

*Journal of Organometallic Chemistry*, 435 (1992) 213–224  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22704

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

### LXXVIII \*. Das Verhalten von monomeren und dimeren Thiophosphinitonickel-Komplexen gegenüber Alkinen und Phosphaalkinen \*\*

Ekkehard Lindner, Andreas Nothdurft, Riad Fawzi \*\*\* und Cäcilia Maichle \*\*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,  
 W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Februar 1992)

#### Abstract

Depending on the steric demand of the phosphorus bound substituents, the action of the secondary phosphine sulphides  $R_2P(H)S$  (**1a–h**) ( $R = Me$  (**a**),  $Et$  (**b**),  $^iPr$  (**c**),  $^tBu$  (**d**),  $Ph$  (**e**),  $Xyl$  (**f**),  $Mes$  (**g**),  $Cy$  (**h**)) on nickelocene results in the formation of either the dimeric complexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\mu-S=PR_2)]_2$  (**2a–c,e,h**) or the monomeric thiophosphinito complexes  $(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^2-S=PR_2)$  (**3d,f,g**). The transition monomer  $\rightarrow$  dimer occurs between  $R = Cy$  and  $^tBu$ . In addition to **3d,f,g**, the mixed ligand complexes  $(R_2PS_2)Ni(\eta^2-S=PR_2)$  (**4d,f,g**) are formed.  $H_3CO_2CC\equiv CCO_2CH_3$  cyclo-codimerizes with the P=S function in the xylyl and mesityl compounds **3f,g** with formation of the S-isomeric thiaphosphanickelacyclopentadienes  $(\eta^5-C_5H_5)NiS=P(R_2)C(CO_2Me)=C(CO_2Me)$  (**5f,g**). By way of contrast with the phosphaalkyne  $^tBuC\equiv P$  the P=S bond in **3f,g** is cleaved for the first time with formation of the novel thiadiphosphanickelacyclopentenes  $(\eta^5-C_5H_5)NiSC(^tBu)=PPR_2$  (**6f,g**). According to an X-ray structural analysis the planar five-membered heterocycle **6f** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ , and has short P–C and C–S distances.

#### Zusammenfassung

Durch Einwirkung der sekundären Phosphansulfide  $R_2P(H)S$  (**1a–h**) ( $R = Me$  (**a**),  $Et$  (**b**),  $^iPr$  (**c**),  $^tBu$  (**d**),  $Ph$  (**e**),  $Xyl$  (**f**),  $Mes$  (**g**),  $Cy$  (**h**)) auf Nickelocen bilden sich in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der an den Phosphor gebundenen Substituenten entweder die dimeren Komplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)Ni(\mu-S=PR_2)]_2$  (**2a–c,e,h**) oder die monomeren Thiophosphinito-Komplexe  $(\eta^5-C_5H_5)Ni(\eta^2-S=PR_2)$  (**3d,f,g**). Der Übergang Monomer  $\rightarrow$  Dimer tritt zwischen  $R = Cy$  und  $^tBu$  ein. Als weitere Produkte entstehen neben **3d,f,g** die Gemischtliganden-Komplexe  $(R_2PS_2)Ni(\eta^2-S=PR_2)$  (**4d,f,g**).  $H_3CO_2CC\equiv CCO_2CH_3$  cyclo-codimerisiert mit der P=S-Funktion in den Xylyl- und Mesityl-Ver-

Correspondence to: Dr. E. Lindner.

\* Für LXXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet.

\*\*\* Röntgenstrukturanalyse.

bindungen **3f,g** unter Bildung der S-isomeren Thiophosphanickelacyclopentadiene ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{NiS}=\text{P}(\text{R}_2)\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})$  (**5f,g**). Im Gegensatz dazu wird mit dem Phosphaalkin  $\text{tBuC}\equiv\text{P}$  erstmals die P=S-Bindung in **3f,g** gespalten unter Bildung der neuartigen Thiadiphosphanickelacyclopentene ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{NiSC}(\text{tBu})=\text{PPR}_2$  (**6f,g**). Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert der ebene, fünfgliedrige Heterocyclus **6f** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z=2$  und besitzt einen kurzen P-C- sowie C-S-Abstand.

