Notizen / Notes

Synthese und Struktur von 2-Phosphonioallen-Komplexen¹⁾

Hans-Jürgen Metternich^a, Edgar Niecke^{*a}, John F. Nixon^{*b}, Rainer Bartsch^b, Peter B. Hitchcock^b und Mohamed F. Meidine^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität^a, Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn, F. R. G.

University of Sussex^b, Falmer, Brighton BN1 9QJ, U.K.

Eingegangen am 9. April 1991

Key Words: 2-Phosphonioallene ligands / Metallobis(methylene)phosphoranes / Nickel complexes / Platinum complexes

Synthesis and Structure of 2-Phosphonioallene Complexes¹⁾

The reaction of the chlorobis(methylene)phosphorane **1** with reactive olefin complexes of nickel and platinium affords the 2-phosphonioallene complexes **4b** and **6a,b**. The structure of this new class of three-electron donor ligands, involving **a** lowcoordinated phosphorus (V) cation, has been elucidated by NMR spectroscopy and a single-crystal X-ray study of **6a**. The reaction proceeds via a metallobis(methylene)phosphorane intermediate, which could be isolated in the case of the (Et₃P)₂Pt complex **3a**.

Kürzlich haben wir über die Synthese von Metallobis(methylen)phosphoranen und über eine Folgereaktion dieser neuartigen Verbindungsklasse berichtet, bei der in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls durch Verknüpfung des Phosphoran-Fragments mit zwei Carbonyl-Liganden ein Phospholyl-System aufgebaut wird²). Wir berichten hier über ein weiteres Reaktionsprodukt eines Metallobis(methylen)phosphorans, das durch Verdrängung eines komplexgebundenen Phosphan-Liganden entsteht und dessen Struktur der eines 2-Phosphonioallen-Komplexes entspricht.

Die Umsetzung des Chlorbis(methylen)phosphorans $1^{3)}$ mit Pt-(COD)(PEt₃)₂ (**2a**) führt unter Eliminierung des COD-Liganden und oxidativer Addition des Bis(methylen)phosphorans⁴) an das Metall-Atom zum Metallobis(methylen)phosphoran **3a**. Bei der Verwendung von Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂ (**2b**) hingegen bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe der Additionsverbindung **3** stehen, sondern führt

Schema 1



unter Abspaltung von Triphenylphosphan zum Platin-Komplex **4b** (Schema 1). Verbindungen dieses Typs sind ebenfalls auf direktem Weg durch Umsetzung von 1 mit den Nickel-Olefin-Komplexen **5a**, $\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{6a}$, \mathbf{b} zugänglich (Schema 2).

Schema 2



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 3a, 4 und 6a,b sind durch Elementaranalysen und NMR-Daten⁵⁾ sowie im Falle von 6a durch eine Röntgen-Strukturanalyse⁶⁾ gesichert. Die Bildung des Metallobis(methylen)phosphorans 3a wird durch einen Satz von Signalen für die beiden Methylen-Kohlenstoff-Atome bei tiefem Feld (¹³C-NMR: $\delta = 95.9$) sowie einen entschirmten Phosphor-Kern (³¹P-NMR: $\delta = 202.2$) belegt. Durch Wechselwirkung mit den beiden Phosphan-Liganden zeigen diese Kerne das zu erwartende Aufspaltungsmuster (¹³C-NMR: dt, $J_{C,P} = 10.8$ und 2.3 Hz; ³¹P-NMR: t, ² $J_{P,P} = 29.3$ Hz). Der Verlust eines Phosphan-Liganden äußert sich in 4b wie auch in den entsprechenden Ni-Komplexen 6a,b in einer Dublettstruktur der entsprechenden Resonanzsignale im ³¹P- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum und einer chemischen Inäquivalenz der beiden Methylen-Kohlenstoff-Atome [6a (b) $\delta = 121.4 (121.6) \text{ und } 22.0 (20.3)$]. Die starke Abschirmung eines Methylen-Kohlenstoff-Atoms deutet auf eine Erhöhung der Koordinationszahl dieses Kohlenstoff-Atoms hin. Dies, sowie das Auftreten von drei Signalen für die peripheren Trimethylsilyl-Gruppen im Verhältnis 2:1:1, ist mit der Konstitution eines Metallobis-



