

**[(*S*)-*tert*-Butylmethylphenylphosphin][(+)-(1*R*,5*R*)-3-2-10- η -pinenyl]nickelbromid, C₁₀H₁₄NiBrP(CH₃)[C(CH₃)₃](C₆H₅)
Molekülstruktur und absolute Konfiguration**

Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 10. März 1976

Die Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung **2** ergab eine quadratisch planare Anordnung der Liganden am Nickel-Zentralatom, wobei der Pinen-Rest über eine unsymmetrische π -Allyl-Gruppierung in *exo*-Stellung am Nickel fixiert ist. Zwei weitere Koordinationsstellen des Nickels werden durch Brom und Phosphor besetzt. Die Anordnung der Substituenten am Phosphor ist verzerrt tetraedrisch mit nahezu identischen C–P–C-Winkeln (104,6°), jedoch stark unterschiedlichen C–P–Ni-Winkeln (106–122°). Die absolute Konfiguration der Verbindung wurde mit über 99,9-proz. Wahrscheinlichkeit aus den Beugungsdaten abgeleitet.

**[(*S*)-*tert*-Butylmethylphosphine][(+)-(1*R*,5*R*)-3-2-10- η -pinenyl]nickel Bromide,
C₁₀H₁₄NiBrP(CH₃)[C(CH₃)₃](C₆H₅)**

Molecular Structure and Absolute Configuration

The X-ray structural analysis of the title compound **2** shows a square planar arrangement of the ligands around the nickel atom. The pinene part of the molecule is linked to the metal in *exo*-position via a non-symmetric π -allyl group. Two more positions at the nickel atom are occupied by bromine and phosphorus. The arrangement of the substituents at the phosphorus atom is essentially tetrahedral with identical C–P–C angles (104,6°), but different C–P–Ni angles (106–122°). The absolute configuration has been determined with more than 99,9% probability.

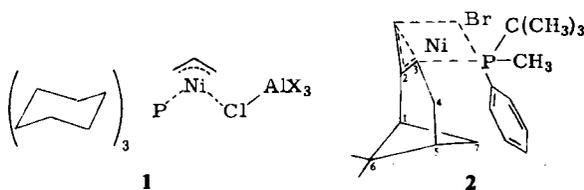
Durch Verwendung optisch aktiver Phosphine als steuernde Liganden in verschiedenenartigen Katalysatorsystemen zur Di- und Oligomerisation von Olefinen¹⁾ war es möglich, chirale Zentren in Kohlenstoffgerüsten zu erzeugen. Erste Erfolge ließen sich durch Einsatz optisch aktiver Phosphine, deren Chiralität durch an Phosphor gebundene chirale organische Reste bedingt war, erzielen. Die optische Induktion von Katalysatorsystemen aus π -Allylnickelhalogeniden, Phosphinen sowie Alkylaluminiumhalogeniden²⁾, welche aufgrund der Strukturanalyse einer Modellverbindung quadratisch planares

¹⁾ G. Wilke et al., *Angew. Chem.* **78**, 157 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 151 (1966); B. Bogdanovic und G. Wilke, *World Petrol. Congr. Proc.* 7th, 5, 351 (1967); U. Birkenstock, H. Bönemann, B. Bogdanovic, D. Walter und G. Wilke, *Advan. Chem. Ser.* **70**, 250 (1968); B. Bogdanovic und G. Wilke, *Brennst.-Chem.* **49**, 323 (1968); B. Bogdanovic, B. Henc, H. G. Karmann, H. G. Nüssel, D. Walter und G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* **62**, 34 (1970).

²⁾ B. Bogdanovic, B. Henc, B. Meister, H. Pauling und G. Wilke, *Angew. Chem.* **84**, 1070 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1023 (1972).

Nickel wie auch eine Nickel-Halogen-Aluminiumbrücke enthalten (1)³⁾, wurde bereits ausführlich untersucht.

