

Die Kristallstrukturen der Erdalkalimetallcuprate sind seit einiger Zeit bekannt<sup>[9, 10]</sup>, in letzter Zeit wurde jedoch über neue Synthesewege, Mischkristallreihen und Gitterdefektuntersuchungen berichtet<sup>[11–14]</sup>. Azuma et al.<sup>[15]</sup> schrieben der tetragonalen Phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$  supraleitende Eigenschaften bis 110 K zu; Li et al.<sup>[16]</sup> fanden bei  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  sogar bis 180 K Supraleitung. Undotiertes  $\text{SrCuO}_2$  soll nach Hiroi et al.<sup>[17]</sup> bis 100 K supraleitend sein. Da wir von allen unseren supraleitenden Proben, bis auf eine, Röntgenreflexe des tetragonalen  $\text{SrCuO}_2$  erhalten haben, betrachten auch wir es als wahrscheinliche Ursache für die Hochtemperatursupraleitung.  $\text{SrCuO}_2$  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  $\text{SrCuO}_2$  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 Schnering 140 K-Probe für zufällig. Das von Hagberg et al.<sup>[18]</sup> 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.<sup>[19]</sup> 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.

Ein eingegangen am 9. Dezember 1993 [Z 6550]

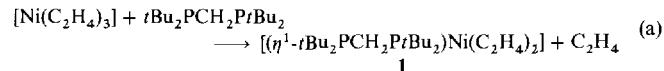
- [1] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 574.
- [2] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. van der Biest, O. Arkens, J. P. Cetis, *J. Appl. Phys.* **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. Schlichemauer, 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. Dödönyi, Gy. Kovács, J. Levsák, T. Kármán, *J. Less Common Met.* **1990**, *164/165*, 730.
- [19] M. Laguës, X. M. Xie, H. Tebbi, X. Z. Xu, V. Maret, C. Hatterer, C. F. Beuran, C. Deville-Cavellin, *Science* **1993**, *262*, 1850.

## Cyclotrimerisierung von Ethin am $[\eta^1\text{-tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2]\text{Ni}^0$ -Komplexfragment unter Bildung eines $\eta^6$ -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 zweizähnige Liganden, beispielsweise durch die Phosphane  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{iPr}$ )<sup>[1]</sup>,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ <sup>[2]</sup> und  $\text{tBu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2$ <sup>[3]</sup>; als Coliganden sind insbesondere Ethen und Ethin von Interesse. Mit der Ligandenkombination  $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$  (dtbpm)<sup>[4]</sup> und Stilben oder Tolan, die durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sind, haben Hofmann et al. erstmals Nickel(0)-Komplexe mit dtbpm als Chelatliganden erhalten<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über neuartige Nickel(0)-Komplexe, in denen nur ein Phosphoratom des zweizähnigen dtbpm-Liganden an das Nickel(0)-Zentrum koordiniert ist.

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



Im  $300\text{ MHz}^{-1}\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) beobachtet man für **1** bei  $-80^\circ\text{C}$  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<sup>[7]</sup> 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 ( $\delta = 1.18$ )  $\text{PtBu}_2$ -Gruppe hervorgerufen werden. Entsprechende Signale zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $75.5\text{ MHz}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $-80^\circ\text{C}$ ) 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  $-30^\circ\text{C}$  sind in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Ethen-Signale koalesziert und beide  $\text{PtBu}_2$ -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  $-30^\circ\text{C}$  nicht zu beobachten.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[8a]</sup> 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.

Atom des Phosphan-Liganden ist so weit von den Ni-Koordinationszentren entfernt [ $\text{Ni} \cdots \text{P}_2$  4.696(1) Å], daß sowohl intramolekulare als auch intermolekulare  $\text{Ni} \cdots \text{P}_2$ -Wechselwirkungen im Kristallgitter auszuschließen sind. Daß der dtbpm-Ligand in **1** nicht als Chelatligand unter Bildung eines  $\text{NiPCP}$ -Vierlings fungiert, obgleich das Ni-Zentrum koordinativ ungesättigt ist (16 e), erklären wir durch die hohe konformative Spannung einer solchen Koordination<sup>[9]</sup>.

