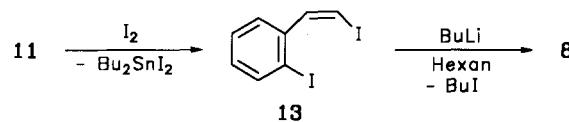


Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten der Verbindungen **8** und **11–13**.

<b>8:</b> $^1\text{H-NMR}$ : siehe Text; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ ): $\delta = 177.65$ (m, $^1\text{J}^{13}\text{C}^6\text{Li} = 8.8, 4.4$ Hz, =CHLi), 173.1 (m, $^1\text{J}^{13}\text{C}^6\text{Li} = 8.2, 4.1$ Hz, Ar-Li), 156.6, 156.2, 144.7, 128.8, 126.5, 124.0; $^6\text{Li-NMR}$ (58.9 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , Standard 0.1 M LiBr in THF, extern): $\delta = 1.4, 0.9$ (1:1)
<b>11:</b> $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ ): $\delta = 7.57$ (d, $^3\text{J} = 10.5$ Hz), 7.53 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.29–7.14 (m, 6.73 (d, $^3\text{J} = 10.5$ Hz), 1.67–0.82 (m); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $[\text{CDCl}_3]$ ): $\delta = 150.0, 149.6, 139.7, 135.7, 133.1, 128.5, 127.1, 126.3, 29.2, 27.0, 13.6, 11.8$ ; $^{117}\text{Sn-NMR}$ (142 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , Standard 0.2 M $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ , extern): $\delta = -6.4$ ; MS (70 eV): $m/z$ 335 ( $M^+$ , 0.2%), 279 (73), 223 (73), 221 (63), 120 (66), 41 (65), 29 (100); $K_p = 84–88^\circ\text{C}/0.002$ Torr; Korrekte Elementaranalyse
<b>12:</b> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ ): $\delta = 6.75$ (d, $^3\text{J} = 6.9$ Hz), 6.65 (t, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 6.39 (d, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 5.87 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz), 5.20 (d, $^3\text{J} = 10.6$ Hz), 3.45 (d, $^3\text{J} = 10.6$ Hz), 1.54 (m), 1.36 (m), 1.12 (t, $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 0.87 (t, $^3\text{J} = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ ): $\delta = 152.6, 138.1, 129.5, 127.7, 113.9, 112.0, 97.5, 30.6, 28.5, 14.4, 10.3$ ; $^{117}\text{Sn-NMR}$ (142 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , Standard 0.2 M $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in $\text{Et}_2\text{O}$ , extern): $\delta = -44.0$ ; Korrekte Elementaranalyse
<b>13:</b> $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{CDCl}_3]$ ): $\delta = 7.86$ (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.53 (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.37 (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.21 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 7.02 (t, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 6.70 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $[\text{CDCl}_3]$ ): $\delta = 143.1, 141.3, 139.1, 129.8, 129.7, 127.9, 99.0, 84.2$ ; MS (70 eV): $m/z$ 356 ( $M^+$ , 4%), 229 (96), 102 (100), 76 (20), 75 (24), 74 (16), 50 (20); $K_p = 65–75^\circ\text{C}/0.001$ Torr (Zers.); Korrekte Elementaranalyse

wandeln. Die Reaktion blieb vielmehr in Hexan bei dem tiefvioletten at-Komplex **12** (Tabelle 1) stehen. Stannate vom Typ **12** werden als Zwischenstufen des Zinn-Lithium-Austausches diskutiert<sup>[8]</sup> und konnten auch schon in anderen speziellen Fällen nachgewiesen werden<sup>[9]</sup>.

Die Umwandlung von **11** in **8** gelingt dagegen über die Diiodverbindung **13** (Tabelle 1), die einen doppelten Iod-Lithium-Austausch eingeht. Dagegen liefert die Wittig-Reaktion von Brommethylentriphenylphosphoran<sup>[10]</sup> mit *o*-Brombenzaldehyd ein *cis-trans*-Gemisch der entsprechenden Dibromverbindung, das im Gegensatz zu **13** beim Halogen-Metall-Austausch nicht zu einem sterisch einheitlichen Produkt führt.



Für die Herstellung von **8** gibt es daher zum Tellur-Lithium-Austausch **4**  $\rightarrow$  **8** noch keine brauchbare Alternative. Bemerkenswert ist, daß diese Reaktion in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel gelang; darüber hinaus handelt es sich bei **8** um die erste dilithiumorganische Verbindung mit zwei verschiedenenartigen anionischen Zentren, die durch einen Tellur-Lithium-Austausch zugänglich gemacht wurde.

