

Komplexe mit Metall–Phosphor-Dreifachbindungen als mögliche Intermediate der Umsetzungen von Chlorophosphiniden-Komplexen mit Metallaten verschiedener Übergangsmetalle[☆]

Manfred Scheer^{*a}, Kay Schuster^a, André Krug^b und Helmut Hartung^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe^a,
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe, Germany
Telefax (internat.): +49(0)721-661921
E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle, Mühlpforte^b,
D-06108 Halle/Saale, Germany
Telefax (internat.): +49(0)345-5527156
E-mail: hartung@chemie.uni-halle.de

Received February 15, 1996

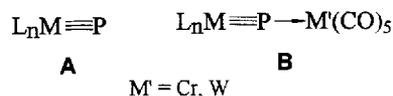
Key Words: M₂P₂ tetrahedral complexes / Phosphido ligand complexes as intermediates / Ni₂P₄O distorted prismatic framework / CO incorporation

Complexes with Metal–Phosphorus Triple Bonds as Possible Intermediates in the Reactions between Chlorophosphinidenes and Metalates of Various Transition Metals[☆]

The reaction of [(M'(CO)₅)₂PCl] (M' = Cr, W) with various metalates [(Cp'Mo(CO)₃)⁻, [Cp*Ni(CO)]⁻, [Cr₂(CO)₁₀]²⁻] yields the M₂P₂ tetrahedral complexes [(ML_n)₂(μ,η²-P₂)]{M'(CO)₅}₂ (ML_n = Cp*Ni, M' = Cr (**1**), W (**2**); ML_n = Cp'Mo(CO)₂, M' = Cr (**4**); Cp* = η⁵-C₅Me₅, Cp' = η⁵-C₅H₃tBu₂) and the *cyclo*-P₄ compound [(Cr(CO)₄](η⁴-P₄)[Cr(CO)₅]₄ **6**. As side products the distorted prismatic

[(Cp*Ni)₂(μ₄,η⁴-(P₂-O-P₂))W(CO)₅]₂ **3** and the diphosphino-methanone complex [(Cp'Mo(CO)₂)₂(μ₄,η²-PC(O)P)-Cr(CO)₅]₂ **5** are formed. The complexes are characterised by NMR, IR, MS, and X-ray structure analysis (**1–5**). Studying the reaction pathway provided evidence of phosphido intermediates of the type [L_nM≡P→M'L_n].

Über die Existenz von Übergangsmetall-Phosphidokomplexen des Typs **A** wurde bislang fast ausschließlich spekuliert^[1a]. Erst jetzt gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung erster Vertreter^[1b,c].

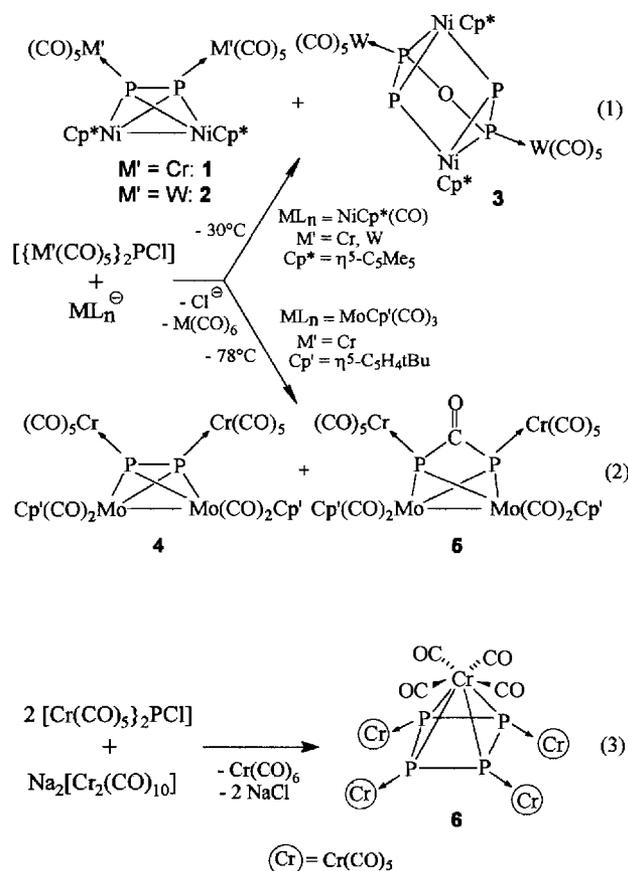


In unseren Arbeiten zur Darstellung von P_x-Ligandkomplexen fanden wir unlängst, daß *cyclo*-P₃- und *cyclo*-P₅-Liganden auch bei der Reaktion von [Cr(CO)₅PCl₃] mit Metallaten verschiedener Übergangsmetalle gebildet werden^[2]. Weißer Phosphor stellt somit nicht die alleinige Quelle für solche phosphorreichen Liganden dar^[3]. Untersuchungen zum Bildungsweg belegen eine stufenweise P–P-Bindungsknüpfung, die von Metall-Halogen-Austauschreaktionen eingeleitet wird^[4]. In Weiterführung dieser Arbeiten wurden Phosphinidenkomplexe der Formel [(M'(CO)₅)₂PCl] (M' = Cr, W) eingesetzt. Dabei ergeben sich Hinweise für Intermediate mit Phosphidoliganden des Typs **B**^[5], worüber im folgenden berichtet wird.

Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Die Umsetzung der Chlorophosphinidenkomplexe des Chroms oder Wolframs mit Metallaten des Nickels und Molybdäns bei tiefen Temperaturen führt zu den P₂-Ligandkomplexen **1**, **2** und **4** als Hauptprodukte^[6] (Gl. 1–2). Während sich der Diphosphanomethanonkomplex **5** in der Reaktion (2) in annähernd gleichen Anteilen wie **4** bildet, entsteht **3** als Nebenprodukt der Umsetzung (1) ausgehend von [(W(CO)₅)₂PCl] in geringen Mengen. In der Reaktion (3) wird ausschließlich der *cyclo*-P₄-Ligandkomplex **6** gebildet, wobei lediglich ein Umsatz von 40% zu verzeichnen ist^[6].