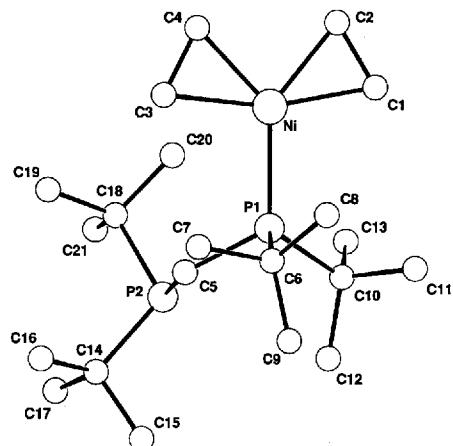
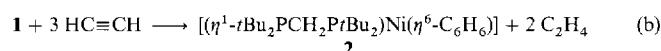


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] (a,b: Mittelpunkt zwischen den Atomen Ca und Cb): Ni-P1 2.238(1), Ni-C1 2.013(2), Ni-C2 2.000(2), Ni-C3 2.016(2), Ni-C4 1.999(2), P1-C5 1.872(2), P2-C5 1.877(2), Ni-C1,2 1.883(4), Ni-C3,4 1.886(4), C1,2-C3,4 3.319(6), Ni-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  $-55^\circ\text{C}$  erwärmt, so färbt sie sich dunkel, und es flockt wenig rotgefärbtes Polyacetylen aus. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  scheiden sich im Verlauf mehrerer Tage rosettenförmige, orangefarbene Kristalle des Benzolnickel(0)-Komplexes **2** in 50 % Ausbeute ab<sup>[10a]</sup>. Demnach wird unter Verdrängung der Ethen-Liganden in **1**<sup>[10b]</sup> Ethin am 12e- $[(\eta^1-t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{P}/\text{Bu}_2)\text{Ni}]$ -Komplexfragment zu einem Benzol-Liganden cyclotrimerisiert [Gl. (b)]<sup>[10c, d]</sup>.



2

Kristallines **2** schmilzt bei  $83^\circ\text{C}$  unter Zersetzung. Im EI-Massenspektrum ( $80^\circ\text{C}$ ) 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  $-30^\circ\text{C}$ , vermutlich durch Freisetzung des Benzol-Liganden<sup>[11]</sup>. In den 400 MHz- $^1\text{H}$ - und 75.5 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet man bei  $-80^\circ\text{C}$  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<sup>[12]</sup>. Demnach ist der Benzol-Ligand in Lösung an das Nickel-Atom  $\eta^6$ -koordiniert; paarweise auftretende  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der *tert*-Butyl-Gruppen lassen auch bei **2** auf die Koordination nur eines Phosphor-Atoms des zweizähnigen dtbpm-Liganden<sup>[31]</sup> P-NMR ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 53.4, 19.1$ ;  $^2J(\text{PP}) = 37$  Hz] an das Nickel(0)-Zentrum schließen. Im Bereich der thermischen Stabilität des Komplexes sind weder ein Haptizitätswechsel des Phos-

phan-Liganden (mit denkbare  $\eta^4$ -Koordination des Benzol-Liganden) noch ein Austausch des Benzol-Liganden mit freiem Benzol NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Die Struktur von **2**<sup>[8b]</sup> 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  $\text{C}_6$ -Rings ist vom Ni-Atom 1.606(5) Å entfernt<sup>[13]</sup>. Die C-C-Bindungen im Sechsring [1.41(1)] sind innerhalb der Fehlgrenze 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)°]<sup>[15, 14]</sup>. Für das freie  $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ -Molekül ergeben Kraftfeldrechnungen<sup>[15]</sup> einen P-C-P-Winkel von 122.3° [P-C 1.89 Å, P-P 3.30 Å]. Dabei weist das berechnete Molekül eine zweizähnige Drehachse auf, die den P-C-P-Winkel halbiert. Im vergleichbaren Diposphoran ( $c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  wird dieser Winkel zu 120.5(1)° bestimmt<sup>[16]</sup> (ber.: 120.6°)<sup>[15]</sup>.

