

*Journal of Organometallic Chemistry*, 439 (1992) 279–301  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22825

## $\eta^1$ - und $\eta^2$ -Komplexe von Cp\*-substituierten Diphosphenen und Arsaphosphenen: Synthese, Struktur und Umlagerung unter Cp\*-Wanderung

Peter Jutzi, Udo Meyer, Sylvia Opiela, Beate Neumann und Hans-Georg Stammler  
 Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, W-4800 Bielefeld (Deutschland)  
 (Eingegangen den 13. März 1992)

### Abstract

Metal complexes of the pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*)-substituted diphosphenes and arsaphosphenes 1–5 are described (Cp\*P=PCp\* (1), Cp\*P=PAR (2), Cp\*As=PAR (3), Cp\*P=AsAr (4), Cp\*P=AsCp\* (5), Ar = 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl). In the reaction with metal carbonyls the *trans*- $\eta^1$ -complexes 6–12 are formed (Cp\*(Mo(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (6), Cp\*(W(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (7), Cp\*(Cr(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (8), Cp\*(Cr(CO)<sub>5</sub>)As=PAR (9), Cp\*(Fe(CO)<sub>4</sub>)P=PAR (10), Cp\*(Ni(CO)<sub>3</sub>)P=PAR (11), Cp\*(Ni(CO)<sub>3</sub>)As=PAR (12)). The complexes 8, 6, 7 and 9 are converted photochemically to the *cis*- $\eta^1$ -complexes (13, 14, 15 and 16). The diphosphene 2 reacts with (Ph<sub>3</sub>P)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> to yield the labile  $\eta^1$ -complex Cp\*(NiPPh<sub>3</sub>)P=PAR (24). The  $\eta^2$ -complexes 17–21 are formed in the reaction of the corresponding diphosphenes or arsaphosphenes with (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ((Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt·1 (17), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt·2 (18), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt·3 (19), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt·4 (20), (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt·5 (21)). In the reaction of 2 with (<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> the  $\eta^2$ -complex (<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni·2 (22) is formed as an intermediate; reaction with Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/TMEDA yields the labile  $\eta^2$ -complex (TMEDA)Ni·2 (23). The  $\eta^2$ -complex 22 and the  $\eta^1$ -complex 24 rearrange easily to the corresponding nickela-diphosphenes 25 and 26 (Ph<sub>3</sub>P(Cp\*)NiP=Ar (25), <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P(Cp\*)NiP=Ar (26)). These Cp\* migration processes are discussed with respect to the underlying reaction sequences. The synthesis of the arsaphosphenes 4 and 5 is described. The structure of all new compounds is discussed on the basis of their <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>31</sup>P NMR data. The complex 11 has been investigated also by X-ray crystallography.

### Zusammenfassung

Es werden Metallkomplexe der pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*)-substituierten Diphosphene und Arsaphosphene 1–5 beschrieben (Cp\*P=PCp\* (1), Cp\*P=PAR (2), Cp\*As=PAR (3), Cp\*P=AsAr (4), Cp\*P=AsCp\* (5), Ar = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl). Bei der Reaktion mit Metallcarbonylen werden die *trans*- $\eta^1$ -Komplexe 6–12 gebildet (Cp\*(Mo(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (6), Cp\*(W(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (7), Cp\*(Cr(CO)<sub>5</sub>)P=PAR (8), Cp\*(Cr(CO)<sub>5</sub>)As=PAR (9), Cp\*(Fe(CO)<sub>4</sub>)P=PAR (10), Cp\*(Ni(CO)<sub>3</sub>)P=PAR (11), Cp\*(Ni(CO)<sub>3</sub>)As=PAR (12)). Die Komplexe 8, 6, 7 und 9 werden photochemisch in die *cis*- $\eta^1$ -Komplexe 13, 14, 15 und 16 umgewandelt. Das Diphosphen 2 reagiert mit (Ph<sub>3</sub>P)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zum labilen  $\eta^1$ -Komplex Cp\*(NiPPh<sub>3</sub>)P=PAR (24). Die  $\eta^2$ -Komplexe 17–21 werden bei der Reaktion der entsprechenden

Correspondence to: Prof. Dr. P. Jutzi.

Diphosphene oder Arsaphosphene mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  ( $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\cdot 1$  (17),  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\cdot 2$  (18),  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\cdot 3$  (19),  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\cdot 4$  (20),  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\cdot 5$  (21)) gebildet. Bei der Reaktion von 2 mit  $(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  wird der  $\eta^2$ -Komplex  $(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni}\cdot 2$  (22) als Zwischenprodukt gebildet; die Reaktion mit  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3/\text{TMEDA}$  ergibt den labilen  $\eta^2$ -Komplex  $(\text{TMEDA})\text{Ni}\cdot 2$  (23). Der  $\eta^2$ -Komplex 22 und der  $\eta^1$ -Komplex 24 lagern sich leicht in die entsprechenden Nickela-diphosphene 25 und 26 ( $(\text{Ph}_3\text{P}(\text{Cp}^*)\text{NiP}=\text{Ar}$  (25),  $(^n\text{Bu}_3\text{P}(\text{Cp}^*)\text{NiP}=\text{PAr}$  (26)) um. Diese  $\text{Cp}^*$ -Wanderungsprozesse werden vor dem Hintergrund der zugrundeliegenden Reaktionssequenzen diskutiert. Die Synthese der Arsaphosphene 4 und 5 wird beschrieben. Die Struktur aller neuen Verbindungen wird auf der Basis ihrer  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten diskutiert. Der Komplex 11 wurde auch röntgenstrukturanalytisch untersucht.

## Einleitung

In den letzten zehn Jahren sind mehrere Systeme mit P=P- und P=As-Doppelbindung bekannt geworden [1]. Sie verdanken ihre Existenz größtenteils einer kinetischen Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle organische Liganden. Auch der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand ist zu einer derartigen Stabilisierung in der Lage [2,3]. Dieses System zeichnet sich gegenüber allen anderen dadurch aus, daß es eine reaktive Bindung zum jeweiligen Gruppe 15-Element ausbildet, welche homolytisch [4] oder heterolytisch [2,5] gespalten werden kann. Das Verhalten von P=P- und P=As-Systemen gegenüber reaktiven, aber einfach gebauten Übergangsmetall-Verbindungen schien deshalb von besonderem Interesse.

Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen den Elementen Phosphor und Arsen können auf verschiedene Weise als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen fungieren [6], wie dies in Abb. 1 für ein asymmetrisches Diphosphen veranschaulicht wird.

So können die freien Elektronenpaare von Phosphor oder Arsen im Sinne einer  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Bindung mit den Zentren niederwertiger Metalle wechselwirken (I und II). Zu einer ähnlichen Wechselwirkung ist prinzipiell auch das zentrale  $\pi$ -System befähigt (III). Des weiteren sind noch die koordinationsfähigen  $\pi$ -Systeme der organischen Liganden zu berücksichtigen (z.B. IV und V); derartige Wechselwirkungen sind allerdings von untergeordnetem Interesse.

Im folgenden werden Beispiele für die Koordinationsarten II und III vorgestellt. Zu den untersuchten  $\pi$ -Systemen gehören die in Abb. 2 wiedergegebenen Verbindungen 1 bis 5. Die Substanzen 1, 2 und 3 sind in den letzten Jahren in

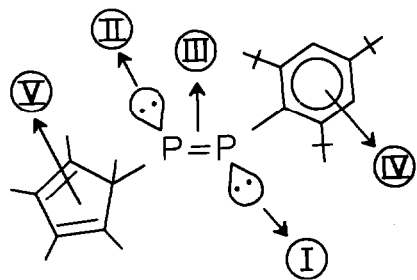
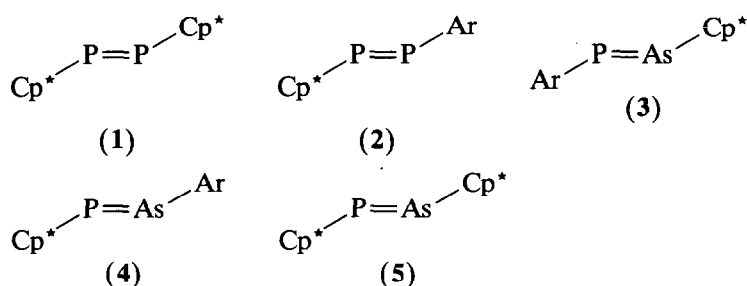


Abb. 1. Zur wechselwirkung von P=P-Doppelbindungssystemen mit Metallzentren.



$\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl, Ar = 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)

Abb. 2. Untersuchte P=P- und P=As-Systeme.

unserem Arbeitskreis hergestellt worden [2,3]. Über die Synthese von **4** und **5** wird berichtet [7].

### Darstellung der Arsaphosphene **4** und **5**

Durch Umsetzung eines Gemisches aus 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylarsan und Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan mit der Stickstoffbase DBU erhält man das Arsaphosphen **4**, welches nach chromatographischer Aufarbeitung und fraktionierter Kristallisation als rotorange Substanz isoliert werden kann (Gl. 1). Verbindung **4** ist kurzzeitig an der Luft beständig, aber weitaus empfindlicher als das Konstitutions-Isomer **3**. Bei etwa 40°C erfolgt Zersetzung. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal für **4** liegt mit  $\delta = 541$  ppm im erwarteten Bereich. Nach  $^1\text{H}$ -NMR-Daten unterliegt das Cyclopentadien-System in **4** schnellen sigmatropen Umlagerungen, welche auch für die Doppelbindungssysteme **1**, **2** und **3** charakteristisch sind.

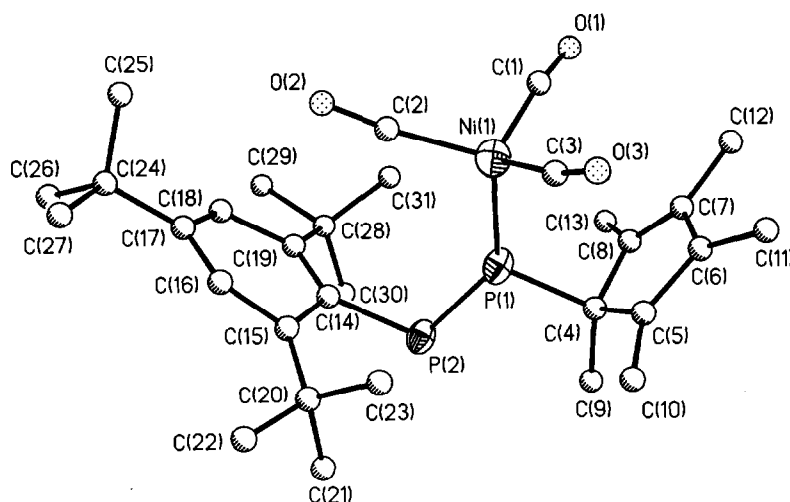
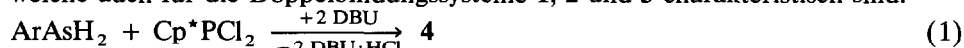


Abb. 3. Molekülstruktur von **11**.

Analog führt die Umsetzung eines Gemisches aus Pentamethylcyclopentadienylphosphan und Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)arsan mit der Base DBU zum Arsaphosphin **5** (Gl. 2), welches allerdings nur unterhalb 0°C stabil und durch sein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 568$  ppm charakterisiert wird. Verbindung **5** dimerisiert sehr leicht zu thermolabilen Vierring-Systemen [7].

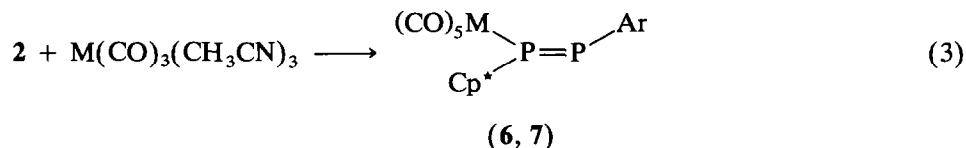
### $\eta^1$ -Koordination

Eine gezielte  $\eta^1$ -Koordination wird in der Regel mit Metallcarbonyl-Komplexen erreicht, in welchen mindestens eine Koordinationsstelle labil besetzt ist. In Frage kommen Acetonitril- und THF-Komplexe der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram, aber auch die Carbonyl-Komplexe Dieisenenneacarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und Nickeltetracarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , in welchen CO-Gruppen labil gebunden sind. Literaturbekannt sind unter anderem [6,16] einige Metallcarbonyl- $\eta^1$ -Komplexe der Diphosphene  $\text{MesP}=\text{PAr}$  und  $\text{PhP}=\text{PAr}$  [8]. Auch eine Serie von Chrom-, Eisen- und Nickelcarbonyl-Komplexen mit Metall-substituierten Diphosphenyl-Systemen ist beschrieben [9].

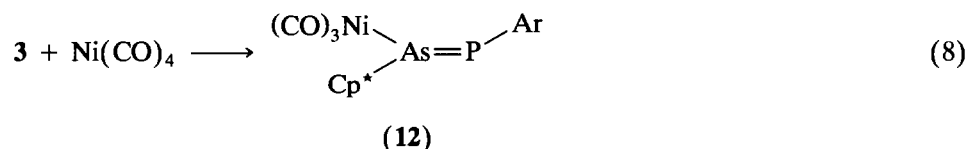
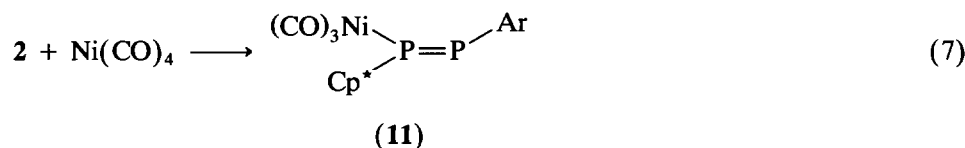
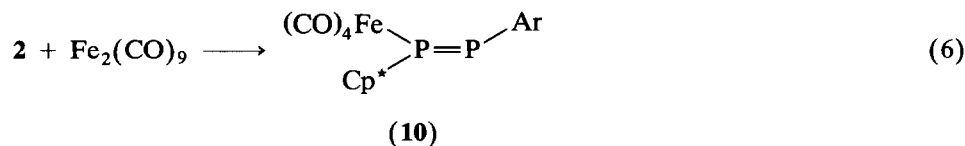
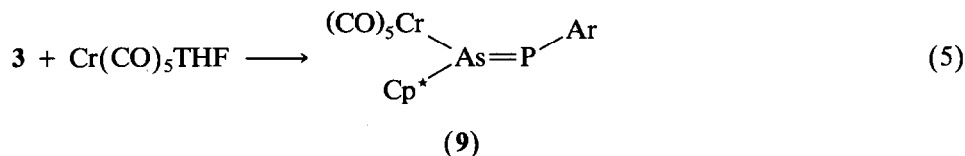
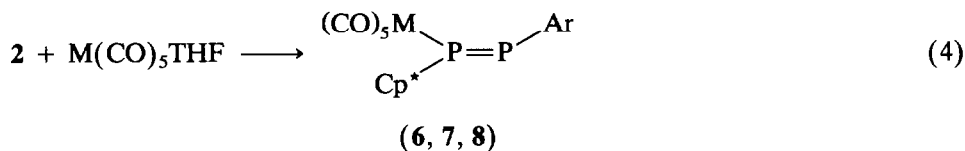
In den Komplexbildungsreaktionen wurden die Doppelbindungssysteme **2** und **3** eingesetzt. Bei der Umsetzung von **2** mit den Tris(acetonitril)tricarbonylkomplexen von Molybdän und Wolfram erhielten wir überraschenderweise in guten Ausbeuten die Komplexe **6** und **7** (Gl. 3); es sei daran erinnert, daß bei der Reaktion von **2** mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom unter  $\text{Cp}^*$ -Wanderung das Chrom-substituierte Diphosphen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{CrP}=\text{PAr}$  entsteht [10]. Die Verbindungen **6** und **7** können auch aus **2** und den THF-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$  dargestellt werden (Gl. 4). Analog erhält man aus **2** und Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom in guter Ausbeute den Chrom-Komplex **8** (Gl. 4). Bei der Umsetzung des Arsaphosphens **3** mit  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$  entsteht der entsprechende Arsaphosphen-Komplex **9** (Gl. 5). Die Verbindungen **6**–**9** fallen bei Kristallisation aus Hexan in Form von orangefelben Kristallen an.

Bei der Reaktion des Diphosphens **2** mit den Metallcarbonylen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erhält man in sehr guten Ausbeuten die  $\eta^1$ -Komplexe **10** und **11** (Gl. 6 und 7). Verbindung **10** fällt bei Kristallisation aus Toluol in Form von schwarzroten Kristallen, Verbindung **11** bei Kristallisation aus n-Hexan in Form von orangefarbenen Kristallen an.

Durch Umsetzung des Arsaphosphens **3** mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erhält man den nur in Lösung stabilen Nickelkomplex **12** (Gl. 8). Diese Verbindung wurde lediglich  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Verb.	6	7	8
M	Mo	W	Cr



Bei den hier beschriebenen  $\eta^1$ -Komplexen 6–12 findet die Koordination an das Metall-Atom über das mit  $\text{Cp}^*$  sterisch weniger anspruchsvoll substituierte Element des Doppelbindungssystems statt. Dies wird für alle Komplexe durch NMR-Daten, im Fall des Nickel-Komplexes 11 auch durch eine Röntgenstruktur-Analyse, eindeutig belegt. Daten zur Struktur-Analyse von 11 sind in Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur von 11. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Das  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragment ist über das freie Elektronenpaar des  $\text{Cp}^*$ -substituierten Phosphoratoms an die Doppelbindungs-Einheit gebunden. Der  $\text{P}=\text{P}$ -Abstand hat eine Größenordnung, die auch für freie Diphosphene gefunden wird (siehe Tabelle 3). Der gleiche Sachverhalt gilt auch für die  $\text{P}-\text{C}$ -Bindungslängen. Durch die Koordination der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheit vergrößert sich der Bindungswinkel  $(\text{Cp}^*)\text{C}-\text{P}-\text{P}$  geringfügig von  $103.4^\circ$  im Diphosphen 2 [11] und  $102.8^\circ$  im Diphosphen 1 [2] auf einen Wert von  $105.5^\circ$ . Der Bindungswinkel  $(\text{Ar})\text{C}-\text{P}-\text{P}$  ändert sich dagegen praktisch nicht. Die Komplexierung hat offensichtlich kaum einen Einfluß auf die Struktur des ursprünglichen Molekülgerüsts. Die tetraedrische Anordnung um das Nickelatom in 11 ist so ausgerichtet, daß eine Carbonyl-Gruppe über der  $\text{P}=\text{P}$ -Bindungsachse liegt. Die beiden anderen  $\text{CO}$ -Gruppen zeigen nach außen vom Diphosphengerüst weg [12\*].

Tabelle 4 enthält die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen sowie die  $^1\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten der Komplexe 6–12. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Daten zur Strukturanalyse von **11** [28\*]

Empirische Formel	$C_{31}H_{44}NiO_3P_2$
Molmasse	585.3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
$a$ , Å	9.0160(10)
$b$ , Å	15.081(3)
$c$ , Å	11.759(2)
$\beta$ , °	94.340(10)
Volumen, Å <sup>3</sup>	1594.3(5)
$Z$	2
$D_c$ Mg/m <sup>3</sup>	1.219
$F(000)$	624
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.736
Temperatur (K)	170
$2\theta$ Meßbereich (°)	3–50
Scan-typ	$\omega$
Meßbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 17$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	6071
unabhängige Reflexe	5295
beobachtete Reflexe	3434 ( $F_o > 5\sigma > (F_o)$ )
Parameter	163
$R$	0.072
$R_w$	0.065
Wichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F)$

Daten der freien Doppelbindungssysteme **2** und **3** aufgeführt. Mit den Komplexen **6**, **7**, **8**, **10** und **11** steht eine lückenlose Reihe mit demselben Diphosphen-System als Ligand für Vergleichszwecke zur Verfügung.

Beim Vergleich der <sup>31</sup>P-Kernresonanz-Daten der hier vorgestellten Cp\*P=PAR-Komplexe ist zunächst die relative Verschiebung ( $\Delta\delta$ ) der Resonanzen im Vergleich zum freien Diphosphen **2** zu beachten. Auch diese Größen sind in Tabelle 4 angeführt. Des weiteren ist der Gang der Resonanzen beim Wechsel der Metalle innerhalb einer Gruppe und innerhalb einer Periode von Interesse.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der  $\eta^1$ -Diphosphen-Komplexe **6**, **7**, **8**, **10** und **11** weisen jeweils den Habitus von AB-Spinsystemen auf. Die Resonanzen der koordinierten Phosphor-Atome erscheinen gegenüber der Ausgangsverbindung deutlich Hochfeld-verschoben. Dieser Effekt nimmt bei den Metallen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten (Cr → Mo → W) zu. Der gleiche Trend zeigt sich bei dem Übergang in der gleichen Periode von Chrom über Eisen zum Nickel. Des weiteren findet man in den Komplexen **6–11** im Vergleich zum Diphosphen **2** niedrigere Werte für die <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstanten.

Als Erklärung für die beobachtete Verschiebung der Resonanzen zu hohem Feld ist die zur Komplexbildung notwendige Umhybridisierung des an der Doppelbindung beteiligten Phosphoratoms herangezogen worden [6]. So ergeben Rechnungen, daß in den freien Diphosphenen die Phosphor-Atome annähernd  $sp$ -hybridisiert sind. Dies ändert sich bei der Ausbildung einer Bindung zu einem Metall-Atom über das freie Elektronenpaar; nun liegt annähernd ein  $sp^2$ -Hybrid-

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **11**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Ni(1)	646(1)	0	2391(1)	36(1)
P(1)	2943(2)	0(5)	1911(2)	29(1)
P(2)	3942(2)	5(5)	427(1)	30(1)
O(1)	525(11)	1663(3)	3748(7)	61(3)
O(2)	-1494(5)	196(6)	349(3)	50(2)
O(3)	69(11)	-1535(4)	3890(6)	64(3)
C(1)	427(24)	1009(6)	3230(12)	75(7)
C(2)	-636(7)	72(13)	111(4)	45(2)
C(3)	403(19)	-977(4)	3283(9)	35(5)
C(4)	4501(8)	-112(10)	3070(5)	27(2)
C(5)	4096(19)	-814(12)	3806(14)	41(5)
C(6)	3593(14)	-423(9)	4821(10)	26(3)
C(7)	3696(16)	571(10)	4704(11)	40(4)
C(8)	4248(18)	754(11)	3797(13)	33(4)
C(9)	6085(9)	-164(9)	2665(6)	41(3)
C(10)	4228(17)	-1770(11)	3479(13)	61(5)
C(11)	3060(15)	-935(10)	5778(11)	40(4)
C(12)	3225(17)	1115(11)	5653(12)	60(5)
C(13)	4632(17)	1673(10)	3448(13)	53(4)
C(14)	2350(7)	29(16)	-666(5)	24(2)
C(15)	1760(20)	-856(12)	-1104(14)	27(5)
C(16)	415(17)	-767(11)	-1737(12)	37(4)
C(17)	-255(8)	-35(16)	-2189(5)	30(2)
C(18)	444(14)	784(10)	-1906(11)	20(3)
C(19)	1745(19)	770(12)	-1092(14)	26(4)
C(20)	2394(18)	-1742(12)	-908(14)	28(4)
C(21)	4011(16)	-1760(11)	-1149(12)	49(5)
C(22)	1906(20)	-2465(12)	-1676(14)	49(5)
C(23)	2100(20)	-2108(13)	266(13)	50(5)
C(24)	-1697(8)	-20(18)	-2960(6)	39(2)
C(25)	-2913(14)	448(8)	-2368(10)	71(4)
C(26)	-1461(14)	452(8)	-4070(9)	66(4)
C(27)	-2216(15)	-956(9)	-3292(10)	77(4)
C(28)	2510(19)	1739(12)	-848(14)	30(4)
C(29)	1720(19)	2434(11)	-1768(13)	38(4)
C(30)	4213(13)	1697(9)	-984(10)	23(3)
C(31)	2253(18)	2063(11)	355(12)	34(4)

<sup>a</sup> Equivalent isotropic  $U$  defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) in **11**, **1** und ArP=PAR

	Cp*P=PCp* (1)	ArP=PAR	Cp*P(Ni(CO) <sub>3</sub> )=PAR (11)
P-P	2.031(3)	2.034(2)	2.023(3)
C <sub>Cp*</sub> -P	1.893(7)		1.889(7)
C <sub>Ar</sub> -P		1.862(2)	1.854(6)
C <sub>Cp*</sub> P-P	102.8		105.5(2)
C <sub>Ar</sub> P-P		103.4	103.1(2)
Literatur	[2]	[8]	

Tabelle 4

<sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen (ppm) und <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstanten (Hz) sowie die Δδ-Werte (Δδ = δ Komplex – δ freies P=X-System) für das Diphosphen **2** und das Arsaphosphen **3** und deren η<sup>1</sup>-Komplexe **6–12**

M =	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>12</b>
	W	Mo	Cr	Fe	Ni			Cr	Ni
δ(Cp*P)	491	405	443	454	440	428			
Δδ		-86	-48	-37	-51	-63			
δ(ArP)	485	465	486	498	462	443	537	555	494
Δδ		-20	+1	+13	-23	-48		+18	-43
<sup>1</sup> J(PP)	584	546	545	549	548	551			

Zustand vor. Eine Abnahme des *s*-Charakters in den Bindungs-Orbitalen bedeutet eine geringere Abschirmung des Kerns und somit eine Hochfeld-Verschiebung des NMR-Signals. Auch die vergleichsweise niedrigeren <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstanten lassen sich mit einem geringeren *s*-Anteil in der P–P-Bindung erklären.

Für den Modell-Komplex H[Cr(CO)<sub>5</sub>]P=PH wurde berechnet, daß die Metall-Phosphor-Wechselwirkung nicht als eine reine σ-Donor-Bindung verstanden werden kann [13]. Die Rechnung spricht für eine erhebliche π-Rückbindung vom Metall in das Doppelbindungssystem, welche mit steigender Elektronen-Dichte der Metall-Zentren stärker werden sollte. Ein solcher Sachverhalt erklärt die Tendenz zur Hochfeld-Verschiebung der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen in den Komplexen **6**, **7**, **8**, **10** und **11** beim Gang zu den schwereren Homologen in einer Gruppe und von links nach rechts in einer Periode des Perioden-Systems.

Auch die chemische Verschiebung für das nicht komplexierte Phosphor-Atom in **6**, **7**, **8**, **10** und **11** zeigt den Gang zu höherem Feld in der Richtung Cr → Mo → W und Cr → Fe → Ni. Auffällig sind hier die relativen Verschiebungen im Vergleich zum freien Diphosphen **2**. So liegt die Resonanz des Chrom-Komplexes **8** nach tiefem Feld und die Resonanz des Wolfram-Komplexes **7** nach hohem Feld verschoben. Die Resonanz des Ar-substituierten Phosphor-Atoms im Molybdän-Komplex **6** ist praktisch identisch mit der des freien Diphosphens **2**.

Ein Vergleich mit Literatur-bekanntem Verbindungen bestätigt die hier beschriebenen Effekte [6,9,11]. Ein Unterschied findet sich jedoch in den relativen Verschiebungen für die komplexierten Phosphor-Atome. In der Literatur werden Verschiebungen von etwa Δδ = 130–190 ppm berichtet. Ein Vergleich mit den Δδ-Werten der Komplexe **6**, **7**, **8**, **10** und **11** (siehe Tabelle 3) zeigt, daß die Verschiebungen hier um etwa 100 ppm geringer ausfallen.

Die Komplexe **9** und **12** gehören zur Gruppe der am Arsenatom komplexierten Arsaphosphene. Aus dieser Reihe sind bisher nur wenige Vertreter bekannt [9c,e,f,14]. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren dieser Verbindungen (siehe Tabelle 4) beobachtet man ein zu den Diphosphen-Komplexen analoges Verhalten. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3** (δ = 537 ppm) tritt im Chrom-Komplex **9** eine Tieffeld-Verschiebung (δ = 555 ppm) und im Nickel-Komplex **12** eine Hochfeld-Verschiebung (δ = 494 ppm) auf.

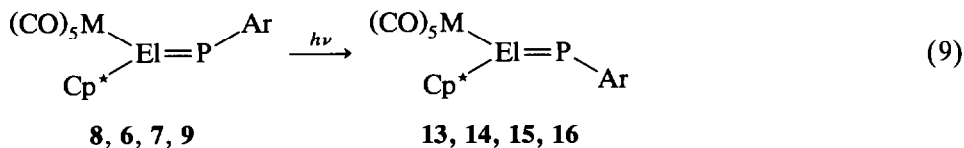
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **6**, **7**, **8**, **10** und **11** (siehe Experimental-Teil) beobachtet man jeweils vier Signale bei etwa 7.60, 1.83, 1.55 und 1.35 ppm mit den Intensitäten 2/15/18/9. Die Signallagen unterscheiden



sich nicht signifikant von denjenigen in der Ausgangsverbindung **2**. Ähnliches gilt auch für die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Arsaphosphen-Komplexe **9** und **12**. Hier liegen die Resonanzen bei etwa 7.59, 1.89, 1.50 und 1.37 ppm. Die Signale bei 7.60, 1.55 bzw. 1.50 und 1.35 bzw. 1.37 ppm sind den  $^1\text{Butyl-Gruppen}$  und den aromatischen Wasserstoff-Atomen des Ar-Liganden zuzuordnen. Aufgrund der in den Molekülen vorliegenden Spiegelsymmetrie sind die Wasserstoff-Atome der beiden *ortho*- $^1\text{Butyl-Gruppen}$  sowie auch die beiden aromatischen Wasserstoffe magnetisch äquivalent und geben Anlaß zu jeweils nur einem Signal. Interessanterweise sind alle Methyl-Gruppen des  $\text{Cp}^*$ -Liganden isochron, was sich im Auftreten eines Singulets manifestiert. Die Ausmittelung der Resonanzsignale ist auf 1,5-sigmatrope Umlagerungen in der Cyclopentadien-Einheit zurückzuführen [15]. Diese Umlagerungen sind bei Raumtemperatur schnell gegenüber der NMR-Zeitskala. Auch in den Ausgangsverbindungen für diese Komplexe, dem Diphosphen **2** und dem Arsaphosphen **3**, werden diese schnellen Umlagerungen beobachtet [2,3]. Dieses Phänomen kann mit der Existenz eines energetisch niedrig liegenden Übergangszustands erklärt werden, der durch Wechselwirkung der  $\text{Cp}^*-\pi$ -Orbitale mit dem  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung charakterisiert ist [15]. An der Verfügbarkeit dieser Orbitale ändert sich durch die  $\eta^1$ -Koordination der Doppelbindungs-Einheit an ein Übergangsmetall offensichtlich nur wenig.

### *E/Z*-Isomerisierung bei $\eta^1$ -Komplexen

Für die Metallcarbonyl-substituierten Diphosphene  $\text{MesP}[\text{M}(\text{CO})_5]=\text{PAr}$ , ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) ist in der Literatur erstmals eine *E/Z*-Isomerisierung beschrieben worden [11]. Eine solche Isomerisierung kann auch für die hier aufgeführten Diphosphen-Komplexe von Chrom (**8**), Molybdän (**6**) und Wolfram (**7**) nachgewiesen werden (siehe Gl. 9). Bestrahlt man die Komplexe in einer  $^n\text{Hexan}$ -Lösung für 3–4 h, so kann man  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch eine teilweise Isomerisierung zu den Verbindungen **13**, **14** und **15** beobachten. Bei den Chrom- und Molybdän-Komplexen **13** und **14** ist der Anteil der *Z*-Verbindung 33 bzw. 34%, während im Falle der Wolfram-Verbindung **15** die *Z*-Spezies nur mit einem Anteil von 9% nachweisbar ist.



Verb.	8,13	6,14	7,15	9,16
M	Cr	Mo	W	Cr
El	P	P	P	As

Die Bestrahlung der Eisen- und Nickel-Komplexe **10** und **11** führt zu nicht identifizierbaren Produkten im Falle von **10** und zur Freisetzung des Diphosphens unter gleichzeitiger Kohlenmonoxid-Entwicklung und Abscheidung von elementarem Nickel im Falle von **11**.

Der Arsaphosphen-Nickel-Komplex **9** verhält sich bei einer Bestrahlung wie die analoge Diphosphen-Verbindung **11**. Bei der Bestrahlung des Arsaphosphen-Chrom-Komplexes **9** entsteht freies Arsaphosphen; daneben kann aber auch zu

Tabelle 5

<sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen (ppm) und <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungen (Hz) der Komplexe 13–16

	13	14	15	16
$\delta(\text{M}(\text{CO})_5\text{PCp}^*)$	421	391	362	
$\delta(\text{PAr})$	385	396	394	494
<sup>1</sup> J(PP)	603	583	581	

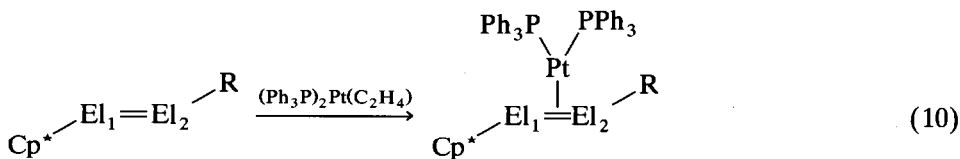
einem Anteil von 20% die zu **9** isomere Z-Spezies **16** nachgewiesen werden (siehe Gl. 9).

Zur Identifizierung der Verbindungen **13–16** werden die <sup>31</sup>P-NMR-Parameter herangezogen, die in Tabelle 5 aufgeführt sind. Beim Übergang von der E- zur Z-Verbindung beobachtet man jeweils eine drastische Hochfeld-Verschiebung ( $\Delta\delta$ ) für die Resonanz des Ar-substituierten Phosphor-Atoms. Diese nimmt von Chrom ( $\Delta\delta = 113$  ppm) über Molybdän ( $\Delta\delta = 90$  ppm) zu Wolfram ( $\Delta\delta = 71$  ppm) ab. Nicht so stark ist dieser Effekt für die chemische Verschiebung des Metallkoordinierenden Phosphor-Atoms; hier wandert das Signal in allen Fällen beim Übergang vom E- zum Z-Isomer um etwa 40 ppm nach höherem Feld. Die jeweilige <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstante erhöht sich um etwa 50 Hz. Ähnliche Effekte sind aus der Literatur bereits bekannt [9,14,16]. Auch die <sup>31</sup>P-Resonanz des Chrom-As=P-Komplexes **16** zeigt im Vergleich zum Komplex **9** eine deutliche Hochfeld-Verschiebung.

### $\eta^2$ -Koordination

Auch Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundener Diphosphen-Einheit sind in der Literatur bereits bekannt [1,6,14,17,18]. In derartigen Komplexen liegen hauptsächlich die Metalle Nickel, Palladium und Platin vor [19]. In den meisten der bekannten  $\eta^2$ -Diphosphen-Komplexe ist die jeweilige P=P-Bindung während der Synthese aufgebaut worden. Erst kürzlich ist es in mehreren Fällen gelungen, Diphosphene oder Arsaphosphene durch Umsetzung mit reaktiven Substraten wie  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{COD})$  oder  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  direkt zu komplexieren [14,17,18].

In Analogie zum letztgenannten Verfahren lassen sich durch Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit den Cp\*-substituierten Doppelbindungs-Systemen **1–5** die  $\eta^2$ -Komplexe **17–21** herstellen (siehe Gl. 10).



1–5			
El <sub>1</sub>	El <sub>2</sub>	R	Verb.
P	P	Cp*	<b>1 17</b>
P	P	Ar	<b>2 18</b>
As	P	Ar	<b>3 19</b>

(17–21)			
El <sub>1</sub>	El <sub>2</sub>	R	Verb.
P	As	Ar	<b>4 20</b>
P	As	Cp*	<b>5 21</b>

Man erhält die Verbindungen **17–19** in Form von blaßgelben, hellgelben bzw. ockerfarbenen Pulvern, die unter Einschluß von <sup>n</sup>Hexan anfallen, welches nicht ohne Zersetzung der Substanzen entfernt werden kann. Die Komplexe **20** und **21** können nicht isoliert, jedoch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden.

Tabelle 6 zeigt die <sup>31</sup>P-NMR-Parameter der Komplexe **17–21**. In den Spektren fällt im Vergleich zu den freien Doppelbindungssystemen die deutliche Verschiebung der Resonanzen zu höherem Feld auf (zwischen 400 und 450 ppm). Auch der Betrag der <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstante sinkt bei der Koordination an das Metall.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **17**, **18** und **19** beobachtet man wie erwartet neben Signalen für die phosphorständigen Phenyl-Gruppen Resonanzen für die Liganden der jeweiligen Doppelbindungs-Einheit. Bemerkenswert ist, daß für die Methyl-Gruppen der Cp\*-Liganden in den Komplexen **17** und **18** mehrere Resonanzen auftreten. Hieraus geht hervor, daß die von den freien P<sub>2</sub>-Systemen bekannten schnellen sigmatropen Umlagerungen in den η<sup>2</sup>-Komplexen offenbar "eingefroren" sind. Die Arsen-Verbindung **19** zeigt bei Raumtemperatur noch schnelle Umlagerungen; im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt ein breites Singulett für die Cp\*-Methyl-Gruppen auf. Beim Übergang von CpP- zu CpAs-Verbindungen findet man generell ein Absinken der Energiebarriere für sigmatrope Umlagerungen [15]. Dieser Zusammenhang erklärt den oben beschriebenen Befund.

In den Verbindungen **17–21** sind aufgrund der Chiralität der Atome in der P=El-Gruppierung die vinyl-ständigen Methyl-Gruppen des jeweiligen CP\*-Systems prochiral. Durch HP-Kopplung [<sup>3</sup>J(HP) = <sup>4</sup>J(HP)] erscheint die allyl-ständige Methyl-Gruppe der P–Cp\*-Einheit in **17** und in **18** als pseudo-Triplett.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Bindungsverhältnisse in den Diphosphen-Komplexen **17–21** besser durch die Grenzstruktur **A** oder durch die Grenzstruktur **B** (siehe Abb. 4) beschrieben werden. In **A** überwiegt die π-Bindung zum Metall, in **B** führt eine starke Rückbindung zur Ausbildung eines Dreirings.

Für das Vorliegen einer Struktur vom Typ **A** sprechen folgende Hinweise: Durch die Übertragung von Elektronendichte aus dem bindenden Orbital der Doppelbindung zum Metall und durch die nur geringfügige Rückbindung vom Metall in das π\*-Orbital der Doppelbindung wird die Bindung zwischen den Partnern des Doppelbindungssystems etwas geschwächt. Für den Fall der Koordination eines unsymmetrischen Diphosphens sollte man deshalb eine etwas geringere Kopplungskonstante als in der freien Spezies erwarten. Tatsächlich sinkt bei einer Koordination von Cp\*P=PAr (**2**) die Kopplungskonstante zwischen den Phosphor-Atomen von <sup>1</sup>J(PP) = 584 Hz auf den Wert von <sup>1</sup>J(PP) = 434 Hz in **20**. Dies entspricht aber bei weitem nicht den Werten, die bei einer Einfachbindung, wie für **B** gefordert, zu erwarten wären; die <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungskonstante in P<sub>2</sub>C-Dreiringen liegt beispielsweise bei etwa <sup>1</sup>J(PP) = 240 Hz [7].

Gegen eine kovalente Pt–P-Bindung, wie sie in einem Dreiring vom Typ **B** vorliegen sollte, spricht auch die jeweils gefundene geringe <sup>1</sup>J(PtP)-Kopplungskonstante (zwischen 207 und 275 Hz). Erwartungsgemäß liegen für Systeme vom Typ **B** die Kopplungen in einem Bereich von 2000–4000 Hz, also um eine Zehner-Potenz höher [20]. Die kleine Kopplung deutet auf einen geringen s-Anteil im Bindungsorbital auf der Seite des Phosphors hin [21].

In den Paltin-Komplexen **17–21** macht sich durch die verschieden großen <sup>2</sup>J(PP)-Kopplungen ein *trans*-Effekt bemerkbar. Die Kopplungen sind mit 30–50

Tabelle 6  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der Komplexe 17–21

	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
$\delta(\text{P}^1)$	62.5	52.8		89.6	105.4
$^1J(\text{PPt})$	235	275		222	246
$^1J(\text{PP})$		435			
$^2J(\text{PP}(\text{trans}))$		35.5		31	32
$^2J(\text{PP}(\text{cis}))$		7.8			
$\delta(\text{P}^2)$		29.0	66.3		
$^1J(\text{PPt})$		207	219		
$^1J(\text{PP})$		435	48.8		
$^2J(\text{PP}(\text{trans}))$		47	10.6		
$^2J(\text{PP}(\text{cis}))$		6.5			
$\delta(\text{P}^3)$	24.7	25.8	22.4	28.1	26.1
$^1J(\text{PPt})$	3122	3130	3280	3036	3044
$^2J(\text{PP}(\text{trans}))$		35.5		31	32
$^2J(\text{PP}(\text{cis}))$		7.8			
$\delta(\text{P}^4)$		22.2	21.0	18.0	18.6
$^1J(\text{PPt})$		3160	3084	3265	3250
$^2J(\text{PP}(\text{trans}))$		47	48.8		
$^2J(\text{PP}(\text{cis}))$		6.5	10.6		

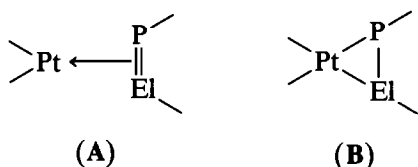


Abb. 4.

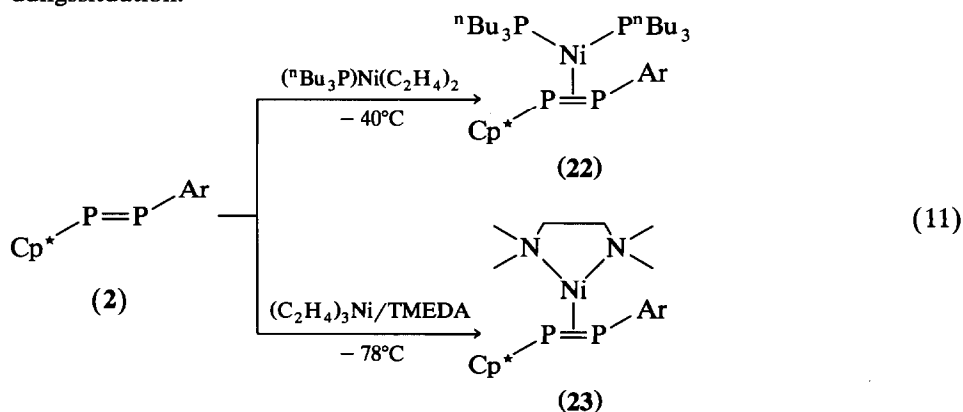
Hz um eine Zehner-Potenz kleiner als die Werte von 500–1000 Hz, die man bisher in Pt-Phosphan-Komplexen gefunden hat [22]. Auch dieser Effekt kann durch einen geringen *s*-Anteil im Bindungsorbital des Phosphors in der P=X-Einheit erklärt werden.

Somit bestätigen die oben diskutierten NMR-Daten in erster Linie eine Bindungssituation, wie im Strukturvorschlag A beschrieben, mit einer  $\pi$ -gebundenen Elementphosphen-Einheit an einem Pt<sup>0</sup>-Fragment.

Eine Koordination über das  $\pi$ -System der Element-Doppelbindungs-Einheit hat, wie bereits kurz beschrieben, auch Auswirkungen auf die Moleküldynamik, die durch sigmatrope Umlagerungen des jeweiligen Element-Fragmentes im Cyclopentadien-Gerüst ausgelöst wird. Eine Erklärung ist auf der Basis einfacher MO-Betrachtungen möglich. So wird das  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung durch die Rückbindung teilweise besetzt. Es steht somit nicht mehr in ausreichendem Maß für eine Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen der Cyclopentadien-Einheit zur Verfügung. Dies führt zu einer energetischen Destabilisierung desjenigen Molekülorbitals, welches dem Übergangszustand bei der sigmatropen Umlagerung entspricht. Aus diesem Grund findet man in den Verbindungen 17 und 18 keine schnellen dynamischen Prozesse mehr.

$\eta^2$ -Komplexe des Diphosphens 2 mit Nickel in der Oxidationsstufe 0 erweisen sich als äußerst reaktiv und thermolabil. Der Nachweis ihrer Existenz stützt sich daher in der Hauptsache auf charakteristische <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten.

Umsetzung von 2 mit dem Ethylen-Nickel-Komplex (<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [23] bei etwa –40°C führt zur Bildung des  $\eta^2$ -Diphosphen-Komplexes 22 (Gl. 11). Neben 22 lassen sich im Reaktionsgemisch noch die Verbindungen 26 (siehe nächstes Kapitel) und 2 nachweisen. Der Komplex 22 weist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum vier Signale im Bereich zwischen 2 und 51 ppm auf, die den beiden Diphosphen-P-Atomen und den nicht-äquivalenten P-Atomen der Phosphan-Liganden zuzuordnen sind. Die chemische Verschiebung für die Diphosphen-Einheit ( $\delta = 51$  und 37 ppm) und die <sup>1</sup>J(PP)-Kopplung (467 Hz) sind charakteristisch für eine  $\eta^2$ -Bindungssituation.



Durch Umsetzung von **2** mit dem Reaktionssystem  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3/\text{TMEDA}$  [24] bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht der  $\eta^2$ -Diphosphen-Komplex **23** (Gl. 11). Die in Form von violetten Blättchen anfallende, extrem thermolabile und luftempfindliche Verbindung ist in polaren aprotischen Solventien gut löslich. Aufgrund der schweren Handhabbarkeit von **23** sind lediglich  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten aufgenommen worden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $-80^\circ\text{C}$  zwei AB-Systeme im Bereich für  $\eta^2$ -koordinierte Diphosphen-Einheiten ( $\delta = 51.0; 55.9$  ppm,  $^1J(\text{PP})$  441 Hz und  $\delta = 48.8; 60.6$  ppm,  $^1J(\text{PP})$  443 Hz), was für das Vorliegen von zwei isomeren Formen spricht. Ab etwa  $-65^\circ\text{C}$  wandeln sich die beiden Isomeren ineinander um. Eine völlige Zersetzung beobachtet man bei etwa  $-40^\circ\text{C}$ , wobei man das Diphosphen **2**, TMEDA und elementares Nickel erhält.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **23** zeigt bei  $-80^\circ\text{C}$  etwas verbreiterte Signale im Bereich für aromatische CH-Einheiten sowie für  $\text{CH}_2$ -Gruppen des TMEDA und mehrere Signale im Bereich für N- $\text{CH}_3$ - und C- $\text{CH}_3$ -Protonen. Eine genaue Zuordnung ist hier nicht möglich. Man kann jedoch erkennen, daß in **23** ein starrer,  $\eta^1$ -gebundener  $\text{Cp}^*$ -Ligand vorliegt. Analoge Beobachtungen sind für die Platin-Komplexe **17** und **18** gemacht worden.

### Oxidative Addition unter $\text{Cp}^*$ -Wanderung

Über die Synthese von Metall-substituierten Diphosphenen und Ar-saphosphenen durch oxidative Addition einer  $\text{Cp}^*$ -Element-Einheit an ein Metall-Fragment haben wir bereits berichtet [10]; hierbei handelte es sich um Verbindungen mit den Metallen Chrom und Molybdän. Die ersten Vertreter aus dieser Verbindungsklasse mit den Metallen Eisen, Ruthenium und Osmium wurden von Weber hergestellt [25]. In der Zwischenzeit sind auch analoge Rhenium und Mangan-Komplexe beschrieben worden [26,9a].

Wir konnten nun erstmals Diphosphenyl-Komplexe des Metalls Nickel  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. So führt die Umsetzung des Diphosphens **2** mit dem Ethylen-Nickel-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  bei tiefen Temperaturen über ein Zwischenprodukt (**24**) zu dem Diphosphenyl-Komplex **25**. Der Diphosphenyl-Komplex **26** wird gebildet, wenn man den Diphosphen-Komplex **22** bis auf

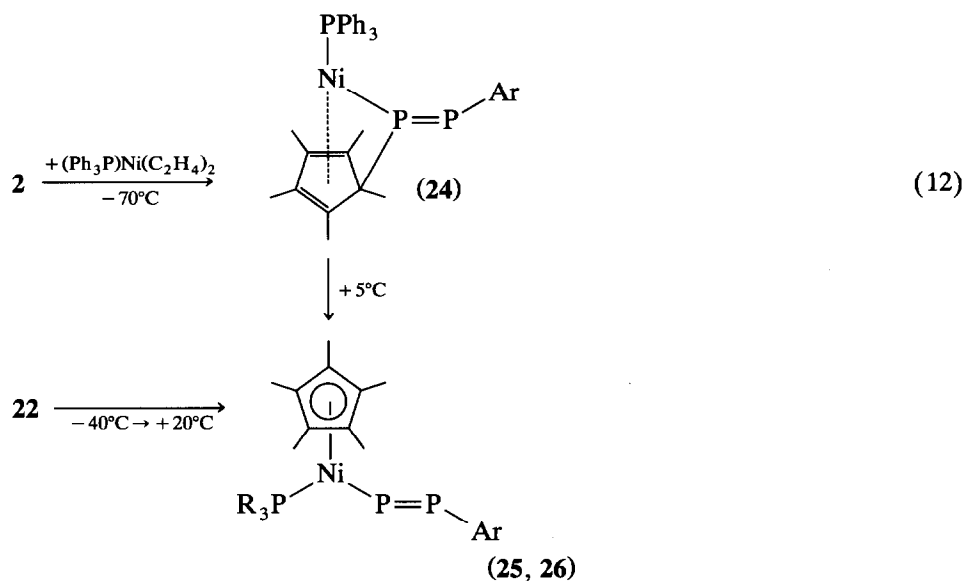
Tabelle 7

$^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Doppelbindungs-Einheiten bekannter Metalla-diphosphenyl-Systeme [M]-P=PAr sowie der Verbindungen **25** und **26**

[M] in [M]-P=P-Ar	$\delta(\text{P}-[\text{M}])$ (ppm)	$\delta(\text{P}-\text{Ar})$ (ppm)	$^1J(\text{PP})$ (Hz)	Literatur
$\text{FeCp}^*(\text{CO})_2$	715	554	594	25a
$\text{FeCp}^*(\text{CO})(\text{PPh}_3)$	765	562	621	25a
$\text{RuCp}^*(\text{CO})_2$	677	552	597	25a
$\text{OsCp}^*(\text{CO})_2$	632	543	584	25a
$\text{MnCp}^*(\text{CO})(\text{NO})$	729	536	597	26
$\text{ReCp}^*(\text{CO})(\text{NO})$	637	532	583	9a
$\text{CrCp}^*(\text{CO})_3$	653	560	610	10
$\text{MoCp}^*(\text{CO})_3$	628	547	607	10
$\text{NiCp}^*(\text{PPh}_3)$ ( <b>25</b> )	754	543	623	
$\text{NiCp}^*(\text{P}^i\text{Bu}_3)$ ( <b>26</b> )	784	538	632	

Raumtemperatur erwärmt (siehe Gl. 12). Eine Isolierung von **25** bzw. **26** ist nicht möglich, da sich beide Verbindungen selbst bei tieferen Temperaturen ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) relativ schnell zersetzen. Die jeweils direkt nach der Synthese aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigen jedoch eindeutig die vorgeschlagene Struktur.

Die erhaltenen Daten lassen sich gut in die Reihe der Parameter für bisher bekannte analoge Systeme einordnen. Tabelle 7 gibt Auskunft über die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Doppelbindungs-Einheit in verschiedenen Diphosphenyl-Systemen. Beim Vergleich der Daten ist auffällig, daß das Signal für das Metall-substituierte Phosphoratom der Nickel-Komplexe **25** und **26** die deutlichste Tieffeld-Verschiebung aufweist. Auch ist die  $^1J(\text{PP})$ -Kopplung der Doppelbindungs-Einheit im Falle der Nickel-Verbindungen am größten.



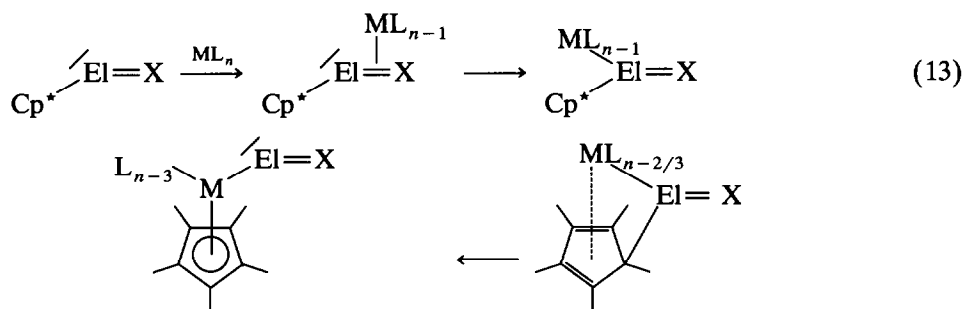
	25	26
R	Ph	<sup>n</sup> Bu

Bei der Synthese des Diphosphenyl-Nickel-Komplexes **25** wird der  $\eta^1$ -Komplex **24** als reaktives Zwischenprodukt postuliert (Gl. 12). Auch diese Verbindung konnte aufgrund ihrer Empfindlichkeit und Kurzlebigkeit nur  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **24** weist drei Signalgruppen ( $\delta = 433.8, 327.3$  und  $34.0$  ppm) in den relativen Intensitäten 1/1/1 auf. Die Resonanz bei  $\delta = 34.0$  ppm ist komplexiertem Triphenylphosphan zuzuordnen. Die anderen beiden Signalgruppen gehören zur Diphosphenyl-Einheit; die  $^1J(\text{PP})$ -Kopplung beträgt 508 Hz. Das Integralverhältnis bestätigt, daß nur ein Phosphan-Ligand an das Nickel-Atom der Diphosphenyl-Nickel-Einheit gebunden ist.

Die für **24** postulierte  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Nickel-Atom ( $14e^-$ -Fragment) und dem Cyclopentadien-System aus der  $\text{Cp}^*$ -Phosphor-Einheit ist nicht bewiesen, aber naheliegend. Eine derartige Koordination sollte zu einer Aufweitung sowohl des P-P-Ni- als auch des P-P-C(Cp)-Winkels und somit auch

zu einem geringeren *s*-Anteil in den entsprechenden Orbitalen am zentralen Phosphoratom führen. Die beobachtete Hochfeld-Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für das zentrale P-Atom in **24** ( $\delta = 327.3$  ppm) und die vergleichsweise niedrige Kopplungskonstante ( $^1J(\text{PP}) = 508$  Hz) lassen sich so zwanglos erklären.

Durch die hier beschriebenen Untersuchungen wie auch durch Arbeiten von Niecke [27] ergibt sich ein vollständigeres Bild über die Reaktionssequenzen, die bei derartigen  $\text{Cp}^*$ -Wanderungen eine Rolle spielen (siehe Gl. 13). Der Ausbildung eines  $\eta^1$ -Komplexes zwischen einer  $\text{Cp}^*\text{El}=\text{X}$ -Einheit und einem koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Fragment  $\text{ML}_{n-1}$  kann eine  $\eta^2$ -Koordination in einem entsprechenden  $\pi$ -Komplex vorausgehen. Der Verlust weiterer Liganden L am Übergangsmetall ermöglicht eine Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System der Element-gebundenen  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Einheit. Im letzten Schritt erfolgt die  $\text{Cp}^*$ -Wanderung an das Metall unter Rückbildung des freien Elektronenpaares am Gruppe 15-Element.



$\text{El} = \text{P, As}; \text{X} = \text{R}_2\text{C, RN, RP, RAs}$

## Experimentalteil

### *P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)-*As*(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)arsaphosphen (**4**)

Zu einer Lösung von 1.93 g (6.00 mmol)  $\text{ArAsH}_2$  und 2.37 g (10.0 mmol)  $\text{Cp}^*\text{PCl}_2$  in 30 ml THF werden im Zeitraum von 3 h bei  $-30^\circ\text{C}$  3.62 g (23.9 mmol) DBU getropft. Die Reaktionslösung färbt sich orange, es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und über Celite (Celatom FV-50) filtriert. Der Niederschlag wird solange mit *n*-Hexan gewaschen, bis er farblos ist. Eine Chromatographie an Kieselgel/*n*-Hexan ( $\phi = 2.5$  cm,  $l = 35$  cm) ergibt Verbindung **4** mit geringen Verunreinigungen, die durch Kristallisation entfernt werden können. Durch Kühlen einer *n*-Hexan-Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhält man **4** als rot-orange Kristalle. Ausb. 330 mg (12%), Fp.  $42^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.60$  (s, 2H, CH arom.); 1.80 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 1.55 (s, 18H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.32 (s, 9H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 155$  (d,  $^2J(\text{PC})$  6 Hz); 150 (s, C arom.); 139 (d,  $^1J(\text{PC})$  11 Hz, CP arom.); 124 (d,  $^1J(\text{PC})$  4.8 Hz,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 123 (s, CH arom.); 39 (s,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.1 (s,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.8 (s,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 32 (s,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 13 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 541$  (s). MS:  $m/z$  (%) = 486 ( $M^+$ , 11.5); 429 ( $M^+ - \text{Bu}$ , 14.0); 351 ( $M^+ - \text{Cp}^*$ , 8.1); 295 ( $M^+ - \text{Cp}^* - \text{Bu}$ , 83.8); 239 ( $M^+ - \text{Cp}^* - 2\text{Bu}$ , 4.7); 135 ( $\text{Cp}^{*+}$ , 28.3); 57 ( $\text{Bu}^+$ , 100). Gef.: C, 69.23; H, 9.20.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{AsP}$  (485.6) ber.: C, 69.12; H, 9.12%.



*Bis(pentamethylcyclopentadienyl)arsaphosphen (5)*

Zu einer Lösung von 1.12 g (6.66 mmol)  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  und 2.99 g (10.6 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  in 50 ml THF werden im Zeitraum von 5 h bei  $-30^\circ\text{C}$  3.35 g (22.0 mmol) DBU getropft. Die Reaktionslösung färbt sich spontan orange, es entsteht ein farbloser Niederschlag. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung läßt sich **5** in einem Anteil von etwa 60% nachweisen,  $\delta(\text{P}) = 568$  ppm.

*P-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -pentacarbonylmolybdän)-P'-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)diphosphen (6)*

1.14 g (2.58 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  und 870 mg (2.87 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  werden in 15 ml Toluol 3 d bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Die tiefrote Lösung wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in  $^n\text{Hexan}$  aufgenommen, filtriert und eingeeengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert **6** in Form von orangen-farbenen Nadeln. Ausbeute 928 mg (53%), Fp.  $167^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.55 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.81 (s, br, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.60 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.7$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 31.4 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.5 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.2 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 38.9 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 123.9 (CH arom.); 135 (d,  $^1J(\text{PC})$  56.8 Hz, PC arom.); 151.1 (C arom.); 153.6 (d,  $^1J(\text{PC})$  11.2 Hz, C arom.); 204.3 (d,  $^1J(\text{PC})$  9.3 Hz, CO).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 443.4$  (d,  $^1J(\text{PP})$  545 Hz); 485.6 (d,  $^1J(\text{PP})$  545 Hz). MS:  $m/z$  (%) = 680 ( $M^+$ , 8.1); 623 ( $M^+ - ^t\text{Bu}$ , 1.2); 596 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 1.1); 539 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 2\text{CO}$ , 7.3); 511 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 3\text{CO}$ , 3.8). IR (KBr): 2065s; 1968s; 1955s,br; 1945sh; 1590w; 1395w; 1363w; 1127w; 1062w; 873w; 742w; 591m; 575m; 388w; 362w. Gef.: C, 57.85; H, 6.58.  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{MoO}_5\text{P}_2$  (678.6) ber.: C, 58.41; H, 6.54%.

*P-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -pentacarbonylwolfram)-P'-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)diphosphen (7)*

(a) 1.07 g (2.42 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  und 1.05 g (2.69 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  werden in 15 ml Toluol 5 d bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Die tiefgrüne Lösung wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in  $^n\text{Hexan}$  aufgenommen, filtriert und mehrmals aus  $^n\text{Hexan}$  umkristallisiert. Man erhält **7** in Form von orangeroten Nadeln. Ausbeute: 800 mg (43%).

(b) 1.99 g (5.65 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden in 100 ml Tetrahydrofuran 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Die gelbe Lösung wird zu 1.00 g (2.26 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  in 30 ml Tetrahydrofuran getropft und 1 Woche bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in  $^n\text{Hexan}$  aufgenommen, filtriert und bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert. Man erhält **7**. Ausbeute: 1.20 g (69%), Fp.  $182^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.55 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.81 (s, br, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.59 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.6$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 31.4 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.4 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.2 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 38.9 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 123.9 (CH arom.); 135.0 (d,  $^1J(\text{PC})$  63.5 Hz, PC arom.); 151.3 (C arom.); 153.7 (d,  $^1J(\text{PC})$  12.2 Hz, C arom.); 195.6 (d,  $^2J(\text{PC})$  7.3 Hz).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 405.3$  (d,  $^1J(\text{PP})$  546 Hz,  $^1J(\text{PW})$  243 Hz); 465.1 (d,  $^1J(\text{PP})$  546 Hz). MS:  $m/z$  (%) = 765 ( $M^+$ , 10.0); 709 ( $M^+ - ^t\text{Bu}$ , 8.4); 680 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - \text{CO}$ , 1.0); 651 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 2\text{CO}$ , 0.9); 623 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 3\text{CO}$ , 1.8). IR (KBr): 2070s; 1960s; 1945s,br; 1920sh; 1590w; 1398w; 1365w; 1128w; 1067w; 875w; 740w; 580m; 565m; 365m. Gef.: C, 50.93; H, 6.10.  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{P}_2\text{W}$  (766.5) ber.: C, 51.71; H, 5.79%.

*P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -pentacarbonylchrom)-*P'*-(2,4,6-tri-*t*butylphenyl)-diphosphen (**8**)

1.20 g (5.45 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 80 ml Tetrahydrofuran 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die gelbe Lösung wird bei 0°C zu 1.20 g (2.71 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Man rührt über Nacht. Nachdem alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, wird das überschüssige  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bei 85°C im Hochvakuum absublimiert. Der verbleibende Kristallbrei wird in  $^n$ Hexan gelöst, filtriert und bei -30°C kristallisiert. Man erhält **8** in Form von orangefarbenen Nadeln. Ausbeute 1.25 g (73%), Fp. 152°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.49 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.86 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.40 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.2$  (br,  $\text{C}_5\text{CH}_5$ ); 31.1 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.9 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.0 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 38.6 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 123.1 (CH arom.); 150.8 (C arom.); 153.1 (d,  $J(\text{PC})$  11.0 Hz, C arom.); 214.1 (d,  $^2J(\text{PC})$  13.3 Hz, CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 454.4$  (d,  $^1J(\text{PP})$  549 Hz); 498.2 (d,  $^1J(\text{PP})$  549 Hz). MS:  $m/z$  (%) = 634 ( $M^+$ , 22.5); 578 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 0.8); 550 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 2.9); 494 ( $M^+ - 5\text{CO}$ , 45.4); 438 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 5\text{CO}$ , 100). IR (KBr): 2065s; 1965s; 1942s; 1927sh; 1590w; 1395w; 1365w; 1128w; 1965w; 877w; 793w; 665m; 652m; 642m; 540w; 455w. Gef.: C, 62.74; H, 7.07.  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{CrO}_5\text{P}_2$  (634.7) ber.: C, 62.45; H, 6.99%.

*As*-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -pentacarbonylchrom)-*P'*-(2,4,6-tri-*t*butylphenyl)arsaphosphen (**9**)

907 mg (4.12 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 60 ml Tetrahydrofuran 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die gelbe Lösung wird zu 1.00 g (2.06 mmol)  $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PAr}$  in 20 ml Tetrahydrofuran getropft und 2 d gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert, vom Lösungsmittel befreit, überschüssiges  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  im Hochvakuum bei 85°C absublimiert und der Rückstand aus  $^n$ Hexan kristallisiert. Man erhält **9** in Form von orangefarbenen Kristallen. Ausbeute 629 mg (45%), Fp. 140°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.51 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.87 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.59 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 31 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 39 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 124 (CH arom.); 135 (d,  $^1J(\text{PC})$  70.2 Hz, PC arom.); 151 (C arom.); 153 (C arom.); 215 (CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 554.5$  (s). MS:  $m/z$  (%) = 678 ( $M^+$ , 20.6); 594 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 1.9); 538 ( $M^+ - 5\text{CO}$ , 11.4); 482 ( $M^+ - 5\text{CO} - ^t\text{Bu}$ , 25.2). IR (KBr): 2061s; 1965s; 1940s; 1927sh; 1590w; 1395w; 1367w; 1128w; 1065w; 875w; 740w; 665w; 652m; 638m; 455w. Gef.: C, 58.73; H, 6.65.  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{AsCrO}_5\text{P}$  (678.6) ber.: C, 58.41; H, 6.54%.

