

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXVI [1]

Nickelaphosphacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße – Kristallstruktur von $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2$

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXVI [1]

Nickelaphosphacycloalkanes with Different Ring Sizes – Crystal Structure of $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2$

Ekkehard Lindner*, Faouzi Bouachir und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **37b**, 1146–1154 (1982); eingegangen am 27. April 1982

Phosphino Methanide Complex, Structure of $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2$, Nickelaphosphacycloalkanes, NMR Spectra

Substitution of CO in LNi(I)CO (**1**) ($L = h^5\text{-C}_5\text{H}_5$) by the ω -chloro-1-(diphenylphosphino)alkanes $\text{Cl-[CH}_2\text{]}_n\text{-PR}_2$ (**2a–d**) [$R = \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 1$ (**a**), 2(**b**), 3(**c**), 4(**d**)] leads to the formation of the intermediates for cyclisation $\text{LNi(I)PR}_2\text{-[CH}_2\text{]}_n\text{-Cl}$ (**3a–d**). When **3a** is treated with sodium amalgam, the dimeric phosphino methanide complex $[\text{LNiPR}_2\text{CH}_2]_2$ (**4'a**) is formed. On the basis of an X-ray crystallographic investigation **4'a** has a boat conformation and crystallizes monoclinically in the space group $P\bar{2}_1/c$ with $Z = 2$. The monomeric species $\text{LNiPR}_2\text{CH}_2$ (**4a**) could not be observed. Five- and six-membered nickelacycloalkanes of the type $\text{LNiPR}_2\text{-[CH}_2\text{]}_n$ (**4c, d**) are obtained by reductive cyclo-elimination of **3c, d**. Because of ring strain the nickelaphosphacylobutane **4b** is not accessible under the necessary cyclisation conditions. Into the Ni–C σ bond of **4c, d** SO_2 can be inserted to give the cyclic sulfonato complexes $\text{LNiPR}_2\text{-[CH}_2\text{]}_n\text{-SO}_2$ (**5c, d**).

Die in der organischen Chemie grundlegende Bedeutung besitzende Knüpfung von C–C-Bindungen erfolgt heute in vielen Fällen im Rahmen übergangsmetallkatalysierter Prozesse, bei denen auch Metallacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße als reaktive Zwischenstufen auftreten. Die Olefindimerisierung [2, 3] und Olefinmetathese [4, 5] gehören neben anderen zu den wichtigsten Beispielen. Neuerdings wird auch die Cycloaddition von Methylenecyclopropanen an Doppelbindungen über die Bildung von metallacyclischen Zwischenstufen erklärt [6, 7]. Für ihre Labilität und folglich katalytische Wirksamkeit sind vor allem die β -H-Übertragung [8, 9], reduktive Eliminierung [10] und die α -oder β -C-C-Spaltung [11, 12] verantwortlich.

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Darstellung und Eigenschaften von Modellsubstanzen zum Nachweis katalytischer Teilschritte konnte durch Einbau von metallbenachbarten Donoratomen eine Reihe von Metallacyclen verschiedener

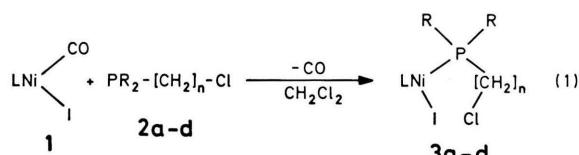
Ringgröße zugänglich gemacht werden [13–22], die trotz höherer Stabilität des Ringsystems wichtige charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloalkans behalten [23, 24]. So gelang es erst kürzlich die im Zusammenhang mit Olefindimerisierungen bislang nur postulierte Ringkontraktion [25] von Metallacycloaliphaten an einem Beispiel experimentell nachzuweisen [26]. Um den Einfluß des Metalls, der Liganden und Ringgröße auf die Reaktivität von Metallacycloalkanen zu prüfen, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese von Nickelaphosphacycloalkanen unterschiedlicher Ringgröße durch Substitution und reduktive Cyclo-eliminierung mit ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)-alkanen.

Ergebnisse und Diskussion

Die zur reduktiven Cycloeliminierung erforderlichen Edukte $\text{LNi(I)PR}_2\text{-[CH}_2\text{]}_n\text{-Cl}$ (**3a–d**), welche in ihrem chemischen Verhalten und ihren Eigenschaften den entsprechenden, bereits bekannten triphenylphosphansubstituierten Nickel-Komplexen an die Seite gestellt werden können [27], gewinnt

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lindner.
0340-5087/82/0900-1146/\$ 01.00/0

man durch Umsetzung der Carbonylverbindung **1** mit den ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen **2a-d** [Gl. (1)]. In unpolaren organi-

