

Nickelapnicogencubane

Otto J. Scherer*, Jürgen Braun und Gotthelf Wolmershäuser*)

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 6. September 1989

Key Words: Nickelapnicogencubanes / *cyclo*-P₃ Sandwich

Nickelapnicogencubanes

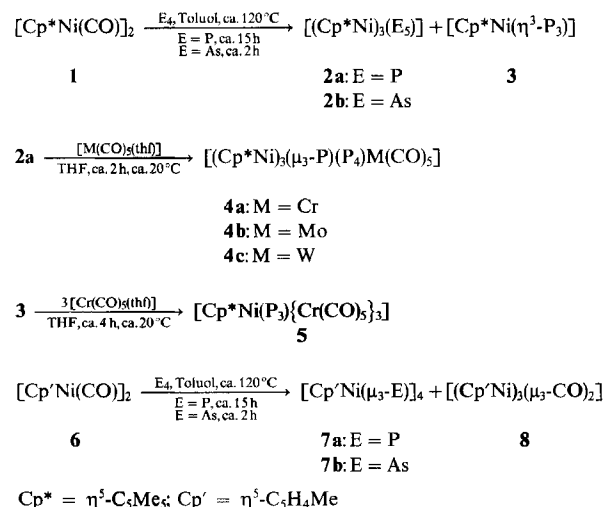
The thermolysis of [Cp*Ni(CO)]₂ (**1**) (Cp* = η⁵-C₅Me₅) and [Cp'Ni(CO)]₂ (**6**) (Cp' = η⁵-C₅H₄Me) with the pnictogens E₄ (E = P, As) affords the distorted cubanes [(Cp*Ni)₃(μ₃-E)(E₄)] (**2a**: E = P; **2b**: E = As), the sandwich complex [Cp*Ni(η³-P₃)] (**3**), as well as the cubanes [Cp'Ni(μ₃-E)]₄ (**7a, b**) and the tri-

nuclear cluster [(Cp'Ni)₃(μ₃-CO)]₂ (**8**). With [M(CO)₅(thf)], **2a** and **3** give the multinuclear clusters [(Cp*Ni)₃(μ₃-P)(P₄)M(CO)₅] (**4a**: M = Cr; **4b**: M = Mo; **4c**: M = W) as well as [Cp*Ni(P₃)-{Cr(CO)₅}₃] (**5**). In addition to the NMR studies, **2a, b** and **3** have been characterized by X-ray structure analyses.

Unter den Übergangsmetall-Clustern¹⁾ nehmen Moleküle, deren Gerüst einem mehr oder weniger stark verzerrten Cuban entspricht, eine Schlüsselstellung ein. So kennt man bei Elementen der V. Hauptgruppe (Gruppe 15) bevorzugt den Typ [L_nM(μ₃-E)]₄ (L_nM = η⁵-C₅H₅Co; E = P²⁾, As, Sb, Bi^{3a)} sowie L_nM = η⁵-C₅H₄RNi; E = P; R = Me^{3a,4)}, R = *t*Bu⁴⁾). Cubane mit M₃P₅- bzw. M₂P₆-Gerüst sind bislang anhand der Einzelbeispiele [(Cp*Ti)₂(μ₃, η³, η³-P₆)]⁵⁾ beschrieben.

In Analogie zu den klassischen Synthesen für Übergangsmetall-Komplexe mit P_x-Liganden⁶⁾ lassen sich gemäß Schema 1 eine Reihe weiterer Nickelapnicogencubane herstellen.

Schema 1



3 bildet orange, **2, 4, 5** und **7** bilden schwarze Kristalle, die mäßig luftempfindlich sind und dunkelgrüne (**2, 4, 7**) bzw. rotbraune (**5**) Lösungen ergeben. Sämtliche Komplexe sind in Pentan mäßig (**3** gut) und in Toluol sowie Dichlormethan gut löslich.

*) Röntgenstrukturanalyse.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß bei **2a** das P-Atom der P₄-Pyramidenspitze am leichtesten zur weiteren Koordination unter Bildung der Substanzklasse **4** (Schema 1, Abb. 1) herangezogen werden kann (mit einem Überschuß an z. B. [Mo(CO)₅(thf)] bilden sich komplexe Substanzgemische). Wie beim [(η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂W(η³-P₃)]⁷⁾ lassen sich auch bei **3** sämtliche P-Atome der *cyclo*-P₃-Scheibe mit [Cr(CO)₅(thf)] unter Bildung von **5** komplexieren. **3** bildet sich nur dann (ca. 2% Ausbeute), wenn man einen starken Überschuß an P₄ einsetzt (siehe Experimenteller Teil).