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösungen ergibt braune (**1**) bzw. rotbraune (**2**, **6**) und rote (**4**) kristalline Produkte. **3** kristallisiert in Form grünbrauner Platten. Für **5** scheidet die vollständige Trennung von **4** an der nahezu identischen Löslichkeit und der Mischkristallbildung. So läßt sich **5** weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation in reiner Form erhalten. **5** ist ebenso wie **4** nahezu unlöslich in *n*-Pentan. Beide Verbindungen lösen sich mäßig in Toluol und gut in CH₂Cl₂ oder THF. **1**, **2**, **3** und **6** sind etwas in *n*-Pentan und sehr gut in Lösungsmitteln wie Toluol und CH₂Cl₂ löslich.



Die NMR- und IR-Daten der synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die spektroskopischen Daten von **6** stimmen mit denen der von uns bereits früher, über die Cothermolyse von P_4 mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, erhaltenen Verbindungen überein^[7]. Vergleicht man die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen der Tetrahedrankomplexe **1**, **2** und **4**, so zeigt es sich einerseits, daß die Substitution der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen durch $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung von ca. 90 ppm zur Folge hat, und andererseits, daß bei gleichen Pentacarbonylsubstituenten der Ersatz von Cp^*Ni -Fragmenten durch $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2$ zu einer Verschiebung von über 260 ppm nach hohem Feld führt. Die Einschubung einer CO-Gruppe in die P–P-Bindung von **4** bewirkt eine Tieffeldverschiebung von –22 ppm nach $\delta = 255$ (**5**). **3** erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum als Paar von Dubletts bei $\delta = 207.7$ und 16.6 mit einer ^{31}P , ^{31}P -Kopplungskonstante von 346 Hz und einer ungewöhnlich kleinen Wolfram-Phosphor-Kopplung von 50 Hz. Auch ist die $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$ von **2** mit 86 Hz recht klein. Gegenüber an $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen koordinierten Phosphankomplexen, die Kopplungskonstanten im Bereich von 200–280 Hz aufweisen^[8], deutet dieser Fakt auf einen geringeren s-Charakter des koordinierenden Elektronenpaars der P-Atome in **2** und **3** hin. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen jeweils Signale für identische Cp^x -Liganden ($\text{Cp}^x = \text{Cp}^*, \text{Cp}'$).

In den IR-Spektren der synthetisierten Verbindungen sind bei symmetrischer Anordnung der $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Einheiten

Tab. 1. NMR- und IR-Daten der Komplexe **1–6**. – δ -Werte, J in Hz, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

	1	2	3	4	5	6
$\delta(^1\text{H})$						
CH_3	1.6 (s)	1.76 (s)	1.71 (s)	1.3 (s,9H)	1.27 (s,9H)	
CH				5.3 (s,4H)	5.12 (t,2H)	
					5.51 (t,2H)	
					$^1J_{\text{HH}} = 2.3$	
$\delta(^{31}\text{P})$						
	240.4 (s)	150.7 (s)	207.7 (d)	–22.0 (s)[c]	255.0 (s)[c]	158.6 (s)
			16.6 (d)			
		$^1J_{\text{WP}} = 86$	$^1J_{\text{PP}} = 346$			
			$^1J_{\text{WP}} = 50$			
$\tilde{\nu}(\text{CO})$						
	2042 (s)	2050 (s)	2050 (s)	2061 (m)	2055 (m)[d]	2062 (m)[e]
	2030 (s)	2039 (s)	2043 (s)	2049 (m)	2040 (m)	1936 (vs)
	1983 (s)	1987 (w)	1979 (w)	1991 (s)	1994 (s)	
	1962 (sh)	1958 (m)	1959 (w)	1979 (s)	1978 (s)	
	1947 (vs)	1948 (sh)	1943 (vs)	1956 (sh)	1946 (sh)	
	1937 (sh)	1941 (vs)	1924 (sh)	1936 (vs)	1937 (vs)	
					1705 (s)	

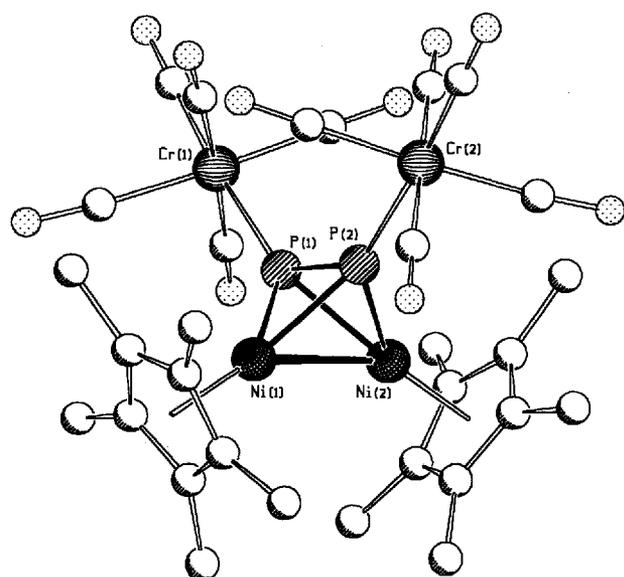
[a] 301 K in C_6D_6 . – [b] In Hexan. – [c] In CDCl_3 . – [d] Mit **4** verunreinigt. – [e] In KBr.

für eine lokale C_{4v} -Symmetrie drei Banden (2 A_1 , E) zu erwarten^[9]. Tatsächlich sind in den Spektren der Hexanlösungen von **1–5** jeweils sechs Banden erkennbar, was möglicherweise auf jeweils zwei unterschiedliche $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Gruppen hindeutet. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen wird für **5** neben den Absorptionen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen und der Dicarboxyleinheiten der Molybdänate eine starke Bande bei 1705 cm^{-1} gefunden, die der CO-Valenzschwingung der P–C(O)–P-Funktion zuzuordnen ist.

