795626622,-3.1306720667
\H,-1.5187821343,1.8795626622,-3.1306720667\ \Version=x86-Linux-G03RevB
.04\HF=-2132.3152259\RMSD=3.345e-09\PG=S04 [0(Ni1),X(C16H24)]\ \@
```


A.4. planar-Tris(ethylen)nickel(0) (10a)

single point-Energie (Geometrieoptimierung^[41,42]):

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H12Ni1\DIETMUND\08-Aug-2003\0\#\N
  B3LYP/6-31+G* SP # GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE) SCF(TIGHT,DSYMM
,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT FCHK\sp...Trisethylennickel(0)...D3h ge
om entstammt der optimierung\0,1\ni,0,0.,0.,0.\C,0,-1.340711,0.,-1.57
411\H,0,-1.21921,-0.918842,-2.14317\H,0,-1.21921,0.918842,-2.14317\C,0
,-2.033655,0.,-0.373601\H,0,-2.465641,-0.918842,0.016243\H,0,-2.465641
,0.918842,0.016243\C,0,0.693279,0.,1.947997\H,0,1.246888,0.918842,2.12
7186\H,0,1.246888,-0.918842,2.127186\C,0,-0.692864,0.,1.948145\H,0,-1.
246434,0.918842,2.127452\H,0,-1.246434,-0.918842,2.127452\C,0,2.033575
,0.,-0.374035\H,0,2.465645,-0.918842,0.015718\H,0,2.465645,0.918842,0.
015718\C,0,1.340376,0.,-1.574396\H,0,1.218754,-0.918842,-2.14343\H,0,1
.218754,0.918842,-2.14343\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1744.030
5566\RMSD=9.729e-09\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [O(Ni1),SGH(C6),X(H12)]\#@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H12Ni1\DIETMUND\12-Nov-2004\0\#\N
  B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R
EAD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr..
.Trisethylennickel(0)...D3h geom und guess entstammen der optimierung\
0,1\ni,0,0.,0.,0.\C,0,-1.3407112573,0.,-1.5741103961\H,0,-1.219210438
4,-0.9188419723,-2.1431699164\H,0,-1.2192104384,0.9188419723,-2.143169
9164\C,0,-2.033654893,0.,-0.3736013794\H,0,-2.4656414055,-0.9188419723
,0.0162432559\H,0,-2.4656414055,0.9188419723,0.0162432559\C,0,0.693279
161,0.,1.9479974896\H,0,1.246887775,0.9188419723,2.1271864658\H,0,1.24
6887775,-0.9188419723,2.1271864658\C,0,-0.6928639627,0.,1.948145206\H,
0,-1.246434373,0.9188419723,2.1274521704\H,0,-1.246434373,-0.918841972
3,2.1274521704\C,0,2.0335752201,0.,-0.3740348099\H,0,2.4656448114,-0.9
188419723,0.015717746\H,0,2.4656448114,0.9188419723,0.015717746\C,0,1.
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
340375732,0. ,-1.5743961102\H,0,1.2187536305,-0.9188419723,-2.143429721
7\H,0,1.2187536305,0.9188419723,-2.1434297217\\Version=x86-Linux-G03Re
vB.04\HF=-1744.0308461\RMSD=1.532e-09\PG=D03H [O(Ni1),SGH(C6),X(H12)]\
\@
```

A.5. Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetracyanoethylennickel(0) (CN-10)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H8N4Ni1\DIETMUND\05-Dec-2005\0
\#\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\opti
mierung...Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetracyanoethylennickel(0)...C2v\0,1\C
,-1.3490795967,0.,-2.5769519883\Ni,-0.0000891322,0.,-0.8467669606\C,-0
.7299361307,0.,1.0136962331\C,-1.4318053537,-1.2167473815,1.3418793226
\C,-2.0908897605,0.,-1.4283999035\C,1.3485370575,0.,-2.5772359443\C,2.
0905890022,0.,-1.4288400536\C,0.7301495215,0.,1.0135425418\C,1.4320878
193,-1.2167473815,1.341577864\C,1.4320878193,1.2167473815,1.341577864\
C,-1.4318053537,1.2167473815,1.3418793226\H,-1.1641936857,-0.923450141
1,-3.1176984706\H,-1.1641936857,0.9234501411,-3.1176984706\H,-2.495884
8305,-0.9246679758,-1.026230582\H,-2.4958848305,0.9246679758,-1.026230
582\H,2.4956687294,-0.9246679758,-1.026756002\H,2.4956687294,0.9246679
758,-1.026756002\H,1.1635373106,-0.9234501411,-3.1179434918\H,1.163537
3106,0.9234501411,-3.1179434918\N,2.0216029527,2.1929333524,1.57087223
55\N,2.0216029527,-2.1929333524,1.5708722355\N,-2.0212722022,2.1929333
524,1.5712977959\N,-2.0212722022,-2.1929333524,1.5712977959\Version=x
86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-2112.9860596\RMSD=4.946e-09\RMSF=6.
910e-05\Dipole=0.0003308,0.0003308,3.1430611\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),
X(C4H8N4)]\@\
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H8N4Ni1\DIETMUND\06-Dec-2005\0\
#\#N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS
(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr
...Ethylen-1,1,2,2,-tetracyanoethylennickel(0)...C2v geom und guess en
tstammen der optimierung\0,1\C,-1.3495463967,0.,-2.5782625503\Ni,-0.0
000891046,0.,-0.8465041153\C,-0.7300005788,0.,1.0130583466\C,-1.432101
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

0849,-1.2165110768,1.3416270914\C,-2.0910206131,0.,-1.4295918543\C,1.3490035816,0.,-2.5785466045\C,2.0907196039,0.,-1.4300320319\C,0.7302138353,0.,1.0129046417\C,1.4323834974,-1.2165110768,1.3413255706\C,1.4323834974,1.2165110768,1.3413255706\C,-1.4321010849,1.2165110768,1.3416270914\H,-1.1644352158,-0.9233994498,-3.118880899\H,-1.1644352158,0.9233994498,-3.118880899\H,-2.4959227103,-0.9247146964,-1.0273252574\H,-2.4959227103,0.9247146964,-1.0273252574\H,2.4957063787,-0.9247146964,-1.0278506854\H,2.4957063787,0.9247146964,-1.0278506854\H,1.1637785918,-0.9233994498,-3.1191259711\H,1.1637785918,0.9233994498,-3.1191259711\N,2.0245892077,2.1906328909,1.5724965207\N,2.0245892077,-2.1906328909,1.5724965207\N,-2.0242581151,2.1906328909,1.5729227097\N,-2.0242581151,-2.1906328909,1.5729227097\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-2112.9860615\RMSD=5.879e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),X(C4H8N4)]\\@

A.6. *Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0)* (Me-10)

A.6. Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0) (Me-10)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31G(d)\C10H20Ni1\DIETMUND\01-Dec-2005\0\
#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE) S
CF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) IOP(2/16=2) # TEST GFINPUT\voroptimierun
g...Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0)...C2v\0,1\C,-1.2
610570657,0.,-2.2976330903\C,-1.9726018687,0.,-1.1007334984\Ni,-0.0000
758493,0.,-0.7109656485\C,1.2605667915,0.,-2.2979021095\C,1.9723669605
,0.,-1.101154367\C,0.7076884167,0.,1.2156395987\C,-0.7074290198,0.,1.2
157905704\H,-1.1805270251,-0.9132833046,-2.8823727582\H,-1.1805270251,
0.9132833046,-2.8823727582\H,-2.4532471916,-0.9142236307,-0.7632258226
\H,-2.4532471916,0.9142236307,-0.7632258226\C,1.4488714547,1.261420132
3,1.6424770778\C,1.4488714547,-1.2614201323,1.6424770778\C,-1.44852096
67,1.2614201323,1.6427861858\C,-1.4485209667,-1.2614201323,1.642786185
8\H,2.4530842864,-0.9142236307,-0.763749254\H,2.4530842864,0.914223630
7,-0.763749254\H,1.1799119869,-0.9132833046,-2.8826245814\H,1.17991198
69,0.9132833046,-2.8826245814\H,1.3413731157,1.4096552521,2.7281271207
\H,2.5209013542,1.1866081931,1.4345228486\H,1.0814479649,2.167279661,1
.1527679718\H,1.3413731157,-1.4096552521,2.7281271207\H,1.0814479649,-
2.167279661,1.1527679718\H,2.5209013542,-1.1866081931,1.4345228486\H,-
1.3407909852,1.4096552521,2.7284132671\H,-1.0812019744,2.167279661,1.1
529986939\H,-2.520595213,1.1866081931,1.4350607002\H,-1.3407909852,-1.
4096552521,2.7284132671\H,-2.520595213,-1.1866081931,1.4350607002\H,-1
.0812019744,-2.167279661,1.1529986939\Version=x86-Linux-G03RevB.04\St
ate=1-A1\HF=-1901.2336338\RMSD=5.580e-09\RMSF=5.513e-05\Dipole=-0.0000
148,-0.0000148,-0.1388678\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),X(C4H20)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H20Ni1\DIETMUND\02-Dec-2005\0\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCHK\  
\nmr...Bis(ethylen)-1,1,2,2-tetramethylethylennickel(0) geom und guess  
entstammen der optimierung\\0,1\C,0,-1.31024,0.,-2.330921\C,0,-2.0163  
8,0.,-1.151939\ni,0,-0.000078,0.,-0.728286\C,0,1.309743,0.,-2.331201\C  
,0,2.016134,0.,-1.152369\C,0,0.702961,0.,1.290386\C,0,-0.702686,0.,1.2  
90536\H,0,-1.180007,-0.919032,-2.907581\H,0,-1.180007,0.919032,-2.9075  
81\H,0,-2.467508,-0.921129,-0.777641\H,0,-2.467508,0.921129,-0.777641\  
C,0,1.455611,1.271481,1.664719\C,0,1.455611,-1.271481,1.664719\C,0,-1.  
455256,1.271481,1.66503\C,0,-1.455256,-1.271481,1.66503\H,0,2.467342,-  
0.921129,-0.778168\H,0,2.467342,0.921129,-0.778168\H,0,1.179386,-0.919  
032,-2.907832\H,0,1.179386,0.919032,-2.907832\H,0,1.325988,1.486952,2.  
738013\H,0,2.531035,1.162836,1.489604\H,0,1.117182,2.154005,1.114388\H  
,0,1.325988,-1.486952,2.738013\H,0,1.117182,-2.154005,1.114388\H,0,2.5  
31035,-1.162836,1.489604\H,0,-1.325404,1.486952,2.738296\H,0,-1.116944  
,2.154005,1.114627\H,0,-2.530718,1.162836,1.490144\H,0,-1.325404,-1.48  
6952,2.738296\H,0,-2.530718,-1.162836,1.490144\H,0,-1.116944,-2.154005  
,1.114627\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-1901.2824658\RMSD=2.285e-0  
9\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),X(C4H20)]\@
```

A.7. Tetracarbonylnickel(0) (14)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C4Ni104\DIETMUND\15-Jul-2002\0\#\#N
  B3LYP/6-31+G* OPT FREQ TEST NOPOP GEOM=(NODIST,NOANGLE) # SYMMETRY=LO
  OSE\optimierung...nickeltetracarbonyl\0,1\ni,0.,0.,0.\C,0.0000000004
  ,0.0000010985,1.8391768835\C,1.7339925947,0.0000014747,-0.6130589616\C
  ,-0.8669947033,-1.5016829237,-0.613058064\C,-0.8669978918,1.5016803505
  ,-0.6130598579\0,0.0000000007,0.0000017832,2.9855452929\0,2.814799096,
  0.000002394,-0.9951817649\0,-1.4073969603,-2.4376896125,-0.995180308\0
  ,-1.4074021363,2.4376854353,-0.99518322\Version=x86-Linux-G98RevA.6\HF=-1961.6029003\RMSD=9.066e-09\RMSF=1.684e-05\PG=TD [O(Ni1),4C3(.C101)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-DEC2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C4Ni104\DIETMUND\16-Jul-2002\0\#\#N B
  3LYP/6-31+G* NMR=CSGT TEST GFINPUT NOPOP GEOM=(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE
  )\nmr...nickeltetracarbonyl\0,1\ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.0000000004,0.000
  0010985,1.8391768835\C,0,1.7339925947,0.0000014747,-0.6130589616\C,0,-
  0.8669947033,-1.5016829237,-0.613058064\C,0,-0.8669978918,1.5016803505
  ,-0.6130598579\0,0,0.0000000007,0.0000017832,2.9855452929\0,0,2.814799
  096,0.000002394,-0.9951817649\0,0,-1.4073969603,-2.4376896125,-0.99518
  0308\0,0,-1.4074021363,2.4376854353,-0.99518322\Version=DEC-AXP-OSF/1
  -G98RevA.7\HF=-1961.6029003\RMSD=9.661e-09\PG=TD [O(Ni1),4C3(.C101)]\@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.8. planar-fixiertes Tris(ethin)nickel(0) (15a)

single point-Energie (s. a. Geometrieoptimierung Anhang A.9):

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H6Ni1\DIETMUND\05-Dec-2005\0\#\#P
B3LYP/6-31+G* SP # GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,
MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT FCHK\single point...Tris(ethin)nickel(0)
...D3h...fixiert\0,1\C\C,1,1.24885\Ni,2,1.99775,1,71.786\C,3,1.99775,
2,120.,1,0.,0\C,4,1.24885,3,71.786,2,180.,0\C,3,1.99775,2,120.,1,180.,
0\C,6,1.24885,3,71.786,1,0.,0\H,6,1.07372,7,155.864,3,180.,0\H,7,1.073
72,6,155.864,3,180.,0\H,4,1.07372,5,155.864,3,180.,0\H,5,1.07372,4,155
.864,3,180.,0\H,2,1.07372,1,155.864,3,180.,0\H,1,1.07372,2,155.864,3,1
80.,0\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1'\HF=-1740.2564378\RMSD=
5.239e-09\Dipole=-0.0000476,0.,0.\PG=D03H [0(Ni1),SGH(C6H6)]\#@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H6Ni1\DIETMUND\05-Dec-2005\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr...
Tris(ethin)nickel(0)...D3h...fixiert geom und guess entstammen der opt
imierung\0,1\C\C,1,1.24885\Ni,2,1.99775,1,71.786\C,3,1.99775,2,120.,1
,0.,0\C,4,1.24885,3,71.786,2,180.,0\C,3,1.99775,2,120.,1,180.,0\C,6,1.
24885,3,71.786,1,0.,0\H,6,1.07372,7,155.864,3,180.,0\H,7,1.07372,6,155
.864,3,180.,0\H,4,1.07372,5,155.864,3,180.,0\H,5,1.07372,4,155.864,3,1
80.,0\H,2,1.07372,1,155.864,3,180.,0\H,1,1.07372,2,155.864,3,180.,0\V
ersion=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-1740.2564378\RMSD=4.442e-10\PG=D03H [0
(Ni1),SGH(C6H6)]\#@
```


A.9. Tris(ethin)nickel(0) (15c)

Geometrieoptimierung (s. a. Geometrieoptimierung^[41,42]):