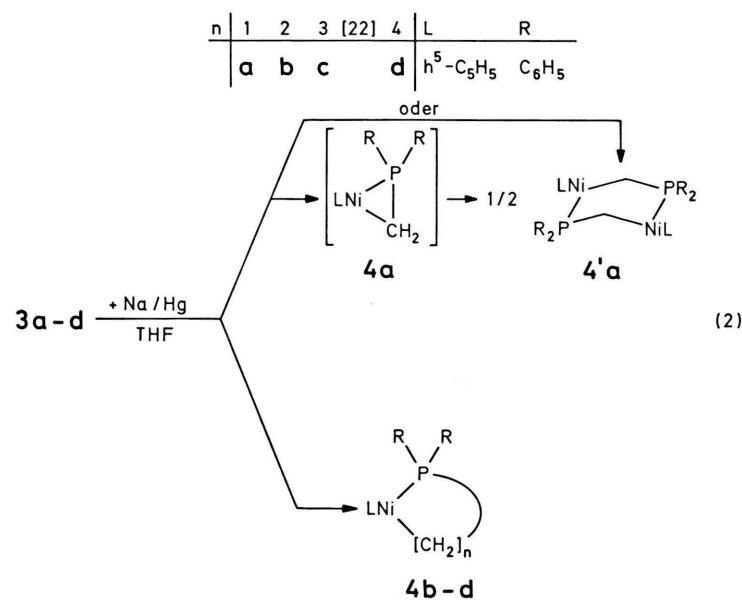


schen Solventien sind die gegenüber Luftsauerstoff empfindlichen, rotvioletten Komplexe **3a-d** wenig, in polaren Mitteln dagegen gut löslich. Das im Gegensatz zum kürzlich beschriebenen (Chlormethyl)-dimethylphosphan [28] in Substanz noch unbekannte (Chlormethyl)diphenylphosphan (**2a**) lässt sich damit auch an Nickel in Form von **3a** stabilisieren [21]. Die monomere Zusammensetzung von **3a** ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren. Die FIR-Spektren (Polyethylen) von **3a-d** sind durch je eine zwischen 170 und 190 cm^{-1} auftretende Bande unterschiedlicher Intensität charakterisiert, welche einer Nickel-Iod-Valenzschwingung entspricht [29] und bei der Cyclisierung zu **4'a**, **4c, d** verschwindet.

Die reduktive Cycloeliminierung von **3a-d** mit Natriumamalgam erwies sich auch hier für den Zugang der P-haltigen Nickelacycloalkane **4'a**, **4c, d** als besonders erfolgreich und gestattet eine weitgehende Variation der Ringgröße [Gl. (2)]. Wegen

der auf Ringspannungseffekte zurückzuführenden Thermolabilität konnte unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen das Phosphanickelacyclobutan **4b** nicht isoliert werden. Die thermische Stabilität zwischen dem Fünf- und Sechsring **4c, d** ist erwartungsgemäß abgestuft. Während **4c** bei 95 °C glatt schmilzt, erfolgt bei **4d** unter diesen Bedingungen bereits Zersetzung. Die in allen organischen Solventien löslichen, dunkelgrünen Heterocyclen **4'a**, **4c, d** sind gegenüber Luftsauerstoff empfindlich. In chlorierten Lösungsmitteln erfolgt alsbaldige Zersetzung.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf **3a** liefert nicht wie im Falle des Mangans [21] das erwartete Nickelacyclopropan **4a**, sondern die dimere Verbindung **4'a** mit Wannenkonformation. Ein ähnlicher Verbindungstyp ist bisher nur vom Ruthenium bekannt [30, 31], während entsprechende Komplexe von Eisen [32–35] und Kobalt [36–38] die monomere Stufe bevorzugen. Beim Eisen beobachtet man zusätzlich eine Isomerie zwischen dem vierfach koordinierten Komplex FeL_4 [$\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$] und dem Ferracyclopropan $\text{L}_3(\text{H})\text{FeCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ mit Fe-H-Bindung. Die Stabilität von Metallacyclopropanen hängt sicherlich auch von der Größe des Metallatoms ab. Metalle mit größeren Kovalenzradien sind eher zur Ausbildung kleinerer Winkel befähigt als solche mit geringeren Atomradien. Dies ist beispielsweise beim

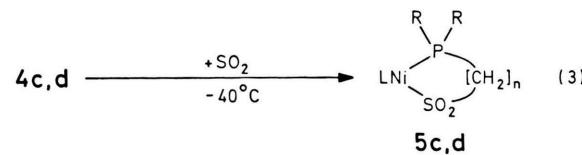


Platin dokumentiert, von dem stabile Dreiringssysteme vom Typ **4a** bekannt sind [39]. Die bevorzugte Entstehung des Dimeren **4'a** gegenüber dem Monomeren **4a** läßt sich grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erklären. Bei der ersten Möglichkeit kann man davon ausgehen, daß sich zunächst tatsächlich **4a** bildet, das sich aber durch die hohe Ringspannung, bedingt durch das kleinere Nickelatom, leicht zu **4'a** dimerisiert. Da nach Untersuchungen von Schmidbaur *et al.* [40] in Phosphinomethanid-Komplexen die M-C-Bindung sehr stabil ist, kann angenommen werden, daß die Dimerisierung durch eine Spaltung der Nickel-Phosphor-Bindung in **4a** ausgelöst wird. Auch in anderen reaktiven Dreiringsystemen wie $L_nMPR_2=S$ ($M = Mn, Re, Ni$) [41–43] wird zunächst die Metall-Phosphor-Bindung unter Dimerisierung, oder bei Anwesenheit von aktivierten Alkinen durch Insertion derselben in diese Bindung, gespalten [44, 45]. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß **4'a** ohne die Zwischenstufe **4a** bei der reduktiven Cyclisierung direkt entsteht. Notwendig hierzu wäre bei der Reduktion von **3a** das vorübergehende Auftreten des Anions $[LNiPR_2CH_2Cl]^-$, dessen nukleophiles Nickelatom dann den C-Cl-Rest eines zweiten Anions intermolekular angreift unter (nukleophiler) Substitution von Chlorid. Die Metall-Halogen-Funktion [46] läßt sich bei Reduktionen erfahrungsgemäß leichter spalten als die C-Cl-Bindung. **4'a**, das nicht mehr als typisches Metallacycloalkan, sondern als Ylid-Komplex mit zwei Diphenylphosphinomethanid-Liganden anzusehen ist, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften erheblich von den Metallacycloaliphaten **4c, d** und höhergliedrigen Heterocyclen mit anderen Übergangsmetallen [13–24, 26].

