



(methylen)phosphorans vereinbar, wobei eine Koordinationsstelle des Metall-Atoms durch ein Methylen-Kohlenstoff-Atom belegt wird. Eine Röntgenstrukturanalyse an **6a** bestätigt diese Vermutung (Abb. 1).

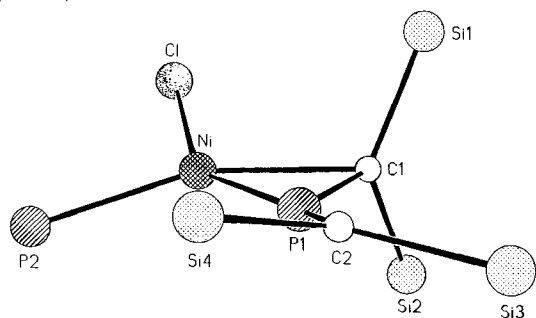
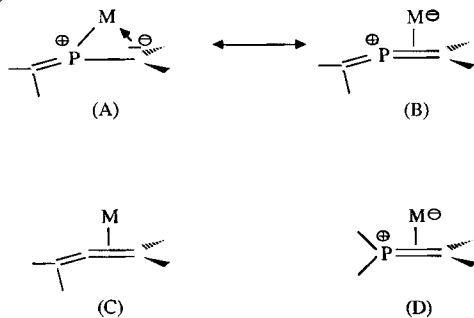


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall<sup>6)</sup>; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–C(1) 173.2(7), P(1)–C(2) 166.3(8), Ni–P(1) 204.2(2), Ni–C(1) 212.6(7), Ni–P(2) 221.0(3), Ni–Cl 219.9(3); C(1)–P(1)–C(2) 134.2(4), P(1)–Ni–P(2) 118.6(1), P(1)–Ni–C(1) 49.1(2), P(1)–Ni–Cl 148.1(1); Winkel zwischen den durch Si(1), Si(2), C(1), P(1) und P(1), C(2), Si(3), Si(4) definierten Ebenen: 87°

**6a** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die sich in der Orientierung der Ethyl-Substituenten an den Phosphan-Liganden unterscheiden. Das Nickel-Atom besitzt eine verzerrte planar-quadratische Umgebung [Diederwinkel: Cl–Ni–P(2)/P(1)–Ni–C(1) 22.9°]. Von den beiden P=C-Bindungen entspricht der Wert für die unkoordinierte Bindung [P(1)–C(2) 166.3(8) pm] den Abständen in Bis(methylen)phosphoranen (162–170 pm)<sup>9)</sup>, während die koordinierte Bindung [P(1)–C(1) 173.2(7) pm] signifikant gedehnt ist. Damit einher geht eine leichte Pyramidalisierung am Atom C(1) [Winkel des P–C(1)-Vektors mit der Si(1)–C(1)–Si(2)-Ebene: 13.7°], die in Verbindung mit einem langen Ni–C(1)-Abstand [212.6(7) pm] auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung C(1)–Ni schließen läßt. Der relativ kurze Ni–P-Abstand [204.2(2) pm] legt eine starke Bindung zwischen Metall- und Phosphor-Atom nahe<sup>9)</sup>, und das unkoordinierte Kohlenstoff-Atom zeigt die erwartete sp<sup>2</sup>-Hybridisierung [C(2): Winkelsumme 359.8°]. Die beiden Methylen-Gruppen sind orthogonal zueinander angeordnet [Si(1)–C(1)–Si(2)/Si(3)–C(2)–Si(4) 88.7°] und schließen am zentralen Phosphor-Atom einen Winkel von 134.2(4)° ein, der in der typischen Größenordnung für Bis(methylen)phosphorane (127–136°)<sup>8)</sup> liegt. Diese Befunde entsprechen der Formulierung als Metallobis(methylen)phosphoran mit intramolekularer Donorstabilisierung des koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Atoms durch ein Methylen-Kohlenstoff-Atom des Phosphorans (A) (Schema 3).