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31G(d)\C6H6Ni1\DIETMUND\29-Nov-2005\0\#\#P
  B3LYP/6-31G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE) SCF
  (FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) IOP(2/16=2) # TEST GFINPUT\voroptimierung.
  ..Trisethinnickel(0)..D3\0,1\H,2.4720195957,1.2535973227,-0.49798449
  11\Ni,0.,0.,0.\H,2.4720195957,-1.2535973227,0.4979844911\H,-0.15036267
  03,2.7676304299,0.4979844911\C,0.4166214561,1.9015944908,0.2107846803\
  C,1.4385184087,1.3116020101,-0.2107846803\C,-1.8551398648,0.5899924806
  ,-0.2107846803\C,-1.8551398648,-0.5899924806,0.2107846803\C,0.41662145
  61,-1.9015944908,-0.2107846803\C,1.4385184087,-1.3116020101,0.21078468
  03\H,-2.3216569254,-1.5140331072,0.4979844911\H,-2.3216569254,1.514033
  1072,-0.4979844911\H,-0.1503626703,-2.7676304299,-0.4979844911\Verzio
  n=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1740.2057761\RMSD=1.051e-09\RMSF
  =1.415e-04\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03 [O(Ni1),X(C6H6)]\#@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H6Ni1\DIETMUND\29-Nov-2005\0\#\#N
  B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
  AD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr...
  Trisethinnickel(0)..D3 geom und guess entstammen der optimierung\0,1
  \H,2.5147040074,1.2457584538,-0.3952410616\Ni,0.,0.,0.\H,2.5147040074,
  -1.2457584538,0.3952410616\H,-0.1784935357,2.8006767803,0.3952410616\C
  ,0.4266269103,1.9448844595,0.1619820071\C,1.4710058942,1.341911972,-0.
  1619820071\C,-1.8976328045,0.6029724875,-0.1619820071\C,-1.8976328045,
  -0.6029724875,0.1619820071\C,0.4266269103,-1.9448844595,-0.1619820071\
  C,1.4710058942,-1.341911972,0.1619820071\H,-2.3362104717,-1.5549183265
  ,0.3952410616\H,-2.3362104717,1.5549183265,-0.3952410616\H,-0.17849353
  57,-2.8006767803,-0.3952410616\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-1740.
  2572118\RMSD=4.309e-09\PG=D03 [O(Ni1),X(C6H6)]\#@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.10. Tribenzocyclinnickel(0) (16)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C24H12Ni1\DIETMUND\22-Oct-2002\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)  
SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # IOP(1/8=10) # TEST GFINPUT\optimierung...  
Tribenzocyclinnickel(0)...D3h\0,1\Ni,0.,0.,0.\C,2.7764579994,0.778162  
0672,0.\C,4.1796229994,0.7827850683,0.\C,4.8651489985,1.9987110688,0\  
C,4.1635090503,3.2139871037,0.\C,2.7677232451,3.2282671697,0.\C,2.0621  
371123,2.0154021324,0.\H,4.7213560001,-0.1588079314,0.\H,5.9523259985,  
2.0020840695,0.\H,4.7100186519,4.1538235053,0.\H,2.2231462851,4.168218  
2085,0.\C,0.6300109986,1.8695000657,0.\C,1.9340400497,-0.3891444977,0.  
\C,-0.6300110041,1.8695000638,0.\C,-2.0621371182,2.0154021264,0.\C,1.3  
040290499,-1.4803555623,0.\C,0.7143208893,-2.7935641916,0.\C,-2.776458  
0017,0.7781620592,0.\C,-4.1796230017,0.7827850561,0.\C,-4.8651490044,1  
.9987110546,0.\C,-4.1635090596,3.2139870916,0.\C,-2.7677232545,3.22826  
71616,0.\H,-4.7213559997,-0.1588079451,0.\H,-5.9523260044,2.0020840522  
,0.\H,-4.710018664,4.1538234916,0.\H,-2.2231462972,4.1682182021,0.\C,-  
0.7143208812,-2.7935641937,0.\C,-1.4118997449,-4.0110522299,0.\C,-0.70  
16399389,-5.2126981603,0.\C,0.7016399541,-5.2126981583,0.\C,1.41189975  
66,-4.0110522258,0.\H,-2.4982097029,-4.0094102707,0.\H,-1.2423073345,-  
6.1559075611,0.\H,1.2423073524,-6.1559075575,0.\H,2.4982097146,-4.0094  
102635,0.\C,-1.3040290456,-1.4803555661,0.\C,-1.9340400486,-0.38914450  
33,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2429.905001\RMSD=9.198e-09\R  
MSF=1.388e-04\PG=D03H [O(Ni1),SGH(C24H12)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C24H12Ni1\DIETMUND\24-Oct-2002\0\#\#  
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(  
READ) # TEST GFINPUT\nmr...Tribenzocyclinnickel(0)...D3h geom und gue  
ss entstammen der optimierung\0,1\Ni,0.,0.,0.\C,2.7764579994,0.778162
```

A.10. Tribenzocyclinnickel(0) (16)

0672,0.\C,4.1796229994,0.7827850683,0.\C,4.8651489985,1.9987110688,0.\C,4.1635090503,3.2139871037,0.\C,2.7677232451,3.2282671697,0.\C,2.0621371123,2.0154021324,0.\H,4.7213560001,-0.1588079314,0.\H,5.9523259985,2.0020840695,0.\H,4.7100186519,4.1538235053,0.\H,2.2231462851,4.1682182085,0.\C,0.6300109986,1.8695000657,0.\C,1.9340400497,-0.3891444977,0.\C,-0.6300110041,1.8695000638,0.\C,-2.0621371182,2.0154021264,0.\C,1.3040290499,-1.4803555623,0.\C,0.7143208893,-2.7935641916,0.\C,-2.7764580017,0.7781620592,0.\C,-4.1796230017,0.7827850561,0.\C,-4.8651490044,1.9987110546,0.\C,-4.1635090596,3.2139870916,0.\C,-2.7677232545,3.2282671616,0.\H,-4.7213559997,-0.1588079451,0.\H,-5.9523260044,2.0020840522,0.\H,-4.710018664,4.1538234916,0.\H,-2.2231462972,4.1682182021,0.\C,-0.7143208812,-2.7935641937,0.\C,-1.4118997449,-4.0110522299,0.\C,-0.7016399389,-5.2126981603,0.\C,0.7016399541,-5.2126981583,0.\C,1.4118997566,-4.0110522258,0.\H,-2.4982097029,-4.0094102707,0.\H,-1.2423073345,-6.1559075611,0.\H,1.2423073524,-6.1559075575,0.\H,2.4982097146,-4.0094102635,0.\C,-1.3040290456,-1.4803555661,0.\C,-1.9340400486,-0.3891445033,0.\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2429.905001\RMSD=6.111e-09\PG=D03H [O(Ni1),SGH(C24H12)]\\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.11. Ethylen-1,4-bismethylcyclohexannickel(0) (22)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H16Ni1\DIETMUND\06-Oct-2002\0\
#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)
SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optimierung...Ethylen-1,4-Dim
ethylcyclohexannickel(0)...C2v\0,1\C,0.,2.014553,0.1382532308\C,0.,
1.200081,-0.9765497692\Ni,0.,0.,0.7625092308\C,0.,0.696992,2.663102230
8\C,0.,-0.696992,2.6631022308\C,0.,-2.014553,0.1382532308\C,0.,-1.2000
81,-0.9765497692\H,0.921486,2.470753,0.4951682308\H,-0.921486,2.470753
,0.4951682308\C,1.271151,0.778615,-1.7057617692\C,-1.271151,0.778615,-
1.7057617692\H,-0.921486,-2.470753,0.4951682308\H,0.921486,-2.470753,0
.4951682308\C,-1.271151,-0.778615,-1.7057617692\C,1.271151,-0.778615,-
1.7057617692\H,0.918226,-1.252965,2.8460302308\H,-0.918226,-1.252965,2
.8460302308\H,0.918226,1.252965,2.8460302308\H,-0.918226,1.252965,2.84
60302308\H,-1.278338,1.194516,-2.7250327692\H,-2.157007,1.169239,-1.19
35767692\H,-1.278338,-1.194516,-2.7250327692\H,-2.157007,-1.169239,-1.
1935767692\H,1.278338,1.194516,-2.7250327692\H,2.157007,1.169239,-1.19
35767692\H,1.278338,-1.194516,-2.7250327692\H,2.157007,-1.169239,-1.19
35767692\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1898.8790325\RMSD=8.000e-
09\RMSF=2.738e-05\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),X(C4H16)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H16Ni1\DIETMUND\07-Oct-2002\0\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R
EAD) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-1,4-Dimethylcyclohexannickel(0)..
.C2v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,0.,2.014553,0.13
82532308\C,0.,1.200081,-0.9765497692\Ni,0.,0.,0.7625092308\C,0.,0.6969
92,2.6631022308\C,0.,-0.696992,2.6631022308\C,0.,-2.014553,0.138253230
8\C,0.,-1.200081,-0.9765497692\H,0.921486,2.470753,0.4951682308\H,-0.9
21486,2.470753,0.4951682308\C,1.271151,0.778615,-1.7057617692\C,-1.271
```

A.11. Ethylen-1,4-bismethylencyclohexannickel(0) (22)

151,0.778615,-1.7057617692\H,-0.921486,-2.470753,0.4951682308\H,0.9214
86,-2.470753,0.4951682308\C,-1.271151,-0.778615,-1.7057617692\C,1.2711
51,-0.778615,-1.7057617692\H,0.918226,-1.252965,2.8460302308\H,-0.9182
26,-1.252965,2.8460302308\H,0.918226,1.252965,2.8460302308\H,-0.918226
,1.252965,2.8460302308\H,-1.278338,1.194516,-2.7250327692\H,-2.157007,
1.169239,-1.1935767692\H,-1.278338,-1.194516,-2.7250327692\H,-2.157007
, -1.169239,-1.1935767692\H,1.278338,1.194516,-2.7250327692\H,2.157007,
1.169239,-1.1935767692\H,1.278338,-1.194516,-2.7250327692\H,2.157007,-
1.169239,-1.1935767692\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1898.879032
5\RMSD=8.836e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6),X(C4H16)]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.12. Ethylen-1,2-diethinylbenzolnickel(0) (23)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H10Ni1\DIETMUND\28-Sep-2002\0\
#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART,TIGHT,CALCF) FREQ # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST
,NOANGLE) GUESS(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(INTREP,TIGHT,MAXCYCLE=256) # I
OP(1/8=10) # TEST GFINPUT FCHK\optimierung...\0,1\C,0.1045262971,0.,
1.5944952572\C,0.0957843264,0.,2.9980449806\C,1.3122741256,0.,3.678941
6571\C,2.5299198928,0.,2.9759335398\C,2.5484909631,0.,1.5819741319\C,1
.3286102568,0.,0.8877700477\H,-0.8461856885,0.,3.5388685249\H,1.320079
5231,0.,4.765720101\H,3.4671949387,0.,3.5260824275\H,3.4878428949,0.,1
.0366159347\C,1.1360367118,0.,-0.5351654467\C,-1.0314852228,0.,0.71625
39361\C,1.1857047729,0.,-1.7878477928\H,1.7074027596,0.,-2.7275697913\
C,-2.1411739922,0.,0.1329265738\H,-3.2158461088,0.,0.1148692919\Ni,-0.
7371704576,0.,-1.2768166757\C,-1.1107512774,0.,-3.3089283802\C,-2.3102
404167,0.,-2.6164029969\H,-2.8720974387,0.9210181806,-2.4790246451\H,-
0.7108496268,-0.9210181806,-3.7268216615\H,-0.7108496268,0.9210181806,
-3.7268216615\H,-2.8720974387,-0.9210181806,-2.4790246451\\Version=x86
-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1971.4040737\RMSD=6.138e-09\RMSF=3.819e-07\PG=
C02V [C2(Ni1),SGV(C12H6),X(H4)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H10Ni1\DIETMUND\30-Sep-2002\0\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) # GUESS
(READ) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-1,2-Diethinylbenzolnickel(0)...C2
v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,0.1045262971,0.,1.5
944952572\C,0.0957843264,0.,2.9980449806\C,1.3122741256,0.,3.678941657
1\C,2.5299198928,0.,2.9759335398\C,2.5484909631,0.,1.5819741319\C,1.32
86102568,0.,0.8877700477\H,-0.8461856885,0.,3.5388685249\H,1.320079523
1,0.,4.765720101\H,3.4671949387,0.,3.5260824275\H,3.4878428949,0.,1.03
66159347\C,1.1360367118,0.,-0.5351654467\C,-1.0314852228,0.,0.71625393
```

A.12. Ethylen-1,2-diethinylbenzolnickel(0) (23)

61\C,1.1857047729,0.,-1.7878477928\H,1.7074027596,0.,-2.7275697913\C,-
2.1411739922,0.,0.1329265738\H,-3.2158461088,0.,0.1148692919\Ni,-0.737
1704576,0.,-1.2768166757\C,-1.1107512774,0.,-3.3089283802\C,-2.3102404
167,0.,-2.6164029969\H,-2.8720974387,0.9210181806,-2.4790246451\H,-0.7
108496268,-0.9210181806,-3.7268216615\H,-0.7108496268,0.9210181806,-3.
7268216615\H,-2.8720974387,-0.9210181806,-2.4790246451\\Version=x86-Li
nux-G98RevA.11.4\HF=-1971.4042133\RMSD=9.273e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(
C12H6),X(H4)]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

magnetische Eigenschaften, 120 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\01-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethynylnickel(0)...C2v...120grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.989545\C,0,1.722996,0.,-0.994772\C,0,0.859297,0.,-1.893566\C,0,-1.210
228,0.,1.690956\C,0,-2.16021,0.,-0.447453\C,0,-1.46761,0.,-1.64707\H,0
,-2.614935,0.921978,-0.099144\H,0,-2.614935,-0.921978,-0.099144\H,0,-1
.393329,-0.921978,-2.215028\H,0,-1.393329,0.921978,-2.215028\H,0,-2.24
9688,0.,1.956372\H,0,0.569423,0.,-2.926473\H,0,0.765748,0.,2.74754\H,0
,2.762314,0.,-0.710613\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.192231
3\RMSD=7.401e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 115 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\01-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethynylnickel(0)...C2v...115grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.991435\C,0,1.804853,0.,-0.841617\C,0,1.003316,0.,-1.79506\C,0,-1.2028
57,0.,1.667938\C,0,-2.136959,0.,-0.543737\C,0,-1.395911,0.,-1.706949\H
,0,-2.589325,0.922673,-0.194144\H,0,-2.589325,-0.922673,-0.194144\H,0,
-1.27025,-0.922673,-2.264677\H,0,-1.27025,0.922673,-2.264677\H,0,-2.25
056,0.,1.899099\H,0,0.770041,0.,-2.842294\H,0,0.775307,0.,2.738507\H,0
,2.80959,0.,-0.454676\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.4889519
\RMSD=7.053e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\@
```


A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

magnetische Eigenschaften, 110 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\01-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...110grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.986389\C,0,1.866595,0.,-0.679385\C,0,1.137359,0.,-1.689919\C,0,-1.199
005,0.,1.646755\C,0,-2.095826,0.,-0.6266\C,0,-1.305626,0.,-1.755123\H,
0,-2.555699,0.922707,-0.286516\H,0,-2.555699,-0.922707,-0.286516\H,0,-
1.143337,-0.922707,-2.303577\H,0,-1.143337,0.922707,-2.303577\H,0,-2.2
51886,0.,1.854514\H,0,0.972483,0.,-2.750362\H,0,0.778979,0.,2.728942\H
,0,2.830794,0.,-0.201352\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.4972
351\RMSD=7.156e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\#@
```

magnetische Eigenschaften, 105 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\01-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...105grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.980617\C,0,1.913129,0.,-0.512621\C,0,1.264817,0.,-1.577913\C,0,-1.196
788,0.,1.630113\C,0,-2.049629,0.,-0.704509\C,0,-1.210987,0.,-1.797449\
H,0,-2.519625,0.922549,-0.377312\H,0,-2.519625,-0.922549,-0.377312\H,0
,-1.016583,-0.922549,-2.336115\H,0,-1.016583,0.922549,-2.336115\H,0,-2
.253351,0.,1.81992\H,0,1.174698,0.,-2.6476\H,0,0.78285,0.,2.718519\H,0
,2.828504,0.,0.052571\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5041937
\RMSD=1.070e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\#@
```

magnetische Eigenschaften, 100 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...100grd ge
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\ni,0,0.,0.,0.\c,0,0.,0.,1
.975581\c,0,1.945568,0.,-0.343056\c,0,1.384318,0.,-1.457759\c,0,-1.195
228,0.,1.616425\c,0,-2.000918,0.,-0.779423\c,0,-1.115038,0.,-1.835174\
H,0,-2.482596,0.922291,-0.467972\H,0,-2.482596,-0.922291,-0.467972\H,0
,-0.891961,-0.922291,-2.363617\H,0,-0.891961,0.922291,-2.363617\H,0,-2
.254784,0.,1.790315\H,0,1.371577,0.,-2.531414\H,0,0.785593,0.,2.710032
\H,0,2.805277,0.,0.303066\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.509
722\RMSD=7.598e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 100° , $\beta_2 = 135^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...100grd...135grd geom u
nd guess entstammen der optimierung\\0,1\c,0,0.,0.,1.975581\c,0,-1.195
228,0.,1.616425\ni,0,0.,0.,0.\c,0,-1.115038,0.,-1.835174\c,0,-2.000918
,0.,-0.779423\c,0,1.945568,0.,-0.343056\c,0,1.384318,0.,-1.457759\H,0,
-2.482596,0.922291,-0.467972\H,0,-2.482596,-0.922291,-0.467972\H,0,-0.
891961,-0.922291,-2.363617\H,0,-0.891961,0.922291,-2.363617\H,0,-2.254
784,0.,1.790315\H,0,1.371577,0.,-2.531414\H,0,0.50944,0.,2.922706\H,0,
2.966767,0.,-0.005824\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-174
1.5000712\RMSD=5.553e-10\Dipole=-0.4283047,0.,-0.3593906\PG=C02V [C2(N
i1),SGV(C6H4),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 100° , $\beta_2 = 180^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...100grd...180grd geom u
nd guess entstammen der optimierung\\0,1\c,0,0.,0.,1.975581\c,0,-1.195
228,0.,1.616425\ni,0,0.,0.,0.\c,0,-1.115038,0.,-1.835174\c,0,-2.000918
```

A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

