

Die Kristallstrukturen der Erdalkalimetallcuprate sind seit einiger Zeit bekannt^[9, 10], in letzter Zeit wurde jedoch über neue Synthesewege, Mischkristallreihen und Gitterdefektuntersuchungen berichtet^[11–14]. Azuma et al.^[15] schrieben der tetragonalen Phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ supraleitende Eigenschaften bis 110 K zu; Li et al.^[16] fanden bei $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ sogar bis 180 K Supraleitung. Undotiertes SrCuO_2 soll nach Hiroi et al.^[17] bis 100 K supraleitend sein. Da wir von allen unseren supraleitenden Proben, bis auf eine, Röntgenreflexe des tetragonalen SrCuO_2 erhalten haben, betrachten auch wir es als wahrscheinliche Ursache für die Hochtemperatursupraleitung. SrCuO_2 wächst möglicherweise selektiv auf der Oberfläche eines Bi2201-Templats auf. Spannung könnte an der Grenzfläche durch die Differenz der Gitterparameter auftreten. Die supraleitenden Eigenschaften des SrCuO_2 wären dann von der Alterung des Bi2201-Templats und der Zersetzung durch die umgebende Atmosphäre abhängig und somit zeitlich nicht konstant. Da von Schnering Supraleitung bei 140 K an einer Bi2201-Probe, die Spuren von Calcium enthielt, festgestellt hat, wir aber im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Hinweise auf eine Ca-haltige Phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ in unseren Proben gefunden haben, halten wir das Zusammentreffen von Calciumdotierung und Supraleitung in von Schnerings 140-K-Probe für zufällig. Das von Hagberg et al.^[18] für eine Phase mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_x$ beschriebene „hyper-diamagnetische“ Signal bei 240 K könnte ebenfalls – wegen des Auftretens einiger schwacher Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm – einer separaten Strontiumcupratphase zugeordnet werden. Laguës et al.^[19] berichteten kürzlich über Supraleitung bei 250 K in einem schichtförmig aufgebauten BiSrCaCuO -System; auch bei ihnen ist die eigentlich supraleitende Phase wahrscheinlich nur ein kleiner Teil der gesamten Probe.

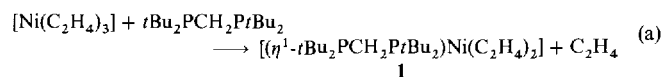
Eingegangen am 9. Dezember 1993 [Z. 6550]

Cyclotrimerisierung von Ethin am $[(\eta^1\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2)\text{Ni}^0]$ -Komplexfragment unter Bildung eines η^6 -Benzolnickel(0)-Komplexes**

Thomas Nickel, Richard Goddard, Carl Krüger und Klaus-Richard Pörschke*

Seit langem beschäftigen wir uns mit der Modifizierung der Eigenschaften von Nickel(0)-Zentren durch ein- und zweizählige Liganden, beispielsweise durch die Phosphane PR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , Ph , $i\text{Pr}$)^[1], $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ^[2] und $t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2$ ^[3]; als Coliganden sind insbesondere Ethen und Ethin von Interesse. Mit der Ligandenkombination $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ (dtbpm)^[4] und Stilben oder Tolan, die durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sind, haben Hofmann et al. erstmals Nickel(0)-Komplexe mit dtbpm als Chelatliganden erhalten^[5]. Wir berichten hier über neuartige Nickel(0)-Komplexe, in denen nur ein Phosphoratom des zweizähligen dtbpm-Liganden an das Nickel(0)-Zentrum koordiniert ist.

Aus einer Lösung äquimolarer Mengen an $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ ^[6] und $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ in Ether kristallisieren beim Abkühlen von -10°C auf Temperaturen zwischen -30 und -78°C große gelbe Kuben von **1** in 65 % Ausbeute [Gl. (a)]. Beim schnellen Erwärmen zersetzt sich **1** bei 70°C ; für längere Zeit ist die Substanz nur unterhalb 0°C haltbar. In Lösung läßt sich **1** durch zugesetztes Ethen stabilisieren.