Unter geeigneten Bedingungen⁴⁾ konnten Produkte mit optischen Reinheiten bis zu 80% erhalten werden. Es lag nahe, optisch aktive Phosphine, in denen der Phosphor selbst Chiralitätszentrum ist, sogenannte *Horner-Phosphine*⁵⁾, in derartigen Reaktionen einzusetzen. Im Rahmen dieser Untersuchungen⁶⁾ ergab sich eine bequeme Methode zur Trennung racemischer trisubstituierter Phosphine mit Hilfe der früher beschriebenen (π -Pinenyl)nickelhalogenide⁷⁾. Beide Komponenten bilden zwei diastereomere 1:1-Addukte, von denen eines bevorzugt kristallisiert. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Adduktes (2) mit *tert*-Butylmethylphenylphosphin, die im folgenden wiedergegeben werden, bilden die Grundlage für die Bestimmung der absoluten Konfiguration wie auch der optischen Reinheit einer Reihe der getrennten Phosphine⁸⁾.



Tab. 1. Kristallographische Daten des (*tert*-Butylmethylphenylphosphin)(3-2-10- η -pinenyl)nickelbromids (2)

$C_{21}H_{32}BrNiP$, Mol.-Masse 454.05, rotbraune Kristalle aus Äther
 $a = 10.813(4)$, $b = 11.449(4)$, $c = 17.341(9)$ Å, $V = 2146.7$ Å³
 $\lambda = 0.71069$ (Mo-K α), $d_{\text{ber.}} = 1.407$ gcm⁻³, $\mu = 29.317$ cm⁻¹
 Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$

Experimentelles

Ein Kristall⁹⁾ der Abmessungen 0.101 mm [001] \times 0.145 mm [100] \times 0.174 mm [$\bar{1}10$, $\bar{1}10$] wurde unter Argon in einer Glaskapillare entlang [010] montiert. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben Raumgruppe und ungefähre Zelldaten. Die genauen Abmessungen der orthorhombischen Elementarzelle (s. Tab. 1) lieferte eine kleinste-Fehlerquadrate-Rechnung mit 36 in $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ aufgespaltenen Θ -Werten Reflexe hoher Ordnung, die auf einem automatisierten Einkristall-Diffraktometer unter Verwendung einer Zähler-Schlitzeblende gemessen wurden. Die integrierten Intensitäten (Zirkon-gefilterte Mo-K α -Strahlung) von 5307 Reflexen der Oktanten hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ (Θ_{max} : 27°) wurden nach der 5-Wert-Methode ($\Theta/2\Theta$ -Abtastung) ermittelt¹⁰⁾, wobei der Reflex 006 periodisch gemessen wurde. Die Fluktuation der Intensität

³⁾ C. Krüger und Y.-H. Tsay, unveröffentlicht.

⁴⁾ B. Bogdanovic, B. Henc, A. Lösler, H. Pauling und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 1013 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 954 (1973).

⁵⁾ L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. **646**, 65 (1961).

⁶⁾ O. Behrens, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1973.

⁷⁾ B. Henc, H. Pauling, G. Wilke, C. Krüger, G. Schroth und E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1820.

⁸⁾ G. Wilke und O. Behrens, unveröffentlicht.

⁹⁾ Herrn Dr. O. Behrens sei an dieser Stelle herzlichst für die Überlassung des kristallisierten Materials gedankt.

¹⁰⁾ W. Hoppe, Angew. Chem. **77**, 484 (1965); C. Krüger, J. Organomet. Chem. **22**, 697 (1970).

dieses Reflexes änderte sich lediglich statistisch, so daß eine Zersetzung der Verbindung während der Messung ausgeschlossen werden kann. Die Datenreduktion schloß neben der üblichen numerischen Korrektur für geometrische- und Polarisierungseffekte eine Absorptionskorrektur ein¹¹⁾. Die geometrische Mittelung der Strukturamplituden hkl und $\bar{h}k\bar{l}$ ergab einen R -Wert von 0.048. Der endgültige Datensatz enthielt 2242 Reflexe, von denen 412 nach dem Kriterium $I > 2\sigma I$ als unbeobachtet klassifiziert wurden. Die zur Analyse benutzten Strukturamplituden ($|F_o|$) wurden nach $1/\sigma^2(|F_o|)$ gewichtet.