Die Struktur und Stereochemie von Lithiostyryllithium **8** ergibt sich auch aus den NMR-Spektren<sup>[11]</sup>. Besonders charakteristisch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz,  $[\text{D}_{10}]\text{Diethyl-ether}$ ) ist das Dublett des zum Lithiumatom  $\beta$ -ständigen Vinylprotons bei  $\delta = 8.50$  ( $^3\text{J} = 17.0$  Hz), das in der  $\alpha$ -deutrierten Verbindung **10** erwartungsgemäß ein Singulett<sup>[12]</sup> liefert, und das Dublett des zum Lithiumatom *ortho*-ständigen Arylprotons bei  $\delta = 7.96$  ( $^3\text{J} = 6.7$  Hz). Das Dublett des in bezug auf das Lithiumatom  $\alpha$ -ständigen Vinylprotons ( $\delta = 7.17$ ) liegt teilweise unter den Signalen der restlichen Arenprotonen ( $\delta = 6.8–7.1$ ), so daß nur der Peak bei tiefem Feld ( $\delta = 7.25$ ) zu sehen ist. Selbstverständlich wird bei **10** in diesem Bereich kein Signal detektiert. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^6\text{Li-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) sind mit einer dimeren Struktur von **8** in Einklang, wie sie unter bestimmten Bedingungen auch schon für die Verbindungen **2**<sup>[2,3]</sup> beobachtet worden war. Neuartig und unerwartet ist jedoch der Be-

fund<sup>[11]</sup>, daß diese Informationen bereits den bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren zu entnehmen sind, während bei **2** zur Auflösung der  $^{13}\text{C}, ^6\text{Li}$ -Kopplung Kühlung auf  $-70^\circ\text{C}$  erforderlich war.

### Arbeitsvorschrift

Zu 6.9 g (30 mmol) **4**<sup>[4]</sup> gibt man unter Argon bei Raumtemperatur 50 mL (80 mmol) einer 1.6 M Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (Metallgesellschaft, Frankfurt am Main). Es bildet sich eine schwach gelbe, klare Lösung, die sich nach 5–10 min durch ausfallendes **8** trübt und hellbraun wird. Nach 3 h Röhren (Magnetrührer) wird vom gebildeten Niederschlag abdekantiert, dieser dreimal mit je 50 mL wasserfreiem Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.3 g (94%) **8** als feines, beigefarbene Pulver, das sich bei Luftkontakt sofort entzündet.

Eingegangen am 21. Mai 1992 [Z 5341]

### CAS-Registry-Nummern:

**4:** 272-35-5; **6:** 50519-02-3; **7:** 143077-01-4; **8:** 143077-02-5; **10:** 143077-03-6; **11:** 143077-04-7; **12:** 143077-06-9; **13:** 143077-05-8;  $\text{BuLi}$ , 109-72-8.

- [1] A. Maercker, K.-D. Klein, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C1–C4.
- [2] a) O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, *Magn. Res. Chem.* **1991**, *29*, 1065–1067; b) H. Günther, O. Eppers, K.-D. Klein, A. Maercker, unveröffentlicht.
- [3] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033–6046.
- [4] L. Brandsma, H. Hommes, H. D. Verkrijssse, R. L. P. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 226–230.
- [5] a) D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 574–584; b) D. Seebach, A. K. Beck, *ibid.* **1975**, *108*, 314–321; c) E. Lippold, E. Müller, W. Winter, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1654–1657; d) M. J. M. Schoufs, Dissertation, Universität Utrecht, 1978; e) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1001–1008; Übersicht: T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 410–429; f) T. Hiroyo, N. Kambe, A. Ogawa, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *ibid.* **1987**, *99*, 1221–1222 bzw. **1987**, *26*, 1187–1188; g) S. M. Barros, J. V. Comasseto, J. Berriel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7353–7356; h) Übersicht: N. Petragnani, J. V. Comasseto, *Synthesis* **1991**, 793–817, 897–919.
- [6] J.-L. Piette, J.-M. Talbot, J.-C. Genard, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2468–2471.
- [7] R. Wehrli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2053.
- [8] H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2102–2103; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1021–1026.
- [9] A. J. Ashe III, L. L. Lohr, S. M. Al-Tawee, *Organometallics* **1991**, *10*, 2424–2431.
- [10] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 689–697.
- [11] Gründliche 2D-NMR-Untersuchungen sind im Gange: H. Günther, H.-E. Mons, H. Bodenstedt, A. Maercker, L. Brandsma, unveröffentlicht.
- [12] Theoretisch ist dies ein 1:1:1-Triplett mit  $^3J(^1\text{H}, ^2\text{H}) = 2.6$  Hz, das jedoch nicht aufgelöst wird.