Denkt man sich im hypothetischen, kubischen P₈, As₈ (für *ab-initio*-Rechnungen am P₈ siehe z. B. Lit.⁸⁾) vier tetraedrisch angeordnete P- bzw. As-Atome durch das isolobale⁹⁾ 15-e-Fragment Cp'Ni ersetzt, dann stellt [Cp'Ni(μ₃-As)]₄ (**7b**) den ersten Vertreter derartiger Arsencubane dar^{3b)}, während [Cp'Ni(μ₃-P)]₄ (**7a**)^{3a,4)} inzwischen durch die dazu isoelektronischen (CH ≡ P ↔ CpNi) Cuban-Derivate [*t*BuE(μ₃-P)]₄, E = C^{10a)}, Si^{10b)} ergänzt wurde. [Cp'Ni]₃(μ₃-CO)₂ (**8**) stimmt in seiner CO-IR-Bande mit dem von Dahl et. al.¹¹⁾ erwähnten Produkt überein.

NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen

Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-, $\tilde{\nu}(\text{CO})$ - sowie vereinzelt MS-Daten der Komplexe **2–5** sowie **7** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 1 gibt das Cuban-Gerüst von **4** wieder.

Beim Übergang von [(Cp*Ni)₃P₅] (**2a**) zu den monokoor-dinierten Komplexen **4a–c** (Cr-Komplex, siehe Abb. 1) erfährt nur das an den M(CO)₅-Liganden koordinierte P-Atom eine deutliche Veränderung in der chemischen Verschiebung seines ³¹P-NMR-Signals [$\delta = -30.7$ (**2a**) → 92.5 (**4a**) → 54 (**4b**) → 25.4 (**4c**)]. Der für die Serie Cr, Mo, W-Derivat (**4a–c**) zu beobachtende Verschiebungstrend ist literaturbekannt. Im Vergleich mit [Cp''NiP₃] (**3'**), Cp'' = η⁵-C₅H₃tBu₂-1,3 ($\delta = -161.3$ ⁴⁾) wird beim Cp*-Analogon **3** dessen ³¹P-NMR-Singulett um ca. 20 ppm auf $\delta = -141.8$ tieffeldverschoben. Die gleiche Verschiebungsrichtung ($\Delta\delta \approx$

Tab. 1. NMR-, IR- und MS-Daten der Komplexe **2**–**5** und **7**; δ in ppm, J in Hz, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

	2a	2b	3	4a	4b	4c	5	7a	7b
$\delta(^1\text{H})^{\text{a}}$	CH ₃ : 1.79 (s) CH:	1.81 (s)	2.05 (s)	1.82 (s)	1.81 (s)	1.83 (s)	2.05 (s)	2.14 (s) 5.19/5.28 (m)	2.14 (s) 5.20/5.25 (m)
$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})^{\text{a,b}}$			-141.8 (s)				-60.5 (s)	115.2 (s)	
Spinsystem	AX ₃ Y P _A : 201.0 (q) P _X : -13.5 (dd) P _{Y(M)}} : -30.7 (q)		AMX ₃ 179.1 (m)	AMX ₃ 179.1 (m)	AMX ₃ 180.5 (m)	AMX ₃ 173.9 (m)			
	² J(P _A P _X) = 16 ¹ J(P _X P _Y) = 123		92.5 (dq) ³ J(P _A P _M) = 10 ² J(P _A P _X) = 5 ¹ J(P _M P _X) = 178	14.9 (dd) 54.0 (dq) ³ J(P _A P _M) = 7 ² J(P _A P _X) = 6 ¹ J(P _M P _X) = 169	12.9 (br. „d“) 25.4 (dq) ³ J(P _A P _M) = 9 ² J(P _A P _X) = 5 ¹ J(P _M P _X) = 170				
$\tilde{\nu}(\text{CO})^{\text{c}}$				2053 (m) 1948 (s)	2063 (m) 1956 (s)	2062 (m) 1947 (s)	2079 (w), 2060 (m) 1975 (s), 1960 (sh)		
EI-MS ^d : m/z (%) [Fragment (⁵⁸ Ni)]			3: 286 (73) [M ⁺], 271 (62) [M ⁺ - Me], 193 (49) [M ⁺ - P ₃], 151 (24) [NiP ₃ ⁺], 124 (44) [P ₃ ⁺], 93 (73) [P ₃ ⁺ , C ₇ H ₇ ⁺ ?], 62 (12) [P ₂ ⁺], 58 (6) [Ni ⁺]				7b: 848 (10) [M ⁺], 531 (5) [Ni ₄ As ₄ ⁺], 424 (16) [M ⁺ /2], 300 (9) [As ₄ ⁺], 150 (9) [As ₂ ⁺], 58 (20) [Ni ⁺]		

^a) **2**–**5** in CD₂Cl₂, **7** in C₆D₆, 400 MHz, TMS intern. – ^b) 162 MHz, 85% H₃PO₄ extern, Lösungsmittel wie bei ^a). – ^c) In Hexan. – ^d) 70 eV, 50°C (**3**), 150°C (**7b**); auf die Angabe weiterer Bruchstücke wird verzichtet.

81 ppm) beobachtet man beim Übergang von **3** zu dessen vollständig P-koordiniertem Derivat **5** (Tab. 1).