Strukturanalyse

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode¹²⁾. Aus einer Patterson-Synthese wurden die Lagen des Broms und Nickels abgeleitet; eine mit diesen Atomen phasierte Fourier-Synthese ergab den Rest des Moleküls. Die Anpassung mit isotropen Temperaturfaktoren an die Meßdaten nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) ergab einen R -Wert von 0.135 (R_w 0.133). Nach 7 weiteren Rechenzyklen, nunmehr in der block-diagonalen Approximation, wobei das anisotrope Schwingungsverhalten der schweren Atome berücksichtigt wurde, ergab sich ein Übereinstimmungswert R von 0.0536. An dieser Stelle konnten einer Differenz-Fourier-Synthese die Positionen sämtlicher Wasserstoff-Atome entnommen werden. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Verfeinerung der enantiomorphen Paare nach einer von *Ibers* und *Hamilton*¹³⁾ sowie *Okaya* und *Ashida*¹⁴⁾ beschriebenen Methode. Hierbei kamen als Formfaktoren für die schweren Atome die von *Cromer* und *Waber*¹⁵⁾ bestimmten Werte zur Anwendung, während für Wasserstoffatome die Streukurven von *Stewart* et al.¹⁶⁾ Verwendung fanden.

Beide enantiomorphen Modelle verfeinerten während dreier Zyklen unter Verwendung eines Terms zur Korrektur der Formfaktoren für anomale Streuung ($\Delta F'$, $\Delta F''$) zu R -Werten von 0.0442 (R_w 0.0564) für das Enantiomere A sowie 0.0597 (R_w 0.0732) für das entsprechend gespiegelte Enantiomere B. Aus dem Verhältnis beider Werte ergibt sich nach dem Hamilton-Test¹⁷⁾ eine über 99.9proz. Wahrscheinlichkeit für das Enantiomorphie A, welches damit korrekt als [(*S*)-*tert*-Butylmethylphenylphosphin]-[(+)-(1*R*,5*R*)-3-2-10- η -pinenyl]nickelbromid bezeichnet wird. Die hiermit bestimmte absolute Konfiguration des komplexierten *Horner*-Phosphins wird durch die bekannte Konfiguration des η -Pinenyl-Restes bestätigt.

Die gefundenen Lage- und Schwingungsparameter sämtlicher Atome sind in Tab. 2 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die gefundene Molekülstruktur sowie die im folgenden verwendete Numerierung der Atome.

Strukturbeschreibung

Die Kristalle der untersuchten Verbindung bauen sich aus diskreten Molekülen auf, wobei das Gitter durch Kontakte von Wasserstoff-Atomen bestimmt wird. Sämtliche intermolekulare Abstände sind innerhalb üblicher Grenzen normal; als kürzeste Ab-

¹¹⁾ P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, *Acta Cryst.* **18**, 1035 (1965).

¹²⁾ Sämtliche Rechnungen und Zeichnungen erfolgten mit lokalen Versionen allgemein zugänglicher Programme sowie eigener Programme auf einem Rechner PDP-10.

¹³⁾ J. A. Ibers und W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **17**, 781 (1964).

¹⁴⁾ Y. Okaya und T. Ashida, *Acta Cryst.* **20**, 461 (1966).

¹⁵⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).

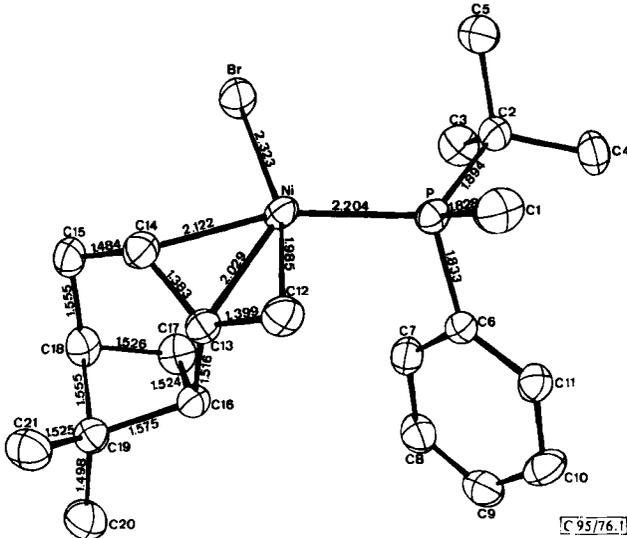
¹⁶⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).