Im 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$) beobachtet man für **1** bei -80°C zwei Signale bei $\delta = 2.60$ und 2.51 , die den „inneren“ bzw. „äußeren“ Protonen zweier äquivalenter Ethen-Liganden in einem trigonal-planaren $\text{L-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Komplex^[7] zugeordnet werden. Der Phosphan-Ligand liefert zwei gleich intensive Methyl-Signale, von denen das breite von einer koordinierten ($\delta = 1.35$) und das scharfe von einer nichtkoordinierten ($\delta = 1.18$) PtBu_2 -Gruppe hervorgerufen werden. Entsprechende Signale zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, -80°C). Im ^{31}P -NMR-Spektrum (-80°C) erscheint für das koordinierte und das nichtkoordinierte Phosphor-Atom des dtbpm-Liganden ein AX-System [$\delta = 63.5, 23.8$; $^2J(\text{PP}) = 17 \text{ Hz}$]. Bei -30°C sind in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Ethen-Signale koalesziert und beide PtBu_2 -Signale scharf. Offenbar sind für gelöstes **1** bei tiefer Temperatur die Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel-Atom eingefroren und zudem die Beweglichkeit der *tert*-Butyl-Gruppen des koordinierten Phosphor-Atoms vermindert; wird die Temperatur erhöht, so sind die Ethen-Liganden und *tert*-Butyl-Gruppen leicht drehbar. Ein (schneller) Austausch der Phosphor-Atome ist bei -30°C nicht zu beobachten.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1**^[8a] sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Das Ni-Atom ist trigonal-planar von zwei Ethen-Molekülen und einem P-Atom des Diphosphan-Liganden umgeben [$\text{Ni-P1 } 2.238(1) \text{ \AA}$]. Das zweite P-

[*] Priv.-Doz. Dr. K.-R. Pörschke, Dipl.-Chem. T. Nickel, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-45466 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2984

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Teil der geplanten Dissertation von T. Nickel.

- [1] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 574.
- [2] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. van der Biest, O. Arkens, J. P. Cetus, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3277.
- [3] C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **1987**, *68*, 421.
- [4] R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, R. J. Cava, P. M. Marsh, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, S. M. Zahurak, F. J. DiSalvo, *Physica C* **1991**, *173*, 37.
- [5] L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, S. H. Glarum, R. B. van Dover, P. Marsh, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2362.
- [6] B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales, E. Sonder, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 767.
- [7] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, M. Takano, *Physica C* **1989**, *159*, 93.
- [8] M. Schlichemaier, W. Wischert, S. Kammler-Sack, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1992**, 321.
- [9] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 234.
- [10] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 325.
- [11] C. Niu, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3570.
- [12] C. H. Krüger, W. Reichert, A. Almes, U. König, H. Oppermann, H. Scheler, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 67.
- [13] S. Takeno, S. Nakamura, Y. Terashima, T. Muira, *Physica C* **1993**, *206*, 75.
- [14] M. Xu, E. T. Voiles, L. S. Chumbley, A. I. Goldman, D. K. Finnemore, *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1283.
- [15] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Nature* **1992**, *356*, 775.
- [16] X. Li, T. Kawai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L934, zit. Lit.
- [17] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, Y. Bando, *Physica C* **1991**, *185–189*, 523.
- [18] J. Hagberg, E. Lähderanta, G. Zsolt, S. Leppävuori, I. Kirschner, R. Laiho, A. Uusimäki, T. Porjesz, I. Dódy, Gy. Kovács, J. Levsoka, T. Kármán, *J. Less Common Met.* **1990**, *164/165*, 730.
- [19] M. Laguës, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairet, C. Hatterer, C. F. Beuran, C. Deville-Cavellin, *Science* **1993**, *262*, 1850.