### Tetrakis( $\eta^1$ -phosphabenzol)nickel\*\*

Von *Christoph Elschenbroich\**, *Mathias Nowotny*, *Andreas Behrendt*, *Werner Massa* und *Sigrid Wocadlo*

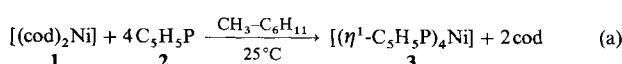
Komplexe mit Ni in der Oxidationsstufe Null müssen durch starke  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorliganden wie CO, RNC,  $\text{PF}_3$  oder  $\text{P}(\text{OR})_3$  stabilisiert werden<sup>[21]</sup>. Die Stabilität von Ni-Komplexen schwächerer Liganden wie Alkenen, Organo-phosphanen und Pyridinen wird entscheidend vom Chelat-Effekt geprägt. So sind homoleptische Neutralkomplexe von

[\*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Nowotny, Dipl.-Chem. A. Behrendt, Prof. Dr. W. Massa, S. Wocadlo  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

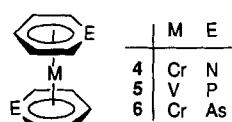
[\*\*] Metallkomplexe von Heteroarenen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division gefördert. – 3. Mitteilung: [1].

Pyridin mit  $\text{Ni}^0$ <sup>[3a]</sup> – wie übrigens auch mit anderen Metallen  $\text{M}^0$ <sup>[3b–i]</sup> – unbekannt, während der Chelatkomplex  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$  existiert<sup>[4a–i]</sup>. Im Rahmen der Erforschung der Komplexchemie von Heteroarenen der Gruppe 15 untersuchten wir den Bindungsmodus von Phosphabenzol an  $\text{Ni}^0$ <sup>[4j]</sup>. Da nach bisherigen Erfahrungen bei Heteroarenen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) mit zunehmender Ordnungszahl von  $\text{E}$  die  $\eta^6$ -Koordination gegenüber der  $\eta^1$ -Koordination dominiert<sup>[5–7]</sup>, war die Bildung des homoleptischen Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})\text{Ni}]$  mit 18 Valenzelektronen nicht a priori auszuschließen.

Wie wir nun fanden, entsteht bei der Umsetzung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel **1** mit Phosphabenzol **2** jedoch Tetrakis( $\eta^1$ -phosphabenzol)nickel **3** in Form orangefarbener, luftstabilier, thermisch bis  $180^\circ\text{C}$  stabiler Kristalle [Gl. (a)]. In Lösung ist **3** hingegen lufotempfindlich.



Analoge Umsetzungen mit Pyridin oder Arsabenzol führen zur Zersetzung unter Abscheidung von Nickelschlamm<sup>[21]</sup>. **3** ist der erste homoleptische  $\sigma(\eta^1)$ -Neutralkomplex eines Heteroarens, er komplementiert die von uns bereits früher hergestellten  $\pi(\eta^6)$ -Komplexe **4**<sup>[5]</sup>, **5**<sup>[1]</sup> und **6**<sup>[7]</sup>.



Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> belegt den tetraedrischen Bau von **3** mit Punktsymmetrie  $\bar{4}$  ( $S_4$ ) und nahezu idealen Tetraederwinkeln P-Ni-P von  $108.6$  und  $109.9^\circ$ ; sie liefert als wichtigsten Bindungsparameter den Abstand Ni-P =  $212.7$  pm (Abb. 1). Dieser Wert wird unseres Wissens nur durch die Ni-P-Abstände von  $210$ – $211$  pm in  $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ <sup>[10a]</sup> und von  $209.3$  pm in  $[\text{Ni}(\text{PF}_2(2\text{-thienyl}))_4]$ <sup>[10b]</sup> unterschritten, während typische Werte für Ni-P-Abstände in tetraedrischen Organophosphannickelkomplexen im Bereich  $214$ – $220$  pm liegen<sup>[11]</sup>. Die kurze Ni-P-Bindung spricht für einen