Während bei der Einwirkung von flüssigem Schwefeldioxid auf **4'a** keine definierten Reaktionsprodukte beobachtet werden, läßt sich in die Ni-C-Bindung von **4c, d** bereits bei -40°C unter Ringerweiterung und Bildung der cyclischen Sulfinato-

Komplexe $LNiPR_2[CH_2]_nSO_2$ (**5c, d**) SO_2 einschieben [22]. Gegenüber Luftsauerstoff sind die hellgrünen, nur in polaren organischen Solventien löslichen Komplexe **5c, d** mäßig empfindlich. Bei entsprechenden Versuchen mit Kohlenmonoxid wurden nur Ringöffnungsprodukte nachgewiesen, die keine Acylgruppe enthalten. In den IR-Spektren von **5c, d** (KBr) liegen die antisymmetrischen und

symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich [47].



Die Existenz der Metallacyclen **4'a**, **4c, d** wird durch ionenstoßinduzierte Massenspektren eindeutig belegt. Bemerkenswerterweise erscheint das als Fragment auftretende Ion $[(C_5H_5)NiP(C_6H_5)_2CH_2]^+$ bei **4d** und **4'a**, im Spektrum der zuletzt genannten Verbindung sogar mit höherer Intensität als der Molekülpeak (vgl. Tab. I). Als stabilste Verbindung

Tab. I. Massenspektren der Heterocyclen **4'a**, **4c, d** bis $m/e = 100$; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C (m/e , Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit $I = 100\%$).

Fragment m/e	4'a	4c	4d
$[M]^+$	644(8)	350(86)	364(26)
$[M-C_5H_6]^+$	578(1)	284(100)	298(100)
$[M-(C_5H_5)Ni]^+$	521(3)		
$[M-3 CH_2]^+$		308(77)	
$[M-4 CH_2]^+$			308(4)
$[(C_5H_5)NiP(C_6H_5)_2CH_2]^+$	322(13)		322(14)
$[P(C_6H_5)_2CH_3]^+$	200(93)		
$[P(C_6H_5)_2]^+$	185(58)		
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183(100)	183(73)	183(32)
$[(C_5H_5)Ni]^+$	123(28)	123(9)	123(6)

weist der fünfgliedrige Heterocyclus **4c** erwartungsgemäß den intensivsten Molekülpeak auf. Unabhängig von der Ringgröße tritt in allen Spektren die Abspaltung des $[C_5H_6]^+$ -Ions auf. Das $[M-C_5H_6]^+$ -Bruchstück stellt in den Spektren von **4c, d** den intensivsten Peak dar. Im Gegensatz zu **4'a** werden bei **4c, d** unter Erhalt der Metall-Phosphor-Bindung alle Methylengruppen eliminiert.

Bedingt durch die gleichzeitige Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen und dem darauf folgenden Phosphoratom erhält man für die Protonen der CH_2Cl -Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b** (vgl. Tab. II) nur ein unaufgelöstes Multiplett. Die gleiche Beobachtung wurde auch schon bei den analogen Intermediaten des Mangans und Rheniums $(OC)_4BrMP(C_6H_5)_2-[CH_2]_2-Cl$ ($M = Mn, Re$) [21] gemacht. Zunehmende Kettenlänge vergrößert die Entfernung der CH_2Cl -Protonen vom Phosphor, so daß infolge fehlender Wechselwirkung

