

## Monomere Bis[dialkylphosphonium-bis(methylid)]-Komplexe des Nickels, Palladiums und Platins

Hubert Schmidbaur\*, Günter Blaschke und Hans Peter Scherm

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 22. Januar 1978

Die Bis(trimethylphosphan)-Komplexe von  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{PdCl}_2$  reagieren mit dem sterisch anspruchsvollen Ylid  $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}=\text{CH}_2$  im Molverhältnis 1:4 unter Umylidierung zum zugehörigen Phosphoniumsalz und den neuen Ylid-Chelaten  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{M}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ;  $\text{M} = \text{Ni}$  (1),  $\text{M} = \text{Pd}$  (2). Mit  $\text{PtCl}_2$  entsteht dagegen bei derartigen Ansätzen nur der salzartige Halbkomplex  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Pt}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2^+\text{Cl}^-$  (3). Die Reaktion des lithiierten Ylids mit (1,5-Cyclooctadien)PtCl<sub>2</sub> liefert dagegen das fehlende Pt-Analoge des obigen Typs (4). – Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Pd<sup>II</sup> ergibt Ni<sup>II</sup> auch mit 1-Methyl-1-methylen-λ<sup>5</sup>-phospholan und -phosphorinan monomere Doppelchelate der Formel  $[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ni}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{CH}_2]_n$ ;  $n = 4$  (5),  $n = 5$  (6). Die Monomerstruktur wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR- und Massenspektren gesichert und bei den *tert*-Butyl-Verbindungen durch sterische Effekte gedeutet. Bei den cyclischen Yliden begünstigt die starke Winkelöffnung der Chelateinheit eine Pseudo-Allylwechselwirkung mit dem Nickelzentratom.

### Monomeric Bis[dialkylphosphonium bis(methylide)] Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum

The reaction of bis(trimethylphosphane) complexes of  $\text{NiCl}_2$  and  $\text{PdCl}_2$  with the bulky ylide  $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}=\text{CH}_2$  in a molar ratio 1:4 leads to transylidation and formation of corresponding phosphonium salt and the new ylide chelates  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{M}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ;  $\text{M} = \text{Ni}$  (1);  $\text{M} = \text{Pd}$  (2). In similar experiments with  $\text{PtCl}_2$ , only the salt-like half-complex  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Pt}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2^+\text{Cl}^-$  (3) is obtained. However, the reaction of the lithiated ylide with (1,5-cyclooctadiene)PtCl<sub>2</sub> yields the missing Pt analogue of the above type (4). Contrary to the results with Pd<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> reacts with 1-methyl-1-methylene-λ<sup>5</sup>-phospholane and -phosphorinane to give monomeric bis-chelates of the formula  $[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ni}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{CH}_2]_n$ ;  $n = 4$  (5);  $n = 5$  (6). The monomeric structure was confirmed by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P NMR, and mass spectra, and attributed to steric effects in the case of the *tert*-butyl compounds. The opening of the CPC chelate angle induced by the strained ring system of the cyclic ylides appears to favour pseudo-allyl type interactions with the nickel centre.

Ylide des Phosphors, Arsens und Schwefels bilden mit nahezu allen Metallen des Periodensystems metallorganische Verbindungen (von Lithium<sup>1,2)</sup> bis Uran<sup>3)</sup><sup>4,5)</sup>. Diese Substanzklasse beansprucht rasch steigendes Interesse, da einige ihrer Repräsentanten ausgeprägte katalytische Aktivitäten zeigen<sup>6-8)</sup> oder pharmakologisch<sup>9)</sup> und umwelttoxikologisch<sup>10)</sup> von Bedeutung sein können. Im Rahmen eines breit angelegten Forschungsprogramms auf diesem Gebiet<sup>4,5)</sup> haben wir auch nach neuen Ylid-Komplexen

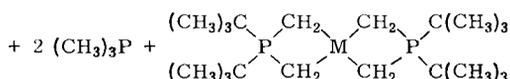
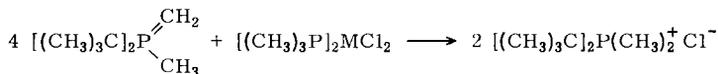
der d<sup>8</sup>-Metalle Nickel, Palladium und Platin gesucht. Frühere Versuche mit diesen Elementen, bei denen vor allem das Grundglied der Reihe der Phosphor-Ylide getestet worden ist<sup>11,12</sup>, ergaben oft verwickelte Verhältnisse durch das Auftreten zahlreicher Oligomere. Aus diesem Grunde wurden jetzt Ylide mit sperrigen Alkylresten oder phosphacyclische Ylide eingeführt, die zu wesentlich übersichtlicheren Ergebnissen führten.

## Ergebnisse

Für die Synthese der gesuchten einfachen Komplexe wurden die Ylide Di-*tert*-butylmethylmethylphosphoran, CH<sub>3</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>13</sup>, sowie 1-Methyl-1-methylen-λ<sup>5</sup>-phospholan<sup>14</sup> bzw. -phosphorin<sup>15</sup> ausgewählt. Von letzteren bilden sich nur mit Nickel monomere Verbindungen, während sich von Palladium Dimere ableiten<sup>16</sup>.

### I. Verbindungen des Typs {(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>M, (M = Ni, Pd, Pt)

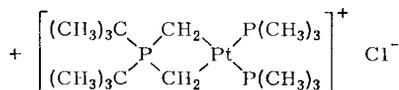
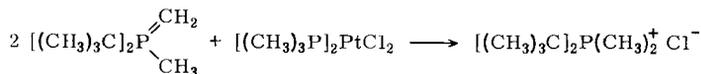
[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>, M = Ni, Pd, reagieren mit CH<sub>3</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>P=CH<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:4 in Benzol unter Umylidierung, wobei stöchiometrische Mengen an [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> abgeschieden werden. Aus dem Filtrat dieser Niederschläge, das auch das freigesetzte (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P enthält, erhält man in guten Ausbeuten die gesuchten Produkte **1**, **2** als gelbe bzw. farblose kristalline Materialien.



**1**: M = Ni

**2**: M = Pd

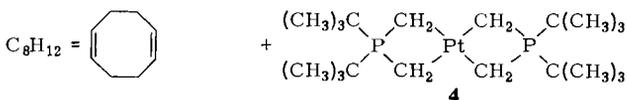
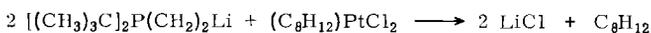
Der zugehörige Platinkomplex kann auf diese Weise nicht erhalten werden. Die Reaktion bleibt nämlich auf der Stufe des salzartigen Ylid-phosphan-Komplexes **3** stehen.



**3**

Erst wenn vom (1,5-Cyclooctadien)platin(II)-chlorid ausgegangen und lithiiertes Ylid eingesetzt wird, gelingt bei tiefen Temperaturen die Synthese von **4** in 86proz. Ausbeute.

Die Komplexe **1**, **2** und **4** unterscheiden sich stark in ihrer Reaktivität. Während das honiggelbe **1** stark luftempfindlich ist und sich momentan zersetzt, ist **4** nur wenig hygroskopisch und an Luft kurzzeitig gut handhabbar. Alle drei Verbindungen lösen sich gut



in den meisten inerten organischen Solventien und sind im Vakuum so leicht flüchtig, daß gute Massenspektren erhalten werden. Letztere ergeben als Basispeak das Molekülion mit großer Intensität und korrekter Isotopenverteilung. Lediglich bei **4** werden auch einige größere Massen beobachtet, jedoch nicht diejenigen des Dimeren. Eine gewisse Assoziation ist also im festen Zustand nicht ausgeschlossen.

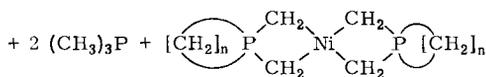
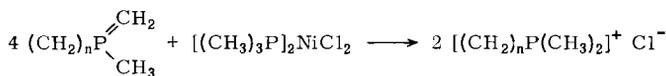
Für den gelösten Zustand geben die NMR-Spektren eindeutige Hinweise auf eine hochsymmetrische einkernige Struktur. Sowohl  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren bestätigen die Äquivalenz aller  $\text{CH}_2$ - und aller  $\text{CH}_3$ -Gruppen im Molekül. Die  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren lassen nur eine Phosphorresonanz erkennen. Diese Spektren belegen darüber hinaus den Diamagnetismus der Verbindungen, so daß eine quadratisch-planare Umgebung der Metallatome anzunehmen ist.

Die IR-Spektren sind nicht sehr bandenreich, was ebenfalls eine hohe Symmetrie vermuten läßt. Im langwelligen Bereich können die  $\text{M}-\text{C}$ -Valenzschwingungen gut ausgesondert werden: 568, 480  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$ ), 570, 475  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ), 538, 510, 465, 370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$ ).

Die salzartige Verbindung **3** ist durch entsprechend reichhaltigere NMR-Daten gekennzeichnet. Besonders charakteristisch sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, die direkt an Pt gebundene P-Kerne mit großer Kopplung  $^1J(\text{PtP}) = 2383.4 \text{ Hz}$  und ylidische P-Kerne mit  $^2J(\text{PtP}) = 497.4 \text{ Hz}$  aufweisen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen ergeben  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen mit Kopplungskonstanten  $^1J(\text{PtC}) = 341.6 \text{ Hz}$  und  $^2J(\text{PtH}) = 61.5 \text{ Hz}$ . Für **4** sind  $^2J(\text{PtP}) = 610.4$ ,  $^1J(\text{PtC}) = 336.9$  und  $^2J(\text{PtH}) = 68.6 \text{ Hz}$ .

## II. Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{CH}_2)_2]_2\text{Ni}$ , ( $n = 4, 5$ )

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$  reagiert mit  $[(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$  oder  $[(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$  im Molverhältnis 1:4 in Benzol unter Umylidierung und Abscheidung von Dimethylphospholanium- bzw. -phosphoranium-chlorid. Aus dem Filtrat dieser Niederschläge können die Nickelkomplexe **5**, **6** in Form gelber Kristalle isoliert werden. Das  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  findet sich im Lösungsmitteldestillat.



**5**:  $n = 4$

**6**:  $n = 5$

Beide Produkte **5** und **6** sind gelbe Festkörper, die lösungsmittelfrei nur begrenzt lagerfähig sind. Schon bei 20°C tritt langsam Zersetzung ein. An Luft sind beide Verbindungen selbstentzündlich. Die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit ist auch in Lösung außerordentlich hoch. Die Massenspektren zeigen das Molekül-Ion als Ion höchster Masse, so daß Oligomeren im Gaszustand ausgeschlossen werden können. Dementsprechend sind auch die NMR-Spektren mit monomeren, symmetrischen Strukturen in Einklang. Abb. 1 und 2 geben Beispiele für diese Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ), in denen  $\{^{31}\text{P}\}$ -Experimente die erwarteten Vereinfachungen bringen. Die  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren zeigen nur Singulettsignale. Die sehr bandenreichen IR-Spektren wurden nicht im Detail ausgewertet; sie zeigen jedoch eine enge Beziehung zwischen **5** und **6**.

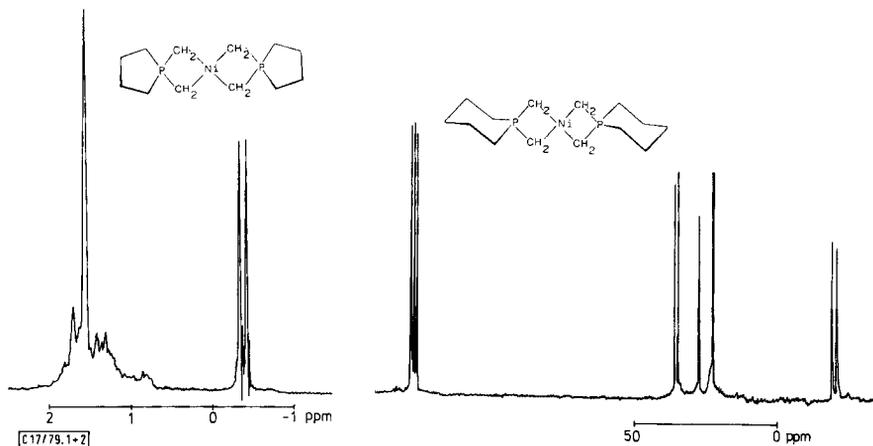


Abb. 1 (links).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** (in  $[\text{D}_6]$ Benzol)

Abb. 2 (rechts).  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Spektrum von **6** (in  $[\text{D}_6]$ Benzol)

## Diskussion

Der sterisch wenig anspruchsvolle und ringspannungsfreie Ligand  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)^{\ominus}$  bildet mit  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Pd}^{\text{II}}$  Komplexe, in denen er sowohl chelatierende als auch brückenbildende Funktionen ausübt. Dadurch werden Oligomere der drei Typen A–C verifiziert<sup>11)</sup>, von denen **B** auch röntgenographisch gesichert ist<sup>17)</sup>.

Es überrascht nun zunächst, daß bei Einführung sowohl der sperrigen *tert*-Butylgruppen (**1–4**) als auch der umgekehrt sogar weniger Raum beanspruchenden Phospholaniumringe (**5**) die *Chelatform* in gleicher Weise bevorzugt wird. Der Effekt war zwar für die *tert*-Butylgruppen erwartet worden, da am Monomeren ganz offensichtlich mehr Raum vorhanden ist zur Unterbringung großer Alkylreste als an Oligomeren. Beim Phospholanium-Derivat war dagegen eine gegenteilige Wirkung erwartet worden, was sich bei  $\text{Pd}^{\text{II}}$  auch bestätigt hatte<sup>16)</sup>.

Eine mögliche Erklärung für die monomere Struktur von **5** und **6** kann darin gesehen werden, daß der kleine CPC-Winkel *im* Heterocyclus zu einer starken Aufweitung des *ylidischen* CPC-Winkels führt, was eine verstärkte Pseudo-Allylwechselwirkung des Liganden mit dem Zentralatom erlaubt. Bindungsbeziehungen vom Pseudo-Allyltyp sind schon

früher bei der Diskussion der Kristallstruktur von **B** postuliert worden<sup>17)</sup>, so daß die dortigen Argumente übernommen werden können. Die Chelateinheiten von **B** sind in Abb. 3 abgebildet. Es ist leicht vorstellbar, daß eine Vergrößerung des inneren Winkels CPC tatsächlich die direkte Bindungsbeziehung zwischen P und Ni weiter verstärkt.

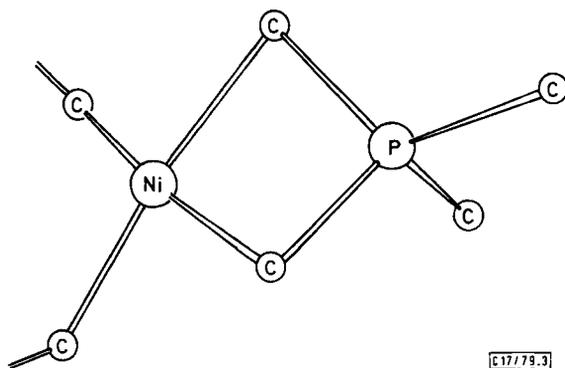
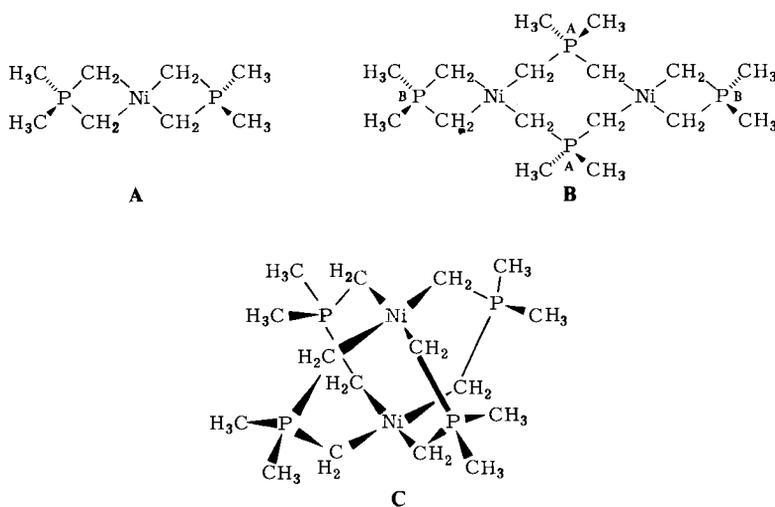


Abb. 3. Ausschnitt aus der röntgenographisch bestimmten Struktur von  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]_2\text{Ni}\}_2$  (**B**)

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* sowie – durch Chemikalienspenden – von der *Hoechst AG, Werk Knapsack*.

