

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXX¹⁾ **η^2 -Koordinierte σ^3 -Phosphazene**Otto J. Scherer*, Richard Walter und Peter Bell⁺Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 11. Mai 1987

Die Umsetzung von $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ (1a), $R = SiMe_3$, mit Me_3SiN_3 , S_8 , Selen und N_2CHR' ($R' = CO_2tBu$) ergibt die Verbindungen $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N(RN=)P=X)]$ (2) mit side-on-Koordination des $P=X$ -Teiles bei 2a ($X = NSiMe_3$), 2b ($X = S$) und 2c ($X = Se$) sowie η^2 -Koordination des $P=NR$ -Teiles bei 2d ($X = N_2CHR'$). Die Reaktion von 1a mit CO führt unter $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Koordinationswechsel des $R_2N-P=NR$ -Liganden zu 3. Die zu 2a und 2b analogen bpy-Nickelkomplexe 5a und 5b bilden sich aus dem Nickelaazadiphosphhetidin-Derivat 4 und Me_3SiN_3 bzw. S_8 . 5a entsteht auch aus $[(bpy)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ (1b) und RN_3 ($R = SiMe_3$). N_2CHR' oxidiert den σ^3 -Phosphor von 4 unter Bildung des Nickelaazadiphosphhetidin-Derivates 6. 2a wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXX¹⁾. – η^2 -Coordinated σ^3 -Phosphazenes

The interaction of $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ (1a), $R = SiMe_3$, with Me_3SiN_3 , S_8 , selenium, and N_2CHR' ($R' = CO_2tBu$) affords the compounds $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N(RN=)P=X)]$ (2) with side-on coordination of the $P=X$ fragment for 2a ($X = NSiMe_3$), 2b ($X = S$) and 2c ($X = Se$) as well as η^2 -coordination of the $P=NR$ fragment for 2d ($X = N_2CHR'$). The reaction of 1a and CO gives 3 with $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ change of the $R_2N-P=NR$ ligand. The 2a, b analogous bpy-nickel complexes 5a and 5b are formed from the nickelaazadiphosphhetidine derivative 4 with Me_3SiN_3 and S_8 , respectively. 5a can also be synthesized from $[(bpy)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ (1b) and RN_3 ($R = SiMe_3$). The σ^3 phosphorus atom of 4 is oxidized by N_2CHR' with formation of the nickelaazadiphosphhetidine derivative 6. 2a has been characterized by an X-ray structure analysis.

σ^3 -Phosphazene des Typs $\text{N}-P(X)=N-$, $X = z. B.$ NR , S , Se , weisen vielseitige Ligandeneigenschaften auf²⁾. Im Gegensatz zu den Amino(imino)chalkogenphosphoranen³⁾ ($X = S$, Se) können Aminobis(imino)phosphorane ($X = NR$) bislang nicht durch deren Umsetzung mit geeigneten Übergangsmetall-Komplexfragmenten zur side-on-Koordination einer ihrer Ylid-Funktionen (Doppelylide) herangezogen werden.

 η^2 -Koordination von σ^3 -Phosphazenen

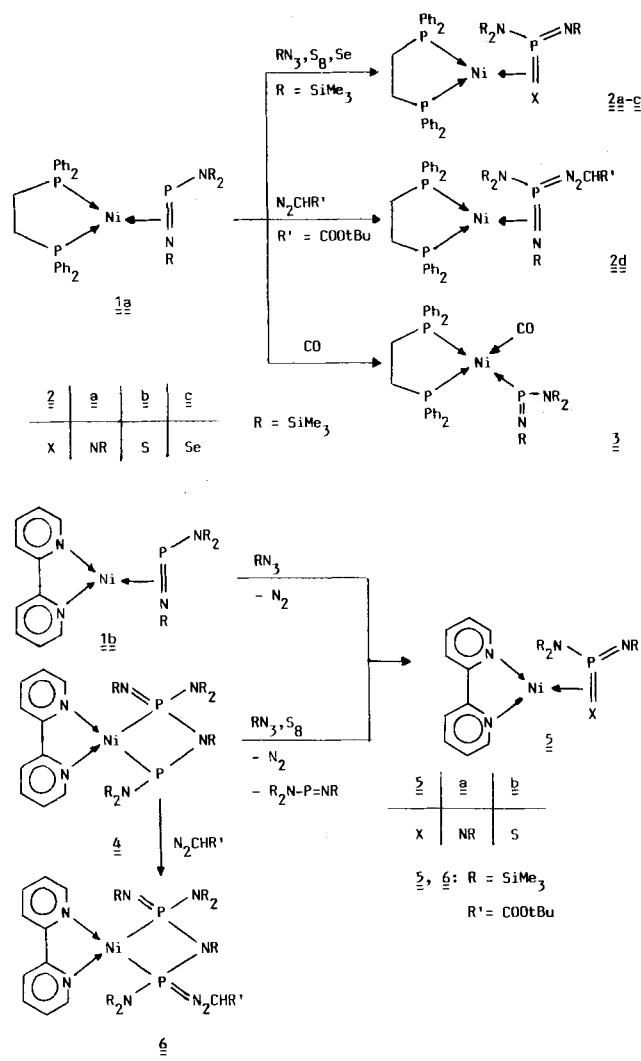
Ausgehend von $[(dppe)Ni(\eta^2-R_2N-P=NR)]$ (1a)⁴⁾, $R = SiMe_3$, kann dessen side-on-koordinierter Amino(imino)-phosphor-Ligand mit Trimethylsilylazid, Schwefel, Selen sowie einem Diazomethan-Derivat zu den Verbindungen 2 mit den komplexchemisch stabilisierten, in Substanz unbekannten Phosphoranen ($R_2N(RN=)P=X$ ($X = S$, Se , N_2CHR' ; $R = SiMe_3$; $R' = CO_2tBu$) umgesetzt werden. Mit CO reagiert 1a derart, daß ein irreversibler $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Koordinationswechsel des $R_2N-P=NR$ -Liganden unter Bildung von 3 mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie des Nickelatoms erfolgt. 5a entsteht sowohl aus 1b als auch aus dem Nickelaazadiphosphhetidin-Derivat 4 durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid. Schwefel spaltet das $P-N$ -Liganden-System von 4 so, daß – wie bei 2b – das in freier Form nicht isolierbare $R_2NP(S)=NR$, $R = SiMe_3$ ⁵⁾, auch bei 5b durch seine $P=S$ -Bindung side-on koordiniert wird. 4 wird von N_2CHCO_2tBu zu 6 oxidiert.