```
,0.,-0.779423\C,0,1.945568,0.,-0.343056\C,0,1.384318,0.,-1.457759\H,0,  
-2.482596,0.922291,-0.467972\H,0,-2.482596,-0.922291,-0.467972\H,0,-0.  
891961,-0.922291,-2.363617\H,0,-0.891961,0.922291,-2.363617\H,0,-2.254  
784,0.,1.790315\H,0,1.371577,0.,-2.531414\H,0,1.029947,0.,2.285071\H,0  
,2.429206,0.,0.6175\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1741.  
4930164\RMSD=4.690e-09\Dipole=-0.214395,0.,-0.1798992\PG=C02V [C2(Ni1)  
,SGV(C6H4),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 95 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N  
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE  
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethynylnickel(0)...C2v...095grd ge  
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1  
.972794\C,0,1.965287,0.,-0.17194\C,0,1.49603,0.,-1.329495\C,0,-1.19404  
8,0.,1.60621\C,0,-1.949505,0.,-0.850965\C,0,-1.017637,0.,-1.86792\H,0,  
-2.443464,0.922011,-0.557426\H,0,-2.443464,-0.922011,-0.557426\H,0,-0.  
768266,-0.922011,-2.385583\H,0,-0.768266,0.922011,-2.385583\H,0,-2.255  
707,0.,1.768424\H,0,1.565096,0.,-2.401252\H,0,0.787288,0.,2.704918\H,0  
,2.763241,0.,0.548543\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5137386  
\RMSD=6.119e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 90 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N  
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE  
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethynylnickel(0)...C2v...090grd ge  
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1  
.973182\C,0,1.973182,0.,0.\C,0,1.599079,0.,-1.192807\C,0,-1.192807,0.,  
1.599079\C,0,-1.896186,0.,-0.91963\C,0,-0.91963,0.,-1.896186\H,0,-2.40  
2522,0.921721,-0.645838\H,0,-2.402522,-0.921721,-0.645838\H,0,-0.64583  
8,-0.921721,-2.402522\H,0,-0.645838,0.921721,-2.402522\H,0,-2.256122,0  
,1.751545\H,0,1.751545,0.,-2.256122\H,0,0.785979,0.,2.706197\H,0,2.70
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
6197,0.,0.785979\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5161753\RMSD
=8.145e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6H4),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 90° , $\beta_2 = 135^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...90grd...135grd geom un
d guess entstammen der optimierung\\0,1\C,0,0.,0.,1.973182\C,0,-1.1928
07,0.,1.599079\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,-0.91963,0.,-1.896186\C,0,-1.896186,0
.,-0.91963\C,0,1.973182,0.,0.\C,0,1.599079,0.,-1.192807\H,0,-2.402522,
0.921721,-0.645838\H,0,-2.402522,-0.921721,-0.645838\H,0,-0.645838,-0.
921721,-2.402522\H,0,-0.645838,0.921721,-2.402522\H,0,-2.256122,0.,1.7
51545\H,0,1.751545,0.,-2.256122\H,0,0.497706,0.,2.925738\H,0,2.925738,
0.,0.497706\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1741.5050449\
RMSD=3.086e-09\Dipole=-0.2481301,0.,-0.2481301\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6
H4),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 90° , $\beta_2 = 180^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...90grd...180grd geom un
d guess entstammen der optimierung\\0,1\C,0,0.,0.,1.973182\C,0,-1.1928
07,0.,1.599079\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,-0.91963,0.,-1.896186\C,0,-1.896186,0
.,-0.91963\C,0,1.973182,0.,0.\C,0,1.599079,0.,-1.192807\H,0,-2.402522,
0.921721,-0.645838\H,0,-2.402522,-0.921721,-0.645838\H,0,-0.645838,-0.
921721,-2.402522\H,0,-0.645838,0.921721,-2.402522\H,0,-2.256122,0.,1.7
51545\H,0,1.751545,0.,-2.256122\H,0,1.02549,0.,2.294809\H,0,2.294809,0
.,1.02549\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1741.4974079\RM
SD=6.792e-09\Dipole=-0.1262361,0.,-0.1262361\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C6H4
),X(H4)]\\@
```

A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

magnetische Eigenschaften, 85° :

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\#nmr...Ethylen-Diethynlnickel(0)...C2v...085grd ge
om und guess entstammen der optimierung\#0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.978175\C,0,1.970648,0.,0.172409\C,0,1.691771,0.,-1.047347\C,0,-1.1908
09,0.,1.594051\C,0,-1.840139,0.,-0.984507\C,0,-0.820382,0.,-1.918942\H
,0,-2.359036,0.921375,-0.732747\H,0,-2.359036,-0.921375,-0.732747\H,0,
-0.524355,-0.921375,-2.413923\H,0,-0.524355,0.921375,-2.413923\H,0,-2.
255421,0.,1.738741\H,0,1.928697,0.,-2.095297\H,0,0.777836,0.,2.719259\
H,0,2.641118,0.,1.011875\#Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5169
772\RMSD=9.729e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\#@
```

magnetische Eigenschaften, 85° , $\beta_2 = 135^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\#nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...85grd...135grd geom un
d guess entstammen der optimierung\#0,1\C,0,0.,0.,1.978175\C,0,-1.1908
09,0.,1.594051\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,-0.820382,0.,-1.918942\C,0,-1.840139,
0.,-0.984507\C,0,1.970648,0.,0.172409\C,0,1.691771,0.,-1.047347\H,0,-2
.359036,0.921375,-0.732747\H,0,-2.359036,-0.921375,-0.732747\H,0,-0.52
4355,-0.921375,-2.413923\H,0,-0.524355,0.921375,-2.413923\H,0,-2.25542
1,0.,1.738741\H,0,1.928697,0.,-2.095297\H,0,0.489777,0.,2.934393\H,0,2
.88054,0.,0.743662\#Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1741.5
054246\RMSD=2.568e-09\Dipole=-0.1626619,0.,-0.1775138\PG=C02V [C2(Ni1)
,SGV(C6H4),X(H4)]\#@
```

magnetische Eigenschaften, 85° , $\beta_2 = 180^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\08-Dec-2005\0\#\#N
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # POP(FULL) GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT FCH
K\\nmr...Ethylen-bis(acetylen)nickel(0)...C2v...85grd...180grd geom un
d guess entstammen der optimierung\\0,1\C,0,0.,0.,1.978175\C,0,-1.1908
09,0.,1.594051\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,-0.820382,0.,-1.918942\C,0,-1.840139,
0.,-0.984507\C,0,1.970648,0.,0.172409\C,0,1.691771,0.,-1.047347\H,0,-2
.359036,0.921375,-0.732747\H,0,-2.359036,-0.921375,-0.732747\H,0,-0.52
4355,-0.921375,-2.413923\H,0,-0.524355,0.921375,-2.413923\H,0,-2.25542
1,0.,1.738741\H,0,1.928697,0.,-2.095297\H,0,1.022473,0.,2.307998\H,0,2
.210102,0.,1.219736\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1741.
4951742\RMSD=3.113e-09\Dipole=-0.0791521,0.,-0.0863791\PG=C02V [C2(Ni1
),SGV(C6H4),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 80 °:

```
1\\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...080grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
.988982\C,0,1.958765,0.,0.345383\C,0,1.772151,0.,-0.893287\C,0,-1.1874
46,0.,1.59011\C,0,-1.782269,0.,-1.046181\C,0,-0.7208,0.,-1.93686\H,0,-
2.313198,0.920984,-0.817886\H,0,-2.313198,-0.920984,-0.817886\H,0,-0.4
03778,-0.920984,-2.42008\H,0,-0.403778,0.920984,-2.42008\H,0,-2.252835
,0.,1.730959\H,0,2.095863,0.,-1.918031\H,0,0.760883,0.,2.74679\H,0,2.5
72934,0.,1.226298\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5160951\RMS
D=5.514e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 80 °, $\beta_2 = 135$ °:

```
1\\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\14-Nov-2002\0\\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # TEST GFINPUT FC
HK\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...H-H 45° geom und guess (g
eruest) entstammen dem relaxed pes scan\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1
```

A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

```
.988982\C,0,1.958765,0.,0.345383\C,0,1.772142,0.,-0.893285\C,0,-1.1874  
43,0.,1.590101\C,0,-1.782264,0.,-1.046191\C,0,-0.720811,0.,-1.936856\H  
,0,-2.313195,0.920982,-0.817896\H,0,-2.313195,-0.920982,-0.817896\H,0,  
-0.403788,-0.920982,-2.420078\H,0,-0.403788,0.920982,-2.420078\X,0,2.7  
60981,0.,-1.042268\X,0,-1.505873,0.,2.538048\X,0,2.947605,0.,0.1964\X,  
0,-0.31843,0.,2.936928\H,0,-2.252831,0.,1.730949\H,0,2.095852,0.,-1.91  
803\H,0,0.478022,0.,2.950601\H,0,2.822767,0.,0.983126\\Version=x86-Lin  
ux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5041633\RMSD=8.006e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H  
4)]\\@
```

magnetische Eigenschaften, 80° , $\beta_2 = 180^\circ$:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\14-Nov-2002\0\#\N  
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # TEST GFINPUT FC  
HK\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...H-H 90° geom und guess (g  
eruest) entstammen dem relaxed pes scan\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,1  
.988982\C,0,1.958765,0.,0.345383\C,0,1.772142,0.,-0.893285\C,0,-1.1874  
43,0.,1.590101\C,0,-1.782264,0.,-1.046191\C,0,-0.720811,0.,-1.936856\H  
,0,-2.313195,0.920982,-0.817896\H,0,-2.313195,-0.920982,-0.817896\H,0,  
-0.403788,-0.920982,-2.420078\H,0,-0.403788,0.920982,-2.420078\X,0,2.7  
60981,0.,-1.042268\X,0,-1.505873,0.,2.538048\X,0,2.947605,0.,0.1964\X,  
0,-0.31843,0.,2.936928\H,0,-2.252831,0.,1.730949\H,0,2.095852,0.,-1.91  
803\H,0,1.01798,0.,2.330937\H,0,2.118755,0.,1.407277\\Version=x86-Linu  
x-G98RevA.11.4\HF=-1741.48841\RMSD=9.971e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]  
\\@
```

magnetische Eigenschaften, 75° :

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\N  
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE  
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...075grd ge  
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,2  
.006141\C,0,1.937783,0.,0.519227\C,0,1.835571,0.,-0.731564\C,0,-1.1817
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
17,0.,1.583683\C,0,-1.722863,0.,-1.104992\C,0,-0.621431,0.,-1.950151\H
,0,-2.265131,0.920569,-0.901774\H,0,-2.265131,-0.920569,-0.901774\H,0,
-0.284788,-0.920569,-2.421345\H,0,-0.284788,0.920569,-2.421345\H,0,-2.
247552,0.,1.724226\H,0,2.247184,0.,-1.724706\H,0,0.728521,0.,2.794452\
H,0,2.510678,0.,1.426955\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5135
108\RMSD=9.854e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\@
```

magnetische Eigenschaften, 70 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...070grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,2
.027363\C,0,1.905098,0.,0.693399\C,0,1.879278,0.,-0.565265\C,0,-1.1739
26,0.,1.572611\C,0,-1.663243,0.,-1.162772\C,0,-0.523786,0.,-1.960628\H
,0,-2.215301,0.920158,-0.984528\H,0,-2.215301,-0.920158,-0.984528\H,0,
-0.167476,-0.920158,-2.418431\H,0,-0.167476,0.920158,-2.418431\H,0,-2.
238738,0.,1.725765\H,0,2.387382,0.,-1.513479\H,0,0.678143,0.,2.859236\
H,0,2.454864,0.,1.615162\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5094
023\RMSD=6.125e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\@
```

magnetische Eigenschaften, 65 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...065grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,2
.048032\C,0,1.856147,0.,0.865536\C,0,1.900265,0.,-0.399607\C,0,-1.1652
54,0.,1.553344\C,0,-1.603676,0.,-1.220672\C,0,-0.428562,0.,-1.969303\H
,0,-2.163985,0.919756,-1.067416\H,0,-2.163985,-0.919756,-1.067416\H,0,
-0.052868,-0.919756,-2.412346\H,0,-0.052868,0.919756,-2.412346\H,0,-2.
225827,0.,1.740338\H,0,2.517957,0.,-1.281785\H,0,0.603649,0.,2.936295\
H,0,2.406074,0.,1.788024\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.5044
005\RMSD=5.635e-10\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\@
```


A.13. Ethylen-bis(acetylen)nickel(0) (24)

magnetische Eigenschaften, 60 °:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C6H8Ni1\DIETMUND\02-Nov-2002\0\#\#N
B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(RE
AD) # TEST GFINPUT\\nmr...Ethylen-Diethylnickel(0)...C2v...060grd ge
om und guess entstammen der optimierung\\0,1\Ni,0,0.,0.,0.\C,0,0.,0.,2
.06178\C,0,1.785554,0.,1.03089\C,0,1.899349,0.,-0.241564\C,0,-1.158875
,0.,1.524103\C,0,-1.544554,0.,-1.279752\C,0,-0.33602,0.,-1.977499\H,0,
-2.111107,0.919433,-1.150166\H,0,-2.111107,-0.919433,-1.150166\H,0,0.0
5948,-0.919433,-2.403355\H,0,0.05948,0.919433,-2.403355\H,0,-2.208178,
0.,1.774168\H,0,2.640564,0.,-1.025254\H,0,0.499461,0.,3.014936\H,0,2.3
61281,0.,1.940014\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-1741.4999059\RMS
D=5.599e-09\PG=CS [SG(C6H4Ni1),X(H4)]\#@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.14. Ethylen-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (25)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H12Ni1\DIETMUND\20-Feb-2003\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R  
EAD) # SYMM(LOOSE) SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optimierun  
g...Ethylen-1,8-Diethylnaphthalinnickel(0)...C2v\0,1\C,2.5674695752  
,0.,-2.9134833615\C,1.3724491087,0.,-3.602287317\C,0.149057603,0.,-2.9  
029398962\C,0.1153546877,0.,-1.5104398779\C,1.343412227,0.,-0.77561965  
99\C,1.3657568312,0.,0.6553194692\C,2.5885488649,0.,1.3223815575\C,3.8  
058970529,0.,0.6125668068\C,3.8068851789,0.,-0.7667532533\C,2.58534253  
64,0.,-1.4926486886\H,3.5140221973,0.,-3.4489360494\H,1.3666273842,0.,  
-4.6891933926\H,-0.78816516,0.,-3.4517826747\H,2.5952495743,0.,2.40846  
16667\H,4.7442746162,0.,1.1610613449\H,4.7438769667,0.,-1.3187657867\C  
,-1.1588316345,0.,-0.8392428239\C,0.1473901839,0.,1.4231990052\C,-2.41  
92943289,0.,-0.8206022673\C,-0.4989840579,0.,2.5054716205\H,-3.3783629  
334,0.,-1.3066212237\H,-0.5576132987,0.,3.5790588905\C,-3.8459401245,0  
,1.4223027915\C,-3.1547196832,0.,2.6195313307\H,-3.0162854339,0.92120  
61219,3.179455983\H,-3.0162854339,-0.9212061219,3.179455983\H,-4.26163  
20841,0.9212061219,1.0224530043\H,-4.2616320841,-0.9212061219,1.022453  
0043\Ni,-1.7965299441,0.,1.0372273799\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\  
HF=-2125.0555522\RMSD=8.658e-09\RMSF=4.515e-05\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SG  
V(C14H8),X(H4)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H12Ni1\DIETMUND\20-Feb-2003\0\#\#  
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(  
READ) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-1,8-Diethylnaphthalinnickel(0)..  
.C2v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,2.5674695752,0.,  
-2.9134833615\C,1.3724491087,0.,-3.602287317\C,0.149057603,0.,-2.90293  
98962\C,0.1153546877,0.,-1.5104398779\C,1.343412227,0.,-0.7756196599\C
```

A.14. Ethylen-1,8-diethylnaphthalinnickel(0) (25)

,1.3657568312,0.,0.6553194692\C,2.5885488649,0.,1.3223815575\C,3.80589
70529,0.,0.6125668068\C,3.8068851789,0.,-0.7667532533\C,2.5853425364,0
.,-1.4926486886\H,3.5140221973,0.,-3.4489360494\H,1.3666273842,0.,-4.6
891933926\H,-0.78816516,0.,-3.4517826747\H,2.5952495743,0.,2.408461666
7\H,4.7442746162,0.,1.1610613449\H,4.7438769667,0.,-1.3187657867\C,-1.
1588316345,0.,-0.8392428239\C,0.1473901839,0.,1.4231990052\C,-2.419294
3289,0.,-0.8206022673\C,-0.4989840579,0.,2.5054716205\H,-3.3783629334,
0.,-1.3066212237\H,-0.5576132987,0.,3.5790588905\C,-3.8459401245,0.,1.
4223027915\C,-3.1547196832,0.,2.6195313307\H,-3.0162854339,0.921206121
9,3.179455983\H,-3.0162854339,-0.9212061219,3.179455983\H,-4.261632084
1,0.9212061219,1.0224530043\H,-4.2616320841,-0.9212061219,1.0224530043
\Ni,-1.7965299441,0.,1.0372273799\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-
2125.0555522\RMSD=2.704e-09\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C14H8),X(H4)]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

**A.15. Ethylen-1,8-diethinyl-*o,m,p*-dimethylnaphthalinnickel(0)
(*o,m,p*-Me-25)**

Geometrieoptimierung, *ortho*:

```
1\1\GINC-ACID3\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\07-Jan-2004\0\
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)
SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optimierung...Ethylen-1
,8-Diethinyl-2,7-dimethylnaphthalinnickel(0)...C2v\0,1\C,1.3001884024
,0.,0.6979637638\C,1.2750083437,0.,-0.7361283372\C,2.514139902,0.,-1.4
515431485\C,3.7326501895,0.,-0.7254024383\C,3.730618804,0.,0.651093253
\C,2.5227344193,0.,1.3887192615\C,0.0456365074,0.,-1.4749781715\C,0.05
86945242,0.,-2.8791118579\C,1.3014380432,0.,-3.5563602326\C,2.49453552
9,0.,-2.869874323\C,-1.2207184025,0.,-3.676053424\C,-1.2223280044,0.,-
0.7957783139\C,-2.4848053946,0.,-0.7740895028\Ni,-1.8647970454,0.,1.07
66438942\C,-0.5720157679,0.,2.5389506432\C,0.0780035349,0.,1.456456083
7\C,2.5732030123,0.,2.8951940266\C,-3.2212413423,0.,2.6581806186\C,-3.
9126693039,0.,1.460595394\H,3.4395952208,0.,-3.4083681532\H,1.30357762
,0.,-4.6439465269\H,4.6735671805,0.,1.1930313349\H,4.6715281273,0.,-1.
2746033526\H,-3.4412183449,0.,-1.2650640256\H,-0.6250233997,0.,3.61271
59362\H,-3.0843788403,0.9210567454,3.218761307\H,-3.0843788403,-0.9210
567454,3.218761307\H,-4.3297160739,0.9210567454,1.0617795916\H,-4.3297
160739,-0.9210567454,1.0617795916\H,3.6082716671,0.,3.2513009573\H,2.0
680144724,0.8804124678,3.3132241571\H,2.0680144724,-0.8804124678,3.313
2241571\H,-1.0115841592,0.,-4.7505031131\H,-1.8353368672,-0.8804124678
,-3.4475609867\H,-1.8353368672,0.8804124678,-3.4475609867\Version=x86
-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-2203.6936533\RMSD=6.367e-09\RMSF=4.30
4e-05\Dipole=-0.01194,0.02388,0.0068936\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C16H8
),X(H8)]\@
```

magnetische Eigenschaften, *ortho*:

```
1\1\GINC-ACID3\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\09-Jan-2004\0\#
```

A.15. Ethylen-1,8-diethinyl-*o,m,p*-dimethylnaphthalinnickel(0) (*o,m,p*-Me-25)

```
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\\nmr.
..Ethylen-1,8-Diethinyl-2,7-dimethylnaphthalinnickel(0)...C2v geom und
guess entstammen der optimierung\\0,1\C,1.3002989201,0.,0.6977557414\
C,1.275202867,0.,-0.7362406456\C,2.5144359935,0.,-1.4517140975\C,3.732
9302573,0.,-0.7257846779\C,3.7308555205,0.,0.6506788256\C,2.5230334047
,0.,1.3883449944\C,0.045871919,0.,-1.474969872\C,0.0591681415,0.,-2.87
91836544\C,1.3019153061,0.,-3.5563580225\C,2.495006592,0.,-2.86992575\
C,-1.2198526678,0.,-3.6763175099\C,-1.2222417815,0.,-0.7958917326\C,-2
.484633527,0.,-0.7747091031\Ni,-1.8655861351,0.,1.0770994766\C,-0.5713
932441,0.,2.5391116002\C,0.0781448697,0.,1.4564381216\C,2.5738645834,0
.,2.8945763198\C,-3.2223424582,0.,2.6588343037\C,-3.9137859683,0.,1.46
12221483\H,3.4401076397,0.,-3.4083675258\H,1.3041630568,0.,-4.64393169
8\H,4.6738470555,0.,1.1925169166\H,4.6717837924,0.,-1.2750474347\H,-3.
4410133112,0.,-1.2656330243\H,-0.6244281152,0.,3.6128228699\H,-3.08584
49771,0.9210350919,3.2195845005\H,-3.0858449771,-0.9210350919,3.219584
5005\H,-4.3311620469,0.9210350919,1.0626377098\H,-4.3311620469,-0.9210
350919,1.0626377098\H,3.60903231,0.,3.2502904819\H,2.0688307968,0.8803
949651,3.3128860632\H,2.0688307968,-0.8803949651,3.3128860632\H,-1.010
3287407,0.,-4.7506566143\H,-1.8346359083,-0.8803949651,-3.4480988991\H
,-1.8346359083,0.8803949651,-3.4480988991\\Version=x86-Linux-G03RevB.0
4\HF=-2203.6936541\RMSD=4.903e-09\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C16H8),X(H8
)]\\@
```

Geometrieoptimierung, *meta*:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\28-Dec-2002\0\
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)
SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\\optimierung... Ethylen-1,8-D
iethinyl-3,6-dimethylnaphthalinnickel(0)...Cs\\0,1\C,-0.234292712,-0.0
006544039,-1.3100024453\C,0.989599738,0.0000778141,-0.5713458357\C,2.2
276040388,0.0014232992,-1.286108158\C,2.209334396,0.0021010159,-2.7068
943087\C,1.0242043316,0.0015478582,-3.4187884452\C,-0.1958744323,0.000
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
143763,-2.7006011053\C,3.4489062913,0.0021097124,-0.5598934087\C,3.472
8600039,0.0015650374,0.8224063996\C,2.2408523152,0.0001608585,1.519932
2417\C,1.0173492513,-0.0006456227,0.85790442\C,-0.200529714,-0.0021049
937,1.6278050466\Ni,-2.1459064706,-0.0016213454,1.2389400326\C,-3.5044
28565,0.0015883607,2.8214122986\C,-4.1956286186,0.0015835115,1.6242190
235\C,-1.5099855279,-0.0021141805,-0.640238317\C,-2.7702058252,-0.0037
198196,-0.6193134893\C,-0.8487610268,-0.0037063393,2.7087255917\H,2.24
5457354,-0.0002758376,2.6073232809\C,4.7721342049,0.0024711124,1.59331
3736\H,4.3830334265,0.0031372232,-1.11865717\H,3.1603014433,0.00312864
48,-3.2364904948\C,1.0062157246,0.0024446916,-4.9294465791\H,-1.135280
3083,-0.0002995561,-3.2482844745\H,-0.9077887023,-0.0048143275,3.78224
36417\H,-3.7294136797,-0.0048341234,-1.104952808\H,-4.6130489798,-0.91
9326491,1.2255201799\H,-4.6098297813,0.923114204,1.2235968873\H,-3.364
583296,0.9231229404,3.3804264628\H,-3.3678520519,-0.919317755,3.382263
9193\H,5.6356069469,0.0035978513,0.9201297439\H,4.8501307964,0.8851007
126,2.2412325171\H,4.8518494166,-0.8805889027,2.2404588614\H,2.0209464
304,0.0035724917,-5.3406441665\H,0.4856322142,-0.880619535,-5.32204904
85\H,0.4840967051,0.8850700816,-5.3209582351\\Version=x86-Linux-G98Rev
A.11.4\HF=-2203.6931269\RMSD=6.693e-09\RMSF=5.483e-05\PG=CS [SG(C2Ni1)
,X(C16H16)]\@\@
```

magnetische Eigenschaften, *meta*:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\31-Dec-2002\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # TEST GFINPUT\\nmr... Ethylen-1,8-Diethinyl-3,6-dimethylnaphtha
linnickel(0)...Cs geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,-0.
234292712,-0.0006544039,-1.3100024453\C,0.989599738,0.0000778141,-0.57
13458357\C,2.2276040388,0.0014232992,-1.286108158\C,2.209334396,0.0021
010159,-2.7068943087\C,1.0242043316,0.0015478582,-3.4187884452\C,-0.19
58744323,0.000143763,-2.7006011053\C,3.4489062913,0.0021097124,-0.5598
934087\C,3.4728600039,0.0015650374,0.8224063996\C,2.2408523152,0.00016
08585,1.5199322417\C,1.0173492513,-0.0006456227,0.85790442\C,-0.200529
```

A.15. Ethylen-1,8-diethinyl-*o,m,p*-dimethylnaphthalinnickel(0) (*o,m,p*-Me-25)

714,-0.0021049937,1.6278050466\Ni,-2.1459064706,-0.0016213454,1.238940
0326\C,-3.504428565,0.0015883607,2.8214122986\C,-4.1956286186,0.001583
5115,1.6242190235\C,-1.5099855279,-0.0021141805,-0.640238317\C,-2.7702
058252,-0.0037198196,-0.6193134893\C,-0.8487610268,-0.0037063393,2.708
7255917\H,2.245457354,-0.0002758376,2.6073232809\C,4.7721342049,0.0024
711124,1.593313736\H,4.3830334265,0.0031372232,-1.11865717\H,3.1603014
433,0.0031286448,-3.2364904948\C,1.0062157246,0.0024446916,-4.92944657
91\H,-1.1352803083,-0.0002995561,-3.2482844745\H,-0.9077887023,-0.0048
143275,3.7822436417\H,-3.7294136797,-0.0048341234,-1.104952808\H,-4.61
30489798,-0.919326491,1.2255201799\H,-4.6098297813,0.923114204,1.22359
68873\H,-3.364583296,0.9231229404,3.3804264628\H,-3.3678520519,-0.9193
17755,3.3822639193\H,5.6356069469,0.0035978513,0.9201297439\H,4.850130
7964,0.8851007126,2.2412325171\H,4.8518494166,-0.8805889027,2.24045886
14\H,2.0209464304,0.0035724917,-5.3406441665\H,0.4856322142,-0.8806195
35,-5.3220490485\H,0.4840967051,0.8850700816,-5.3209582351\\Version=x8
6-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2203.6931701\RMSD=3.821e-09\PG=CS [SG(C2Ni1),
X(C16H16)]\@\

Geometrieoptimierung, *para*:

1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\13-Dec-2002\0\
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)
SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\\optimierung... Ethylen-1,8-D
iethinyl-4,5-dimethylnaphthalinnickel(0)...Cs\\0,1\C,-0.3653286448,0.0
024972631,-1.2123576332\C,0.8827589851,0.0022527953,-0.5096611489\C,2.
1395979411,0.0015729633,-1.2352975596\C,2.0828102809,0.001170016,-2.67
99308449\C,0.8443571335,0.0012118568,-3.3045867712\C,-0.3643016529,0.0
018923136,-2.5983613276\C,3.3622933066,0.0011215359,-0.4638015004\C,3.
2840347765,0.0011194165,0.9210583585\C,2.0680962926,0.0018001491,1.614
6749977\C,0.8672683282,0.0024505596,0.9225626957\C,-0.3563010785,0.002
7357632,1.6832969329\Ni,-2.3004118768,-0.0008266574,1.328143556\C,-3.6
532759092,-0.0095769618,2.9078658214\C,-4.344923632,-0.0095507551,1.70
98969669\C,-1.6359284478,0.0027842488,-0.5330824222\C,-2.8977737446,0.

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
0019694398,-0.5328057631\C,-0.9874632239,0.0018970574,2.7759487239\H,2
.0608022368,0.0017368695,2.7006362796\H,4.2069566051,0.000559166,1.496
0272303\C,4.7652755821,0.0007406624,-1.04190531\C,3.2849539014,0.00079
67524,-3.6058973679\H,0.8078802764,0.0006879583,-4.3913449705\H,-1.308
4187946,0.0018645306,-3.1350250353\H,-1.0261791415,0.0012940651,3.8504
401084\H,-3.8476686015,0.0014009724,-1.0365224087\H,-4.7573689484,-0.9
314731767,1.3081896363\H,-4.7655714998,0.9106493449,1.312847374\H,-3.5
19727318,0.9106021394,3.4707125389\H,-3.511627223,-0.9315203784,3.4658
773414\H,2.9398296431,0.0003937337,-4.6442796434\H,3.9190772852,0.8836
256215,-3.4797017721\H,3.9190969927,-0.8819138505,-3.479082644\H,5.491
9789585,0.0002970318,-0.2238278858\H,4.9725055692,-0.8819537645,-1.654
525685\H,4.9730653447,0.8835856855,-1.6541411194\\Version=x86-Linux-G9
8RevA.11.4\HF=-2203.6787687\RMSD=2.630e-09\RMSF=2.036e-05\PG=CS [SG(C2
Ni1),X(C16H16)]\@
```

magnetische Eigenschaften, *para*:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H16Ni1\DIETMUND\27-Dec-2002\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # TEST GFINPUT\nmr... Ethylen-1,8-Diethinyl-4,5-dimethylnaphtha
linnickel(0)...Cs geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,-0.
3653286448,0.0024972631,-1.2123576332\C,0.8827589851,0.0022527953,-0.5
096611489\C,2.1395979411,0.0015729633,-1.2352975596\C,2.0828102809,0.0
01170016,-2.6799308449\C,0.8443571335,0.0012118568,-3.3045867712\C,-0.
3643016529,0.0018923136,-2.5983613276\C,3.3622933066,0.0011215359,-0.4
638015004\C,3.2840347765,0.0011194165,0.9210583585\C,2.0680962926,0.00
18001491,1.6146749977\C,0.8672683282,0.0024505596,0.9225626957\C,-0.35
63010785,0.0027357632,1.6832969329\Ni,-2.3004118768,-0.0008266574,1.32
8143556\C,-3.6532759092,-0.0095769618,2.9078658214\C,-4.344923632,-0.0
095507551,1.7098969669\C,-1.6359284478,0.0027842488,-0.5330824222\C,-2
.8977737446,0.0019694398,-0.5328057631\C,-0.9874632239,0.0018970574,2.
7759487239\H,2.0608022368,0.0017368695,2.7006362796\H,4.2069566051,0.0
00559166,1.4960272303\C,4.7652755821,0.0007406624,-1.04190531\C,3.2849
```


A.15. *Ethylen-1,8-diethinyl-o,m,p-dimethylnaphthalinnickel(0) (o,m,p-Me-25)*

539014,0.0007967524,-3.6058973679\H,0.8078802764,0.0006879583,-4.39134
49705\H,-1.3084187946,0.0018645306,-3.1350250353\H,-1.0261791415,0.001
2940651,3.8504401084\H,-3.8476686015,0.0014009724,-1.0365224087\H,-4.7
573689484,-0.9314731767,1.3081896363\H,-4.7655714998,0.9106493449,1.31
2847374\H,-3.519727318,0.9106021394,3.4707125389\H,-3.511627223,-0.931
5203784,3.4658773414\H,2.9398296431,0.0003937337,-4.6442796434\H,3.919
0772852,0.8836256215,-3.4797017721\H,3.9190969927,-0.8819138505,-3.479
082644\H,5.4919789585,0.0002970318,-0.2238278858\H,4.9725055692,-0.881
9537645,-1.654525685\H,4.9730653447,0.8835856855,-1.6541411194\\Versio
n=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2203.6787756\RMSD=3.732e-09\PG=CS [SG(C2N
i1),X(C16H16)]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.16. Ethylen-1,8-diethinyl-*o*-dinitronaphthalinnickel(0) (*o*-NO₂-25)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H10N2Ni104\DIETMUND\19-Mar-2003\0\#\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOSE) SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) IOP(2/16=2) # TEST GFINPUT\optimierung.. Ethylen-1,8-Diethinyl-2,7-dinitronaphthalinnickel(0)...C2v\0,1\C,2.3804176165,0.,-1.3743378779\C,2.3911233356,0.,-2.7891380731\C,1.221122752,0.,-3.49550749\C,-0.0174974351,0.,-2.821744112\C,-0.1067354559,0.,-1.4054880995\C,1.1377545789,0.,-0.6568844066\C,3.6110247617,0.,-0.6762116293\C,3.6377610211,0.,0.6902232543\C,2.4349561757,0.,1.4260204825\C,1.1638222375,0.,0.7951773733\C,-1.3567866198,0.,-0.7097207004\Ni,-1.9916294688,0.,1.1498704256\C,-3.367666598,0.,2.7409077677\C,-4.0575260095,0.,1.5460389347\C,-0.06375414,0.,1.529872156\C,-0.7436980841,0.,2.5984812438\C,-2.6222011011,0.,-0.6551740227\H,3.3454333373,0.,-3.3076891073\H,1.2176394691,0.,-4.576909299\N,-1.1795930936,0.,-3.7305819445\N,2.640987875,0.,2.8868433547\H,4.5725418892,0.,1.2339389288\H,4.5372570139,0.,-1.2433946414\H,-3.562444523,0.,-1.1754557956\H,-0.763240446,0.,3.6728968579\H,-3.224255216,0.9215432748,3.2982906808\H,-3.224255216,-0.9215432748,3.2982906808\H,-4.4685288746,0.9215432748,1.1431503878\H,-4.4685288746,-0.9215432748,1.1431503878\O,3.8104825689,0.,3.2919163433\O,1.6713452122,0.,3.6449851029\O,-0.9456516393,0.,-4.9459310141\O,-2.3209835311,0.,-3.2699153915\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2534.0518287\RMSD=9.515e-09\RMSF=5.385e-05\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C14H6N2O4),X(H4)]\@\
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H10N2Ni104\DIETMUND\21-Mar-2003\0\#\#N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(READ) # TEST GFINPUT\nmr... Ethylen-1,8-Diethinyl-2,7-dinitronaphthalinnickel(0)...C2v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C
```

A.16. Ethylen-1,8-diethinyl-o-dinitronaphthalinnickel(0) (o-NO₂-25)

,2.3804176165,0.,-1.3743378779\C,2.3911233356,0.,-2.7891380731\C,1.221
122752,0.,-3.49550749\C,-0.0174974351,0.,-2.821744112\C,-0.1067354559,
0.,-1.4054880995\C,1.1377545789,0.,-0.6568844066\C,3.6110247617,0.,-0.
6762116293\C,3.6377610211,0.,0.6902232543\C,2.4349561757,0.,1.42602048
25\C,1.1638222375,0.,0.7951773733\C,-1.3567866198,0.,-0.7097207004\Ni,
-1.9916294688,0.,1.1498704256\C,-3.367666598,0.,2.7409077677\C,-4.0575
260095,0.,1.5460389347\C,-0.06375414,0.,1.529872156\C,-0.7436980841,0.
,2.5984812438\C,-2.6222011011,0.,-0.6551740227\H,3.3454333373,0.,-3.30
76891073\H,1.2176394691,0.,-4.576909299\N,-1.1795930936,0.,-3.73058194
45\N,2.640987875,0.,2.8868433547\H,4.5725418892,0.,1.2339389288\H,4.53
72570139,0.,-1.2433946414\H,-3.562444523,0.,-1.1754557956\H,-0.7632404
46,0.,3.6728968579\H,-3.224255216,0.9215432748,3.2982906808\H,-3.22425
5216,-0.9215432748,3.2982906808\H,-4.4685288746,0.9215432748,1.1431503
878\H,-4.4685288746,-0.9215432748,1.1431503878\O,3.8104825689,0.,3.291
9163433\O,1.6713452122,0.,3.6449851029\O,-0.9456516393,0.,-4.945931014
1\O,-2.3209835311,0.,-3.2699153915\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=
-2534.0526731\RMSD=6.400e-09\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C14H6N2O4),X(H4)
]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.17. Ethylen-5,6-diethinylacenaphthennickel(0) (26)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H14Ni1\DIETMUND\20-Nov-2005\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R  
EAD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) IOP(2/16=2) # TEST GF  
INPUT\optimierung...Ethylen-5,6-Diethinyl-acenaphthennickel(0)...C2v\  
\0,1\C,3.6383431316,0.,-3.0074998775\C,2.1715355982,0.,-2.6106610196\C  
,2.0821403823,0.,-1.202124512\C,3.346664791,0.,-0.5752749701\C,4.4237  
426221,0.,-1.6471482841\C,0.8611693792,0.,-0.4971964564\C,0.9281346218  
,0.,0.9284864302\C,2.1857400742,0.,1.5413130428\C,3.3975646235,0.,0.80  
51180178\C,1.001529169,0.,-3.3449364294\C,-0.2419466004,0.,-2.66356291  
66\C,-0.340025709,0.,-1.2680313263\C,-0.279029861,0.,1.7115946783\Ni,-  
2.2267393665,0.,1.2856087885\C,-3.5878249453,0.,2.8694484156\C,-4.2789  
274523,0.,1.6724239613\C,-1.6217994921,0.,-0.6141501553\C,-2.880093646  
5,0.,-0.5712789822\C,-0.9453043079,0.,2.7798738917\H,2.2303573764,0.,2  
.6270505499\H,4.3440199889,0.,1.3413272648\H,1.0103858639,0.,-4.432695  
4442\H,-1.1599142968,0.,-3.2450712537\H,-1.030246098,0.,3.8514691235\H  
, -3.8505933021,0.,-1.0335147089\H,-4.6958259522,-0.9212094054,1.273725  
9309\H,-4.6958259522,0.9212094054,1.2737259309\H,-3.450991491,0.921209  
4054,3.4298421027\H,-3.450991491,-0.9212094054,3.4298421027\H,5.074741  
0398,0.8789900397,-1.5613982789\H,3.8895805694,0.8789900397,-3.6141560  
841\H,5.0747410398,-0.8789900397,-1.5613982789\H,3.8895805694,-0.87899  
00397,-3.6141560841\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-2202.  
4798489\RMSD=2.452e-09\RMSF=4.321e-05\Dipole=0.2516993,0.5033986,-0.14  
53187\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C16H6),X(H8)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C18H14Ni1\DIETMUND\21-Nov-2005\0\#\#  
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(  
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr.
```

A.17. Ethylen-5,6-diethinylacenaphthennickel(0) (26)

```
..Ethylen-5,6-Diethinyl-acenaphthennickel(0)...C2v geom und guess ents  
tammen der optimierung\\0,1\C,3.6384065345,0.,-3.0075446457\C,2.171572  
8116,0.,-2.6106853707\C,2.0821814458,0.,-1.2021482201\C,3.3467061745,0  
.,-0.5752950222\C,4.423813094,0.,-1.6471808085\C,0.8611864077,0.,-0.49  
72062878\C,0.92804143,0.,0.9284716206\C,2.1856597572,0.,1.5412892304\C  
,3.3975072624,0.,0.8051083394\C,1.0015088702,0.,-3.3448819141\C,-0.241  
9661367,0.,-2.6634814537\C,-0.3400594795,0.,-1.267943215\C,-0.27927475  
55,0.,1.7114540831\Ni,-2.2261516745,0.,1.2852694843\C,-3.5890148549,0.  
,2.8699982133\C,-4.2799985457,0.,1.6731795545\C,-1.6218001804,0.,-0.61  
38677729\C,-2.8801903405,0.,-0.5712741578\C,-0.9453568329,0.,2.7799552  
19\H,2.2303148286,0.,2.6270231071\H,4.3439382941,0.,1.341356675\H,1.01  
03195465,0.,-4.4326393996\H,-1.1599118046,0.,-3.2450206849\H,-1.028457  
7603,0.,3.851722745\H,-3.8499187762,0.,-1.0351902656\H,-4.696535937,-0  
.9212315311,1.2742443898\H,-4.696535937,0.9212315311,1.2742443898\H,-3  
.451795482,0.9212315311,3.4301977382\H,-3.451795482,-0.9212315311,3.43  
01977382\H,5.0748455056,0.8789756854,-1.561474956\H,3.8896992066,0.878  
9756854,-3.6142082157\H,5.0748455056,-0.8789756854,-1.561474956\H,3.88  
96992066,-0.8789756854,-3.6142082157\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=  
-2202.4798498\RMSD=3.148e-09\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C16H6),X(H8)]\@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.18. Ethylen-endo,endo-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (endo,endo-30)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H12Ni1\DIETMUND\05-Jan-2004\0\
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R
EAD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optim
ierung...Ethylen-1,3-Diethinylcyclobutannickel(0)...C2v\0,1\C,0.,-1.3
357762825,-0.6351200531\C,0.,-1.9448643524,0.4583881298\Ni,0.,-0.00000
03852,0.8782829822\C,0.,0.6926806696,2.8287767122\C,0.,-0.6926831511,2
.8287761045\C,0.,1.3357768396,-0.6351188813\C,0.,1.9448639503,0.458389
8359\H,0.9206387052,-1.2467521522,2.9957967243\H,-0.9206387052,-1.2467
521522,2.9957967243\H,-0.9206387052,1.2467495242,2.995797818\H,0.92063
87052,1.2467495242,2.995797818\H,0.,-2.838054887,1.0561766596\H,0.,2.8
380539605,1.0561791492\C,0.,-1.0768097116,-2.0836814378\C,0.,1.0768115
395,-2.0836804932\C,1.0710063691,0.0000010735,-2.447394744\C,-1.071006
3691,0.0000010735,-2.447394744\H,0.,2.0101063359,-2.6571487608\H,0.,-2
.010104005,-2.6571505242\H,1.2690098006,0.0000015458,-3.5242004744\H,2
.0101176284,0.0000008282,-1.8882053684\H,-1.2690098006,0.0000015458,-3
.5242004744\H,-2.0101176284,0.0000008282,-1.8882053684\Version=x86-Li
nux-G03RevB.04\State=1-A1\HF=-1896.3523704\RMSD=8.216e-09\RMSF=5.696e-
05\Dipole=0.,0.,-0.5544414\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C8H4),SGV'(C2H4),X(H4)
]\@\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C10H12Ni1\DIETMUND\06-Jan-2004\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\nmr.
..Ethylen-1,3-Diethinylcyclobutannickel(0)...C2v geom und guess entsta
mmen der optimierung\0,1\C,0.,-1.3353254825,-0.6347744895\C,0.,-1.944
9619088,0.4585311804\Ni,0.,-0.0000003849,0.8774901578\C,0.,0.692550102
3,2.83000407\C,0.,-0.6925525849,2.8300034624\C,0.,1.3353260394,-0.6347
```

A.18. Ethylen-endo,endo-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (endo,endo-30)

733181\C,0.,1.9449615066,0.4585328866\H,0.9206609655,-1.2466748328,2.9
965111764\H,-0.9206609655,-1.2466748328,2.9965111764\H,-0.9206609655,1
.2466722041,2.99651227\H,0.9206609655,1.2466722041,2.99651227\H,0.,-2.
8391527271,1.0548387832\H,0.,2.8391518017,1.0548412738\C,0.,-1.0767635
452,-2.0834945579\C,0.,1.076765373,-2.0834936133\C,1.0709743132,0.0000
010735,-2.4474671576\C,-1.0709743132,0.0000010735,-2.4474671576\H,0.,2
.0102572147,-2.6566386905\H,0.,-2.0102548842,-2.656640454\H,1.26871752
34,0.0000015458,-3.5243447892\H,2.0102432889,0.0000008284,-1.888545238
3\H,-1.2687175234,0.0000015458,-3.5243447892\H,-2.0102432889,0.0000008
284,-1.8885452383\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-1896.3523713\RMSD=
6.793e-10\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C8H4),SGV'(C2H4),X(H4)]\@

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

**A.19. Ethylen-all-endo-2,4-dibenzyl-1,3-diethinylcyclobutannickel(0)
(all-endo-Bz-30)**

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID3\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C24H24Ni1\DIETMUND\26-Feb-2004\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(R  
EAD) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optim  
ierung...Ethylen-1,3-Diethinyl-2,4-dibenzylcyclobutannickel(0)...C2v\  
0,1\C,-0.0000002542,-1.9401330083,0.3909081904\Ni,0.0000005413,-0.0000  
003272,0.8157502547\C,0.000000773,1.9401326948,0.3909097467\C,-0.00000  
01127,1.3216634954,-0.6970637699\C,-0.0000011392,1.0785110053,-2.14693  
80781\C,-1.0595725031,0.0000013131,-2.5746028186\C,-0.0000017101,-1.07  
85092832,-2.1469389432\C,1.0595690862,0.0000007521,-2.5746042248\C,-0.  
0000008124,-1.3216629363,-0.6970648301\C,0.0000020175,0.6926917947,2.7  
64089422\C,0.0000016508,-0.6926940119,2.7640888664\H,0.9220521809,-1.2  
449891982,2.9280935292\H,-0.9220489539,-1.2449887101,2.9280947529\H,-0  
.9220482948,1.2449868495,2.9280957515\H,0.92205284,1.2449863613,2.9280  
945278\H,-0.0000000994,-2.8377911579,0.982130687\H,0.0000014029,2.8377  
9037,0.9821329633\H,-0.0000012615,2.0216554681,-2.70752259\H,-0.000002  
3318,-2.0216532963,-2.7075242117\H,1.0389964026,0.0000011977,-3.671900  
4154\C,2.5669401741,0.0000002202,-2.2430863245\H,-1.0390012758,0.00000  
17477,-3.6718990365\C,-2.566943151,0.0000015791,-2.2430829178\C,3.1197  
306701,-0.0000004932,-0.8293103601\H,2.9817444042,-0.8740019709,-2.765  
7112649\H,2.9817448669,0.8740026108,-2.7657105638\C,-3.1197317707,0.00  
00011584,-0.8293062197\H,-2.9817480747,0.8740041894,-2.7657066066\H,-2  
.9817485374,-0.8740003924,-2.7657073077\C,3.4374685765,-1.2023057626,-  
0.1813071257\C,4.0288547697,-1.2067741839,1.0839502094\C,4.3250605964,  
-0.0000018363,1.7239351155\C,4.0288554086,1.2067711816,1.0839511774\C,  
3.437469213,1.2023040883,-0.1813061613\H,3.2169121918,-2.1473649269,-0  
.672564902\H,4.2658262634,-2.1524734035,1.5659482723\H,4.7921678905,-0  
.0000023537,2.7058238463\H,4.2658274029,2.1524698891,1.5659499989\H,3.  
2169133287,2.1473637634,-0.6725631795\C,-3.4374688171,1.2023059081,-0.
```


A.19. *Ethylen-all-endo-2,4-dibenzyl-1,3-diethinylcyclobutannickel(0) (all-endo-Bz-30)*

```
1813015993\C,-4.0288533311,1.2067733145,1.0839565243\C,-4.3250583085,0
.0000004534,1.7239408555\C,-4.02885397,-1.2067720511,1.0839555563\C,-3
.4374694536,-1.2023039429,-0.1813025637\H,-3.2169130844,2.1473654664,-
0.6725589101\H,-4.2658241851,2.1524721474,1.5659556603\H,-4.7921642995
,0.0000001833,2.7058302062\H,-4.2658253246,-2.1524711452,1.5659539337\
H,-3.2169142213,-2.1473632239,-0.6725606326\\Version=x86-Linux-G03RevB
.04\State=1-A1\HF=-2437.0756232\RMSD=2.216e-09\RMSF=7.600e-06\Dipole=0
.,0.,-0.6284613\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C8H4),SGV'(C8H4),X(C8H16)]\@\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID3\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C24H24Ni1\DIETMUND\24-Feb-2005\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\ \nmr.
..Ethylen-1,3-Diethinyl-2,4-dibenzylcyclobutannickel(0)...C2v geom und
guess entstammen der optimierung\ \0,1\C,-0.0000002542,-1.9401330083,0
.3909081904\Ni,0.0000005413,-0.0000003272,0.8157502547\C,0.000000773,1
.9401326948,0.3909097467\C,-0.0000001127,1.3216634954,-0.6970637699\C,
-0.0000011392,1.0785110053,-2.1469380781\C,-1.0595725031,0.0000013131,
-2.5746028186\C,-0.0000017101,-1.0785092832,-2.1469389432\C,1.05956908
62,0.0000007521,-2.5746042248\C,-0.0000008124,-1.3216629363,-0.6970648
301\C,0.0000020175,0.6926917947,2.764089422\C,0.0000016508,-0.69269401
19,2.7640888664\H,0.9220521809,-1.2449891982,2.9280935292\H,-0.9220489
539,-1.2449887101,2.9280947529\H,-0.9220482948,1.2449868495,2.92809575
15\H,0.92205284,1.2449863613,2.9280945278\H,-0.0000000994,-2.837791157
9,0.982130687\H,0.0000014029,2.83779037,0.9821329633\H,-0.0000012615,2
.0216554681,-2.70752259\H,-0.0000023318,-2.0216532963,-2.7075242117\H,
1.0389964026,0.0000011977,-3.6719004154\C,2.5669401741,0.0000002202,-2
.2430863245\H,-1.0390012758,0.0000017477,-3.6718990365\C,-2.566943151,
0.0000015791,-2.2430829178\C,3.1197306701,-0.0000004932,-0.8293103601\
H,2.9817444042,-0.8740019709,-2.7657112649\H,2.9817448669,0.8740026108
,-2.7657105638\C,-3.1197317707,0.0000011584,-0.8293062197\H,-2.9817480
747,0.8740041894,-2.7657066066\H,-2.9817485374,-0.8740003924,-2.765707
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

3077\C,3.4374685765,-1.2023057626,-0.1813071257\C,4.0288547697,-1.2067
741839,1.0839502094\C,4.3250605964,-0.0000018363,1.7239351155\C,4.0288
554086,1.2067711816,1.0839511774\C,3.437469213,1.2023040883,-0.1813061
613\H,3.2169121918,-2.1473649269,-0.672564902\H,4.2658262634,-2.152473
4035,1.5659482723\H,4.7921678905,-0.0000023537,2.7058238463\H,4.265827
4029,2.1524698891,1.5659499989\H,3.2169133287,2.1473637634,-0.67256317
95\C,-3.4374688171,1.2023059081,-0.1813015993\C,-4.0288533311,1.206773
3145,1.0839565243\C,-4.3250583085,0.0000004534,1.7239408555\C,-4.02885
397,-1.2067720511,1.0839555563\C,-3.4374694536,-1.2023039429,-0.181302
5637\H,-3.2169130844,2.1473654664,-0.6725589101\H,-4.2658241851,2.1524
721474,1.5659556603\H,-4.7921642995,0.0000001833,2.7058302062\H,-4.265
8253246,-2.1524711452,1.5659539337\H,-3.2169142213,-2.1473632239,-0.67
25606326\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-2437.0756232\RMSD=1.328e-09
\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C8H4),SGV'(C8H4),X(C8H16)]\@

**A.20. Ethylen-syn-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0)
(syn-31)**

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C22H16Ni1\DIETMUND\15-Jan-2003\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)  
SCF(INTREP,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\optimierung... Ethylen-2,2'-  
Diethinyl-[2.2]-meta-cyclophannickel(0)...C2v\0,1\C,1.0029613469,1.48  
74788538,-1.3848544832\C,-0.2133869121,1.3153467833,-0.6815970643\C,-1  
.4086039399,1.0860722827,-1.4045030015\C,-1.4421210002,1.438297908,-2.  
7591405385\C,-0.2874992707,1.8938293011,-3.4034253395\C,0.942056805,1.  
8351458155,-2.739715163\C,-0.2362492718,1.3817624686,0.7675901088\C,-0  
.3584615983,2.064584844,1.817726073\Ni,-0.0561521502,0.2205227499,2.38  
67089981\C,-0.214678681,1.0805950858,4.2727744491\C,0.0105473847,-0.27  
89232951,4.4036876271\C,0.2644123574,-1.6952312727,2.1797730179\C,0.19  
42440024,-1.2167978592,1.0178153323\C,0.239268681,-1.4169905998,-0.418  
4899412\C,1.4678714997,-1.3188299818,-1.1146243685\C,1.5630011895,-1.9  
130229477,-2.378789786\C,0.4377266202,-2.483807567,-2.9818860927\C,-0.  
8211766158,-2.3098708552,-2.3982151614\C,-0.943693787,-1.720236553,-1.  
1342728868\H,-1.2167132161,1.4886455919,4.3778919027\H,0.5993659013,1.  
7909331125,4.3926886257\H,1.0048229135,-0.6565023519,4.6283614632\H,-0  
.8112562039,-0.9587898726,4.6135647402\H,-0.5203548918,3.0137075502,2.  
2977701903\H,0.3996542717,-2.5396877209,2.8325276703\C,-2.2461960945,-  
1.1260972738,-0.6833970985\H,-1.7193404482,-2.5736939077,-2.9520554751  
\H,0.5240960727,-2.9549352162,-3.9576257905\H,2.5068599956,-1.87024016  
4,-2.9176219987\C,2.5003883456,-0.3360252839,-0.6447237308\C,-2.466133  
9405,0.2015001487,-0.8112364863\H,-2.3600028318,1.2934974124,-3.324441  
9853\H,-0.326245258,2.1779283596,-4.4518886796\H,1.8661976121,1.996951  
1561,-3.2900085089\C,2.2804504996,0.9915721386,-0.7725631186\H,-3.0404  
955778,-1.7673947262,-0.3029411534\H,-3.4350436308,0.6141916523,-0.532  
2731328\H,3.0589008618,1.695112831,-0.4793629389\H,3.4534489148,-0.686  
4735476,-0.2500309595\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2355.9933665
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

```
\RMSD=7.146e-09\RMSF=1.390e-04\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C10H4),X(C12H12)]\  
\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C22H16Ni1\DIETMUND\20-Jan-2003\0\#\br/>N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(  
READ) # TEST GFINPUT\ \nmr...Ethylen-2,2'-Diethinyl-[2.2]-meta-cyclopha  
nnickel(0)...C2v geom und guess entstammen der optimierung\ \0,1\C,1.00  
29613469,1.4874788538,-1.3848544832\C,-0.2133869121,1.3153467833,-0.68  
15970643\C,-1.4086039399,1.0860722827,-1.4045030015\C,-1.4421210002,1.  
438297908,-2.7591405385\C,-0.2874992707,1.8938293011,-3.4034253395\C,0  
.942056805,1.8351458155,-2.739715163\C,-0.2362492718,1.3817624686,0.76  
75901088\C,-0.3584615983,2.064584844,1.817726073\Ni,-0.0561521502,0.22  
05227499,2.3867089981\C,-0.214678681,1.0805950858,4.2727744491\C,0.010  
5473847,-0.2789232951,4.4036876271\C,0.2644123574,-1.6952312727,2.1797  
730179\C,0.1942440024,-1.2167978592,1.0178153323\C,0.239268681,-1.4169  
905998,-0.4184899412\C,1.4678714997,-1.3188299818,-1.1146243685\C,1.56  
30011895,-1.9130229477,-2.378789786\C,0.4377266202,-2.483807567,-2.981  
8860927\C,-0.8211766158,-2.3098708552,-2.3982151614\C,-0.943693787,-1.  
720236553,-1.1342728868\H,-1.2167132161,1.4886455919,4.3778919027\H,0.  
5993659013,1.7909331125,4.3926886257\H,1.0048229135,-0.6565023519,4.62  
83614632\H,-0.8112562039,-0.9587898726,4.6135647402\H,-0.5203548918,3.  
0137075502,2.2977701903\H,0.3996542717,-2.5396877209,2.8325276703\C,-2  
.2461960945,-1.1260972738,-0.6833970985\H,-1.7193404482,-2.5736939077,  
-2.9520554751\H,0.5240960727,-2.9549352162,-3.9576257905\H,2.506859995  
6,-1.870240164,-2.9176219987\C,2.5003883456,-0.3360252839,-0.644723730  
8\C,-2.4661339405,0.2015001487,-0.8112364863\H,-2.3600028318,1.2934974  
124,-3.3244419853\H,-0.326245258,2.1779283596,-4.4518886796\H,1.866197  
6121,1.9969511561,-3.2900085089\C,2.2804504996,0.9915721386,-0.7725631  
186\H,-3.0404955778,-1.7673947262,-0.3029411534\H,-3.4350436308,0.6141  
916523,-0.5322731328\H,3.0589008618,1.695112831,-0.4793629389\H,3.4534  
489148,-0.6864735476,-0.2500309595\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=
```

A.20. *Ethylen-syn-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophan-1,9-diennickel(0) (syn-31)*

-2355.9937599\RMSD=6.204e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C10H4),X(C12H12)]\ \@

A.21. Ethylen-*syn*-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (*syn*-32)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C22H20Ni1\DIETMUND\26-Jan-2003\0\  
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(NODIST,NOANGLE) # SYMM(LOOSE)  
SCF(INTREP,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\optimierung... Ethylen-2,2'-  
Diethinyl-[2.2]-meta-cyclophannickel(0)...C2v\0,1\C,-0.9515728964,-1.  
6987763573,-1.1260639932\C,0.2411319775,-1.4285187551,-0.4116457204\C,  
1.468243888,-1.2959959871,-1.1063482693\C,1.5377320622,-1.7752584371,-  
2.419352683\C,0.4044407193,-2.2799634146,-3.0609037241\C,-0.8412521768  
, -2.1712421987,-2.4387357192\C,0.2007879858,-1.2566060219,1.027915626\  
C,0.2651045935,-1.7005091774,2.2026668369\Ni,-0.0561355894,0.220457679  
5,2.3860049948\C,0.0104644357,-0.2785306384,4.4058568212\C,-0.21469867  
34,1.080606587,4.2749803547\C,2.5804098317,-0.4428636152,-0.53171965\C  
,2.3186118488,1.1374102829,-0.6838902034\C,1.0103565721,1.4679190195,-  
1.372496104\C,-0.2155176425,1.3279252295,-0.6770741421\C,-1.4094602124  
,1.0651386493,-1.3922118279\C,-1.4155816877,1.2955451501,-2.7725657914  
\C,-0.2514435293,1.6791074185,-3.4421376359\C,0.9634025513,1.691528911  
7,-2.7531827552\C,-0.2430855452,1.4227184988,0.7699133293\C,-0.3601978  
822,2.0739629168,1.8392086363\C,-2.5508767259,0.3268801537,-0.72356489  
81\C,-2.289078743,-1.2533937444,-0.5713943446\H,-1.2166638495,1.488658  
042,4.3799845582\H,0.5992815993,1.7909235626,4.3947801738\H,1.00467595  
83,-0.6561316698,4.6304163819\H,-0.8112694905,-0.9583971905,4.61562076  
63\H,-0.5206193499,3.0132602451,2.339318824\H,0.3979829442,-2.53163819  
9,2.8732580772\H,-1.7458727444,-2.4212955176,-2.9892353077\H,0.4778472  
023,-2.6714662709,-4.0723083416\H,2.483185571,-1.717365499,-2.95477858  
91\H,-2.3352804091,1.1365070965,-3.3318295842\H,-0.2759207652,1.878453  
5986,-4.5104373428\H,1.8937779063,1.8404371151,-3.2973728656\H,2.35422  
88855,1.5850811575,0.3131795379\H,3.5196408479,-0.6801843334,-1.042930  
0617\H,3.1479993855,1.5631305162,-1.2589473373\H,2.7265304906,-0.66221  
84672,0.5295805226\H,-2.3730789801,-1.511052397,0.4880308926\H,-3.4642  
170411,0.4625219918,-1.3128210992\H,-2.7453805851,0.7362472276,0.27162
```

A.21. Ethylen-syn-8,16-diethinyl[2.2]metacyclophannickel(0) (syn-32)

```
99079\H,-3.0925755787,-1.7807928578,-1.0968038235\\Version=x86-Linux-G  
98RevA.11.4\HF=-2358.4687506\RMSD=5.712e-09\RMSF=4.893e-05\PG=C02V [C2  
(Ni1),SGV(C10H4),X(C12H16)]\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C22H20Ni1\DIETMUND\31-Jan-2003\0\#\  
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(  
READ) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-2,2'-Diethinyl-[2.2]-meta-cyclopha  
nnickel(0)...C2v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,1.22  
6594,1.4071,-1.2549459556\C,0.,1.403297,-0.5468289556\C,-1.226594,1.40  
71,-1.2549459556\C,-1.205896,1.76493,-2.6077319556\C,0.,2.01555,-3.266  
2659556\C,1.205896,1.76493,-2.6077319556\C,0.,1.364035,0.9029910444\C,  
0.,1.921571,2.0301030444\Ni,0.,0.,2.3968260444\C,0.,0.691932,4.3601020  
444\C,0.,-0.691932,4.3601020444\C,-2.468322,0.804512,-0.6304889556\C,-  
2.468322,-0.804512,-0.6304889556\C,-1.226594,-1.4071,-1.2549459556\C,0  
.,-1.403297,-0.5468289556\C,1.226594,-1.4071,-1.2549459556\C,1.205896,  
-1.76493,-2.6077319556\C,0.,-2.01555,-3.2662659556\C,-1.205896,-1.7649  
3,-2.6077319556\C,0.,-1.364035,0.9029910444\C,0.,-1.921571,2.030103044  
4\C,2.468322,-0.804512,-0.6304889556\C,2.468322,0.804512,-0.6304889556  
\H,0.920495,-1.245788,4.5256320444\H,-0.920495,-1.245788,4.5256320444\  
H,-0.920495,1.245788,4.5256320444\H,0.920495,1.245788,4.5256320444\H,0  
.,-2.822889,2.6181080444\H,0.,2.822889,2.6181080444\H,2.143691,1.81126  
6,-3.1575589556\H,0.,2.316349,-4.3108339556\H,-2.143691,1.811266,-3.15  
75589556\H,2.143691,-1.811266,-3.1575589556\H,0.,-2.316349,-4.31083395  
56\H,-2.143691,-1.811266,-3.1575589556\H,-2.584969,-1.144093,0.4024220  
444\H,-3.351703,1.142064,-1.1832169556\H,-3.351703,-1.142064,-1.183216  
9556\H,-2.584969,1.144093,0.4024220444\H,2.584969,1.144093,0.402422044  
4\H,3.351703,-1.142064,-1.1832169556\H,2.584969,-1.144093,0.4024220444  
\H,3.351703,1.142064,-1.1832169556\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=  
-2358.4690979\RMSD=5.990e-09\PG=C02V [C2(Ni1),SGV(C10H4),X(C12H16)]\@
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

A.22. 1,8-Diethylnaphthalin (37)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C14H8\DIETMUND\09-Nov-2002\0\#\#P
B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(READ)
# SYMM(LOOSE) SCF(INTREP,MAXCYCLE=256) # TEST GFINPUT\optimierung...
1,8-Diethylnaphthalin...C2v\0,1\C,0.1623780883,0.,-0.0937489934\C,0
.2275927982,0.,1.3468898154\C,1.4684623593,0.,1.9839413159\C,2.6767166
566,0.,1.263032112\C,2.645307929,0.,-0.1120375645\C,1.4098520243,0.,-0
.8139781024\C,-0.9120611793,0.,2.2131448114\H,1.4879881337,0.,3.069295
3072\H,3.6228584821,0.,1.7972053233\H,3.5676933447,0.,-0.6878408672\C,
1.419682158,0.,-2.2348845665\C,0.2445415111,0.,-2.94962059\C,-0.983911
5726,0.,-2.2636967251\C,-1.0526440791,0.,-0.8705464373\H,2.3795353402,
0.,-2.7457917665\H,0.2550052497,0.,-4.0360900483\H,-1.9140926095,0.,-2
.8232838771\C,-2.3726701029,0.,-0.3167051214\C,-1.7687286391,0.,3.0704
850044\H,-2.5714611505,0.,3.7735726727\C,-3.543482334,0.,-0.0034798629
\H,-4.5537404971,0.,0.3401626813\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-5
38.1925858\RMSD=5.798e-09\RMSF=2.014e-05\PG=C02V [C2(C1C1),SGV(C12H8)]
\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C16H12Ni1\DIETMUND\20-Feb-2003\0\#\#
N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # TEST GFINPUT\nmr...Ethylen-1,8-Diethylnaphthalinnickel(0)..
.C2v geom und guess entstammen der optimierung\0,1\C,2.5674695752,0.,
-2.9134833615\C,1.3724491087,0.,-3.602287317\C,0.149057603,0.,-2.90293
98962\C,0.1153546877,0.,-1.5104398779\C,1.343412227,0.,-0.7756196599\C
,1.3657568312,0.,0.6553194692\C,2.5885488649,0.,1.3223815575\C,3.80589
70529,0.,0.6125668068\C,3.8068851789,0.,-0.7667532533\C,2.5853425364,0
.,-1.4926486886\H,3.5140221973,0.,-3.4489360494\H,1.3666273842,0.,-4.6
891933926\H,-0.78816516,0.,-3.4517826747\H,2.5952495743,0.,2.408461666
```


A.22. 1,8-Diethinylnaphthalin (37)

7\H,4.7442746162,0.,1.1610613449\H,4.7438769667,0.,-1.3187657867\C,-1.1588316345,0.,-0.8392428239\C,0.1473901839,0.,1.4231990052\C,-2.4192943289,0.,-0.8206022673\C,-0.4989840579,0.,2.5054716205\H,-3.3783629334,0.,-1.3066212237\H,-0.5576132987,0.,3.5790588905\C,-3.8459401245,0.,1.4223027915\C,-3.1547196832,0.,2.6195313307\H,-3.0162854339,0.9212061219,3.179455983\H,-3.0162854339,-0.9212061219,3.179455983\H,-4.2616320841,0.9212061219,1.0224530043\H,-4.2616320841,-0.9212061219,1.0224530043\Ni,-1.7965299441,0.,1.0372273799\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-2125.0555522\RMSD=2.704e-09\PG=C02V [C2(C1C1Ni1),SGV(C14H8),X(H4)]\@

A.23. Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73)

Geometrieoptimierung:

```
1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H36Ni1P4\DIETMUND\20-Dec-2004\
0\#\N B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS
(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\opt
imierung...Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)...Td\0,1\Ni,0.,0.,0.\
P,-1.0352783724,1.7931569499,-0.7320525564\P,0.0000000257,-0.000000504
9,2.1961589425\P,2.0705584991,-0.0000008594,-0.7320530051\P,-1.0352801
525,-1.7931555855,-0.732053381\C,2.3969303682,-0.0000005976,-2.5755729
497\C,3.2115794147,1.4110107474,-0.2713992318\C,3.2115780139,-1.411013
8108,-0.2713998806\C,-1.1984662597,-2.075801429,-2.5755733849\C,-0.383
8186139,-3.4868146423,-0.2714003158\C,-2.8277628711,-2.07580115,-0.271
3999627\C,-1.6292966018,0.0000000918,3.1183719779\C,0.8146476553,-1.41
10134005,3.1183716248\C,0.8146490561,1.4110111578,3.1183722737\C,-1.19
8464199,2.0758038031,-2.5755724304\C,-2.8277608103,2.0758040821,-0.271
3990082\C,-0.3838151524,3.4868151481,-0.2713987124\H,0.742251158,-1.28
56190733,4.2072177077\H,0.3410852161,-2.3596161566,2.8420818186\H,1.87
29429463,-1.4751986975,2.842082004\H,0.7422524343,1.2856164018,4.20721
82989\H,1.8729444108,1.4751955313,2.8420826823\H,0.3410875586,2.359614
5111,2.8420829036\H,-1.4845034444,-0.0000002305,4.2072180294\H,-2.2140
29527,0.8844186649,2.8420825944\H,-2.214030405,-0.8844177739,2.8420821
877\H,4.2140197842,-1.2856196677,-0.7026046909\H,3.3038547765,-1.47519
89425,0.8184670368\H,2.7932352235,-2.3596165764,-0.6257820651\H,4.2140
210605,1.2856158074,-0.7026040997\H,2.793237566,2.3596140912,-0.625780
98\H,3.303856241,1.4751952863,0.8184677152\H,3.4717686509,-0.000001079
,-2.8020093608\H,1.9415304764,-0.8844184854,-3.0347685161\H,1.94153135
44,0.8844179535,-3.0347681094\H,-0.9936347338,-4.292256959,-0.70260532
12\H,0.6468668275,-3.5988215271,-0.6257823248\H,-0.3743713497,-3.59882
13523,0.8184665917\H,-1.7358858671,-3.0066383703,-2.8020099911\H,-1.73
66947717,-1.2392044563,-3.0347685546\H,-0.2048379196,-2.1236234361,-3.
0347687759\H,-3.2203893362,-3.0066381161,-0.7026049995\H,-2.9294869707
```

A.23. Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73)

```
, -2.1236229696, 0.8184669608\H, -3.4401056457, -1.2392041646, -0.6257817344\H, -0.9936304727, 4.2922582685, -0.7026033474\H, -0.374367777, 3.5988213475, 0.8184682466\H, 0.6468704002, 3.5988211727, -0.6257806699\H, -1.7358828823, 3.0066413821, -2.8020086085\H, -0.2048358114, 2.1236250349, -3.0347677994\H, -1.7366935415, 1.2392075759, -3.0347679848\H, -3.2203863514, 3.0066416362, -0.7026036169\H, -3.4401044155, 1.2392078675, -0.6257811646\H, -2.9294848626, 2.1236255014, 0.8184679373\\Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-3352.6913924\RMSD=4.197e-09\RMSF=6.194e-05\Dipole=0., 0., 0.\PG=TD [O(Ni1), 4C3(P1), 6SGD(C2H2), X(H24)]\\@
```

magnetische Eigenschaften:

```
1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C12H36Ni1P4\DIETMUND\21-Dec-2004\0\
\#N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUES
S(READ) # SYMM(LOOSE) SCF(FERMI,TIGHT,MAXCYCLE=512) # TEST GFINPUT\\nm
r...Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)...Td geom und guess entstamme
n der optimierung\\0,1\Ni,0.,0.,0.\P,-1.0354219926,1.7934057077,-0.732
1541113\P,0.0000000257,-0.000000505,2.1964636072\P,2.0708457398,-0.000
0008596,-0.73215456\P,-1.035423773,-1.7934043432,-0.732154936\C,2.3962
718319,-0.0000005972,-2.5757732592\C,3.2111250615,1.4113644025,-0.2710
220249\C,3.2111236604,-1.4113674657,-0.2710226739\C,-1.1981369913,-2.0
7523112,-2.5757736942\C,-0.3832851629,-3.4865979885,-0.271023109\C,-2.
8278419683,-2.075230841,-0.2710227558\C,-1.6297049674,0.0000000921,3.1
178178738\C,0.8148518379,-1.4113670554,3.1178175207\C,0.8148532391,1.4
113648128,3.1178181697\C,-1.1981349312,2.0752334939,-2.5757727399\C,-2
.8278399081,2.0752337729,-0.2710218016\C,-0.3832817016,3.4865984936,-0
.2710215057\H,0.7426665139,-1.2863384915,4.2066584292\H,0.3411244008,-
2.3596558893,2.8410696494\H,1.8729577636,-1.4752524987,2.8410698348\H,
0.7426677909,1.2863358199,4.2066590207\H,1.8729592282,1.4752493329,2.8
410705132\H,0.3411267433,2.3596542442,2.8410707345\H,-1.4853341569,-0.
0000002299,4.2066587511\H,-2.2140835291,0.8844045967,2.8410704252\H,-2
.2140844071,-0.8844037052,2.8410700185\H,4.2136309433,-1.2863390858,-0
.7020266633\H,3.3029054334,-1.4752527435,0.8188183965\H,2.7922940028,-
```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