## Experimenteller Teil

*Bis[di-tert-butylphosphonium-bis(methylido)]nickel(II)* (1): Zu 0.30 g (1.1 mmol)  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$  in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. langsam die Lösung von 0.80 g (4.6 mmol)  $\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$  in 5 ml Benzol getropft. Man läßt 3 Tage rühren, frittet dann vom ausgeschiedenen Phosphoniumsalz ab und kristallisiert aus Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$ ; honiggelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, Ausb. 88%, Schmp.  $134^\circ\text{C}$ . – MS:  $m/e = 405$  (59%)  $\text{M}^+$ ; 206 (100%)  $\text{M}^+ - 199$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NiP}_2$  (405.2) Ber. C 59.27 H 10.94 Gef. C 58.80 H 11.08

*Bis[di-tert-butylphosphonium-bis(methylido)]palladium(II)* (2): Zu 0.46 g (1.4 mmol)  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. die Lösung von 1.03 g (5.9 mmol)  $\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$  in 5 ml Benzol getropft. Nach 12 h Rühren frittet man vom ausgefallenen Phosphoniumsalz ab und kristallisiert aus Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  um. Farblose Kristalle, Ausb. 79%, etwas luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Löslich in Wasser, Alkohol, Ether, Benzol, Toluol. Schmp.  $154^\circ\text{C}$ . – MS:  $m/e = 453$  (21%)  $\text{M}^+$ ; 439 (1.2%)  $\text{M}^+ - 14$ ; 396 (100%)  $\text{M}^+ - 57$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pd}$  (452.9) Ber. C 53.04 H 9.79 P 13.68 Pd 23.49  
Gef. C 53.08 H 9.68 P 13.52 Pd 23.69

*[Di-tert-butylphosphonium-bis(methylido)]bis(trimethylphosphan)platin(II)-chlorid* (3): Zu 0.84 g (2.0 mmol)  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. die Lösung von 1.6 g (9.2 mmol)  $\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$  in 5 ml Benzol getropft. Es wird 3 Tage bei  $25^\circ\text{C}$  und anschließend 5 h bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgefrittet und das im Filtrat enthaltene Produkt aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält 1 mmol  $[\text{tBu}_2\text{PMe}_2]\text{Cl}$ , ca. 2 mmol unreaktiertes  $\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$  und ca. 1.8 mmol des Pt-Komplexes (Ausb. ca. 90%). Farbloses, feinkristallines Pulver, leicht hygroscopisch, luftunempfindlich; löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Chlorbenzol. Schmp.  $210^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{ClP}_3\text{Pt}$  (556.0) Ber. C 34.56 H 7.25 Cl 6.38 Gef. C 34.70 H 7.39 Cl 6.40

*Bis[di-tert-butylphosphonium-bis(methylido)]platin(II)* (4): Man bereitet aus 0.40 g (2.3 mmol)  $\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$  und 1.15 ml (2.3 mmol) einer 2.075 M  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung eine Suspension des lithiierten Ylids in Ether. Es wird auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Aufschümmung von (1,5-Cyclooctadien)- $\text{PtCl}_2$  in 10 ml Ether zugetropft. Man rührt 12 h bei  $-20^\circ\text{C}$ , frittet unter Kühlung vom gebildeten  $\text{LiCl}$  ab und engt die gelbliche Lösung bis zur Trübung ein. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man farblose, feine Kristalle. Ausb. 86%, löslich in Benzol, Toluol, Ether; etwas hygroscopisch, wenig luftempfindlich. Schmp.  $215^\circ\text{C}$  unter Zers. und Gasentwicklung. – MS:  $m/e = 542$  (24%)  $\text{M}^+$ ; 484 (100%)  $\text{M}^+ - 57$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$  (541.6) Ber. C 44.35 H 8.19 Gef. C 42.47 H 8.22