Im EI-Massenspektrum des Cubans [(η⁵-C₅H₄Me)(μ₃-As)]₄ (**7b**) findet man neben dem Molekülpeak das ligandfreie Bruchstück [Ni₄As₄]⁺, das Tetrahedran [Cp^{*}NiAs]₂⁺ sowie [As₄]⁺ und [As₂]⁺.

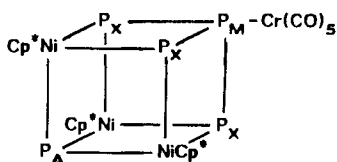


Abb. 1. Cuban-Gerüst von z. B. [(Cp^{*}Ni)₃(μ₃-P)(P₄)Cr(CO)₅] (**4a**) mit dazugehöriger Numerierung des Spinsystems (siehe auch Tab. 1)

Kristallstrukturuntersuchungen

Bindungsabstände und -winkel, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sowie kristallographische Daten sind in den Tab. 2–6 zusammengestellt. Abb. 2 und 3 geben die Molekülstruktur der Nickelapnicocubane **2**, Abb. 4 die der *cyclo*-P₃-Sandwichkomplexes **3** wieder.

Bei den Nickelapnicocubanen **2a, b** bildet das Ni₃E₅-Gerüst einen verzerrten Würfel, dessen sechs Vierecke Winkelsummen von 357.0–359.5° (**2a**: E = P) bzw. 357.5 bis 359.4° (**2b**: E = As) aufweisen. Während beim Ni₃P₅-Cuban **2a** $\bar{d}(\text{Ni}-\text{P}) = 2.213$ und $\bar{d}(\text{P}-\text{P}) = 2.210$ Å nahezu identisch sind, findet man beim Arsen-Analogen **2b** für $\bar{d}(\text{Ni}-\text{As}) = 2.323$ und $\bar{d}(\text{As}-\text{As}) = 2.440$ Å deutliche Unterschiede. Bemerkenswertester Strukturteil ist in beiden Cubanen der E₄-Ligand (E₂–E₅, E = P, As; Abb. 2 und 3). Dieser entspricht weißem Phosphor, P₄, bzw. gelbem Arsen, As₄, bei denen jeweils drei der sechs Tetraederkanten durch Einbau in den Würfel aufgebrochen wurden. Während sich dabei der Mittelwert des E–E–E-Winkels (Tab. 2) des E₄-Tetraeder-Eduktes (P₄, As₄) beim Übergang zur trigonal pyramidalen Anordnung von 60° auf 83.5° (**2a**) bzw. 80.5° (**2b**) aufweitet, sind die Mittelwerte der E–E-Abstände [**2a**:

2.21 Å, E = P; **2b**: 2.44 Å, E = As] mit denen von P₄ und As₄ identisch. **2a** weist eine interessante Parallele zur Fest-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von [(Cp^{*}Ni)₃(E₅)]₂; E = P (**2a**), As (**2b**)

	<u>2a</u>	<u>2b</u>		<u>2a</u>	<u>2b</u>
Ni1–E1	2.226(2)	2.329(2)	Ni3–E1	2.228(2)	2.327(2)
Ni1–E2	2.206(2)	2.320(2)	Ni3–E3	2.208(2)	2.321(2)
Ni1–E4	2.203(2)	2.329(2)	Ni3–E4	2.207(2)	2.322(2)
Ni2–E1	2.230(2)	2.331(2)	E2–E5	2.213(4)	2.437(2)
Ni2–E2	2.202(2)	2.317(2)	E3–E5	2.210(3)	2.439(2)
Ni2–E3	2.208(2)	2.316(2)	E4–E5	2.206(3)	2.445(2)
Ni1–C _(r)	2.126(7)– 2.149(8)	2.095(14)– 2.165(12)	Ni2–C _(r)	2.134(7)– 2.179(8)	2.120(13)– 2.135(15)
Ni3–C _(r)	2.107(10)– 2.147(9)	2.135(12)– 2.153(12)			
Ni1–Cp [*] _(centr.)	1.769	1.765	Ni2–Cp [*] _(centr.)	1.794	1.760
Ni3–Cp [*] _(centr.)	1.781	1.769			
E1–Ni1–E2	73.3(1)	78.6(1)	Ni1–E2–Ni2	107.3(1)	101.1(1)
E1–Ni1–E4	77.3(1)	76.6(1)	Ni1–E2–E5	93.9(1)	95.8(1)
E2–Ni1–E4	84.6(1)	85.7(1)	Ni2–E2–E5	95.6(1)	96.4(1)
E1–Ni2–E2	73.3(1)	78.6(1)	Ni2–E3–Ni3	101.7(1)	100.2(1)
E1–Ni2–E3	77.6(1)	79.4(1)	Ni2–E3–E5	95.5(1)	96.4(1)
E2–Ni2–E3	83.5(1)	85.6(1)	Ni3–E3–E5	96.6(1)	96.1(1)
E1–Ni3–E3	77.7(1)	79.4(1)	Ni1–E4–Ni3	102.7(1)	103.1(1)
E1–Ni3–E4	77.1(1)	76.7(1)	Ni1–E4–E5	94.2(1)	95.3(1)
E3–Ni3–E4	83.0(1)	85.6(1)	Ni3–E4–E5	96.8(1)	95.9(1)
Ni1–E1–Ni2	105.6(1)	100.5(1)	E2–E5–E3	83.2(1)	80.4(1)
Ni1–E1–Ni3	101.1(1)	103.0(1)	E2–E5–E4	84.3(1)	80.7(1)
Ni2–E1–Ni3	100.4(1)	99.6(1)	E3–E5–E4	83.0(1)	80.5(1)