Tab. II. ^1H - (in CDCl_3) und $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in Toluol) von **3a–d**, **4'a**, **4e, d** und **5e, d**.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	^1H -NMR	Kopplungskonstanten J (Hz)	$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR
				Chemische Verschiebungen δ (ppm)
3a	4,61 (d) 5,21 (s) 7,26–8,03 (m)	PCH_2Cl C_5H_5 C_6H_5	$^2J_{\text{HP}} = 1,5$	43,8 (s)
4'a	0,73 (d) 4,68 (s) 7,03–7,75 (m)	PCl_2 C_5H_5 C_6H_5	$^2J_{\text{HP}} = 6,0$	41,0 (s)
3b	2,84–3,28 (m) 3,87–4,23 (m) 5,13 (s) 7,25–7,85 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ C_5H_5 C_6H_5		33,0 (s)
3c [22]	3,65 (t) 2,0 –2,71 (m) 5,25 (s) 6,87–7,6 (m)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5	$^3J_{\text{HH}} = 6,0$	36,1 (s)
4e [22]	0,78–1,75 (m) 2,0 –2,30 (m) 5,18 (s) 7,18–7,73 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5		71,1 (s)
5c	1,76–2,93 (m) 5,21 (s) 7,49–7,89 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5		32,1 (s)
3d	1,75–2,78 (m) 3,57 (t) 5,19 (s) 7,15–7,85 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ C_5H_5 C_6H_5	$^3J_{\text{HH}} = 6,2$	36,8 (s)
4d	0,61–2,37 (m) 5,06 (s) 7,23–7,73 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5		29,6 (s)
5d	1,20–2,22 (m) 2,64–3,22 (m) 5,25 (s) 7,55–8,08 (m)	$\text{PCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5		38,9 (s)

mit ^{31}P das Signal dieser Protonen in den Spektren von **3c, d** jetzt als gut aufgelöstes Tripletts erscheint [21]. In Übereinstimmung mit Literaturbefunden [48] ergibt die Kopplung der H-Kerne des gleichen Restes bei **3a** mit dem direkt benachbarten Phosphor ein Dublett. Dagegen führen die Protonen der mittleren und der an den Phosphor gebundenen Methylengruppen bei **3b–d** wegen geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und komplexer Kopplungsverhältnisse zu wenig aussagekräftigen Multipletts. Mit Ausnahme von **4'a**, dessen ^1H -NMR-Spektrum ein durch Kopplung mit ^{31}P hervorgerufenes Dublett für die CH_2 -Protonen aufweist, gilt dies auch für die Metallacyclen **4c, d**. Ein deutlicher Hinweis auf die Cyclisierung stellt die Hochfeldverschiebung der C_5H_5 -Protonen in den Spektren von **4'a, 4e, d** im Vergleich zu **3a–d** dar.

Wie bei anderen fünfgliedrigen Heterocyclen [1, 21] beobachtet man auch bei **4e** eine merkliche

Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz gegenüber **3c**. Der Unterschied beträgt 35 ppm (vgl. Tab. II). Durch Einschiebung des elektronegativen SO_2 -Moleküls in die Ni-C-Bindung wird dieser Effekt im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5e** teilweise wieder rückgängig gemacht. Die Insertion bewirkt auch eine geringfügige Tieffeldverschiebung der C_5H_5 -Protonen in den ^1H -NMR-Spektren von **5e, d**.

Aufgrund des $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **4'a** (in C_6D_6) lassen sich die aromatischen C-Atome der C_6H_5 - und C_5H_5 -Reste bei $\delta = 126$ (Multiplett) bzw. 90 ppm (Singulett) zuordnen. Die Kohlenstoffatome im Ring führen durch Kopplung mit den benachbarten Phosphorkernen zu einem AA'XX'-System, das ein Pseudotriplett bei $\delta = -10$ ppm ergibt.

Beschreibung der Kristallstruktur von **4'a**

In **4'a** sind zwei ($\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}$)-Reste über zwei Diphenylphosphinomethanid-Brücken zu einem sechsgliedrigen Heterocyclus mit Wannenkonformation