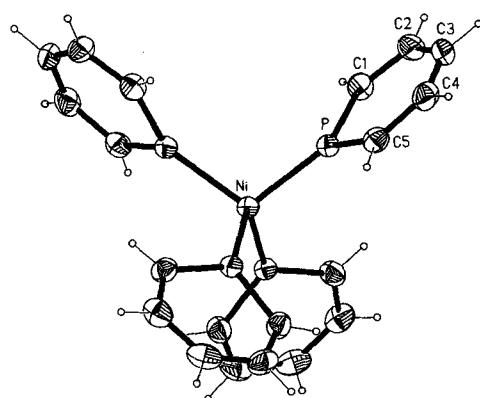
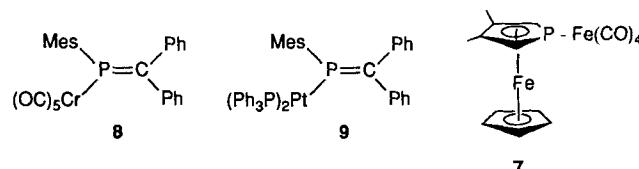


Abb. 1. XP-Zeichnung [9] eines Moleküls von **3** im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni-P 212.74(5), P-C1 171.4(2), P-C5 171.8(2), C1-C2 138.0(3), C2-C3 138.7(3), C3-C4 137.2(3), C4-C5 138.6(3); C-H 87(2)–94(2); P-Ni-P 108.57(2), P-Ni-P" 109.93(1), Ni-P-C1 129.45(6), Ni-P-C5 129.17(7), C1-P-C5 101.34(9), P-C1-C2 124.8(2), C1-C2-C3 123.1(2), C2-C3-C4 122.8(2), C3-C4-C5 123.7(2), P-C5-C4 124.2(2).

beträchtlichen Doppelbindungsanteil zwischen diesen Elementen, wobei die  $\text{P} \rightarrow \text{Ni}$ -Rückbindung durch die relativ niedrige energetische Lage des  $b_1(\pi^*)$ -Ligandenorbitals<sup>[12]</sup>, den großen MO-Koeffizienten am P-Atom in diesem Orbital<sup>[13]</sup> und die niedrige Promotionsenergie der Konfiguration  $\text{Ni}^0(\text{d}^{10})$ <sup>[14]</sup> begünstigt wird. Die P-C- und C-C-Atomabstände in den Phosphabenzolliganden in **3** sind innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen gleich und im Vergleich zu denen des freien Liganden<sup>[15]</sup> geringfügig verkürzt. Die Sechsringe sind planar [maximale Abweichung von einer besten Ebene 0.4(4) pm], die Ni-P-Bindung ist mit  $1.7^\circ$  geringfügig nach „oben“ abgewinkelt (Abb. 1). Die Neigung der Ringe gegen die P-Ni-P'-Ebene, die die  $\bar{4}$ -Achse enthält, beträgt  $\pm 58.5^\circ$ , so daß die beiden durch die zweizählige Achse ineinander überführbaren „oberen“ bzw. „unteren“ Ringe mit  $84.9^\circ$  annähernd senkrecht zueinander stehen. Die oberen Ringe bilden mit den unteren Interplanarwinkel von  $62.9^\circ$ .

Für eine hohe Ni-P-Bindungsordnung in **3** spricht neben der Bindungslänge auch die Lage der  $\nu(\text{Ni-P})$ -Schwingung. So wird im Raman-Spektrum die totalsymmetrische Schwingung  $\alpha_1$  bei  $168 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, also im Bereich der Absorptionen verwandter Komplexe wie  $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$  ( $178 \text{ cm}^{-1}$ ),  $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$  ( $169 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$  ( $195 \text{ cm}^{-1}$ ). Da sowohl experimentelle Befunde (drastische Abnahme der Protonenaffinität gemäß  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ ; P in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  wird durch  $\text{R}_3\text{O}^+$  nicht quaternisiert<sup>[16]</sup>) als auch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen<sup>[17]</sup> für eine Abnahme der  $\sigma$ -Elektronendichte am Heteroatom sprechen, dürfte die überraschend hohe Stabilität von **3** wesentlich durch den Ni-P- $\pi$ -Bindungsanteil bedingt sein. In abgeschwächter Form scheint dies auch für die  $\eta^1$ -Koordination von Phosphaferrocen an das  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Komplexfragment in **7**<sup>[18a]</sup> sowie von Mesityl(diphenylmethylen)phosphan in **8**<sup>[18b]</sup> und in **9**, R = Mesityl<sup>[18c]</sup> zu gelten. Eine derartige