Atom des Phosphan-Liganden ist so weit von den Ni-Koordinationszentren entfernt [$\text{Ni} \cdots \text{P2}$ 4.696(1) Å], daß sowohl intramolekulare als auch intermolekulare $\text{Ni} \cdots \text{P2}$ -Wechselwirkungen im Kristallgitter auszuschließen sind. Daß der dtbpm-Ligand in **1** nicht als Chelatligand unter Bildung eines NiPCP-Vierrings fungiert, obgleich das Ni-Zentrum koordinativ ungesättigt ist (16e), erklären wir durch die hohe konformative Spannung einer solchen Koordination^[9].

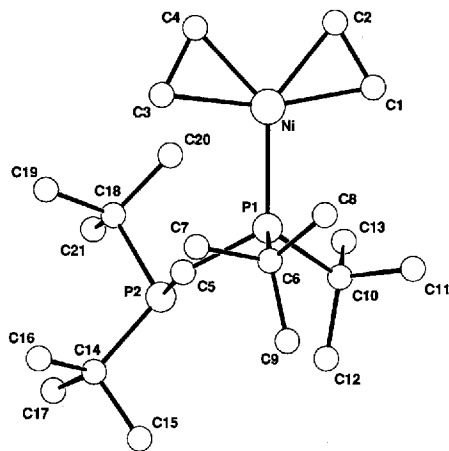
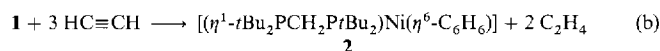


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] (Ca,b: Mittelpunkt zwischen den Atomen Ca und Cb): Ni-P1 2.238(1), Ni-C1 2.013(2), Ni-C2 2.000(2), Ni-C3 2.016(2), Ni-C4 1.999(2), P1-C5 1.872(2), P2-C5 1.877(2), Ni-C1,2 1.883(4), Ni-C3,4 1.886(4), C1,2...C3,4 3.319(6), $\text{Ni} \cdots \text{P2}$ 4.696(1), Ni-P1-C5 116.5(1), P1-C5-P2 125.9(1), C5-P2-C14 98.2(1), C5-P2-C18 104.7(1), P1-Ni-C1,2 120.3(1), P1-Ni-C3,4 116.0(1), C1,2-Ni-C3,4 123.5(1); Ni-P1-C5-P2 89.7(2), C3,4-Ni-P1-C5 29.5(2).

Wird eine gelbe Lösung von **1** in Pentan mit Ethin im Überschuß von -78 auf -55 °C erwärmt, so färbt sie sich dunkel, und es flockt wenig rotgefärbtes Polyacetylen aus. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C scheiden sich im Verlauf mehrerer Tage rosettenförmige, orangefarbene Kristalle des Benzolnickel(0)-Komplexes **2** in 50 % Ausbeute ab^[10a]. Demnach wird unter Verdrängung der Ethen-Liganden in **1**^[10b] Ethin am 12e- $[(\eta^1\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2)\text{Ni}]$ -Komplexfragment zu einem Benzol-Liganden cyclotrimerisiert [Gl (b)]^[10c,d].



Kristallines **2** schmilzt bei 83 °C unter Zersetzung. Im EI-Massenspektrum (80 °C) wird das Molekülion gefunden (440), das unter Benzol-Abspaltung das Komplexfragment $[(\text{dtbpm})\text{Ni}]^+$ (362) liefert; als Basis-Ion tritt das Benzol-Kation auf. In Lösung (THF) zersetzt sich **2** oberhalb -30 °C, vermutlich durch Freisetzung des Benzol-Liganden^[11]. In den 400 MHz-¹H- und 75.5 MHz-¹³C-NMR-Spektren beobachtet man bei -80 °C für den Benzol-Liganden sehr scharfe Singulets bei $\delta(\text{H}) = 5.95$ und $\delta(\text{C}) = 92.0$, deren Lage und Kopplungskonstante $J(\text{CH}) = 168$ Hz annähernd den Werten von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ [$\delta(\text{H}) = 5.67$; $\delta(\text{C}) = 95.5$; $J(\text{CH}) = 175$ Hz] entsprechen^[12]. Demnach ist der Benzol-Ligand in Lösung an das Nickel-Atom η^6 -koordiniert; paarweise auftretende ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der *tert*-Butyl-Gruppen lassen auch bei **2** auf die Koordination nur eines Phosphor-Atoms des zweizähligen dtbpm-Liganden [³¹P-NMR (-80 °C): $\delta = 53.4$, 19.1; $^2J(\text{PP}) = 37$ Hz] an das Nickel(0)-Zentrum schließen. Im Bereich der thermischen Stabilität des Komplexes sind weder ein Haptizitätswechsel des Phos-