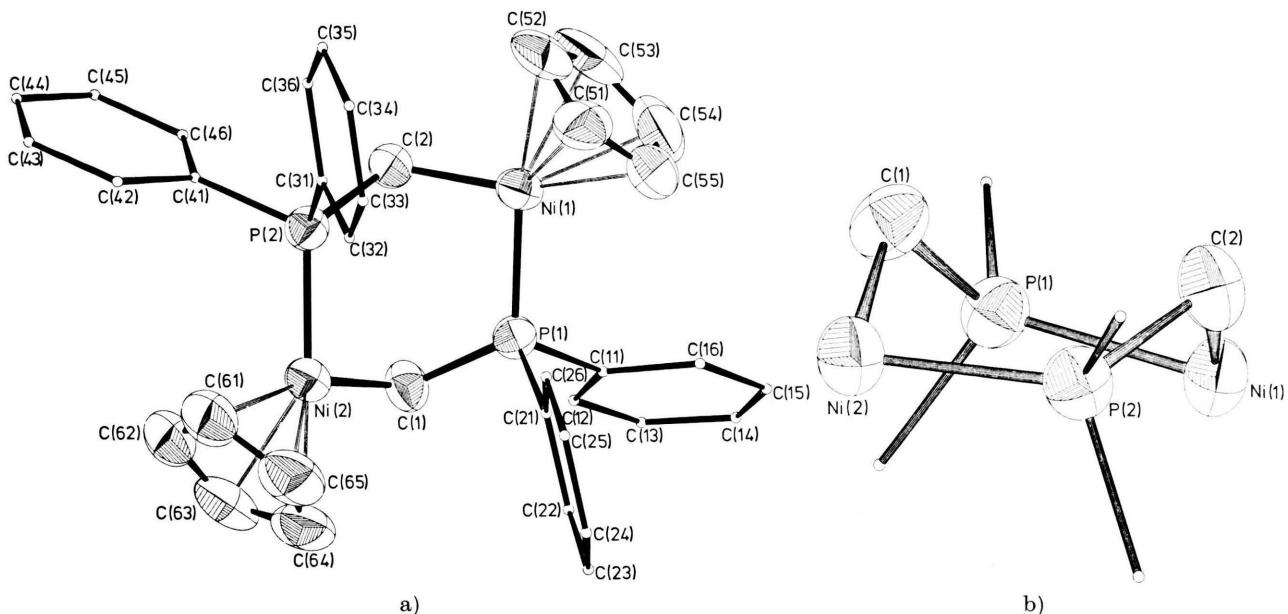


Abb. 1. ORTEP-Bilder von $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2$ (4'a). Gesamtansicht des Moleküls a), Darstellung der Wannenkonformation b). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

verknüpft (vgl. Abb. 1). Durch Ni(1), P(1), Ni(2), P(2) lässt sich eine Ausgleichsebene legen, von der die beiden Phosphoratome nach „oben“ und die Nickelatome nach „unten“ jeweils um ca. 9 pm abweichen. Der Abstand der beiden C-Atome von dieser Ebene beträgt im Mittel 90 pm. Der durch die Ausgleichsebene und die Ebene der Atome Ni(1), P(2), C(2) bzw. Ni(2), P(1), C(1) gebildete Interplanarwinkel berechnet sich zu 119° . Bezuglich einiger Bindungsabstände und Winkel lässt sich die Struktur von 4'a mit derjenigen von $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni-S=P}(\text{CH}_3)_2]_2$ vergleichen [43] (vgl. Tab. III). Während die Ni-C-Abstände fast der Summe der Kovalenzradien [49] entsprechen, sind die Ni-P- und P-C-Abstände (214 bzw. 179 pm) im Ring geringfügig verkürzt. In Übereinstimmung damit findet man gegenüber dem Koordinations-tetraeder am Phosphor verkleinerte C-P-C- und vergrößerte Ni-P-C-Winkel. Die Winkel an den Atomen C(1), C(2) und Ni(1), Ni(2) betragen 113° bzw. 94° , letztere sind praktisch identisch mit denjenigen in $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni-S=P}(\text{CH}_3)_2]_2$ [43]. Die Distanzen von Ni(1) und Ni(2) zu den Cyclopentadienyl-C-Atomen C(51)–C(55) bzw. C(61)–C(65) zeigen keine signifikanten Unterschiede zu vergleichbaren ($h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Komplexen [50].

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] im Heterocyclo $4'\text{a}$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 1. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ni(1)–C(2)	195,2(6)	Ni(1)–C(51)	215,3(6)
C(2)–P(2)	180,7(6)	Ni(1)–C(52)	209,6(6)
P(2)–Ni(2)	213,6(2)	Ni(1)–C(53)	214,1(7)
Ni(2)–C(1)	193,5(6)	Ni(1)–C(54)	215,8(7)
C(1)–P(1)	178,5(6)	Ni(1)–C(55)	211,7(7)
P(1)–Ni(1)	213,3(2)	Ni(2)–C(61)	210,0(7)
P(1)–C(11)	183,9(6)	Ni(2)–C(62)	213,9(7)
P(1)–C(21)	180,8(5)	Ni(2)–C(63)	212,3(7)
P(2)–C(41)	182,6(6)	Ni(2)–C(64)	207,6(6)
P(2)–C(31)	182,6(6)	Ni(2)–C(65)	212,8(7)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
P(1)–Ni(1)–C(2)	93,6(2)	Ni(2)–P(2)–C(2)	117,1(2)
P(2)–Ni(2)–C(1)	94,3(2)	Ni(2)–P(2)–C(31)	114,3(2)
Ni(1)–P(1)–C(1)	118,1(2)	Ni(2)–P(2)–C(41)	112,7(2)
Ni(1)–P(1)–C(11)	111,4(2)	C(2)–P(2)–C(31)	104,9(3)
Ni(1)–P(1)–C(21)	114,5(2)	C(2)–P(2)–C(41)	104,4(3)
C(1)–P(1)–C(11)	105,5(3)	C(31)–P(2)–C(41)	101,7(3)
C(1)–P(1)–C(21)	103,6(3)	Ni(2)–C(1)–P(1)	113,6(3)
C(11)–P(1)–C(21)	102,1(3)	Ni(1)–C(2)–P(2)	112,1(3)