In kristalliner Form sind die Komplexe 2 und 3 bei 4°C unter Argon wochenlang stabil, wogegen in Lösung NMR-spektroskopisch nach mehreren Tagen Zersetzung unter Bildung von $Ni(dppe)_2$ zu beobachten ist. 5a und 6 können als Feststoffe unter Argonatmosphäre wochenlang bei 4°C im verschlossenen Kolben aufbewahrt werden, während dies bei 5b selbst bei –20°C kaum länger als einen Tag möglich ist.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Umsetzung von 4 mit Schwefel zeigt nach 30 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur neben den Signalen des Eduktes 4, geringer Mengen an 5b sowie des freien Amino(imino)-phosphans $R_2N-P=NR$, $R = SiMe_3$, zwei Dubletts [$\delta = 9.4$ und 17.8, $J^{31}P^{31}P = 198.4$ Hz], die auf die Bildung des Nickelaazadiphosphhetidins $[(bpy)Ni-P(NR_2)(NR)-NR-P(S)(NR_2)]$, $R = SiMe_3$, als Zwischenstufe hinweisen. Gleichzeitig schlägt die vorher braune Farbe der Reaktionslösung nach Braun-orange um. Nach einer weiteren Stunde tritt Grünfärbung auf; nach 3stdg. Reaktionszeit findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum der grünen Lösung fast ausschließlich die Signale des unkoordinierten $R_2N-P=NR$, $R = SiMe_3$, sowie des Komplexes 5b. Die Reaktion von 4 mit Trimethylsilylazid führt unter N_2 -Entwicklung und Abspaltung von $R_2N-P=NR$ nahezu quantitativ zu 5a (in der ebenfalls grünen Reaktionslösung konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein Hinweis auf die Bildung der zu 6 analogen Nickelaazadiphosphhetidin-Zwischenstufe $[(bpy)Ni-P(NR_2)(NR)-NR-P(NR)(NR_2)]$, $R = SiMe_3$, erhalten werden). Die Synthese von 6 aus 4 und Diazoessigsäure-*tert*-butylester ver-

⁺) Röntgenstrukturanalyse.

läuft unter Hellbraunfärbung der Reaktionslösung ohne NMR-spektroskopisch nachweisbare Nebenprodukte.



NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Daten von **2**, **3**, **5** und **6** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) von **2a, b, c, 3, 5** und **6** treten die Signale der Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butyl-Gruppe(n) jeweils als Singulett (lediglich das Signal der NR_2 -Gruppe von **2d** ist breit) im erwarteten Signalgruppenbereich auf. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen lassen bei **2** und **5a** (bei **5b** scheiterten sie aufgrund dessen Instabilität in Lösung) einen raschen intramolekularen (durch Verdünnungsexperimente nachgewiesen) 1,3-Platzwechsel zwischen nicht koordinierten R_2N - und $\text{RN}(\text{Me}_3\text{Si})$ -Gruppen des $\text{R}_2\text{NP}(\text{X})=\text{NR}$ -Liganden erkennen (T_c - und $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte, siehe Tab. 1). Mit 46.5 (**2a**) und 44.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**5a**) werden die $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte bei diesen beiden Verbindungen nur unmerklich durch die unterschiedlichen Chelatliganden beeinflußt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 1) von **2a-d** zeigen in Analogie zum Edukt **1a**⁴ jeweils ein AMX-Signalmuster und belegen damit, daß bei Raumtemperatur keine NMR-spektroskopisch meßbare Rotation um die $\text{Ni}|\text{P}=\text{X}$ - bzw. $\text{P}=\text{N}$ -Bindungsachse (\leftrightarrow) vorliegt. Dabei sind die für ein solches Spinsystem zu erwartenden drei Doublets von Doublets lediglich bei dem Phosphoran-Signal P_X (P_A ist *trans*, P_M ist *cis* zu P_X) von **2d** nicht aufgelöst (verbreitertes Doublet). Seine chemische Verschiebung liegt für **2b**, **2c** und **5c** in einem Bereich, wie er bei vergleichbaren Komplexen mit η^2 -koordinierten Chalkogen- σ^3 -Phosphoran-Liganden gefunden wurde³. Die $^1J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante von **2c** beträgt 517 Hz und muß somit einer Phosphor-Selen-Einfachbindung zugeordnet werden⁶, was gleichzeitig die η^2 -Koordination des $\text{P}=\text{Se}$ -Ligandenteils stützt (vgl. dazu die Abstandsverlängerung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung bei dessen η^2 -Koordination in **1a**⁴ sowie **2a**). Im Vergleich zum freien $\text{R}_2\text{NP}(\text{=NR})_2$, $\text{R}=\text{SiMe}_3$ ⁷, wird durch die side-on-Koordination einer $\text{P}=\text{NR}$ -Gruppe das ^{31}P -NMR-Signal zu höherem Feld verschoben (bei **2a** deutlich stärker als bei **5a**, Tab. 1). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten (in C_6D_6) der Komplexe **2**, **3**, **5** und **6**, δ in ppm, J in Hz, T_c in K, $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ν in cm^{-1}

	δ	2a	2b	2c	2d ^{a, b}	3 ^b	5a	5b	6 ^{c, d}
^1H -NMR ^{a, b}	SiMe_3	0.10 (s, 9 H), 0.43 (s, 27 H)	0.36 (s, 27 H)	0.33 (s, 27 H)	-0.01 (s, 9 H), 0.49 (br., 18 H), 1.47 (s, 9 H)	0.19 (s, 9 H), 0.35 (s, 18 H)	0.52 (s, 9 H), 0.66 (s, 27 H)	0.72 (s, 27 H)	0.36 (s, 9 H) ^d , 0.53 (s, 18 H), 1.04 (s, 9 H)
	$t\text{Bu}$				283		203		293/233 59.6/50.5
T_c		233	248	253	283		44.4		
$\Delta G_{T_c}^\ddagger$		46.5	52.2	54.2	57.1				
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a, b}	SiMe_3	3.50 (s, 3 C), 5.95 (s, 9 C)	5.22 (s, 9 C)	5.23 (s, 9 C)	2.39 (s, 3 C), 3.78 (s, 6 C) 28.17 (s, 3 C) 78.88 (s, 1 C) 164.7 (s, 1 C)	3.03 (s, 3 C), 3.74 (s, 6 C) 200.7 (m, 1 C)	3.64 (s, 3 C), 5.69 (s, 9 C)		1.87 (s, 3 C), 6.65 (br., 6 C) 27.77 (s, 3 C) 79.07 (s, 1 C) 161.9 (s, 1 C)
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$								
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$								
	CO								
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a, b}	P_A	35.6 (dd)	34.1 (dd)	34.9 (dd)	36.2 (dd)	47.0 (d, 2 P)	-19.7 (s)	60.2 (s)	36.2 (d)
	$^2J(^{31}\text{P}_A^{31}\text{P}_X)$	188.8	217.7	232.2	192.8	25.3			16.8 (d)
	P_M	49.0 (dd)	47.7 (dd)	47.8 (dd)	47.8 (dd)				$^2J(^{31}\text{P}_M^{31}\text{P})$
	$^2J(^{31}\text{P}_A^{31}\text{P}_M)$	51.2	24	17	38				214
	P_X	-15.7 (dd)	53.7 (dd)	67.1 (dd)	-21.5 (d)	270.0 (t, 1 P)			
	$^2J(^{31}\text{P}_M^{31}\text{P}_X)$	10	15.5	19	21.4				
				$^{31}\text{P}^{77}\text{Se}$					
				517					

^a Die Signale des dppe- sowie bpy-Liganden liegen im üblichen Bereich und sind wegen teilweiser Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen nicht angegeben. — ^b In C_7D_8 . — ^c Wegen Signalüberlagerung kann δCH nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. — ^d 333 K.

^e Annahme: $^2J(^{31}\text{P}_X^{31}\text{P}_M) > ^2J(^{31}\text{P}_X^{31}\text{P}_A)$. — ^f $\nu(\text{CO})$ (in Nujol): **2d**: 1720 (s), **3**: 1970 (s), **6**: 1708 (m).