¹⁷⁾ W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 2

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (*10 000)						THERMISCHE PARAMETER (*1000)							
ATOM	X	SIGMA X	Y	SIGMA Y	Z	SIGMA Z	ATOM	U _{1,1}	U _{2,2}	U _{3,3}	U _{1,2}	U _{1,3}	U _{2,3}
NI	865	1.	2253.	1.	2459.	0.	NI	49.	53.	42.	4.	-9.	-2.
BR	20.	1.	1654.	1.	1293.	2.	BR	61.	127.	46.	-1.	-12.	-19.
P	2899.	1.	2063.	1.	2378.	1.	P	49.	41.	48.	-4.	-8.	1.
C 1	3725.	7.	3399.	6.	2626.	4.	C 1	99.	52.	70.	-18.	-18.	-2.
C 2	3688.	6.	1528.	6.	1473.	4.	C 2	53.	62.	53.	2.	-0.	-0.
C 3	3302.	7.	339.	6.	1279.	4.	C 3	49.	62.	65.	-5.	2.	-20.
C 4	5068.	6.	1477.	8.	1590.	5.	C 4	49.	92.	77.	-7.	19.	-6.
C 5	3395.	7.	2416.	7.	839.	4.	C 5	81.	84.	61.	-7.	1.	14.
C 6	3335.	5.	1008.	6.	3123.	3.	C 6	47.	51.	48.	1.	-3.	4.
C 7	2577.	8.	48.	7.	3236.	4.	C 7	54.	66.	77.	-1.	-3.	13.
C 8	2776.	9.	-757.	7.	3819.	5.	C 8	66.	67.	86.	10.	14.	20.
C 9	3757.	7.	-623.	8.	4289.	4.	C 9	86.	82.	65.	37.	16.	20.
C10	4568.	7.	337.	8.	4184.	4.	C10	76.	102.	61.	34.	-15.	-1.
C11	4352.	6.	1125.	7.	3589.	4.	C11	51.	83.	59.	11.	-1.	-3.
C12	1086.	6.	2997.	6.	3483.	4.	C12	69.	65.	51.	0.	-6.	-13.
C13	-27.	6.	2375.	6.	3485.	3.	C13	53.	53.	46.	-2.	-9.	-5.
C14	-931.	6.	7630.	6.	2929.	4.	C14	56.	64.	54.	12.	-5.	7.
C15	-2051.	5.	1928.	7.	2874.	4.	C15	48.	95.	57.	7.	-5.	-12.
C16	-256.	5.	1266.	6.	3941.	4.	C16	50.	67.	47.	2.	-7.	1.
C17	-725.	7.	326.	6.	3392.	5.	C17	79.	60.	76.	-2.	2.	-9.
C18	-1988.	6.	909.	6.	3465.	4.	C18	55.	63.	64.	-9.	-3.	-14.
C19	-1603.	6.	1323.	6.	4284.	4.	C19	54.	67.	62.	-2.	-3.	-1.
C20	-1770.	8.	420.	8.	4900.	5.	C20	85.	85.	75.	-2.	11.	15.
C21	-2087.	8.	2494.	7.	4574.	4.	C21	90.	68.	58.	9.	9.	-6.
H1C1	4857.	72.	3171.	72.	2625.	48.	H1C1	109.					
H2C1	3780.	65.	4102.	67.	2234.	47.	H2C1	108.					
H3C1	3139.	63.	3918.	67.	3076.	48.	H3C1	102.					
H1C3	1940.	61.	585.	60.	1193.	35.	H1C3	100.					
H2C3	3577.	55.	220.	63.	845.	44.	H2C3	159.					
H3C3	3945.	69.	430.	81.	1721.	53.	H3C3	102.					
H1C4	5130.	88.	1367.	81.	1172.	52.	H1C4	191.					
H2C4	4888.	74.	1039.	86.	1980.	50.	H2C4	135.					
H3C4	5449.	50.	2386.	49.	1750.	30.	H3C4	84.					
H1C5	3502.	68.	2317.	73.	368.	48.	H1C5	100.					
H2C5	2432.	47.	2479.	46.	855.	31.	H2C5	78.					
H3C5	4027.	73.	3257.	82.	328.	56.	H3C5	72.					
H C7	1809.	51.	-203.	51.	2824.	40.	H C7	108.					
H C8	2258.	63.	-1404.	68.	3819.	41.	H C8	114.					
H C9	3845.	53.	-1032.	55.	4765.	37.	H C9	90.					
H C10	5522.	63.	559.	70.	4439.	52.	H C10	51.					
H C11	4656.	74.	1394.	67.	4014.	46.	H C11	165.					
H1C12	1986.	60.	2637.	68.	3760.	39.	H1C12	60.					
H2C12	1133.	52.	4045.	53.	3285.	34.	H2C12	93.					
H C14	-967.	74.	3324.	82.	2628.	46.	H C14	131.					
H1C15	-2792.	46.	2446.	48.	2986.	30.	H1C15	73.					
H2C15	-2314.	72.	1893.	84.	2290.	45.	H2C15	94.					
H C16	425.	52.	921.	49.	4254.	32.	H C16	31.					
H C18	-2682.	50.	552.	50.	3369.	33.	H C18	30.					
H1C17	-669.	58.	-664.	54.	3720.	33.	H1C17	28.					
H2C17	-317.	63.	457.	60.	2921.	43.	H2C17	92.					
H1C20	-1711.	68.	-527.	72.	4699.	48.	H1C20	97.					
H2C20	-2308.	93.	-405.	121.	5554.	85.	H2C20	284.					
H3C20	-1882.	76.	482.	71.	5123.	46.	H3C20	36.					
H1C21	-1601.	69.	2854.	72.	4244.	51.	H1C21	62.					
H2C21	-3945.	46.	2498.	49.	4791.	29.	H2C21	66.					
H3C21	-1722.	84.	2799.	87.	4897.	55.	H3C21	54.					

