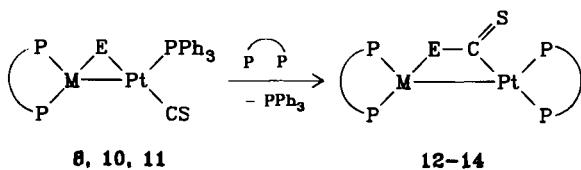


stand entspricht dem in anderen zweikernigen Platin(II)-Verbindungen^[11].

Der Versuch, die beiden einzähnigen Liganden am Platinatom Pt²⁺ in **8–11** durch ein weiteres chelatbildendes Phosphan zu ersetzen, führte zu einem überraschenden Resultat. Die Einwirkung von diphos oder dpmb auf **8, 10** und **11** ergibt die Komplexe **12–14**, die laut IR-Spektrum ein intaktes CS₂- oder CSSe-Molekül in verbrückender Position enthalten^[12]. Die Lage der CS-Valenzschwingung bei ca. 900 cm⁻¹ ist mit der der Verbindung [Pt₂Cl₂(μ -Ph₂P-CH₂-PPh₂)₂(μ -CS₂)] vergleichbar, für die eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt^[13]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **13** besteht aus zwei AB-Teilspektren, die von zwei Phosphoratom-Paaren (P_A, P_B und P_X, P_Y) in ähnlicher chemischer Umgebung herrühren^[12b].



M	E	P \wedge P
8, 12	Pt	S
10, 13	Pt	Se
11, 14	Pd	Se
		diphos
		dpmb

Die Umsetzung von **9** mit diphos liefert kein zu **12–14** analoges Produkt. Zwar wird wiederum PPh₃ verdrängt, doch weist die ν (CS)-Bande bei 1055 cm⁻¹ auf eine CS-Brücke im gebildeten Zweikernkomplex hin. Ob die Bruchstücke CS und S oder Se zum entsprechenden Heteroallen rekombinieren, hängt somit offensichtlich sowohl vom Metall als auch von den Liganden ab.

Eingegangen am 21. Februar 1985 [Z 1182]

- [1] H. Werner, O. Kolb, *Chem. Ber.* **118** (1985) 880.
- [2] J. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 359, zit. Lit.
- [3] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem. 91* (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1654.
- [4] Darstellung aus [M(η^2 -CSE)(PPh₃)₂] (E=S, Se) und diphos oder dpmb. 4: M. Ebner, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985; 5, 6: H. Werner, M. Ebner, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) C52; 7: H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff, U. Schubert, *Organometallics* **2** (1983) 891.
- [5] a) 8–11 werden durch 60–90 min Röhren einer Suspension von 0.4 mmol 4–7 in 20 mL Aceton mit einer äquimolaren Menge [Pt(PPh₃)₄] oder [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₃] hergestellt. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton und Ether gewaschen, in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und an Alox (Woelm, Aktivitätsstufe III) mit CH₂Cl₂ (**8, 9, 11**) oder Benzol (**10**) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein wenig luftempfindlicher Feststoff, der mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 70–90%; korrekte C, H, Pt, Pd-Analysen. – b) Zersetzungspunkte (Zers.-P.) durch Differentialthermoanalyse bestimmt; IR in Nujol; ³¹P-NMR (90 MHz, ext. 85% H₃PO₄) in CH₂Cl₂/C₆D₆ (1:10) mit 1% Cr(acac)₃, alle Signale dd. – 8: Zers.-P. 197°C; IR: ν (CS)=1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ (P_A)=58.79, δ (P_B)=27.56, δ (P_X)=47.83, J (P_AP_B)=147, J (P_AP_X)=3, J (P_BP_X)=27, J (Pt¹P_A)=3200, J (Pt¹P_X)=3160, J (Pt²P_B)=2330 Hz. – 9: Zers.-P. 178°C; IR: ν (CS)=1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ (P_A)=59.87, δ (P_B)=28.13, δ (P_X)=42.97, J (P_AP_B)=148, J (P_AP_X)=5, J (P_BP_X)=25, J (Pt¹P_A)=3180, J (Pt¹P_X)=3280, J (Pt²P_B)=2400 Hz. – 10: Zers.-P. 162°C; IR: ν (CS)=1305 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ (P_A)=22.47, δ (P_B)=7.18, δ (P_X)=1.22, J (P_AP_B)=184, J (P_AP_X)=24, J (P_BP_X)=18, J (Pt¹P_B)=3100, J (Pt¹P_X)=3640, J (Pt²P_A)=2060 Hz. – 11: Zers.-P. 135°C; IR: ν (CS)=1300 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ (P_A)=59.14, δ (P_B)=28.32, δ (P_X)=42.03, J (P_AP_B)=148, J (P_AP_X)=5, J (P_BP_X)=26, J (Pt²P_B)=2360 Hz.
- [6] W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta* **44** (1980) L151.
- [7] W. M. Hawling, A. Walker, M. A. Woitzik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 11.

- [8] O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2676.
- [9] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.

- [10] Kristalle aus Aceton. Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z=4$; $a=1434.7(3)$, $b=1452.8(1)$, $c=2522.3(3)$ pm, $\alpha=89.0(2)$, $\beta=88.8(1)$, $\gamma=70.8(2)$ °, $V=5257 \cdot 10^6$ pm³; $\rho_{\text{rel.}}=1.67$ g/cm³; $5^\circ < 2\theta < 32^\circ$ (Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda=71.069$ pm); 5038 unabhängige Reflexe; Lage der Platinatome mit Multan-80, Lage der übrigen Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen; $R_1=0.098$, $R_2=0.113$ für 4228 Struktur faktoren ($F_0 \geq 2.96 \sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Beispiele: [Cl(PPh₃)Pt(μ -CO)Pt(PPh₃)₂Cl]: 264.3 pm; R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 42; [(PPh₃)₂Pt(μ -S)Pt(CO)PPh₃]: 264.7 pm; A. Skapski, P. Traughton, *Chem. Commun.* **1969**, 170.

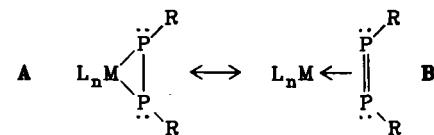
- [12] a) 12–14 werden durch 60–90 min Röhren einer Suspension von 0.15 mmol **8, 10, 11** in 10 mL Aceton mit einer äquimolaren Menge diphos oder dpmb hergestellt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 92% (12), 65% (13), 77% (14); korrekte C, H, Pt, Pd-Analysen. – b) Zersetzungspunkte, IR und ³¹P-NMR wie bei **8–11** [5]. – 12: Zers.-P. 251°C; IR: ν (CS)=885 cm⁻¹; ³¹P-NMR nicht genau analysierbar; zwei AB-Teilspektren, die stark überlagern. – 13: Zers.-P. 226°C; IR: ν (CS)=920 cm⁻¹; ³¹P-NMR: δ (P_A)=39.78, δ (P_B)=37.73, δ (P_X)=33.47, δ (P_Y)=32.83, J (P_AP_B)=46, J (P_XP_Y)=16, J (P_AP_X)=7, J (P_BP_Y)=6, J (Pt¹P_A)=4120, J (Pt¹P_B)=2600, J (Pt²P_X)=4400, J (Pt²P_Y)=2380 Hz. – 14: Zers.-P. 198°C; IR: ν (CS)=905 cm⁻¹.

- [13] T. S. Cameron, P. A. Gardner, K. R. Grundy, *J. Organomet. Chem.* **212** (1981) C19.

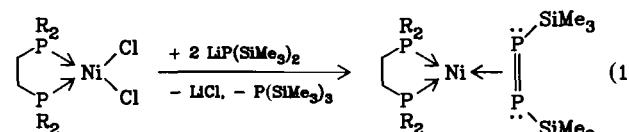
Chelatstabilisierte Diphosphen- und Diphosphorkomplexe des Nickels**

Von Hans Schäfer*, Dieter Binder und Dieter Fenske

Diphosphene R-P=P-R haben zwei freie Elektronenpaare und eine Doppelbindung und können demnach sehr unterschiedlich an Übergangsmetalle koordinieren^[1]. Wir beschäftigen uns mit Komplexen vom η^2 -Typ, in denen formal nur die Doppelbindung an ein Metallzentrum gebunden ist^[2]. Diese Koordinationsweise entspricht der Bindung von Olefinen an Übergangsmetalle.



Für eine gewisse Berechtigung beider Grenzformeln **A** und **B** sprechen sowohl die P-P-Abstände (212–215 pm)^[1a-d, 2] als auch die ³¹P-NMR-Spektren (siehe unten). Uns interessieren ausschließlich Komplexe, die formal



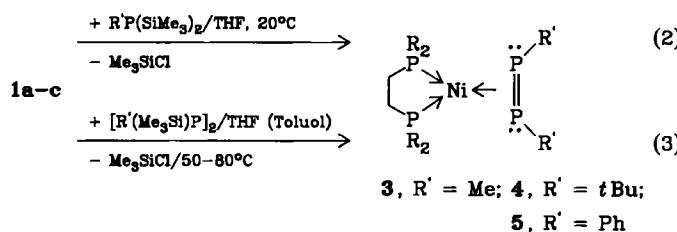
1a–c, **a**, R = Et; **b**, R = *c*-C₆H₁₁; **c**, R = Ph

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. D. Binder, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

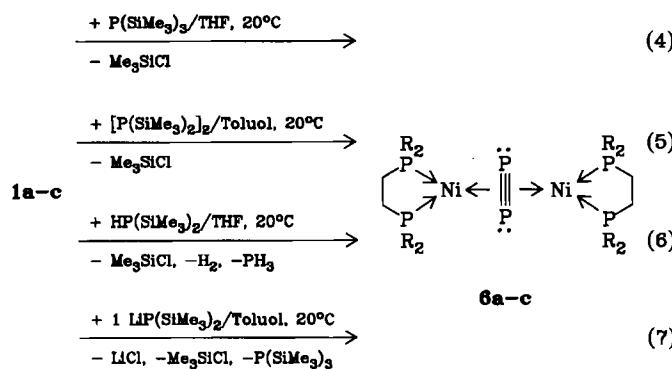
[**] Übergangsmetallphosphidokomplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Kristalldaten wurden am Institut für Kristallographie der Universität gemessen. – 9. Mitteilung: H. Schäfer, J. Zipfel, B. Gutekunst, U. Lemmert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Diphospheneinheiten enthalten, die in freiem Zustand nicht beständig sind. Die ersten P-funktionellen Verbindungen dieser Art erhielten wir aus *trans*-(R₃P)₂NiCl₂ (R=Alkyl) und LiP(SiMe₃)₂^[2]. Diese Methode lässt sich auch auf die Synthese der chelatstabilisierten Diphosphenkomplexe **2a** und **2b** übertragen [Reaktion (1)].

NMR-spektroskopisch können dabei zum Teil Zwischenstufen mit terminalen P(SiMe₃)₂-Gruppen am Nickel nachgewiesen werden. Bei **1c** überwiegen dagegen Redoxreaktionen unter Bildung von (Me₃Si)₂P-P(SiMe₃)₂ und (chelat)₂Ni. Setzt man **1a-c** mit LiP(R')SiMe₃ (R'=Me, tBu, Ph) um, so beobachtet man im wesentlichen ebenfalls Redoxreaktionen zu Diphosphanen und (chelat)₂Ni. Komplexe mit Diphosphen-Liganden (PR)₂ sind jedoch durch die sehr einfache Reaktion (2), in einigen Fällen besser aus silylierten Diphosphanen [Reaktion (3)], zugänglich.



Versucht man, analog aus **1a-c** und P(SiMe₃)₃ oder (Me₃Si)₂P-P(SiMe₃)₂ Komplexe mit (PSiMe₃)₂-Liganden oder aus **1a-c** und HP(SiMe₃)₂ Komplexe mit (PH)₂-Liganden darzustellen, bilden sich überraschenderweise die P₂-Komplexe **6a-c**.



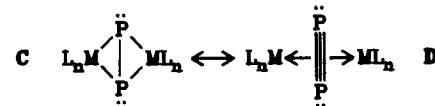
6a und **6b** lassen sich auch nach Reaktion (1) bei 1:1-Stöchiometrie NMR-spektroskopisch nachweisen. Selbst die Abspaltung der Me₃Si-Gruppen in **2a** und **2b** mit Methanol führt – vermutlich über (PH)₂-Komplexe – schließlich zu **6a** bzw. **6b**.



Bei allen Reaktionen (1)-(8) werden wechselnde Mengen an (chelat)₂Ni gebildet, was zum Teil die Isolierung der Diphosphen- oder Diphosphorkomplexe erschwert. Als präparativ günstigste Methode zur Synthese von **6a-c** erwies sich Reaktion (6).

Die (chelat)Ni-Gruppe ist als 14-Elektronenteilchen nach Hoffmann^[3] isolobal mit der CH₂-Gruppe. Nach der mesomeren Grenzformel **C** sind die Komplexe **6a-c** dem-

nach formal Bicyclobutanderivate und als solche eine neue Art von P₂-Komplexen, analog zum As₂-Komplex [(C₅Me₅)(CO)₂Mn]₂As₂ von Herrmann et al.^[4].



Bei allen bisher bekannten P₂-Komplexen war die P₂-Gruppe an zwei 15-Elektronenteilchen gebunden, die als zur CH-Gruppe isolobale Einheiten durch eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft waren, so daß ein geschlossenes Tetraeder resultierte^[5]. **6a** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit^[6]. Die beiden Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Faltungswinkel zwischen den (NiP₂)-Ebenen (95.4° bzw. 98.3°; siehe Abb. 1). Dies dürfte auf Packungseffekte zurückzuführen sein und hat zur Folge,

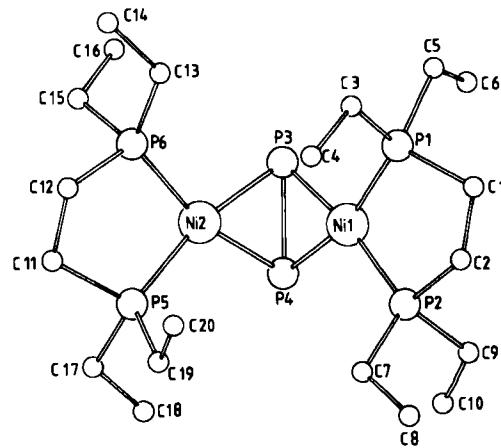


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** (Molekül 1) im Kristall. Die Ni-Atome sind nahezu planar von je vier P-Atomen umgeben und liegen 9 pm unterhalb der ausgleichenden Ebene. Faltungswinkel [°]: Ni1-P1 212.5(5), Ni1-P2 213.1(4), Ni1-P3 223.8(5), Ni1-P4 223.1(5), Ni1-Ni2 290.8(3), P3-P4 212.1(6), Ni2-P3 223.3(3), Ni2-P4 223.3(3), Ni2-P5 213.4(4), Ni2-P6 214.9(5), P-C 182-186(1); Ni1-P3-P4 61.5(2), P3-P4-Ni1 61.8(2), P3-Ni1-P4 56.7(2), P1-Ni1-P2 91.5(2), P3-Ni1-P1 101.9(3), P4-Ni1-P2 109.6(2), P3-Ni1-P2 165.7(2), P4-Ni1-P1 158.3(2), Ni1-P3-Ni2 81.1(2), Ni1-P4-Ni2 81.3(2). Die Abstände in Molekül 2 entsprechen innerhalb der Standardabweichung den oben angegebenen Werten.

daß sich die Ni–Ni-Abstände deutlich unterscheiden (291 bzw. 296 pm; keine Ni–Ni-Bindung). Die Analogie zur Hauptgruppenchemie wird aus der Struktur von **6a** (siehe Abb. 1) bei einem Vergleich mit dem Tetraphosphabicyclobutan-Derivat P₄[N(SiMe₃)₂]₂^[7] deutlich. Sowohl der P–P-Abstand als auch der Faltungswinkel sind denen im P₄-Derivat (P–P=213 pm, Faltungswinkel 95.2°) sehr ähnlich. Der Ni–Ni-Abstand in **6a** entspricht dem transanularen P–P-Abstand (281 pm) des geöffneten P₄-Tetraeders. Der P–P-Abstand der P₂-Gruppe von **6a** liegt mit 212 pm wie auch bei anderen P₂-Komplexen^[5] zwischen den typischen Werten für Einfachbindungen (220–225 pm) und den Werten für eine PP-Doppelbindung in sterisch abgeschirmten freien Diphosphenen (200–205 pm)^[8]. Dies ist analog zur CC-Bindung in Alkinkomplexen wie [(cod)Ni]₂(CPh)₂^[9] und stützt die mesomere Grenzformel **D**^[10].

Tabelle 1. $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Daten der Diphosphen- und Diphosphorkomplexe. Standard: 85% H_3PO_4 , Hochfeldsignale negatives Vorzeichen, $\delta \pm 1 \text{ ppm}$; $J \pm 1 \text{ Hz}$.

Solvens [a]	$\delta(^{31}\text{P})$ (chelat)	$\delta(^{31}\text{P})$ (P_2R_2)	$J(\text{PNiP})$ [b]
2a	Tol	+ 58 (t)	- 101 (t)
2b	Tol	+ 76 (t)	- 103 (t)
3b	THF	+ 72 (t)	- 30 (t)
4a	Tol	+ 53 (t)	+ 55 (t)
4b	THF	+ 68 (t)	+ 39 (t)
4c	THF	+ 52 (t)	+ 66 (t)
5a	Tol	+ 58 (t)	- 19 (t)
5b	Tol	+ 75 (t)	- 34 (t)
		$\delta(^{31}\text{P})$ (chelat)	$\delta(^{31}\text{P})$ (P_2)
			$J(\text{PNiP})$ [c]
6a	Tol	+ 55 (t)	+ 133 (q)
6b	Tol	+ 67 (t)	+ 135 (q)
6c	Tol	+ 48 (t)	+ 161 (q)

[a] Tol = Toluol, THF = Tetrahydrofuran. [b] AA'XX'-Spektren, $J(\text{PNiP}) = 1/2[cis-^2J(\text{AX}) + trans-^2J(\text{AX}')]$; da $^1J(\text{PP}) \gg$ alle $^2J(\text{PNiP})$, resultieren zwei Pseudotriplets, die keine weitere Berechnung von Kopplungskonstanten ermöglichen. [c] A₂A'XX'-Spektren, $J(\text{PNiP})$ wie bei [a], Pseudotriplett und Pseudoquintett, keine weitere Berechnung von Kopplungskonstanten möglich.

Zur Charakterisierung der Diphosphen- und der Diphosphorkomplexe dienen vor allem^[11] die $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektren. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, findet man bei 2–6 einfache Aufspaltungsmuster. Die Signale der Diphosphenliganden zeigen erhebliche Tieffeldverschiebungen gegenüber denen von P-haltigen Dreiringen^[12], die der mesomeren Grenzformel **A** entsprechen. Die Signale der Diphosphenliganden liegen jedoch bei weit höherem Feld als die von freien Diphosphenen^[8]. Die Signale der P_2 -Liganden (siehe Tabelle 1) weisen im Vergleich zu denen von $\text{P}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[7] eine Tieffeldverschiebung von 350–450 ppm auf, so daß die mesomere Grenzformel **D** nicht vernachlässigt werden darf.

Arbeitsvorschriften

2a [Reaktion (1):] Zu einer Suspension von 2.5 g (7.5 mmol) **1a** in 50 mL Toluol wird unter Rühren bei -30°C unter Ar langsam eine Lösung von 4.7 g (15 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8$ THF getropft (THF = Tetrahydrofuran). Nach 2 d bei -20°C erwärmt man langsam auf 20°C , filtriert und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei -78°C und -20°C erhält man 1.31 g (37%) **2a**, rotbraune Kristalle. – **2b** wird analog aus 2 g (3.6 mmol) **1b** und 2.26 g (7.2 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8$ THF synthetisiert. Der durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird mit Pentan gewaschen, bis ein gelbes Pulver verbleibt. Umkristallisation aus Toluol bei -20°C ergibt 0.69 g (28%) **2b**, gelbe Kristalle.

4c [Reaktion (3):] Eine Suspension von 2 g (3.8 mmol) **1c** in 20 mL THF und 1.22 g (3.8 mmol) [(iBu)(Me₂Si)P]₂ wird unter Ar 20 h auf 50°C erhitzt. Der Rückstand nach Eindampfen im Vakuum bei 20°C wird bei -20°C aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 1.45 g (60%) **4c**, orangefarbene Kristalle. – **5b** [Reaktion (2):] Eine Suspension von 2 g (3.6 mmol) **1b** in 60 mL THF und 1.83 g (7.2 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ wird unter Ar 10 d bei 20°C gerührt. Die Suspension (grüner Feststoff in grünlich-gelber Lösung) wird im Vakuum bei 20°C eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 bei -20°C ergibt 1.12 g (44%) **5b**, gelbe Kristalle.

6a [Reaktion (6):] Eine Suspension von 2 g (6 mmol) **1a** in 60 mL THF und 2.13 g (12 mmol) $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ wird unter Ar 2 h gerührt. Der Rückstand nach Eindampfen im Vakuum bei 20°C wird aus Pentan bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.04 g (59%) **6a**, braune Kristalle. – **6c** wird analog aus 5 g (9.5 mmol) **1c** und 3.37 g (19 mmol) $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ in 130 mL THF erhalten. Zur Isolierung wird die Lösung im Vakuum bei 20°C auf die Hälfte eingegengt, 2 d auf -78°C gekühlt und filtriert. Die Mutterlauge wird bei 20°C im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Toluol bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.86 g (31%) **6c** · 3Toluol, braune Kristalle.

Eingegangen am 18. Februar,
ergänzt am 3. April 1985 [Z 1179]

[1] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 212; E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta Cryst.*

Stallogr. B 33 (1977) 2608; b) P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281; c) J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. P. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932; d) J. Chatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2237; d) D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635; e) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; f) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; g) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750; h) J. Born, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* 95 (1983) 1018 bzw. 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.

[2] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 748.

[3] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.

[4] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.

[5] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 61; G. Várádi, A. Vizi-Orosz, S. Vastag, G. Pályi, *ibid.* 108 (1976) 225; C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3054; H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968.

[6] **a**: azentrische Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $Z=8$, $a=1791.4(11)$, $b=1201.0(6)$, $c=2691.5(15)$ pm (180 K), $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.1 \text{ cm}^{-1}$. Syntex R3, bis $2\theta=50^\circ$, 5043 Reflexe, davon 3440 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, Ni und P anisotrop, C isotrop, H-Lagen berechnet und als starre Gruppen verfeinert. $R_1=0.064$, $R_2=0.069$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51389, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.

[8] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.

[9] V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8289; E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *ibid.* 100 (1978) 2090; N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, R. F. D. Stansfield, F. Gordon, A. Stone, M. D. O. Thomas, J. Vicente, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 930.

[10] Der Ni-Ni-Abstand in **6a** ist wesentlich größer als in $[(\text{cod})\text{Ni}]_2(\text{CPh})_2$ (262 pm) [9], weil der Faltungswinkel in **6a** größer und die Ni–P-Bindung länger als die Ni–C-Bindung in $[(\text{cod})\text{Ni}]_2(\text{CPh})_2$ ist, so daß in **6a** keine direkte Ni–Ni-Wechselwirkung angenommen werden muß.

[11] Alle bisher isolierten Diphosphenkomplexe lassen sich im Hochvakuum weitgehend unzersetzt verdampfen, so daß in den Massenspektren die Molekülpeaks mit brauchbaren relativen Intensitäten auftreten. Die P_2 -Komplexe **6a**–**c** ergeben in den Massenspektren die Molekülpeaks, wenn überhaupt, nur in Spuren.

[12] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.

Chelatligandgesteuerter η^1 - η^2 -Koordinationswechsel bei Amino(imino)phosphan-Liganden sowie deren Überführung in ein Nickelaazadiphosphetidin

Von Otto J. Scherer*, Richard Walter und William S. Sheldrick

Amino(imino)phosphane, isolierbare Verbindungen mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl zwei, sind vielseitige Liganden^[1,2]. Aus dem Nickelkomplex **1** und dem Amino(imino)phosphan **2** (Molverhältnis 1:3) erhält man den Synthesebaustein **3** mit terminaler P-Koordination des Liganden **2**. Während der dreizähnige Chelatligand **7** mit **3** so reagiert, daß in **4** der η^1 -Koordinationstyp

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Walter, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern