

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

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

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

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

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

Substitution of CO in LNi(I)CO (**1**) ($\text{L} = \text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$) by the ω -chloro-1-(diphenylphosphino)alkanes $\text{Cl-}[\text{CH}_2]_n\text{-PR}_2$ (**2a–d**) [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 1$ (**a**), **2** (**b**), **3** (**c**), **4** (**d**)] leads to the formation of the intermediates for cyclisation $\text{LNi(I)PR}_2\text{-}[\text{CH}_2]_n\text{-Cl}$ (**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 $\text{P}2_1/\text{c}$ 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 $\text{LNiPR}_2\text{-}[\text{CH}_2]_n$ (**4c, d**) are obtained by reductive cycloelimination of **3c, d**. Because of ring strain the nickelaphosphacyclobutane **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 sulfinato complexes $\text{LNiPR}_2\text{-}[\text{CH}_2]_n\text{-SO}_2$ (**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 Methylencyclopropanen 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 Donor- atomen eine Reihe von Metallacyclen verschiedener

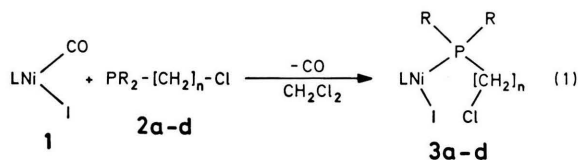
Ringgröße zugänglich gemacht werden [13–22], die trotz höherer Stabilität des Ringsystems wichtige charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloalkans behalten [23, 24]. So gelang es erst kürzlich die im Zusammenhang mit Olefindimerisierungen bislang nur postulierte Ringkontraktion [25] von Metallacycloaliphaten 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 Cycloelimination mit ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)- alkanen.

Ergebnisse und Diskussion

Die zur reduktiven Cycloelimination erforderlichen Edukte $\text{LNi(I)PR}_2\text{-}[\text{CH}_2]_n\text{-Cl}$ (**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 LNi(I)CO (**1**) mit den ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen **2a-d** [Gl. (1)]. In unpolaren organi-



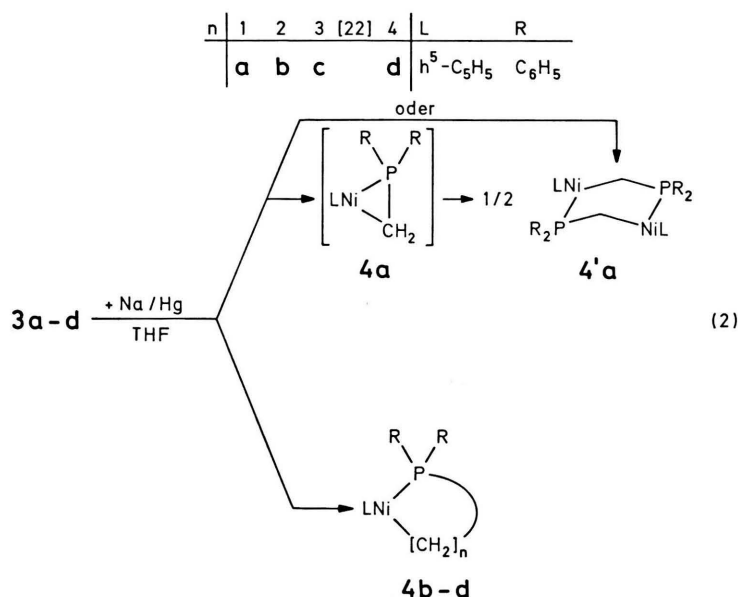
schen Solventien sind die gegenüber Luftsauerstoff empfindlichen, rotvioioletten Komplexe **3a-d** wenig, in polaren Mitteln dagegen gut löslich. Das im Gegensatz zum kürzlich beschriebenen (Chlormethyl)-dimethylphosphan [28] in Substanz noch unbekannte (Chlormethyl)diphenylphosphan (**2a**) läßt sich 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**, **4e**, **d** verschwindet.

Die reduktive Cycloeliminiierung von **3a-d** mit Natriumamalgam erwies sich auch hier für den Zugang der P-haltigen Nickelacycloalkane **4'a**, **4e**, **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 **4e**, **d** ist erwartungsgemäß abgestuft. Während **4e** bei 95 °C glatt schmilzt, erfolgt bei **4d** unter diesen Bedingungen bereits Zersetzung. Die in allen organischen Solventien löslichen, dunkelgrünen Heterocyclen **4'a**, **4e**, **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



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

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	^1H -NMR	Kopplungskonstanten J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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)	PCH_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)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 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)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5	$^3J_{\text{HH}} = 6,0$	36,1 (s)
4c [22]	0,78–1,75 (m) 2,0 –2,30 (m) 5,18 (s) 7,18–7,73 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ C_5H_5 C_6H_5		71,1 (s)
5c	1,76–2,93 (m) 5,21 (s) 7,49–7,89 (m)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 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)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 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)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 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)	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 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 Triplett 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 Metallacyklen **4c**, **d**. Ein deutlicher Hinweis auf die Cyclisierung stellt die Hochfeldverschiebung der C_5H_5 -Protonen in den Spektren von **4'a**, **4c**, **d** im Vergleich zu **3a–d** dar.

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

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

Aufgrund des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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 $\text{AA}'\text{XX}'$ -System, das ein Pseudotriplett bei $\delta = -10$ ppm ergibt.