[C 95/76, Tab. 2]



[C 95/76.]

Abb. 1. Molekülstruktur von 2 und Numerierung der Atome

stände werden folgende Berührungspunkte der Moleküle untereinander beobachtet: HC7–HC14 2.14 Å, H1C1–H3C3 2.35 Å, H2C1–HC18 2.28 Å.

Unter Annahme von zwei Koordinationsstellen für eine π -Allyl-Gruppierung ist die geometrische Anordnung um das Zentralatom wie in anderen π -Allyl-Ni^{II}-Komplexen¹⁸⁾ quadratisch planar. Brom sowie Phosphor des Phosphins besetzen die beiden anderen Koordinationsstellen, wobei eine relativ lange Ni–P-Bindung (2.204 Å) zu beobachten ist. Diese gefundene Verlängerung dürfte auf den elektronenabziehenden Einfluß des benachbart zum Phosphor stehenden Halogen-Atomes zurückzuführen sein, da sein Ersatz gegen eine Methylgruppe¹⁸⁾ zu normalen Werten (2.159–2.175 Å) führt. Ähnlich lassen sich die unterschiedlichen Ni–C-Bindungsabstände der π -Allyl-Gruppierung der *exo*-Pinenylgruppe interpretieren. Während *trans* zum Halogen sich die kürzere Ni–C-Bindung befindet, ist die Ni–C-Bindung *trans* zum Phosphin vergleichsweise verlängert. Vergleichbare Bindungsverhältnisse fanden Prout et al.¹⁹⁾ im μ -(α,ω -Octadienyl)bisbromotriisopropylphosphinnickel(II)*). Die in diesem quadratisch-planaren Komplex beobachteten Abstände um das Zentralatom (Ni–Br 2.313 Å, Ni–P 2.209 Å, Ni–C 1.99, 2.01 und 2.12 Å) stimmen mit den hier vorgestellten Werten nahezu überein. Der Vergleich läßt den Schluß zu, daß das Pinan-Gerüst ohne Einfluß auf die Bindungssituation der π -Allyl-Gruppierung bleibt. Ein charakteristischer Gang findet sich in den C–C-Abständen der π -Allyl-Gruppierung, wobei auffällt, daß das *meso*-ständige Atom C13 stärker in Richtung sp^3 hybridisiert erscheint als die außenständigen Atome C12, C14, was sich aus den unterschiedlichen Bindungsabständen C13–C16 (1.516 Å) und C15–C18 (1.555 Å) wie auch aus den verschiedenen Torsionswinkeln an den Atomen C16 bzw. C15 relativ zur Ebene des π -Gerüsts der π -Allylgruppe ableiten läßt. Die Atome C16 bzw. C15 sind zum Nickel hin geneigt; die stärkere Abweichung von der Ebene C12–C13–C14 erfährt dabei das am *meso*-Atom C13 gebundene Atom C16 (11.0°), während C15 nur um 4° von dieser Ebene abweicht. Auch im vorliegenden Fall ist die Ebene der π -Allyl-Gruppierung in charakteristischer Weise