(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 Kristall⁶; 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: $\frac{87}{37}^{\circ}$

6a kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die sich in der Orientierung der Ethyl-Substitutenten 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 $(162-170 \text{ pm})^{8}$, 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 Metallund Phosphor-Atom nahe⁹, und das unkoordinierte Kohlenstoff-Atom zeigt die erwartete sp²-Hybridisierung [C(2): Winkelsumme 359.8°]. Die beiden Methylen-Gruppen sind orthogonal zueinander angeordnet $[Si(1) - C(1) - Si(2)/Si(3) - C(2) - Si(4) 88.7^{\circ}]$ und schließen am zentralen Phosphor-Atom einen Winkel von 134.2(4)° ein, der in der typischen Größenordnung für Bis(methylen)phosphorane (127-136°)⁸⁾ 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 π -Komplex eines Allens (C) vergleichbare Topologie¹⁰ und könnte somit als π -Komplex eines



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-Komplexen¹¹ (D), die wie **6a** eine verkürzte Metall-Phosphor- bzw. gedehnte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen¹².

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: ³¹P: Varian FT 80 A (32.2 MHz) oder Bruker MAS 250 (101 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄; ¹³C: Varian FT 80 A (20.0 MHz) oder Bruker MAS 250 (63 MHz) und Bruker AC 400 (100 MHz); externer Standard TMS. ³¹P-, ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ³¹P-Kern. – MS: Kratos MS 50, 70 eV Direkteinlaß; die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements¹³⁾. – Analysen der Elemente C, H wurden im Mikromaßstab mit einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

{Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphonium}chlorobis(triethylphosphan)platin (3a): Zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von 247 mg (0.6 mmol) Pt(COD)₂ in 6 ml Toluol werden 142 mg (1.2 mmol) Triethylphosphan getropft (\rightarrow 2a). Es wird auf - 50°C erwärmt und langsam eine Lösung von 229 mg (0.6 mmol) 1 in Toluol (3 ml) zugetropft. 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. $-{}^{31}$ P-NMR (101 MHz, C₇D₈): $\delta = 202.2$ $(t, J_{P,P} = 29.3, J_{Pt,P} = 3293.8 \text{ Hz}, C = P), 3.3 (d, J_{P,P} = 29.3, J_{Pt,P} =$ 2651.6 Hz, CH₂P). - ¹³C-NMR (63 MHz, C₇D₈): $\delta = 95.9$ (dt, J =10.8, 2.6 Hz, P = C), 14.2 (ddd, $J_{P,C} = 17.1$, $J_{P(trans),C} = 17.1$, $J_{P(cis),C} = 1.9$ Hz, PCH₂), 9.7 (d, J = 1.8 Hz, PCCH₃), 8.1 (s, SiCH₃), $6.2 (d, J = 1.8 Hz, SiCH_3)$. $- {}^{1}$ H-NMR (250 MHz, C₇D₈): $\delta = 1.75$ (m, 12 H, PCH₂), 0.93 (t, $J_{H,H} = 7.8$ Hz, 18 H, PCCH₃), 0.49 (s, 18 H, SiCH₃), 0.35 (s, 18 H, SiCH₃). - MS. m/z (%) = 695 (0.1) [M⁺ -PEt₃], 347 (9) [P=C(SiMe₃)₂⁺], 118 (15) [PEt₃⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