Andererseits besitzt **6a** die mit einem  $\pi$ -Komplex eines Allens (C) vergleichbare Topologie<sup>10)</sup> und könnte somit als  $\pi$ -Komplex eines

Schema 3



2-Phosphonioallens mit einem Metallat (B) angesehen werden. Der kurze Ni–P-Abstand, wie auch die Abwinkelung des 2-Phosphonioallen-Liganden wären in diesem Fall durch eine effektive Metall–Ligand-Rückbindung erklärbar. Die Bindungssituation im Metallacyclus **6a** ist aber auch vergleichbar mit der von Phosphonioalken-Komplexen<sup>11)</sup> (D), die wie **6a** eine verkürzte Metall–Phosphor- bzw. gedehnte Metall–Kohlenstoff-Bindung aufweisen<sup>12)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem SERC finanziert und von den Firmen Johnson Mathey und der Degussa AG durch Sachspenden gefördert. H. J. M. dankt dem DAAD für ein Auslandsstipendium.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – NMR: <sup>31</sup>P: Varian FT 80 A (32.2 MHz) oder Bruker MAS 250 (101 MHz), externer Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; <sup>13</sup>C: Varian FT 80 A (20.0 MHz) oder Bruker MAS 250 (63 MHz) und Bruker AC 400 (100 MHz); externer Standard TMS. <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem <sup>31</sup>P-Kern. – MS: Kratos MS 50, 70 eV Direkteinlaß; die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements<sup>13)</sup>. – Analysen der Elemente C, H wurden im Mikromaßstab mit einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

{Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphonium}chlorobis(trimethylphosphan)platin (**3a**): Zu einer auf –70°C gekühlten Suspension von 247 mg (0.6 mmol) Pt(COD)<sub>2</sub> in 6 ml Toluol werden 142 mg (1.2 mmol) Triethylphosphan getropft (→ **2a**). Es wird auf –50°C erwärmt und langsam eine Lösung von 229 mg (0.6 mmol) **1** in Toluol (3 ml) zugetropt. Dieses Gemisch wird innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Kristallisation aus Toluol/Pentan liefert **3a** als orangefarbene Kristalle; Ausb. 337 mg (69%), Schmp. 113°C. – <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 202.2 (t, J<sub>P,P</sub> = 29.3, J<sub>Pt,P</sub> = 3293.8 Hz, C=P), 3.3 (d, J<sub>P,P</sub> = 29.3, J<sub>Pt,P</sub> = 2651.6 Hz, CH<sub>2</sub>P). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 95.9 (dt, J = 10.8, 2.6 Hz, P=C), 14.2 (ddd, J<sub>P,C</sub> = 17.1, J<sub>P(trans),C</sub> = 17.1, J<sub>P( cis),C</sub> = 1.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 9.7 (d, J = 1.8 Hz, PCCH<sub>3</sub>), 8.1 (s, SiCH<sub>3</sub>), 6.2 (d, J = 1.8 Hz, SiCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.75 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>), 0.93 (t, J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 18H, PCCH<sub>3</sub>), 0.49 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 0.35 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>). – MS. m/z (%) = 695 (0.1) [M<sup>+</sup> – PEt<sub>3</sub>], 347 (9) [P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 118 (15) [PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] und weitere Fragmente.

C<sub>26</sub>H<sub>66</sub>ClP<sub>3</sub>PtSi<sub>4</sub> (813.5) Ber. C 38.37 H 8.12  
Gef. C 37.99 H 8.10

{ $\eta^2$ -Bis[bis(trimethyl)methylen]phosphonium}chloro(triphenylphosphan)platin (**4b**): 448 mg (0.6 mmol) ( $\eta^2$ -Ethylen)bis(triphenylphosphan)platin werden in 3 ml Toluol gelöst und bei Raumtemp. mit 229 mg (0.6 mmol) **1**, gelöst in 3 ml Toluol, versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h auf 30°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 6 ml Pentan gewaschen und in 3 ml Toluol gelöst. Nach dem Abtrennen aller unlöslicher Bestandteile wird ein rotes, mikrokristallines Pulver erhalten; Ausb. 272 mg (54%), Schmp. 145°C (Zers.). – <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 241.2 (d, J<sub>P,P</sub> = 19.1, J<sub>Pt,P</sub> = 3913.6 Hz, C=P), 34.8 (d, J<sub>P,P</sub> = 19.1, J<sub>Pt,P</sub> = 3738.3 Hz, CH<sub>2</sub>P). – <sup>13</sup>C-NMR