2.359656309,-0.6254077316\H,4.2136322203,1.2863352256,-0.7020260718\H,
2.7922963453,2.3596538245,-0.6254066466\H,3.3029068979,1.4752490881,0.
8188190749\H,3.4709644541,-0.0000010785,-2.8026061379\H,1.9405581935,-
0.8844044165,-3.03448204\H,1.9405590715,0.8844038854,-3.0344816333\H,-
0.9928172791,-4.2922799228,-0.7020272935\H,0.647371848,-3.5980262729,-
0.6254079912\H,-0.3738500843,-3.598026098,0.8188179515\H,-1.7354837683
, -3.0059419155,-2.8026067681\H,-1.7361964462,-1.2383694691,-3.03448207
83\H,-0.2043639613,-2.1227743804,-3.0344822996\H,-3.2208179499,-3.0059
416612,-0.7020269716\H,-2.9290588922,-2.1227739139,0.8188183207\H,-3.4
396694447,-1.2383691775,-0.6254074008\H,-0.992813018,4.2922812312,-0.7
020253197\H,-0.3738465124,3.5980260927,0.818819606\H,0.6473754199,3.59
80259178,-0.6254063367\H,-1.7354807842,3.0059449271,-2.8026053858\H,-0
.204361854,2.1227759787,-3.0344813235\H,-1.7361952168,1.2383725881,-3.
0344815089\H,-3.2208149658,3.0059451814,-0.7020255893\H,-3.4396682153,
1.2383728797,-0.6254068314\H,-2.9290567848,2.1227764452,0.8188192968\\
Version=x86-Linux-G03RevB.04\HF=-3352.6913936\RMSD=7.767e-11\PG=TD [O(
Ni1),4C3(P1),6SGD(C2H2),X(H24)]\@

A.24. Trimethylphosphin-bisethylennickel(0) (76)

Geometrieoptimierung:

```

1\1\GINC-ACID2\F0pt\RB3LYP\6-31+G(d)\C7H17Ni1P1\DIETMUND\16-Apr-2003\0
\#P B3LYP/6-31+G* OPT(CART) # NOPOP GEOM(CHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS(
READ) # SYMM(LOOSE) SCF(INTREP,MAXCYCLE=512) IOP(2/16=2) # TEST GFINPU
T\optimierung...Bis(ethylen)trimethylphosphinnickel(0)...Cs\0,1\Ni,0
.5652849978,-0.0119149566,0.6735948772\C,0.4272920812,0.0599764526,2.6
83518432\C,2.568645956,0.0603661484,0.8864878754\C,2.224529413,-0.0072
322353,-0.4687218222\C,-0.8476289087,-0.0077913242,2.1094426016\P,-0.8
482164551,-0.0420924227,-1.0107496444\C,-1.3315173125,1.6559413042,-1.
5862860166\C,-0.3316192927,-0.8260817756,-2.6122371881\C,-2.5148844964
,-0.8264790986,-0.7800345194\H,-1.1113862285,-0.7357674611,-3.37825436
35\H,0.5832657167,-0.3501582823,-2.9789000273\H,-0.1171822241,-1.88812
71047,-2.4507564453\H,-3.1339876045,-0.7361355456,-1.680881258\H,-2.39
28377828,-1.8885412414,-0.5410195151\H,-3.0348450682,-0.3508167267,0.0
574293315\H,-2.0362701291,1.6152903121,-2.4260830977\H,-1.7940279354,2
.2055649647,-0.760012679\H,-0.4376380535,2.2058118083,-1.8982991122\H,
2.2704969624,0.886054225,-1.0925608454\H,2.9156502007,-0.8257429636,1.
4153825634\H,-1.3976242594,-0.9485709358,2.1006819186\H,0.8210353835,1
.0061050843,3.0511831142\H,2.3115425392,-0.9478959205,-1.0120619184\H,
2.8622048938,1.006476548,1.3382275751\H,0.888136841,-0.8261119421,3.11
68778203\H,-1.4701710027,0.8853734769,2.0466188643\Version=x86-Linux-
G98RevA.11.4\HF=-2126.5556412\RMSD=9.641e-09\RMSF=5.113e-05\PG=CS [SG(
C1H1Ni1P1),X(C6H16)]\@

```

magnetische Eigenschaften:

```

1\1\GINC-ACID2\SP\RB3LYP\6-31+G(d)\C7H17Ni1P1\DIETMUND\22-Apr-2003\0\
#N B3LYP/6-31+G* NMR(CSGT) # NOPOP GEOM(ALLCHECK,NODIST,NOANGLE) GUESS
(READ) # TEST GFINPUT\nmr...Bis(ethylen)trimethylphosphinnickel(0)...
Cs geom und guess entstammen der optimierung\0,1\Ni,0.5652849978,-0.0

```

A. Archiveinträge der beschriebenen quantenchemischen Berechnungen

119149566,0.6735948772\C,0.4272920812,0.0599764526,2.683518432\C,2.568
645956,0.0603661484,0.8864878754\C,2.224529413,-0.0072322353,-0.468721
8222\C,-0.8476289087,-0.0077913242,2.1094426016\P,-0.8482164551,-0.042
0924227,-1.0107496444\C,-1.3315173125,1.6559413042,-1.5862860166\C,-0.
3316192927,-0.8260817756,-2.6122371881\C,-2.5148844964,-0.8264790986,-
0.7800345194\H,-1.1113862285,-0.7357674611,-3.3782543635\H,0.583265716
7,-0.3501582823,-2.9789000273\H,-0.1171822241,-1.8881271047,-2.4507564
453\H,-3.1339876045,-0.7361355456,-1.680881258\H,-2.3928377828,-1.8885
412414,-0.5410195151\H,-3.0348450682,-0.3508167267,0.0574293315\H,-2.0
362701291,1.6152903121,-2.4260830977\H,-1.7940279354,2.2055649647,-0.7
60012679\H,-0.4376380535,2.2058118083,-1.8982991122\H,2.2704969624,0.8
86054225,-1.0925608454\H,2.9156502007,-0.8257429636,1.4153825634\H,-1.
3976242594,-0.9485709358,2.1006819186\H,0.8210353835,1.0061050843,3.05
11831142\H,2.3115425392,-0.9478959205,-1.0120619184\H,2.8622048938,1.0
06476548,1.3382275751\H,0.888136841,-0.8261119421,3.1168778203\H,-1.47
01710027,0.8853734769,2.0466188643\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=
-2126.5556412\RMSD=6.718e-09\PG=CS [SG(C1H1Ni1P1),X(C6H16)]\@

B. NMR-Spektren synthetisierter Nickel(0)-Komplexe

B. NMR-Spektren synthetisierter Nickel(0)-Komplexe

B.1. *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5)

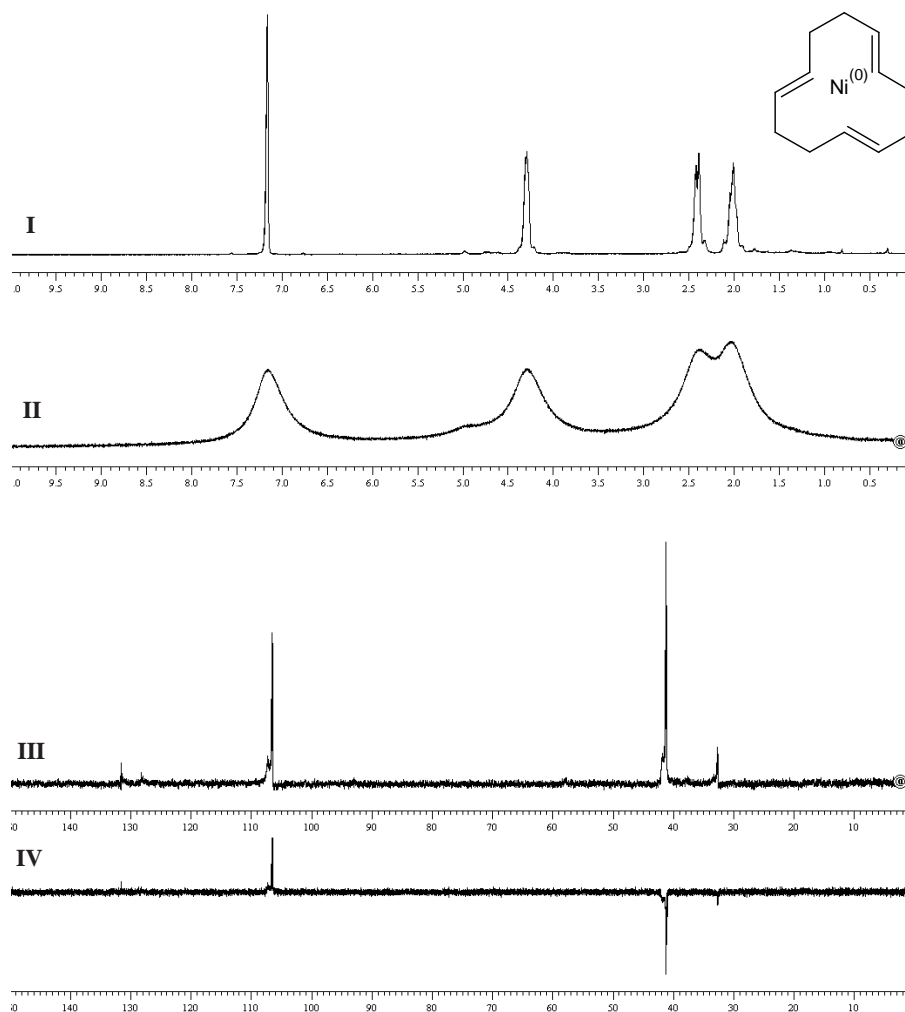


Abbildung B.1. I: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, Benzol, 300 K; II: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, Benzol, 300 K (wenige Stunden später); III u. IV: $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, Benzol, 300 K und DEPT 135.

B.2. *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-5)

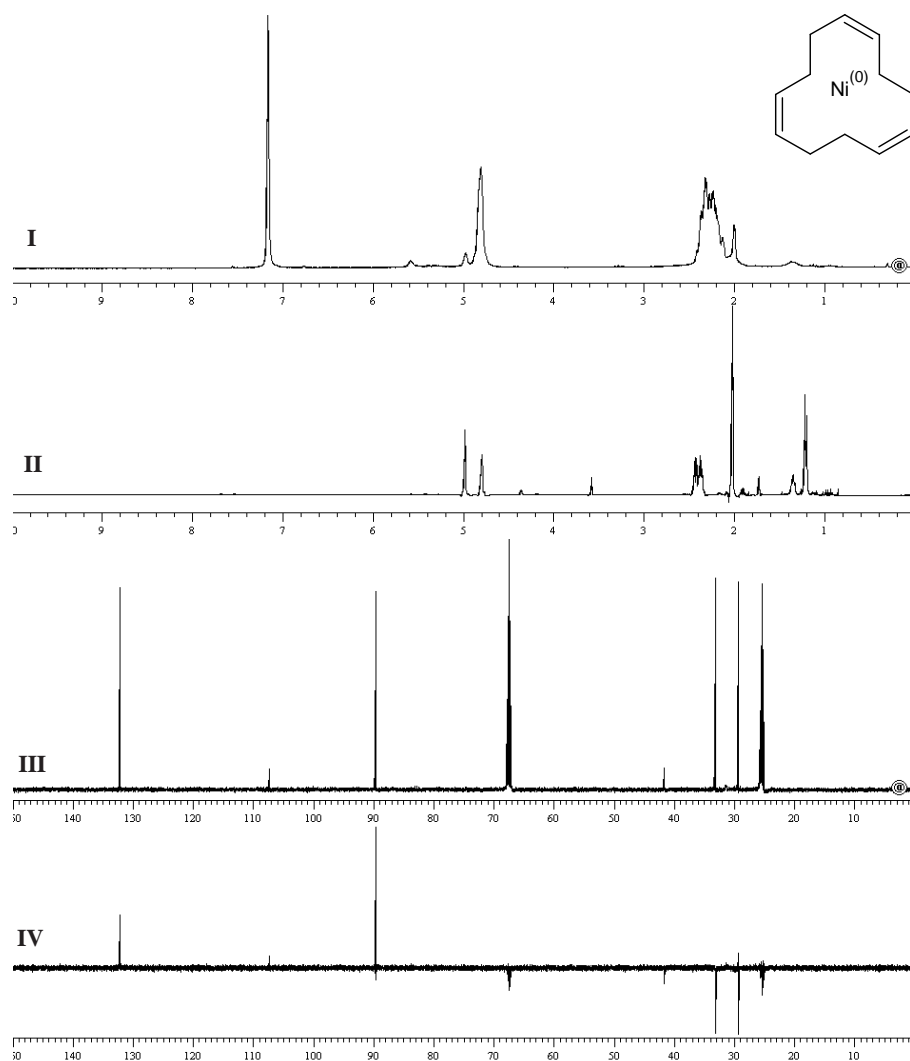


Abbildung B.2. I: $^1\text{H-NMR}$: 200.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, Benzol, 300 K; II: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$, Tetrahydrofuran, 300 K; III u. IV: $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$, Tetrahydrofuran, 300 K und DEPT 135; II-IV mit Phosphin-Additiv **68** und Ligand *ttt*-7.

B. NMR-Spektren synthetisierter Nickel(0)-Komplexe

B.3. *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ttt*-5) (I) und *cis,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (*ccc*-5) (II,III)

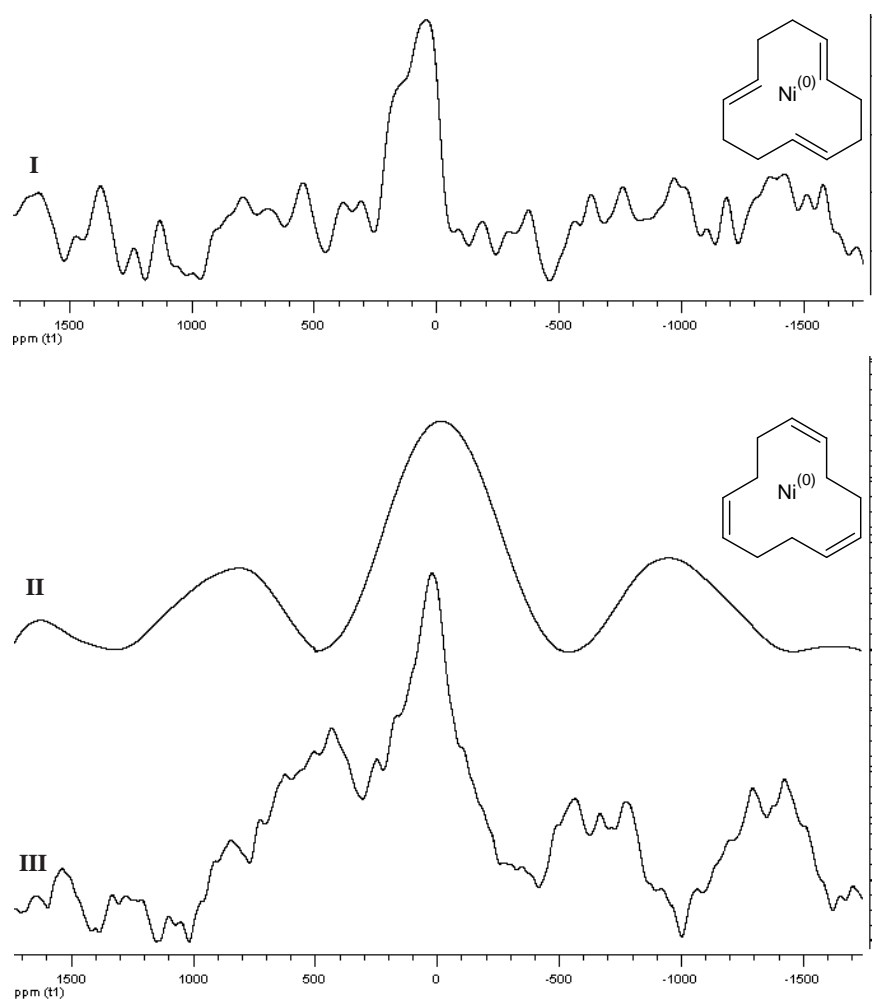


Abbildung B.3. I: ^{61}Ni -NMR: 35.8 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, Benzol, 300 K *ttt*-5 (*fid shift*); II: ^{61}Ni -NMR: 35.8 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, Benzol, 300 K *ccc*-5 (Differenzbildung); III: ^{61}Ni -NMR: 35.8 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, Benzol, 300 K *ccc*-5 (*fid shift*).