Molekülstrukturen der Komplexe **1–5**

Die Kristallstrukturen (Tabellen 2 und 3) von **1** (Abb. 1), dem mit **1** isostrukturellen **2** und **4** (Abb. 2) weisen als zentrale Strukturelemente ein M_2P_2 -Tetrahedrangerüst auf, in denen beide Phosphoratome an jeweils ein $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Fragment koordinieren. Für **2** werden im Kristall zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit ähnlichen Bindungsparametern gefunden. Der P–P-Abstand in **4** [2.081(1) Å] ist gegenüber dem in **1** [2.097(3) Å] und **2** [2.099(3) Å] bzw. **2** [2.104(3) Å] etwas verkürzt und identisch mit dem im Komplex $[\{\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ gefundenen Wert von 2.079(2) Å^[10]. Demgegenüber ist der Abstand in **1** und **2** verglichen mit dem im unsubstituierten Ni_2P_2 -Tetrahedran $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ ($\text{Cp}^4 = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr}_4$)^[11] [2.053(5) Å] beträchtlich aufgeweitet. Die P–P-Bindungen in den Tetrahedranen **1**, **2** und **4** sind länger als die Doppelbindungen im Diphosphen $\text{Ar}'\text{P}=\text{PAr}'$ (2.034 Å) ($\text{Ar}' = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$)^[12] sowie $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{P}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ [2.0531(1) Å]^[13]. Die Ni–Ni-Bindungen von **1** [2.526(2) Å] und **2** [2.545(1) Å] liegen im Bereich von Einfachbindungen, die gegenüber vergleichbaren CpNi-Komplexen wie $[(\text{CpNi})_2(\mu, \eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ [Ni–Ni: 2.329(4) Å]^[14] und $[(\text{CpNi})_2\{\mu, \eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_3\text{S}\}]$ [Ni–Ni: 2.404(5) Å]^[15] verlängert sind. Im $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ findet man einen Abstand von 2.571(1) Å^[11].

5 läßt sich nicht in reiner, kristalliner Form gewinnen. Aus Toluol bei 6 °C erhaltene Einkristalle (im folgenden als **5a** bezeichnet) erwiesen sich zwar als für die röntgenkristallographische Untersuchungen geeignet, bestanden jedoch

Abb. 1. Die Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (1) im Kristall (ohne H-Atome)


aus den Verbindungen **4** und **5** im äquimolaren Verhältnis. Dabei enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von **5a** jeweils zwei voneinander symmetrieunabhängige Moleküle von **4** und **5** mit der Molekülsymmetrie C_2 . Die Struktur der einen Molekülsorte von **5** (als Molekül 3 bezeichnet) ist in Abbildung 3 dargestellt, Tabelle 2 enthält

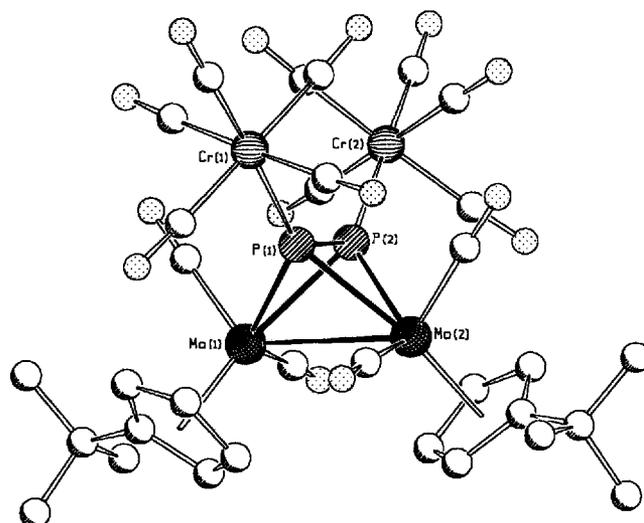
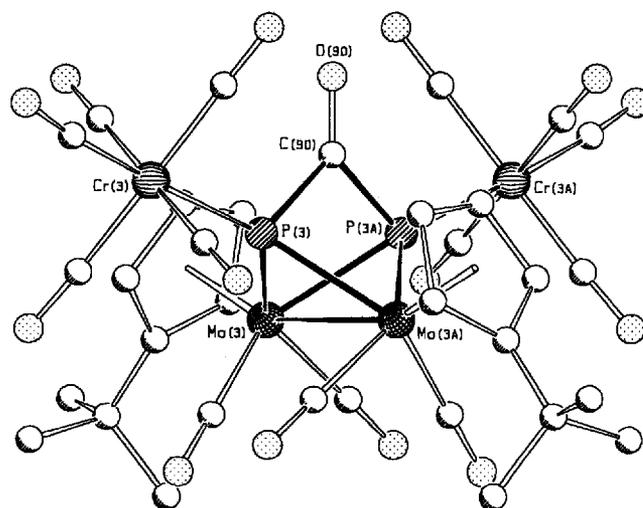
Tab. 2. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen 1, 2, 4 und 5

	1	2	2 ^[a]	4	5 ^[b]	5 ^[c]
	M = Ni M' = Cr	M = Ni M' = W	M = Ni M' = W	M = Mo M' = Cr	M = Mo M' = Cr	M = Mo M' = Cr
P(1)–P(2)	2.097(3)	2.099(3)	2.104(3)	2.081(1)		
P(1)–M(1)	2.185(2)	2.193(2)	2.186(2)	2.438(1)	2.494(3)	2.510(4)
P(1)–M(2)	2.203(2)	2.188(2)	2.186(2)	2.555(1)	2.495(3)	2.510(4)
P(2)–M(1)	2.196(2)	2.187(2)	2.186(2)	2.548(1)	2.495(3)	2.510(4)
P(2)–M(2)	2.185(2)	2.182(2)	2.183(2)	2.439(1)	2.494(3)	2.510(4)
P(1)–M'(1)	2.387(2)	2.523(2)	2.524(2)	2.390(1)	2.377(4)	2.367(4)
P(2)–M'(2)	2.365(2)	2.497(2)	2.509(2)	2.386(1)	2.377(4)	2.367(4)
M(1)–M(2)	2.526(2)	2.545(1)	2.537(1)	3.051(1)		
P(3)–C(90)					1.850(11)	1.824(14)
C(90)–O(90)					1.21(2)	1.26(2)
P(2)–P(1)–M(1)	61.68(8)	61.23(7)	61.11(7)	68.13(4)		
P(2)–P(1)–M(2)	61.03(7)	61.15(7)	61.14(8)	62.53(4)		
M(1)–P(1)–M(2)	70.28(7)	71.04(6)	70.91(7)	75.31(3)	78.88(10)	75.84(11)
P(1)–P(2)–M(1)	61.15(8)	61.50(8)	61.32(7)	62.61(4)		
P(1)–P(2)–M(2)	61.88(7)	61.44(8)	61.36(7)	68.30(4)		
M(1)–P(2)–M(2)	70.41(7)	71.25(7)	71.06(7)	75.40(3)		
P(1)–M(1)–M(2)	55.18(6)	54.40(6)	54.54(6)	54.07(2)		
P(2)–M(1)–M(2)	54.59(6)	54.28(6)	54.49(6)	50.68(2)		
P(1)–M(2)–M(1)	54.54(6)	54.56(6)	54.54(6)	50.62(2)		
P(2)–M(2)–M(1)	55.00(6)	54.47(6)	54.45(6)	53.92(2)		
P(1)–M(1)–P(2)	57.17(8)	57.27(8)	57.58(8)	49.26(3)	67.42(13)	
P(2)–M(2)–P(1)	57.08(8)	57.41(8)	57.56(8)	49.18(3)		
P(2)–P(1)–M'(1)	136.48(11)	139.89(9)	141.22(10)	135.40(4)		
M(1)–P(1)–M'(1)	143.68(9)	142.36(9)	141.77(9)	139.25(3)	136.05(14)	136.2(2)
M(2)–P(1)–M'(1)	143.31(9)	142.22(9)	142.10(9)	141.38(3)	133.75(14)	137.6(2)
P(1)–P(2)–M'(2)	139.83(11)	140.52(10)	136.99(10)	135.87(4)		
M(2)–P(2)–M'(2)	144.34(9)	141.30(9)	143.64(9)	140.52(3)		
M(1)–P(2)–M'(2)	140.42(9)	142.47(9)	142.49(9)	139.54(3)		
C(90)–P(3)–Cr(3)					118.3(4)	115.2(5)
C(90)–P(3)–M(3)					86.6(3)	87.8(4)
O(90)–C(90)–P(3)					131.5(4)	130.9(5)
P(3)–C(90)–P(3) ^[d]					96.9(8)	98.2(10)