$\text{Ni}(3\text{d}_\pi)\text{-P}(3\text{p}_\pi)$ -Wechselwirkung wird mit zunehmender Orbitalkontraktion am Zentralatom schwächer, und so verwundert es nicht, daß sich das Kation **3**<sup>+</sup> in Lösung als instabil erweist: Die Cyclovoltammetrie zeigt für das Paar **3**<sup>+</sup>/**3**<sup>0</sup> auch bei  $-40^\circ$  Irreversibilität an [anodisches Peakpotential  $E_{\text{pa}} = 0.41 \text{ V}$  in  $\text{DME}/n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  an Glaskohlenstoff gegen eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE)]. Irreversibel ist auch die Reduktion **3**<sup>0</sup>/**3**<sup>-</sup> ( $E_{\text{pc(1)}} = -2.11 \text{ V}$ ). Dieser kathodischen Welle folgt eine zweite Stufe ( $E_{\text{pc(2)}} = -2.28 \text{ V}$ ), die durch Vergleich mit authentischem Phosphabenzol der Reduktion des freien Liganden zuzuordnen ist.

Lösungen von **3** in Benzol oder Methylcyclohexan erscheinen orange, in THF hingegen dunkelbraun. Der gleiche Farbwechsel erfolgt auch bei Lösungen von **3** in Kohlenwasserstoffen bei Temperaturerhöhung. Da in beiden Fällen sich der Farbwechsel durch Zugabe geringer Mengen an Phosphabenzol rückgängig machen läßt, deutet diese Beobachtung auf das Vorliegen eines Dissoziationsgleichgewichts  $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})_4\text{Ni}] \rightleftharpoons [(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})_3\text{Ni}] + \text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  hin. Diese Vermutung wird durch das Auftreten eines isosbestischen Punkts ( $\lambda = 471 \text{ nm}$ ) gestützt, der zwischen dem Absorptionsmaximum von **3** ( $\lambda_{\text{max}} = 389 \text{ nm}$ ) und einem schwach ausgeprägten Maximum ( $\lambda \approx 530 \text{ nm}$ ) liegt, das möglicher-

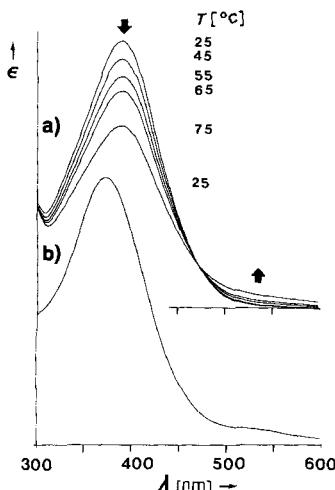


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von  $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})_4\text{Ni}]$  3 a) in Benzol bei verschiedenen Temperaturen und b) in THF bei 25°C.

weise der Verbindung  $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{P})_3\text{Ni}]$  oder ihrem Solvat zuzuordnen ist (Abb. 2). In den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind jedoch Signale für den freien Liganden und den dreifach koordinierten Komplex nicht zu beobachten. Setzt man freien Liganden zu, weisen die Spektren ein zusätzliches Signal zu dem des Komplexes 3 unter Erhalt der  $J(^1\text{H}, ^3\text{P})$ -Kopplungen auf. Somit liegt offenbar die von Tolman<sup>[19a]</sup> als Typ I bezeichnete Situation vor (geringe Komplexdissociation, langsamer Ligandenaustausch). Die Dissoziation von 3 überrascht, denn für  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]$ , in dem Liganden mit praktisch identischem Tolman-Kegelwinkel koordiniert sind<sup>[19b]</sup> ( $\theta(\text{PMe}_3) = 118^\circ$ ,  $\theta(\text{C}_5\text{H}_5\text{P}) = 116^\circ$ ), ist eine solche nicht nachweisbar<sup>[20]</sup>.