NMR-Spektrum von **3** zeigt ein A₂X-Signalmuster, woraus die magnetische Äquivalenz der P-Atome des Chelatliganden und die tetraedrische Koordination des Zentralatoms hervorgeht. Im Vergleich zum freien Amino(imino)phosphoran R₂N – P = NR, R = SiMe₃, ist das ³¹P-Signal von **3** um ca. 55 ppm hochfeldverschoben, eine Verschiebung, die im typischen Bereich η^1 -P-koordinierter Phosphazene liegt²⁾. Die Phosphoratome von **6** sind chiral, wodurch zwei jeweils diastereomere Enantiomerenpaare resultieren. NMR-spektroskopisch erfassbar ist nur ein Enantiomerenpaar. Ob bei **6** in Analogie zum Edukt **4**⁴⁾ ebenfalls eine *trans*-Anordnung der R₂N-Gruppen bezüglich des Ni – P – N – P-Vierringes vorliegt, konnte NMR-spektroskopisch nicht geklärt werden.

Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes 2a*)

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2, die Atomkoordinaten und Temperatursfaktoren in Tab. 3 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

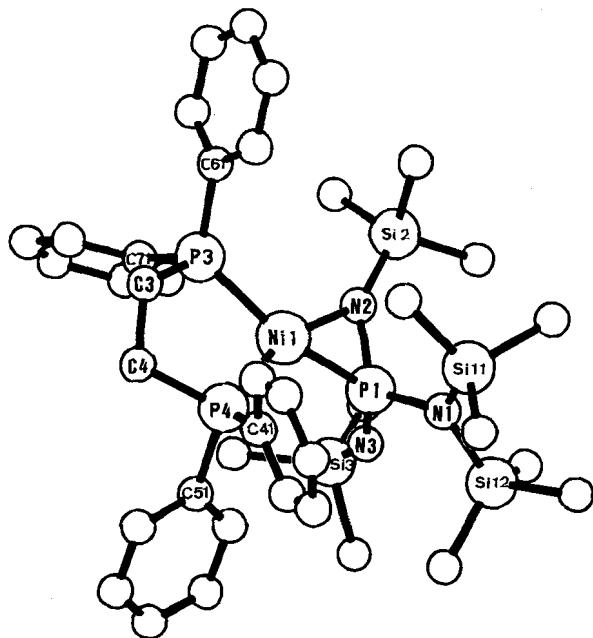


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit Atomnumerierung

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete η^2 -Koordination des Ami-nobis(imino)phosphoran-Liganden $R_2NP(=NR)_2$, $R = SiMe_3$. Die Koordinationsgeometrie am Nickel ist nahezu „quadratisch“ planar, wobei der Diederwinkel der Ebenen $Ni1 - P1 - N2$ und $Ni1 - P3 - P4$ 12.3° beträgt. Die beiden $Ni - P$ -Abstände des Chelatliganden unterscheiden sich entsprechend dem unterschiedlichen *trans*-Einfluß⁸⁾ des σ^3 -Phosphoran-Liganden, wobei das zum Stickstoffatom $N2$ *trans*-angeordnete Phosphoratom $P4$ den kürzeren Abstand

[2.134(1) Å gegenüber 2.210(1) Å bei P3] aufweist. Während der Abstand Ni1 – P1 mit 2.149(1) Å im Vergleich zum entsprechenden Abstand des Eduktes **1a** [2.231(1) Å]⁴⁾ signifikant verkürzt ist, bleibt der Ni1 – N2-Abstand mit 1.925(2) Å [1.908(2) Å bei **1a**⁴⁾] nahezu unverändert.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[(dppe)-Ni\{n^2-R, NP(=NR)_2\}]$ (2a), R = SiMe₃

Bindungsabstände (Å)						
Ni1-P1	2.149(1)	P1-N1	1.676(2)	Si2-N2	1.694(2)	
Ni1-P3	2.210(1)	P1-N2	1.607(2)	Si3-N3	1.667(2)	
Ni1-P4	2.134(1)	P1-N3	1.550(2)	Si11-N1	1.765(2)	
Ni1-N2	1.925(2)	C3-C4	1.533(4)	Si12-N1	1.778(2)	
P3-C	1.825	Mittelwert		P4-C	1.838	Mittelwert
Bindungswinkel (°)						
P1-Ni1-P3	155.56(3)	N1-P1-N2	114.6(2)	P1-N1-Si11	123.3(1)	
P1-Ni1-P4	112.48(3)	N1-P1-N3	106.4(1)	P1-N1-Si12	114.4(1)	
P1-Ni1-N2	46.08(6)	N2-P1-N3	124.3(1)	Si11-N1-Si12	122.2(1)	
P3-Ni1-P4	89.66(3)	Ni1-P3-C3	106.67(9)	Ni1-N2-P1	74.31(8)	
P3-Ni1-N2	111.89(6)	Ni1-P3-C61	124.9(1)	Ni1-N2-Si2	144.1(1)	
P4-Ni1-N2	158.38(6)	Ni1-P3-C71	110.57(9)	P1-N2-Si2	141.6(1)	
Ni1-P1-N1	120.38(8)	Ni1-P4-C4	107.97(9)	P1-N3-Si3	146.1(2)	
Ni1-P1-N2	59.61(7)	Ni1-P4-C41	118.14(9)	C-P3-C		104.3
Ni1-P1-N3	125.47(9)	Ni1-P4-C51	121.95(9)	Mittelwert		
C-P4-C	102.0	Mittelwert				

Der Vergleich der PN-Bindungslängen des freien Amino(imino)phosphorans $R_2NP(=NR)_2$, $R = SiMe_3$, [$P=N$ 1.515(3) Å, $P-N$ 1.638(4) Å]⁹ zeigt eine durch die η^2 -Koordination bedingte Abstandsverlängerung der $P1-N2$ -Bindung auf 1.607(2) Å, während die beiden anderen PN-Abstände ($P1-N3$, $P1-N1$, Tab. 2) im üblichen Bereich liegen (vgl. dazu Lit. ^{2,4}). Die Diederwinkel zwischen den Ebenen $Ni-P1-N2$ und $P1-N1-N2$ bzw. $P1-N2-N3$ betragen 112.1° bzw. 114.5° und belegen die Abknickung der Substituenten an der $P1-N2$ -Bindung weg vom Nickel, ein Strukturmerkmal, das bei Nickel(0)-Olefin-Komplexen des T-Typs charakteristisch ist¹⁰. Die Ebenen $Ni1-P1-N2$ und $P1-N1-N3$ stehen nahezu senkrecht aufeinander (Diederwinkel 93°); die Winkel $N1-P1-N2$ bzw. $N1-P1-N3$ sind mit 114.6(2) Å bzw. 106.4(1)° gegenüber den entsprechenden Winkeln beim unkoordinierten $R_2NP(=NR)_2$, $R = SiMe_3$, ($N=P=N$ 134.3°, $N-P=N$ 112.9°)⁹ deutlich verkleinert.

N2—Si2 und N3—Si3 sind mit 1.694(2) Å und 1.667(2) Å gegenüber den beiden anderen N—Si-Bindungslängen [Mittelwert 1.772(2) Å] deutlich verkürzt. Aus den Winkelsummen ergibt sich die trigonal planare Koordinationsgeometrie von N1 (359.9°) und N2 (360.0°). Die Planarität an N2 ist offensichtlich infolge sterischer und elektronischer Einflüsse [vgl. dazu die neuesten theoretischen Untersuchungen¹¹⁾ am R₂NP(=NR)₂, R = SiMe₃] so günstig, daß eine Verzerrung ausbleibt (der entsprechende Winkel beim

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52463, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Edukt **1a** beträgt 334.1° ^{4,12}. Die Phosphoratome P1, P3 und P4 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Der Metallafünfring Ni1—P3—C3—C4—P4 liegt in einer Twist-Konformation bezüglich einer C_2 -Achse durch Ni1 und den Mittelpunkt der Bindung C3—C4 vor. Die Winkel zwischen den Ebenen der jeweiligen Phenylringe an den Phosphoratomen P3 und P4 sind bei **2a** nahezu gleich (76.8° bzw. 77.5°), während sie beim Edukt **1a** deutlich unterschiedlich (68.9° bzw. 86.5° ¹²) sind. Alle übrigen Winkel und Abstände von **2a** weisen keine Besonderheiten auf.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in einem Schlenk-Rohr in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absolut. Lösungsmittel durchgeführt. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-297-Spektrometer aufgenommen.

Ausgangsmaterialien: **1a**⁴, $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, R = SiMe_3 ⁷, [(bpy)-Ni(COD)]¹³.

*[Bis(diphenylphosphino)ethan]/{[bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran}nickel (**2a**):* Zu 393 mg (0.53 mmol) **1a** in 7 ml Benzol tropft man langsam unter Rühren bei Raumtemp. 80 mg (0.69 mmol) Trimethylsilylazid (Druckausgleich über Blasenzähler). Nach 16 h wird die Lösung zur Trockne eingeengt und mit 15 ml Pentan versetzt, wobei $[\text{Ni}(\text{dppe})_2]$, das durch Filtration über Filterflocken abgetrennt wird, ausfällt. Das Filtrat wird im Ölumpenvak. abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril (1:2, -20°C , 1 d) umkristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden abgetrennt, mit 5 ml Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 263 mg (0.32 mmol, 60%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{NiP}_3\text{Si}_4$ (822.9) Ber. C 55.46 H 7.34 N 5.10
Gef. C 55.20 H 7.23 N 5.10

*[Bis(diphenylphosphino)ethan]/{[bis(trimethylsilyl)amino]thioxo(trimethylsilylimino)phosphoran}nickel (**2b**):* Zu 951 mg (1.29 mmol) **1a** in 5 ml Toluol tropft man innerhalb von 10 min bei -78°C eine Lösung von 53 mg (1.68 mmol) S_8 , gelöst in 2 ml Toluol. Nach dem Aufstauen auf Raumtemp. röhrt man 20 min weiter und zieht das Lösungsmittel im Ölumpenvak. ab. Der ölige Rückstand wird unter Rühren mit 10 ml Pentan versetzt, wobei **2b** als grüngelbes Pulver ausfällt, das über eine G 3-Fritte filtriert und getrocknet wird. Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril (1:4, -20°C , 1 d) ergibt gelbe Kristalle, die abgetrennt und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 545 mg (0.71 mmol, 55%).

$\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{NiP}_3\text{SSi}_3$ (767.8) Ber. C 54.75 H 6.69 N 3.64
Gef. C 53.10 H 6.63 N 3.40

*[Bis(diphenylphosphino)ethan]/{[bis(trimethylsilyl)amino]selenoxo(trimethylsilylimino)phosphoran}nickel (**2c**):* 393 mg (0.53 mmol) **1a** werden in 5 ml Benzol gelöst, mit 55 mg (0.69 mmol) schwarzem Selen versetzt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren über Filterflocken wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand unter Rühren mit 5 ml Acetonitril versetzt, wobei **2c** als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird zweimal mit je 5 ml Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Umkri-

stallisation aus Toluol/Acetonitril (1:1, -20°C , 2 d) ergibt **2c** als orangefarbene Kristalle. Ausb. 220 mg (0.27 mmol, 51%).

$\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{NiP}_3\text{SeSi}_3$ (814.6) Ber. C 51.60 H 6.31 N 3.44
Gef. C 51.30 H 6.16 N 3.30

*[Bis(diphenylphosphino)ethan]/{[bis(trimethylsilyl)amino]trimethylsilylimino}phosphoranylidenehydrazonoessigsäure-tert-butylester}nickel (**2d**):* 485 mg (0.66 mmol) **1a**, gelöst in 7 ml Toluol, werden bei -78°C mit 122 mg (0.86 mmol) Diazoessigsäure-tert-butylester versetzt und nach dem Aufstauen auf Raumtemp. 1 h weitergerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mit 20 ml Pentan versetzt, über Filterflocken vom ausgefallenen $[\text{Ni}(\text{dppe})_2]$ filtriert und die Lösung auf 3 ml eingeengt. Beim Kühlen auf -20°C fallen gelbe Kristalle aus, die abgetrennt, mit 5 ml kaltem Pentan sowie 5 ml Acetonitril gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 465 mg (0.53 mmol, 80%).

$\text{C}_{41}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{NiO}_2\text{P}_3\text{Si}_3$ (877.9) Ber. C 56.09 H 7.00 N 6.38
Gef. C 55.70 H 6.94 N 6.30

*[Bis(diphenylphosphino)ethan]/{[bis(trimethylsilyl)amino]trimethylsilylimino}phosphoran}carbonylnickel (**3**):* 601 mg (0.82 mmol) **1a** werden in 5 ml Benzol gelöst und unter einer CO-Atmosphäre 3 min bei Raumtemp. gerührt (^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand unter Rühren mit 5 ml Acetonitril versetzt, wobei **3** als gelbes Pulver ausfällt. Dieses wird dreimal mit je 2 ml Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es kann aus Toluol/Acetonitril (1:4, -20°C , 2 d) umkristallisiert werden. Ausb. 294 mg (0.39 mmol, 47%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{NiOP}_3\text{Si}_3$ (763.7) Ber. C 56.62 H 6.73 N 3.67
Gef. C 56.00 H 6.62 N 3.50

*(2,2'-Bipyridin)}/{[bis(trimethylsilyl)amino]trimethylsilylimino}phosphoran}nickel (**1b**):* Zu einer Lösung von 285 mg (0.88 mmol) [(bpy)-Ni(COD)] in 5 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 245 mg (0.88 mmol) $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, R = SiMe_3 , in 1 ml Toluol und röhrt 20 min weiter. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. wird der verbleibende Rückstand mit 3 ml Pentan versetzt und zur vollständigen Kristallisation 1 d auf -78°C gekühlt. Die überstehende Lösung wird in der Kälte abpipettiert, das schwarze, mikrokristalline Produkt mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 239 mg (0.48 mmol, 55%). $-\text{P}^{31}\text{H}$: $\delta = 80.2$ (s). $-\text{H}$: $\delta = 0.51$ (s, 9H), 0.56 (d, 18H), $^4J^{31}\text{P}^1\text{H}$ = 1.4 Hz (beides in C_6D_6).

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{NiPSi}_3$ (493.4) Ber. C 46.24 H 7.14 N 11.35
Gef. C 45.70 H 6.98 N 11.40
Molmasse 485 (kryoskop. in Benzol)

*Nickelaazadiphosphetidin-Derivat **4**:* Zu 454 mg (0.92 mmol) **1b**, gelöst in 5 ml Benzol, tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 256 mg (0.92 mmol) $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, R = SiMe_3 , in 3 ml Benzol und röhrt 30 min weiter. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 8 ml Pentan aufgenommen und 1 d auf -78°C gekühlt. Nach dem Abtrennen wird braun-schwarzes, mikrokristallines **4** i. Vak. getrocknet. Ausb. 597 mg (0.77 mmol, 84%). $-\text{P}^{31}\text{H}$: $\delta = -4.8$ (s, $\lambda^5\text{-P}$), 180.5 (s, $\lambda^3\text{-P}$). $-\text{H}$: $\delta = 0.36$ (s, 9H), 0.54 (d, 9H), $^4J^{31}\text{P}^1\text{H}$ = 2.8 Hz, 0.57 (s, 9H), 0.62 (s, 9H), 0.76 (s, 18H) (beides in C_6D_6).

$\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{NiP}_2\text{Si}_6$ (772.0) Ber. C 43.56 H 8.09 N 10.88
Gef. C 43.20 H 7.81 N 11.00

*(2,2'-Bipyridin)}/{[bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran}nickel (**5a**):* 505 mg (0.65 mmol) **4**, gelöst in 7 ml Benzol, werden bei Raumtemp. mit 98 mg (0.85 mmol) Trimethyl-

silylazid versetzt (Blasenzähler als Druckausgleich) und 3 h bei 60°C weitergeführt. Nach der Filtration über Filterflocken wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und auf -78°C gekühlt, wobei **5a** als schwarz-grünes, mikrokristallines Pulver ausfällt. Es wird vom Lösungsmittel abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 209 mg (0.36 mmol, 55%).

Aus 389 mg (0.79 mmol) **1b**, gelöst in 5 ml Benzol, und bei Raumtemp. langsam zugetropftem Trimethylsilylazid (119 mg, 103 mmol, Druckausgleich durch Blasenzähler) erhält man nach 45 min Röhren bei Raumtemp. und Aufarbeiten wie voranstehend beschrieben 270 mg (0.47 mmol, 59%) **5a**.

$C_{22}H_{44}N_5NiPSi_4$ (580.7) Ber. C 45.50 H 7.63 N 12.06
Gef. C 44.00 H 7.20 N 12.40

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperatursfaktoren [\AA^2] von **2a** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq} (*)
Ni1	0.9014(19)	0.2259(1)	0.7833(1)	2.9(1)
P1	0.9133(1)	0.2869(1)	0.6542(1)	2.9(1)
P3	0.9099(1)	0.1318(1)	0.8499(1)	3.5(1)
P4	0.9392(1)	0.2764(1)	0.9752(1)	3.3(1)
Si2	0.8245(1)	0.1600(1)	0.4646(1)	4.2(1)
Si3	1.1814(1)	0.2850(1)	0.6334(1)	4.6(1)
Si11	0.6442(1)	0.3476(1)	0.6199(1)	4.1(1)
Si12	0.8486(1)	0.4132(1)	0.5658(1)	4.8(1)
N1	0.7997(3)	0.3477(2)	0.6143(3)	3.2(1)
N2	0.8720(3)	0.2134(2)	0.6017(3)	3.1(1)
N3	1.0356(3)	0.3089(2)	0.6452(3)	3.6(1)
C3	0.8973(4)	0.1537(2)	1.0135(4)	4.2(1)
C4	0.9699(4)	0.2135(2)	1.0799(4)	4.1(1)
C11	0.5951(5)	0.4253(3)	0.7207(5)	6.1(2)
C12	0.6207(4)	0.2785(2)	0.6903(4)	4.7(1)
C13	0.5369(5)	0.3401(3)	0.4571(5)	6.7(2)
C14	0.9538(5)	0.4633(2)	0.7022(5)	6.4(2)
C15	0.7091(5)	0.4725(3)	0.5059(5)	7.0(2)
C16	0.9120(5)	0.3859(3)	0.4238(4)	6.7(2)
C21	0.6707(5)	0.1313(3)	0.4436(5)	7.0(2)
C22	0.9352(6)	0.0844(3)	0.4581(6)	8.7(2)
C23	0.8134(6)	0.2003(3)	0.3294(5)	7.5(2)
C31	1.2585(5)	0.3600(3)	0.6457(6)	8.1(2)
C32	1.1867(6)	0.2321(4)	0.4787(6)	10.4(2)
C33	1.2817(5)	0.2370(3)	0.7537(6)	8.9(2)
C41	0.8140(4)	0.3343(2)	1.0249(4)	4.0(1)
C42	0.8183(5)	0.4012(3)	1.0460(5)	6.3(2)
C43	0.7213(6)	0.4445(3)	1.0837(6)	8.1(2)
C44	0.6226(5)	0.4201(3)	1.0987(5)	8.0(2)
C45	0.6161(5)	0.3547(3)	1.0763(5)	8.3(2)
C46	0.7120(4)	0.3110(3)	1.0403(5)	6.3(2)
C51	1.0745(4)	0.3229(2)	1.0474(4)	3.6(1)
C52	1.1229(4)	0.3351(2)	1.1784(4)	5.1(1)
C53	1.2264(5)	0.3690(3)	1.2326(5)	6.1(2)
C54	1.2830(5)	0.3908(3)	1.1597(5)	6.9(2)
C55	1.2369(5)	0.3804(3)	1.0327(5)	8.9(2)
C56	1.1310(5)	0.3456(3)	0.9744(4)	6.9(2)
C61	0.7994(4)	0.0703(2)	0.7777(4)	4.0(1)
C62	0.6732(4)	0.0914(3)	0.7665(5)	5.6(1)
C63	0.5848(5)	0.0474(3)	0.7080(6)	7.9(2)
C64	0.6183(5)	-0.0161(3)	0.6613(6)	9.1(2)
C65	0.7418(6)	-0.0370(3)	0.6717(6)	8.6(2)
C66	0.8328(5)	0.0062(2)	0.7303(5)	6.0(2)
C71	1.0643(4)	0.0857(2)	0.8624(4)	3.8(1)
C72	1.1299(4)	0.0931(2)	0.7803(4)	5.2(1)
C73	1.2476(5)	0.0587(3)	0.7841(5)	7.0(2)
C74	1.3002(5)	0.0167(3)	0.8707(5)	6.9(2)
C75	1.2358(5)	0.0095(3)	0.9521(5)	7.0(2)
C76	1.1188(4)	0.0430(2)	0.9490(5)	5.8(1)
N101	0.5558(5)	0.1604(4)	0.0333(6)	12.8(2)
C100	0.4673(6)	0.1721(3)	0.0706(6)	9.5(2)
C101	0.3585(6)	0.1852(4)	0.1146(7)	10.9(2)

^{*)} Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.

*(2,2'-Bipyridin){[bis(trimethylsilyl)amino]thioxo(trimethylsilyl)imino}phosphoran}nickel (**5b**):* Zu 387 mg (0.50 mmol) **4**, gelöst in 5 ml Benzol, tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 5 min eine Lösung von 16.1 mg (0.50 mmol) **S₈** in 2 ml Benzol und röhrt 3 h weiter. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und auf -20°C (1 d) gekühlt. Schwarz-grünes **5b** wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 18 mg (0.03 mmol, 7%). Aufgrund seiner Instabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden (¹H- und ³¹P{¹H}-NMR, siehe Tab. 1).

*Nickelaazadiphosphetidin-Derivat **6**:* Zu einer Lösung von 908 mg (1.18 mmol) **4** in 5 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. langsam 168 mg (1.18 mmol) Diazoessigsäure-*tert*-butylester und röhrt 20 min weiter. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird aus Toluol/Acetonitril (2:3, -20°C, 1 d) umkristallisiert. Die abgetrennten Kristalle werden zweimal mit 2 ml kaltem Acetonitril gewaschen und i. Vak. mehrere Stunden getrocknet. Ausb. 720 mg (0.79 mmol, 67%).

$C_{34}H_{72}N_8NiO_2P_2Si_6$ (914.2) Ber. C 44.67 H 7.93 N 12.25
Gef. C 44.50 H 7.92 N 12.00
Molmasse 902 (osmometr. in Benzol)

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

$C_{38}H_{60}N_3NiP_3Si_4 \cdot CH_3CN$, Molmasse = 863.9, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.38 × 0.38 × 0.18 mm, $a = 1122.2(2)$, $b = 2076.4(2)$, $c = 1116.2(1)$ pm, $\alpha = 101.98(1)$, $\beta = 106.75(1)$, $\gamma = 80.79(1)$, $V = 2422(1) \cdot 10^6$ pm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $D_c = 1.18$ g · cm⁻³, $\mu = 6.26$ cm⁻¹, ω -Scan. Datensammlung von 6300 unabhängigen Reflexen bei 20°C ($2\Theta \leq 45^\circ$), davon 5201 beobachtet [$F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (max. Trans. 92.3%, min. Trans. 67.4%). Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. $R = 0.047$, $R_w = 0.044$, $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$, 469 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.49 e · Å⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a ($R = SiMe_3$): 96482-92-7 / **1b** ($R = SiMe_3$): 109530-90-7 / **2a** ($R = SiMe_3$, $X = NR$): 109552-40-1 / **2b** ($R = SiMe_3$, $X = S$): 109552-41-2 / **2c** ($R = SiMe_3$, $X = Se$): 109552-42-3 / **2d** ($R = SiMe_3$, $R' = CO_2Bu$): 109552-43-4 / **3** ($R = SiMe_3$): 109530-89-4 / **4** ($R = SiMe_3$): 96532-15-9 / **5a** ($R = SiMe_3$, $X = NR$): 109552-44-5 / **5b** ($R = SiMe_3$, $X = S$): 109552-45-6 / **6** ($R = SiMe_3$, $R' = CO_2Bu$): 109552-46-7 / $N_2CHCOOtBu$: 35059-50-8 / (*bpy*)Ni(COD): 55425-72-4 / (Me_3Si)₂NP = NSiMe₃: 50732-21-3

¹⁾ XXIX. Mitteilung: O. J. Scherer, P. Quintus, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1463.

²⁾ Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924.

³⁾ O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2382.

⁴⁾ O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **97** (1985) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 525.

⁵⁾ E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23** (1975) 395.

⁶⁾ Z. B. C. Glidewell, E. J. Leslu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 527.

⁷⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123; E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **86** (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 134.

- ⁸⁾ Z. B. T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10** (1973) 335.
⁹⁾ S. Pohl, B. Krebs, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3183.
¹⁰⁾ P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. I, Academic Press, New York 1975, und dort zit. Literatur.

- ¹¹⁾ R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6494; W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 576.
¹²⁾ R. Walter, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1986.
¹³⁾ E. Dinjus, I. Gorski, E. Uhlig, H. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 75.

[151/87]