^[a] P(1)≡P(3), P(2)≡P(4), M(1)≡Ni(3), M(2)≡Ni(4), M'(1)≡W(3), M'(2)≡W(4). – ^[b] M(1)≡Mo(3), P(1)≡P(3), M'(1)≡Cr(3). –

^[c] M(1)≡Mo(4), P(1)≡P(4), M'(1)≡Cr(4), P(3)≡P(4), C(90)≡C(91). – ^[d] Symmetrieerzeugt.

die entsprechenden geometrischen Bindungsparameter. Im anderen Molekül (Molekül 4) sind die Cp'-Liganden fehlgeordnet. **5** läßt sich formal aus einem Mo_2P_2 -Tetrahedran ableiten, in dem ein CO-Molekül in die P–P-Bindung inseriert ist. Der P...P-Abstand beträgt 2.767 Å und liegt somit im nichtbindenden Bereich. Die Aufweitung des Winkels zwischen den Mo–P–Mo-Flächen auf 91.8° führt im Vergleich mit **4** (63.4°) zu einer Entspannung des Moleküls. Gleichzeitig ist eine Verlängerung der Mo–Mo-Bindung (3.169 Å) um 0.118 Å gegenüber **4** [3.051(1) Å] zu beobachten. Die Mo–Mo-Bindungslänge liegt damit zwischen den Werten der Komplexe $[\{\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6]$ [3.077(2) Å]^[16] und $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ [3.235(1) Å]^[17].

 Abb. 2. Die Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (4) im Kristall (ohne H-Atome)

 Abb. 3. Die Struktur eines unabhängigen Moleküls (Molekül 3) von $[\{\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^2\text{-PC}(\text{O})\text{P})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (5) im Kristall (ohne H-Atome)


Das Ni_2P_4 -Grundgerüst von **3** stellt ein verzerrtes trigonales Prisma dar, in dem ein Sauerstoffatom in eine P–P-

Kante eingelagert ist (Abb. 4). Jeweils ein Nickelatom ist Bestandteil einer Dreiecksgrundfläche. Die an das Brücken-Sauerstoffatom gebundenen Phosphoratome koordinieren zusätzlich an je eine $W(CO)_5$ -Einheit, während die freien Elektronenpaare der anderen beiden Phosphoratome koordinationschemisch nicht aktiv sind. Das eingeschobene O-Atom unterscheidet **3** vom Ni_2P_4 -Prisma $[Cp_2^*Ni_2P_4\{W(CO)_5\}_2]$ **7**^[18] ($Cp^* = \eta^5-C_5H_5Pr_4$). Dadurch werden in **3** bis auf die Ni–P-Bindungen zu den P-Atomen, die an die $W(CO)_5$ -Gruppen koordinieren, alle anderen Ni–P- und P–P-Bindungen verkürzt. Entlang der Phosphor–Phosphor-Achse ist die Vierecksfläche im prismatischen Grundgerüst von **3** um 11.6° gefaltet. Während der Ni–Ni-Abstand mit 3.683 \AA deutlich im nichtbindenden Bereich liegt, ist für den Abstand $P(3)\cdots P(4)$ mit $2.562(2) \text{ \AA}$ ein Wert zu beobachten, der nicht sehr viel größer ist als der im $[\{RhCl(PPh_3)_2\}(\eta^2-P_4)]$, dem Komplex mit dem längsten als bindender Abstand zweier P-Atome angesehenen Wert (2.462 \AA)^[19]. In **7** beträgt dieser Abstand nur 2.38 \AA . Die P–P-Bindungen in **3** (Abb. 4) sind gegenüber einer Einfachbindung (2.21 \AA) merklich verkürzt, was sich auch in der relativ großen $^{31}P,^{31}P$ -Kopplungskonstante von 346 Hz widerspiegelt. Die Abstände in der P–O–P-Brücke lassen sich mit 1.658 \AA (Mittelwert) als P–O-Einfachbindung (1.66 \AA) interpretieren^[20].

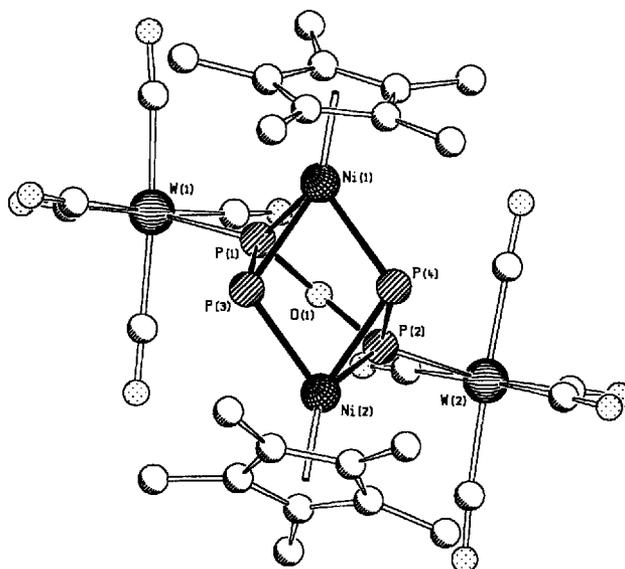
Der Bildungsweg von **3** ist unklar. Da Lösungen von $[\{M(CO)_5\}_2PCl]$ ($M = Cr, W$) stets Spuren von $[M(CO)_5PCl_3]$ enthalten, führt das im vorliegenden Fall möglicherweise zunächst zum Aufbau eines $(P_2)_2$ -Gerüsts mit jeweils einer P–Cl-Funktion pro P_2 -Einheit. Die PCl-Gruppen werden, durch auf dem desaktivierten Kieselgel vorhandenen H_2O , hydrolysiert. Intramolekulare Wasserabspaltung und Knüpfung einer P–O-Bindung führt dann zur Verbrückung zweier Phosphoratome durch ein Sauerstoffatom. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht das Vorhandensein von **3** an. Vielmehr sind Signale für eine ähnlich strukturierte Verbindung zu beobachten, die wahrscheinlich der halogenhaltigen Vorstufe zuzuordnen sind.

Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Die Bildung der P_2 -Ligandenkomplexe **1**, **2** und **4** als Hauptprodukte der Reaktionen (1) und (2) ist zunächst überraschend. Huttner und Mitarbeiter^[21] berichteten jedoch über die Bildung von $[\{Co(CO)_3\}_2(\mu, \eta^2-P_2)\{Cr(CO)_5\}_2]$ (**8**) bei der Umsetzung von $[\{Cr(CO)_5\}_2PCl]$ mit $[Co(CO)_4]^-$. Damit deutet sich ein Zusammenhang an, zumal die Metallfragmente, die die Ecken der Tetrahedranerüste bilden, aus 15 Valenzelektronen(VE)-Einheiten bestehen.

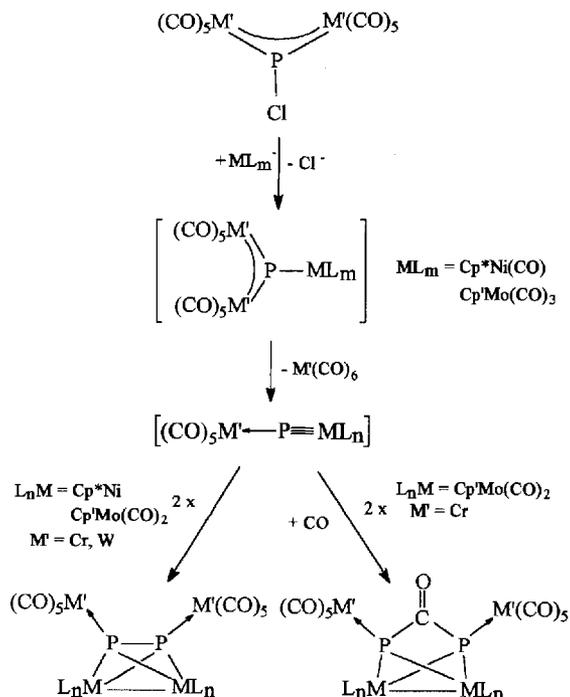
Ein möglicher Bildungsweg der Tetrahedrankomplexe ist im Schema 1 abgebildet. Zunächst sollte eine Metall–Phosphor-Bindungsknüpfung erfolgen, wobei die anschließende $M'(CO)_6$ -Eliminierung^[22] Intermediate des Typs $[L_nM \equiv P \rightarrow M'(CO)_5]$ **B** generiert. Da es sich bei den L_nM -Komplexfragmenten ($L_nM = Cp^*Ni(CO), Cp'Mo(CO)_2$) um 15 VE-Fragmente handelt, entsprechen diese Phosphi-

Abb. 4. Die Molekülstruktur von $[(Cp^*Ni)_2(P_2-O-P_2)\{W(CO)_5\}_2]$ (**3**) im Kristall (ohne H-Atome)



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)–P(1) 2.509(2), W(2)–P(2) 2.510(2), Ni(1)–P(1) 2.220(2), Ni(1)–P(4) 2.235(2), Ni(1)–P(3) 2.264(2), Ni(2)–P(2) 2.221(2), Ni(2)–P(3) 2.237(2), Ni(2)–P(4) 2.268(2), P(1)–O(1) 1.657(3), P(1)–P(3) 2.153(2), P(2)–O(1) 1.658(3), P(2)–P(4) 2.154(2), P(3)–P(4) 2.562(2), P(1)–Ni(1)–P(4) 90.57(6), P(1)–Ni(1)–P(3) 57.37(6), P(4)–Ni(1)–P(3) 69.41(6), P(2)–Ni(2)–P(3) 90.51(6), P(2)–Ni(2)–P(4) 57.35(6), P(3)–Ni(2)–P(4) 69.31(5), P(1)–O(1)–P(2) 118.1(2), O(1)–P(1)–P(3) 105.75(13), O(1)–P(1)–Ni(1) 108.55(13), P(3)–P(1)–Ni(1) 62.34(6), O(1)–P(1)–W(1) 105.29(13), P(3)–P(1)–W(1) 127.32(7), Ni(1)–P(1)–W(1) 139.59(6), O(1)–P(2)–P(4) 105.38(13), O(1)–P(2)–Ni(2) 109.02(13).

Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Bildung der Tetrahedrankomplexe



