

Stabilisierung niedervalenter Ni(CO)-Bausteine durch [Ti](C≡CR)₂; Reaktionsverhalten von {[Ti](C≡CR)₂}Ni(CO) gegenüber Triphenylphosphan und Phosphiten

H. Lang^{a,*}, E. Meichel^a, Th. Stein^a, C. Weber^a, J. Kralik^a, G. Rheinwald^a,
H. Pritzkow^b

^a Institut für Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

^b Anorganisch-chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 1 Juli 2002; akzeptiert am 17 September 2002

Abstract

The preparation of heterobimetallic transition metal complexes of the type {[Ti](C≡CR)₂}Ni(CO) {R = SiMe₃: **3a**, [Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti; **3b**: [Ti] = (η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)Ti; **3c**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R = ^tBu: **3d**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R = Ph: **3e**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti}, in which next to an early (Ti) a late (Ni) transition metal is present, is described. Additionally, the reaction chemistry of **3a** and **3c** towards P(OR')₃ (**4a**, R' = CH₃; **4b**, R' = C₆H₅; **4c**, R' = C₆H₄Me-2; **4d**, R' = C₆H₄Bu-2) is reported. In these reactions the nickel-bound carbonyl ligand is replaced by P(OR')₃ producing {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni[P(OR')₃] {[Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti: **5a**, R' = CH₃; **5b**, R' = C₆H₅; **5c**, R' = C₆H₄Me-2; [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti: **5d**, R' = CH₃; **5e**, R' = C₆H₅} along with Ni(CO)₂[P(OR')₃]₂ (**6a**, R' = C₆H₅; **6b**, R' = C₆H₄Me-2; **6c**, R' = C₆H₄Bu-2). It appeared that the latter reaction strongly depends on the sterical demand, Tolman cone angle, of the respective phosphites used: while, in the reaction of **3a** or **3c** with **4a** selectively **5a** and **5d** is formed, with more bulky substituents R', e.g. R' = C₆H₅ and C₆H₄Me-2, complexes **5b** and **5c** along with **6a** and **6b** are produced. Changing to even more sterical demanding groups such as R' = C₆H₄Bu-2 than exclusively **6c** is formed. The dynamic behaviour of **5** in solution is discussed. When **3a** is treated with equimolar amounts of PPh₃ (**7**) the titanium–nickel alkynyl species [Ti](μ-η¹:η²-C≡CSiMe₃)Ni(PPh₃)(μ-η¹:η²-C≡CSiMe₃) (**8a**, [Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti) is accessible via an alkynyl-transfer reaction from titanium to nickel. However, on treatment of **3c** with **7** no reaction occurs. Arguments for the different behaviour of **3a–3c** towards **4** and **7** will be presented. The result of the X-ray structure analysis of complexes **5d** and **5e** are reported. Both complex crystallize in the monoclinic space group *P*2₁/*n*. Cell parameters for **5d**: *a* = 10.9390(10), *b* = 15.585(4), *c* = 22.950(3) Å, β = 92.861(7)°, *V* = 3907.7(14) Å³, *Z* = 4 and δ = 1.189 g mol⁻¹. **5e**: *a* = 17.694(9), *b* = 22.620(10), *c* = 24.510(10) Å, β = 103.90(4)°, *V* = 9523(8) Å³, *Z* = 8 and δ = 1.236 g mol⁻¹. In both complexes a low-valent Ni[P(OR')₃] building block (**5d**, R' = CH₃; **5e**, R' = C₆H₅) is stabilised by the chelating effect of the organometallic π-tweezer [Ti](C≡CSiMe₃)₂, giving rise to a trigonal-planar environment at the nickel atom. The early (Ti) and late (Ni) transition metal centers are thereby bridged via the σ- and π-bound alkynyl groups Me₃SiC≡C. The influence of the different sterical demanding phosphites onto the [Ti](C≡CSiMe₃)₂ framework will be discussed.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Synthese der heterobimetallicen Komplexe vom Typ {[Ti](C≡CR)₂}Ni(CO) {R = SiMe₃: **3a**, [Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti; **3b**: [Ti] = (η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)Ti; **3c**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R = ^tBu: **3d**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R = Ph: **3e**, [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti}, in denen neben einem frühen (Ti) ein spätes (Ni) Übergangsmetallatom vorliegt, wird beschrieben. Das Reaktionsverhalten von **3a** und **3c** gegenüber den Phosphiten P(OR')₃ (**4a**, R' = CH₃; **4b**, R' = C₆H₅; **4c**, R' = C₆H₄Me-2; **4d**, R' = C₆H₄Bu-2) wird vorgestellt. Unter Austausch des Nickel-gebundenen Carbonylrestes durch P(OR')₃ werden die Komplexe {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni[P(OR')₃] {[Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti: **5a**, R' = CH₃; **5b**, R' = C₆H₅; **5c**, R' = C₆H₄Me-2; [Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti: **5d**,

* Corresponding author. Tel.: +49-371-5311200; fax: +49-371-5311833

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

$R' = \text{CH}_3$; **5e**, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) und $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR}')_3]_2$ (**6a**, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$; **6b**, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$; **6c**, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-2}$) erhalten. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Reaktionen stark von den räumlichen Gegebenheiten — Tolman Kegelwinkel — der entsprechenden Phosphite abhängt: Während bei der Umsetzung von **3a** und **3c** mit **4a** ausnahmslos **5a** bzw. **5d** gebildet wird, erhält man bei deren Umsetzung mit Phosphiten, die räumlich anspruchsvollere Substituenten R' ($R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$) aufweisen, neben den Komplexen **5b** und **5c** die Verbindungen **6a** und **6b**. Geht man zu sterisch anspruchsvolleren Resten R' wie $\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-2}$ über, so bildet sich nur **6c**; ein zu **5** isostrukturelles Molekül konnte nicht isoliert werden. Das dynamische Verhalten von **5** in Lösung wird vorgestellt. Bringt man dagegen **3a** mit äquimolaren Mengen an PPh_3 (**7**) zur Reaktion, so wird über eine Alkynylübertragungsreaktion vom Titan-zum Nickelatom der doppelt alkynylverbrückte Titan–Nickel-Komplex $[\text{Ti}](\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**8a**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$) gebildet. Im Gegensatz dazu findet bei der Umsetzung von **3c** mit **7** keine Reaktion statt. Gründe für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **3a–3c** gegenüber **4** und **7** werden genannt. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe **5d** und **5e** wird vorgestellt. Beide Komplex kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Zellparameter für **5d**: $a = 10.9390(10)$, $b = 15.585(4)$, $c = 22.950(3)$ Å, $\beta = 92.861(7)^\circ$, $V = 3907.7(14)$ Å³, $Z = 4$ and $\delta = 1.189$ g mol⁻¹. **5e**: $a = 17.694(9)$, $b = 22.620(10)$, $c = 24.510(10)$ Å, $\beta = 103.90(4)^\circ$, $V = 9523(8)$ Å³, $Z = 8$ and $\delta = 1.236$ g mol⁻¹. In beiden Komplexen liegt ein niedervalenter $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR}')_3]$ -Baustein (**5d**, $R' = \text{CH}_3$; **5e**, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) vor, der durch den Chelateffekt der metallorganischen π -Pinzette $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ stabilisiert wird. Dies führt im Resultat dazu, dass das Nickelatom eine trigonal-planare Umgebung aufweist. Das frühe (Ti) und das späte (Ni) Übergangsmetallzentrum sind dabei über die σ - und π -gebundenen Alkynyle $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ miteinander verknüpft. Der unterschiedliche räumliche Einfluß der entsprechenden $\text{P}(\text{OR}')_3$ -Einheiten auf das $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Grundgerüst wird vorgestellt.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Alkyne; Titanocene; Nickel; Carbonyl; Phosphite; Phosphane; Alkynyl-transfer; CO-substitution; X-ray