Cp^{*} = η⁵-C₅Me₅. – centr. = zentriert. – (r) = Ring.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**3**)

Ni-P1	2.222(3)	Ni-P2	2.219(2)	Ni-P2'	2.219(2)
P1-P2	2.091(3)	P1-P2'	2.091(3)	P2-P2'	2.119(2)
Ni-C _(r)	2.076(5) - 2.080(6)	C _(r) -C _(r)	1.426(7) - 1.437(14)		
C _(r) -C _(t)	1.496(9) - 1.503(9)	Ni-Cp _(centr.) *	1.683		
Ni-P _{3(centr.)}	1.860				
P2-P1-P2'	60.9(1)	P1-P2-P2'	59.6(1)	P1-P2'-P2	59.6(1)
P-Ni-P ^{a)}	56.5	P-P-Ni ^{a)}	61.9	Cp _(centr.) *-Ni-P _{3(centr.)}	179.3

Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. - (r) = Ring. - (t) = terminal. - (centr.) = zentriert. - ^{a)} Mittelwert.

Tab. 4. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [Å²] von **2a**; U_{eq} definiert als $1/3$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	1548(1)	2352(1)	3547(1)	22(1)
Ni(2)	2419(1)	4892(1)	2416(1)	21(1)
Ni(3)	2313(1)	2029(1)	1756(1)	25(1)
P(1)	894(2)	2886(2)	2421(1)	38(1)
P(2)	3217(3)	4279(2)	3482(1)	54(1)
P(3)	4053(3)	3962(2)	1989(1)	52(1)
P(4)	3290(3)	1848(2)	2904(1)	51(1)
P(5)	5232(3)	3712(2)	3089(2)	73(1)
C(1)	-838(10)	1308(7)	3870(4)	56(3)
C(2)	248(11)	616(7)	3966(4)	56(3)
C(3)	1663(11)	1315(8)	4483(4)	56(3)
C(4)	1445(10)	2426(7)	4713(4)	53(2)
C(5)	-119(10)	2433(7)	4326(4)	51(3)
C(6)	-2533(11)	921(9)	3398(5)	81(3)
C(7)	-38(14)	-677(7)	3639(5)	91(3)
C(8)	3122(13)	877(10)	4764(5)	94(3)
C(9)	2574(13)	3439(9)	5279(4)	84(3)
C(10)	-885(13)	3412(9)	4444(5)	87(3)
C(11)	3531(10)	8746(7)	2120(5)	55(3)
C(12)	2256(11)	6070(7)	1544(4)	52(3)
C(13)	716(10)	5708(7)	1828(4)	54(3)
C(14)	1018(10)	6127(7)	2581(4)	52(3)
C(15)	2767(10)	6804(7)	2760(5)	55(3)
C(16)	5358(11)	7362(8)	2058(7)	97(3)
C(17)	2505(14)	5880(9)	750(5)	89(3)
C(18)	-1037(12)	5002(9)	1405(8)	91(3)
C(19)	-270(12)	6013(9)	3097(8)	90(3)
C(20)	3643(13)	7482(8)	3498(5)	89(3)
C(21)	852(14)	1493(9)	686(5)	80(3)
C(22)	2443(16)	1811(9)	602(5)	89(3)
C(23)	3126(12)	1011(13)	992(7)	105(3)
C(24)	1815(18)	167(8)	1300(5)	98(3)
C(25)	406(13)	511(9)	1117(6)	80(3)
C(26)	-354(18)	2101(13)	327(7)	192(3)
C(27)	3469(22)	2770(13)	154(7)	256(3)
C(28)	4884(16)	982(19)	1054(10)	322(3)
C(29)	1973(25)	-858(10)	1754(7)	275(3)
C(30)	-1268(16)	-172(14)	1336(8)	230(3)

körperstruktur des $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ auf¹²⁾, bei dem 16 P-Atome formal vier trigonal pyramidale P_4^{6-} -Einheiten bilden, das 17. P-Atom als P^{3-} fungiert und $\bar{d}(\text{P}-\text{P}) = 2.22 \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{Ni}-\text{P}) = 2.217 \text{ \AA}$ mit den vergleichbaren Werten von **2a** (2.210, 2.213 Å) so gut wie identisch sind. Diese Übereinstimmungen lassen eine analoge Zuordnung des P-Ligandenteils ($1 \times \text{P}_4^{6-}$, $1 \times \text{P}^{3-}$ sowie $3 \times \text{d}^6\text{-Ni}$) beim molekularen Pendant **2a** zumindest als realistische Alternative für die Diskussion der Oxidationsstufen erscheinen. Die Abstände $\text{Ni}1-3-\text{Cp}_{(centr.)}^*$ sind beim Arsen-Nickel-Cuban **2b** geringfügig kürzer (ca. 0.002 Å, Tab. 2) als beim P-Analogen **2a**.