(63 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 138.4$  (br. d,  $J = 19.9$  Hz, C-1), 135.1 (dd,  $J = 11.8, 3.1$  Hz, C-3, C-5), 134.4 (d,  $J = 13.9$  Hz, C-2, C-6), 128.1 (br., C-4), 69.6 (d,  $J = 49.3$  Hz, P=C), 3.3 (d,  $J = 8.6$  Hz, SiCH<sub>3</sub>), 1.5 (s, SiCH<sub>3</sub>), 1.2 (s, SiCH<sub>3</sub>); die Resonanz des koordinierten Methylen-Kohlenstoff-Atoms konnte nicht identifiziert werden. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 7.40-7.50$  (m, 18H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.55 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.22 (d,  $J = 1.8$  Hz, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>). — MS:  $m/z$  (%) = 347 (4) [P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 262 (55) [PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>], 77 (20) [Ph<sup>+</sup>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] und weitere Fragmente.

C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>ClP<sub>2</sub>PtSi<sub>4</sub> (839.4) Ber. C 45.77 H 6.08

Gef. C 45.32 H 6.11

{ $\eta^2$ -Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphonium}-chloro(triethylphosphan)nickel (**6a**), { $\eta^2$ -Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphonium}-chloro(tributylphosphan)nickel (**6b**): 2 mmol **5a** bzw. **5b** werden in 6 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit 764 mg (2 mmol) **1** in 6 ml Petrolether (Siedebereich 60–80°C) versetzt. Es wird auf 22°C erwärmt und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Das Lösungsmittel sowie freigesetztes Trialkylphosphan wird im Hochvakuum entfernt, und der rot-braune Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen und gegebenenfalls filtriert. Zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan bei –40°C liefert 916 mg (82%) **6a** bzw. 964 mg (75%) **6b**.

**6a**: Schmp. 124–126°C (Zers.). — <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>):  $\delta = 281.2$  (C=P), 18.3 (CH<sub>2</sub>P) ( $J_{P,P} = 40.7$  Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 121.4$  (dd,  $J = 46.4, 3.4$  Hz, P=C), 22.0 (dd,  $J =$

76.3, 26.3 Hz, P=C, koordiniert), 16.5 (d,  $J = 20.9$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 8.8 (s, PCCH<sub>3</sub>), 4.5 (d,  $J = 1.3$  Hz, SiCH<sub>3</sub>), 3.7 (d,  $J = 8.4$  Hz, SiCH<sub>3</sub>), 2.7 (d,  $J = 4.9$  Hz, SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 1.39$  (dq,  $J_{P,H} = 8.2, J_{H,H} = 7.6$  Hz, 6H, PCH<sub>2</sub>), 0.93 (dt,  $J_{P,H} = 15.4, J_{H,H} = 7.6$  Hz, 9H, PCCH<sub>3</sub>), 0.55 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 0.23 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.16 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>). — MS:  $m/z$  (%) = 440 (1) [M<sup>+</sup> – PEt<sub>3</sub>], 347 (10) [P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] und weitere Fragmente.

C<sub>20</sub>H<sub>51</sub>ClNiP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (558.4) Ber. C 42.98 H 9.14

Gef. C 42.88 H 9.26

Röntgenstrukturanalyse von **6a**<sup>6</sup>: C<sub>20</sub>H<sub>51</sub>ClNiP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (558.4); tieferer Kristall; Abmessungen 0.5 × 0.5 × 0.4 mm; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $a = 19.626$  (3),  $b = 14.343$  (6),  $c = 23.524$  (5) Å;  $\beta = 91.23$  (2)°;  $V = 6620.5$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $d_{\text{ber.}}$  1.12 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  (Mo-K <sub>$\alpha$</sub> ) = 9.1 cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å), Meßtemp. 20°C. Während der Datensammlung zeigte der Kristall eine Zersetzung von 46%. Datensammlung von 12112 unabhängigen Reflexen ( $2 < \Theta < 25^\circ$ ;  $+h + k \pm l$ ) und 4536 beobachteten Reflexen  $\{|F^2| > 3\sigma(F^2)\}$ . Intensitäten mit  $\sigma(F^2) = \{\sigma^2(I) + (0.04 \cdot I)^2\}^{1/2}/Lp$ ; Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELX-86<sup>7</sup>; 475 Parameter;  $R = 0.054$ ;  $R_w = 0.070$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ; maximale Restelektronendichte +1.0/–0.5 eÅ<sup>-3</sup>, sie befindet sich im Bereich der PEt<sub>3</sub>-Gruppe und wird auf die Zersetzung des Kristalls zurückgeführt. Atomparameter finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^3$ ) [Å<sup>2</sup>]; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors<sup>14)</sup>