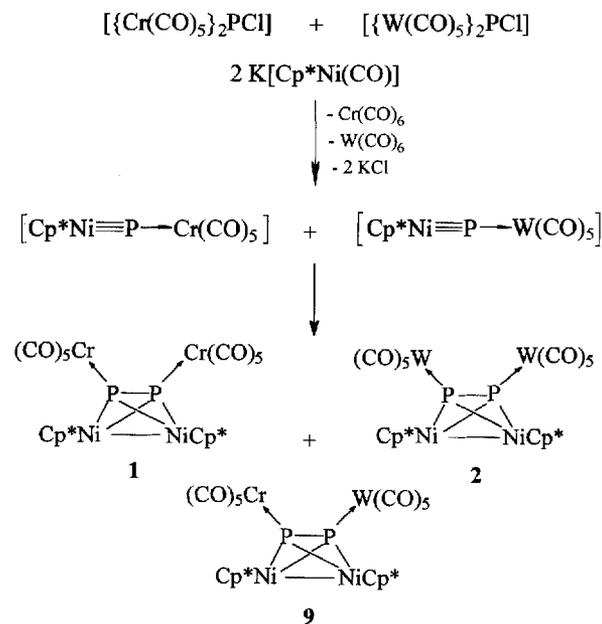
do(P³⁻)-Ligandkomplexe der Edelgasregel. Die sterisch nicht abgeschirmten Verbindungen mit Metall–Phosphor-Dreifachbindung dimerisiert zum P₂-Ligandkomplex, und da im Reaktionsgemisch freies CO enthalten ist, wird im Falle der Mo-Komplexe unter CO-Einschub die Bildung der Verbindung **5** beobachtet. Für solche Phosphidoligand-Komplexe existieren seit kurzem reale Indizien und strukturelle Belege^[1b,c]. Demgegenüber gibt es in der Literatur keine Anhaltspunkte für Spezies der Typen $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}-\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$ oder $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}\equiv\text{P}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$. Diese sollten beim Durchlaufen eines alternativen Weges auftreten, der nach einer Metall-Halogen-Austauschreaktion zunächst eine P–P-Bindungsknüpfung beinhaltet, wobei die jeweilige Diphosphorverbindung sich an ein durch Oxidation entstandenen Metallzweikernkomplex addieren sollte. Ein solcher Weg kann nicht völlig ausgeschlossen werden^[23]. Jedoch gibt es Belege dafür, daß dem Weg gemäß Schema 1 ein größeres Gewicht bei der Reaktionsbeschreibung zukommt. Neben der bereits diskutierten Strukturanalogie zwischen den Tetrahedrankomplexen **1**, **2**, **4** und **8** sowie den beträchtlichen Mengen an zurückgewonnenem M'(CO)₆^[22] sollte auch die Bildung von **6** über Intermediate des Typs **B** erklärbar sein. Des weiteren stützen die im folgenden diskutierten Ergebnisse den im Schema 1 vorgeschlagenen Bildungsweg.

Von besonderer Bedeutung für die Aufklärung des Verlaufes der Reaktionen (1) und (2) ist die Frage nach dem Zeitpunkt des Einbaus der CO-Brücke in das Molekül von **4** oder einer etwaigen Vorstufe. Eine Möglichkeit besteht darin, daß zunächst der Tetrahedrankomplex **4** gebildet wird und die Carbonylgruppe in die P–P-Bindung eingeschoben wird. Die Synthese von **5** aus **4** und einer CO-Quelle sollte dann – unter den gegebenen Bedingungen – möglich sein. Rührt man den Komplex **4** in einer CO-gesättigten Lösung von THF (–78 °C bis Raumtemperatur), so ist selbst nach mehreren Stunden^[6] keine Reaktion zu beobachten. Auch die Edukte der Umsetzung (2) könnten als CO-Quelle fungieren. Allerdings verläuft eine Mehrkomponentenreaktion zwischen **4** und $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ oder $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in Anwesenheit von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ bei unterschiedlichen Temperaturen (–78 °C, –40 °C, 0 °C, Raumtemperatur) hinsichtlich eines CO-Einschubs in **4** ergebnislos. Weber und Mitarbeiter berichteten über die Darstellung komplexgebundener Diphosphinmethanone bei der Reaktion von unsymmetrisch substituierten Diphosphenen des Typs $[\text{L}_n\text{M}-\text{P}=\text{PAr}']$ [$\text{ML}_n = \text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2$; M = Fe, Ru, Os; Ar' = 2,4,6-C₆H₂tBu₃] oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu, \eta^2\text{-P}(\text{ML}_n)\text{PrBu}\}_2]$ [$\text{ML}_n = \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$] mit Dieisenonacarbonyl als CO-Quelle^[24]. Jedoch blieb die Carbonylierung von **4** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ebenfalls ergebnislos. Offensichtlich ist die Polarität des Diphosphan- oder Diphosphen-Liganden bei den Umsetzungen von Weber und Mitarbeitern von erheblicher Bedeutung für eine CO-Insertion bei Raumtemperatur. Vahrenkamp und Mitarbeiter beobachteten einen CO-Einschub in eine P–P-Bindung von $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\{\mu, \eta^2\text{-PtBu}\}_2]$ nur unter den drastischen Bedingungen einer Autoklavenreaktion (50 bar CO-Druck, 20 h, 80 °C)^[25]. Diese Reaktionsbedingungen sind jedoch mit denen bei der Dar-

stellung von **4** und **5** nicht vergleichbar. Als Konsequenz ergibt sich daraus, daß es bereits während der P–P-Bindungsknüpfung zum Einbau der CO-Gruppe kommt, welche über eine Phosphidoligand-Zwischenstufe des Typs **B** denkbar ist (Schema 1).

Die Umsetzung eines äquimolaren Gemisches aus $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{Cp}^*)]$ und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{Cp}^*)]$ mit der stöchiometrischen Menge $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]$ erfolgt analog zu den Einzelreaktionen bei –30 °C in THF (Schema 2). Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des vom Lösungsmittel befreiten Produktgemisches ergibt neben unumgesetztem Ausgangsstoff Signale für die Produkte **1** [$\delta(^{31}\text{P}) = 240.4$] und **2** [$\delta(^{31}\text{P}) = 150.7$]. Zusätzlich zu den Signalen der Spektren aus den Einzelumsetzungen zeigen sich zwei Dubletts bei $\delta = 219.6$ und 198.6 mit einer vergleichsweise kleinen $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ von 226 Hz. Das Dublett bei $\delta = 198.6$ weist zusätzlich eine Phosphor-Wolfram-Kopplung von 86 Hz auf. Die ³¹P-NMR-Daten korrelieren sehr gut mit denen für eine zu erwartende Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ **9** (Schema 2). Diese drei Verbindungen sind im Spektrum im Verhältnis 1:1:2 zu detektieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stützen die Bildung intermediärer Nickel–Phosphor-Dreifachbindungspezies des Typs $[\text{Cp}^*\text{Ni}\equiv\text{P}\rightarrow\text{M}'(\text{CO})_5]$ (M' = Cr, W), die aus statistischen Gründen zu jeweils einheitlich und gemischt substituierten Dimeren reagieren.

Schema 2. Die Reaktion von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{Cp}^*)]$ und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{Cp}^*)]$ mit $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]$



Versuche, reaktive Intermediate der Reaktion (1) mittels 3,3-Dimethyl-1-phosphabut-1-in (*t*BuC≡P) abzufangen^[26], geben Hinweise auf ein mögliches Cycloadditionsprodukt mit einem zentralen NiP₂C-Ring resultierend aus einem Intermediat des Typs **B**, während ein Derivat der alternativ denkbaren P₂-Zwischenstufe $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{PP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ und dem Phosphaalkin *t*BuC≡P nicht nachweisbar ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die umfassende Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AC 250 (^1H : 250.13 MHz; ^{31}P : 101.256 MHz). Standard Me_4Si (^1H), 85% wäßrige H_3PO_4 (^{31}P). – MS: Finnigan MAT 8230 bei 70 eV. – IR: Carl-Zeiss-Jena Specord M 80.