## Einleitung

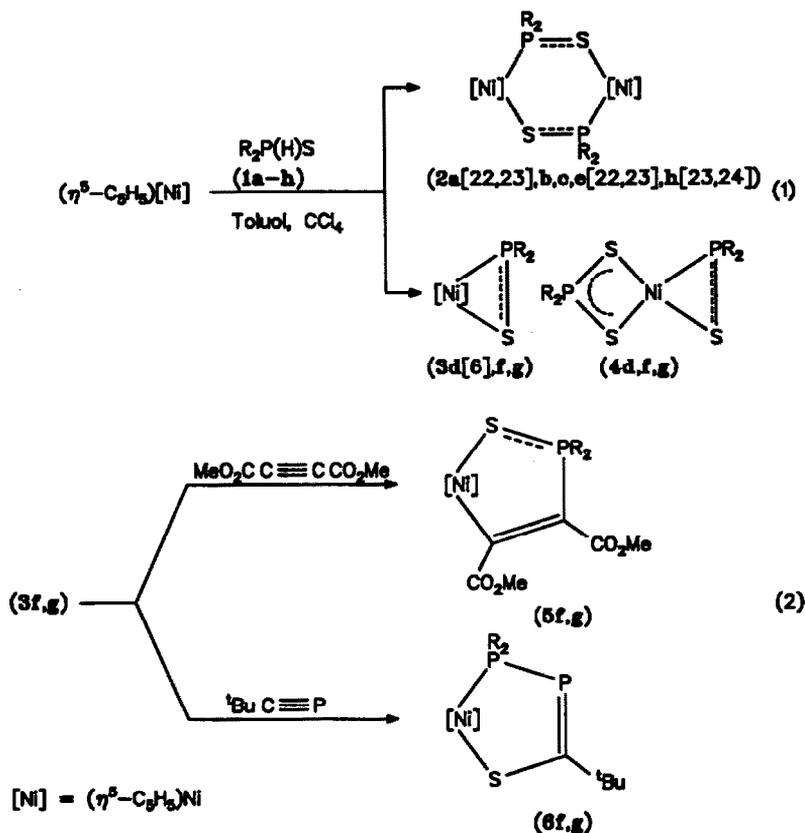
Aufgrund ähnlicher Kovalenzradien und Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel verhält sich die P=S-Funktion in Thiophosphinito-Komplexen bei der Cyclocotrimerisierung mit Alkinen wie ein Heteroalkin [2–6]. So treten vergleichbare Zwischenstufen wie bei der katalytischen Alkintrimerisierung auf [7–12]. Als Startverbindungen eignen sich  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe von 3d-Metallen die beim Mangan [4], Eisen [13], Cobalt [5] und seit kurzer Zeit auch beim Nickel [6] bekannt sind. Die Cyclocotrimerisierung der P=S-Einheit mit Alkinen und Phosphaalkinen hat auch synthetisches Interesse gefunden, da die Reaktion bei Verwendung unterschiedlich substituierter Alkine regioselektiv verläuft und aus den Cyclocotrimerisaten auf relative einfache Weise Thiophene [2,4], Thiophosphole [14], Furane [4,5] und Phosphole bzw. deren Komplexe [4] zugänglich sind. Grundsätzlich sollte die Metall-Phosphor-, die Metall-Schwefel- oder die Phosphor-Schwefel-Bindung für einen Angriff des Alkins oder Heteroalkins in Frage kommen. Bei Thiophosphinito-Komplexen wurde bis jetzt nur eine Aktivierung der Metall-Element-Bindungen [2–6], bei den isolobalen Phosphandiyolphosphinito-Komplexen dagegen auch eine Phosphor-Phosphor-Bindungsaktivierung festgestellt [15].

Ziel der Arbeit war die Synthese weiterer monomerer und dimerer Thiophosphinitonickel-Komplexe und der Nachweis einer Abhängigkeit der Dimerisierungstendenz vom sterischen Anspruch der an den Phosphor gebundenen organischen Substituenten. Außerdem soll die Reaktivität von Thiophosphinitonickel-Komplexen gegenüber Alkinen und Heteroalkinen miteinander verglichen werden. Als vielversprechendes Heteroalkin bot sich das inzwischen leicht zugängliche und zu unterschiedlichen Reaktionen befähigte  $\text{tBuC}\equiv\text{P}$  an [16–19].

## Resultate und Diskussion

Als allgemeine Methode für den Zugang zu Thiophosphinito-Komplexen des Mangans [3,4], Eisens [13] und Cobalts [5] hat sich die Umsetzung entsprechender Halogenometall-Komplexe mit sekundären Phosphansulfiden in Gegenwart sterisch sperriger Basen erwiesen. Beim Nickel macht man von der Möglichkeit Gebrauch im Nickelocen, mit Hilfe von  $\text{CCl}_4$  [20], einen Cyclopentadienyl-Rest abzuspalten [21] und durch eine  $\text{R}_2\text{PS}$ -Einheit zu ersetzen. Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Phosphor gelingt die kinetische Stabilisierung von  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen aller vier Metalle [4–6,13].

Um die Grenze für den Übergang von monomeren  $\eta^2$ -Thiophosphinitonickel-Komplexen zu den dimeren Spezies des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-S}=\text{PR}_2)]_2$  zu finden, wurden neben den bereits bekannten Verbindungen **2a** [22,23], **2e** [22,23], **2h** [23,24] und **3d** [6], auch die neuen Komplexe **2b**, **c** und **3f**, **g** hergestellt (vgl. Gl. 1 in



R	Me	Et	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu	Ph	Xyl	Mes	Cy
	a	b	c	d	e	f	g	h

Schema 1.

Schema 1). Erwartungsgemäß liegen 3f, g wegen der Größe der Xylyl- und Mesityl-Reste monomer und 2b, c mit R = Et und <sup>i</sup>Pr dimer vor. Die beiden Molekülarten 2 und 3 unterscheiden sich in charakteristischer Weise in ihrer Farbe (2 dunkelrot, 3 orange), Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien (2 mäßig, 3 gut löslich) und den Felddesorptions-Massenspektren, die den mono- bzw. dimeren Aufbau bestätigen. Die Bande für die P=S-Valenzschwingung in den IR-Spektren von 2 und 3 (vgl. Tab. 1) läßt sich zwischen 522 und 555 cm<sup>-1</sup>, entsprechend einem P-S-Mehrfachbindungsanteil, zuordnen.