Beschreibung der Kristallstruktur von **4'a**

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

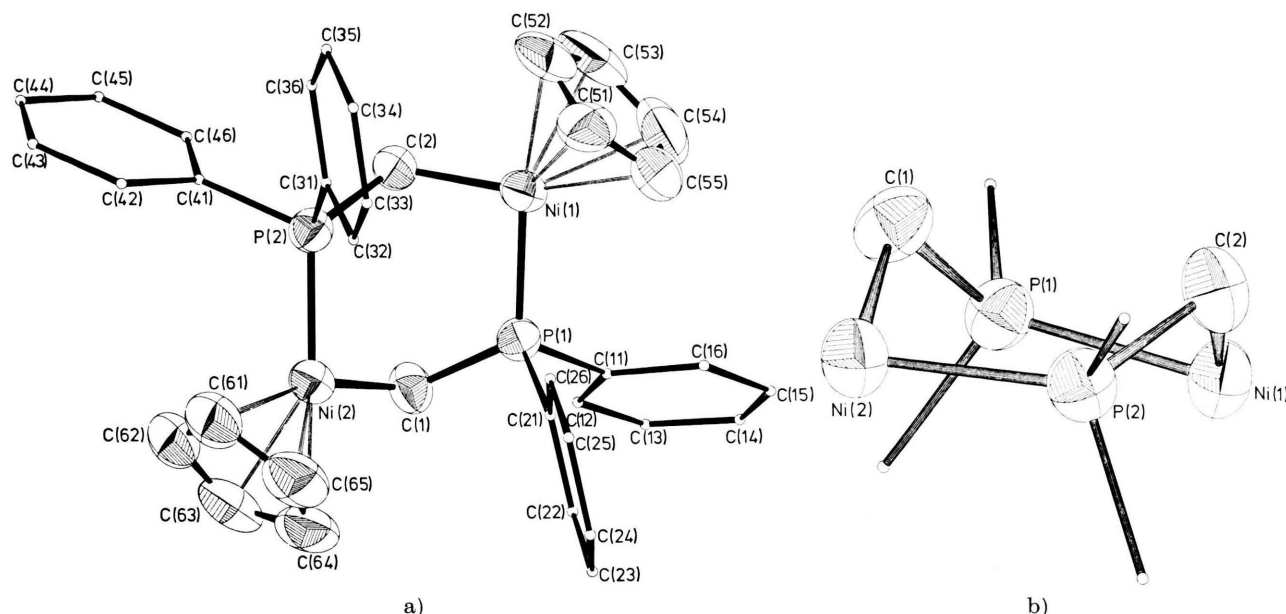


Abb. 1. ORTEP-Bilder von $[(h^5-C_5H_5)NiP(C_6H_5)_2CH_2]_2$ (**4'a**). Gesamtansicht des Moleküls a), Darstellung der Wannenkonformation b). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

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° . Bezüglich einiger Bindungsabstände und Winkel läßt sich die Struktur von **4'a** mit derjenigen von $[(h^5-C_5H_5)Ni-S=P(CH_3)_2]_2$ 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 Koordinationstetraeder 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 $[(h^5-C_5H_5)Ni-S=P(CH_3)_2]_2$ [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 $(h^5-C_5H_5)Ni$ -Komplexen [50].

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$ im Heterocyclus **4'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 pm² 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)	—2(6)
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)	18(8)
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)	3(6)
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)	— 0(6)
C(33)	0,746(1)	0,0986(7)	0,9084(8)	59(8)	69(9)	88(9)	—12(7)	— 3(7)	—10(8)
C(34)	0,715(1)	0,0875(7)	0,9791(7)	71(8)	75(9)	58(7)	— 5(8)	2(7)	— 6(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)	6(6)
C(42)	0,295(1)	—0,0260(6)	0,7864(8)	57(7)	53(7)	81(8)	— 4(6)	13(7)	8(7)
C(43)	0,209(2)	—0,0782(6)	0,7929(9)	90(10)	46(7)	90(10)	— 5(7)	2(8)	15(7)
C(44)	0,059(2)	—0,0737(7)	0,7832(10)	57(8)	65(9)	150(10)	—15(7)	18(9)	16(9)
C(45)	—0,003(2)	—0,0167(8)	0,7673(14)	48(8)	80(10)	250(20)	— 9(8)	30(10)	40(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)	—12(7)
C(52)	0,366(2)	0,2504(7)	0,9154(7)	130(10)	82(9)	37(6)	—10(10)	26(7)	—15(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)	—15(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)	—18(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 N₂-gesättigt. THF wurde jeweils frisch über LiAlH₄ destilliert. Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Fourier-Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 113 c. — ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85-proz. H₃PO₄/D₂O). — 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 [(h⁵-C₅H₅)NiCO]₂ in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb 1 h bei —20 °C eine äquimolare Menge I₂ in 30 ml CH₂Cl₂. Nach 15 min fügt man stöchiometrische Mengen von Cl-[CH₂]_n-P(C₆H₅)₂ in CH₂Cl₂ 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)idonickel (**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 [ν(Ni–I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 484 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₁₈H₁₇ClINiP (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)idonickel (**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 [ν(Ni–I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 498 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₁₉H₁₉ClINiP (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)idonickel (**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 [ν(Ni–I)]. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 526 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl und ⁵⁸Ni).

C₂₁H₂₃ClINiP (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 [ν_{as}(SO₂)], 1040 cm⁻¹ sst [ν_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*-Pentan/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 θ = 3–22° mit ω/θ-Scan vermessen. Es ergaben sich schließlich 3300 symmetrieunabhängige Reflexe mit I ≥ 3σ(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	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 919,7 (1) <i>b</i> = 2139,6 (5) <i>c</i> = 1775,2 (2) β = 101,22(1)° <i>Z</i> = 2 <i>V</i> = 3425,8 · 10 ⁶ pm ³ <i>d</i> _{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 Strukturfaktorenberechnung ergab den endgültigen R -Wert von 0,062*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 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. Villemin, *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.