1. Einleitung

Yasufuku und Yamazaki berichteten erstmals 1972 über die Darstellung des heterobimetallischen Komplexes $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$, der durch die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ mit äquimolaren Mengen an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erhalten werden konnte [1]. In darauffolgenden Arbeiten konnte ein systematischer Zugang zu einer breiten Palette solcher Komplexe, in denen ein frühes (Titan) und ein spätes (Nickel) Übergangsmetallatom in hoher bzw. niedriger Oxidationsstufe über σ - und π -gebundene Alkynylliganden miteinander verknüpft sind, erschlossen werden [2]. Diese Systeme weisen ein niedervalentes Nickelmonocarbonylfragment mit Nickel in trigonal-planarer Umgebung auf [3]. Das $(\eta^2\text{-Alkin})_2\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragment entspricht dabei einer 16-Valenzelektronen Komplexeinheit. In Ergänzung zu der oben beschriebenen Direktsynthese, der Reaktion der metallorganischen π -Pinzetten $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($R =$ einbindiger organischer Rest; $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]\text{Ti}$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]\text{Ti}$, ...) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [3], lassen sich entsprechende Systeme auch durch die Umsetzung von z. B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ mit dem Nickel-Butadiin $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ unter Spaltung der internen C–C-Bindung des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ -Bausteins, synthetisieren [4]. Wechselt man jedoch von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$ zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$, so wird der doppelt alkynylverbrückte Titan–Nickel-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ gebildet, in welchem die beiden Übergangsmetallacetylide $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ und $\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$

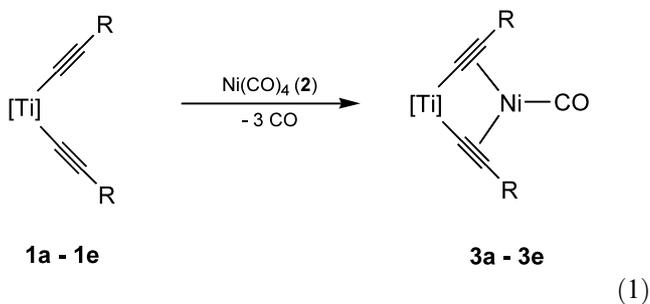
über η^2 -koordinierende $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten miteinander verknüpft sind [5]. Offensichtlich spielt bei diesen Reaktionen die Art der Substituenten des an Nickel π -gebundenen Butadiins eine essentielle Rolle [4,5]. Es stellt sich die Frage, ob ausgehend von den Titan–Nickel-Komplexen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ durch gezielte Substitution des Carbonylliganden mit z. B. Phosphanen (PR'_3) oder Phosphiten $[\text{P}(\text{OR}')_3]$, Komplexe des allgemeinen Typs $[\text{Ti}](\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Ni}[(\text{PR}'_3/\text{P}(\text{OR}')_3)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})]$ zugänglich sind.

Wir berichten hier über die Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ sowie über dessen Reaktionsverhalten gegenüber Triphenylphosphan und unterschiedlichen Phosphiten $\text{P}(\text{OR}')_3$. Im Vordergrund dieser Arbeiten steht zu zeigen, ob dabei die raumerfüllende Komponente der entsprechenden Phosphane bzw. Phosphite über die organischen Reste R' maßgeblich zur Bildung von doppelt alkynylverbrückten Titan–Nickel-Komplexen (s. o.) beitragen können oder nicht.

2. Resultate und Diskussion

Aufbauend auf frühere Arbeiten [1–3] lassen sich die heterobimetallischen Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ ($R = \text{SiMe}_3$: **3a**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$; **3b**: $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}$; **3c**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; $R = \text{Bu}$: **3d**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; $R = \text{Ph}$: **3e**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$) durch die Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($R = \text{SiMe}_3$: **1a**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$; **1b**: $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}$; **1c**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; $R = \text{Bu}$: **1d**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; $R = \text{Ph}$: **1e**, $[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$) mit äquimolaren Mengen an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) in einem Lösungsmittelgemisch

bestehend aus *n*-Pentan–Toluol im Verhältnis von 1:1 bei 25 °C darstellen (Reaktion 1). Zu Beginn der Reaktion wird heftige CO-Entwicklung beobachtet. Die anfangs orangene Reaktionslösung (**1a–1e**) verändert sich dabei nach oliv bzw. oliv-braun (**3a–3e**). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum werden **3a–3e** in Ausbeuten zwischen 70–95% erhalten. Zur Reinigung von **3a–3e** wird aus *n*-Pentan bei –30 °C kristallisiert, wobei die entsprechenden Komplexe in Form eines oliv-braunen Niederschlages anfallen (Tabelle 1).



Die Komplexe **3a–3e** lösen sich in Lösungsmitteln, wie *n*-Pentan, Toluol, Methylenchlorid, Diethylether und Tetrahydrofuran. Während festes **3a–3e** über Monate, selbst unter Luftzutritt, beständig ist, beobachtet man, dass sich Lösungen von **3a–3e** unter nichtaneroben Bedingungen zu nicht näher identifizierbaren Produkten zersetzen.

In **3a–3e** liegt ein niedervalentes, alkinstabilisiertes Ni(CO)-Fragment vor [2,3]. Aufgrund dieser Tatsache sollten sich diese Komplexe mit z. B. Phosphanen bzw. Phosphiten unter Austausch des Carbonylrestes zu den

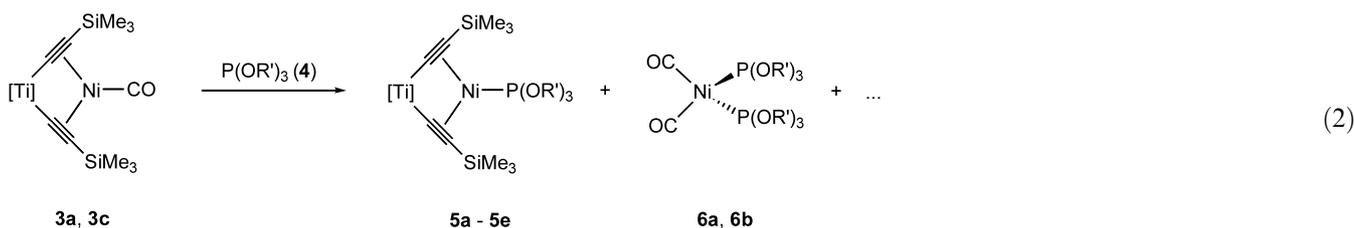


Tabelle 1
Synthese der Titan(IV)–Nickel(0)-Komplexe **3a–3e** [1,2a]

Verbdg.	[Ti]	R	Ausbeute ^a [%]
3a	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ti	SiMe ₃	97
3b	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	SiMe ₃	94
3c	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	SiMe ₃	75
3d	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	^t Bu	80
3e	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	Ph	70

^a Bezogen auf eingesetztes **1a–1e**.

Tabelle 2
Synthese der Komplexe **5a–5e** und **6a–6b**

Verbdg.	[Ti]	R'	Ausbeute ^a [%]
5a	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ti	CH ₃	77
5b	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ti	C ₆ H ₅	49
5c	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ Ti	C ₆ H ₄ Me-2	42
5d	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	CH ₃	79
5e	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ₂ Ti	C ₆ H ₅	56
6a	–	C ₆ H ₅	19
6b	–	C ₆ H ₄ Me-2	27
6c	–	C ₆ H ₄ ^t Bu-2	25

^a Bezogen auf eingesetztes **3a** bzw. **3b**.

entsprechenden Ni(PR')₃-oder Ni[P(OR')₃]-funktionalisierten Systemen {[Ti](C≡CR)₂}Ni(PR')₃/[P(OR')₃] umsetzen lassen. Durch die Einführung solcher elektronisch und sterisch unterschiedlicher Bausteine sollte man in die Lage versetzt werden gezielt Einfluß auf die Struktur als auch auf das Reaktionsverhalten solcher Systeme nehmen zu können. Um diesen Ansatz zu prüfen, haben wir exemplarisch die Komplexe **3a** und **3c** mit P(OR')₃ (**4a**, R' = CH₃; **4b**, R' = C₆H₅; **4c**, R' = C₆H₄Me-2; **4d**, R' = C₆H₄^tBu-2) im Verhältnis von 1:1–1:2 bei 25 °C in Toluol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht (Reaktion 2). Dabei wurde gefunden, dass nur **3a** mit zugesetztem **4a** bei 25 °C selektiv zu {[Ti](C≡C-SiMe₃)₂}Ni[P(OR')₃] {[Ti] = ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ti: **5a** R' = CH₃) reagiert (Reaktion 2, Tabelle 2). Die Bildung weiterer Produkte wird unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet; mit **4c** oder **4d** findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt.

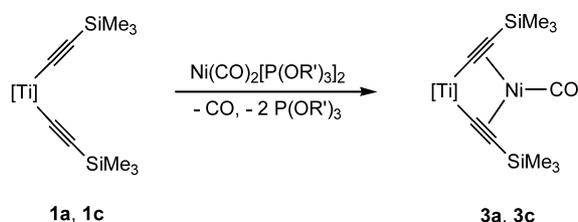
Sukzessive Erhöhung der Temperatur auf 110 °C

führt dazu, dass **3a** mit **4b** sowie **4c** unter Austausch des nickelgebundenen Carbonylliganden gegen P(OC₆H₅)₃ (**4b**) bzw. P(OC₆H₄Me-2)₃ (**4c**) zu den Komplexen {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}Ni[P(OR')₃] (**5b**, R' = C₆H₅; **5c**, R' = C₆H₄Me-2) reagiert (Reaktion 2). Als weitere Produkte entstehen, wenngleich in geringer Ausbeute, die einkernigen Nickelverbindungen Ni(CO)₂[P(OR')₃]₂ (**6a**, R' = C₆H₅; **6b**, R' = C₆H₄Me-2) (Reaktion 2).

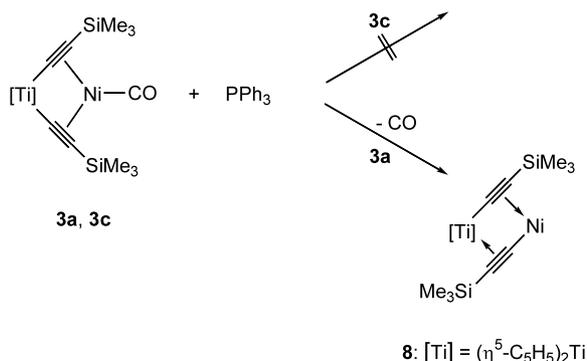
Anzumerken ist, dass diese Reaktionsbedingungen es notwendig machen relativ kurze Reaktionszeiten einzuhalten, da ansonsten gebildetes **5b** und **5c** sich zusehends zu zersetzen beginnt: Bei kurzer Reaktionszeit (0.5 h) wird als Hauptprodukt **5b** und **5c** neben wenig $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR}')_3]_2$ (**6a**, **6b**) gebildet. Eine Verlängerung der Reaktionszeit um 1 h bewirkt, dass nur noch **6a** bzw. **6b** nach entsprechender Aufarbeitung isoliert werden können. Verlängert man die Reaktionszeit, so beginnt sich selbst **6a** als auch **6b** zu nicht näher identifizierbaren Produkten zu zersetzen. Dies trifft auch auf die anderen Komplexe **5** (Tabelle 2) zu, d. h. bei 110 °C und langer Reaktionszeit werden ausschließlich die einkernigen Spezies $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR}')_3]_2$ (**6a**, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; **6b**, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$; **6c**, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-2}$) erhalten. Diese Komplexe lassen sich zudem, ausgehend von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) und einem Überschuß an $\text{P}(\text{OR}')_3$ (**4a–4c**) nach bekanntem Reaktionsprinzip in sehr guter Ausbeute synthetisieren (Section 3) [6].

Während die Komplexe **5a–5e** nach entsprechender Aufarbeitung als braune Feststoffe erhalten werden, fallen **6a–6c** als farblose feste Substanzen an.

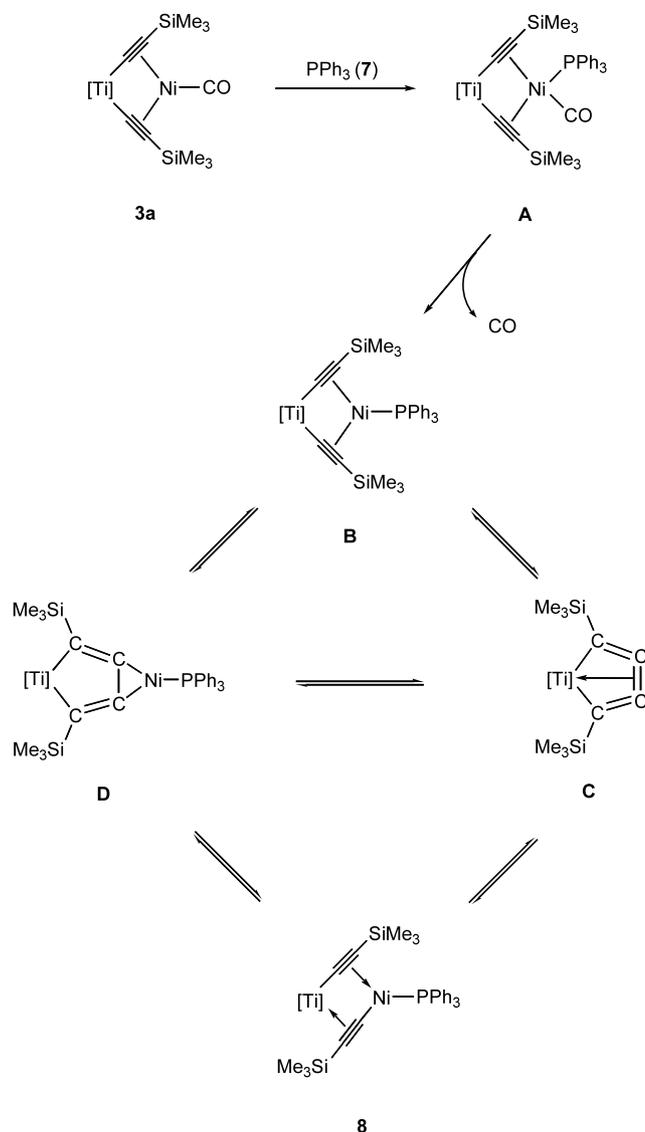
Weiter wurde gefunden, dass, wenn man **1a** bzw. **1c** mit **6a–6c** zur Reaktion bringt unter Freisetzung von CO und zwei Teilen $\text{P}(\text{OR}')_3$ (**4a**, **4c**, **4d**) die Titan–Nickelmonocarbonyle **3a** bzw. **3c** zugänglich sind



Versuche, das nach Tolman [7] sterisch anspruchsvollste Phosphit (**4d**) aus der Reihe **4a–4d** (siehe oben) an Nickel(0)-Zentren in Verbindungen des Typs $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ unter Bildung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Bu-2})_3]$ einzuführen, führten jedoch nicht zum Erfolg. Wechselt man jedoch zum Phosphan PPh_3 (**7**), so findet man das in Schema 1 wiedergegebene Reaktionsverhalten.



Schema 1. Reaktionsverhalten von **3a** und **3c** gegenüber **7**; Synthese von **8**.



Schema 2. Denkbare Schritte zur Synthese von **8** ausgehend von **3a** und **7**.

Zweikerniges **3a** reagiert mit PPh_3 (**7**) in Toluol zwischen 80–110 °C unter Freisetzung von CO zu dem heterobimetallichen doppelt alkinylverbrückten Titan–Nickel-Komplex $[\text{Ti}](\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**8**) $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\}$ einer Spezies, die erstmals von Hawthorne und Rosenthal durch die Umsetzung von $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [5], $\{[\text{Ti}]\text{Cl}\}_2$ mit $\text{NaC}\equiv\text{CSiMe}_3$ [8] bzw. durch die Reaktion des Titanocengenerators $[\text{Ti}](\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [5] synthetisiert werden konnte.

Denkbare Reaktionsschritte zur Bildung von **8** ausgehend von **3a** und **7** sind in Schema 2 aufgeführt.

Als einleitender Schritt addiert sich vermutlich das zugesetzte PPh_3 zunächst an den alkinstabilisierten $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein. Dadurch wird ein Intermediat des Typs **A** gebildet. Über ein ähnliches Molekül, in dem

einer der beiden Alkinylliganden gegen ein Chloratom ausgetauscht ist, wurde kürzlich berichtet [9]. Komplexe des Typs **A** sind nicht stabil. Bislang konnten keine Spezies nachgewiesen werden, in denen das metallorganische Pinzettenfragment $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ einen NiL_2 oder NiLL' -Baustein ($L = L'$; $L \neq L'$; $L, L = 2$ -Elektronendonorligand) aufweist. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, dass die Umsetzung von **3** mit Kohlenmonoxid unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu freiem $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ führt. Ausgehend von **A** wird unter Freisetzung des nickelgebundenen CO's ein Molekül des Typs **B** gebildet, in welchem beide $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden an ein niedervalentes $\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ η^2 -koordinieren (Schema 2). **B** isomerisiert über **C/D** zu **8** [2a,4,5,10]. Detaillierte Untersuchungen zu letztgenannten Reaktionsfolgen ($\text{B} \rightleftharpoons \text{C} \rightleftharpoons \text{D}$) stammen aus der Gruppe um Rosenthal [5]. Überraschend ist, dass wenn man an Stelle von **3a** das an den Cyclopentadienylliganden Trimethylsilyl-substituierte Molekül **3c** verwendet, und dieses mit **7** unter analogen Reaktionsbedingungen zur Umsetzung bringt, keine Reaktion stattfindet, selbst nach mehreren Tagen unter Rückfluß. Mit zunehmender Reaktionszeit beginnt sich **3c** zu zersetzen. Eine Zwischenstellung nimmt **3b** ein. Darüber wurde kürzlich berichtet [11].

2.1. Spektroskopie

Die Elementaranalyse, die spektroskopischen Daten (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) sowie die massenspektrometrischen Untersuchungen (EI, FD, FAB) belegen die Zusammensetzung der einkernigen Nickelkomplexe $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR}')_3]_2$ (**6a–6c**) [6] und der heterobimetallischen Titan(IV)–Nickel(0)-Spezies $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2\}[\text{Ni}(\text{CO})/\text{Ni}[\text{P}(\text{OR}')_3]]$ (**3, 5**) sowie $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}](\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**8**) [4,5] eindeutig.

Herauszuheben ist in diesem Zusammenhang die IR-Spektroskopie, da diese es erlaubt eine rasche Charakterisierung der synthetisierten Systeme vorzunehmen und bestens dazu geeignet ist zu zeigen, dass beide $\text{RC}\equiv\text{C}$ -Liganden der metallorganischen Pinzettenmoleküle $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ an die jeweiligen niedervalenten Nickelfragmente $\text{Ni}(\text{CO})$ bzw. $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR}')_3]$ η^2 -koordiniert sind. Die letztgenannten Komplexe zeigen die entsprechenden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen im Bereich von $1870\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$, entsprechend den Beobachtungen, die für andere Komplexe dieser Art gemacht wurden [1–5]. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ (**1a–1e**) [12] sind die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden in den Komplexen **3, 5** und **8** langwellig verschoben, welches einer Abnahme der Bindungsordnung in den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen beim Wechsel von **1** nach **3, 5** bzw. **8** entspricht und charakteristisch für die side-on-Koordination von Alkinen an Übergangsmetallkomplexfragmente ist [2]. Vergleicht man die Komplexe **3** und **5** miteinander, so fallen zwei Dinge auf die

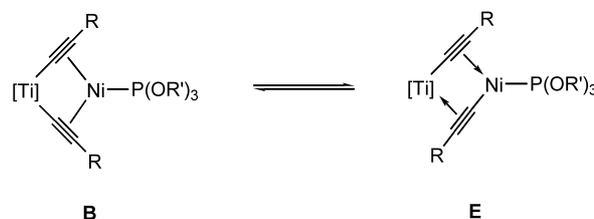


Abb. 1. Isomerisierungsverhalten von Typ **B** und Typ **E**.

festgehalten werden müssen: Es gilt, (i) dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenzen der Nickelmonocarbonylkomplexe **3** ($1870\text{--}1820\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu denen der Nickelphosphitspezies **5** ($1820\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$) kurzweilig verschoben sind, welches sich mit dem elektronischen Verhalten der entsprechenden Nickelbausteine in Einklang bringen lässt, und dem klassischen π -Säure/ π -Base-Verhalten dieser Bausteine entspricht [2]. Dies belegt, dass die Alkynyl-Liganden in **3** fester an die $\text{Ni}(\text{CO})$ -Fragmente binden, als an die entsprechenden $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR}')_3]$ -Einheiten in **5**, und (ii) dass, die Komplexe **3a–3e** nur eine $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Bande zeigen (s. o.), während man für **5a–5e** zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen findet und zwar bei ca. 1810 (schwacher bis mittlerer Intensität) und 1790 cm^{-1} (starker Intensität) (Abschnitt 3). Dieses Phänomen kann mit einem dynamischen Verhalten der Spezies **5** in Lösung gedeutet werden. Untersuchungen der Arbeitsgruppe Rosenthal an ähnlichen Systemen haben gezeigt, dass Komplexe der Art **B** in Lösung zu Molekülen des Typs **E** isomerisieren (Schema 2 und Abb. 1) 2a[4,5,10]. Entsprechendes gilt für den doppelt alkinylverbrückten Titan–Nickel-Komplex **8** (s. o.) 2a[4,5,10,11].

Die ν_{CO} -Schwingung der Carbonyl-Liganden in **3b** und **3d** werden bei 1995 bzw. 1990 cm^{-1} als Bande starker Intensität gefunden, d. h. bei Werten, die typisch für diese Art von Verbindungen sind [3]. Im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**2**) sind diese Banden langwellig verschoben $\{\nu_{\text{CO}} [\text{Ni}(\text{CO})_4]: 2052\text{ cm}^{-1}\}$ [13]. Für die einkernigen Nickelkomplexe **6a–6c** findet man, wie erwartet, zwei ν_{CO} -Banden bei ca. 2040 und 1980 cm^{-1} mit starker Intensität, entsprechend der symmetrischen und asymmetrischen Schwingung. Dies ist charakteristisch für Übergangsmetallkomplexe mit zwei Carbonylliganden und C_{2v} -Symmetrie [14].

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3, 5, 6** und **8** zeigen eindeutig die entsprechenden Resonanzsignale mit den erwarteten Intensitäten für die organischen Reste C_5H_5 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$, $\text{RC}\equiv\text{C}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, C_6H_5 , $t\text{Bu}$) und $\text{P}(\text{OR}')_3$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu-2}$) und weisen keine Besonderheiten auf. Die alkylnischen, sp -hybridisierten Kohlenstoffatome in den Spezies **3** und **5** zeigen, wie für diese Moleküle kennzeichnend ist, zwei Resonanzsignale, wobei das zum Titanzentrum α -ständige Kohlenstoffatom im Vergleich zum β -ständigen stets nach tieferem Feld verscho-

ben ist. Dies ist bezeichnend für heterobimetallische Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexe [2].

Das Resonanzsignal für die Carbonylgruppe in den Titan–Nickel-Komplexen **3** findet man zwischen 200 und 210 ppm [3]. Entsprechende Beobachtungen werden für die einkernigen Spezies $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OR}')_3]_2$ gemacht [6].

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen von **5** und **6** tritt das Phosphoratom zwischen 140–170 ppm in Resonanz und ist im Vergleich zu den freien, nichtkoordinativ gebundenen Phosphiten $\text{P}(\text{OR}')_3$ (**4a–4d**) tieffeldverschoben.

Die EI-, FD und FAB-Massenspektren (Abschnitt 3) der Komplexe **3**, **5** und **6** zeigen den Peak für das Molekülion $[\text{M}^+]$. Weitere typische Fragmentationen sind: $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ (**3**), $[\text{M}^+ - \text{OR}']$, $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{OR}')_3]$ (**5**) bzw. $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{OR}']$ und $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{P}(\text{OR}')_3]$ (**6**).

Den Peak mit der höchsten Intensität stellt $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ (**3**), $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{OR}')_3]$ (**5**) oder $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{P}(\text{OR}')_3]$ (**6**) dar.

2.2. Röntgenstrukturanalyse [18]

Von den heterobimetallischen Titan(IV)–Nickel(0)-Komplexen **5d** und **5e** wurden zusätzlich Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, deren Resultat in Abb. 2 (**5d**) und Abb. 3 (**5e**) gezeigt ist. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] sind in Tabelle 3, Kristall- und Meßdaten in Tabelle 4 (Abschnitt 3) aufgeführt.

Die Komplexe **5d** und **5e** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei **5d** zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit aufweist. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur in der Lage der Me_3Si -Gruppen der η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden; die anderen strukturellen Parameter liegen im

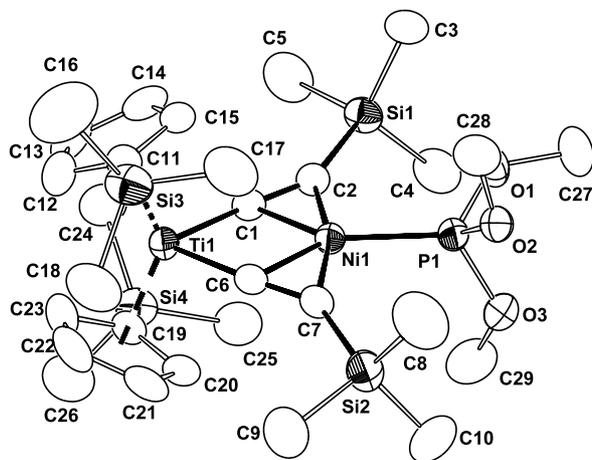


Abb. 2. ZORTEP-PLOT der Festkörperstruktur von **5d** (30% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) mit Molekülgeometrie und Atomnummerierungsschema [18].

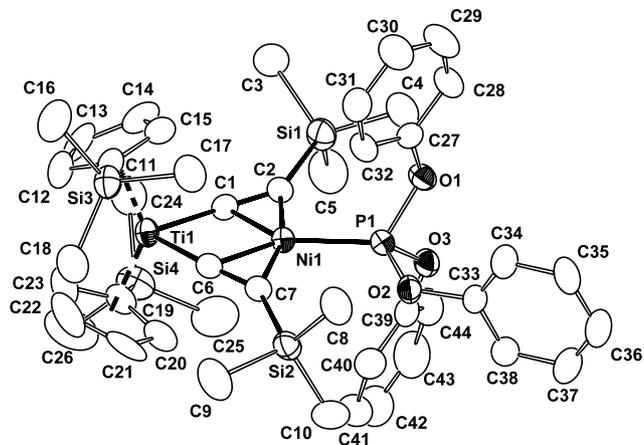


Abb. 3. ZORTEP-PLOT der Festkörperstruktur von **5e** (30% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) mit Molekülgeometrie und Atomnummerierungsschema [18].

Tabelle 3

Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] für die Komplexe **5d** und **5e**^a [18]

	5d	5e
<i>Interatomare Abstände</i>		
Ni(1)–P(1)	2.1029(11)	2.0915(18)
Ti(1)–C(1)	2.060(4)	2.072(6)
Ti(1)–C(6)	2.059(4)	2.063(6)
C(1)–C(2)	1.254(5)	1.262(7)
C(6)–C(7)	1.259(5)	1.260(7)
C(2)–Si(1)	1.840(4)	1.856(6)
C(7)–Si(2)	1.844(4)	1.860(5)
Ni(1)–C(1)	1.987(4)	2.010(5)
Ni(1)–C(2)	2.040(4)	2.074(5)
Ni(1)–C(6)	1.987(4)	2.010(5)
Ni(1)–C(7)	2.046(4)	2.064(5)
Ti(1)–D(1) ^b	2.0725(22)	2.0647(28)
Ti(1)–D(2) ^b	2.0731(22)	2.0657(28)
<i>Winkel</i>		
Ti(1)–Ni(1)–P(1)	177.71(4)	178.41(6)
Ti(1)–C(1)–C(2)	161.1(3)	161.7(4)
Ti(1)–C(6)–C(7)	161.5(3)	161.6(4)
C(1)–Ti(1)–C(6)	89.01(14)	89.1(2)
C(1)–C(2)–Si(1)	147.5(3)	141.0(5)
C(6)–C(7)–Si(2)	143.9(3)	144.3(5)
D(1) ^b –Ti(1)–D(2) ^b	133.43(16)	133.87(24)

^a Die Zahlen in Klammern hinter jedem Wert geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle(n) an.

^b D(1), D(2): Zentroide der Cyclopentadienylliganden.

Bereich der Standardabweichungen. Deshalb ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **5d** abgebildet (Abb. 2).

Die Komplexe **5d** und **5e** sind isostrukturell und weisen neben einem pseudo-tetraedrischen Titan(IV)–Zentrum ein trigonal-planar koordiniertes Nickelatom auf (Abb. 2 und 3). Dabei liegen die Atome Ti(C≡C)₂Ni [Ti1, C(1), C(2), C(6), C(7) und Ni(1)] in einer Ebene [max. Abweichung aus dieser Ebene: **5d**, C(1) mit

Tabelle 4
 Kristall- und Intensitätsdaten für **5d** und **5e** [18]

Komplex	5d	5e
Summenformel	C ₂₉ H ₅₃ NiO ₃ PSi ₄ Ti	C ₄₄ H ₅₉ NiO ₃ PSi ₄ Ti
Molmasse	699.65	885.85
Temperatur (K)	293(2)	193(2)
Strahlung (λ, Å)	Mo-K _α 0.71073	Mo-K _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	10.9390(10)	17.694(9)
b (Å)	15.585(5)	22.620(10)
c (Å)	22.950(3)	24.510(10)
α (°)	90	90
β (°)	92.861(7)	103.90(4)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3907.7(14)	9523(8)
Z	4	8
ρ _{ber} (g cm ⁻³)	1.189	1.236
Absorptionskoeffizient (μ, mm ⁻¹)	0.875	0.733
F(000)	1488	3744
Kristallgröße (mm)	0.7 × 0.5 × 0.3	0.9 × 0.25 × 0.2
Diffraktometer	Siemens-Nicolet Syntex R3m/V	Siemens-Stoe AED-2
Max./min. Transmission	0.7794, 0.5796	0.867, 0.559
Scan-Methode	ω-scan	ω-scan
Scan-Bereich (°)	1.58 ≤ θ ≤ 26.0	1.5 ≤ θ ≤ 22.0
Index-Bereiche	0 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -28 ≤ l ≤ 28	-18 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 23, 0 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	8096	11 667
Unabhängige Reflexe	7679	11 667
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ(I)]	4711	6542
Verfeinerte Parameter	367	997
R ₁ ^a , wR ₂ ^a [I ≥ 2σ(I)]	0.0503, 0.1172 ^b	0.0461, 0.0823 ^c
R ₁ ^a , wR ₂ ^a (all data)	0.1020, 0.1412 ^b	0.1203, 0.1020 ^c
R _{int} , S	0.0287, 1.039 ^b	0.0000, 0.991 ^c
Max., Min. Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.362, -0.268	0.261, -0.252

^a R₁ = [Σ (|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|]; wR₂ = [Σ (w(F_o² - F_c²)²) / Σ (wF_o⁴)]^{1/2}; P = [F_o² + 2F_c²] / 3c; S = [Σ w(F_o² - F_c²)²] / (n - p)^{1/2}; n = Anzahl der Reflexe, p = benutzte Parameter.

^b w = 1 / [σ²(F_o²) + (0.0671P)² + 1.2277P].

^c w = 1 / [σ²(F_o²) + (0.0363P)² + 0.0000P].

0.089(3) Å; **5e**, C(1) mit 0.089(4) Å]. Auf Grund der Tatsache, dass P(OC₆H₅)₃ im Vergleich zu P(OCH₃)₃ einen etwas größeren Tolman-Kegelwinkel aufweist (ca. 20°) [7], liegen das Siliciumatom Si(1)/Si(2) sowie das Phosphoratom P(1) in **5e** weiter außerhalb der Ti(C≡C)₂Ni-Ebene als die gleichen Atome in **5d** [Abstand zur Ti(C≡C)₂Ni-Ebene **5d**: Si(1), 0.395(5); Si(2), 0.539(5); P(1), 0.079(4) Å; **5e**: Si(1), 0.514(6); Si(2), 0.479(6); P(1), 0.063(5) Å]. Die Winkel Ti(1)–Ni(1)–P(1) in beiden Komplexen sind mit 177.71(4) (**5d**) bzw. 178.41(6)° (**5e**) linear (Tabelle 3).

Die weiteren strukturanalytischen Daten beider Komplexe entsprechen den Beobachtungen, die an anderen

Pinzettenmolekülen, die niedervalente Übergangsmetallbausteine, insbesondere Ni(CO)-Fragmente aufweisen, gemacht wurden [2,3]. Dies sind im einzelnen: (i) eine Verlängerung der C≡C-Dreifachbindungen beim Wechsel von [Ti](C≡CSiMe₃)₂ (**1c**) [2.124(5), 2.103(5) Å] nach **5d** [C(1)–C(2) 1.254(5), C(6)–C(7) 1.259(5) Å] bzw. **5e** [C(1)–C(2) 1.262(7), C(6)–C(7) 1.260(7) Å], welches einer Bindungsschwächung der C₂-Einheit in **5d** und **5e** gleichkommt; und (ii) eine Verkleinerung des Öffnungswinkels C_α–Ti–C_{α'} (Ti–C_α≡C) von 102.8(2)° in **1c** auf 89.01(14)° in **5d** oder 89.1(2)° in **5e** [C(1)–Ti(1)–C(6)] (Tabelle 3).

Als Resultat der Röntgenstrukturanalysen lässt sich festhalten, dass die erwarteten sterischen Effekte, induziert durch die P(OCH₃)₃- bzw. P(OC₆H₅)₃-Liganden zu gering sind, um das [Ti](C≡CR)₂-Grundgerüst des Pinzettenmoleküls so zu beeinflussen, dass dieses z. B. in den doppelt alkynylverknüpften Komplex [(η⁵-C₅H₅)₂Ti](μ-η¹:η²-C≡CSiMe₃)Ni[P(OR')₃](μ-η¹:η²-C≡CSiMe₃) isomerisiert. Von den anderen Komplexen mit räumlich größeren Phosphitliganden konnten bisher noch keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden, um den gefundenen Trend, d. h. die Deformation der Ti(C≡CR)₂-Bausteine durch sterisch überfrachtete Übergangsmetallfragmente ML_n im Festkörper zweifelhaft zu bestätigen.

Die experimentellen Befunde zeigen jedoch, dass durch sterisch anspruchsvolle Gruppen (**4c**, **4d** und **7**) solche Umstrukturierungen unter Ausbildung von doppelt alkynylverbrückten Molekülen des Typs **E** (s. o.) möglich sind. Dass voluminöse Übergangsmetallfragmente in der Tat in der Lage sind, das Ti(C≡CR)₂-Grundgerüst zu verzerren, konnte kürzlich durch die Verwendung von z. B. Pd(PPh₃)₃-, Pt(PPh₃)₃-, M(C₆H₂-Ph₃-2,4,6)-, M(C₆H₂Me₃-2,4,6)- und M[C₆H₂(CF₃)₃-2,4,6]-Bausteinen (M = Cu, Ag, Au) in unabhängigen Arbeiten gezeigt werden [2a, 15, 16]. Wie im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden konnte, trifft dies auch für die Phosphit- und Phosphan-stabilisierten Nickel-Titan-Komplexe **5** und **8** zu, d. h. in Lösung wird die Isomerisierung von einem Typ **B** Molekül in ein Molekül der Art **E** (Abb. 1) beobachtet. Im Festkörper liegt jedoch ausschließlich das Isomer **B** vor. Im Gegensatz dazu findet man für **8**, dass diese Spezies im Festkörper ausschließlich in Form **E** vorliegt [2a, 4, 5]. Dieser Unterschied kann mit den raumerfüllenden Anspruch der individuellen Phosphorgruppen gedeutet werden. Eine elektronische Komponente ist nicht auszuschließen, da **3a** mit **7** zu **8** reagiert, während **3c** keine Reaktion eingeht. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, dass z. B. **1a** in Lösung in einer Redoxreaktion unter Bildung von Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ den homobimetallischen dimeren Komplex {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}₂ ergibt [2a, 5, 8], während **1c** stabil ist [11].

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N₂) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (THF, Et₂O: Natrium-Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH₂). Zur Chromatographie bzw. Filtration wurden Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgel (Fa. Merck) verwendet. IR (KBr): Perkin-Elmer, Modell 893G. ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR: Bruker AC 200; ¹H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃ δ = 7.27, C₆D₆ δ = 7.16); ¹³C{¹H}-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃ δ = 77.0, C₆D₆ δ = 128.0); ³¹P{¹H}-NMR: 81.015 MHz, Standard extern durch P(OCH₃)₃ mit δ = 139 rel. zu H₃PO₄ mit δ = 0 (CDCl₃ oder C₆D₆). EI-, FD- bzw. FAB-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C, H-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Carlo-Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Verbindungen (η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**1a**) [12], (η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**1b**) [11], (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**1c**) [12], (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡C^tBu)₂ (**1d**) [12], (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CC₆H₅)₂ (**1e**) [12], (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡C-C₆H₅)₂Ni(CO) (**3c**) [3a], [(η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)-Ti(C≡CC₆H₅)₂]Ni(CO) (**3e**) [3a], P(OC₆H₄Me-2)₃ (**4c**) [9,17] und P(OC₆H₄Bu-2)₃ (**4d**) [9,17] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

3.2. Darstellung der Titan-Nickel-Komplexe **3b** und **3d**

3.2.1. Synthese von **3b**

In einem Lösungsmittelgemisch (100 ml) bestehend aus *n*-Pentan-Toluol im Verhältnis von 1:1 werden 0.5 g (1.12 mmol) **1b** bei 25 °C vorgelegt und in einer Portion mit 0.19 g (1.12 mmol) Ni(CO)₄ (**2**) versetzt. Es wird CO-Entwicklung unter Aufschäumen der Reaktionslösung beobachtet, wobei sich die anfangs hellorangene Lösung braun färbt. Nach 1.5 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und durch eine Schicht Kieselgel (2.5 × 5 cm) filtriert. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wird ein oliv-brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.56 g (1.05 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **1b**).

Schmp. (°C): ≥ 100 (Zers.). IR (KBr): ν_{CO} 1995(s), ν_{C≡C} 1833(w) (cm⁻¹). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.28 (s, 18H, Me₃SiC≡C), 0.55 (s, 9H, Me₃SiC₅H₄), 5.19 (s, 5H, C₅H₅), 4.90 (pt, J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, C₅H₄), 5.52 (pt, J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, C₅H₄). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 0.2 (Me₃SiC≡C), 0.5 (Me₃SiC₅H₄), 104.3, 107.4 (C₅H₄), 111.0 (C₅H₅), 155.0 (^tC, C₅H₄), 202.8 (CO). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: [M⁺] 531(26), [M⁺ - CO] 502(100).¹ Elementaranalyse für C₂₄H₃₆NiOSi₃Ti (531.38): C, 54.25; H, 6.83. Gef.: C, 55.01; H, 6.13%.

3.2.2. Synthese von **3d**

Der Komplex **3d** wird analog zu **3b** synthetisiert. Es werden 0.81 g (1.68 mmol) **1d** mit 0.29 g (1.68 mmol) Ni(CO)₄ (**2**) zur Reaktion gebracht. Nach zu oben entsprechender Aufarbeitung erhält man 0.77 g (1.35 mmol, 80% bezogen auf eingesetztes **1d**) an **3d** in Form dunkelgrüner Kristalle.

Schmp. (°C): 120 (Zers.). IR (KBr): ν_{CO} 1990(vs), ν_{C≡C} 1872 (w) (cm⁻¹). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.29 (s, 18H, Me₃Si), 1.42 (s, 18H, ^tBu), 5.16 (pt, J_{HH} = 2.3 Hz, 4H, C₅H₄), 5.55 (pt, J_{HH} = 2.3 Hz, 4H, C₅H₄). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 0.6 (Me₃Si), 31.8 (^tC/^tBu), 32.5 (Me/^tBu), 108.2 (C₅H₄), 111.6 (^tC/C₅H₄), 111.9 (C₅H₄), 134.4 (C≡C^tBu), 176.2 (TiC≡C^tBu), 211.3 (CO). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: [M⁺ - CO] 544(100), [M⁺ - NiCO - 2C₂Bu] 322(90). Elementaranalyse für C₂₉H₄₄NiOSi₂Ti (571.44): C, 60.95; H, 7.76. Gef.: C, 60.94; H, 7.79%.

3.3. Darstellung der Komplexe **5a–5e** und **6a–6b**

3.3.1. Synthese von **5a** durch Umsetzung von **3a** mit **4a**

In 20 ml Toluol werden 0.5 g (1.1 mmol) **3a** vorgelegt und in einer Portion mit 0.41 g (3.3 mmol) P(OCH₃)₃ (**4a**) bei 25 °C versetzt. Nach 1.5 h Rühren, wobei schwache CO-Entwicklung zu beobachten ist, werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur (2.5 × 5 cm) filtriert. Nach Einengen des Eluats auf 10 ml und Kühlen auf -30 °C kristallisieren grüne Plättchen von **5a**. Ausbeute: 0.47 g (0.85 mmol, 77% bezogen auf eingesetztes **3a**).

Schmp. (°C): 102. IR (KBr): ν_{C≡C} 1811 (w), 1787 (s) (cm⁻¹). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.58 (s, 18H, Me₃Si), 3.50 (d, J_{HP} = 5.7 Hz, 9H, OCH₃), 5.28 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 1.1 (Me₃Si), 50.4 (OCH₃), 104.5 (C₅H₅), 115.2 (C≡CSiMe₃), 209.4 (C≡CSiMe₃). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 164.7. EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: [M⁺] 554(9), [M⁺ - OMe] 523(5), [M⁺ - P(OMe)₃]

¹ Die Kohlenstoffresonanzsignale der TiC≡CSi-Einheiten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

430(100). Elementaranalyse für $C_{23}H_{37}NiO_3PSi_2Ti$ (555.26): C, 49.75; H, 6.72. Gef.: C, 50.08; H, 7.25%.

3.3.2. Synthese von **5b** und **6a** durch Umsetzung von **3a** mit **4b**

Bei 25 °C werden 0.2 g (0.43 mmol) **3a** in 20 ml Toluol gelöst und mit 0.13 g (0.43 mmol) $P(OC_6H_5)_3$ (**4b**) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C und 1 h Erhitzen zum Rückfluß, werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuun entfernt und der braune Rückstand in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen und auf Kieselgel absorbiert. Nachfolgende Chromatographie an Kieselgur (Säulendimension: 2.5 × 15 cm, *n*-Pentan, –20 °C) ergibt mit *n*-Pentan–Toluol im Verhältnis von 10:1 eine braune Zone, aus der nach Entfernen der Lösungsmittel und anschließender Kristallisation des Rückstandes aus *n*-Pentan bei –20 °C der Komplex **5b** in Form brauner Prismen anfällt. Ausbeute: 0.16 g (0.21 mmol, 49% bezogen auf eingesetztes **3a**). Mit Toluol läßt sich eine gelbe Zone eluieren, aus der nach Kristallisation bei –20 °C farblose Kristalle von **6a** erhalten werden können. Ausbeute: 0.06 g (0.08 mmol, 19% bezogen auf eingesetztes **3a**).

5b: Schmp. (°C): 141. IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1813 (w), 1795 (s) (cm^{-1}). 1H -NMR (C_6D_6): δ 0.41 (s, 18H, Me_3Si), 5.24 (s, 10H, C_5H_5), 6.8–7.2 (m, 15H, C_6H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 2.0 (Me_3Si), 103.6 (C_5H_5), 120.7 (d, $^2J_{PC} = 7.4$ Hz, $C\equiv CSiMe_3$), 121.0–130.0 (CH/C_6H_5), 152.2 ($^iC/C_6H_5$), 221.5 ($C\equiv CSiMe_3$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 146.3. EI-MS [m/z (rel. Int.)]: [M^+] 740(13), [$M^+ - 2OPh$] 554(9), [$M^+ - P(OPh)_3$] 430(100). Elementaranalyse für $C_{38}H_{43}NiO_3PSi_2Ti$ (741.47): C, 61.56; H, 5.85. Gef.: C, 61.52; H, 5.89%.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **6a** entsprechend den Werten, die in Refs. [9,17] aufgeführt sind.

3.3.3. Synthese von **5c** und **6b**; Umsetzung von **3a** mit **4c**

Analog zur Darstellung von **5b/6a** (s. o.) werden 0.3 g (0.65 mmol) **3a** mit 1.0 g (2.8 mmol) $P(OC_6H_4Me-2)_3$ (**4c**) zur Reaktion gebracht. Nach 4 h Erhitzen zum Rückfluß können nach chromatographischer Aufarbeitung **5c** (als dunkelbrauner Feststoff) sowie **6b** (in Form hellgelber Kristalle) isoliert werden.

5c: Ausbeute: 0.21 g (0.27 mmol, 42% bezogen auf eingesetztes **3a**). Schmp. (°C): 142. IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1815 (w), 1800 (s) (cm^{-1}). 1H -NMR (C_6D_6): δ 0.31 (s, 18H, Me_3Si), 2.08 (s, 9H, CH_3), 5.43 (s, 10H, C_5H_5), 6.8–7.0 (m, 6H, C_6H_4), 7.8–8.0 (m, 6H, C_6H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 1.2 (Me_3Si), 16.0 (CH_3), 103.2 (C_5H_5), 115.2 (d, $^2J_{PC} = 12.9$ Hz, $C\equiv CSiMe_3$), 121.0–131.0 (C_6H_4)

150.8 (C_6H_4). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 148.7.² Elementaranalyse für $C_{41}H_{49}NiO_3PSi_2Ti$ (783.55): C, 62.85; H, 6.30. Gef.: C, 63.09; H, 6.51%.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **6b** entsprechend den Werten, die in Refs. [9,17] aufgeführt sind.

3.3.4. Synthese von **5d** durch Umsetzung von **3c** mit **4a**

0.16 g (0.27 mmol) **3c** und 0.10 g (0.81 mmol) $P(OCH_3)_3$ (**4a**) werden in 50 ml Toluol gelöst und die Reaktionsmischung langsam auf 80 °C erwärmt. Nach 1.5 h Rühren bei dieser Temperatur entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuun, nimmt den Rückstand in *n*-Pentan (20 ml) auf und filtriert durch eine Schicht von 2 cm Kieselgur. Das hellbraune Filtrat wird im Ölpumpenvakuun auf 5 ml eingengt und bei –30 °C kristallisiert. Man erhält 0.15 g (0.21 mmol, 79% bezogen auf eingesetztes **3c**) des heterobimetallischen Komplexes **5d** in Form dunkelbrauner Prismen.

Schmp. (°C): 101. IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1807 (w), 1785 (m) (cm^{-1}). 1H -NMR (C_6D_6): δ 0.23, (s, 18H, Me_3Si), 0.27 (s, 18H, Me_3Si), 3.53 (d, $J_{HP} = 12.4$ Hz, 9H, OCH_3), 5.12 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.47 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 0.7 (Me_3Si), 1.8 ($SiMe_3$), 50.1 (d, $^2J_{PC} = 3.7$ Hz, OCH_3), 107.4 (C_5H_4), 110.5 (C_5H_4), 113.4 ($^iC/C_5H_4$), 123.4 ($C\equiv C-SiMe_3$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 169.5. FAB-MS: [m/z , (rel. Int.)] [$M^+ - 3OCH_3$] 605(25), [$M^+ - P(OCH_3)_3$] 574(95), [$(C_5H_4SiMe_3)_2Ti^+$] 322(100).³ Elementaranalyse für $C_{29}H_{53}NiO_3PSi_4Ti$ (699.62): C, 49.79; H, 7.64. Gef.: C, 50.19; H, 7.57%.