*Bis[phospholanium-bis(methylido)]nickel(II)* (5): Zu 0.59 g (2.09 mmol)  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$  in 30 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren 0.97 g (8.37 mmol) des Ylids ( $n = 4$ ) getropft. Die weinrote Lösung färbt sich dabei braun, und es fällt zum Teil ein dunkelbraunes, harziges Produkt aus. Nach 4 d ist die Lösung hellgelb gefärbt und enthält einen farblosen Niederschlag, der abgetrennt wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt, der bräunliche Rückstand sodann in Pentan gelöst und die Lösung auf Trockeneistemperatur abgekühlt. 5 kristallisiert daraus in Form hellgelber Kristallbüschel, die ohne Solvens nicht lange stabil sind. Schmp.  $97^\circ\text{C}$ , Ausb. 0.52 g (86%) Rohprodukt. – MS:  $m/e = 287$  (100%)  $\text{M}^+$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NiP}_2$  (289.0) Ber. C 49.88 H 8.37 Gef. C 49.54 H 8.10

*Bis[phosphorinanium-bis(methylido)]nickel(II)* (6): Aus 0.50 g (1.77 mmol)  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$  in 30 ml Benzol und 0.92 g (7.07 mmol) des Ylids ( $n = 5$ ) analog zu obiger Reaktion. Hellgelbe Kristalle, die ohne Solvens gleichfalls instabil sind. Schmp.  $85^\circ\text{C}$ , Ausb. 0.47 g (83%) Rohprodukt. – MS:  $m/e = 316$  (100%)  $\text{M}^+$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NiP}_2$  (317.0) Ber. C 53.04 H 8.90 Gef. C 52.58 H 9.03

Tab. 1. NMR-Spektren der Komplexe<sup>a)</sup>

- 1: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 0.87, d, 36 H, <sup>3</sup>J(PH) = 12.0; δ(CH<sub>2</sub>) = -1.44, d, 8 H, <sup>2</sup>J(PH) = 3.4. - {<sup>31</sup>P}: s.s. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 27.16, d, <sup>2</sup>J(PC) = 2.4; δ(CP) = 34.37, d, <sup>1</sup>J(PC) = 14.65; δ(CH<sub>2</sub>) = -35.11, d, <sup>1</sup>J(PC) = 34.18. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(P) = 55.1, s.
- 2: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 0.58, d, 36 H, <sup>3</sup>J(PH) = 11.8; δ(CH<sub>2</sub>) = -1.07, d, 8 H, <sup>2</sup>J(PH) = 2.1. - {<sup>31</sup>P}: s.s. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 23.47, d, <sup>2</sup>J(PC) = 2.4; δ(CP) = 34.58, d, <sup>1</sup>J(PC) = 19.53; δ(CH<sub>2</sub>) = -37.54, d, <sup>1</sup>J(PC) = 41.50. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(P) = 69.8, s.
- 3: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ(CH<sub>3</sub>C) = 1.4, d, 18 H, <sup>3</sup>J(PH) = 13.5; δ(CH<sub>3</sub>P) = 1.8, „d“, 18 H, <sup>2</sup>J(PH) = 10.0, <sup>3</sup>J(PtH) = 29.3; δ(CH<sub>2</sub>) = 0.4, „ddd“, 4 H, <sup>n</sup>J(PH) = 6.0, 2.2, 0.75; <sup>2</sup>J(PtH) = 61.5. - {<sup>31</sup>P}: s,s,s mit Satelliten. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ(CH<sub>3</sub>C) = 25.67, d, <sup>2</sup>J(PC) = 2.4; δ(CP) = 35.94, d, <sup>1</sup>J(PC) = 16.6; δ(PCH<sub>3</sub>) = 15.77, „t“, <sup>1</sup>J(PC) = 37.8; δ(CH<sub>2</sub>) = -34.85, „dd“, <sup>1</sup>J(PC) = 78.8, <sup>2</sup>J(PC) = 38.4, <sup>1</sup>J(PtC) = 341.6. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ(P) = 90.47, s, <sup>2</sup>J(PtP) = 497.4; δ(PtP) = -27.4, s, <sup>1</sup>J(PtP) = 2383.4.
- 4: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 1.15, d, 36 H, <sup>3</sup>J(PH) = 12.0; δ(CH<sub>2</sub>) = 0.26, d, 8 H, <sup>2</sup>J(PH) = 3.75, <sup>2</sup>J(PtH) = 68.6. - {<sup>31</sup>P}: s,s mit Satelliten. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) = 26.33, d, <sup>2</sup>J(PC) = 2.4; δ(CP) = 36.53, d, <sup>1</sup>J(PC) = 12.2; δ(CH<sub>2</sub>) = -42.33, d, <sup>1</sup>J(PC) = 36.62, <sup>1</sup>J(PtC) = 336.91. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(P) = 80.1, s, <sup>2</sup>J(PtP) = 610.36.
- 5: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>2</sub>Ni) = -0.33, d, 4 H, <sup>2</sup>J(PH) = 4.9; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> = 1.09 - 2.04, m, 8 H. - {<sup>31</sup>P}: s,m. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(PCH<sub>2</sub>Ni) = -13.70, d, <sup>1</sup>J(PC) = 36.6; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>α</sub> = 36.14, d, <sup>1</sup>J(PC) = 31.7; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>β</sub> = 25.19, d, <sup>2</sup>J(PC) = 4.9. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(P) = 16.6, s.
- 6: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(CH<sub>2</sub>Ni) = -0.52, d, 4 H, <sup>2</sup>J(PH) = 4.9; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub> = 8.80 - 2.25, m, 10 H. - {<sup>31</sup>P}: s,m. - <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(PCH<sub>2</sub>Ni) = -20.49, d, <sup>1</sup>J(PC) = 41.5; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>α</sub> = 35.01, d, <sup>1</sup>J(PC) = 29.3; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>β</sub> = 21.74, d, <sup>2</sup>J(PC) = 4.9; δ[CH<sub>2</sub>]<sub>γ</sub> = 27.14, s. - <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ(P) = 3.6, s.

<sup>a)</sup> δ-Werte in ppm relativ TMS int. (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. (<sup>31</sup>P), *J*-Werte in Hz; 30°C.

## Literatur

- <sup>1)</sup> G. Wittig und R. Polster, Liebigs Ann. Chem. **599**, 1 (1956).
- <sup>2)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968).
- <sup>3)</sup> R. E. Cramer, R. B. Maynard und W. Gilje, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5562 (1978).
- <sup>4)</sup> H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).
- <sup>5)</sup> H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978).
- <sup>6)</sup> L. E. Manzer, Inorg. Chem. **15**, 2567 (1976).
- <sup>7)</sup> R. A. Grey und L. R. Anderson, Inorg. Chem. **16**, 3187 (1977).
- <sup>8)</sup> W. Keim, F. H. Kowalott, R. Goddard und C. Krüger, Angew. Chem. **90**, 493 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 466 (1978).
- <sup>9)</sup> H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Wohlleben-Hammer und A. Fügner, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1325 (1978).
- <sup>10)</sup> N. L. Holy, N. C. Baenziger, R. M. Flynn und D. C. Swenson, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7823 (1976), und private Mitteilung (1978).
- <sup>11)</sup> H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **107**, 3684 (1974).
- <sup>12)</sup> H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **107**, 93 (1974).
- <sup>13)</sup> H. Schmidbaur, G. Blaschke und F. H. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 757 (1977).
- <sup>14)</sup> H. Schmidbaur, H. P. Scherm und U. Schubert, Chem. Ber. **111**, 764 (1978).
- <sup>15)</sup> H. Schmidbaur und H. P. Scherm, Chem. Ber. **110**, 1576 (1977).
- <sup>16)</sup> H. Schmidbaur und H. P. Scherm, Chem. Ber. **111**, 797 (1978) (dort weitere Literatur).
- <sup>17)</sup> D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **107**, 3706 (1974).