Molekül 1				Molekül 2					
	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ni	9032.4(5)	7451.1(8)	7520.5(4)	53(1)	Ni	2467.3(5)	7206.8(8)	9968.1(14)	51(1)
Cl	9675.4(13)	8102.1(20)	8145.4(10)	90(2)	Cl	1987.0(13)	6647.3(20)	10732.5(10)	91(2)
P(1)	8076.1(11)	7152.7(16)	7213.6(8)	50(1)	P(1)	3328.8(11)	7427.1(15)	9515.3(8)	48(1)
P(2)	9912.1(14)	7150.0(24)	6979.1(11)	93(2)	P(2)	1480.7(13)	7411.8(20)	9514.1(11)	75(2)
Si(1)	7779.0(13)	8415.1(18)	8236.6(10)	59(2)	Si(1)	3904.4(13)	6361.8(17)	10544.9(10)	57(1)
Si(2)	8220.3(14)	6224.9(18)	8404.3(10)	62(2)	Si(2)	3457.4(14)	8566.7(17)	10644.7(9)	60(2)
Si(3)	6571.7(14)	6757.6(23)	6855.1(11)	78(2)	Si(3)	4707.9(15)	7721.7(22)	8915.1(11)	82(2)
Si(4)	7708.7(16)	7441.9(21)	5969.6(10)	78(2)	Si(4)	3365.2(18)	6859.7(27)	8281.8(11)	103(2)
C(1)	8093(4)	7301(5)	7944(3)	44(4)	C(1)	3501(4)	7431(5)	10235(3)	48(4)
C(2)	7460(4)	7138(6)	6717(3)	60(5)	C(2)	3795(4)	7347(6)	8946(3)	60(5)
C(3)	6847(5)	8404(7)	8364(4)	93(7)	C(3)	4857(5)	6388(7)	10511(4)	92(7)
C(4)	7941(6)	9386(6)	7735(4)	102(8)	C(4)	3623(5)	5320(6)	10131(4)	81(7)
C(5)	8200(5)	8689(7)	8939(3)	87(7)	C(5)	3687(5)	6212(7)	11305(3)	89(7)
C(6)	8281(5)	5156(6)	7952(4)	85(7)	C(6)	3251(6)	9555(6)	10161(4)	90(7)
C(7)	9001(5)	6293(8)	8874(4)	101(7)	C(7)	2818(6)	8586(7)	11217(4)	102(7)
C(8)	7502(6)	6099(7)	8903(4)	96(7)	C(8)	4297(6)	8800(7)	11008(4)	108(8)
C(9)	6470(5)	6138(8)	7541(4)	109(8)	C(9)	4974(5)	8496(8)	9521(5)	108(8)
C(10)	5987(6)	7778(9)	6837(5)	129(9)	C(10)	5294(5)	6698(8)	8902(4)	113(8)
C(11)	6313(6)	5874(8)	6289(5)	123(9)	C(11)	4804(6)	8421(9)	8245(5)	134(9)
C(12)	8306(7)	8390(9)	5986(4)	144(10)	C(12)	2705(6)	6011(8)	8479(4)	124(8)
C(13)	8063(7)	6420(9)	5605(4)	141(10)	C(13)	3007(7)	7774(11)	7821(4)	157(11)
C(14)	6958(7)	7867(10)	5555(5)	160(10)	C(14)	4007(7)	6175(10)	7856(5)	175(11)
C(15)	9720(9)	6132(12)	6462(7)	210(7)*	C(15)	1454(5)	7981(7)	8815(4)	93(7)
C(16)	10113(15)	5722(22)	6305(13)	428(18)*	C(16)	1778(7)	8930(9)	8819(5)	146(10)
C(17)	10410(13)	8134(18)	6758(10)	324(13)*	C(17)	980(6)	6306(11)	9306(6)	171(11)
C(18)	10075(9)	8773(12)	6426(7)	214(8)*	C(18)	837(8)	5740(13)	9710(7)	228(16)
C(19)	10698(8)	6754(11)	7369(6)	179(6)*	C(19)	967(5)	8164(11)	9960(4)	154(9)
C(20)	10522(13)	5972(18)	7690(10)	329(13)*	C(20)	238(7)	8348(14)	9754(6)	219(14)

\*  $U_{\text{iso}}$ .