*P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -tetracarbonylisen)-*P'*-(2,4,6-tri-*t*butylphenyl)diphosphen (**10**)

1.12 g (2.53 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  und 946 mg (2.60 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden in 15 ml  $^n$ Hexan 2 d gerührt. Die Lösung wird filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält **10** in Form von schwarzroten Kristallen. Ausbeute 1.03 g (69%), Fp. 125°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.47 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.83 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.43 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.0$  ( $\text{C}_5\text{CH}_5$ ); 31.2 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 33.7 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.9 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 38.5 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 123.3 (CH arom.); 134.2 (d,  $^1J(\text{PC})$  61.5 Hz, PC arom.); 150.1 (C arom.); 153.0 (d,  $^2J(\text{PC})$  11.6

Hz, C arom.); 215.0 (d,  $^2J(\text{PC})$  8.6 Hz, CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 440.2$  (d,  $^1J(\text{PP})$  548 Hz); 462.3 (d,  $^1J(\text{PP})$  548 Hz). MS:  $m/z$  (%) = 610 ( $M^+$ , 4.5); 554 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 6.1); 526 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 1.0); 498 ( $M^+ - 4\text{CO}$ , 16.8); 470 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 3\text{CO}$ , 23.3); 441 ( $M^+ - ^t\text{Bu} - 4\text{CO}$ , 100). IR (KBr): 2057m; 1986s; 1957s; 1480w; 1470w; 1449w; 1265w; 1025w; 876w; 800w; 743w; 632m; 598w; 510w. Gef.: C, 62.17; H, 7.56.  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{FeO}_4\text{P}_2$  (610.5) ber.: C, 62.96; H, 7.26%.

*P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -tricarbonylnickel)-*P'*-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)di-phosphen (**11**)

Zu einer Lösung von 440 mg (1.00 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  in 10 ml Diethylether werden 10 ml (20.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit einer Spritze zugegeben. Nachdem 1 h nachgerührt wurde, werden alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile entfernt. Der schwarze Rückstand wird mehrmals aus  $^n\text{Hexan}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Man erhält **11** in Form von orangefarbenen Kuben. Ausbeute 490 mg (84%), Fp.  $102^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.55 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.83 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.60 (s, 2H, CH arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 31 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 34 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 39 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 123 (CH arom.); 136 (d,  $^1J(\text{PC})$  64 Hz, PC arom.); 151 (C arom.); 153 (d,  $^2J(\text{PC})$  10 Hz, C arom.); 194 (br, CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 428.2$  (d,  $^1J(\text{PP})$  551 Hz); 443.3 (d,  $^1J(\text{PP})$  551 Hz). MS:  $m/z$  (%) = 557 ( $M^+ - \text{CO}$ , 1.8); 443 ( $M^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3$ , 13.2); 386 ( $M^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3 - ^t\text{Bu}$ , 34.5); 307 ( $M^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3 - \text{Cp}^*$ , 10.0); 251 ( $M^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3 - \text{Cp}^* - ^t\text{Bu}$ , 100). IR (CsI): 2071s; 2010sh; 1998s; 1598m; 1448m; 1369m; 1262m; 1237m; 1206w; 1097s; 1023m; 875m; 809s; 752w; 632w; 584w. Gef.: C, 63.68; H, 7.75.  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{NiO}_3\text{P}_2$  (585.3) ber.: C, 63.61; H, 7.58%.

*As*-(Pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^1$ -tricarbonylnickel)-*P'*-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)-arsaphosphen (**12**)

Zu einer Lösung von 440 mg (1.00 mmol)  $\text{Cp}^*\text{As}=\text{PAr}$  in 10 ml Diethylether werden 10 ml (20.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit einer Spritze zugegeben. Nachdem 1 h nachgerührt wurde, werden alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile entfernt. Der schwarze Rückstand wird in 2 ml Benzol- $d_6$  aufgenommen und  $^1\text{H}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.34$  (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.56 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.88 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 7.62 (s, 2H, CH arom.).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 490\text{s}$ .

*UV-Bestrahlung von 8*

120 mg (0.19 mmol) **8** werden in 3 ml  $^n\text{Hexan}$  3 h mit UV-Licht bestrahlt. Die tiefrote Lösung wird  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $^n\text{Hexan}$ ) **8** (67%); **13** (33%):  $\delta = 385$  (d,  $^1J(\text{PP})$  603 Hz); 421 (d,  $^1J(\text{PP})$  603 Hz).

*UV-Bestrahlung von 6*

90 mg (0.13 mmol) **6** werden in 3 ml  $^n\text{Hexan}$  4 h mit UV-Licht bestrahlt. Die tiefrote Lösung wird  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **6** (66%); **14** (34%):  $\delta = 391$  (d,  $^1J(\text{PP})$  583 Hz); 396 (d,  $^1J(\text{PP})$  583 Hz).

*UV-Bestrahlung von 7*

100 mg (0.13 mmol) **7** werden in 2.5 ml  $^n\text{Hexan}$  4 h mit UV-Licht bestrahlt. Die schwarzrote Lösung wird  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **7** (91%); **15** (9%):  $\delta = 362$  (d,  $^1J(\text{PP})$  581 Hz); 394 (d,  $^1J(\text{PP})$  581 Hz).

*UV-Bestrahlung von 9*

100 mg (0.14 mmol) **9** werden in 2.5 ml <sup>n</sup>Hexan 30 min mit UV-Licht bestrahlt. Die gelbgrüne Lösung wird <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) **9** (80%); **16** (20%): δ = 494s.

*[η<sup>2</sup>-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen]bis(triphenylphosphan)platin (17)*

Zu 470 mg (0.63 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin in 10 ml Benzol werden 209 mg (0.63 mmol) Cp\*P=PCp\* in 10 ml Benzol getropft. Nach 4 h Rühren wird die Lösung filtriert, alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile entfernt und 5 ml <sup>n</sup>Hexan zugegeben, worauf der Rückstand kristallisiert. Das Produkt wird isoliert, mit wenig <sup>n</sup>Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält **17** als blaßgelbes Pulver. Ausbeute 370 mg (56%), Fp. 144°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.92 ("t", 6H, *J*(PH) 6.9 Hz, allyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 1.89 (s, 6H, vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.03 (s, 12H, vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.06 (s, 6H, vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 6.97; 7.49 (m, 30H, CH arom.). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.3 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 12.1 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 20.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 60.6 (allyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 129.4 (CH Phenyl); 130.9 (vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 133.5 (vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.9 (CH Phenyl); 136.3 (d, <sup>1</sup>*J*(PC) 43 Hz, CP Phenyl); 142.2 (vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 143.6 (vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.7 (s, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 3122 Hz, PPh<sub>3</sub>); 62.5 (s, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 235 Hz, PCp\*). <sup>195</sup>Pt-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4076 (tt, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 3122, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 235 Hz). MS: *m/z* (%) = 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100). Gef.: C, 62.98; H, 5.77. C<sub>56</sub>H<sub>60</sub>P<sub>4</sub>Pt (1052.1) ber.: C, 63.93; H, 5.75%.

*[η<sup>2</sup>-Pentamethylcyclopentadienyl(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)diphosphen]bis(triphenylphosphan)platin (18)*

Zu 430 mg (0.58 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin in 10 ml Benzol werden 257 mg (0.58 mmol) Cp\*P=PAr in 5 ml Benzol getropft. Nach 4 h Rühren wird die Lösung filtriert, alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile entfernt und 2 ml <sup>n</sup>Hexan zugegeben, worauf der Rückstand kristallisiert. Das Produkt wird isoliert, mit wenig <sup>n</sup>Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält **18** als hellgelbes Pulver. Ausbeute 640 mg (95%), Fp. 126°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.88 (t, 6H, *J*(HH) 6.9 Hz, CH<sub>3</sub> Hexan); 0.98 (d, 3H, <sup>3</sup>*J*(PH) 12.5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 1.22 (s, br, 8H, CH<sub>2</sub> Hexan); 1.38 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.80 (s, 18H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.92 (s, 3H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.04 (s, 3H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.31 (s, 3H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 6.8–7.5 (m, 32H, CH arom.). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.6 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.9 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 12.9 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 14.2 (CH<sub>3</sub> Hexan); 14.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 21.2 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 23.0 (CH<sub>2</sub> Hexan); 31.8 (*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.9 (CH<sub>2</sub> Hexan); 35.0 (*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.1 (*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 39.5 (*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 121.7 (CH arom.); 129.2 (CH Phenyl); 129.6 (CH Phenyl); 131.9 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 133.7 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.7 (d, *J*(PC) 12.1 Hz, CH Phenyl); 135.0 (d, *J*(PC) 11.5 Hz, CH Phenyl); 135.8 (d, <sup>1</sup>*J*(PC) 40.5 Hz, PC Phenyl); 136.4 (d, <sup>1</sup>*J*(PC) 52.1 Hz, PC Phenyl); 141.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 143.5 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 146.9 (C arom.); 157.7 (C arom.). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.2 (ddd, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 3160 Hz, <sup>2</sup>*J*(PP) *trans* 47.0, <sup>2</sup>*J*(PP) *cis* 6.5, PPh<sub>3</sub>); 25.8 (ddd, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 3130, <sup>2</sup>*J*(PP) *trans* 35.5, <sup>2</sup>*J*(PP) *cis* 7.8 Hz, PPh<sub>3</sub>); 29.0 (dddd, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 207, <sup>1</sup>*J*(PP) 435, <sup>2</sup>*J*(PP) *trans* 47.0, <sup>2</sup>*J*(PP) *cis* 7.8 Hz, PAr); 52.8 (dddd, <sup>1</sup>*J*(Ppt) 275, <sup>1</sup>*J*(PP) 435, <sup>2</sup>*J*(PP) *trans* 35.5, <sup>2</sup>*J*(PP) *cis* 6.5 Hz, PCp\*). MS: *m/z* (%) = 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100). Gef.: C, 66.84; H, 7.19. C<sub>70</sub>H<sub>88</sub>P<sub>4</sub>Pt (1248.4) ber.: C, 67.35; H, 7.08%.

*[ $\eta^2$ -As-Pentamethylcyclopentadienyl-P-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)arsaphosphen]bis(triphenylphosphan)platin (19)*

Zu 600 mg (0.80 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin in 10 ml Benzol werden 389 mg (0.80 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PCp}^*$  in 5 ml Benzol getropft. Nach 4 h Rühren wird die Lösung filtriert, alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile werden entfernt und 2 ml <sup>n</sup>Hexan zugegeben, worauf der Rückstand kristallisiert. Das Produkt wird isoliert, mit wenig <sup>n</sup>Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält **18** als ockerfarbenes Pulver. Ausbeute 941 mg (97%), Fp. 114°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.88$  (t, 6H,  $J(\text{HH})$  7.0 Hz,  $\text{CH}_3$  Hexan); 1.22 (s, br, 8H,  $\text{CH}_2$  Hexan); 1.39 (s, 9H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.78 (s, 18H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.03 (s, br, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 6.8–7.5 (m, 32H, CH arom.). <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.2$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 14.2 ( $\text{CH}_3$  Hexan); 23.0 ( $\text{CH}_2$  Hexan); 31.7 ( $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.9 ( $\text{CH}_2$  Hexan); 35.0 ( $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35.1 ( $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 39.3 ( $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ); 121.8 (CH Ar); 129.2 (CH Phenyl); 129.6 (CH Phenyl); 134.7 (d,  $J(\text{PC})$  12.0 Hz, CH Phenyl); 134.9 (d,  $J(\text{PC})$  12.5 Hz, CH Phenyl); 135.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  42.3 Hz, CP Phenyl); 136.0 (d,  $^1J(\text{PC})$  42.8 Hz, CP Phenyl); 147.0 (C arom. Ar); 157.1 (C arom. Ar). <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.0$  (dd,  $^1J(\text{PPt})$  3084,  $^2J(\text{PP})$  *cis* 10.6 Hz, PPh<sub>3</sub>); 22.4 (dd,  $^1J(\text{PPt})$  3280,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 48.8 Hz, PPh<sub>3</sub>); 66.3 (ddd,  $^1J(\text{PPt})$  219,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 48.8,  $^2J(\text{PP})$  *cis* 10.6 Hz, PAr). MS:  $m/z$  (%) = 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100). Gef.: C, 64.52; H, 7.31.  $\text{C}_{70}\text{H}_{88}\text{AsP}_3\text{Pt}$  (1292.4) ber.: C, 65.05; H, 6.86%.

*[ $\eta^2$ -P-Pentamethylcyclopentadienyl-As-(2,4,6-tri<sup>t</sup>butylphenyl)arsaphosphen]bis(triphenylphosphan)platin (20)*

Zu 180 mg (0.24 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin in 1 ml Benzol- $d_6$  werden 100 mg (0.23 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{AsAr}$  in 1 ml Benzol- $d_6$  getropft. Nach 10 min wird die Lösung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht: <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **20**:  $\delta = 18.0$  (d,  $^1J(\text{PPt})$  3265 Hz, PPh<sub>3</sub>); 28.1 (dd,  $^1J(\text{PPt})$  3036,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 31 Hz, PPh<sub>3</sub>); 89.6 (dd,  $^1J(\text{PPt})$  222,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 31 Hz, PCp\*).

*[ $\eta^2$ -Bis(pentamethylcyclopentadienyl)arsaphosphen]bis(triphenylphosphan)platin (21)*

Zu einer Lösung von 1.12 g (6.66 mmol)  $\text{Cp}^*\text{PH}_2$  und 2.99 g (10.6 mmol)  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  in 50 ml Tetrahydrofuran werden über 5 h bei  $-30^\circ\text{C}$  3.35 g (22.0 mmol) DBU getropft. Die Reaktionslösung färbt sich spontan orange, und es fällt ein weißer flockiger Niederschlag. In dieser Lösung wird mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie der Gehalt an **5** zu 4.00 mmol bestimmt. Hierzu werden 2.99 mg (4.00 mmol) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin in Substanz zugegeben. Die Reaktionslösung wechselt augenblicklich die Farbe von orange nach gelb. Es folgt eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung: <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **21**:  $\delta = 18.6$  (d,  $^1J(\text{PPt})$  3250 Hz, PPh<sub>3</sub>); 26.1 (dd,  $^1J(\text{PPt})$  3044,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 32 Hz, PPh<sub>3</sub>); 105.4 (dd,  $^1J(\text{PPt})$  246,  $^2J(\text{PP})$  *trans* 32 Hz, PCp\*).

*Umsetzung von 2 mit Bis(ethylen)(tri<sup>n</sup>butylphosphan)-nickel zu 22 und 26*

In eine Suspension von 540 mg (1.96 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und 0.48 ml (1.96 mmol) <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P in 4 ml Benzol wird Ethylen eingeleitet, bis eine klare, hellgelbe Lösung vorliegt. Diese wird bei  $-40^\circ\text{C}$  zu 500 mg (1.13 mmol)  $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PAr}$  in 6 ml Toluol getropft. Die tiefrote Suspension wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht: <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **26**:  $\delta = 40$  (s, P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>); 538 (d,  $^1J(\text{PP})$  632 Hz, PAr); 784 (d,  $^1J(\text{PP})$  632 Hz, PCp\*).

Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt folgende Signale:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ) **22**:  $\delta = 2$  (d,  $^2J(\text{PP})$  20 Hz,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ); 4 (d,  $^2J(\text{PP})$  27 Hz,  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ ); 37 (dd,  $^1J(\text{PP})$  467,  $^2J(\text{PP})$  27 Hz, PAr); 51 (dd,  $^1J(\text{PP})$  467,  $^2J(\text{PP})$  20 Hz,  $\text{PCp}^*$ ).

#### Umsetzung von **2** mit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3/\text{TMEDA}$ zu **23**

Über eine Lösung von 490 mg (2.11 mmol) Cyclododecatrien-Nickel in 20 ml Pentan wird bei  $-15^\circ\text{C}$  etwa 1 h lang Ethylen geleitet. Man beobachtet einen Farbumschlag der Lösung von rot nach gelb. Das so entstandene  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zunächst mit 0.50 ml (3.30 mmol) TMEDA und dann mit einer Lösung von 840 mg (1.89 mmol) **2** in 5 ml Pentan versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich schlagartig intensiv rot. Durch Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man violette Plättchen von **23**. Ausb. 1.0 g (85%), Fp.  $-30^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{THF}-d_8$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.06$  (s, 2H, CH arom.); 7.04 (s, 1H, CH arom.); 2.85, 2.72, 2.58 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.27, 2.18, 2.14 (s, 4H,  $\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}$ ); 1.85, 1.74 (s, 12H, vinyl  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 1.66 (s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.18 (s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.06 (s, br, 3H, allyl  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{THF}-d_8$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 60.6$  (d,  $^1J(\text{PP})$  442.5 Hz,  $\text{PCp}^*$ ); 48.8 (d,  $^1J(\text{PP})$  442.5 Hz,  $\text{PMes}^*$ ), 55.9 (d,  $^1J(\text{PP})$  440.8 Hz,  $\text{PCp}^*$ ); 51.0 (d,  $^1J(\text{PP})$  440.8 Hz,  $\text{PMes}^*$ ).

#### Umsetzung von **2** mit Bis(ethylen)(triphenylphosphan)-nickel zu **24** und **25**

In eine Suspension von 720 mg (2.62 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und 687 mg (2.62 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 6 ml Benzol wird Ethylen eingeleitet, bis eine klare, gelbe Lösung vorliegt. Diese wird bei  $-60^\circ\text{C}$  zu 500 mg (1.13 mmol) **2** in 8 ml Toluol getropft. Die tiefrote Suspension wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **25**:  $\delta = 48.2$  (d,  $^3J(\text{PP})$  30 Hz,  $\text{PPh}_3$ ); 543 (dd,  $^1J(\text{PP})$  623,  $^3J(\text{P-P})$  30 Hz, PAr); 754 (d,  $^1J(\text{PP})$  623 Hz,  $\text{PCp}^*$ ). Ein bei  $-78^\circ\text{C}$  aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt für **24** folgende Signale:  $\delta = 433.8$  (d,  $^1J(\text{PP})$  508 Hz, 1P, PAr); 327.3 (d,  $^1J(\text{PP})$  508 Hz, 1P,  $\text{PNi}$ ); 34.0 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ).

#### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Doz. Dr. K.R. Pörschke danken wir sehr herzlich für die hilfreiche Zusammenarbeit, Herrn Prof. Dr. G. Wilke für einen Aufenthalt am MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

#### Literatur

- 1 (a) A.H. Cowley und N.C. Norman, in S.J. Lippart (Hrsg.), Progress in Inorganic Chemistry, Wiley Interscience, New York, 34, 1986, S. 1; (b) M. Yoshifuji in M. Regitz und O.J. Scherer (Hrsg.), Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 321 ff.
- 2 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, Angew. Chem., 98 (1986) 894.
- 3 P. Jutzi und U. Meyer, J. Organomet. Chem., 326 (1987) C6.
- 4 P. Jutzi und U. Meyer, J. Organomet. Chem., 333 (1987) C18.
- 5 P. Jutzi und U. Meyer, Phosphorus and Sulfur, 40 (1988) 275.
- 6 A.M. Caminade, J.P. Majoral und R. Mathieu, Chem. Rev., 91 (1991) 575.

- 7 S. Opiela, Dissertation, Universität Bielefeld, 1991.
- 8 (a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito und S. Nagase, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 230; (b) M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama und N. Inamoto, *Chem. Lett.*, (1985) 287; (c) A.H. Cowley, I.E. Kilduff, I.G. Lash, N.C. Norman, M. Pakulsky, F. Ando und T.C. Wright, *Organometallics*, 3 (1984) 1044.
- 9 (a) L. Weber, G. Meine, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 853; (b) L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig und R. Boese, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1421; (c) L. Weber und G. Meine, *Z. Naturforsch., Teil B*, 42 (1987) 774; (d) L. Weber, H. Schumann und R. Boese, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1779; (e) L. Weber, D. Bungardt und R. Boese, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1535; (f) L. Weber, D. Bungardt und R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 578 (1989) 205.
- 10 P. Jutzi und U. Meyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 559.
- 11 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587.
- 12 Verbindung 11 liegt annähernd auf einer kristallographischen Spiegelebene. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/m$  zeigt jedoch, daß insbesondere die Carbonylgruppen der  $m$ -Symmetrie nicht gehorchen. Auffallend ist weiterhin die Abweichung der Ni–C–O-Winkel um *ca.* 10° von der linearen Geometrie. Werden allerdings die Carbonyl-Gruppen anisotrop verfeinert, entspricht die Geometrie der Carbonyle innerhalb der Fehlergrenzen den Erwartungswerten, jedoch treten hierbei negativ definierte Schwingungsellipsoide auf. Das Abknicken der Carbonyl-Gruppen ist daher als Artefakt anzusehen, das durch Nicht-Berücksichtigung einer anisotropen Schwingung zustandekommt.
- 13 K.A. Schugart und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3385.
- 14 E. Niecke, B. Kramer und M. Nieger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 217.
- 15 P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983.
- 16 A.M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous und M. Koenig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 875.
- 17 H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 65.
- 18 F. Edelmann, C. Spang, H.W. Roesky und P.G. Jones, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 517.
- 19 Die Ausnahme ist ein Mo-Komplex: J.C. Green, M.L.H. Green und G.E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 212.
- 20 P.S. Pregosin, R.W. Kunz, <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in *NMR Basic Principles and Progress*, No. 16, Springer Verlag, New York, 1979.
- 21 J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrensu und K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2237.
- 22 D.M. Roundhill in *Wilkinson-Gillard-McCleverty (Hrsg.)*, *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1st ed., Pergamon Press, Oxford, 1987, Vol. V/5, S. 448.
- 23 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, 1974.
- 24 (a) W. Kaschube, K.R. Pörschke, K. Seevogel und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 233; (b) W. Kaschube, K.R. Pörschke, W. Bonrath, C. Krüger und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 790.
- 25 (a) L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Organometallics*, 6 (1987) 110; (b) L. Weber, D. Bungardt, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1033.
- 26 L. Weber und G. Meine, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 457.
- 27 D. Gudat und E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 10.
- 28 Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche InformationsmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56067, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.