Kristallstrukturanalysen von 1–5: Übereinstimmende Angaben: STADI-IV der Firma Stoe; ω/θ -Scan; Mo- K_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); Für alle Verbindungen wurden Absorptionskorrekturen in Form von Psi-Scans vorgenommen; Lösung und Verfeinerung mit direkten Methoden, SHELXS-86^[27], Methode der kleinsten Fehlerquadrate, SHELXL-93^[27]; anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome (für **5a** auf Grund des sonst ungünstigen Reflex/Parameter-Verhältnis nur der Mo-, Cr- und P-Atome); Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. Angaben zu den kristallographischen Parametern, der Datensammlung sowie der Strukturlösung und Verfeinerung sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Lcopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405128 (**1**), -405129 (**2**), -405130 (**3**), -404671 (**4**) und -405131 (**5a**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Komplex 1: Eine Lösung von 2.03 g (4.5 mmol) $\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{PCL}\}^{[21]}$ in 15 ml THF wird bei 0 °C vorgelegt und unter Rühren mit 1.18 g (4.5 mmol) $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]^{[28]}$, hergestellt aus C_8K und $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2^{[29]}$, versetzt. Nach Zugabe der auf –78 °C

gekühlten Lösung des Nickelmetallates färbt sich das Gemisch tiefrot. Es wird eine Stunde bei –30 °C gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Graphit durch Filtration entfernt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Toluol versetzt und vom KCl abfiltriert. Das Filtrat wird erneut im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und in 20 ml Methylchlorid aufgenommen. Man versetzt mit ca. 10 g Kieselgel (0.06–0.2 mm, deaktiviert 2% H_2O) und trocknet im Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Das Substanzgemisch wird auf eine mit Kieselgel und *n*-Hexan gefüllte Säule (30 × 2.5 cm) aufgebracht und chromatographiert. Mit *n*-Hexan wird zunächst der rote Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ erhalten. **1** kann aus einer braunen Fraktion (*n*-Hexan/Toluol, 10:1) nach Umkristallisieren aus Toluol in einer Ausbeute von 470 mg (25%) isoliert werden.

Komplexe 2 und 3: Analog zur Darstellung des Komplexes **1** werden 1.39 g (3.1 mmol) $\{[\text{W}(\text{CO})_5]_2\text{PCL}\}$ mit 0.81 g (3.1 mmol) $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]$ umgesetzt, wobei sich das Gemisch ebenfalls sofort tiefrot färbt. Es wird eine Stunde bei –30 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Trennung ergibt mit *n*-Hexan/Toluol (9:1) eine rotbraune Fraktion von **2**, das nach dem Umkristallisieren aus Toluol in einer Ausbeute von 490 mg (29%) erhalten werden kann. Mit *n*-Hexan/Toluol (5:1) eluiert man **3** als grünbraune Fraktion. Die Ausbeute von **3** beträgt nach dem Umkristallisieren aus Toluol 70 mg (4%) bezogen auf eingesetztes $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]$.

Komplexe 4 und 5: Eine Lösung von 1.62 g (3.6 mmol) $\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{PCL}\}$ in 15 ml THF wird bei –78 °C vorgelegt und unter Rühren mit 1.22 g (3.6 mmol) $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in fester Form versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst nur etwas

Tab. 3. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen von 1–5

	1	2	3	4	5a
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_{11}\text{P}_4\text{W}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{P}_2$	$\text{C}_{65}\text{H}_{52}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{O}_{29}\text{P}_4$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	833.90	1097.60	1175.54	992.35	2012.54
Kristallgröße [mm]	0.35 × 0.2 × 0.15	0.3 × 0.4 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.1	0.46 × 0.44 × 0.42	0.40 × 0.23 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2/c$
Zellparameter					
<i>a</i> [Å]	10.602(5)	18.505(4)	11.212(6)	17.328(4)	20.507(4)
<i>b</i> [Å]	18.510(9)	18.497(8)	12.430(6)	12.757(2)	18.357(3)
<i>c</i> [Å]	18.457(9)	21.282(8)	15.894(8)	18.965(4)	21.615(4)
α [°]			68.22(3)		
β [°]	92.51(4)	90.94(3)	82.00(4)	108.76(1)	108.64(1)
γ [°]			69.08(3)		
<i>V</i> [Å ³]	3619(3)	7284(5)	1921(2)	3970(1)	7710(2)
<i>Z</i>	4	8	2	4	4
F(000)	1696	4192	1124	1968	3992
$d_{\text{ber.}}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.531	2.002	2.032	1.660	1.734
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ [cm^{-1}]	17.5	74.52	71.57	12.6	12.64
Meßtemperatur [K]	203	220	220	293	293
Meßbereich [°]	4 ≤ 2 θ ≤ 50	3 ≤ 2 θ ≤ 50	3 ≤ 2 θ ≤ 52	3 ≤ 2 θ ≤ 52	3 ≤ 2 θ ≤ 45
Gemessene Reflexe	4881	12841	8052	8177	10064
Beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o) / R(\text{int})$	2973 / 0.0532	8847 / 0.0445	6345 / 0.0218	5614 / 0.0094	5591 / 0.0000
Reflexanzahl / Parameter	11.5	15.1	17.8	11.9	19.1
$wR(F^2)$, $R(F)$	0.1204; 0.0558	0.096; 0.065	0.063; 0.026	0.035; 0.032	0.177; 0.076
min./max $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.459/0.693	-1.943/0.900	-1.256/1.698	-0.417/0.510	-1.329/2.662

dunkler. Erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt ein Farbwechsel über rot (-10°C) nach rotbraun (Raumtemperatur). Es wird noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den verbleibenden Rückstand in 20 ml Toluol auf und filtriert von KCl ab. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 10 ml Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Mit *n*-Hexan/Toluol (2:1) als Eluierungsmittel liefert die säulenchromatographische Trennung eine rote Fraktion. Dabei handelt es sich entsprechend der NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchung um ein Gemisch aus $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ und $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[30]. Mit *n*-Hexan/Toluol (1:2) eluiert man eine weitere rote Fraktion, welche 240 mg (14%) von **4** enthält. Ebenfalls mit *n*-Hexan/Toluol (1:2) erhält man 90 mg einer dritten roten Fraktion, die als Hauptbestandteil **5** neben wenig **4** enthält (Molverhältnis ca. 20:1, Ausbeute an **5a** ca. 3%). Versuche zur vollständigen Trennung der beiden Komponenten scheitern an den nahezu identischen Löslichkeitseigenschaften und der gemeinsamen Kristallisation.

Komplex 6: Eine Lösung von 0.99 g (2.2 mmol) $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{PCI}]$ in 15 ml THF wird bei -78°C mit 0.49 g (1.1 mmol) festem $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ versetzt. Es wird eine Stunde bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dabei zusehends dunkler und verfärbt sich schließlich rotbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels führt die extraktive Aufarbeitung mit *n*-Pentan und anschließende fraktionierende Kristallisation zu 10 mg (17%) von **6**^[7]. – EI-MS (70 eV, 270°C), *m/z* (%), **1**: 833 (1.6) $[\text{M}^+]$, 641 (1.7) $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5]$, 501 (10) $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_{10}]$, 220 (26) $[\text{Cr}(\text{CO})_6^+]$. – **2**: 818 (3.6) $[\text{M}^+ - 10 \text{ CO}]$, 636 (4.3) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_{10}]$. – **3**: 526 (21) $[\text{M}^+ - \text{W}_2(\text{CO})_{10}]$, 352 (5) $[\text{W}(\text{CO})_6^+]$, 268 (8) $[\text{W}(\text{CO})_3^+]$, 255 (5) $[\text{P}_2\text{Cp}^*\text{Ni}^+]$, 124 (11) $[\text{P}_4^+]$. – **4**: 552 (34) $[\text{M}^+ - \text{Cr}_2(\text{CO})_{12}]$, 524 (18) $[\text{M}^+ - \text{Cr}_2(\text{CO})_{13}]$, 494 (100) $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{P}_2^+]$, 245 (13) $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})^+]$. – **5**: 552 (12) $[\{\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_2^+\}_2]$, 494 (80) $[(\text{Cp}'\text{MoP})_2^+]$, 245 (13) $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})^+]$, 220 (70) $[\text{Cr}(\text{CO})_6^+]$. – **6**: 220 (26) $[\text{Cr}(\text{CO})_6^+]$, 192 (33) $[\text{Cr}(\text{CO})_3^+]$, 136 (19) $[\text{Cr}(\text{CO})_3^+]$, 124 (5) $[\text{P}_4^+]$. – **1**: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$ (833.88): ber. C 43.21, H 3.63; gef. C 42.91, H 3.47; **2**: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$ (1097.6): ber. C 32.83, H 2.75; gef. C 32.67, H 2.50; **3**: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_{11}\text{P}_4\text{W}_2$ (1175.54): ber. C 30.65, H 2.57; gef. C 30.23, H 2.23; **4**: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{P}_2$ (992.37): ber. C 38.73, H 2.64; gef. C 38.54, H 2.42.

* Herrn Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] ^[1a] Übersicht: M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997–1999. – ^[1b] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044–2046. – ^[1c] N. C. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044.
- [2] M. Scheer, K. Schuster, G. Friedrich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 641–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 593–594.
- [3] Die Mehrheit der P_x -Ligandkomplexe wird ausgehend von weißem Phosphor dargestellt. – Vgl. Übersichten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55. – O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [4] K. Schuster, Dissertation, Karlsruhe **1995**. – M. Scheer, K. Schuster, H. Krautscheid, A. Krug, H. Hartung, Publikation in Vorbereitung.
- [5] Für charakterisierte Verbindungen des Typs **B** vgl. M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1671–1672.
- [6] ³¹P-NMR-Kontrolle der Reaktionslösungen.
- [7] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1023–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 969–971.
- [8] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Berlin, **1979**, S. 99.
- [9] J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1195–1202.
- [10] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [11] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852.
- [12] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [13] K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460–7461.
- [14] O. S. Mills, B. W. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 595–600.
- [15] P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripichio, M. Tiripichio Camellini, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L191–L193.
- [16] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968.
- [17] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1086–1090.
- [18] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661–2665.
- [19] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCulloch, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.
- [20] N. N. Greenwood, E. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press **1984**, S. 579.
- [21] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976–977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1463–1476; vgl. auch eine Übersicht zu Phosphinidenkomplexen: G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413.
- [22] Zur Rolle von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ als CO-Akzeptor unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Reaktionspromotor vgl.: M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257.
- [23] Hinweise dazu finden sich bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs im Temperaturintervall von -100 bis -60°C , wobei Dubletts bei $\delta = 337.5$ und 284.1 mit einer $J(^{31}\text{P},^{31}\text{P})$ von 472 Hz auftreten, die unsymmetrisch substituierte Diphosphenspezies repräsentieren könnten. Im gleichen Experiment und Temperaturbereich wird auch ein nach tiefem Feld verschobenes Signal bei $\delta = 501.2$ beobachtet, das entweder einem Phosphidoligandkomplex oder einem symmetrisch substituierten Diphosphen- bzw. Diphosphinidenkomplex zugeordnet werden kann.
- [24] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1421–1426; L. Weber, H. Schuman, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 265–269; L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 737–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 755.
- [25] H. Vahrenkamp, D. Wolters, R. Lal De, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41*, 283–291.
- [26] Die ³¹P-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösung zeigt, daß die Tetraedranverbindung **2** sich nur zu einem Anteil von ca. 10 Mol-% P gebildet hat [Reaktion (1) ca. 40 Mol-% P]. Gleichzeitig können zwei Dubletts bei $\delta = 90.7$ und 21.4 mit einer ³¹P,³¹P-Kopplungskonstante von 242.3 Hz beobachtet werden, die damit im Bereich einer P–P-Einfachbindung, wie sie gewöhnlich in Diphosphankomplexen gefunden wird liegt (A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Mathieu, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 575–612). Die Zuordnung der Signale zu einem Cycloadditionsprodukt mit zentralem NiP_2C -Ring, das sich aus einem Intermediat **B** bilden könnte, kann allerdings nur unter Vorbehalt erfolgen, da eine Isolierung der Verbindung bisher nicht gelang.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**. – *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [28] R. A. Fischer, J. Behm, E. Herdtweck, C. Kronseder, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, C29–C34.
- [29] N. M. Boag, A. J. Goodby, R. Quyoum, *Organometallics* **1992**, *11*, 3135–3136.
- [30] M. Scheer, K. Schuster, K. Schenzel, E. Herrmann, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 109–119.

[96034]