Bindungsabstände und -winkel (Tab. 5) des Sandwichkomplexes **3** unterscheiden sich kaum von denen beim $[\text{Cp}^*\text{NiP}_3]$ (**3'**)⁴⁾, $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2\text{-1,3}$, was der Ver-

gleich folgender Mittelwerte von Bindungsabständen und -winkeln veranschaulicht: $3: \text{Ni}-\text{P} = 2.220$, $\text{P}-\text{P} = 2.100$,

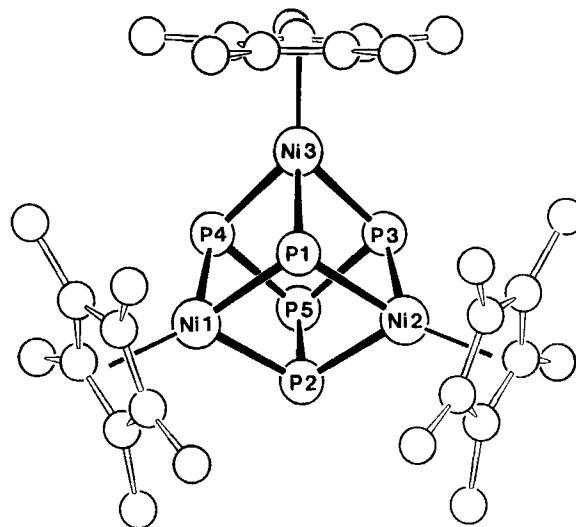


Abb. 2. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{P}_5]$ (**2a**) mit Atomnummerierung

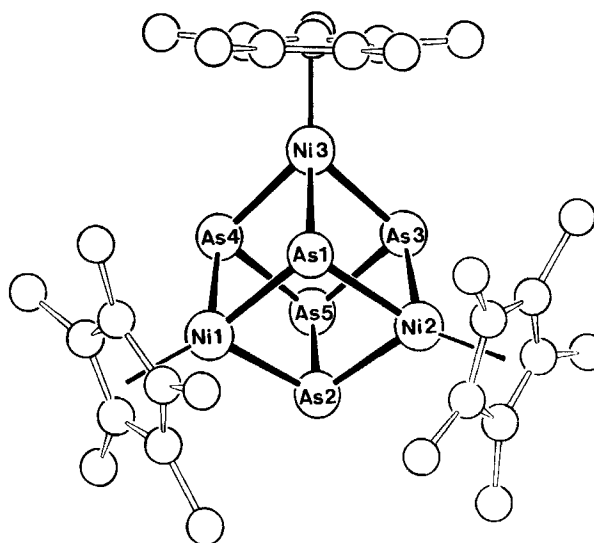


Abb. 3. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{As}_5]$ (**2b**) mit Atomnummerierung

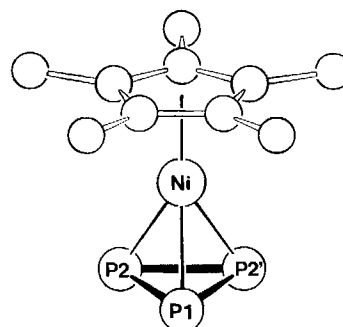


Abb. 4. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{NiP}_3]$ (**3**) mit Atomnummerierung