Bei der Einwirkung der sekundären Phosphansulfide 1d, f, g auf Nickelocen (vgl. Gl. 1 in Schema 1), entstehen in beträchtlichem Ausmaß auch die in unpolaren organischen Solventien mäßig löslichen, violetten Gemischtliganden-Komplexe (R<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)Ni(η<sup>2</sup>-SPR<sub>2</sub>) (4d, f, g), deren monomerer Charakter aus den Felddesorptions-Massenspektren hervorgeht. Bei der Reaktion wurde formal ein Cyclopentadienid-Ligand gegen eine R<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>-</sup>-Einheit ausgetauscht. Im <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum geben sich die Verbindungen 4d, f, g durch jeweils zwei <sup>31</sup>P-Signale zu

Tabelle 1

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten (Ethylacetat, -30°C, δ in ppm, J in Hz) sowie P=S-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr, cm<sup>-1</sup>) von **1f** [28], **1g** [28], **2a** [22,23], **2b,c,e** [22,23], **2h** [23,24], **3d** [6], **3f,g**, **4d,f,g**, **5f,g**, **6f** und **6g**

	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2e</b>	<b>2h</b>	<b>3d</b>	<b>3f</b>
<sup>31</sup> P	-3.0	-3.6	46.5	76.0	95.1	69.9	86.0	98.0	-14.9
ν(P=S)	561	555	532	545	550	562	546	537	522
	<b>3g</b>	<b>4d</b>	<b>4f</b>	<b>4g</b>	<b>5f</b>	<b>5g</b>	<b>6f</b>	<b>6g</b>	
<sup>31</sup> P	-18.7	75.0 <sup>a</sup>	-21.0 <sup>a</sup>	-21.0 <sup>a</sup>	60.3	60.7	17.7 <sup>b</sup>	16.1 <sup>c</sup>	
		129.0 <sup>d</sup>	79.0 <sup>d</sup>	79.0 <sup>d</sup>			221.5 <sup>e</sup>	221.7 <sup>f</sup>	
ν(P=S)	555	537	531	555	595	593			

<sup>a</sup> R<sub>2</sub>PS. <sup>b</sup> PR<sub>2</sub>: <sup>1</sup>J(PP) = 244 Hz. <sup>c</sup> PR<sub>2</sub>: <sup>1</sup>J(PP) = 243 Hz. <sup>d</sup> R<sub>2</sub>PSS. <sup>e</sup> P: <sup>1</sup>J(PP) = 244 Hz. <sup>f</sup> P: <sup>1</sup>J(PP) = 243 Hz.

erkennen, die der Thiophosphinito- und der Thiophosphinato-Gruppe zugeordnet werden können (vgl. Tab. 1).

Erwartungsgemäß erfährt δ(<sup>31</sup>P) der P=S-Liganden bei Koordination an das Nickel im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung (vgl. Tab. 1). Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten R vergrößert sie sich in der Reihe Me < Ph < Et < Cy < <sup>i</sup>Pr < <sup>t</sup>Bu und korreliert damit recht gut mit den Tolman-Winkeln. Nimmt man diese Tolman-Werte [26] für die tertiären Phosphane PR<sub>3</sub> als Maßstab, so erfolgt der Übergang **2** → **3** bei Winkeln zwischen 170° (R = Cy) und 182° (R = <sup>t</sup>Bu). Bei entsprechenden Thiophosphinitomangan-Komplexen tritt der Wechsel Monomer → Dimer wegen des raumerfüllenderen Mn(CO)<sub>4</sub>-Restes bereits zwischen Winkeln von 145° (R = Ph) und 160° (R = <sup>i</sup>Pr) auf [4]. Aus dem Rahmen fallen bei dieser Betrachtung die Xylyl- und Mesityl-Verbindungen **3f,g**. Neben der rein sterischen Komponente der beiden Substituenten spielen vor allem elektronische Effekte eine Rolle. Das Zusammenwirken beider Faktoren führt bei der Komplexbildung der P=S-Einheit an Nickel im Vergleich zu den nichtkoordinierten Liganden zu einer geringen Hochfeldverschiebung. Diese Sonderstellung der Xylyl- und Mesityl-Funktion wurde auch schon bei anderen Phosphankomplexen beobachtet [25].

Vergleicht man das reaktive Verhalten der monomeren und dimeren Thiophosphinitonickel-Komplexe **2** und **3** gegenüber Heteroalkinen und aktivierten Alkinen, so gibt sich auch hier der besondere Einfluß der Xylyl- und Mesityl-Substituenten zu erkennen. Bekanntlich führt die Umsetzung der dimeren Komplexe **2** und des monomeren η<sup>2</sup>-Thiophosphinito-Komplexes **3d** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu den S- und P-isomeren Thiaphosphanickelacyclopentadienen [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiS=P(R<sub>2</sub>)C(CO<sub>2</sub>Me)=C(CO<sub>2</sub>Me)] bzw. Thiaphosphanickelacyclopentenene [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)NiP(R<sub>2</sub>)SC(CO<sub>2</sub>Me)=C(CO<sub>2</sub>Me)] [6,22,28]. Aus den beiden Xylyl- und Mesityl-Verbindungen **3f,g** entstehen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester dagegen nur die roten, in organischen Solventien mäßig löslichen Thiaphosphanickelacyclopentadiene **5f,g** (vgl. Gl. 2 in Schema 1). Die Einschlebung des Alkins findet hier also nur in die Metall-Phosphor-Bindung statt, obwohl sie in beiden Fällen sterisch stark abgeschirmt ist.

Die besondere Reaktivität dieser Bindung macht sich auch bei dem System Nickelocen/**1d,f,g** bemerkbar. Die Entstehung der Verbindungen **4d,f,g** läßt sich nur über einen intermolekularen Schwefel-Übertragungsprozeß plausibel erklären

[27], bei dem ein Phosphansulfid-Molekül Schwefel abgibt und dieser in die Nickel-Phosphor-Bindung insertiert wird. Voraussetzung ist allerdings, daß bei der Reaktion (vgl. Gl. 1 in Schema 1) zunächst beide Cyclopentadienyl-Reste gegen eine  $R_2PS$ -Einheit ausgetauscht werden. Das dabei zu erwartende sekundäre Phosphan  $R_2PH$  ließ sich  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch in Toluol bei  $-30^\circ C$  nachweisen ( $R = ^tBu$ :  $\delta$  16.2 ppm;  $R = Xyl$ :  $\delta$  -94.1 ppm;  $R = Mes$ :  $\delta$  -95.5 ppm).

Der Einfluß der Xylyl- und Mesityl-Substituenten macht sich auch im Verhalten der Thiophosphinito-Komplexe **2** und **3** gegenüber dem Phosphaacetylen  $^tBuC\equiv P$ , das im Vergleich zu Nitrilen [16] den Alkinen sehr viel ähnlicher ist, bemerkbar. Setzt man die Heterocyklen **2a,b,c,e,h** und **3d,f,g** bei Raumtemperatur in Toluol mit  $^tBuC\equiv P$  um, so tritt nur bei den monomeren Spezies **3f,g** Reaktion ein. Dabei bilden sich die rotbraunen, in organischen Solventien gut löslichen, thermisch und gegen Luftsauerstoff recht stabilen fünfgliedrigen Heterocyklen **6f,g**, deren Zusammensetzung durch den Molekülpeak im Felddesorptions-Massenspektrum bestätigt wird. Von den sechs prinzipiell möglichen Konstitutions-Isomeren von **6f,g** konnten auf Grund der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) vier ausgeschlossen werden. Die Spektren zeigen jeweils zwei Dubletts mit den Kopplungskonstanten  $^1J(PP)$  244 Hz. Die Größe dieser Wechselwirkung läßt auf einen direkten P-P-Kontakt schließen. Wegen der geringen Intensität kann im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **6f,g** die Absorption des quartären Ring-Kohlenstoffatoms nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Da das Phosphaalkin formal entweder in die Nickel-Phosphor- oder Phosphor-Schwefel-Bindung eingeschoben werden kann, sind zwei Isomere mit P-P-Kontakt möglich. Die Röntgenstrukturanalyse von **6f** (vgl. Fig. 1) hat gezeigt, daß die P-S-Bindung in  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen erstmals gespalten worden ist. Das nahezu planare Cyclopentengrundgerüst in **6f** (Winkelsumme im Fünfring  $538.8^\circ$ ) enthält zwei völlig unterschiedliche Phosphoratome, die sich durch ihre Zwei- bzw. Vierbindigkeit unterscheiden. Vergleicht man die P-C-Abstände von freiem  $^tBuC\equiv P$  ( $d(PC) = 153.6(2)$  pm [19]) mit **6f** (vgl. Fig. 1), so stellt man eine Aufweitung fest. Der Abstand befindet sich im Erwartungsbe- reich einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung [17]. Von der Doppelbindung profitiert auch der mit  $172.1(4)$  pm gegenüber der Summe der Einfachbindungs- radien deutlich verkürzte C-S-Abstand in **6f**. Die Nickel-Schwefel-Bindung ist im Vergleich zum dimeren Thiophosphinito-Komplex **2a** leicht verkürzt, wohingegen die Nickel-Phosphor-Distanz gleich lang ist [22]. Während die endocyclischen Winkel in **6f** am vierbindigen Phosphor und am Schwefel dem Erwartungswert für einen fünfgliedrigen Ring entsprechen, ist der Winkel am Kohlenstoffatom vergrößert, diejenigen am Nickel und am zweibindigen Phosphor sind dagegen verkleinert (vgl. Fig. 1).

Die Bildung von **6f,g** läßt sich verstehen, wenn man die elektronischen Gegebenheiten der Reaktanden berücksichtigt. Im  $^tBuC\equiv P$  besitzt der Phosphor eine positive und der Kohlenstoff eine negative Partialladung, wie sich aus der Art der Addition von polaren Molekülen (z. B. HCl) belegen läßt [19]. Die Xylyl- und Mesityl-Gruppen übertragen durch ihren starken +I-Effekt Elektronendichte auf den Phosphor in den Komplexen **3f,g**, wodurch dieser eine negative Partialladung erhält. Auf diese Weise kommt es zu einer Insertion, die zu den beschriebenen Produkten **6f,g** führt.

Bei der Umsetzung von **3f,g** mit  $^tBuC\equiv P$  entsteht als Nebenprodukt das 1-Thia-

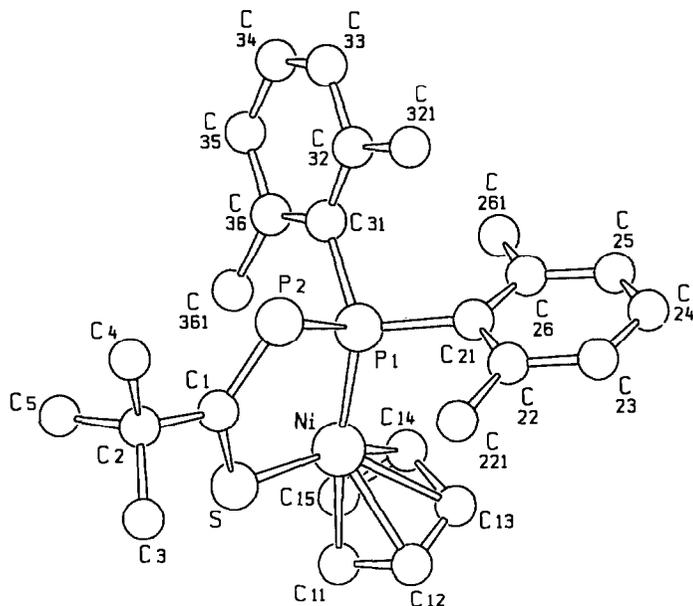


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von **6f**. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungen ( $^{\circ}$ ): Ni-S 214.4(1), Ni-P 214.9(1), S-C1 172.1(4), P1-P2 220.9(2), P2-C1 170.9(4), S-Ni-P1 94.4(1), Ni-P1-P2 109.3(1), P1-P2-C1 97.9(1), S-C1-P2 126.4(2), Ni-S-C1 110.8(1), Ni-P1-C21 106.3(1), Ni-P1-C31 127.1(1), P2-P1-C21 115.1(1), P2-P1-C31 94.1(1), C21-P1-C31 105.0(2).

2,4-diphosphol, welches sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Ethylacetat) zu erkennen gibt ( $\delta$  251.1,  $^2J(\text{PP})$  50 Hz;  $\delta$  262.5,  $^2J(\text{PP})$  50 Hz). Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von  $\eta^2$ -Thiophosphinitomangan-Komplexen auf  $^t\text{BuC}\equiv\text{P}$  [14].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiophosphinito-Komplexe 2–4

Zu einer Lösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  in 25 ml Toluol tropft man langsam unter Rühren bei Raumtemperatur eine solche der Phosphansulfide **1** in 25 ml Toluol. Nach Beendigung fügt man stöchiometrisch zum Nickelocen  $\text{CCl}_4$  zu und läßt 12 h rühren. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum nimmt man den Rückstand im Elutionsmittel auf [Petrolether (60/90)/Ethylacetat(10/1) für **2**; Petrolether (60/90) für **3** und **4**], filtriert (P4) die Lösung und chromatographiert an einer Mitteldruckanlage. Dabei erhält man bei der jeweiligen Reaktion die gewünschten Produkte als zweite (**2**), dritte (**3**) bzw. vierte (**4**) Fraktion. Nach Abziehen des Elutionsmittels im Vakuum bleiben die Thiophosphinito-Komplexe **2–4** zurück.

*Bis* $[\eta^5\text{-cyclopentadienyl}(\mu\text{-diethylthiophosphinito-}S,P)\text{nickel}]$  (**2b**). Einwaage 5.30 g (28.2 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 1.74 g (14.2 mmol) **1b**. Ausbeute 834 mg

(24%). Schmp. 135°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.9–1.4 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1.4–2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  5.29 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  9.3 (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  27.73 (A-Teil eines  $\text{AXX}'\text{-Spektrums}$ ,  $|^4\text{J}(\text{PC})|$  1.12,  $|^1\text{J}(\text{PC})|$  20.13,  $|^3\text{J}(\text{PP})|$  9.5 Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  91.38 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). (Gef.: C, 44.16; H, 6.15; S, 12.90; Ni, 23.42; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 488.  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$  ber.: C, 44.13; H, 6.17; S, 13.09; Ni, 23.96%; Molmasse 489.90).

*Bis* $[\eta^5\text{-cyclopentadienyl}(\mu\text{-di-}i\text{-propylthiophosphinito-}S,P)\text{nickel}]$  (2c). Einwaage 5.39 g (28.5 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 3.87 g (25.9 mmol) 1c. Ausbeute 1.27 g (18%). Schmp. 124°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.16–1.29 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1.68–1.75 (m, 4H, CH),  $\delta$  5.20 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  18.72, 19.54 (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  33.21, 33.50 (s, CH),  $\delta$  92.48 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). (Gef.: C, 48.71; H, 7.69; S, 11.66; Ni, 20.73; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C) 546.  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$  ber.: C, 48.39; H, 7.01; S, 11.74; Ni, 21.49%; Molmasse 546.99).

$\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\eta^2\text{-dixylthiophosphinito})\text{nickel}$  (3f). Einwaage 1.50 g (7.9 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 0.99 g (3.6 mmol) 1f. Ausbeute 231 mg (16%). Schmp. 117°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.48 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  5.19 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.83–6.90 (m, 4H, *m*-H),  $\delta$  7.05–7.13 (m, 2H, *p*-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  22.99 (d,  $^3\text{J}(\text{PC})$  10.3 Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  90.17 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.12 (d,  $^3\text{J}(\text{PC})$  10.6 Hz, C3,5-Ph),  $\delta$  129.62 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  3.1 Hz, C2,6-Ph),  $\delta$  130.79 (s, C4-Ph),  $\delta$  140.57 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  9.9 Hz, C1-Ph). (Gef.: C, 63.86; H, 6.05; S, 7.45; Ni, 15.38; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 396.  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NiPS}$  ber.: C, 63.51; H, 5.84; S, 8.07; Ni, 14.78%; Molmasse 397.15).

