



Veränderung des Signalmusters, da die Rotation um die  $R_2N-P$ -Bindungen eingefroren wird. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> findet man für die beiden Dubletts der P-Atome (unterschiedliche Umgebung, Abb. 1) eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung.

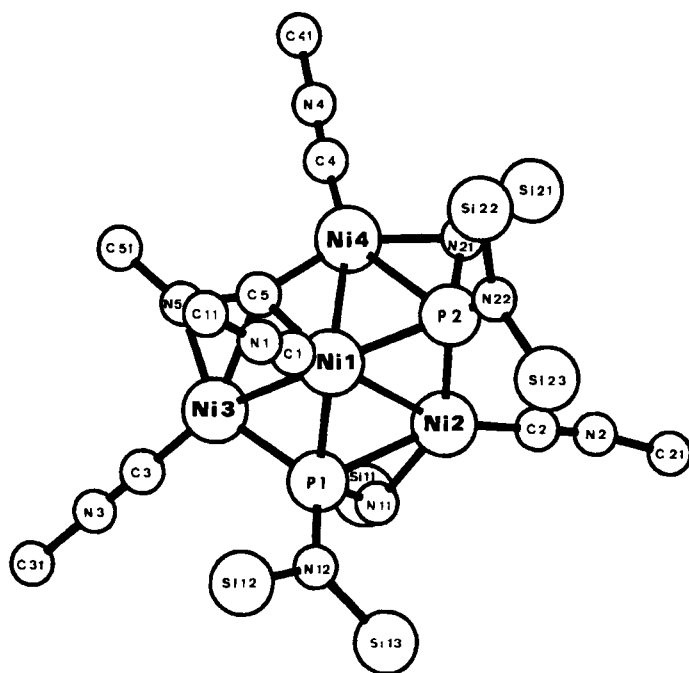


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Ni1-Ni2 2.493(2), Ni1-Ni3 2.451(2), Ni1-Ni4 2.422(2), Ni2-Ni3 3.887(2), Ni2-Ni4 3.494(2), Ni3-Ni4 3.667(2), Ni1-C5 1.913(8), Ni4-C5 1.788(11), Ni3-C5 2.112(11), Ni3-N5 1.880(9), Ni1-P1 2.195(4), Ni3-P1 2.143(3), Ni2-P1 2.372(3), Ni2-N11 1.959(8), P1-N11 1.610(10), P1-N12 1.732(8), Ni1-P2 2.176(3), Ni2-P2 2.143(4), Ni4-P2 2.409(3), Ni4-N21 1.949(8), P2-N21 1.596(8), P2-N22 1.709(9), Mittelwert der terminalen C=N-Bindungen 1.156, C5-Ebene Ni1, Ni3, Ni4 0.63, P1-Ebene Ni1, Ni2, Ni3 1.08, P2-Ebene Ni1, Ni2, Ni4 1.45; Ni3-C5-N5 61.4(6), Ni3-N5-C5 80.6(6), Ni2-P1-N11 55.0(3), Ni2-N11-P1 82.7(4), N11-P1-N12 104.3(4), Ni4-P2-N21 53.7(3), Ni4-N21-P2 85.0(4), N21-P2-N22 107.7(4); Diederwinkel: N12-P1-N11-Si11 127.9, N22-P2-N21-Si21 77.7, Ni3-C5-N5-C51 154.2.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> (Abb. 1) zeigt, daß **3** wie das Edukt **1**<sup>[3a]</sup> aus einer gestauchten trigonalen Pyramide (Abstand von Ni1 zur Ebene Ni2, Ni3, Ni4 = 1.22 Å) besteht, deren Basis (Ni2, Ni3, Ni4) deutliche Unterschiede in den Ni...Ni-Abständen (3.494(2)–3.887(2) Å) aufweist. Die Abstände des apicalen Ni1-Atoms zu den basalen Ni-Atomen liegen mit einem Mittelwert von 2.455 Å deutlich oberhalb des bei **1** (2.338 Å)<sup>[3a]</sup> gefundenen Wertes. Der Unterschied zwischen dem Abstand Ni1-C1 (1.851(13) Å = längste Bindung) und dem Mittelwert (1.770 Å) der Ni–C-Abstände zwischen den basalen Ni-Atomen und deren terminalen Me<sub>3</sub>C–NC-Liganden ist bei **3** mit 0.081 Å geringfügig; dies ist bei **1** mit 0.34 Å anders<sup>[3a]</sup>. Der strukturell interessanteste Aspekt ist die  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Koordination des C $\equiv$ N- und des –P=N-Ligandenteils (Abb. 1 sowie **D** und **E**). Me<sub>3</sub>C–NC als Vierelektronen-Donor (**E**) ergänzt den kürzlich bei [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3\text{-}\eta^2$ -CNCMe<sub>3</sub>)]<sup>[7]</sup> gefundenen Koordinationstyp, bei dem Me<sub>3</sub>C–NC als Sechselektronen-Donor (2 $\sigma$ - und 4 $\pi$ -Elektronen) fungiert, um eine neue Variante der Flächenüberbrückung. C5-N5-Abstand (1.316(13) Å) und C5-N5-C51-Winkel (131.5(9)°) sowie  $\nu(\text{CN})$  bei 1595 (s) cm<sup>–1</sup> ( $\nu(\text{CN})(\text{Pentan})$  der terminalen Liganden = 2090 (s), 2060 (vs), 2015 (sh) cm<sup>–1</sup>) charakterisieren diesen Strukturtyp.

Bei **1** konnte wegen einer Fehlordnung im Kristall für die drei verbrückenden Isocyanidliganden nicht zwischen einer Flächen- oder Kantenüberbrückung unterschieden werden<sup>[3a]</sup>; später<sup>[3b,c]</sup> wird nur noch die Kantenüberbrückung diskutiert.

Der bei **3** erstmals gefundene Koordinationstyp **D** eines dreibindigen Phosphazens (vgl. dazu die kürzlich verifizierte  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Brücke eines an einem Fe<sub>3</sub>-Cluster erzeugten Phosphaalkenliganden<sup>[8]</sup>) weist zum Unterschied von **B** und **C** folgende Besonderheiten auf: Die P=N-Bindung ist im Mittel länger (1.603 Å) als im Edukt **2** (1.545(2) Å)<sup>[9]</sup>. Bei den Koordinationstypen **B** (Pt<sub>3</sub>-Cluster mit zwei  $\mu_2\text{-}R_2N-P=NR$ - und einem  $\mu\text{-CNCMe}_3$ -Liganden)<sup>[2a]</sup> und **C** ([Re<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu\text{-Br}$ )<sub>2</sub>( $\mu\text{-RR'N-P=NR}$ )], R = SiMe<sub>3</sub>, R' = CMe<sub>3</sub>)<sup>[2b]</sup> ist die P=N-Bindung maximal 0.02 Å länger. Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale<sup>[5]</sup> von **3** sind gegenüber denen von zugesetztem **2** ( $\delta$  = 327) um ca. 155 pm hochfeldverschoben; beim Koordinationstyp **B**<sup>[2a]</sup> sind es nur ca. 30–40 ppm, bei **C**<sup>[2b]</sup> nur ca. 24 ppm.

Mit der Synthese von **3**<sup>[10]</sup> wurde ein weiteres Beispiel für die Verdrängung von verbrückenden Isocyanidliganden durch dreibindige Phosphazene gefunden. Es wird immer deutlicher, daß Liganden des Typs  $>N-P=N-$  offensichtlich ein ähnliches Koordinationsverhalten aufweisen wie Isocyanidliganden<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 16. Oktober 1984 [Z 1039]

- [1] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582.
- [2] a) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1; b) O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984.
- [3] a) V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2571; b) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *ibid.* 99 (1977) 743; c) E. L. Muetterties, E. Band, A. Kokorin, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1552.
- [4] Arbeitsvorschrift: **3**: Zu einer Lösung von 390 mg (0.477 mmol) **1**<sup>[10b]</sup> in 6 mL Benzol tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min eine Lösung von 266 mg (0.954 mmol) **2** [**12**] in 2 mL Benzol und rührt 20 min weiter. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wird der ölige Rückstand unter Rühren mit 5 mL Acetonitril versetzt, wobei ein rotes Pulver ausfällt, das nach Abpipettieren der Lösung viermal mit je 2 mL Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man nimmt **3** in 2 mL Toluol auf, versetzt mit 3 mL Acetonitril und läßt bei –20°C innerhalb 1 d auskristallisieren. Die Kristalle werden zweimal mit je 2 mL Acetonitril gewaschen und 2 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 203 mg (40%).
- [5]  $^1H$ -NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 293 K, TMS int.):  $\delta(\text{Me}_3\text{C})$  = 1.71 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 1.19 (s, 9H), 1.08 (s, 9H);  $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$  = 0.77 (s, 18H), 0.65 (s, 18H), 0.56 (s, 9H), 0.15 (s, 9H);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, 293 K, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  = 170.6 (d), 173.8 (d),  $^2J_{PP}$  = 40.6.
- [6] Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a$  = 11.449(3),  $b$  = 48.931(8),  $c$  = 13.040(4) Å,  $\beta$  = 110.88(2)°,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{calc}}$  = 1.18 g·cm<sup>–3</sup>, 8608 unabhängige Reflexe ( $M_oK_{\alpha}$ ,  $F_o^2 \geq 3.0\sigma(F_o^2)$ ,  $2\theta \leq 45^\circ$ );  $R$  = 0.071,  $R_w$  = 0.071. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51100, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2385.
- [8] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739.
- [9] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [10] Setzt man **1** und **2** im Molverhältnis 1:1 um (analog zur Arbeitsvorschrift für **3** [4]), dann bilden sich in ca. 50% Ausbeute rote Kristalle von [Ni<sub>4</sub>(CNCMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\mu_3\text{-}\eta^2$ -CNCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu_3\text{-}\eta^2$ -R<sub>2</sub>N–P=NR)], R = SiMe<sub>3</sub>,  $^1H$ -NMR (vgl. [5]):  $\delta(\text{Me}_3\text{C})$  = 1.77 (s, 9H), 1.65 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 1.23 (s, 9H), 0.81 (s, 9H);  $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$  0.73 (s, 18H), 0.39 (s, 9H);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (vgl. [5]):  $\delta$  = 178.0 (s). IR (Pentan):  $\nu(\text{CN})$  = 2090 (s), 2055 (vs), 1600 (m) cm<sup>–1</sup>.
- [11] Neueste Übersichten: Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* 32 (1980) 193; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.
- [12] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.