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter strengstem

Tab. IV. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Atome in **4'a**. Die Temperaturfaktoren U_{ij} sind als 10-fache Werte in pm^2 angegeben. Sie beziehen sich auf den Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ni(1)	0,3473(2)	0,24406(7)	0,79604(8)	54,0(8)	47,5(8)	39,0(7)	2,4(7)	13,7(6)	-2,9(7)
Ni(2)	0,4257(2)	0,10236(7)	0,65609(8)	51,3(8)	45,7(8)	44,9(7)	3,1(7)	14,8(6)	-2,8(7)
P(1)	0,3901(3)	0,2450(1)	0,6822(2)	46(2)	42(2)	37(1)	1(1)	7(1)	2(1)
P(2)	0,3462(3)	0,1011(1)	0,7614(2)	45(2)	42(2)	45(1)	2(1)	11(1)	3(1)
C(1)	0,328(1)	0,1802(6)	0,6212(6)	55(7)	53(7)	41(6)	—	1(6)	5(5)
C(2)	0,234(1)	0,1664(5)	0,7801(6)	50(6)	50(7)	50(6)	5(6)	20(5)	-1(6)
C(11)	0,309(1)	0,3145(5)	0,6289(6)	41(6)	47(6)	45(6)	4(5)	13(5)	5(5)
C(12)	0,190(1)	0,3090(6)	0,5680(7)	59(7)	59(8)	52(7)	5(6)	9(6)	6(6)
C(13)	0,125(2)	0,3613(7)	0,5298(8)	71(9)	81(9)	69(8)	17(8)	—	8(7)
C(14)	0,177(2)	0,4191(7)	0,5511(8)	78(9)	68(8)	92(9)	29(7)	16(8)	30(8)
C(15)	0,297(2)	0,4258(6)	0,6112(9)	74(8)	47(7)	110(10)	10(7)	22(8)	18(8)
C(16)	0,361(1)	0,3739(6)	0,6501(8)	61(7)	51(7)	75(8)	2(6)	7(7)	8(7)
C(21)	0,584(1)	0,2521(5)	0,6769(6)	50(6)	36(6)	38(5)	5(5)	7(5)	1(5)
C(22)	0,630(1)	0,2678(6)	0,6090(7)	63(7)	64(8)	47(6)	7(7)	9(6)	4(6)
C(23)	0,779(1)	0,2695(6)	0,6043(7)	58(7)	79(9)	62(7)	11(7)	28(5)	12(7)
C(24)	0,884(1)	0,2561(6)	0,6668(8)	53(6)	60(8)	88(8)	10(6)	29(6)	2(7)
C(25)	0,844(1)	0,2406(6)	0,7357(8)	55(7)	64(8)	74(8)	7(7)	5(6)	5(7)
C(26)	0,693(1)	0,2395(6)	0,7400(6)	54(6)	55(7)	50(6)	—	0(6)	15(5)
C(31)	0,492(1)	0,0946(5)	0,8472(6)	46(6)	41(6)	49(6)	1(5)	15(5)	1(5)
C(32)	0,634(1)	0,1020(6)	0,8431(7)	57(7)	49(7)	55(7)	—	9(6)	2(6)
C(33)	0,746(1)	0,0986(7)	0,9084(8)	59(8)	69(9)	88(9)	—	12(7)	—
C(34)	0,715(1)	0,0875(7)	0,9791(7)	71(8)	75(9)	58(7)	—	5(8)	2(7)
C(35)	0,574(2)	0,0798(7)	0,9839(7)	100(10)	67(9)	45(7)	2(8)	8(7)	1(7)
C(36)	0,459(1)	0,0828(6)	0,9191(7)	73(8)	62(8)	54(7)	3(7)	10(6)	5(6)
C(41)	0,233(1)	0,0324(5)	0,7705(6)	47(6)	52(7)	45(6)	—	2(6)	4(5)
C(42)	0,295(1)	—0,0260(6)	0,7864(8)	57(7)	53(7)	81(8)	—	4(6)	13(7)
C(43)	0,209(2)	—0,0782(6)	0,7929(9)	90(10)	46(7)	90(10)	—	5(7)	2(8)
C(44)	0,059(2)	—0,0737(7)	0,7832(10)	57(8)	65(9)	150(10)	—	15(7)	18(9)
C(45)	—0,003(2)	—0,0167(8)	0,7673(14)	48(8)	80(10)	250(20)	—	9(8)	30(10)
C(46)	0,081(2)	0,0360(7)	0,7613(2)	55(8)	61(9)	170(10)	2(7)	17(9)	30(10)
C(51)	0,502(1)	0,2686(7)	0,8991(7)	74(8)	90(10)	44(6)	—	9(8)	11(6)
C(52)	0,366(2)	0,2504(7)	0,9154(7)	130(10)	82(9)	37(6)	—	10(10)	26(7)
C(53)	0,251(2)	0,2923(8)	0,8799(8)	87(9)	110(10)	86(8)	16(8)	36(7)	—46(8)
C(54)	0,322(2)	0,3365(6)	0,8404(9)	130(10)	50(8)	83(9)	19(9)	16(9)	—19(7)
C(55)	0,472(2)	0,3205(7)	0,8501(7)	91(9)	67(8)	59(7)	—	14(8)	22(7)
C(61)	0,566(2)	0,0242(7)	0,6647(8)	79(8)	67(8)	75(8)	18(7)	28(7)	—2(7)
C(62)	0,442(2)	0,0106(6)	0,6104(8)	93(9)	53(8)	94(9)	—	2(7)	45(7)
C(63)	0,427(2)	0,0531(7)	0,5524(8)	90(9)	90(10)	64(8)	7(8)	22(7)	—30(7)
C(64)	0,547(2)	0,0943(7)	0,5695(11)	118(9)	75(9)	73(7)	23(8)	60(6)	5(7)
C(65)	0,638(1)	0,0747(7)	0,6375(8)	64(8)	90(10)	91(9)	13(8)	28(7)	—19(8)

Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. THF wurde jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert. Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Fourier-Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 113 c. – ^1H - und $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 4000. – Kristallstruktur von **4'a**: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius mit Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_{α} -Strahlung). Die Darstellung

der Liganden **2a–d** ist an anderer Stelle beschrieben [21].

I. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe **3a–d**

Zu einer Lösung von $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiCO}]_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb 1 h bei -20°C eine äquimolare Menge **I₂** in 30 ml CH_2Cl_2 . Nach 15 min fügt man stöchiometrische Mengen von $\text{Cl}-[\text{CH}_2]_n-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in CH_2Cl_2 hinzu. Hierauf wird auf 20°C erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die rotvioletten Rohprodukte säulenchromatographisch aufgearbeitet ($L = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel Toluol).

**1. [(Chlormethyl)diphenylphosphan]-
(h⁵-cyclopentadienyl)iodonickel (**3a**)**

Einwaage 2,1 g (6,7 mmol) [(h⁵-C₅H₅)NiCO]₂, 1,6 g (6,3 mmol) I₂; Verwendung einer Lösung von 3,1 g (13,0 mmol) frisch dargestelltem (C₆H₅)₂PCH₂Cl (**2a**) in 120 ml CH₂Cl₂. Ausbeute 1,8 g (30%). Zers. 116 °C. – FIR (Polyethylen): 190 cm⁻¹ m [v(Ni-I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 484 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₁₈H₁₇ClNiP (485,36)

Ber. C 44,54 H 3,50 Ni 12,09,
Gef. C 44,93 H 3,10 Ni 11,35.

**2. [(2-Chlorethyl)diphenylphosphan]-
(h⁵-cyclopentadienyl)iodonickel (**3b**)**

Einwaage 2,0 g (6,6 mmol) [(h⁵-C₅H₅)NiCO]₂, 1,6 g (6,3 mmol) I₂ und 3,3 g (13,1 mmol) **2b** in 50 ml CH₂Cl₂. Ausbeute 2,3 g (36%). Zers. 95 °C. – FIR (Polyethylen): 190 cm⁻¹ ss [v(Ni-I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 498 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₁₉H₁₉ClNiP (499,37)

Ber. C 45,69 H 3,80 Ni 11,76,
Gef. C 46,05 H 4,12 Ni 11,23.

**3. [(4-Chlorbutyl)diphenylphosphan]-
(h⁵-cyclopentadienyl)iodonickel (**3d**)**

Einwaage 2,5 g (8,2 mmol) [(h⁵-C₅H₅)NiCO]₂, 2,1 g (8,2 mmol) I₂ und 4,4 g (16,0 mmol) **2d** in 50 ml CH₂Cl₂. Ausbeute 2,4 g (29%). Zers. 71 °C. – FIR (Polyethylen): 189 cm⁻¹ ss [v(Ni-I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 526 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₂₁H₂₃ClNiP (527,39)

Ber. C 47,82 H 4,36 Ni 11,13,
Gef. C 48,31 H 4,12 Ni 10,83.

II. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metallacyclen **4'a, **4d****

Zu einem mehrfachen Überschuß von 1-proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von **3a**, **d** in THF. Nach 5 h wird dekantiert, das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (L = 25 cm, ø = 2,5 cm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel *n*-Hexan/Ether 1:1).

**1. 2,5-Di(h⁵-cyclopentadienyl)-
1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-diphospha-
2,5-dinickelacyclohexan (**4'a**)**

Einwaage 728 mg (1,5 mmol) **3a** und 105 g (45,25 mmol) Natriumamalgam in 150 ml THF. Ausbeute 193 mg (40%). Zers. 131 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 644 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₃₆H₃₄Ni₂P₂ (648,00)

Ber. C 66,92 H 5,26 Ni 18,17,
Gef. C 66,41 H 4,82 Ni 17,49.

**2. 2-(h⁵-Cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-
1-phospha-2-nickelacyclohexan (**4d**)**

Einwaage 985,2 mg (1,9 mmol) **3d** und 135 g (57,3 mmol) Natriumamalgam in 200 ml THF. Ausbeute 158 mg (23%). Zers. 99 °C. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 364 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₁H₂₃NiP (364,89)

Ber. C 69,11 H 6,30 Ni 16,08,
Gef. C 68,56 H 5,83 Ni 15,62.

III. Darstellung des cyclischen Sulfinato-Komplexes **5d**

**2-(h⁵-Cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-
3-phospha-2-nickelacycloheptan-S,S-dioxid (**5d**)**

Bei –40 °C lässt man 130 mg (0,5 mmol) **4d** 15 min in 20 ml flüssigem SO₂ reagieren. Nach Abdampfen des Solvens wird **5d** aus *n*-Hexan/CHCl₃ (1:3) umkristallisiert. Ausbeute 149 mg (70%). Zers. 75 °C. – IR (KBr): 1175 sst [v_{as}(SO₂)], 1040 cm⁻¹ sst [v_s(SO₂)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 428 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₁H₂₃NiO₂PS (428,95)

Ber. C 58,75 H 5,36 Ni 13,69 S 7,46,
Gef. C 58,69 H 5,59 Ni 13,95 S 7,38.