Tab. 5. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **2b**; U_{eq} definiert als $1/3$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	2692(2)	9698(1)	7281(1)	19(1)
Ni (2)	1895(2)	6532(1)	6708(1)	18(1)
Ni (3)	2064(2)	7305(1)	8584(1)	16(1)
As (1)	923(2)	7874(1)	7513(1)	35(1)
As (2)	3883(2)	8392(1)	6618(1)	43(1)
As (3)	3373(2)	6333(1)	7749(1)	40(1)
As (4)	3979(2)	9017(1)	8282(1)	44(1)
As (5)	5750(2)	7989(1)	7589(1)	54(1)
C (1)	1263(23)	11018(13)	7494(9)	68(10)
C (2)	3061(27)	11505(13)	7623(10)	82(12)
C (3)	3751(18)	11428(12)	6952(12)	72(10)
C (4)	2514(19)	10925(12)	6419(8)	53(8)
C (5)	1024(19)	10677(12)	6766(8)	57(9)
C (6)	-157(26)	10974(17)	8032(10)	114(15)
C (7)	3876(34)	12077(18)	8280(11)	164(19)
C (8)	5656(22)	11873(19)	6781(15)	155(19)
C (9)	2809(27)	10740(17)	5624(9)	108(14)
C (10)	-724(21)	10196(16)	6398(11)	104(13)
C (11)	1920(18)	5045(14)	6113(9)	62(9)
C (12)	515(19)	4870(13)	6491(7)	56(8)
C (13)	-461(20)	5659(18)	6290(11)	87(12)
C (14)	402(37)	6384(14)	5738(11)	122(16)
C (15)	1978(24)	5948(16)	5638(8)	73(10)
C (16)	3277(27)	4267(19)	6179(14)	153(19)
C (17)	42(32)	3824(18)	7024(10)	143(17)
C (18)	-2177(21)	5739(27)	6516(16)	226(25)
C (19)	-82(53)	7323(20)	5298(16)	308(34)
C (20)	3275(34)	6414(21)	5088(10)	173(19)
C (21)	-72(17)	6283(12)	9106(6)	48(7)
C (22)	1394(17)	5802(12)	9269(6)	46(7)
C (23)	2580(16)	6711(13)	9636(6)	45(7)
C (24)	1940(16)	7747(12)	9708(6)	42(7)
C (25)	303(18)	7502(12)	9384(7)	50(8)
C (26)	-1891(18)	5605(16)	8767(8)	83(10)
C (27)	1466(24)	4528(13)	9099(8)	84(11)
C (28)	4333(19)	6573(16)	9905(8)	79(11)
C (29)	2784(21)	8894(13)	10101(7)	72(10)
C (30)	-843(18)	8315(15)	9384(9)	78(11)

Tab. 6. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] von **3**; U_{eq} definiert als $1/3$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni	1253(1)	2500	2320(1)	32(1)
P (1)	-187(3)	2500	-129(3)	91(2)
P (2)	-1032(2)	1292(3)	1574(3)	105(1)
C (1)	2467(9)	2500	4657(9)	57(4)
C (2)	2872(6)	1178(7)	3882(7)	65(3)
C (3)	3537(6)	1681(8)	2611(6)	74(3)
C (4)	1831(11)	2500	6117(10)	88(5)
C (5)	2701(9)	-452(8)	4350(10)	105(4)
C (6)	4193(7)	849(13)	1553(9)	156(5)

Ni-C = 2.078, C_(r)-C_(r) = 1.431 Å, P-Ni-P = 56.5, P-P-Ni = 61.9°; 3': 2.232, 2.098, 2.086, 1.424 Å, 56.0, 62.0°. Ähnliches gilt für die Abstände Ni-C_{P(centr.)}^{*} = 1.683/1.699 Å (beide sind deutlich kürzer als die von **2a, b**: 1.760-1.794 Å) und Ni-P_{3(centr.)} = 1.860/1.874 Å sowie den Winkel C_{P(centr.)}^{*}-Ni-P_{3(centr.)} = 179.3/178.6°.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. - ¹H-, ³¹P{¹H}-Spektren: FT-Gerät AM 400 (Bruker). Spektrensimulation: PANIC-Programm (Firma Spectrospin). Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. - IR-Spektren: Perkin-Elmer 297. - Massen-Spektren: Finnigan, MAT 90.

Ausgangsmaterialien: [$\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})_2$] (**1**)¹³, [$\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})_2$] (**6**) wurde analog **1** hergestellt.

Ni₃E₅-Cubane 2a [2b]: 250 mg (0.56 mmol) **1** und 66 mg (0.53 mmol) **P₄** werden in 30 ml Toluol 15 h unter Rückfluß (ca. 120 °C) gerührt [zu 260 mg (0.59 mmol) **1** werden 41 ml einer siedenden Lösung von gelbem Arsen (4.3 mg As₄/ml Toluol, 0.59 mmol) pipettiert und sofort 2 h unter Rückfluß erhitzt]. Die olivgrüne Reaktionslösung wird mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe III) versetzt, das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Kieselgel, III, Säule 30 × 1.5 cm) eluiert man mit Petrolether geringe Mengen **P₄** und als gelbe Fraktion die üblichen Cp^{*}-Zersetzungsprodukte. Petrolether/Toluol (10:1) eluiert eine rote Fraktion, die 6 mg [5 mg] Edukt **1** enthält. Mit Petrolether/Toluol (5:1) eluiert man **2a [2b]** als dunkelgrüne Fraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. erhält man 153 mg (55%) schwarzes, mikrokristallines **2a [2b]** (217 mg (58%) schwarze Kristalle **2b**). **2a, b** wurden aus Toluol/Hexan (ca. 5:1) umkristallisiert (ca. -15 °C).