$\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\eta^2\text{-dimesitylthiophosphinito})\text{nickel}$  (3g). Einwaage 1.50 g (8.0 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 1.10 g (3.6 mmol) 1g. Ausbeute 324 mg (18%). Schmp. 155°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.21 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  2.61 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  5.25 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.76 (d,  $^4\text{J}(\text{PH})$  4.2 Hz, 4H, *m*-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  20.98 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  23.06 (d,  $^3\text{J}(\text{PC})$  10.0 Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  90.23 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  1.4 Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta$  128.54 (d,  $^3\text{J}(\text{PC})$  10.8 Hz, C3,5-Ph),  $\delta$  130.19 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  9.5 Hz, C2,6-Ph),  $\delta$  130.86 (d,  $^4\text{J}(\text{PC})$  2.8 Hz, C4-Ph),  $\delta$  140.66 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  10.5 Hz, C1-Ph). (Gef.: C, 64.84; H, 6.89; S, 8.14; Ni, 12.80; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 424.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NiPS}$  ber.: C, 64.96; H, 6.40; S, 7.54; Ni, 13.80%; Molmasse 425.20).

*Di-t-butylthiophosphinato-}S,S(\eta^2\text{-di-}t\text{-butylthiophosphinito})\text{nickel} (4d). Einwaage 604 mg (3.2 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 283 mg (1.6 mmol) 1d. Ausbeute 154 mg (65%). Schmp. 168°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.43 (d, 9H,  $^3\text{J}(\text{PH})$  16.6 Hz,  $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  1.46 (d, 9H,  $^3\text{J}(\text{PH})$  16.5 Hz,  $\text{SSPC}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  26.36 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  2.9 Hz,  $\text{SSPC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  30.43 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  4.4 Hz,  $\text{SPC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  36.98 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  8.1 Hz, SPC),  $\delta$  41.88 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  24.4 Hz, SSPC). (Gef.: C, 42.48; H, 8.37; S, 21.83; Ni, 13.23; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 444.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NiP}_2\text{S}_3$  ber.: C, 43.16; H, 8.14; S, 21.60; Ni, 13.18%; Molmasse 445.30).*

*Dixylthiophosphinato-}S,S(\eta^2\text{-dixylthiophosphinito})\text{nickel} (4f). Einwaage 1.50 g (7.9 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und 997 mg (3.6 mmol) 1f. Ausbeute 596 mg (78%). Schmp. 230°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  2.57 (s, 12H,  $\text{SP}(\text{o-CH}_3)$ ),  $\delta$  2.65 (s, 12H,  $\text{SSP}(\text{o-CH}_3)$ ),  $\delta$  6.93–7.25 (m, 12H, H-Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  22.84 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  16.3 Hz,  $\text{SP}(\text{CH}_3\text{-Ph})$ ),  $\delta$  23.52 (d,  $^2\text{J}(\text{PC})$  16.3 Hz,  $\text{SSP}(\text{CH}_3\text{-Ph})$ ),  $\delta$  129.02–131.00 (m, C2-6-Ph),  $\delta$  139.19 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  10.5 Hz,  $\text{SSP}(\text{C1-Ph})$ ),  $\delta$  141.22 (d,  $^1\text{J}(\text{PC})$  10.3 Hz,  $\text{SP}(\text{C1-Ph})$ ). (Gef.: C, 60.72; H, 5.36; S, 15.09; Ni, 10.05;*

Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 638. C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>NiP<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ber.: C, 60.29; H, 5.69; S, 15.09; Ni, 9.72%; Molmasse 637.47).

*Dimesitylthiophosphinato-S,S(η<sup>2</sup>-dimesitylthiophosphinito)nickel (4g)*. Einwaage 1.50 g (8.0 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni und 1.10 g (3.6 mmol) **1g**. Ausbeute 657 mg (79%). Schmp. 225°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.37 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>), δ 2.55 (s, 12H, SSP(*o*-CH<sub>3</sub>)), δ 2.61 (s, 12H, SP(*o*-CH<sub>3</sub>)), δ 6.88–6.72 (m, 8H, H-Ph). <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.82 (s, SSP(*p*-CH<sub>3</sub>)), δ 20.92 (s, SP(*p*-CH<sub>3</sub>)), δ 22.62 (s, SSP(*o*-CH<sub>3</sub>)), δ 22.93 (s, SP(*o*-CH<sub>3</sub>)), δ 126.11–141.40 (m, C1-6-Ph). (Gef.: C, 61.49; H, 6.41; S, 13.72; Ni, 8.12; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 692. C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>NiP<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ber.: C, 62.34; H, 6.39; S, 13.86; Ni, 8.46%; Molmasse 693.59).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 5

Zu einer Lösung von **3** in 50 ml Toluol gibt man einen zehnfachen Überschuß von Acetylendicarbonsäuredimethylester und läßt 48 h bei 50°C rühren. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum nimmt man den Rückstand im Elutionsmittel Petrolether (60/90)/Ethylacetat (10/1) auf, filtriert ab (P4), chromatographiert an einer Mitteldruckanlage und erhält die gewünschten Verbindungen jeweils als dritte Fraktion.

*5-η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-2,2-dixylyl-5-nickela-2-phospha-1-thia-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäuredimethylester (5f)*. Einwaage 266 mg (0.7 mmol) **3f** und 994 mg (7 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester. Ausbeute 22 mg (6%). Schmp. 90°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.40 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), δ 3.33, 3.69 (s, je 3H, OCH<sub>3</sub>); δ 5.06 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), δ 6.95–7.00 (m, 4H, *m*-H), δ 7.15–7.19 (m, 2H, *p*-H). (Gef.: C, 59.58; H, 5.91; S, 5.53; Ni, 10.70; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 538. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NiPSO<sub>4</sub> ber.: C, 60.14; H, 5.42; S, 5.95; Ni, 10.89%; Molmasse 539.26).

*5-η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-2,2-dimesityl-5-nickela-2-phospha-1-thia-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäuredimethylester (5g)*. Einwaage 130 mg (0.3 mmol) **3g** und 424 mg (3.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester. Ausbeute 9 mg (5%). Schmp. 81°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.26 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), δ 2.43 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), δ 3.40, 3.76 (s, je 3H, OCH<sub>3</sub>), δ 5.11 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), δ 6.81–6.92 (m, 4H, H-Ph). (Gef.: C, 61.43; H, 5.89; S, 5.94; Ni, 11.01; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C), 566. C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>NiPSO<sub>4</sub> ber.: C, 61.40; H, 5.86; S, 5.65; Ni, 10.35%; Molmasse 567.31).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 6

Zu einer Lösung von **3** in 50 ml Toluol gibt man stöchiometrisch <sup>1</sup>BuC≡P. Nach 12 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, man nimmt den Rückstand im Elutionsmittel Petrolether (60/90) auf, filtriert (P4) und chromatographiert an einer Mitteldruckanlage. **6f,g** befinden sich jeweils in der vierten Fraktion.

*2-η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-5-*t*-butyl-3,3-dixylyl-2-nickela-3,4-diphospha-1-thia-4-cyclopenten (6f)*. Einwaage 240 mg (0.6 mmol) **3f** und 60 mg (0.6 mmol) <sup>1</sup>BuC≡P. Ausbeute 59 mg (20%). Schmp. 174°C. <sup>1</sup>H-NMR (–30°C, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.41 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ 1.62, 1.86, 3.06, 3.27 (s, je 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), δ 5.00 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), δ 6.92–7.10 (m, 6H, H-Ph). <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 23.69 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), δ 33.42, 34.08 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ 94.72 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), δ 129.55–129.83 (m, C2-6-Ph), δ 139.98 (s, C1-Ph). (Gef.: C, 62.87; H, 7.01; S, 6.55; Ni, 12.20; Molmasse massen-

Tabelle 2

Kristall- und Meßdaten von **6f**

Formel		$C_{26}H_{32}NiP_2S$
Molmasse		497.27
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a$	1083.9(4) pm
	$b$	1132.0(4) pm
	$c$	1162.4(5) pm
	$\alpha$	89.45(3)°
	$\beta$	64.25(3)°
	$\gamma$	84.32(3)°
Zellvolumen $V$		$1277.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte $d_{\text{ber.}}$		1.293 g/cm <sup>3</sup>
Formeleinheiten $Z$		2
$F(000)$		524
Strahlung (Graphitmonochromator)		$Cu-K_{\alpha}$
$\mu(Cu-K_{\alpha})$		$31.1 \text{ cm}^{-1}$
Meßbereich $\Theta_{\text{max}}$		65°
Scan		$\omega / \Theta$
Scangeschwindigkeit		variabel
$h$		0 → 12
$k$		-13 → 13
$l$		-13 → 13
Gesamtzahl der Reflexe		4589
Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$		4133
verfeinerte Parameter		271
$R$ -Wert		0.074
$R_w$		0.089

spektrometr. (FD-MS, 65°C), 496.  $C_{26}H_{32}NiP_2S$  ber.: C, 62.80; H, 6.49; S, 6.45; Ni, 11.80%; Molmasse 497.25).

2- $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-5-*t*-butyl-3,3-dimesityl-2-nickela-3,4-diphospha-1-thia-4-cyclopenten (**6g**). Einwaage 450 mg (1.1 mmol) **3g** und 110 mg (1.1 mmol)  $tBuC\equiv P$ . Ausbeute 135 mg (23%). Schmp. 143°C.  $^1H$ -NMR (-30°C,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.40 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ),  $\delta$  1.59, 1.85 (s, je 3H, *o*- $CH_3$ ),  $\delta$  2.48 (s, 6H, *p*- $CH_3$ ),  $\delta$  3.01, 3.22 (s, je 3H, *o*- $CH_3$ ),  $\delta$  5.00 (s, 5H,  $C_5H_5$ ),  $\delta$  6.72–6.88 (m, 4H, H-Ph).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  20.90, 23.77 (s, *p*- $CH_3$ ),  $\delta$  44.54, 48.86 (s,  $C(CH_3)_3$ ),  $\delta$  94.73 (s,  $C_5H_5$ ),  $\delta$  130.41 (m, C2-6-Ph),  $\delta$  138.45 (s, C1-Ph). (Gef.: C, 64.14; H, 7.48; S, 6.28; Ni, 10.96; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 65°C), 524.  $C_{28}H_{36}NiP_2S$  ber.: C, 64.02; H, 6.91; S, 6.10; Ni, 11.17%; Molmasse 525.30).

Röntgenstrukturanalyse von **6g** \*

Einkristalle mit den Abmessungen  $0.3 \times 0.3 \times 0.4$  mm wurden aus *n*-Hexan erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 2 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen. Es wurde  $P\bar{1}$  als triklin Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56046, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 3

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) der Atome von **6f**,  
 $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ni	0.28725(9)	0.06262(8)	0.82309(8)	0.03(1)
S	0.1581(1)	0.0624(1)	0.7263(1)	0.078(1)
P1	0.3102(1)	0.2491(1)	0.8014(1)	0.025(1)
P2	0.1676(2)	0.3318(1)	0.7268(2)	0.049(1)
C1	0.1201(5)	0.2042(5)	0.6878(5)	0.029(3)
C2	0.0366(6)	0.2142(6)	0.6087(5)	0.046(4)
C3	-0.0946(7)	0.151(1)	0.6772(9)	0.110(8)
C4	-0.0014(8)	0.3428(8)	0.5839(8)	0.114(5)
C5	0.127(1)	0.151(1)	0.4772(7)	0.096(8)
C11	0.2841(9)	-0.1173(7)	0.8631(9)	0.083(5)
C12	0.2105(9)	-0.0555(8)	0.9789(8)	0.070(5)
C13	0.300(1)	0.0113(9)	0.9942(7)	0.101(6)
C14	0.4294(8)	-0.0147(8)	0.8821(9)	0.124(5)
C15	0.4166(9)	-0.0956(8)	0.812(1)	0.080(7)
C21	0.2828(5)	0.3087(5)	0.9584(5)	0.029(3)
C22	0.1454(6)	0.3325(6)	1.0554(6)	0.042(4)
C23	0.1259(9)	0.3776(8)	1.1752(7)	0.062(5)
C24	0.2369(9)	0.3938(9)	1.2005(7)	0.076(6)
C25	0.3659(8)	0.3627(8)	1.1112(6)	0.066(5)
C26	0.3932(6)	0.3194(6)	0.9879(5)	0.039(3)
C31	0.4606(5)	0.3180(5)	0.6841(5)	0.030(3)
C32	0.4677(6)	0.4402(6)	0.6921(5)	0.046(3)
C33	0.5833(7)	0.4910(7)	0.5997(7)	0.064(4)
C34	0.6852(7)	0.4211(8)	0.5061(7)	0.069(5)
C35	0.6771(7)	0.3025(8)	0.4933(6)	0.056(5)
C36	0.5638(6)	0.2476(7)	0.5824(5)	0.043(4)
C221	0.0191(7)	0.3128(9)	1.0364(8)	0.067(6)
C261	0.5441(6)	0.2819(7)	0.8998(6)	0.052(5)
C321	0.3549(8)	0.5270(6)	0.7942(7)	0.059(4)
C361	0.5591(9)	0.1193(8)	0.5601(8)	0.063(5)

Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [30] und wurde durch Differenz-Fourier-Synthese [31] vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [32] durchgeführt (minimale bzw. maximale Absorption 0.810 bzw. 1.759). Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich der endgültige *R*-Wert von 0.074. Die Lageparameter von **6f** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

*NMR-, IR-, Massenspektren, Mikroelementaranalyse und Mitteldruck-Chromatographieanlage*

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 bzw. Bruker AC 250 (80.13 bzw. 250.133 MHz, int. Standard  $\text{CDCl}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 bzw. Bruker AC 250 (20.15 bzw. 62.896 MHz, int. Standard  $\text{CDCl}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ); IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48; Massenspektren (FD): Finnigan MAT

711 A (8 kV, 65°C); Mikroelementaranalyse: Elementaranalysator Carlo Erba Modell 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000 (Nickelbestimmung); Mitteldruck-Chromatographieanlage: Pumpe Büchi 681, Detektor Knauer UV/VIS Filter-Photometer, Merck Lobar Fertigsäule, Größe B (310-25), LiChroprep<sup>®</sup> Si 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ).

## Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi und W. Hiller, *Chem. Ber.*, 142 (1991) 2171.
- 2 E. Lindner, C. Haase und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1985.
- 3 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 4 E. Lindner und V. Käss, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 448; E. Lindner und V. Käss, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2269; E. Lindner, V. Käss und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 783.
- 5 E. Lindner, K.E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller und M. Stängle, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1075; *ibid.*, 122 (1989) 53.
- 6 E. Lindner und A. Nothdurft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 579 (1989) 200.
- 7 K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 525; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 539.
- 8 H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 157.
- 9 M.E.E. Meijer-Veldman und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 199.
- 10 A. Mantovani, A. Marcomini und U. Belluco, *J. Mol. Catal.*, 30 (1985) 73.
- 11 H. Bönemann und W. Brijoux, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 48 (1990) 177.
- 12 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 280.
- 13 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 523; *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1398.
- 14 E. Lindner und C. Haase, unveröffentlichte Ergebnisse; V. Käss, Dissertation, Universität Tübingen 1989.
- 15 E. Lindner und M. Heckmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1715; E. Lindner, M. Darmuth, R. Fawzi und M. Steimann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 16 M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1484.
- 17 J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1327.
- 18 M.J. Maah und J.F. Nixon in F.B. Hartly (Hrsg.), *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Band 1, John Wiley & Sons Ltd., 1990, S. 255.
- 19 M. Regitz, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 191.
- 20 V. Harder und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1620; C. Moberg, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 125.
- 21 H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 28 (1972) 141.
- 22 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C37; E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 43.
- 23 W. Kläui, W. Eberspach und R. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 347.
- 24 A. Nothdurft, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1988.
- 25 E.C. Alyea und J. Malito, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 119.
- 26 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 27 M.T. Pinillos, M.P. Jarauta, D. Carmona, L.A. Oro, M.C. Apreda, C. Foces-Foces und F.H. Cano, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C13; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1987.
- 28 A. Nothdurft, Dissertation, Universität Tübingen 1992.
- 29 G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4751.

30 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem *SHELXS*.

31 B.A. Frenz und Ass. Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, Structure Determination Package (*VAXSDP*).

32 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.