3.3.5. Synthese von **5e** durch Umsetzung von **3c** mit **4b**

Versuchsführung und Aufarbeitung analog zu oben. Eingesetzt werden 0.35 g (0.68 mmol) **3c** und 0.21 g (0.68 mmol) **4b**. Ausbeute: 0.34 g (0.38 mmol, 56% bezogen auf eingesetztes **3c**).

Schmp. (°C): 134. IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1812 (m), 1788 (s) (cm^{-1}). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.14 (s, 18H, Me_3Si), 0.26 (s, 18H, Me_3Si), 5.10 (pt, $J_{HH} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.47 (pt, $J_{HH} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 7.1–7.5 (m, 15H, C_6H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 0.4 (Me_3Si), 1.5 ($SiMe_3$), 107.5 (C_5H_4), 110.2 (C_5H_4), 120.3 (d, $^3J_{PC} = 7.7$ Hz, $^oC/C_6H_5$), 124.2, 129.1 (C_6H_5), 151.8 ($^iC/C_6H_5$), 166.1 ($C\equiv CSiMe_3$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 146.2. FD-MS [m/z , (rel. Int.)]: [M^+] 885.⁴ Elementaranalyse für

² Das Kohlenstoff-Resonanzsignal für $C\equiv CSiMe_3$ konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

³ Das Kohlenstoff-Resonanzsignal $C\equiv CSiMe_3$ konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

⁴ Das Kohlenstoff-Resonanzsignal $C\equiv CSiMe_3$ sowie das iC der Cyclopentadienyleinheiten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

C₄₄H₅₉NiO₃PSi₄Ti (885.88): C, 59.66; H, 6.71. Gef.: C, 59.70; H, 6.76%.

3.4. Röntgenstrukturanalysen von **5d** und **5e** [18]

Die Kristall- und Messdaten von **5d** und **5e** sind in [Tabelle 4](#) aufgeführt. Zur Datensammlung kam ein Diffraktometer des Typs R3m/V der Firma Siemens/Nicolet (**5d**) bzw. AED-2 der Firma Siemens-Stoe (**5e**) mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung, ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) zum Einsatz. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS 2.01 durchgeführt [19]. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden, Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (Programmsystem: SHELX-97) [20]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop und abhängig von ihren Nachbaratomen verfeinert. Die in den Abbildungen [Abb. 2 \(5d\)](#) und [Abb. 3 \(5e\)](#) wiedergegebenen Strukturen wurden mit dem Programm ZORTEP angefertigt [21].

3.5. Darstellung von **6c** durch die Umsetzung von **3a** mit **4d**

0.15 g (0.33 mmol) **3a** werden mit 0.475 g (1.0 mmol) **4d** in 50 ml Toluol bei 80 °C für 2 h zur Reaktion gebracht. Nach zu oben analoger Aufarbeitung erhält man als einzig isolierbare Substanz farbloses **6c**. Ausbeute: 0.09 g (0.08 mmol, 25% bezogen auf eingesetztes **3a**).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **6c** entsprechend den Werten, die in Refs. [9,17] aufgeführt sind.

3.6. Darstellung von **3a** durch Umsetzung von **1a** mit **6a–6c**

In 50 ml Toluol werden 0.5 g (0.77 mmol) **3a** gelöst und mit einem Äquivalent an **6a**, **6b** oder **6c** bei 25 °C für 15 h zur Reaktion gebracht. Dabei wechselt die Farbe von gelb nach orange. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Kristallisation des Rückstandes aus *n*-Pentan kann ausschließlich **3a** isoliert werden. Ausbeute: quantitativ [9,17].

3.7. Umsetzung von **3a** mit **7**; Synthese von **8**

0.3 g (0.65 mmol) **3a** werden mit zwei Teilen PPh₃ (**7**) in 50 ml Toluol für 4 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum und nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf. Filtration durch Kieselgel und nachfolgende Kristallisation aus Methylenchlorid-*n*-Pentan-Mischungen bei –20 °C ergibt zwei Fraktionen: Zuerst fällt überschüssiges PPh₃ aus. Einengen der

Lösung und erneute Kristallisation bei –20 °C ergibt **8** in quantitativer Menge [4,5].

Literatur

- [1] K. Yasufuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 2664.
- [2] Übersichtsartikel: (a) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, Coord. Chem. Rev. 206–207 (2000) 101; (b) H. Lang, G. Rheinwald, J. Prakt. Chem. 341 (1999) 1; (c) H. Lang, M. Weinmann, Synlett 1 (1996) 1; (d) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, Coord. Chem. Rev. 143 (1995) 113; (e) T. Stein, H. Lang, Abhath Al Yarmouk J. 10 (2001) 155; (f) H. Lang, T. Stein, J. Organomet. Chem., Special issue 'Interactions of π -Systems with Metals' 641 (2002) 41; (g) H. Lang, M. Leschke, Heteroatom. Chem. 13 (2002) 521; (h) P.J. Low, M.I. Bruce, Adv. Organomet. Chem. 48 (2002) 71; (i) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, Adv. Organomet. Chem. 37 (1995) 219; (k) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, Adv. Organomet. Chem. 38 (1995) 79; (l) R. Choukroun, P. Cassoux, Acc. Chem. Res. 32 (1999) 494; (m) U. Rosenthal, P.M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 119; Theorie: (n) G. Aullon, S. Alvarez, Organometallics 21 (2002) 2627; (o) E.D. Jemmis, A.K. Phukan, K.T. Giju, Organometallics 21 (2002) 2254; (p) A. Kovacs, G. Frenking, Organometallics 18 (1999) 887.
- [3] Bis(alkinyl)titanocen–Ni(CO) Komplexe: (a) H. Lang, W. Imhof, Chem. Ber. 125 (1992) 1307; (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 66 (1993) 1; (c) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, J. Organomet. Chem. 465 (1994) 283; (d) H. Lang, I.-Y. Wu, S. Weinmann, C. Weber, N. Nuber, J. Organomet. Chem. 541 (1997) 157; (e) S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, Organometallics 17 (1998) 41; (f) S. Back, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, J. Organomet. Chem. 563 (1998) 73; (g) W. Frosch, S. Back, H. Müller, K. Köhler, A. Driess, B. Schiemenz, G. Huttner, H. Lang, J. Organomet. Chem. 619 (2001) 99.
- [4] S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1753.
- [5] U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov, Organometallics 14 (1995) 2961.
- [6] (a) K. Sasse, Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Verlag Georg Thieme, Stuttgart, XII/2 (Organische Phosphorverbindungen), 1964; (b) E.N. Walsh, J. Am. Chem. Soc. (1959) 81; (c) W. Strecker, C. Grossmann, Chem. Ber. (1916) 49.
- [7] (a) C.A. Tolman, Chem. Rev. 71 (1977) 313; (b) T.L. Brown, Inorg. Chem. 31 (1992) 1286.
- [8] G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 28 (1989) 382.
- [9] E. Meichel, S. Back, J. Kralik, Th. Stein, H. Lang, J. Organomet. Chem. 649 (2001) 191.
- [10] T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, G.M. Rodriguez, P. Royo, Organometallics 11 (1992) 1229.
- [11] H. Lang, E. Meichel, Th. Stein, E. Hovestreydt, J. Organomet. Chem. 633 (2001) 71.
- [12] H. Lang, D. Seyferth, Z. Naturforsch. Teil b 45 (1990) 212.

- [13] H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 3216 und dort zit. Lit..
- [14] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und, G. Huttner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 574.
- [15] S. Back, Th. Stein, G. Rheinwald, J. Kralik, Ch. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* (2002) im Druck.
- [16] (a) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817;
(b) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, *Organometallics* 18 (1999) 598;
(c) M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 123.
- [17] A. Seebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta Part A* (1985) 41a.
- [18] Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-190403 (**5d**) bzw. CCDC-190404 (**5e**) unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. Code +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] G.M. Sheldrick, *SADABS V2.01*, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELX-97*. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21] L. Zsolnai, G. Huttner, University of Heidelberg, Germany, 1994.