2a: C₃₀H₄₅Ni₃P₅ (736.7) Ber. C 48.91 H 6.16
Gef. C 49.10 H 6.27

2b: C₃₀H₄₅As₅Ni₃ (956.4) Ber. C 37.67 H 4.74
Gef. C 37.80 H 4.68

cyclo-P₃-Sandwich 3: 260 mg (0.59 mmol) **1** und 215 mg (1.735 mmol) **P₄** werden in 30 ml Toluol 3.5 h unter Rückfluß (ca. 120 °C) gerührt, wobei die ν(CO)-Banden des Eduktes völlig verschwunden sind (IR-Kontrolle). Die orangebraune Reaktionslösung wird mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe III) versetzt, i. Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel befreit und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (siehe **2**) eluiert man mit Petrolether eine

Tab. 7. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **2a, b** und **3**

	(Cp [*] Ni) ₃ P ₅ (2a)	(Cp [*] Ni) ₃ As ₅ (2b)	Cp [*] NiP ₃ (3)
Formel	C ₃₀ H ₄₅ Ni ₃ P ₅	C ₃₀ H ₄₅ As ₅ Ni ₃	C ₁₀ H ₁₅ NiP ₃
Molmasse	736.7	956.4	286.9
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter			
(a, b, c [\AA], α , β , γ [°], V [\AA^3])	a = 8.530(2) b = 11.455(2) c = 18.255(2) α = 91.96(2) β = 96.72(3) γ = 109.56(3) V = 1664.1(5)	8.184(1) 11.468(1) 18.579(1) 90.61(1) 91.95(1) 102.34(1) 1702.1(2)	8.711(1) 8.772(2) 8.735(1) 103.05(4) 650.3(2)
Z	2	2	2
d _{ber.} [g/cm ³]	1.470	1.866	1.465
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	18.32	44.21	17.26
Kristallgröße [mm]	0.14 × 0.2 × 0.25	0.15 × 0.2 × 0.25	0.12 × 0.38 × 0.67
T [°C]	Raumtemp.	Raumtemp.	Raumtemp.
Diffraktometer		Enraf-Nonius CAD 4	
Scan	ω -4/3 Θ -Scans	ω -4/3 Θ -Scans	ω -5/3 Θ -Scans
2 Θ _{max} [°]	50	55	55
Gemessene Reflexe	5811	5636	1405
Beobachtete Reflexe	3775	3741	1131
[$I \geq 2\sigma(I)$]			
Parameter	391	343	82
R/ R_w ^{a)}	0.052/0.063	0.051/0.061	0.057/0.073
[$e/\text{\AA}^3$]	0.77	0.88	0.44

^{a)} $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2]$.

Nickelapnicogencubane

orange-gelbe Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels 8 mg **3** (2.4%) als orangefarbene Kristalle ergibt. **3** kann aus Hexan bei ca. 5 °C umkristallisiert bzw. bei 50 °C/0.01 Torr sublimiert werden. Beim Lagern an Luft tritt allmählich Zersetzung (die Oberfläche wird rasch schwarz) ein. Mit Petrolether erhält man noch eine gelbe Fraktion, die in geringen Mengen Cp*-Zersetzungsprodukte enthält. Mit Petrolether/Toluol (10:1) werden ca. 5 mg **1**, mit Petrolether/Toluol (5:1) 30 mg (10%) **2a** eluiert.

C₁₀H₁₅NiP₃ (286.9) Ber. C 41.87 H 5.27 Gef. C 42.10 H 5.32

[(CpNi)₃(μ₃-P)(P₄)M(CO)₃]-Komplexe **4a–c**: Zu 60 mg (0.081 mmol) **2a** gibt man eine Lösung von [M(CO)₅(thf)], hergestellt durch drei-, fünf- bzw. achtminütiges Bestrahlen (150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe) von 21 mg (0.095 mmol) Cr(CO)₆, 26 mg (0.098 mmol) Mo(CO)₆ bzw. 35 mg (0.099 mmol) W(CO)₆ in jeweils 70 ml Tetrahydrofuran, und rührt 2 h bei Raumtemp. weiter. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe III) versetzt, das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Kieselgel, III; Säule: 20 × 1.5 cm) eluiert man mit Petrolether/Toluol (5:1) eine dunkelgrüne Fraktion. Die Umkristallisation aus diesem Lösungsmittelgemisch ergibt bei ca. –80 °C 57 mg (75%) **4a**, 49 mg (62%) **4b** bzw. 54 mg (63%) **4c** in Form schwarzer Kristalle. Mit Petrolether/Diethylether (1:1) können noch zwei bis drei Fraktionen eluiert werden, die in geringen Mengen noch nicht zweifelsfrei charakterisierbare Verbindungen (Substanzgemische) enthalten.

4a: C₃₅H₄₅CrNi₃O₅P₅ (928.7) Ber. C 45.26 H 4.88

Gef. C 45.30 H 4.84

4b: C₃₅H₄₅MoNi₃O₅P₅ (972.7) Ber. C 43.22 H 4.66

Gef. C 43.20 H 4.62

4c: C₃₅H₄₅Ni₃O₅P₅W (1060.6) Ber. C 39.64 H 4.28

(enthält 0.5 mol Toluol) Gef. C 41.60 H 4.46

[(CpNi)(P₃){Cr(CO)₅}₃] (**5**): Zu 21 mg (0.073 mmol) **3** gibt man eine Lösung von [Cr(CO)₅(thf)], hergestellt durch fünfminütiges Bestrahlen (vgl. **4**) von 80 mg (0.364 mmol) Cr(CO)₆ in 70 ml Tetrahydrofuran, und rührt 4 h bei Raumtemp. weiter, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung langsam von Orange nach Rot ändert. Mit Petrolether/Toluol (10:1) erhält man eine rotbraune Fraktion, aus der man nach Entfernen der Lösungsmittel 27 mg (43%) **5** in Form schwarzer Kristalle erhält.

C₂₅H₁₅Cr₃NiO₁₅P₃ (863.0) Ber. C 34.79 H 1.75

Gef. C 33.80 H 1.74

Ni₄E₄-Cubane **7a** [**7b**]: 210 mg (0.63 mmol) **6** und 80 mg (0.65 mmol) P₄ werden in 25 ml Toluol 15 h unter Rückfluß gerührt (Ölbadtemp. ca. 120 °C) [zu 440 mg (1.33 mmol) **6** werden 45 ml einer siedenden Lösung von gelbem Arsen in Toluol (9 mg As₄/ml Toluol, 1.35 mmol) pipettiert und sofort in einem Ölbad von 120 °C 2 h zum Rückfluß erhitzt]. Die tiefgrüne Reaktionslösung (Metallspiegel an der Glaswand) wird mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe III) versetzt, das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Chromatographie (siehe **2**) ergibt mit Petrolether/Toluol (10:1) als Eluens nacheinander geringe Mengen von CpMe-Zersetzungsprodukten und Edukt **6**. Mit Petrolether/Toluol (3:1) erhält man eine dunkelgrüne Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. 28 mg (13%) **7a** (schwarzes Pulver) bzw. 213 mg (38%) **7b** (schwarze Kristalle) ergibt. Umkristallisation aus Toluol/Hexan (7:1) liefert schwarze Kristallnadeln. Auch umkristallisiertes **7a** ent-

hält noch geringe Mengen (ca. 5%) einer ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Verunreinigung.

7a: C₂₄H₂₈Ni₄P₄ (675.2) Ber. C 42.69 H 4.18

Gef. C 41.20 H 4.23

7b: C₂₄H₂₈As₄Ni₄ (851.0) Ber. C 33.87 H 3.32

Gef. C 33.80 H 3.29

Weiteres Eluieren mit Petrolether/Toluol (1:1) ergibt eine bernsteinfarbene Fraktion, aus der 56 mg (28%) [bzw. 62 mg (15%)] paramagnetisches **8** als schwarzgrüne Kristalle isoliert werden können.

8: C₂₀H₂₁Ni₃O₂ (469.5) Ber. C 51.16 H 4.51

Gef. C 50.50 H 4.61

Röntgenstrukturanalysen (siehe Tab. 7)¹⁴⁾: Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76-Programm. Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH₃-Gruppen wurden als starre Körper (C–H = 1.08 Å) mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Die großen Werte für die thermischen Parameter bei den Cp*-Ringenelementen (Ni₃ bei **2a**, Ni_{1,2} bei **2b**) weisen auf eine mögliche Fehlordnung hin. Die Abstände und Winkel sind daher vor allem in diesen Bereichen wenig aussagefähig.

CAS-Registry-Nummern

1: 69239-93-6 / **2a**: 121510-92-7 / **2b**: 123775-66-6 / **3**: 123775-64-4 / **4a**: 123810-11-7 / **4b**: 123775-67-7 / **4c**: 123775-68-8 / **5**: 123775-65-5 / **6**: 32028-28-7 / **7a**: 121510-95-0 / **7b**: 123834-19-5 / **8**: 103148-51-2 / Cr(CO)₆: 13007-92-6 / Mo(CO)₆: 13939-06-5 / W(CO)₆: 14040-11-0 / As₄: 7440-38-2 / P₄: 7723-14-0

¹⁾ C. D. Garner in *Transition Metal Clusters*, (B. F. G. Johnson, Ed.), S. 265, Wiley, New York 1980.

²⁾ G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2175.

³⁾ ^{3a)} R. E. Johnson, *Dissertation*, University of Wisconsin-Madison, U.S.A., 1981. — ^{3b)} Für [CpMo(μ₃-As)₄], siehe: A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4727.

⁴⁾ O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) C20.

⁵⁾ O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1153.

⁶⁾ ^{6a)} O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 1. — ^{6b)} M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **6** (1987) 351.

⁷⁾ O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, *New J. Chem.* **13** (1989) 399.

⁸⁾ R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7620 und dort zitierte Lit.

⁹⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.

¹⁰⁾ ^{10a)} T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Reitz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1013. — ^{10b)} M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **101** (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 339.

¹¹⁾ R. L. Bedard, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5933.

¹²⁾ D. J. Braun, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2069; zur Problematik der Bindungs-Topologie bei derartigen Polyphosphiden siehe: R. B. King, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3048.

¹³⁾ T. Mise, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 391.

¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54128, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.