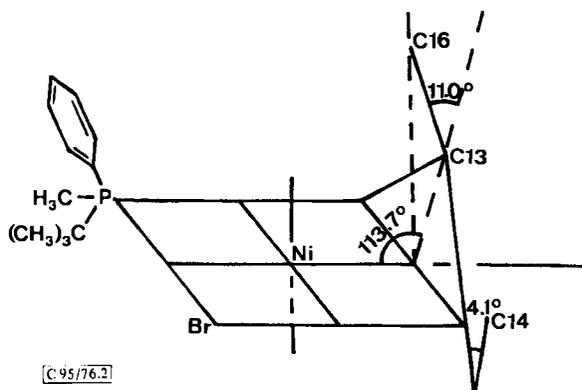


Abb. 2. Winkel am koordinierten π -Allyl-System des Pinenyls in 2

*1) μ -[1–3- η :6–8- η -(2,6-Octadienyl)]-bis[bromo(triisopropylphosphin)nickel(II)].

¹⁸⁾ B. Barnett und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **77**, 407 (1974).

¹⁹⁾ T. S. Cameron und C. K. Prout, Acta Cryst., Sect. B **28**, 2021 (1972).

zur Koordinationsebene des Metalls geneigt, wobei der Neigungswinkel (113.7°) nahe dem theoretisch vorhergesagten Winkel (106°) liegt^{18,20}. Der Öffnungswinkel der π -Allylgruppe am Atom C13 beträgt 118.6° . Abb. 2 gibt eine Übersicht über die beobachteten Winkel des koordinierten π -Allyl-Systems.

Wie im Bis(π -pinenyl)nickel ist ein Teil des Pinan-Gerüsts nahezu eingeebnet, Abweichungen von der besten Ebene durch C13–C14–C15–C16–C18 betragen maximal ± 0.04 Å. Mit dieser Ebene bilden die 4-Ring-Kohlenstoff-Atome C17 bzw. C19 Diederwinkel von 72.7 bzw. 68.0° . Der Faltungswinkel des C4-Ringes beträgt demnach 140.7° , während die Bindungswinkel im Cyclobutanteil 84 – 88° betragen und sich somit bereits bekannten Werten für das Pinan-Gerüst anschließen^{7,21}.

Die sterische Anordnung der organischen Liganden am tetraedrischen Phosphor entspricht einer optimalen Raumerfüllung. Während sämtliche C–P–C-Winkel

Tab. 3. Bindungsabstände und Winkel im (*tert*-Butylmethylphenylphosphin)(3-2-10- η -pinenyl)nickelbromid (2)