{ η^2 -Bis[bis(trimethyl)methylen]phosphonium}chloro(triphenylphosphan)platin (4b): 448 mg (0.6 mmol) (η^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.). – ³¹P-NMR (101 MHz, C₇D₈): δ = 241.2 (d, J_{P,P} = 19.1, J_{Pt,P} = 3913.6 Hz, C=P), 34.8 (d, J_{P,P} = 19.1, J_{Pt,P} = 3738.3 Hz, CH₂P). – ¹³C-NMR (63 MHz, C_7D_8): $\delta = 138.4$ (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, SiCH₃), 1.5 (s, SiCH₃), 1.2 (s, SiCH₃); die Resonanz des koordinierten Methylen-Kohlenstoff-Atoms konnte nicht identifiziert werden. – ¹H-NMR (250 MHz, C_7D_8): $\delta = 7.40-7.50$ (m, 18H, C_6H_5), 0.55 (s, 9H, SiCH₃), 0.22 (d, J = 1.8 Hz, 18H, SiCH₃), 0.06 (s, 9H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 347 (4) [P=C(SiMe₃)₂⁺], 262 (55) [PPh₃⁺], 77 (20) [Ph⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₃₂H₅₁ClP₂PtSi₄ (839.4) Ber. C 45.77 H 6.08 Gef. C 45.32 H 6.11

{ η^2 -Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphonium}-chloro(triethylphosphan)nickel (6a), { η^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. $124 - 126 \,^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $-^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, $C_7\text{H}_8$): $\delta = 281.2$ (C=P), 18.3 (CH₂P) ($J_{\text{P,P}} = 40.7$ Hz). $-^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $C_7\text{D}_8$): $\delta = 121.4$ (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, PCH₂), 8.8 (s, PCCH₃), 4.5 (d, J = 1.3 Hz, SiCH₃), 3.7 (d, J = 8.4 Hz, SiCH₃), 2.7 (d, J = 4.9 Hz, SiCH₃). $- {}^{1}$ H-NMR (250 MHz, C₇D₈): $\delta = 1.39$ (dq, $J_{P,H} = 8.2$, $J_{H,H} = 7.6$ Hz, 6H, PCH₂), 0.93 (dt, $J_{P,H} = 15.4$, $J_{H,H} = 7.6$ Hz, 9H, PCCH₃), 0.55 (s, 18H, SiCH₃), 0.23 (s, 9H, SiCH₃), 0.16 (s, 9H, SiCH₃). - MS: m/z (%) = 440 (1) [M⁺ - PEt₃], 347 (10) [P=C(SiMe₃)₂⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₂₀H₅₁ClNiP₂Si₄ (558.4) Ber. C 42.98 H 9.14 Gef. C 42.88 H 9.26

Röntgenstrukturanalyse von **6a**⁶: C₂₀H₅₁ClNiP₂Si₄ (558.4); tiefroter Kristall; Abmessungen 0.5 × 0.5 × 0.4 mm; monoklin; Raumgruppe $P_{2_1/c}$; a = 19.626 (3), b = 14.343 (6), c = 23.524 (5) Å; $\beta = 91.23$ (2)°; V = 6620.5 Å³; Z = 8; d_{ber} . 1.12 g/cm³; μ (Mo- K_{α}) = 9.1 cm⁻¹. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_{\alpha}-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Meßtemp. 20°C. Während der Datensammlung zeigte der Kristall eine Zersetzung von 46%. Datensammlung von 12112 unabhängigen Reflexen ($2 < \Theta < 25$ °C; $+h + k \pm l$) und 4536 beobachteten Reflexen { $|F^2| > 3 \sigma(F^2)$ }. Intensitäten mit σ (F^2) = { $\sigma^2(l) + (0.04 \cdot l)^2$ }^{1/2}/Lp; Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELX-86⁷; 475 Parameter; R = 0.054; $R_w = 0.070$, $w = 1/\sigma^2$ (F); maximale Restelektronendichte +1.0/-0.5 eÅ⁻³, sie befindet sich im Bereich der PEt₃-Gruppe und wird auf die Zersetzung des Kristalls zurückgeführt. Atomparameter finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Thermalparameter (x 10³) [Å²]; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors¹⁴)