IV. Kristallstruktur von **4'a**

Aus *n*-Pantan/Ethanol (1:1) wurden Kristalle gezüchtet, von denen einer mit den Abmessungen 1,3 × 0,7 × 0,5 mm³ für die röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsdiagrammen folgte eindeutig die monokline Raumgruppe P₂1/c. Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden die Gitterkonstanten anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert (vgl. Tab. V). Zur Registrierung der Intensitäten wurde der Kristall von **4'a** im Beugungsbereich von $\theta = 3\text{--}22^\circ$ mit ω/θ -Scan vermessen. Es ergaben sich schließlich 3300 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit den direkten Methoden. Die Verfeinerung aller Atome mit iso-

Tab. V. Kristalldaten von **4'a**.

Molekülformel	C ₃₆ H ₃₄ Ni ₂ P ₂
Molmasse	646,04
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	P ₂ 1/c
Gitterkonstanten	$a = 919,7$ (1) $b = 2139,6$ (5) $c = 1775,2$ (2) $\beta = 101,22(1)^\circ$ $Z = 2$ $V = 3425,8 \cdot 10^6$ pm ³ $d_{\text{ber.}} = 1,253$ g/cm ³

tropen Temperaturfaktoren führte zu einem Gütefaktor von $R = 0,09$. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte sich der R -Wert auf 0,075. Die Einbeziehung der berechneten Wasserstoffatomlagen in die Strukturfaktorrechnung ergab den endgültigen R -Wert von 0,062*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD50172, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Schließlich danken wir der N.A.T.O. für Reisemittel und Herrn Prof. Dr. W. Beck, Universität München, sowie Herrn Prof. Dr. H. D. Kaesz, University of California, Los Angeles, für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

- [1] XXV. Mitt.: E. Lindner, F. Bouachir, R. Fawzi und D. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- [2] R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7418 (1978).
- [3] R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1300 (1978).
- [4] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **33**, 149 (1980).
- [5] J. Levisalles, H. Rudler und D. Villemain, *J. Organomet. Chem.* **193**, 69 (1980).
- [6] P. Binger und U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114**, 3313 (1981).
- [7] P. Binger und A. Germer, *Chem. Ber.* **114**, 3325 (1981).
- [8] J. X. McDermott, J. F. White und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4451 (1973).
- [9] P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.* **76**, 219 (1976).
- [10] P. W. Hall, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon und C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* **81**, 432 (1974).
- [11] R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7416 (1978).
- [12] R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. M. Liu und P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3863 (1977).
- [13] E. Lindner, G. von Au und H. J. Eberle, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1296 (1978).
- [14] E. Lindner und H. J. Eberle, *Angew. Chem.* **92**, 70 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 824 (1980).
- [15] E. Lindner und H. J. Eberle, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980).
- [16] E. Lindner, H. J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 413 (1981).
- [17] E. Lindner und G. von Au, *Angew. Chem.* **92**, 843 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 824 (1980).
- [18] E. Lindner und G. von Au, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1104 (1980).
- [19] E. Lindner und G. von Au, *J. Organomet. Chem.* **202**, 163 (1980).
- [20] E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91**, 569 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 535 (1979).
- [21] E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- [22] E. Lindner, G. Funk und F. Bouachir, *Chem. Ber.* **114**, 2653 (1981).
- [23] E. Lindner und G. Funk, *J. Organomet. Chem.* **216**, 393 (1981).
- [24] E. Lindner, G. von Au, H. J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **115**, 513 (1982).
- [25] S. J. McLain, J. Sancho und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5451 (1979); **102**, 5610 (1980).
- [26] E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 3855 (1981).
- [27] D. W. McBride, E. Dudek und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1752.
- [28] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **115**, 823 (1982).
- [29] H. G. M. Edwards, L. A. Woodward, M. J. Gall und M. J. Ware, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 287 (1970).
- [30] J. Chatt und J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.
- [31] F. A. Cotton, B. A. Frenz und D. L. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 755.
- [32] H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **87**, 630 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 637 (1975).
- [33] H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110**, 2200 (1977).
- [34] J. W. Rathke und E. L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3272 (1975).
- [35] T. V. Harris, J. W. Rathke und E. L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6966 (1978).
- [36] H. F. Klein und R. Hammer, *Angew. Chem.* **88**, 61 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 42 (1976).
- [37] R. Hammer, H. F. Klein, U. Schubert, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 648 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 612 (1976).
- [38] H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **32b**, 762 (1977).
- [39] N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin und L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5642 (1974).
- [40] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 68 (1975).
- [41] E. Lindner und H. Dreher, *J. Organomet. Chem.* **105**, 85 (1976).
- [42] E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3889 (1977).
- [43] E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210**, C37 (1981).
- [44] E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 3281 (1981).
- [45] E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- [46] P. Giannoccaro, A. Sacco und G. Vasapollo, *Inorg. Chim. Acta* **37**, L455 (1979).

- [47] G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. **83**, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971).
- [48] S. Al-Jibori, C. Croker, W. S. McDonald und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1572.
- [49] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.
- [50] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, G. P. Owtson und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A **1970**, 1867.