Ni–Br	2.323 (1)	Br–Ni–P	107.8 (1)	C12–C13–C16	124.7 (6)
Ni–P	2.204 (2)	Br–Ni–C12	162.5 (2)	C12–C13–Ni	67.9 (4)
Ni–C12	1.985 (7)	Br–Ni–C13	126.7 (2)	C13–C12–Ni	71.3 (4)
Ni–C13	2.029 (6)	Br–Ni–C14	92.3 (2)	C13–C14–Ni	67.0 (3)
Ni–C14	2.122 (6)	P–Ni–C12	88.8 (2)	C13–C16–C17	108.7 (5)
P–C1	1.828 (7)	P–Ni–C13	122.3 (2)	C13–C16–C19	108.3 (5)
P–C2	1.894 (7)	P–Ni–C14	159.8 (2)	C14–C13–Ni	74.2 (4)
P–C6	1.833 (6)	C1–P–C2	103.9 (3)	C14–C15–C18	109.1 (5)
C2–C3	1.498 (10)	C1–P–C6	104.8 (3)	C15–C18–C17	108.2 (5)
C2–C4	1.511 (9)	C1–P–Ni	113.2 (2)	C15–C18–C19	112.7 (6)
C2–C5	1.531 (10)	C2–P–Ni	122.5 (2)	C18–C17–C16	86.4 (5)
C6–C7	1.386 (10)	C2–P–C6	104.5 (3)	C18–C19–C16	83.6 (5)
C7–C8	1.387 (11)	C6–P–Ni	106.4 (2)	C18–C19–C20	114.1 (6)
C8–C9	1.345 (11)	C3–C2–C4	110.1 (6)	C18–C19–C21	118.5 (6)
C9–C10	1.418 (12)	C4–C2–C5	109.5 (6)	C16–C19–C20	110.6 (6)
C10–C11	1.391 (11)	C3–C2–C5	111.7 (6)	C16–C19–C21	118.6 (6)
C6–C11	1.372 (9)	C3–C2–P	108.7 (5)	C20–C19–C21	109.4 (6)
C12–C13	1.399 (9)	C4–C2–P	110.1 (5)		
C13–C14	1.383 (9)	C5–C2–P	106.7 (5)		
C13–C16	1.516 (9)	C7–C6–P	117.8 (5)		
C14–C15	1.484 (9)	C11–C6–P	124.2 (5)		
C15–C18	1.555 (10)	C6–C7–C8	122.5 (7)		
C16–C17	1.524 (10)	C7–C8–C9	119.3 (8)		
C16–C19	1.575 (9)	C8–C9–C10	119.9 (7)		
C17–C18	1.526 (10)	C9–C10–C11	119.6 (7)		
C18–C19	1.555 (10)	C10–C11–C6	120.6 (6)		
C19–C20	1.498 (11)	C11–C6–C7	118.0 (6)		
C19–C21	1.525 (10)	C12–C13–C14	118.6 (6)		

²⁰⁾ F. A. Kettle und R. Mason, *J. Organomet. Chem.* **5**, 573 (1966).

²¹⁾ G. Reck und L. Kutschabsky, *Acta Cryst.*, Sect. B **26**, 578 (1970); L. Kutschabsky, *Z. Chem.* **9**, 31 (1969).

nahezu identisch sind ($103.9-104.8^\circ$), weisen die ermittelten C–P–Ni-Winkel einen charakteristischen Gang auf. Hierbei entfernt sich die *tert*-Butylgruppe am weitesten vom Nickel, die Phenylgruppe steht jedoch am nächsten. Dieser Effekt mag auf einer sterischen Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppe mit dem benachbarten Brom-Atom beruhen. Der auf 107.8° vergrößerte P–Ni–Br-Winkel unterstützt diese Annahme. Bemerkenswert erscheint die relativ lange P–C-Bindung ($1.894(7) \text{ \AA}$) zur *tert*-Butylgruppe. Der mittlere Bindungsabstand im Phenylring beträgt $1.383(23) \text{ \AA}$, der Ring ist $\pm 0.01 \text{ \AA}$ planar. Intramolekulare Abstände und Winkel des Moleküls sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Wichtigster Punkt der vorliegenden Untersuchung war die Festlegung der absoluten Konfiguration des Diastereomerenpaares und damit der Konfiguration des chiralen Phosphins. Legt man die aus Vorschlägen von *Cahn*, *Ingold* und *Prelog*²²⁾ folgende IUPAC-Nomenklatur zu Grunde, so lautet die Prioritätenfolge der Liganden am Phosphor: Phenyl > *tert*-Butyl > Methyl. Daraus ergibt sich eine *S*-Konfiguration für das gebundene Phosphin, die außerdem durch die durch Synthese bekannte Konfiguration des diastereomeren Pinenyl-Partners bestätigt wird⁷⁾.

²²⁾ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).