	Molekül 1					Molekül 2			
	x	У	z	Ueq		x	У	z	Ueq
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)	8202.1(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)



6b: Schmp. 134 - 136 °C (Zers.). $- {}^{31}$ P-NMR (32 MHz, C₇D₈): $\delta = 279.0 (C = P), 9.3 (CH_2P) (J_{P,P} = 39.3 \text{ Hz}). - {}^{13}C\text{-NMR} (100)$ MHz, C_6D_6): $\delta = 121.6$ (dd, J = 44.3, 1.5 Hz, P=C), 24.9 (d, J =12.0 Hz, PCH₂), 24.1 (d, J = 21.7 Hz, PCH₂), 20.3 (dd, J = 77.1, 26.6 Hz, P = C, koordiniert), 19.6 (s, PCCCH₂), 19.5 (d, J = 12.7Hz, PCCH₂), 19.3 (s, PCCCH₂), 14.2 (s, PCCCCH₃), 14.0 (s, PC-CCCH₃), 4.6 (s, SiCH₃), 4.1 (d, J = 7.4 Hz, SiCH₃), 2.9 (d, J = 4.7Hz, SiCH₃). - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.59$ (d, $J_{P,H} = 7.6$ Hz, 6H, PCH₂), 0.91 (d, $J_{P,H} = 11.6$ Hz, 6H, PCCH₂), 0.89 (s, 6H, PCCCH₂), 0.68 (s, 9H, PCCCCH₃), 0.34 (s, 18H, SiCH₃), 0.28 (s, 9H, SiCH₃), 0.24 (s, 9H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 347 (6) $[P = C(SiMe)_2^+]$, 73 (90) $[SiME_3^+]$, 57 (100) $[Bu^+]$ und weitere Fragmente.

> C₂₆H₆₃ClNiP₂Si₄ (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)_2: 12130-66-4

- ²⁾ H. J. Metternich, E. Niecke, Angew. Chem. 103 (1991) 336; Angew. Chem. Int. Éd. Engl. 30 (1991) 312.
- ³⁾ R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. 23 (1982) 2017. ⁴⁾ Oxidative Additionen von Halogenmethylenphosphanen an Übergangsmetalle sind bekannt: D. Gudat, M. F. Meidine, J. F. Nixon, E. Niecke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 1207.

- ⁵⁾ Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Daten konnte mit Hilfe der DEPT-Aufnahmetechnik bestätigt werden.
- ⁶⁾ Die vollständigen Strukturen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical La-boratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, U.K. angefordert werden, dabei sollte ein vollständiges Literaturverzeichnis
- der zugehörigen Veröffentlichung beigefügt sein. ⁷⁾ G. M. Sheldrick in Crystallographic Computing 3 (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), Oxford University Press, Oxford 1985, p. 17.
- ⁸⁾ 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.
- ⁹⁾ In η^2 -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. – ^{9a)} 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. – ^{9b)} T. A. van H. M. Zang, J. Am. Chem. Soc. 100 (1984) (1015). - 11. A. Vali der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meewissen, F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem. 254 (1983) C33.
 ¹⁰⁾ Übersichten: ^{10a)} Allen-Komplexe: F. L. Bowden, R. Giles, Coord. Chem. Rev. 20 (1976) 81. - ^{10b)} Phosphaallen-Komplexe: J. F. Chem. Rev. 20 (1976) 81. - ^{10b)}
- Nixon, Chem. Rev. 88 (1988) 1327.
- ¹¹⁾ 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.
- ¹²⁾ W. Malisch, Privatmitteilung.
- ¹³⁾ In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten nur die Fragmente der Verbindungen 3a, 4b und 6a, b nachgewiesen werden.
- ¹⁴⁾ 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]

¹⁾ Herrn Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet.