

Zur Transformation des P₄-Tetraeders durch Ni-Komplexe[☆]

Manfred Scheer* und Uta Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany
Telefax: (internat.) +49(0)(721)661921
E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

Received April 10, 1996

Key Words: P_x ligands / Nickel complexes / Bent *cyclo*-P₄ complex / Ni₂P₄ distorted prismane

The Transformation Pathway of the P₄ Tetrahedron by Ni Complexes[☆]

The thermal reaction of [Cp*Ni(CO)]₂ with white phosphorus in the presence of [Cr(CO)₅(thf)] at 70 °C produces the bent *cyclo*-P₄ ligand complex **4** and the Ni₂P₄ prismane **5**. However under photochemical conditions additional products such as *cyclo*-P₃ complexes **6** and the Ni₂P₂ tetrahedrane **7** are also formed. **4** and **5** were characterized by NMR, IR, and mass spectroscopy as well as by X-ray structure analysis. The structures of these products and the experimental verification

of the conversion of **4** into **5** or into **6** and **7** as well as the cubane analog **12** gives evidence for a transformation pathway starting from P₄ tetrahedron via a possible bicyclopentaphosphane intermediate to give the bent P₄ complex **4**. From **4** several pathways are possible; the main route is to form the Ni₂P₄ prismane **5**. Photochemically a P₃/P₁ fragmentation also occurs, albeit in low yield, to give **5** and **6**.

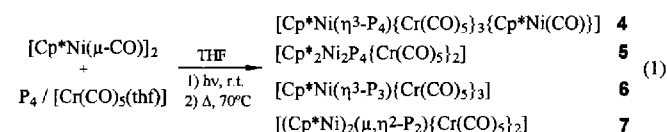
Komplexe mit substituentenfreien P_x-Liganden werden überwiegend durch die Umwandlung des P₄-Tetraeders in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gebildet^[1]. Während über die strukturelle Vielfalt der entstehenden Komplexe eingehend berichtet wurde, sind nur wenige Untersuchungen zum Umwandlungsweg durchgeführt worden^[2]. Zum Studium dieser Problematik entwickelten wir das Konzept der Dreikomponentenreaktion^[3]. Durch Zugabe einer Lewis-aciden Verbindung wie [Cr(CO)₅(thf)] zur Reaktionslösung aus P₄-Phosphor und der entsprechenden Koordinationsverbindung wird es möglich, über die Koordination der freien Elektronenpaare der Phosphor-Atome an diese Metall-Carbonylfragmente Zwischenstufen auf der Reaktionskoordinate zu stabilisieren. Unlängst teilten wir die Ergebnisse der Dreikomponentenreaktionen ausgehend von [Cp^oM(CO)₂]-Komplexen [Cp^o = η⁵-C₅H₄tBu (Cp'), η⁵-C₅H₃tBu₂ (Cp'')] des Rhodiums^[3a,4] bzw. Cobalts^[5] mit, die Fragmente mit gerader Anzahl von Valenzelektronen (VE) bilden. Durch schrittweises Öffnen von P–P Kanten werden über eine Bicyclopentaphosphan-Zwischenstufe planare *cyclo*-P₄-Ligandkomplexe gebildet. In Weiterführung dieser Untersuchungen war die Verwendung von Komplexen, die Fragmente mit ungerader Zahl von Valenzelektronen bilden, von Interesse. Beispiele für entsprechende Zweikomponentenreaktionen, die in der Literatur ausgehend von [Co₂(CO)₈]^[6] bzw. [Cp*Mo(CO)₂]^[7] (Cp* = η⁵-C₅Me₅) beschrieben wurden, lassen an Hand der isolierten Produkte eine P₃/P₁-Fragmentierung des P₄-Tetraeders erkennen. Scherer und Mitarbeiter berichteten über die photochemische Zweikomponentenreaktion zwischen [Cp⁴Ni(μ-CO)]₂ (Cp⁴ = C₅HtPr₄) und P₄, wobei die Bildung des Ni₂P₄-Prismans [Cp⁴Ni₂P₄] (**1**) und des *cyclo*-P₃-Ligandkomplexes [Cp⁴Ni(η³-P₃)] (**2a**) erfolgt^[8]. Hingegen

bilden sich bei der Cothermolyse zwischen [Cp^oNi(μ-CO)]₂ (Cp^o = η⁵-C₅H₄Me, Cp*) und P₄ bei 120 °C der Ni₃P₅-Cubane analog [(Cp*Ni)₃(μ₃-P)(P₄)] (**3**) und die *cyclo*-P₃-Ligandkomplexe [Cp^oNi(η³-P₃)] **2b**, **c** [Cp^o = Cp* (**b**), η⁵-C₅H₄Me (**c**)]^[9].

Im folgenden beschreiben wir die Ergebnisse der Dreikomponentenreaktion ausgehend von [Cp*Ni(μ-CO)]₂, die Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf erlauben.

Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Daten der Komplexe **4–7**

Die Photolyse von [Cp*Ni(μ-CO)]₂ mit P₄ in Gegenwart von [Cr(CO)₅(thf)] bei Raumtemperatur in THF bzw. die Thermolyse bei 70 °C liefern den P₄-Ligandkomplex **4** und das Ni₂P₄-Prisman **5** als isolierbare Hauptprodukte nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung in Ausbeuten von 43% (**4**) bzw. 35% (**5**) [Gl. (1)]. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der UV-Umsetzung sind weiterhin geringe Mengen des *cyclo*-P₃-Komplexes **6** und des P₂-Ligandkomplexes **7** nachzuweisen, die nicht isoliert werden konnten^[10]. Letztere Verbindungen entstehen unter thermischen Bedingungen nicht.



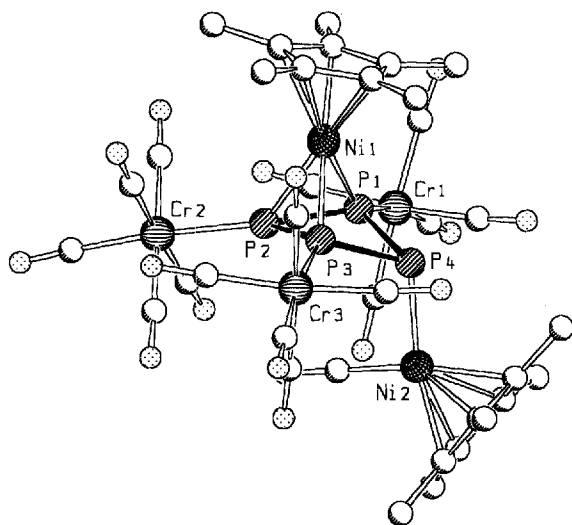
4 bildet schwarze Plättchen, die in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder THF gut, in *n*-Hexan nur wenig löslich sind. Die in braunen Cuben kristallisierende Verbin-

dung **5** ist in *n*-Hexan gut, in CH₂Cl₂ und THF sehr gut löslich.

In den IR-Spektren der diamagnetischen Komplexe **4** und **5** werden im Bereich der CO-Valenzschwingungen typische Banden für verzerrte C_{4v}-Symmetrien der [Cr(CO)₅]-Gruppen beobachtet (Tab. 1). Das Auftreten von unterschiedlichen A¹(1)-Banden oberhalb von 2000 cm⁻¹ könnte auf die Schwingungskopplung von CO-Gruppen chemisch nicht äquivalenter [Cr(CO)₅]-Fragmente zurückgeführt werden. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen für **4** ein ABX₂-Spinsystem und für **5** ein AA'XX'-System (Tab. 1).

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) von **4** zeigt eine Cp*Ni-Einheit, die eine allylische P₃-Subeinheit [$\bar{d}(P_2-P_1/3) = 2.166(2)$ Å] eines P₄-Ringes überdacht. Zum abgewinkelten P-Atom (P₄) werden P-P-Abstände im Bereich von Einfachbindungen gefunden [$\bar{d}(P_1/3-P_4) = 2.218(2)$ Å]. Es ist um 28.2° aus der Ebene der anderen P-Atome ausgelenkt. Lediglich ein [Cp*Ni(CO)]-Fragment ist daran gebunden, während die freien Elektronenpaare der anderen P-Atome an [Cr(CO)₅]-Gruppen koordinieren. Eine vergleichbare P₃/P₁-Verzerrung allerdings einer P₄R-Einheit findet sich in [{(CH₃CN)₂(CO)₂WCl}⟨η³-P₃{W(CO)₅}₂P(OH){W(CO)₅}⟩] (**8**)^[12]. Die mittleren P-P-Bindungsängen von **8** sind mit 2.165 Å (P₁-P₂, P₁-P₃) und 2.208 Å (P₂-P₄, P₃-P₄) zu denen in **4** fast identisch. Der Auslenkungswinkel des Phosphahydroxy-P₄-Atoms aus der P₃-Ebene beträgt jedoch 42°.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne H-Atome)^[a]



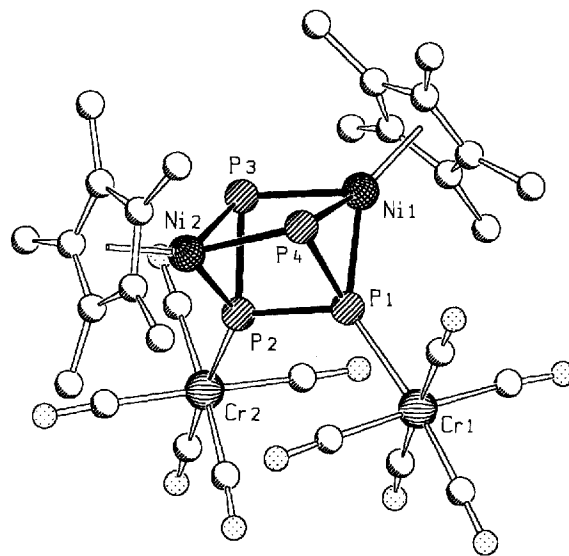
^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P₁-P₄ 2.213(2), P₁-P₂ 2.168(1), P₂-P₃ 2.164(2), P₃-P₄ 2.222(1), Ni₁-P₁ 2.275(2), Ni₁-P₂ 2.241(2), Ni₁-P₃ 2.282(2), Ni-P₄ 2.236(2), Cr₁-P₁ 2.361(2), Cr₂-P₂ 2.3214(13), Cr₃-P₃ 2.376(2), P₄-Ni₂-C16 92.87(9).

Das Polyedergerüst von **5** (Abb. 2) ist ein stark verzerrtes trigonales Ni₂P₄-Prisma. Die P-Atome P₁ und P₂ koordinieren über ihr freies Elektronenpaar an [Cr(CO)₅]-Einheiten. Die drei Vierecke in **5** weichen mit einer Winkelsumme von 357.7°, 357.7° und 356.3° deutlich von der Planarität ab. Daraus resultiert im rautenförmigen Ni₁P₄Ni₂P₃-Viereck ein nichtbindender P₃...P₄-Abstand von 2.558(1) Å. Er

Tab. 1. NMR-, IR- und massenspektrometrische Daten von **4** und **5**

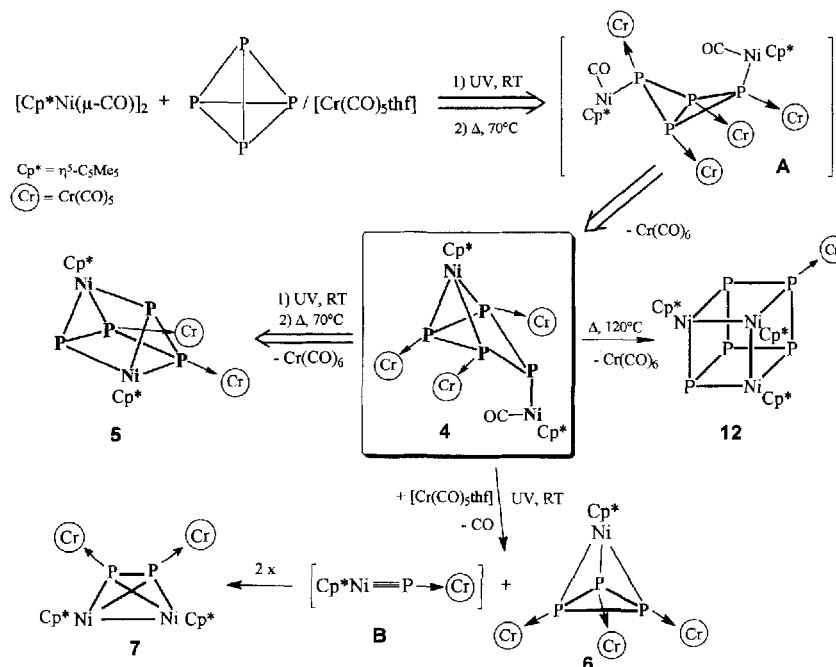
³¹ P{ ¹ H}-NMR (101.256 MHz, 298 K): 4 (C ₆ D ₆): ABX ₂ -Spinsystem (A = P ₄ , B = P ₂ , X = P ₁ , P ₃), δ = 280.6 (P _A), 280.2 (P _B), 170.4 (P _X); J(AX) = 323, J(BX) = 226; 5 (CD ₂ Cl ₂): AA'XX'-Spinsystem (A = P ₂ , A' = P ₁ , X = P ₃ , X' = P ₄), δ = 212.9 (P _A), 39.5 (P _X); J(AA') = 200.9, J(A'X) = 10.7, J(AX) = -262.5, J(XX') = 77.7; - ¹ H-NMR (250.133 MHz, C ₆ D ₆ , 298 K, TMS): 4 : δ = 1.45 (s, 1H), 1.84 (s, 1H); 5 : δ = 1.78 (s); -IR (CH ₂ Cl ₂): 4 : $\bar{\nu}(\text{CO})$ [cm ⁻¹] = 2048 (w), 2032 (vs), 2001 (s), 1945 (vs); 5 : $\bar{\nu}(\text{CO})$ [cm ⁻¹] = 2037 (s), 2028 (s), 1944 (vs); -EI-MS (70 eV): 4 (170 °C): m/z (%): 893 (3.4) [M ⁺ - Cp*Ni(CO)], 701 (8.9) [M ⁺ - Cp*Ni(CO)]-[Cr(CO) ₅], 509 (24.5) [M ⁺ - Cp*Ni(CO)]-2[Cr(CO) ₅], 220 (98.2) [Cr(CO) ₅] ⁺ ; 5 (140 °C): m/z (%): 894 (5.5) [M ⁺ , 702 (22.6) [M ⁺ - Cr(CO) ₅], 510 (52.2) [M ⁺ - 2 Cr(CO) ₅], 220 (12.2) [Cr(CO) ₅] ⁺ .
--

Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome)^[a]



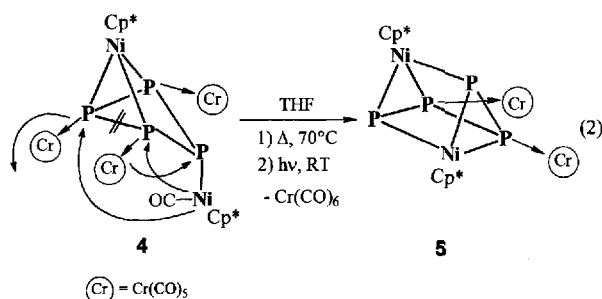
^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P₁-P₄ 2.168(2), P₁-P₂ 2.222(1), P₂-P₃ 2.172(2), P₃...P₄ 2.558(1), Ni₁-P₁ 2.231(1), Ni₁-P₃ 2.232(1), Ni₁-P₄ 2.244(1), Ni₂-P₂ 2.233(1), Ni₂-P₃ 2.225(1), Ni₂-P₄ 2.236(1), Cr₁-P₁ 2.386(1), Cr₂-P₂ 2.374(1), P₁-Ni₁-P₃ 84.30(4), P₁-Ni₁-P₄ 57.97(4), P₃-Ni₁-P₄ 69.70(4), P₃-Ni₂-P₂ 58.29(4), P₃-Ni₂-P₄ 69.98(4), P₂-Ni₂-P₄ 83.81(5), P₄-P₁-P₂ 85.66(5), P₃-P₂-P₁ 85.93(5), P₂-P₃-P₄ 77.79(5), P₁-P₄-P₃ 78.16(5).

ist größer als im durch [W(CO)₅]-Gruppen substituierten Cp⁴Ni-Derivat [Cp₂Ni₂P₄{W(CO)₅}₂] (**9**) (2.38 Å)^[8], welches durch Addition von [W(CO)₅(thf)] an das Prisma [Cp₂Ni₂P₄] **1** entsteht. Dieser Abstand ist dem im Prisma [(Cp*Ni)₂{(P₂-O-P₂)}{W(CO)₅}₂] (**11**) [2.562(2) Å] ähnlich, das sich von **5** durch die Überbrückung einer P-P-Kante durch ein O-Atom unterscheidet. Wir erhielten **11** unlängst als Nebenprodukt der Umsetzung von [W(CO)₅}₂PCl mit [Cp*Ni(CO)]K^[11]. Die mittleren P-P-Bindungsängen der P₄-Kette in **5** sind mit 2.187 Å etwas kürzer als in **9** (2.198 Å), was auch für die Ni-P-Bindungen (**2**: 2.233 Å) (**9**: 2.259 Å) gilt. In **11** sind die P-P-Bindungen hingegen noch etwas verkürzt [2.153(2) bzw. 2.154(2) Å].

Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von [Cp*Ni(μ-CO)]₂ mit P₄-Phosphor in Gegenwart von [Cr(CO)₅(thf)]

Diskussion des Reaktionsverlaufs

Aus der Struktur der Produkte 4–7 lassen sich Rückschlüsse auf die Umwandlung des P₄-Tetraeders in der Reaktion (1) ziehen (Schema 1). Durch die Spaltung einer Ni–Ni-Bindung im [Cp*Ni(μ-CO)]₂ entstehen [Cp*Ni(CO)]-Einheiten, die eine Kante des P₄-Tetraeders öffnen. Es sollte zur Bildung des Bicyclopentaphosphanderivates A kommen, in dem die freien Elektronenpaare aller P-Atome an [Cr(CO)₅]-Gruppen koordinieren [alternativ dazu ist ein Bicyclopentaphosphanderivat des Typs A als Zwischenstufe denkbar, in der nur drei P-Atome an Cr(CO)₅-Einheiten gebunden sind]. Nach CO-Abspaltung [in Form von [Cr(CO)₆]^[13] wird ein Ni-Fragment zur überdachenden Einheit über drei der vier P-Atome, wobei 4 entsteht. Ausgehend vom Produkt 4 sind unterschiedliche Reaktionswege festzustellen. Der Hauptweg (zu etwa 95%^[14]) resultiert nach Spaltung einer P–P-Bindung und Knüpfung zweier Ni–P-Bindungen im Prisman 5. Die Erzeugung von 5 aus 4 ist experimentell unter thermischen (70 °C) wie auch photochemischen Bedingungen belegt [Gl. (2)].



Zu etwa 5% wird bei Reaktion (1) unter photochemischen Bedingungen ein anderer Weg eingeschlagen. In 4 ist bereits die P₃- bzw. P₁-Einheit vorgebildet, so daß es nach

einer entsprechenden Fragmentierung des P₄-Ringes zur Bildung des *cyclo*-P₃-Ligandkomplexes 6 und vermutlich eines komplexierten Phosphidokomplexes B^[15] kommt. Diese sterisch wenig abgeschirmte Verbindung mit einer Ni=P-Dreifachbindung dimerisiert dann zum Tetrahedrankomplex 7. Die komplette spektroskopische Charakterisierung einschließlich der Kristallstrukturanalyse von 7 wurde von uns in Lit.^[11] beschrieben. Der zweite Weg verläuft offensichtlich nur bei der photochemischen Dreikomponentenreaktion, denn wir fanden, daß die Reaktionslösung der thermischen Umsetzung (1) wie auch die der Reaktion ausgehend von 4 unter thermischen Bedingungen (70 °C, THF) ausschließlich die Produkte 4 und 5 enthält. 4 ist die Schlüsselverbindung der Umsetzung (1). Beide Reaktionswege sind ausgehend von 4 experimentell nachvollziehbar (Schema 1). Gemeinsam mit diesen Ergebnissen lassen sich die von Scherer und Mitarbeitern publizierten Resultate^[16] in einen Gesamtzusammenhang stellen. Unsere Vermutung, daß sich ein mit [Cr(CO)₅] substituiertes Cuban 12 ebenfalls aus 4 infolge einer P₃/P₁-Fragmentierung und Addition des Phosphidoligandkomplexes B an 4 bilden könnte, ließen sich experimentell bei der Thermolyse von 4 bei 120 °C für 20 h in Toluol bestätigen (Schema 1). Allerdings fanden sich keine ³¹P-NMR-spektroskopischen Hinweise auf ein *cyclo*-P₃-Produkt 6. Möglich ist aber auch, daß der Weg von 4 zunächst nach 5 und unter Addition von B zur Bildung des Cubans 12 führt. Generell deutet sich an, daß reaktive Intermediate mit einer Ni=P-Dreifachbindung entsprechend den Reaktionsbedingungen die Art der befolgten Nebenreaktion bestimmen.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* umfassend gefördert, wofür sich die Autoren herzlich bedanken.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N₂ in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AC 250 (¹H: 250.13 MHz; ³¹P: 101.256 MHz). Standard Me₄Si (¹H), 85% wäßrige H₃PO₄ (³¹P). – MS: Finnigan MAT 311 ADF bei 70 eV. – IR: Perkin-Elmer PE 883.

Kristallstrukturanalyse von 4 und 5: Übereinstimmende Angaben: STADI IV der Firma Stoe; Mo-K_α (λ = 0.71069 Å), ω-Scan, T = 200(1) K; Für alle Verbindungen wurden Absorptionskorrekturen in Form von Psi-Scans vorgenommen; Lösung mit direkten Methoden, SHELXS-86^[17], Methode der kleinsten Fehlerquadrate, SHELXL-93^[17], alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (für 5 wurden die C-Atome des Lösungsmittels nicht anisotrop verfeinert). Die Wasserstoff-Atome wurden in idealisierte Positionen berechnet und isotrop verfeinert. – **4:** C₃₆H₃₀Cr₃Ni₂O₁₆P₄, M = 1115.90, Kristallgröße 0.53 × 0.53 × 0.15 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2); a = 11.188(5), b = 12.805(6), c = 17.883(12) Å, α = 86.37(5), β = 83.81(5), γ = 64.62(4)°, Z = 2, V = 2301(2) Å³, D_c = 1.611 Mg m⁻³, F(000) = 1124, μ(Mo-K_α) = 16.93 cm⁻¹, 2θ Bereich 3.5–52°, –13 ≤ h ≤ 11, ±15 k, 0 ≤ l ≤ 22, 8771 unabhängige Reflexe, davon 7311 beobachtet mit F_o ≥ 4σ(F_o); 560 Parameter, R₁ = 0.0268, wR₂ = 0.085, ρ_{min/max} = –0.626/0.526 eÅ⁻³. – **5:** C₃₀H₃₀Cr₂Ni₂O₁₀P₄ · 0.5 C₆H₁₂, M = 937.92, Kristallgröße 0.38 × 0.38 × 0.2 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2); a = 11.199(6), b = 11.583(4), c = 15.937(7) Å, α = 87.19(3), β = 83.19(4), γ = 77.89(4)°, Z = 2, V = 2006(2) Å³, D_c = 1.552 Mg m⁻³, F(000) = 956, μ(Mo-K_α) = 16.61 cm⁻¹, 2θ Bereich 3.5–52°, ±13 h, ±14 k, 0 ≤ l ≤ 19, 7676 unabhängige Reflexe, davon 6901 beobachtet mit F_o ≥ 4σ(F_o); 455 Parameter, R₁ = 0.0339, wR₂ = 0.928, ρ_{min/max} = –0.515/1.054 eÅ⁻³. – Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86, SHELXL-93 und Schakal-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405399 (**4**) und CSD-405400 (**5**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Darstellung der Komplexe 4 und 5: 444 mg (1 mmol) [Cp*Ni(μ-CO)]₂^[18], 124 mg P₄ (1 mmol) und eine Lösung aus 6 mmol [Cr(CO)₅(thf)] in 20 ml THF, hergestellt durch Bestrahlen von 1.4 g [Cr(CO)₆] in THF, werden in 250 ml THF 2 h in einer UV-Apparatur mit Tauchlampe (Quecksilberdampfampe TQ 150 der Firma Hanau) und interner Kühlung auf 15°C bestrahlt. Bei der thermischen Umsetzung wird bei einer Badtemperatur von 70°C für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt. Der erhaltene braun-rote Feststoff wird mittels Sublimation im Vakuum (10⁻³ Torr) bei 50–60°C von nicht umgesetztem P₄ und [Cr(CO)₆] gereinigt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, ca. 5 g Kieselgel hinzugegeben und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt auf einer mit n-Hexan und Kieselgel (Merck 230–400 mesh, Aktivitätsstufe II) gepackten Säule (30 × 1.5 cm). Durch Eluieren mit n-Hexan erhält man 320 mg (35% Ausb. nach Umkristallisieren aus n-Hexan/Cyclohexan) von **5** als braune Kristalle. Mit Hexan/Toluol (1:1) eluiert man **4** in einer Ausb. von 480 mg (43% Ausb. nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂). – **4:** C₃₆H₃₀Cr₃Ni₂O₁₆P₄ (1115.89): ber. C 38.75, H 2.71; gef. C 38.61, H 2.48. – **5:** C₃₀H₃₀Cr₂Ni₂O₁₀P₄ (895.83): ber. C 40.22, H 3.38; gef. C 39.89, H 3.17.

Umsetzungen ausgehend von 4: 100 mg (0.09 mmol) **4** werden in 50 ml THF für 2 h in der oben beschriebenen UV-Apparatur be-

strahlt. Die ³¹P-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung ergibt die Bildung von **5** zu etwa 80%^[14]. Daneben sind in Spuren die Verbindungen **6** und **7** zu detektieren.

100 mg (0.09 mmol) **4** werden in 50 ml THF für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die ³¹P-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung ergibt die vollständige Bildung von **5**.

150 mg (0.13 mmol) **4** werden in 50 ml Toluol für 20 h am Rückfluß erhitzt. Die ³¹P-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung ergibt die vollständige Bildung von **12**, wovon nach säulenchromatographischer Aufarbeitung 80 mg (66% Ausb.) in Form schwarzgrüner Kristalle erhalten werden. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Scherer und Mitarbeitern beschriebenen überein, die **12** durch Umsetzung des Cubans **3** mit [Cr(CO)₅(thf)] erhielten^[9].

* Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

- [1] Übersichten: M. Scherer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [2] vgl. hierfür Möglichkeiten der As₄-Umwandlung: O. J. Scherer, K. Pfeifer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1993**, *125*, 2367–2372.
- [3] [3a] M. Scherer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379. – [3b] M. Scheer, U. Becker, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1994**, *93–94*, 391–392.
- [4] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Stier, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251–257.
- [5] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3; M. Scheer, U. Becker, J. Maggull, Publikation in Vorbereitung.
- [6] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 61; A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 235.
- [7] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–353.
- [8] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2661–2665.
- [9] O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471–475.
- [10] Der Nachweis basiert auf den Vergleich der ³¹P-NMR-Daten (**6**: δ = –57, **7**: δ = 240), mit den isolierten und strukturell charakterisierten Verbindungen [Cp*Ni(η³-P₃){Cr(CO)₅}₃] (**10**), als Substitutionsprodukt von **2b** mit [Cr(CO)₅(thf)]^[9], und **7**, als Produkt der Umsetzung von [Cr(CO)₅]₂PCl₂ mit K[Cp*Ni(CO)]^[11]. Letztere Reaktion verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über eine Phosphidoligand-Zwischenstufe.
- [11] M. Scheer, K. Schuster, A. Krug, H. Hartung, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, im Druck.
- [12] M. Scheer, M. Dargatz, P. G. Jones, *J. Organometal. Chem.* **1993**, *447*, 259–264.
- [13] Zur Funktion von [Cr(CO)₅(thf)] als CO-Akzeptor vgl. [3a,4,5].
- [14] Abgeschätzt aus dem integralen Verhältnis der Reaktionsprodukte im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung.
- [15] Zur Existenz von Phosphidoligandkomplexen vgl. Übersicht: M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997–1999. Eine mögliche Zwischenstufe [Cp*Ni=P] bei der Bildung des P₂-Ligandkomplexes [(Cp*Ni)₂(μ,η²-P₂)] aus einem cyclo-P₃-Komplex wird postuliert in: J. Braun, Dissertation, Kaiserslautern 1990.
- [16] Bei der photochemischen Zweikomponentenreaktion zwischen [Cp*Ni(μ-CO)]₂ (Cp* = Cp⁺) und P₄ werden das Prisma **1** (12%) und der cyclo-P₃-Ligandkomplex **2a** (18%) als Hauptprodukte sowie geringe Mengen an P₂-Komplex [(Cp*Ni)₂(μ,η²-P₂)] gefunden. Die Coethermolysen (Cp* = Cp⁺, Cp⁰) bei 120°C ergibt hingegen das Cuban **3** und die cyclo-P₃-Komplexe **2b**, c.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**. – *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [18] N. M. Boag, A. J. Goodby, R. Quayoum, *Organometallics* **1992**, *11*, 3135.

[96072]