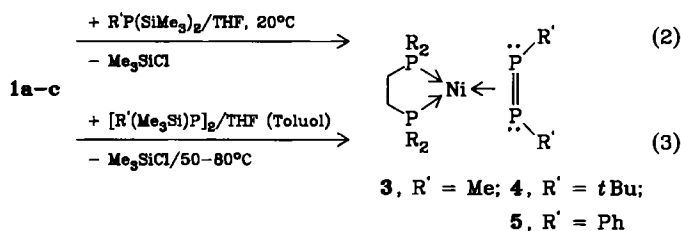


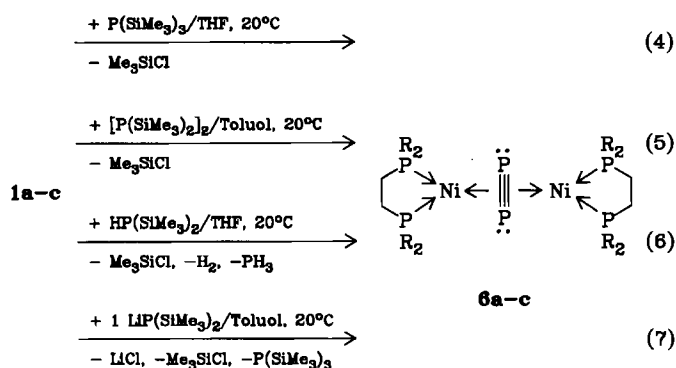


Diphospheneinheiten enthalten, die in freiem Zustand nicht beständig sind. Die ersten P-funktionellen Verbindungen dieser Art erhielten wir aus *trans*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> (R=Alkyl) und LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[2]</sup>. Diese Methode läßt sich auch auf die Synthese der chelatstabilisierten Diphosphenkomplexe **2a** und **2b** übertragen [Reaktion (1)].

NMR-spektroskopisch können dabei zum Teil Zwischenstufen mit terminalen P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen am Nickel nachgewiesen werden. Bei **1c** überwiegen dagegen Redoxreaktionen unter Bildung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>P–P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (chelate)<sub>2</sub>Ni. Setzt man **1a–c** mit LiP(R')SiMe<sub>3</sub> (R'=Me, *t*Bu, Ph) um, so beobachtet man im wesentlichen ebenfalls Redoxreaktionen zu Diphosphanen und (chelate)<sub>2</sub>Ni. Komplexe mit Diphosphen-Liganden (PR')<sub>2</sub> 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(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>P–P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Komplexe mit (PSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden oder aus **1a–c** und HP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Komplexe mit (PH)<sub>2</sub>-Liganden darzustellen, bilden sich überraschenderweise die P<sub>2</sub>-Komplexe **6a–c**.



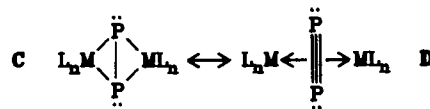
**6a** und **6b** lassen sich auch nach Reaktion (1) bei 1:1-Stöchiometrie NMR-spektroskopisch nachweisen. Selbst die Abspaltung der Me<sub>3</sub>Si-Gruppen in **2a** und **2b** mit Methanol führt – vermutlich über (PH)<sub>2</sub>-Komplexe – schließlich zu **6a** bzw. **6b**.



Bei allen Reaktionen (1)–(8) werden wechselnde Mengen an (chelate)<sub>2</sub>Ni 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 (chelate)Ni-Gruppe ist als 14-Elektronenteilchen nach Hoffmann<sup>[3]</sup> isolobal mit der CH<sub>2</sub>-Gruppe. Nach der mesomeren Grenzformel **C** sind die Komplexe **6a–c** dem-

nach formal Bicyclobutenderivate und als solche eine neue Art von P<sub>2</sub>-Komplexen, analog zum As<sub>2</sub>-Komplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub>As<sub>2</sub> von Herrmann et al.<sup>[4]</sup>.



Bei allen bisher bekannten P<sub>2</sub>-Komplexen war die P<sub>2</sub>-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<sup>[5]</sup>. **6a** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit<sup>[6]</sup>. Die beiden Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Faltungswinkel zwischen den (NiP<sub>2</sub>)-Ebenen (95,4° bzw. 98,3°; siehe Abb. 1). Dies dürfte auf Packungseffekte zurückzuführen sein und hat zur Folge,

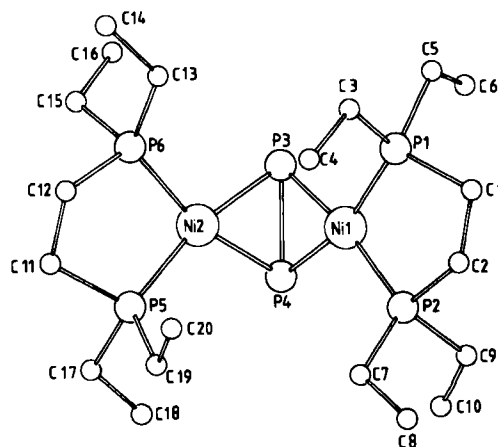


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** (Molekül 1) im Kristall. Die Ni-Atome sind nahezu planar von je vier P-Atomen umgeben und liegen 9 pm unterhalb der ausgleichenden Ebene. Faltungswinkel (Ni1-P3-P4 – Ni2-P3-P4) 95,4°. Wichtigste Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni1-P1 212,5(5), Ni1-P2 213,1(4), 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 P<sub>4</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[7]</sup> deutlich. Sowohl der P–P-Abstand als auch der Faltungswinkel sind denen im P<sub>4</sub>-Derivat (P–P = 213 pm, Faltungswinkel 95,2°) sehr ähnlich. Der Ni–Ni-Abstand in **6a** entspricht dem transannularen P–P-Abstand (281 pm) des geöffneten P<sub>4</sub>-Tetraeders. Der P–P-Abstand der P<sub>2</sub>-Gruppe von **6a** liegt mit 212 pm wie auch bei anderen P<sub>2</sub>-Komplexen<sup>[5]</sup> zwischen den typischen Werten für Einfachbindungen (220–225 pm) und den Werten für eine PP-Doppelbindung in sterisch abgeschirmten freien Diphosphenen (200–205 pm)<sup>[8]</sup>. Dies ist analog zur CC-Bindung in Alkylkomplexen wie [(cod)Ni]<sub>2</sub>(CPh)<sub>2</sub><sup>[9]</sup> und stützt die mesomere Grenzformel **D**<sup>[10]</sup>.

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Diphosphen- und Diphosphorkomplexe. Standard: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Hochfeldsignale negatives Vorzeichen,  $\delta \pm 1$  ppm;  $J \pm 1$  Hz.

	Solvens [a]	$\delta(^{31}\text{P})$ (chelate)	$\delta(^{31}\text{P})$ ( $\text{P}_2\text{R}_2$ )	$J(\text{PNiP})$ [b]
2a	Tol	+ 58 (t)	– 101 (t)	28
2b	Tol	+ 76 (t)	– 103 (t)	24
3b	THF	+ 72 (t)	– 30 (t)	28
4a	Tol	+ 53 (t)	+ 55 (t)	25.5
4b	THF	+ 68 (t)	+ 39 (t)	20
4c	THF	+ 52 (t)	+ 66 (t)	21
5a	Tol	+ 58 (t)	– 19 (t)	30
5b	Tol	+ 75 (t)	– 34 (t)	27

		$\delta(^{31}\text{P})$ (chelate)	$\delta(^{31}\text{P})$ ( $\text{P}_2$ )	$J(\text{PNiP})$ [c]
6a	Tol	+ 55 (t)	+ 133 (q)	33
6b	Tol	+ 67 (t)	+ 135 (q)	27.5
6c	Tol	+ 48 (t)	+ 161 (q)	28

[a] Tol = Toluol, THF = Tetrahydrofuran. [b]  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektren,  $J(\text{PNiP}) = 1/2[\text{cis-}^2J(\text{AX}) + \text{trans-}^2J(\text{AX}')]$ ; da  $^1J(\text{PP}) \gg$  alle  $^2J(\text{PNiP})$ , resultieren zwei Pseudotriplets, die keine weitere Berechnung von Kopplungskonstanten ermöglichen. [c]  $\text{A}_2\text{A}'_2\text{X}'\text{X}'$ -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<sup>[11]</sup> die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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<sup>[12]</sup>, die der mesomeren Grenzformel A entsprechen. Die Signale der Diphosphorliganden liegen jedoch bei weit höherem Feld als die von freien Diphosphenen<sup>[8]</sup>. Die Signale der  $\text{P}_2$ -Liganden (siehe Tabelle 1) weisen im Vergleich zu denen von  $\text{P}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[7]</sup> 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 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)  $[(t\text{Bu})(\text{Me}_3\text{Si})\text{P}]_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 eingengt, 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** **3-Toluol**, 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 Cry-*

*stallogr.* B33 (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; *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; K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750; M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 106 (1984) 1495; f) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *ibid.* 105 (1983) 7751; *Organometallics* 3 (1984) 1044; g) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; h) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* 95 (1983) 1018 bzw. 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.

[2] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr.* B38 (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. Várad, 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] **6a**: azentrische Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ ,  $Z=8$ ,  $a=1791.4(11)$ ,  $b=1201.0(6)$ ,  $c=2691.5(15)$  pm (180 K).  $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.1$  cm<sup>–1</sup>. Syntax 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  $\text{P}_2$ -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 $\eta^1$ - $\eta^2$ -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<sup>[1,2]</sup>. 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 dreizählige Chelatligand **7** mit **3** so reagiert, daß in **4** der  $\eta^1$ -Koordinations-

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