

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXIV¹⁾

***P*- und *S*-isomere Heteronickelacyclopentadiene als Abfangprodukte der instabilen dreigliedrigen Ringsysteme $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiS}=\text{PR}_2^1$ mit aktivierten Alkinen**

Ekkehard Lindner, Faouzi Bouachir und Sigurd Hoehne*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 29. März 1982

Bei der Umsetzung von L_2Ni ($\text{L} = \text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit den Diorganylphosphansulfiden R_2^1HPS (**1a, b**) erhält man die instabilen, dreigliedrigen Ringsysteme $\text{LNiS}=\text{PR}_2^1$ (**2a, b**), die bei Raumtemperatur sofort zu $[\text{LNiS}=\text{PR}_2^1]_2$ (**3a, b**) dimerisieren. Zwischen **2a, b** und **3a, b** liegt ein dissoziatives Gleichgewicht vor. **2a, b** lassen sich jedoch mit aktivierten Alkinen $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^2$ unter Bildung der *S*- und *P*-isomeren Heteronickelacyclopentadiene $\text{LNiS}=\text{P}(\text{R}_2^1)\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)$ (**4aS – dS**) und $\text{LNiP}(\text{R}_2^1)=\text{SC}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)$ (**4bP – dP**) abfangen, welche sich in ihrer Farbe und für $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ auch in den ^1H -NMR-Spektren unterscheiden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **4aS** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$.

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXIV¹⁾

***P*- and *S*-isomeric Heteronickelacyclopentadienes as Trapping Products of the Unstable Three-membered Ring Systems $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiS}=\text{PR}_2^1$ with Activated Alkynes**

The unstable three-membered ring systems $\text{LNiS}=\text{PR}_2^1$ (**2a, b**) ($\text{L} = \text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$), which dimerize immediately at room temperature to give $[\text{LNiS}=\text{PR}_2^1]_2$ (**3a, b**), are obtained by reaction of L_2Ni with diorganylphosphane sulfides R_2^1HPS (**1a, b**). Between **2a, b** and **3a, b** there exists a dissociative equilibrium. **2a, b**, however, are trapped with activated alkynes of the type $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^2$ with formation of the *S*- and *P*-isomeric heteronickelacyclopentadienes $\text{LNiS}=\text{P}(\text{R}_2^1)\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)$ (**4aS – dS**) and $\text{LNiP}(\text{R}_2^1)=\text{SC}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^2)$ (**4bP – dP**) which can be differentiated by their colour and for $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ also with respect to the ^1H NMR spectra. According to an X-ray structural analysis, **4aS** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $Z = 4$.

Während die sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen des Typs $[\text{L}_n\text{MS}=\text{PR}_2]_2$ [$\text{L}_n\text{M} = (\text{OC})_4\text{Mn}$, $(\text{OC})_4\text{Re}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5]^{2,3)} schon seit längerer Zeit bekannt sind, gelangen die Synthese der entsprechenden Nickelverbindung $[\text{L}_n\text{MS}=\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁴⁾ [$\text{L}_n = (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$] und die Aufklärung der Molekül- und Kristallstrukturen von $[\text{L}_n\text{MS}=\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ [$\text{L}_n\text{M} = (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^{4)}$, $(\text{OC})_4\text{Mn}^{1)}$] erst kürzlich. Wie osmometrische Molmassebestimmungen zeigen⁵⁾, stehen diese mit den hochreaktiven „ungesättigten“ Dreiringen $\text{L}_n\text{M}-\text{S}=\text{PR}_2$ vermutlich in einem dissoziativen Gleichgewicht. Letztere lassen sich in Analogie zu anderen Arbeiten^{6,7)} auch als Metallkomplexe mit

side-on gebundenem $R_2P=S$ -Rest, entsprechend einer diheteroanalogen h^2 -Monoalkinspezies, formulieren. Aufgrund der ähnlichen Kovalenzradien und Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel verhält sich die $P=S$ -Gruppe wie ein Alkin in entsprechenden Metall- π -Komplexen⁸⁾. Bei Mangan und Rhenium gelang tatsächlich eine Einschiebung elektronenarmer Alkine in die Metall-Phosphor-Bindung, die zu hetero- $P=S$ -analogen Metallacyclopentadienen führt⁹⁾, welche einen Ausgangspunkt für die heteroanaloge Trimerisierung von Alkinen darstellen¹⁰⁾. In Fortführung unserer Arbeiten versuchten wir jetzt auch $P=S$ -analoge Nickelacyclopentadiene abzufangen, zumal Nickelacyclopentadiene¹¹⁾ bei zahlreichen übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen als reaktive Zwischenstufen auftreten^{12,13)}.

Resultate und Diskussion

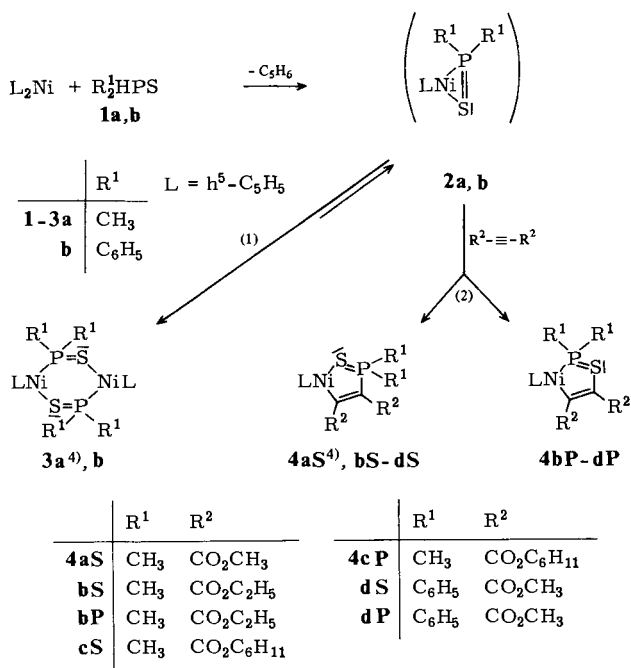
Die Dinickelacyclohexadiene $[(h^5-C_5H_5)NiS=PR_2]_2$ (**3a, b**) erhält man nicht wie die entsprechenden Mangan- und Rheniumverbindungen $[(OC)_4MS=PR_2]_2$ ^{2,3)} durch Halogenwasserstoff-Eliminierung aus den Thiophosphinigsäure-Komplexen, sondern durch Einwirkung sekundärer Phosphansulfide auf Nickelocen in Toluol bei 20°C, wobei pro Nickel ein Cyclopentadien-Ligand abgespalten wird¹⁴⁾. Die dabei zu erwartenden, im Gegensatz zu Molybdän- und Wolframhomologen⁷⁾, hochreaktiven, dreigliedrigen Ringsysteme $(h^5-C_5H_5)NiS=PR_2$ (**2a, b**) sind nicht isolierbar, da sie unter den Reaktionsbedingungen gemäß Gl. (1) sofort zu **3a, b** dimerisieren oder polymerisieren.

Die in kristalliner Form fast schwarzen, in polaren organischen Solventien je nach Konzentration mit tiefroter bis violetter Farbe löslichen Heterocyclen **3a, b** sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff wenig empfindlich.

In Übereinstimmung mit dem für **3a** röntgenographisch gefundenen, relativ kurzen $P=S$ -Abstand (201 pm⁴⁾), entsprechend einem signifikanten π -Bindungsanteil, absorbieren die $P=S$ -Valenzschwingungen bei 532 [**3a**] bzw. 562 cm⁻¹ [**3b**] (in KBr).

Bei $\delta = 1.70$ beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** (in CDCl₃) für die Methylprotonen infolge von Kopplung mit ³¹P ein Pseudodublett mit einer Feinstruktur, die vermutlich auf eine long-range-Kopplung über die Metallatome hinweg zurückzuführen ist.

3a, b erfahren in Lösung eine teilweise Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung, wodurch die Bildung der Dissoziationsprodukte **2a, b** verständlich wird. Letztere lassen sich gemäß Gl. (2) mit elektronenarmen Alkinen, die sich unter Cyclisierung in die Ni-P-Bindung einschieben, unter Bildung der *S*-isomeren Nickelacyclopentadiene **4aS – dS** abfangen. Daneben konnten in geringer Ausbeute auch die *P*-isomeren Nickelacyclopentadiene **4bP – dP** isoliert werden [Gl. (2)]. Die Insertion aktivierter Alkine in die Ni-P- und Ni-S-Bindung wird als Hinweis dafür gewertet, daß die Bildung von **4aS – dS** und **4bP – dP** nicht über ein dipolares, offenkettiges Dissoziationsprodukt abläuft. Analoges Verhalten wurde beim Mangansystem nur bei der Einwirkung von Hexafluor-2-butan auf $(OC)_4MnS=P(CH_3)_2$ beobachtet⁹⁾, die ebenfalls zu *P*- und *S*-isomeren Heterocyclen führt. Offensichtlich scheinen die Nickelverbindungen insgesamt reaktiver zu sein. Dies geht auch daraus hervor, daß **2a** in geringem Umfange schon im ersten Schritt mit dem Propiolsäureester $HC\equiv CCO_2CH_3$ reagiert. Das als Ab-



fangprodukt erwartete Heteronickelacyclopentadien ($h^5-C_5H_5$)Ni-S=P(CH₃)₂CH=C-(CO₂CH₃) kann massen- und ¹H-NMR-spektroskopisch [$m/e = 300$ (M⁺); $\delta = 2.25$ (d, ²J_{HP} = 13.4 Hz; P(CH₃)₂); 3.76 (s, OCH₃); 5.26 (s, C₅H₅); 5.42 (d, ²J_{HP} = 6 Hz; CH)] identifiziert werden. Noch weniger elektrophile Alkine wie R²-C≡C-R² [R² = C₆H₅, (CH₃)₃Si] erfordern allerdings zu drastische Reaktionsbedingungen, so daß nur oligomere Produkte anfallen.

Die isomeren Heterocyclen unterscheiden sich in charakteristischer Weise in ihrer Farbe [**4aS-dS**: rot; **4bP-dP**: grün], lösen sich gut in polaren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen, sind thermisch stabil und gegenüber Luftsauerstoff nur mäßig empfindlich.

Die IR-Spektren der Metallacyclen **4** zeigen die C=C-Valenzschwingung im für Metallacyclopentadiene typischen Bereich⁹. Die Lage von $\nu(P=S)$ spricht für einen merklichen Doppelbindungsanteil der P=S-Bindung (vgl. Tab. 1).

In den ¹H-NMR-Spektren erweisen sich die Methylgruppen am Phosphor als eindeutige Sonde, um die *S*- und *P*-isomeren Nickelacyclopentadiene zu unterscheiden. Während man in den Spektren von **4aS-cS** für die P(CH₃)₂-Protonen ein Dublett mit der Kopplungskonstante ²J_{HP} = 13.4 Hz beobachtet, ist diese im Falle der *P*-Isomeren **4bP,cP** wegen der direkten Phosphor-Nickel-Bindung auf 9.0 Hz verkleinert (Tab. 2)⁹. Die Phenylverbindungen **4dS,dP** lassen eine solche Unterscheidung nicht zu. Bei der mitteldruckchromatographischen Aufarbeitung unter Verwendung von CHCl₃/*n*-Hexan als Elutionsmittel folgt die grüne Fraktion der *P*-Isomeren **4bP-dP** immer hinter derjenigen der *S*-Isomeren **4bS-dS**. Auf diese Weise können indirekt auch die isomeren Phenylverbindungen **4dS,dP** voneinander unterschieden werden.

Tab. 1. $\nu(\text{C}=\text{O})$ -, $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **4aS-dS** und **4bP-dP** (in KBr)

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{P}=\text{S})$
4aS	1710 sst, 1700 st	1482 st	556 m
bS	1715 sst, 1700 st	1492 st	565 m
bP	1643 sst, 1625 st	1525 st	525 m
cS	1710 sst, 1667 st	1495 st	562 m
cP	1708 sst, 1692 st	1523 st	525 m
dS	1710 sst, 1735 st	1520 st	
dP	1725 sst, 1740 st	1550 st	

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) der Heteronickelacyclopentadiene **4aS-dS** und **4bP-dP**

	δ		$J(\text{Hz})$	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$
4aS	1.90 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 13.4$	5.09 (s)
	3.58 (s)	OCH_3		
	3.67 (s)			
bS	2.0 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 13.3$	5.17 (s)
	4.23 (m)	OCH_2CH_3		
	1.28 (m)	OCH_2CH_3		
bP	1.87 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 9.0$	6.51 (s)
	1.20 (t)	OCH_2CH_3	$^3J_{\text{HH}} = 7.1$	
	1.35 (t)			
	4.23 (q)	OCH_2CH_3	$^3J_{\text{HH}} = 7.1$	
	4.10 (q)			
cS	1.98 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 13.2$	5.18 (s)
	1.42 (m)	OC_6H_{11}		
cP	1.85 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 9.0$	5.23 (s)
	1.43 (m)	OC_6H_{11}		
dS	3.46 (s)	OCH_3		5.21 (s)
	3.54 (s)			
dP	3.65 (s)	OCH_3		5.18 (s)
	3.79 (s)			

Zwischen $\delta = 69.0$ und 74.0 erscheint in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CHCl_3) von **4aS-dS** und **4bP-dP** jeweils ein Singulett. Die Art der Knüpfung des $\text{P}=\text{S}$ -Fragments an das Nickel beeinflusst die Lage dieses Signals nur unwesentlich.

Im Gegensatz zu den Heteromanganacyclopentadienen ist bei **4aS-dS** eine weitere Alkineneinschiebung in die $\text{Ni}-\text{C}$ -Bindung im Sinne einer heteroanalogen Alkintrimerisierung nicht möglich, weil dem Nickel hierzu ein durch Alkin austauschfähiger Ligand fehlt. Untersuchungen an entsprechenden Heteroferracyclopentadienen mit einem zusätzlichen austauschbaren CO -Rest sind im Gange.

Diskussion der Struktur von 4aS

Die Struktur des Thiaphosphanickelacyclopentadiens **4aS** kann derjenigen von $(\text{OC})_4\text{MnSP}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)^{9)}$ weitgehend an die Seite gestellt werden. Die Summe der Ringwinkel beträgt 539.7° , womit **4aS** praktisch einen ebenen Fünfring bildet (vgl. Abb. 1). Der Ni – S-Abstand stimmt überein mit demjenigen in **3a**⁴⁾ und entspricht einer Einfachbindung. Aus den relativ kurzen Distanzen von S(1) – P(2) und C(3) – C(4) geht hervor, daß beide Bindungen über erhebliche π -Bindungsanteile verfügen. Auch die P(2) – C(3)-Bindung ist etwas verkürzt. Die dem Nickel benachbarte CO_2CH_3 -Gruppe in **4aS** steht fast senkrecht zum Fünfring, der Esterrest an C(3) befindet sich in der gleichen Ebene wie der Heterocyclus. Infolge der stereochemisch anspruchsvollen $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe ist der Winkel an C(4) gegenüber dem Erwartungswert aufgeweitet, derjenige an C(3) dagegen verkleinert. Während der Ringwinkel am Metall im Vergleich zum oben genannten Manganheterocyclus um fast 7° größer ist, stellt man am Phosphor einen nur wenig verzerrten Koordinationspolyeder fest (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **4aS**. (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
S(1)–P(2)	200.4(2)	C(4)–C(41)	149.8(5)
P(2)–C(3)	178.2(5)	C(31)–O(32)	119.3(6)
C(3)–C(4)	135.0(6)	C(31)–O(33)	132.9(6)
C(4)–Ni(5)	186.7(5)	O(33)–C(34)	143.8(7)
Ni(5)–S(1)	219.4(2)	C(41)–O(42)	119.7(6)
P(2)–C(21)	177.6(6)	C(41)–O(43)	132.5(6)
P(2)–C(22)	177.7(7)	O(43)–C(44)	143.5(7)
C(3)–C(31)	147.6(6)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Ni(5)–S(1)–P(2)	99.1(1)	C(4)–C(3)–C(31)	123.8(4)
S(1)–P(2)–C(3)	105.5(2)	C(3)–C(4)–C(41)	117.7(4)
P(2)–C(3)–C(4)	115.4(3)	Ni(5)–C(4)–C(41)	116.9(3)
C(3)–C(4)–Ni(5)	125.4(4)	C(3)–C(31)–O(32)	125.6(5)
C(4)–Ni(5)–S(1)	94.3(1)	C(3)–C(31)–O(33)	111.8(4)
S(1)–P(2)–C(21)	111.1(2)	O(32)–C(31)–O(33)	122.6(5)
C(3)–P(2)–C(21)	112.0(3)	C(31)–O(33)–C(34)	117.3(5)
S(1)–P(2)–C(22)	110.5(3)	C(4)–C(41)–O(43)	123.9(5)
C(3)–P(2)–C(22)	110.3(3)	C(4)–C(41)–O(43)	112.0(4)
C(21)–P(2)–C(22)	107.8(4)	O(42)–C(41)–O(43)	124.0(5)
P(2)–C(3)–C(31)	120.7(3)	C(41)–O(43)–C(44)	115.5(5)

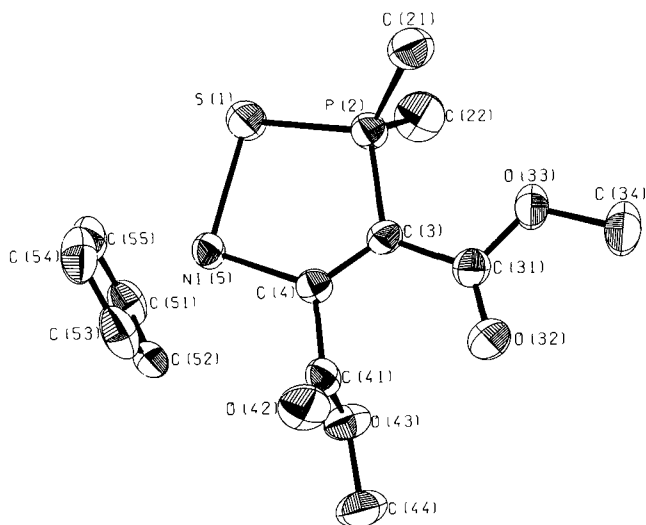


Abb. 1. ORTEP-Bild von **4aS**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Zu besonderem Dank sind wir der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial verpflichtet. Schließlich danken wir der N.A.T.O. für Reisemittel und Herrn Prof. Dr. W. Beck, Universität München, sowie Herrn Prof. Dr. H. D. Kaesz, University of California, Los Angeles, für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$), frisch destillierten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Solventien für die chromatographischen Arbeiten waren filtriert und entgast.

IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H - und ^{31}P (1H)-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.1 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104 und Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000. – Kristallstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung). – Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40–63 μm) (Fa. Merck); Duramat Dosierpumpe von CFG; UV-Detektor Typ 6, Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 der Fa. ISCO.

1. *Darstellung der Dinickelacyclohexadiene 3a, b*: Eine Lösung aus 3.0 mmol $(h^5-C_5H_5)_2Ni$ und 3.0 mmol **1a, b** in 50 ml Toluol wird 48 h bei 20°C gerührt. Anschließend entfernt man das Solvens i. Vak. und sublimiert das nicht umgesetzte Nickelocen ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgt im Falle von **3b** durch mehrmaliges Digerieren mit Ether auf einer Fritte (P3). **3a** erhält

man durch Chromatographie mit Toluol an einer kurzen Kieselgelsäule (Akt. I, $L = 4$ cm, $\varnothing = 1.5$ cm).

1. 3,6-Di(*h*⁵-cyclopentadienyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -dithia-2 λ^5 ,5 λ^5 -diphospha-3,6-dinickela-1,4-cyclohexadien (**3a**): Einwaage 566.1 mg (3.0 mmol) (*h*⁵-C₅H₅)₂Ni und 282 mg (3.0 mmol) (CH₃)₂HPS (**1a**). Ausb. 300 mg (46%), Zers.-P. 165 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): $\delta = 34.6$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 432$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₁₄H₂₂Ni₂P₂S₂ (433.8) Ber. C 38.75 H 5.10 Ni 27.07 S 14.78

Gef. C 39.14 H 5.30 Ni 26.75 S 14.46

2. 3,6-Di(*h*⁵-cyclopentadienyl)-2,2,5,5-tetraphenyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -dithia-2 λ^5 ,5 λ^5 -diphospha-3,6-dinickela-1,4-cyclohexadien (**3b**): Einwaage 566.1 mg (3.0 mmol) (*h*⁵-C₅H₅)₂Ni und 655.0 mg (3.0 mmol) (C₆H₅)₂HPS (**1b**). Ausb. 305.3 mg (30%), Zers.-P. 162 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): $\delta = 62.4$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 680$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₃₄H₃₀Ni₂P₂S₂ (682.1) Ber. C 59.87 H 4.43 Ni 17.22 S 9.40

Gef. C 60.18 H 4.94 Ni 17.45 S 9.80

II. Darstellung der Nickelacyclopentadiene **4aS**–**dS** und **4bP**–**dP**: 1.0 mmol **3a** bzw. **3b** und 4.0 mmol Alkin werden in 75–100 ml Toluol 24–28 h auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionen werden bezüglich des Edukt-Produkt-Verhältnisses dünnstschichtchromatographisch verfolgt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man durch Chromatographie mit CHCl₃ an einer kurzen Kieselgelsäule (Akt. I, $L = 3$ cm, $\varnothing = 1.5$ cm) und mitteldruckchromatographische Trennung an Kieselgel mit CHCl₃/*n*-Hexan **4aS**–**dS** (dritte Fraktion) und **4bP**–**dP** (vierte Fraktion).

1. 5-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-nickela-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**4aS**): Einwaage 433.1 mg (1.0 mmol) **3a** und 568.2 mg (4.0 mmol) C₂(CO₂CH₃)₂. Reaktionsdauer 24 h. Elutionsmittel CHCl₃/*n*-Hexan (1:6). Ausb. 107 mg (15%), Zers.-P. 85 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): $\delta = 74.0$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 358$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₁₃H₁₇NiO₄PS (359.0) Ber. C 43.50 H 4.76 Ni 16.35 S 8.93

Gef. C 43.78 H 4.91 Ni 15.94 S 9.17

2. 5-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-nickela-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-diethylester (**4bS**): Einwaage 450 mg (1.04 mmol) **3a** und 714 mg (4.2 mmol) C₂(CO₂C₂H₅)₂. Reaktionsdauer 36 h. Elutionsmittel CHCl₃/*n*-Hexan (1:3). Ausb. 96 mg (12%), Zers.-P. 76 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): $\delta = 74.0$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 386$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₁₅H₂₁NiO₄PS (387.1) Ber. C 46.55 H 5.46 Ni 15.17 S 8.28

4bS: Gef. C 46.53 H 5.64 Ni 14.72 S 8.03

4bP: Gef. C 47.09 H 5.10 Ni 14.80 S 8.51

3. 3-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-3-nickela-1,4-cyclopentadien-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**4bP**): Ausb. 34 mg (4%), Zers.-P. 70 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): $\delta = 69.0$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 386$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

4. 5-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1 λ^3 -thia-2 λ^5 -phospha-5-nickela-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dicyclohexylester (**4cS**): Einwaage 430 mg (1.0 mmol) **3a** und 1112 mg (4.1 mmol) C₂(CO₂C₆H₁₁)₂. Reaktionsdauer 48 h. Elutionsmittel CHCl₃/*n*-Hexan (1:3). Ausb. 158 mg (16%), Zers.-P. 85 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): $\delta = 73.1$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 494$ (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₃H₃₃NiO₄PS (495.2) Ber. C 55.78 H 6.71 Ni 11.86 S 6.47

4cS: Gef. C 56.06 H 6.72 Ni 11.39 S 7.20

4cP: Gef. C 55.03 H 6.20 Ni 11.42 S 6.70

5. 3-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1λ³-thia-2λ⁵-phospha-3-nickel-1,4-cyclopentadien-4,5-dicarbonsäure-dicyclohexylester (**4cP**): Ausb. 20 mg (2%), Zers.-P. 78°C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 69.0 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 494 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

6. 5-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1λ³-thia-2λ⁵-phospha-5-nickel-1,3-cyclopentadien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**4dS**): Einwaage 682 mg (1.0 mmol) **3b** und 568.2 mg (4.0 mmol) C₂(CO₂CH₃)₂. Reaktionsdauer 48 h. Elutionsmittel CHCl₃/*n*-Hexan (1:1). Ausb. 55 mg (6%), Zers.-P. 62°C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 74 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 482 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₃H₂₁NiO₄PS (483.1) Ber. C 57.18 H 4.38 Ni 12.15 S 6.64

4dS: Gef. C 57.53 H 4.38 Ni 12.15 S 6.64

4dP: Gef. C 57.64 H 4.02 Ni 11.23 S 6.43

7. 3-(*h*⁵-Cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1λ³-thia-2λ⁵-phospha-3-nickel-1,4-cyclopentadien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**4dP**): Ausb. 37 mg (4%), Zers.-P. 61°C. – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 73 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 482 (M⁺, bez. auf ⁵⁸Ni).

III. Kristallstruktur von **4aS***: **4aS** kristallisiert aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe P2₁/*n*. Die Gitterkonstanten betragen *a* = 960.7(2), *b* = 1356.7(3), *c* = 1182.2(3) pm, β = 93.84(2)°, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.55 g cm⁻³, *d*_{gef.} = 1.53 g cm⁻³. Zur Strukturbestimmung diente ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.3 × 0.2 × 0.2 mm³. Für die Registrierung der Intensitäten wurde der Kristall im Beugungsbereich von Θ = 3–26° mit ω/Θ-Scan vermessen. Es ergaben sich 2462 symmetrieunabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*). Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden¹⁵), wobei Nickel, Schwefel und Phosphor lokalisiert werden konnten. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen wurden die übrigen Atome gefunden. Unter Berücksichtigung an-

Tab. 4. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und Temperaturparameter (in pm²) von **4aS**. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>u</i> ₁₁	<i>u</i> ₂₂	<i>u</i> ₃₃	<i>u</i> ₂₃	<i>u</i> ₁₃	<i>u</i> ₁₂
S(1)	0.1337(2)	0.1665(1)	0.5555(2)	431(8)	502(9)	975(13)	385(9)	171(8)	87(7)
P(2)	-0.0244(1)	0.2486(1)	0.4883(1)	335(7)	292(6)	501(8)	39(6)	69(6)	-8(5)
C(3)	0.0550(5)	0.3462(3)	0.4149(4)	356(25)	276(23)	375(26)	47(19)	51(20)	5(19)
C(4)	0.1951(5)	0.3409(3)	0.4129(4)	345(25)	252(22)	370(25)	-15(19)	21(20)	-43(18)
Ni(5)	0.3074(1)	0.2423(1)	0.4811(1)	306(3)	289(3)	454(4)	23(3)	28(2)	24(3)
C(21)	-0.1294(7)	0.2935(5)	0.5953(6)	556(37)	456(33)	527(37)	95(27)	173(29)	94(28)
C(22)	-0.1330(8)	0.1777(5)	0.3918(7)	697(47)	493(38)	716(48)	-30(34)	-78(37)	-204(33)
C(31)	-0.0303(5)	0.4258(4)	0.3608(4)	393(27)	331(25)	406(28)	9(21)	48(22)	39(21)
O(32)	0.0135(4)	0.4954(3)	0.3128(4)	513(24)	441(22)	907(32)	289(23)	132(22)	69(19)
O(33)	-0.1658(4)	0.4109(3)	0.3702(3)	335(19)	452(21)	717(27)	162(19)	-44(18)	61(16)
C(34)	-0.2603(7)	0.4850(5)	0.3239(7)	466(36)	598(40)	788(49)	119(38)	-95(35)	154(32)
C(41)	0.2679(5)	0.4228(3)	0.3557(4)	313(25)	285(24)	512(31)	-10(22)	50(21)	31(20)
O(42)	0.3255(4)	0.4899(3)	0.4051(4)	632(26)	373(20)	700(28)	-10(19)	-5(21)	-170(19)
O(43)	0.2695(4)	0.4085(3)	0.2449(3)	649(25)	344(19)	461(21)	40(16)	192(18)	22(18)
C(44)	-0.3306(9)	0.4864(6)	0.1827(7)	780(50)	568(40)	711(48)	246(38)	338(43)	93(39)
C(51)	0.4741(6)	0.1578(4)	0.4167(6)	406(30)	489(33)	686(41)	-100(30)	56(28)	95(25)
C(52)	0.4928(5)	0.2595(5)	0.4036(5)	300(25)	547(34)	662(37)	150(32)	73(24)	12(25)
C(53)	0.5085(6)	0.3010(5)	0.5148(6)	368(29)	462(34)	956(52)	-179(33)	-84(30)	-48(26)
C(54)	0.4936(6)	0.2281(5)	0.5937(6)	500(35)	760(46)	523(36)	-49(33)	-124(29)	132(32)
C(55)	0.4665(6)	0.1400(5)	0.5322(6)	391(31)	483(33)	768(45)	128(31)	-11(29)	130(26)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50170, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

isotroper Temperaturparameter für alle Atome (H isotrop) konvergierte der *R*-Wert gegen 0.052. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome¹⁶⁾ und den in Tab. 4 angegebenen Atomparametern berechnet.

-
- ¹⁾ XXIII. Mittel.: E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne und A. Rau, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1487 (1981).
²⁾ E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. **105**, 85 (1976).
³⁾ E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977).
⁴⁾ E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, J. Organomet. Chem. **210**, C 37 (1981).
⁵⁾ E. Lindner und B. Schilling, unveröffentlichte Ergebnisse.
⁶⁾ D. H. M. W. Thewissen, J. Organomet. Chem. **192**, 115 (1980).
⁷⁾ H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 832.
⁸⁾ D. H. Farrar und N. C. Payne, Inorg. Chem. **20**, 821 (1981).
⁹⁾ E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem. **93**, 821 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 787 (1981); Chem. Ber. **114**, 3281 (1981).
¹⁰⁾ E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem. **93**, 822 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 788 (1981); J. Organomet. Chem. **218**, 41 (1981).
¹¹⁾ H. Hoberg und W. Richter, J. Organomet. Chem. **195**, 355 (1980).
¹²⁾ G. Wilke, Pure Appl. Chem. **50**, 677 (1978).
¹³⁾ Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 3329 (1980).
¹⁴⁾ H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. **28**, 141 (1972).
¹⁵⁾ Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976, Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
¹⁶⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).

[91/82]