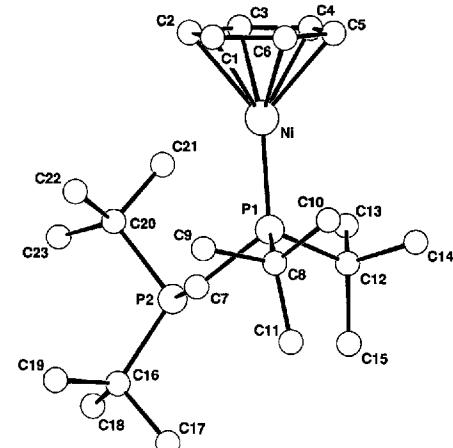


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] (D: Mittelpunkt der Atome C1–C6): Ni-P1 2.111(1), Ni-C1 2.140(4), Ni-C2 2.128(5), Ni-C3 2.136(5), Ni-C4 2.143(5), Ni-C5 2.142(5), Ni-C6 2.136(5), Ni-D 1.606(5), Ni-P2 4.507(1), P1-C7 1.867(4), 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  $[(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)\text{NiCl}]$  ( $\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ;  $n = 2, 3$ ) mit Lithium in Gegenwart von Benzol (oder anderen Arenen) erhielt Jonas erstmals Komplexe des Typs  $[(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)\text{Ni}(\text{aren})]$ <sup>[17]</sup>. In diesen Komplexen sind vermutlich das zweizähnige Phosphoran chelatisierend und der Aren-Ligand Alken-artig ( $\eta^2$  oder  $\eta^4$ ) an das Nickel(0)-Atom gebunden (NMR-Daten sind nicht bekannt). Eine solche Koordinationsweise ist für analog zusammengesetzte Naphthalin-<sup>[18]</sup> und Anthracen-Komplexe<sup>[19]</sup> 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  $[L_nM(\eta^6-C_6H_6)]$ ,  $n = 2-4$ , um den Grundkörper mit  $n = 1$  ergänzt worden. Die Synthese von **2** nach Gleichung (b) unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  (!) hat Modellcharakter<sup>[10c]</sup> für einen Teilschritt der Nickel(0)-katalysierten Ethin-Cyclotrimersierung zu Benzol nach Reppe<sup>[20]</sup>.

### Experimentelles

1: Eine aus 1.165 g (5.0 mmol)  $[\text{Ni}(\text{trans,trans,trans-1,5,9-cyclododecatrien})]$  und Ethen in 30 mL Ether hergestellte Lösung von  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ <sup>[16]</sup> wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 1.522 g (5.0 mmol) dtbpm in 20 mL Ether vereinigt. Die Lösung wird durch Filtration über eine D4-Kühlmanteltröhre von schwerlöslichen Verunreinigungen befreit; bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisieren große gelbe Kuben. Nach Vervollständigung der Kristallisation bei  $-78^{\circ}\text{C}$  werden die Kristalle mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.36 g (65%). – Korrekte Elementaranalyse; Schmp. 70 °C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 2.60, 2.51$  (jeweils 4H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ); 2.05 (2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 1.35 (d, 18 H,  $\text{P}(\text{Bu}_2)$  kompl.), 1.18 (d, 18 H,  $\text{P}(\text{Bu}_2)$  frei); ( $-30^{\circ}\text{C}$ ): 2.58 (8H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.07 (2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 1.37 (d, 18 H,  $\text{P}(\text{Bu}_2)$  kompl.), 1.17 (d, 18 H,  $\text{P}(\text{Bu}_2)$  frei);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $75.5\text{ MHz}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 54.3, 50.5$  (jeweils 2C,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ); 38.1 (2C, scharf,  $\text{PCMe}_3$ ), 34.0 (2C, breit,  $\text{PCMe}_3$ ), 30.2 (12C, breit,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}'_3$ ), 18.0 (1C,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 50$ ; 2 Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ); ( $-30^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 52.7$  (4C,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 38.1, 34.0 (jeweils 2C, scharf,  $\text{PCMe}_3$  und  $\text{P}(\text{CMe}_3)$ ), 30.7, 30.5 (jeweils 6C,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}'_3$ ), 18.2 (1C,  $\text{PCH}_2\text{P}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $121.5\text{ MHz}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 63.5, 23.8$  ( $^2\text{J}(\text{PP}) = 17\text{ Hz}$ ).

2: Einer (bei  $0^{\circ}\text{C}$  hergestellten) gelben Lösung von 419 mg (1.0 mmol) **1** in 25 mL Pentan werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ca. 100 mL (4 mmol) Ethin zugeführt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf  $-55^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Dabei löst sich eventuell ausgefallenes **1** erneut, und die Lösung färbt sich dunkel; zudem bildet sich ein roter Niederschlag von Polyacetylen. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  scheiden sich im Verlauf mehrerer Tage rosettenförmige, orangefarbene Kristalle ab, die zweimal mit Ether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gewaschen und im Ölumpenvakuum bei  $-30^{\circ}\text{C}$  getrocknet werden. Ausbeute 220 mg (50%). – Korrekte Elementaranalyse; Schmp. 83 °C; EI-MS ( $80^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z = 440$  ( $[\text{M}]^+$ , 2), 362 ( $[(\text{dtbpm})\text{Ni}]^+$ , 4), 78 ( $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ , 100); IR (KBr): 3060 (v( $=\text{C}-\text{H}$ )), 1748, 1585  $\text{cm}^{-1}$  (v( $\text{C}=\text{C}$ );  $\text{C}_6\text{H}_6$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $400\text{ MHz}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 5.95$  (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1.58 (2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 1.24, 1.18 (jeweils 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{C}(\text{CH}'_3)_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $75.5\text{ MHz}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 92.0$  (6C,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 168$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 35.9 (2C,  $\text{PCMe}_3$ ), 33.1 (2C,  $\text{P}(\text{CMe}_3)$ ), 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,  $\text{PCH}_2\text{P}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $121.5\text{ MHz}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 53.4, 19.1$  ( $^2\text{J}(\text{PP}) = 37$  Hz).

Ein 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. Steigemann, 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**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NiP}_2$ , 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,  $\beta = 103.48(1)$ ,  $V = 2350.0$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$  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  $\omega-2\theta$ , 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 Kleinstfehlerquadrat-Verfahren aufgenommen,  $R = 0.030$ ,  $R_w = 0.040$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], max. Restelektronendichte 0.38 e Å $^{-3}$ . 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,  $\beta = 93.84(2)$ ,  $V = 2409.9$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.22$  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  $\omega-2\theta$ , 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 Kleinstfehlerquadrat-Verfahren aufgenommen.  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.125$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], max. Restelektronendichte 1.04 e Å $^{-3}$ . 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 Ethen sofort zurück zu **1**. Demnach ist eine Chelat-Koordination von dtbpm an Nickel(0) mit Ethen als Liganden zwar möglich, aber sehr energiereich. Im Unterschied hierzu stabilisieren aktivierte Alkene als starke Aczeptoren 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 Ethen kompensieren.  
 [10] a)  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich in der Reaktionslösung zudem ungebundenes Benzol nachweisen. b) Als Zwischenstufe der bei  $-78^{\circ}\text{C}$  einsetzenden Verdrängungsreaktion ist der gemischte Ethen/Ethin-Komplex  $[(\eta^1-\text{iBu}_2\text{PCH}_2\text{PrBu}_2)\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{HC}\equiv\text{CH})]$  als Rohprodukt isoliert und  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert worden. c) Qualitativ wurde gezeigt ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ ), daß der Benzol-Komplex **2** bei  $-50^{\circ}\text{C}$  die Cyclotrimersierung von Ethin zu Benzol katalysiert. d) In einer vergleichenden Untersuchung wurde  $[(\text{iBu}_2\text{MeP})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  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.) [1b].  
 [11] Die roten Lösungen von **2** färben sich beim Erwärmen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gelb. Laut  $^{31}\text{P-NMR}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -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  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -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  $\eta^6$ -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. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 395; c) P. Hofmann, H. Heiß, P. Neitler, 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):  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{P}_2$ , 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,  $\alpha = 98.21(1)$ ,  $\beta = 96.84(1)$ ,  $\gamma = 105.23(1)$ ,  $V = 1218.8$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.81$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 452$  e,  $Z = 2$ , Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $\text{P}1$  (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71069$  Å, Meßmethode  $\omega-2\theta$ , 68524 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 1.0$  Å $^{-1}$ , 18953 unabhängige  $R_{\text{av.}} = 0.05$  und 8822 beobachtete Reflexe [ $|I| > 2\sigma(I)$ ], 428 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und in die Verfeinerung nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren aufgenommen,  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.051$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], max. Restelektronendichte 1.09 e Å $^{-3}$ .  
 [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. Stellberg, 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.