B.4. Bis-(*cis,cis*-cyclooctadien)nickel(0) (*cc-6*)

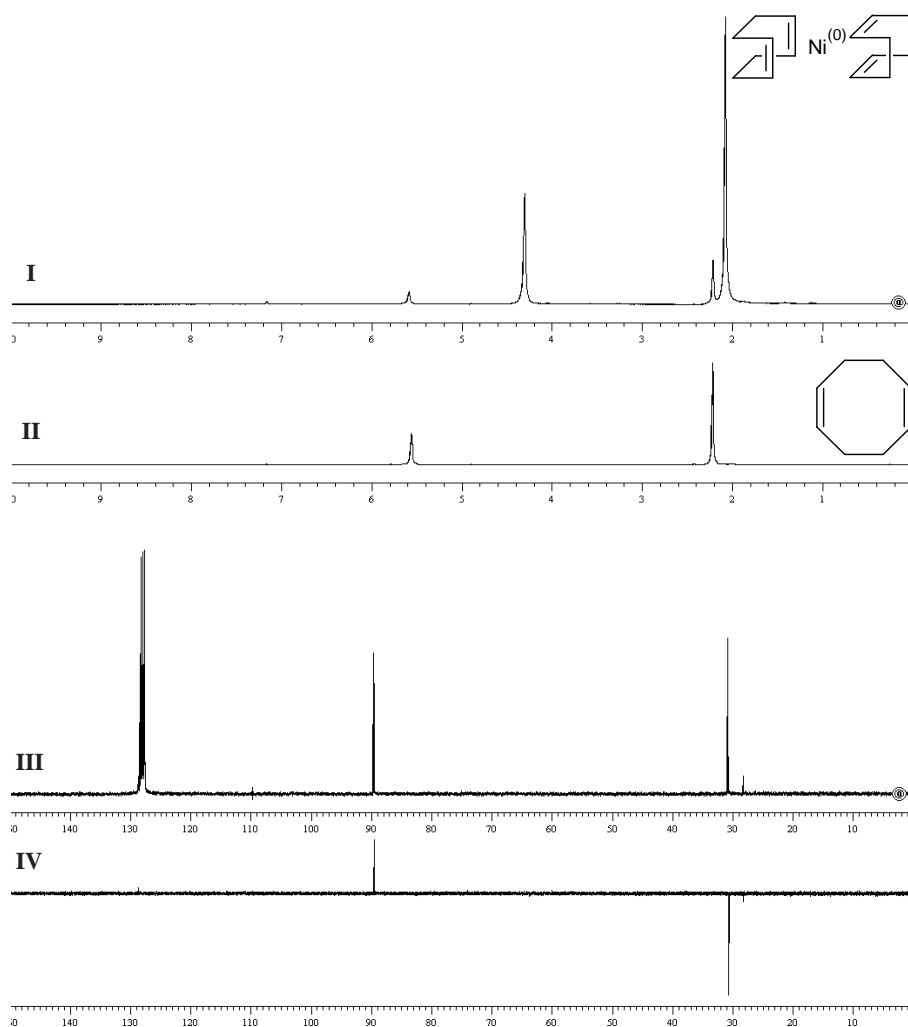


Abbildung B.4. I: ¹H-NMR: 300.1 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K; II: ¹H-NMR von *cc-8* (zum Vergleich): 300.1 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K; III u. IV: ¹³C-NMR: 75.5 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K und DEPT 135.

B.5. Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) (73) mit Phosphin-Additiv 68

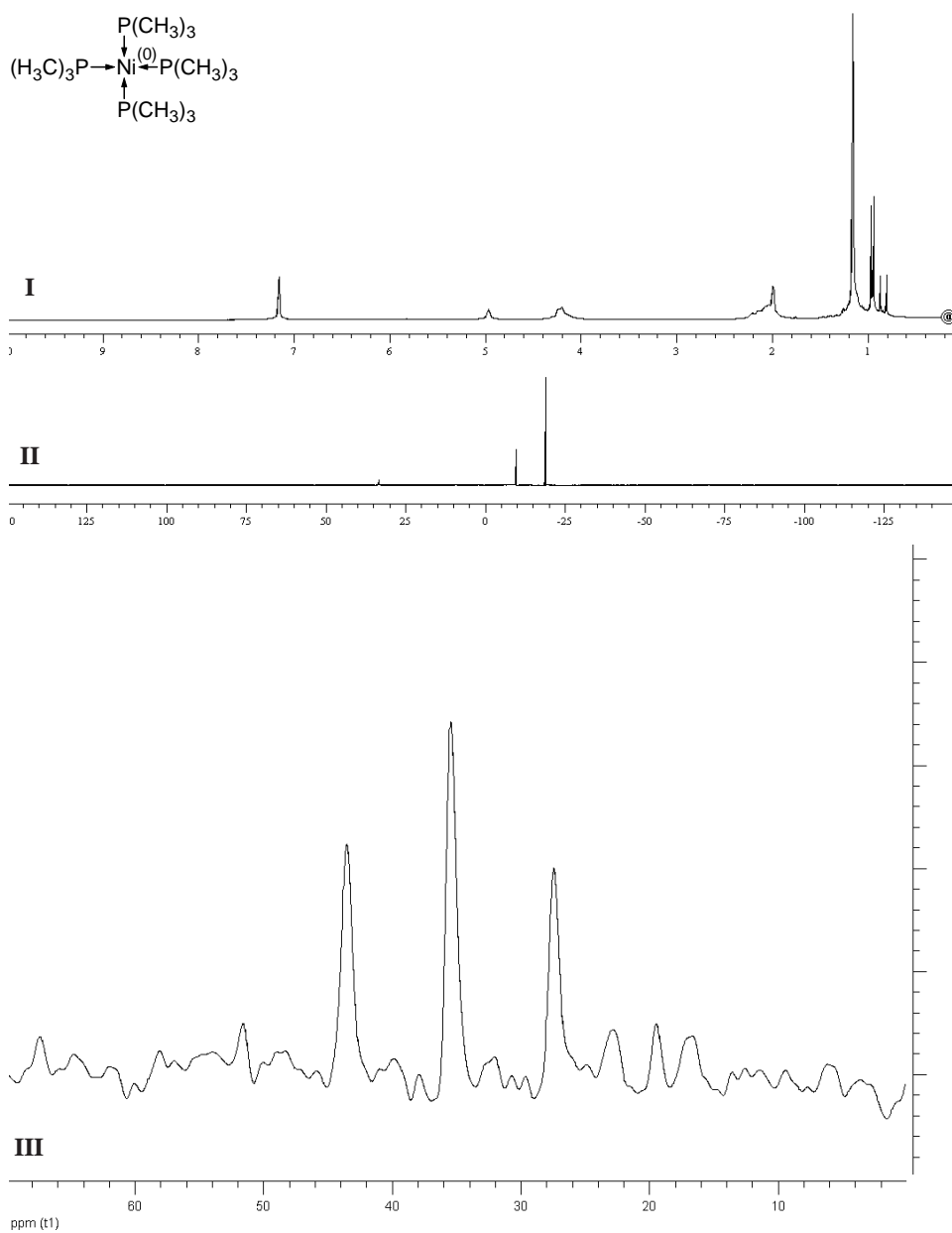


Abbildung B.5. I: ¹H-NMR: 200.1 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K; II: ³¹P-NMR: 81.0 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K; III: ⁶¹Ni-NMR: 35.8 MHz, [D₆]Benzol, Benzol, 300 K (*fid shift*).

Literaturverzeichnis

- [1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1–92.
- [2] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104–116.
- [3] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, C23–C26.
- [4] A. W. Parkins, R. C. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1352–1356.
- [5] K. Kitaura, S. Sakaki, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2292–2297.
- [6] T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1547–1552.
- [7] J. J. Eisch, J. E. Galle, A. A. Aradi, M. P. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 399–416.
- [8] U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 103–117.
- [9] B. F. Straub, C. Gollub, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3081–3090.
- [10] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 397.
- [11] G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 33.
- [12] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. O. an J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 105–115.
- [13] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 620–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 565–566.
- [14] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185–206.

Literaturverzeichnis

- [15] H. Briel, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18, und Referenzen darin.
- [16] K. G. Untch, D. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3518–3520.
- [17] H. Trauner, G. Haufe, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 290–291.
- [18] S. Tobisch, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4881–4893.
- [19] S. Tobisch, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13290–13301.
- [20] S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1217–1232.
- [21] <http://www.degussa-hpp.de/ger/produkte/monomere/index.shtml>. zuletzt geprüft im November , **2005**.
- [22] N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2656–2666.
- [23] R. M. Pitzer, H. F. S. III, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7176–7183.
- [24] J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719–6721.
- [25] J. D. Ferrara, A. A. Tanaka, C. Fierro, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Organomet.* **1989**, *8*, 2089–2098.
- [26] W. J. Youngs, C. A. Tessier, J. D. Bradshaw, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3153–3180.
- [27] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524–6525.
- [28] R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185–1204, und Referenzen darin.
- [29] P. von Rague Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [30] K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 345–346.
- [31] W. R. Roth, W. B. Bang, P. Goebel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3178–3179.
- [32] S. Winstein, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4485–4486.
- [33] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 114–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106–117.

- [34] A. B. McEwen, P. von Rague Schleyer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4357–4368, und Referenzen darin.
- [35] M. J. S. Dewar, A. J. Holder, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5384–5387.
- [36] K. Ruhland, *Quantitative Beschreibung des metathetisch erreichten Kettenaufbau/Kettenabbau-Gleichgewichts im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-)System* Dissertation, Universität Hamburg, **1998**.
- [37] P. Radlick, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 344–245.
- [38] W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *671*, 10.
- [39] R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162–3164.
- [40] F. A. L. Anet, T. N. Rawdah, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5243–5247.
- [41] R. Herges, A. Papafilippopoulos, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4809–4813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4671–4674.
- [42] A. Papafilippopoulos, *DFT-Studien zu Mechanismus und Delokalisierung in organischen Reaktionen und Molekülen* Dissertation, TU Braunschweig, **2002**.
- [43] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [44] K. Jonas, P. Heimbach, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 949.
- [45] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [46] Gaussian 98, Revision A.11.4t. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewskia, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L.

- Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. R. and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2002**.
- [47] Gaussian 03, Revision B.04t. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [48] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [49] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [50] C. Lee, W. Young, R. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *35*, 785–789.
- [51] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [52] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8.
- [53] T. A. Bader, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 223–231.
- [54] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. verb. und stark erw. Aufl., **1995**, S. 1684ff.
- [55] K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691–5699.
- [56] B. Proft, K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 653–655.
- [57] K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 653–655.
- [58] K.-R. Pörschke, R. Goddard, B. Proft, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1277–1287.

- [59] R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1967**, *24*, 1397–1405.
- [60] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [61] A. Cobasa, E. Guitián, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4896–4897.
- [62] H.-J. Knölker, A. Braier, D. J. Bröcher, P. G. Jones, H. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8075–8078.
- [63] M. Malessa, *Through-space-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in peri-substituierten Naphthalinderivaten und die Hyper-Rayleigh-Streuung als Methode zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften* Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [64] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4429–4433.
- [65] G. R. Krow, G. Lin, D. Rapolu, Y. Fang, W. S. Lester, S. B. Herzon, P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5292–5299.
- [66] T. W. Bentley, G. Llewellyn, T. Kottke, D. Stalke, C. Cohrs, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1279–1292.
- [67] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 116f.
- [68] G. Eglinton, W. McCrae, R. A. Raphale, J. A. Zabkiewicz, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 474–479.
- [69] R. Radeaglia, H. Poleschner, G. Haufe, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 1054–1056.
- [70] M. Schlosser, L. Guio, F. Leroux, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3822–3823.
- [71] D. Raschczok, *Synthese und Charakterisierung neuer helikaler Phenanthrenderivate* Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2002**.
- [72] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [73] R. Scholl, C. Seor, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2206.
- [74] B. Bossenbroek, D. C. Sanders, H. M. Curry, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371–379.
- [75] U. Kühner, *C₁- und C₂-symmetrische zweizählige chirale Phosphane mit starrem Rückgrat* Dissertation, Bergische-Universität Wuppertal, **2002**.

Literaturverzeichnis

- [76] V. I. Sorokin, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 496–498.
- [77] R. W. Aider, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Wintermann, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1968**, 723.
- [78] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032.
- [79] H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 677–685.
- [80] A. C. Frisch, N. Shaikh, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4218–4221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4056–4059.
- [81] M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958–1969.
- [82] J. J. González, A. Francesch, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2854–2857.
- [83] A. Lei, M. Srivastava, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1969–1971.
- [84] A. P. Melisarris, M. H. Litt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6998–6999.
- [85] A. P. Melissaris, M. H. Litt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5818–5821.
- [86] J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7631–7640.
- [87] J. Cheng, Y. Sun, F. Wang, M. Guo, J.-H. Xu, Y. Pan, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5428–5432.
- [88] J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 360–367.
- [89] B. Bossenbroek, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7111–7112.
- [90] H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1170–1181.
- [91] H. A. Staab, J. Ipaktschi, A. Nissen, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182–1190.
- [92] N. Tanaka, T. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3020–3025.
- [93] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745–2757.
- [94] P. R. Constantine, L. W. Deady, R. D. Topson, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1113–1115.
- [95] M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2939–2942.
- [96] T. Yamoto, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 266–270.

- [97] R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3341–3343.
- [98] J. Schulz, M. Nieger, F. Voegtle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, *12*, 2095–2099.
- [99] K. Jonas, *Über die Wechselwirkung von Phosphinen bzw. Phosphiten und Ringolefinen mit Nickel(0)* Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, **1968**.
- [100] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 692–693.
- [101] A. A. Naiini, Y. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5394–5395.
- [102] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der organischen Chemie: ein Handbuch*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**.
- [103] S. D. Ittel, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 98–104.
- [104] B. Bogdanovič, *Über Cyclododecatrien-Nickel und Nickel- π -Allylsysteme sowie deren Bedeutung für die Synthese des Cyclododecatriens* Dissertation, RWTH Aachen, **1962**.
- [105] Y. Sato, M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1624–1634.
- [106] S. Saito, M. Masuda, S. Komagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10540–10541.
- [107] H. P. Hratchian, S. K. Chowdhury, V. M. Gutiérrez-García, K. K. D. Amarasinghe, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, J. Montgomery, *Organomet.* **2004**, *23*, 4636–4646.
- [108] J. Montgomery, *Angew. Chem.* **2004**, *115*, 2–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3890–3908.
- [109] B. Bogdanovič, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, (699), 1–23.
- [110] B. Proft, K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2667–2675.
- [111] D. J. Krysan, P. B. Mackenzie, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4229–4230.
- [112] S. Ogoshi, M. Morita, K. Inoue, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 662–665.
- [113] K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 275–297.
- [114] K. D. Behringer, J. Blümel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 729–733.

Literaturverzeichnis

- [115] N. Hao, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, G. J. Schrobblingen, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 158–162.
- [116] R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851–871.
- [117] R. Benn, A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 895–902.
- [118] K.-R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 298–312.
- [119] K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1321–1322.
- [120] MestReC NMR Software for Windowst. C. Cobas, F. J. Sardina, S. Domínguez, zuletzt geprüft im Oktober , **2005**.
- [121] A. Garza-García, G. Ponzanelli-Velázquez, F. del Río-Portilla, *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 214–219.
- [122] F. del Río-Portilla, E. Sánchez-Mendoza, V. Constantino-Castillo, J. A. del Río, *Arkivoc* **2003**, *148*, 213–226.
- [123] Mass Spectrometry Programmst. F. Antolasic, zuletzt geprüft im Juni , **2005**.
- [124] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [125] J. Suffert, *J. Org. Chem* **1989**, *54*, 509–510.
- [126] A. J. Barkovisch, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2667–2668.
- [127] L.-Y. Chiang, J. Meinwald, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4565–4568.
- [128] C. D. Rithner, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7823–7836.

Lebenslauf

Dietmund Hans Peters, geb. Raschczok

geboren am 26. Oktober 1971 in Opladen (jetzt Leverkusen)

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet, eine Tochter

Schulbildung

07.1982–06.1992 Werner-Heisenberg-Schule, städt. Gymnasium

Zivildienst

07.1992–09.1993 Cariatsverband Leverkusen e. V. und Diakonisches Werk Kirchenkreis Leverkusen

Hochschulbildung

10.1994–01.2002 Studiengang Diplom-Chemie, Universität Wuppertal und Universität Köln

08.1999 Diplomvorprüfung, Universität Wuppertal

01.2002 Diplomhauptprüfung, Universität Köln

07.2001–01.2002 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Köln, Arbeitsgruppe Prof. Dr. H.-G. Schmalz: *Synthese und Charakterisierung neuer helikaler Phenanthrenderivate*

03.2002–dato Promotion am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Herges: *Homoaromatische Nickel(0)-Alken- und Alkin-Komplexe: Computergestützte Optimierung, Synthese und Eigenschaften*

Tätigkeiten

03.2003–09.2003 wiss. Angestellter, Universität Kiel; Betreuung Organisch-chemisches Grundpraktikum

10.2003–09.2005 wiss. Angestellter, Universität Kiel; Betreuung Organisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene

10.2005–12.2005 wiss. Angestellter, Universität Kiel; DFG-Projekt *Synthese Möbius-aromatischer Annulene; Moleküle mit nur einer TT-Seite*.

Dietmund Peters