### Experimentelles

3: Zu 212 mg (0.77 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ , gelöst in 50 mL Methylcyclohexan, werden unter Röhren bei 25°C 0.45 g (4.68 mmol) Phosphabenzol getropft, wobei sofort ein feinkristalliner orangefarbener Niederschlag ausfällt, der abgetrennt und unter Zugabe von 0.1 mL Phosphabenzol in 20 mL THF aufgenommen wird. Nach Filtration und Übersichten mit 20 mL Hexan bei 4°C scheiden sich binnen eines Tages 180 mg 3 (0.41 mmol, 53%) in Form orangefarbener Nadeln ab,  $F_p = 199^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte C,H-Analyse. - FD/MS:  $m/z$  442 ( $M^+$ , 100%); UV/VIS (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 389 (21 500);  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF} + \text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ , 25°C):  $\delta = 213.3$ ,  $\Delta\delta$  (bezogen auf freies  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ ) = 6.3;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 25°C, TMS):  $\delta = 8.20$  ( $^2J(\text{P}, \text{H}) = 24.6$  Hz; H-2,6), 7.65 (H-3,5), 7.17 (H-4),  $\Delta\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{P}) = -0.57$  (H-2,6),  $-0.22$  (H-3,5),  $-0.38$  (H-4);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.77 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 25°C):  $\delta = 146.9$  ( $^1J(\text{C}, \text{H}) = 157.2$  Hz; C-2,6), 136.4 ( $^1J(\text{C}, \text{H}) = 155.9$  Hz; C-3,5), 124.0 ( $^1J(\text{C}, \text{H}) = 158.5$  Hz; C-4),  $\Delta\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{P}) = -8.2$  (C-2,6),  $-1.7$  (C-3,5),  $-5.8$  (C-4).

Ein eingegangen am 9. Mai 1992 [Z 5333]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 1295-35-8; 2, 289-68-9; 3, 143331-78-6.

- [1] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 547.
- [2] *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Kap. 50.
- [3] H. Behrens, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 124.
- [4] Die Bildung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{Ni}]$  aus  $[\text{Ni}(\text{acac})_3]$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  in Toluol wurde postuliert, der Pyridinkomplex jedoch weder isoliert noch in Lösung charakterisiert: a) L. Conoir, J. G. Rodriguez, *J. Chem. Res. Synop.* **1988**, 68. Besser dokumentiert sind hingegen einige homoleptische Komplex-Kationen  $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{M}]^{2+}$ : b)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{Cr}]^{2+}$ , vermutet als Baustein von  $\text{CrX}_2 \cdot 6\text{py}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ , I); D. G. Holah, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1112; c)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cr}(\text{PF}_6)_2]$ , axiale Koordination durch zwei F-Atome der Gegenionen: G. Fochi, J. Strähle, F. Gingl, *ibid.* **1991**, *30*, 4669; d)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{Fe}]^{2+}$   $[\text{Fe}(\text{py})_3]^{2+}$ -Oktaeder: R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4847; e)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{Co}]^{2+}$ , in Lösungen von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Co}(\text{PF}_6)_2]$  in Pyridin vermutetes Ion: D. W. Herlocker, M. R. Rosenthal, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 501; f)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{Ni}]^{2+}$ , in Lösungen von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Ni}(\text{BF}_4)_2]$  in Pyridin spek-

troskopisch identifiziertes Ion: M. R. Rosenthal, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 840; g)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Pd}]^{2+}$ , Röntgenstrukturanalyse, B. Freckmann, K. F. Tebbe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, C228; h)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Pt}]^{2+}$ , Röntgenstrukturanalyse, C. H. Wei, B. E. Hingerty, W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 26; i)  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cu}, \text{Ag}]^{+}$ , Röntgenstrukturanalyse, K. Nilsson, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1982**, *36*, 605; j) siehe auch: H. Lehmkuhl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1139.

- [5] C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kröker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1983.
- [6] A. J. Ashe III, J. C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8099.
- [7] C. Elschenbroich, J. Kröker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 571.
- [8] Kristallstrukturbestimmung von 3: Ein orangefarbener Einkristall im Format von ca.  $0.27 \times 0.13 \times 0.10$  mm<sup>3</sup> wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, Mo<sub>2</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator) bei 193 K vermessen. Er erwies sich als tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/c$ ,  $Z = 2$ , mit den aus 25 Reflexen mit  $\theta > 15^\circ$  verfeinerten Gitterkonstanten  $a = 1219.7(2)$ ,  $c = 686.6(1)$  pm und einer Dichte  $\rho_{\text{ber.}} = 1.440$  Mg m<sup>-3</sup>. Insgesamt wurden 4623 Reflexe (volle Kugel im reziproken Raum bis  $\theta = 23^\circ$ ) gesammelt. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur ( $\mu = 12.6$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.85/0.89) ergab die Mittelung ( $R_{\text{int.}} = 0.017$ ) 701 unabhängige Reflexe, alle  $F > 4\sigma(F)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle schwereren Atome verfeinert<sup>[9]</sup>. Die sehr gute Qualität des Datensatzes ermöglichte es, alle H-Atome zu lokalisieren und mit isotropen Temperaturfaktoren frei zu verfeinern. Zudem konnte durch Verfeinern von Rogers  $\eta$ -Parameter [9] (auf 1.00(3)) klar die richtige Orientierung der Struktur zur polaren Achse bestimmt werden. Unter Anbringung einer Extinktionskorrektur und einer Gewichtung nach  $1/\sigma^2(F_0)$  resultierten Zuverlässigkeitsskoeffizienten von  $R = 0.013$ ,  $R_w = 0.014$ , während sich für die invertierte Struktur nur  $R = 0.031$  und  $R_w = 0.037$  ergaben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56415, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989.
- [10] a) A. Almenningen, B. Andersen, E. E. Astrup, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1579; J. C. Marriott, J. A. Salthouse, M. J. Ware, J. M. Freeman, *Chem. Commun.* **1970**, 595; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 305.
- [11] Röntgenstrukturanalysen homoleptischer Organophosphor-Ni-Komplexe liegen bisher, abgesehen von Ref. [10b], nur für Chelatkomplexe vom Typ  $[(\text{P}-\text{P})_2\text{Ni}]$  vor: a)  $\text{P}-\text{P} = \text{CH}_2[\text{P}(\text{cyHex})_2]_2$ , Ni-P im Mittel 221 pm, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1941; b)  $\text{P}-\text{P} = \text{trans}-2,3\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{bicyclo}[2.2.1]\text{heptan}$ , renorphos, Ni-P 219.5, H. Brunner, G. Vitulli, W. Porzio, M. Zocchi, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *96*, 67; c)  $\text{P}-\text{P} = [\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ , Ni-P 216.7, H. H. Karsch, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 195; d)  $\text{P}-\text{P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ , Ni-P 216.5, H. Hartung, U. Baumeister, B. Walther, M. Maschmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 177; e)  $\text{P}-\text{P} = [(\text{Me}_2\text{P}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ , Ni-P 214.9, C. Elschenbroich, G. Heikenfeld, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 414; f)  $\text{P}-\text{P} = \text{MeP}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ , Ni-P 213.8, G. Müller, H. H. Karsch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 663.
- [12] Vergleiche [1], Fig. 2 und zit. Lit. Gemäß Elektronentransmissionsspektroskopie ist der anionische Zustand  ${}^2B_1(\text{r}^*)$  von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$  bindend: P. D. Burrow, A. J. Ashe III, D. J. Belleville, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 425.
- [13] Aus dem EPR-Spektrum des Radikal-Anions  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}^-$  kann auf die hohe  $\pi$ -Spinpopulation  $\rho_p = 0.47$  ( $b_p$ ,  $b_1$ ) geschlossen werden: F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III, G. Märkl, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 601.
- [14] R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273.
- [15] A. J. Ashe III, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153.
- [16] a) R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, W.-T. Chan, *Organometallics* **1985**, *4*, 457; b) G. Märkl, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1972**, *1*, 69.
- [17] D. T. Clark, I. W. Scanlan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1974**, *70*, 1222.
- [18] a) J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, *2522*; B. Deschamps, F. Mathey, J. Fischer, J. Nelson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3455; b) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 211; c) T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756.
- [19] a) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [20] Vergleiche hingegen  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4] \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3] + \text{PPh}_3$ , R. Mynott, A. Möllbach, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 107.
- [21] Anmerkung bei der Korrektur (10. August 1992): Inzwischen haben wir durch Umsetzung von 2,4-Dimethylpentadienyleisen mit Phosphabenzol auch Pentakis( $\eta^1$ -phosphabenzol)eisen erhalten (Raumgruppe  $P2/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1600.1(2)$ ,  $b = 972.2(1)$ ,  $c = 1618.8(2)$  pm,  $\beta = 102.126(5)^\circ$ , mittlerer Fe-P-Abstand 216 pm).