phan-Liganden (mit denkbarer η^4 -Koordination des Benzol-Liganden) noch ein Austausch des Benzol-Liganden mit freiem Benzol NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Die Struktur von **2**^[8b] im Kristall ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Der Benzol-Ligand ist planar [maximale Abweichung (C2): 0.005 Å] und mit einer mittleren Ni-C-Bindungslänge von 2.138(6) Å symmetrisch an das Ni-Atom gebunden; der Mittelpunkt D des C₆-Rings ist vom Ni-Atom 1.606(5) Å entfernt^[13]. Die C-C-Bindungen im Sechsring [1.41(1)] sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang. Darüber hinaus ist das P1-Atom an das Ni-Zentrum koordiniert. Die Bindung Ni-P1 von 2.111(1) Å ist relativ kurz, und der Winkel D-Ni-P1 beträgt 174.2(2)°. Die Koordinationsgeometrie am Nickel-Atom kann als pseudo-linear aufgefaßt werden. Der Betrag des Torsionswinkels Ni-P1-C7-P2 ist mit 74.6(7)° kleiner als der des vergleichbaren Winkels in **1** [89.7(2)°]; hierin drückt sich offenbar der kleinere Raumbedarf der $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ni}$ -Einheit im Vergleich zur $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}$ -Einheit aus. Die P-C-P-Winkel in **1** [125.9(1)°] und **2** [123.6(2)°] sind ähnlich und deutlich größer als der P-C-P-Winkel in Übergangsmetallkomplexen mit einem $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ -Chelatliganden [95.5(2)–99.2(2)°]^[15, 14]. Für das freie $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ -Molekül ergeben Kraftfeldrechnungen^[15] einen P-C-P-Winkel von 122.3° [P-C 1.89 Å, P...P 3.30 Å]. Dabei weist das berechnete Molekül eine zweizählige Drehachse auf, die den P-C-P-Winkel halbiert. Im vergleichbaren Diphosphan $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ wird dieser Winkel zu 120.5(1)° bestimmt^[16] (ber.: 120.6°)^[15].

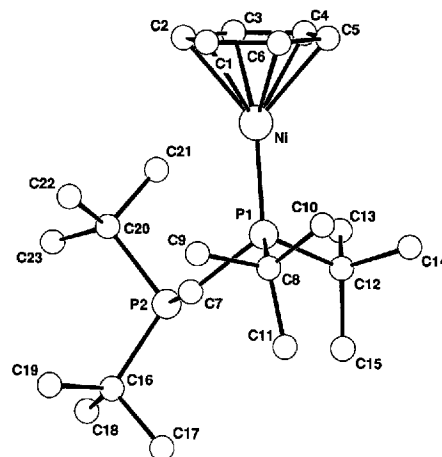


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] (D: Mittelpunkt der Atome C1–C6): Ni-P1 2.111(1), Ni-C1 2.140(4), Ni-C2 2.128(5), Ni-C3 2.136(5), Ni-C4 2.143(5), Ni-C5 2.142(5), Ni-C6 2.136(5), Ni-D 1.606(5), $\text{Ni} \cdots \text{P2}$ 4.507(1), P1-C7 1.867(4), P2-C7 1.867(4); D-Ni-P1 174.2(2), Ni-P1-C7 122.2(1), P1-C7-P2 123.6(2); Ni-P1-C7-P2 74.6(7).

Nickel(0)-Komplexe mit Benzol- oder anderen Aren-Liganden sind bisher relativ selten. Durch Reduktion von $[(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)_2\text{NiCl}]$ ($\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $n = 2, 3$) mit Lithium in Gegenwart von Benzol (oder anderen Arenen) erhielt Jonas erstmals Komplexe des Typs $[(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)_2\text{Ni}(\text{aren})]$ ^[17]. In diesen Komplexen sind vermutlich das zweizählige Phosphan chelatisierend und der Aren-Ligand Alken-artig (η^2 oder η^4) an das Nickel(0)-Atom gebunden (NMR-Daten sind nicht bekannt). Eine solche Koordinationsweise ist für analog zusammengesetzte Naphthalin-^[18] und Anthracen-Komplexe^[19] durch NMR-Spektren und Kristall-Strukturanalysen belegt. Demgegenüber ist in **2** Benzol als Sechs-Elektronen-Ligand an das Nickel-Atom koordiniert; mit dem Elektronenpaar des koordinierenden Phosphoratoms

weist dieses eine 18e-Konfiguration auf. Mit **2** ist die Reihe von Komplexen des Typs $[L_n M(\eta^6-C_6H_6)]$, $n = 2-4$, um den Grundkörper mit $n = 1$ ergänzt worden. Die Synthese von **2** nach Gleichung (b) unterhalb von -50°C (!) hat Modellcharakter^[10e] für einen Teilschritt der Nickel(0)-katalysierten Ethin-Cyclotrimerisierung zu Benzol nach Reppe^[20].

Experimentelles

1: Eine aus 1.165 g (5.0 mmol) $[\text{Ni}(\text{trans,trans,trans-1,5,9-cyclododecatrien})]$ und Ethin in 30 mL Ether hergestellte Lösung von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^{[6]}$ wird bei -10°C mit einer Lösung von 1.522 g (5.0 mmol) dtbpm in 20 mL Ether vereinigt. Die Lösung wird durch Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit; bei -30°C kristallisieren große gelbe Kuben. Nach Vervollständigung der Kristallisation bei -78°C werden die Kristalle mit einem Kapillarteiber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.36 g (65%). – Korrekte Elementaranalyse; Schmp. 70°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, -80°C): $\delta = 2.60, 2.51$ (jeweils 4H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$); 2.05 (2H, PCH_2P), 1.35 (d, 18 H, PrBu_2 kompl.), 1.18 (d, 18 H, PrBu_2 frei); (-30°C): 2.58 (8H, C_2H_4), 2.07 (2H, PCH_2P), 1.37 (d, 18 H, PrBu_2 kompl.), 1.17 (d, 18 H, PrBu_2 frei); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, -80°C): $\delta = 54.3, 50.5$ (jeweils 2C, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$); 38.1 (2C, scharf, PCMe_3), 34.0 (2C, breit, PCMe_3), 30.2 (12C, breit, CH_3 und CH_3), 18.0 (1C, $^1J(\text{PC}) = 50$; 2 Hz, PCH_2P); (-30°C): $\delta = 52.7$ (4C, C_2H_4); 38.1, 34.0 (jeweils 2C, scharf, PCMe_3 und PCMe_3), 30.7, 30.5 (jeweils 6C, CH_3 und CH_3), 18.2 (1C, PCH_2P); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, -80°C): $\delta = 63.5, 23.8$ ($^2J(\text{PP}) = 17$ Hz).

2: Einer (bei 0°C hergestellten) gelben Lösung von 419 mg (1.0 mmol) **1** in 25 mL Pentan werden bei -78°C ca. 100 mL (4 mmol) Ethin zugeführt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf -55°C erwärmt. Dabei löst sich eventuell ausgefallenes **1** erneut, und die Lösung färbt sich dunkel; zudem bildet sich ein roter Niederschlag von Polyacetylen. Bei -78°C scheiden sich im Verlauf mehrerer Tage rosettenförmige, orangefarbene Kristalle ab, die zweimal mit Ether bei -78°C gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -30°C getrocknet werden. Ausbeute 220 mg (50%). – Korrekte Elementaranalyse; Schmp. 83°C ; EI-MS (80°C): $m/z = 440$ ($[\text{M}]^+$, 2), 362 ($[(\text{dtbpm})\text{Ni}]^+$, 4), 78 ($[\text{C}_6\text{H}_6]^+$, 100); IR (KBr): 3060 ($\nu(\text{C-H})$), 1748, 1585 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$; C_6H_6); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, -80°C): $\delta = 5.95$ (s, 6H, C_6H_6), 1.58 (2H, PCH_2P), 1.24, 1.18 (jeweils 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, -80°C): $\delta = 92.0$ (6C, $^1J(\text{CH}) = 168$ Hz, C_6H_6), 35.9 (2C, PCMe_3), 33.1 (2C, PCMe_3), 34.0, 32.2, 30.7 (jeweils 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.6 (1C, PCH_2P); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, -80°C): $\delta = 53.4, 19.1$ ($^2J(\text{PP}) = 37$ Hz).

Eingegangen am 9. November 1993 [Z 6487]

- [1] a) K.-R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 323; b) K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5691.
- [2] a) K.-R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2097; b) K.-R. Pörschke, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 421.
- [3] K.-R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 608.
- [4] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1027.
- [5] a) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Kumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 897; b) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, O. Steigelmann, J. Riede, *Organometallics* **1992**, 11, 1167.
- [6] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 565.
- [7] Zum Vergleich $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: K.-R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 298.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{NiP}_2$, Molmasse 419.3 g mol^{-1} , Kristallgröße $0.28 \times 0.42 \times 0.53$ mm, $a = 13.471(1)$, $b = 8.342(1)$, $c = 21.504(2)$ Å, $\beta = 103.48(1)^\circ$, $V = 2350.0$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$ g cm^{-3} , $\mu = 9.65$ cm^{-1} , $F(000) = 920$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 5882 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.65$ Å⁻¹, 5360 unabhängige und 4747 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 217 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet und in die Verfeinerung nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren aufgenommen, $R = 0.030$, $R_w = 0.040$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.38 eÅ⁻³. b) Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{NiP}_2$, Molmasse 441.3 g mol^{-1} , Kristallgröße $0.39 \times 0.46 \times 0.28$ mm, $a = 11.113(2)$, $b = 15.355(2)$, $c = 14.154(3)$ Å, $\beta = 93.84(2)^\circ$, $V = 2409.9$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22$ g cm^{-3} , $\mu = 24.35$ cm^{-1} , $F(000) = 960$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 5508 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.63$ Å⁻¹, 4953 unabhängige und 4680 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 259 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen von H1–H6 gefunden und isotrop verfeinert, den Rest berechnet und nicht in die Verfeinerung nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren aufgenommen, $R = 0.066$, $R_w = 0.125$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 1.04 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57884 angefordert werden.
- [9] Aus **1** ist in einem aufwendigen Verfahren der Monoethen-Komplex $[(\text{dtbpm})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ mit dtbpm als Chelatliganden herstellbar. Dieser Komplex reagiert mit Ethin sofort zurück zu **1**. Demnach ist eine Chelat-Koordination von dtbpm an Nickel(0) mit Ethin als Coliganden zwar möglich, aber sehr energie-reich. Im Unterschied hierzu stabilisieren aktivierte Alkene als starke Akzeptoren die Chelat-Koordination von dtbpm an Nickel(0) [5], indem sie die von den zwei Phosphor-Atomen auf das Nickel(0)-Zentrum übertragene Ladung besser als Ethin kompensieren.
- [10] a) ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch läßt sich in der Reaktionslösung zudem ungebundenes Benzol nachweisen. b) Als Zwischenstufe der bei -78°C einsetzenden Verdrängungsreaktion ist der gemischte Ethin/Ethin-Komplex $[(\eta^1\text{-rBu}_2\text{PCH}_2\text{PrBu}_2)\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})]$ als Rohprodukt isoliert und ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden. c) Qualitativ wurde gezeigt (^1H -, ^{31}P -NMR), daß der Benzol-Komplex **2** bei -50°C die Cyclotrimerisierung von Ethin zu Benzol katalysiert. d) In einer vergleichenden Untersuchung wurde $[(\text{rBu}_2\text{MeP})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ als Modellkomplex für **1** hergestellt und mit Ethin unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Dabei wurde ebenfalls die Bildung von Benzol beobachtet, jedoch konnte hier ein zu **2** analoger Benzol-Komplex bisher nicht nachgewiesen werden. Benzol bildet sich als Nebenprodukt auch bei der Synthese von Bis(ethin)-Komplexen $[(\text{R}_3\text{P})\text{Ni}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et etc.) [1 b].
- [11] Die roten Lösungen von **2** färben sich beim Erwärmen auf -30°C gelb. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum bilden sich dabei mehrere Komponenten, die noch nicht identifiziert wurden.
- [12] Für $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ wird die gegenüber unkomplexiertem Benzol [$\delta(\text{H}) = 7.35$; $\delta(\text{C}) = 129.0$; $J(\text{CH}) = 159$ Hz] festzustellende Hochfeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale durch eine (als Folge der Rückbindung) erhöhte Ladungsdichte an den C-Atomen erklärt. Hiermit einher geht offenbar ein erhöhter s-Charakter der C-H-Bindungen, der zu einer verstärkten Kopplung $J(\text{CH})$ führt. R. Aydin, H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler, H. Seel, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 210.
- [13] In den Ni^0 -Komplexen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\eta^6\text{-toluol})]$ [13a] und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\eta^6\text{-mesitylen})]$ [13b] ist der entsprechende Abstand deutlich länger (1.693 bzw. 1.691 Å); zudem sind die η^6 -gebundenen Sechsringe nicht planar. a) L. J. Radonovich, K. J. Klabunde, C. B. Behrens, D. P. McCollor, B. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1221; b) L. J. Radonovich, F. J. Koch, T. A. Albright, *ibid.* **1980**, 19, 3373.
- [14] a) P. Hofmann, C. Meier, U. Englert, M. U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 353; b) P. Hofmann, H. HeiB, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 395; c) P. Hofmann, H. HeiB, P. Nictler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 880.
- [15] SYBYL 6.0, Tripos Associates, Inc., St. Louis, MO, USA. C,H: Tripos Kraftfeld; P: F. Lutz, Dissertation, Universität Wuppertal, 1993. Minimierungsalgorithmus: BFGS. Konvergenzkriterium: rms-Gradient < 0.01 kcal mol⁻¹ Å⁻¹. Nonbonded cutoff: 8 Å, sterische Gegebenheiten des freien Elektronenpaares am P-Atom berücksichtigt.
- [16] Kristalldaten (EDD-Untersuchung): $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{P}_2$, Molmasse 408.6 g mol^{-1} , Kristallgröße $0.06 \times 0.35 \times 0.33$ mm, $a = 9.718(2)$, $b = 10.423(2)$, $c = 12.775(1)$ Å, $\alpha = 98.21(1)^\circ$, $\beta = 96.84(1)^\circ$, $\gamma = 105.23(1)^\circ$, $V = 1218.8$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ g cm^{-3} , $\mu = 1.81$ cm^{-1} , $F(000) = 452$ e, $Z = 2$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 68 524 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 1.0$ Å⁻¹, 18 953 unabhängige ($R_w = 0.05$) und 8822 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 428 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und in die Verfeinerung nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren aufgenommen, $R = 0.060$, $R_w = 0.051$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 1.09 eÅ⁻³.
- [17] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 273.
- [18] a) R. Benn, R. Mynott, I. Topalovic, F. Scott, *Organometallics* **1989**, 8, 2299; b) F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 113.
- [19] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 884; b) A. Stanger, *Organometallics* **1991**, 10, 2979; c) A. Stanger, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 235; d) R. Boese, A. Stanger, P. Steilberg, A. Shazar, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1475.
- [20] Siehe hierzu P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 649 ff., zit. Lit.