**6b**: Schmp. 134–136°C (Zers.). — <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 279.0 (C=P), 9.3 (CH<sub>2</sub>P) (*J*<sub>P,P</sub> = 39.3 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 121.6 (dd, *J* = 44.3, 1.5 Hz, P=C), 24.9 (d, *J* = 12.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 24.1 (d, *J* = 21.7 Hz, PCH<sub>2</sub>), 20.3 (dd, *J* = 77.1, 26.6 Hz, P=C, koordiniert), 19.6 (s, PCCCH<sub>2</sub>), 19.5 (d, *J* = 12.7 Hz, PCCH<sub>2</sub>), 19.3 (s, PCCCH<sub>2</sub>), 14.2 (s, PCCCCH<sub>3</sub>), 14.0 (s, PCCCCH<sub>3</sub>), 4.6 (s, SiCH<sub>3</sub>), 4.1 (d, *J* = 7.4 Hz, SiCH<sub>3</sub>), 2.9 (d, *J* = 4.7 Hz, SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.59 (d, *J*<sub>P,H</sub> = 7.6 Hz, 6H, PCH<sub>2</sub>), 0.91 (d, *J*<sub>P,H</sub> = 11.6 Hz, 6H, PCCH<sub>2</sub>), 0.89 (s, 6H, PCCCH<sub>2</sub>), 0.68 (s, 9H, PCCCCH<sub>3</sub>), 0.34 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 0.28 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 347 (6) [P=C(SiMe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 73 (90) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 57 (100) [Bu<sup>+</sup>] und weitere Fragmente.

C<sub>26</sub>H<sub>63</sub>ClNiP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (642.4) Ber. C 48.47 H 9.81  
Gef. C 48.03 H 9.27

#### CAS-Registry-Nummern

1: 83438-72-6 / **2b**: 12120-15-9 / **3a**: 134815-58-0 / **4b**: 134815-59-1 / **5a**: 41592-50-1 / **5b**: 51266-28-5 / **6a**: 134815-60-4 / **6b**: 134815-57-9 / Pt(COD)<sub>2</sub>: 12130-66-4

<sup>1)</sup> Herrn Professor *Paul Binger* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> H. J. Metternich, E. Niecke, *Angew. Chem.* **103** (1991) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 312.

<sup>3)</sup> R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2017.

<sup>4)</sup> Oxidative Additionen von Halogenmethylphosphanen an Übergangsmetalle sind bekannt: D. Gudat, M. F. Meidine, J. F. Nixon, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1207.

<sup>5)</sup> Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Daten konnte mit Hilfe der DEPT-Aufnahmetechnik bestätigt werden.

<sup>6)</sup> Die vollständigen Strukturen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, U.K. angefordert werden, dabei sollte ein vollständiges Literaturverzeichnis der zugehörigen Veröffentlichung beigelegt sein.

<sup>7)</sup> G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), Oxford University Press, Oxford 1985, p. 17.

<sup>8)</sup> R. Appel, "Bis(methylene)phosphoranes" in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.), p. 367, Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

<sup>9)</sup> In η<sup>2</sup>-Komplexen des Nickels mit Phosphaalkenen wurde bislang immer die entgegengesetzte Tendenz, mit 218–224 pm langem Ni–P- und 119–202 pm kurzem Ni–C-Abstand, beobachtet. — <sup>9a)</sup> A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7015. — <sup>9b)</sup> T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meewissen, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C33.

<sup>10)</sup> Übersichten: <sup>10a)</sup> Allen-Komplexe: F. L. Bowden, R. Giles, *Coord. Chem. Rev.* **20** (1976) 81. — <sup>10b)</sup> Phosphaallen-Komplexe: J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1327.

<sup>11)</sup> E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **96** (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 738.

<sup>12)</sup> W. Malisch, Privatmitteilung.

<sup>13)</sup> In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten nur die Fragmente der Verbindungen **3a**, **4b** und **6a,b** nachgewiesen werden.

<sup>14)</sup> Aufgrund der starken Tendenz zur dynamischen Fehlordnung konnten die Atome C(15)–C(20) nicht anisotrop verfeinert werden und wurden deshalb isotrop verfeinert (siehe auch Röntgenstrukturanalyse von **6a**).

[155/91]