

ganobimetallkomplexen, aus denen durch reduktive Eliminierung intermetallische Verbindungen oder Carbide entstehen.

### Experimentelles

Die Versuche wurden unter Argon in entgasten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Bei allen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurde  $[\text{D}_8]\text{THF}$  als Referenz verwendet.

3: Zu einer Lösung von 5.51 g (66.8 mmol) **1** in 30 mL THF wurde unter Rühren eine Lösung von 5.68 g (30.2 mmol) **2** in 40 mL THF innerhalb von 45 min getropft; die dabei entstehenden Gase wurden in einer Gasbürette aufgefangen und massenspektroskopisch analysiert. Nach 18 h Rühren bei 25°C wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.1 mbar) in zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen (–78 und –196°C) kondensiert. Die Inhalte der –78°C- und der –196°C-Kühlfallen wurden getrennt analysiert (GC- oder MS-Analyse). Der Rückstand wurde in THF aufgenommen, die Suspension 12 h gerührt, der schwarze Feststoff filtriert, mit THF und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.91 g (93.1%). Elementaranalyse: Pd 76.29%, Mg 17.58%, C 4.93%, H 1.11% ( $\text{PdMg}_{1.01}\text{C}_{0.57}\text{H}_{1.54}$ ).

5: 0.71 g (8.61 mmol) **1** und 1.65 g (8.60 mmol) **2** wurden in jeweils 20 mL THF gelöst, die Lösungen auf –78°C gekühlt und vereinigt. Nach 24 h Rühren bei –78°C wurde der weiße Niederschlag bei –78°C abfiltriert, mit kaltem THF und kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei –78°C getrocknet. Tieftemperatur-Elementaranalyse für **5**·6 THF: Pd 14.69%, Mg 3.54%, C 48.11%, H 8.38% (Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr). Für die Zersetzungsexperimente (Tabelle 1) wurde **5** analog hergestellt.

Eingegangen am 24. Mai,  
veränderte Fassung am 8. August 1988 [Z. 2773]

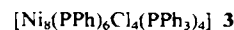
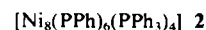
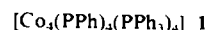
- [1] a) H. Buchner: *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Berlin 1982; b) E. Amberger, U. Siefken, *J. Less-Common Met.* **75** (1980) 273.
- [2] P. D. Dapkus, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **12** (1982) 243.
- [3] a) B. Bogdanović, K.-H. Claus, S. Gürtzgen, B. Spliethoff, U. Wilczok, *J. Less-Common Met.* **131** (1987) 163; b) B. Bogdanović, U. Wilczok (Studiengesellschaft Kohle mbH), Offenlegungsschrift DE 3613532.
- [4] B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **97** (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 262.
- [5] a) Kubisches  $\text{MgPd}$  ( $\text{CsCl}$ -Typ): S. N. Sharma, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* **104** (1984) L5; b) P. I. Kripjakevič, E. I. Gladyshevskij, *Kristallografiya* **5** (1960) 577.
- [6] Tetragonales  $\text{Mg}_{50}\text{Pd}_{50}$  (AuCu-Typ): L. Westin, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2574; *Chem. Commun. Univ. Stockholm Nr. 5* (1972) 1.
- [7] Pd und Mg in feinverteilter aktiver Form reagieren mit  $\text{H}_2$  unter diesen Bedingungen: U. Wilczok, unveröffentlicht.
- [8] B. Bogdanović, S. C. Huckett, B. Spliethoff, U. Wilczok, *Z. Phys. Chem.* (Munich), im Druck.
- [9] Eine auf –78°C gekühlte Lösung von 0.066 g (0.80 mmol) **1** in 1.9 mol  $[\text{D}_8]\text{THF}$  wurde bei –78°C zu 0.067 g (0.36 mmol) **2** gegeben. Nach 2 h Rühren wurde auf –55°C erwärmt und ein Teil der Lösung in ein NMR-Röhrchen umgefüllt, das anschließend unter Ar abgeschmolzen wurde.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $T = -60^\circ\text{C}$ :  $\delta = 6.34$  (ddt,  $^1J_{\text{H},\text{H}} = 9.6$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 16.6$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 9.2$  Hz; H6), 4.53 (m,  $^1J_{1,2,3} = 7.6$ , 7.2,  $^1J_{1,4,5} = 12.6$ , 13.0 Hz; H1), 3.99 (dd,  $^2J_{7,8} = 3.6$  Hz; H8), 3.49 (dd; H7), 2.15, 2.11 (je d; H2, H3), 1.80 (d; H10), 1.65, 1.59 (je d; H4, H5), 1.36 (t; H14), 1.14 (t; H18), 1.11 (t; H16), 0.88 (m; H12), 0.79 (m; H13), –0.86 (q; H15, H17);  $T = -30^\circ\text{C}$ : Verbreiterung der Signale im Bereich von  $\delta = 6.2$ , 1.8, 0.9, –0.9;  $T = -10^\circ\text{C}$ :  $\delta = 6.24$  (quint,  $^3J_{7,8} = 11.3$  Hz; H7), 5.03 (tt,  $^1J_{1,2} = 7.5$ ,  $^1J_{1,3} = 13.3$  Hz; H1), 2.87 (d; H2), 2.32 (d; H8), 2.05 (d; H3), 1.4 (m; H5, H6), 1.16 (t; H18), 0.66 (m; H4), –0.76 (br.; H17); 25°C:  $\delta = 6.26$  (quint;  $\text{Mg}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$  **4**), 5.76 (m;  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ), 5.35 (s;  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.98 (m; Z-H von  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ), 4.88 (m; E-H von  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ), 2.34 (d;  $\text{Mg}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$  **4**), 1.67 (m;  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ), 1.18 (t; H18), 0.84 (s;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), –0.78 (q; H17).
- [10] W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [11]  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): **5** ( $T = -80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 153.2$  (d,  $J_{\text{CH}} = 142 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 113.5 (d,  $J_{\text{CH}} = 146 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 91.4 (t,  $J_{\text{CH}} = 151 \pm 1$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 49.7, 46.3 (je t,  $J_{\text{CH}} = 154$ ,  $153 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 24.2 (t;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 23.2 (q,  $J_{\text{CH}} = 122 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 15.5 (q,  $J_{\text{CH}} = 120 \pm 1$  Hz;  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 8.8 (t,  $J_{\text{CH}} = 123 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 2.4 (t,  $J_{\text{CH}} = 102 \pm 1$  Hz;  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), –6 ( $T = -10^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 149.7$  (d,  $J_{\text{CH}} = 138 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 119.9 (d,  $J_{\text{CH}} = 150 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 56.7 (t,  $J_{\text{CH}} = 155 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ), 18.7 (q,  $J_{\text{CH}} = 125 \pm 1$  Hz;  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 2.4 (t,  $J_{\text{CH}} = 122 \pm 2$  Hz;  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ). Die Resonanzsignale der beiden terminalen C-Atome der  $\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ -Gruppe sind wegen eines Austauschprozesses, der auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennbar ist, zu breit, um beobachtet werden zu können.

- [12]  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ :  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $T = -80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 15.2$  ( $J_{\text{CH}} = 120 \pm 1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), –1.3 ( $J_{\text{CH}} = 106 \pm 1$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).
- [13] a) A. D. Pajerski, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2660; b) E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, Jr., *ibid.* **107** (1985) 432; c) P. Sobota, M. Nowak, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 1.
- [14] S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, S. Salz, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 675.
- [15]  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.2 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 153.5$  ( $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$ ), 112.0 ( $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$ ), 91.5 ( $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$ ), 51.6, 44.0 ( $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$ ), 22.6 ( $\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCH}_3)$ ), –12.0 ( $\text{Pd}(\text{CH}_3)$ ) (S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, unveröffentlicht).
- [16] H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1976.
- [17] K. Jonas, G. Koeppe, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 923.
- [18] a) R. J. Cross, F. Glockling, *J. Organomet. Chem.* **3** (1969) 253; b) G. B. McVicker, R. S. Matyas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 972; c) H. Felkin, P. J. Knowles, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) C14; d) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4469; e) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 44; f) S. Kato, M. Wakamatsu, M. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **78** (1974) 405; g) G. B. McVicker, *Inorg. Chem.* **14** (1974) 2087; h) M. L. H. Green, T. Luongthi, G. A. Moser, I. Packer, F. Pettit, D. M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1988; i) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **146** (1978) 151; j) H. Schenkluhn, *Dissertation*, Universität Bochum 1971; k) G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185.
- [19] a) P. W. Jolly in G. W. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, S. 81; b) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 943.
- [20] a) M. J. Chetcuti, M. H. Chisholm, K. Følting, D. A. Haitko, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2138; b) K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *ibid.* **104** (1982) 7325.
- [21] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2915.

## $[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-As})_6(\text{PPh}_3)_5\text{Cl}_3]$ , ein kubisch innenzentrierter $\text{Ni}_9$ -Cluster\*\*

Von Dieter Fenske\*, Kurt Merzweiler und Johannes Ohmer  
Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphankomplexe elektronenreicher Übergangsmetall-halogenide reagieren mit  $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) und  $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}$ ) unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Gemischen metallreicher Cluster. Beispielsweise erhält man bei der Umsetzung von  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) mit  $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$  in sehr hohen Ausbeuten die Cluster **1–3**.



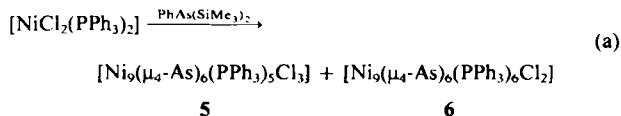
In diesen Verbindungen liegen  $\text{Co}_4$ -Tetraeder bzw. verzerrt kubische  $\text{Ni}_8$ -Polyeder vor, deren Flächen von PPh-Liganden überdacht sind<sup>[1]</sup>.

Dagegen entsteht bei der analogen Reaktion von  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  der Komplex  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-As})_3(\mu_3\eta^3\text{-As}_3)(\text{PPh}_3)_4]$  **4**. Er bildet sich infolge einer Redoxreaktion, bei der alle As–C-Bindungen von  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  gespalten werden<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. K. Merzweiler, Dr. J. Ohmer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir haben nun die Reaktion von  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  untersucht [Gl. (a)]. Dabei beobachtet man eine rasche Auflösung des in THF schwerlöslichen  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ; aus der intensiv braunen Lösung fällt (neben wenig metallischem Nickel) ein kristallines Gemenge verschiedener Cluster aus<sup>[3]</sup>. Kristalle von **5** und **6** (Ausbeute: 50% bezogen auf Ni) erhält man durch Behandeln des Niederschlags mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und anschließendes Übersichten mit Hexan.



Analog erhält man aus  $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) Derivate von **5**. Die IR-Spektren von **5** und **6** sind oberhalb  $\tilde{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$  praktisch identisch mit dem Spektrum von  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , und die Aufnahme von NMR-Spektren ist aufgrund der geringen Löslichkeit und des Paramagnetismus von **5** problematisch. Nach einer Kristallstrukturanalyse enthalten **5** und **6** das gleiche Clustergerüst<sup>[4]</sup>. Die genaue Strukturbestimmung von **6** ist jedoch wegen einer Fehlordnung der  $\text{PPh}_3$ -Liganden und der mitkristallisierenden  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Moleküle nicht möglich. In **5** (Abb. 1) liegt ein kubischer  $\text{Ni}_8$ -Cluster vor ( $\text{Ni}1\text{--Ni}8$ ), in dessen Zentrum sich ein weiteres Ni-Atom ( $\text{Ni}9$ ) befindet. Dabei sind die Abstände zwischen den Ni-Atomen des Kubus (277–285 pm) etwa 40 pm länger als die zum zentralen  $\text{Ni}9$  (238–248 pm).

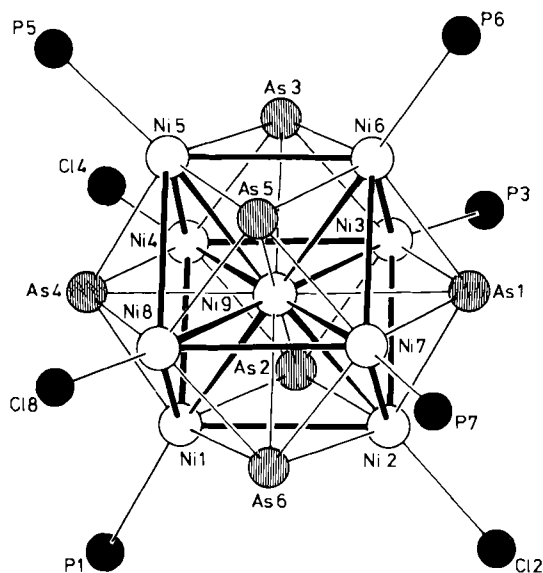


Abb. 1. Struktur von **5** (ohne Phenylgruppen) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  ( $\pm 0.1^\circ$ ): Ni–Ni (im  $\text{Ni}_8$ -Kubus) 276.9–284.6(5), Ni–Ni9 238.2–248.4(6), Ni(1–8)–As 229.8–235.0(5), Ni9–As 261.0–264.1(6), Ni–Cl 216.5–218.1(7), Ni–P 217.7–222.9(9); Ni–Ni–Ni (im  $\text{Ni}_8$ -Kubus) 87.0–92.4, Ni–Ni9–Ni 69.8–71.2, 108.6–110.2, 178.4–179.7, Ni–As–Ni 72.6–75.1, 115.9–119.1, Ni(1–8)–As–Ni9 57.0–59.6.

Die Bindungen von  $\text{Ni}9$  zu den Ni-Atomen, an die ein  $\text{Cl}^\ominus$  gebunden ist ( $\text{Ni}2$ ,  $\text{Ni}4$ ,  $\text{Ni}8$ ), sind signifikant länger (245–248 pm) als die übrigen Ni–Ni-Bindungen (238–242 pm). Die Abstände im  $\text{Ni}_8$ -Kubus von **5** unterscheiden

sich zudem deutlich von den Werten (251–269 pm) für  $\text{Ni}_8$ -Cluster ohne interstitielles Ni-Atom<sup>[1–5]</sup>.  $\text{Ni}1\text{--Ni}8$  sind jeweils verzerrt tetraedrisch von drei  $\mu_4$ -As- und einem  $\text{Cl}^\ominus$ -Liganden ( $\text{Ni}2$ ,  $\text{Ni}4$ ,  $\text{Ni}8$ ) bzw. von drei  $\mu_4$ -As-Liganden und dem P-Atom einer  $\text{PPh}_3$ -Gruppe ( $\text{Ni}1$ ,  $\text{Ni}3$ ,  $\text{Ni}5$ ,  $\text{Ni}6$ ,  $\text{Ni}7$ ) koordiniert. Mit 230–235 pm sind die  $\text{Ni}(1\text{--}8)\text{--As}$ -Bindungen nur etwa 30 pm kürzer als die Abstände von  $\text{Ni}9$  zu den  $\mu_4$ -As-Brücken (261–264 pm).

Zählt man den  $\mu_4$ -As-Liganden als 3e- und  $\text{PPh}_3$  sowie  $\text{Cl}^\ominus$  als 2e-Donoren, so enthalten **5** und **6** 121 bzw. 122 Valenzelektronen, eine bemerkenswerte Näherung an die nach der 18-Elektronenregel zu erwartende Valenzelektronenzahl 122, obwohl man nicht davon ausgehen kann, daß im  $\text{Ni}_9$ -Gerüst Ni–Ni-Zweizentrenbindungen existieren. Für Cluster mit interstitiellen Metallatomen wurde von Mingos eine Elektronenabzählregel entwickelt<sup>[6]</sup>, nach der die Zahl der Valenzelektronen in dicht gepackten Metallclustern  $12n_s + \Delta i$  ( $n_s$  = Zahl der Metallatome an der Clusteroberfläche,  $\Delta i$  = vom Clustertyp und vom Zentralatom abhängige Elektronenzahl) betragen soll. Für kubisch innenzentrierte Metallcluster von Au, Rh und Pt ist  $\Delta i$  18 bzw. 24. Unter der Voraussetzung ähnlicher Bindungsverhältnisse in den  $\text{Ni}_9$ -Clustern sollten **5** und **6** entweder 114 oder 120 Valenzelektronen enthalten. Die tatsächlichen Valenzelektronenzahlen von **5** und **6** zeigen, daß diese Regel nicht immer genau gilt. Über Verbindungen, die einen Ausschnitt aus der kubisch raumzentrierten Metallstruktur enthalten, wurde schon von anderen Autoren berichtet; Beispiele dafür sind:  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{n+}$  ( $n = 1, 3$ ),  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4+}$  und  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{26}]^{2+}$ <sup>[7,8]</sup>.

Eingegangen am 15. April,  
veränderte Fassung am 16. Mai 1988 [Z 2704]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] D. Fenske, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 432; D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160; D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *ibid.* 96 (1984) 959 bzw. 23 (1984) 982.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: 8 g (12.2 mmol)  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  werden in 100 mL THF suspendiert und mit einer Lösung von 5.5 g (18.5 mmol)  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 mL THF versetzt. Nach 4 d werden 2.5 g eines feinkristallinen Niederschlags abfiltriert. Behandelt man den Rückstand mit 100 mL  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , gehen etwa 1.6 g **5** + **6** in Lösung. Nach Übersichten mit Hexan bilden sich an der Phasengrenze schwarze Kristalle von **5** und **6**.
- [4] Siemens AED II,  $\omega$ -Scan (Profilanalyse), empirische Absorptionskorrektur, Patterson-Methoden, Ni, As, P, Cl anisotrop verfeinert. **5** kristallisiert mit vier Molekülen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; Gitterkonstanten (210 K):  $a = 1440.7(6)$ ,  $b = 1616.6(8)$ ,  $c = 2473.1(10)$  pm,  $\alpha = 99.63(4)$ ,  $\beta = 96.96(4)$ ,  $\gamma = 109.72(4)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 41.1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2\theta \leq 48^\circ$ , 15700 Reflexe, davon 8174 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Ph als starre Gruppe ( $\text{C} \text{--} \text{C}$ : 139.5 pm) verfeinert;  $R_1 = 0.083$ ,  $R_2 = 0.079$ . **6** kristallisiert mit 16 Molekülen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und zwei Molekülen THF pro Formeleinheit: Raumgruppe  $C_m$ ; Gitterkonstanten (180 K):  $a = 2361.8(12)$ ,  $b = 2262.9(11)$ ,  $c = 1611.9(8)$  pm,  $\beta = 94.50(4)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 41.1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2\theta \leq 52^\circ$ , 8878 Reflexe, davon 3876 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Wegen einer Fehlordnung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen und der  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Moleküle konnte nur die Clusterstruktur verfeinert werden;  $R_1 = 0.14$ ,  $R_2 = 0.13$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53110, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046; D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 706.
- [6] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1352; *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31.
- [7] J. G. M. van der Linden, M. L. H. Paulissen, J. E. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1903.
- [8] G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) C42; S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1140; P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.