

# Synthese, Struktur und Reaktivität eines Stanna(II)-nickela(II)-cyclobuten-Komplexes

Christian Pluta, Klaus R. Pörschke\*, Ingo Ortmann und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Postfach 101353, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 19. September 1991

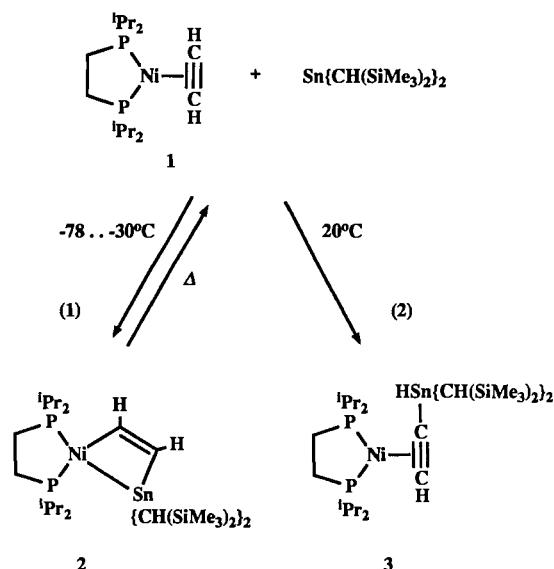
**Key Words:** Alkynes / Nickel complexes / Stannenes / Metallacycloalkenes / Kinetic and thermodynamic reaction control

## Synthesis, Structure, and Reactivity of a Stanna(II)-nickela(II)-cyclobutene Complex

The (ethyne)nickel(0) complex ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)$  (**1**) reacts with the stannene  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  below  $-30^\circ\text{C}$  to yield the stanna(II)-nickela(II)-cyclobutene complex ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{NiCH}=\text{CHSn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ; **2**; 83%) as the kinetically controlled product; **2** has been characterized by IR and NMR spectroscopy and an X-ray crystal-structure determination. The latter shows the central four-membered ring to be planar with a long Ni–Sn bond [2.626(1) Å]. According to the temperature-dependent NMR spectra, **2** dissociates reversibly in solution to the starting components. The synthesis reaction thus represents an equilibrium as long as the temperature is

below  $20^\circ\text{C}$ . These observations indicate that the structural lability of the stanna(II)-nickela(II)-cyclobutene moiety is associated with the weakness of the Ni–Sn bond. The bonding situation in **2** is best described as an “inner complex” in which a stannyl anion is coordinated to a nickel(II) cation. An etheral solution of **2** undergoes an oxidative addition of one ethyne C–H bond to the stannene at  $20^\circ\text{C}$  to give the Ni(0)/Sn(IV) complex ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}\{\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CSn}(\text{H})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  (**3**) as the thermodynamically controlled product. Reaction of **3** with CO liberates the new alkyne ligand.

Seit längerem beschäftigen wir uns mit (Ethin)nickel(0)-Komplexen, von denen besonders ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)$  (**1**) [Kristallstruktur:  $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.29$  Å]<sup>[1]</sup> als gut zugängliche, bei Raumtemperatur stabile und leicht lösliche Verbindung für weitergehende Untersuchungen geeignet ist. Hiervon unabhängig haben wir kürzlich berichtet, daß durch Reaktion von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ <sup>[2]</sup> mit  $\text{Sn}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ <sup>[3]</sup> der Ethen-haltige (Stannen)nickel(0)-Komplex  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}=\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[4]</sup> gebildet wird, dessen kurze Ni–Sn-Bindung (2.39 Å) auf Mehrfachbindungscharakter schließen läßt. Wir haben nun beide Forschungslinien verknüpft und den Ethin-Komplex **1** gleichfalls mit  $\text{Sn}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  umgesetzt.



Die gelbe etherische Lösung von **1** färbt sich bei Zugabe einer rotvioletten  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  sofort tiefrot, und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert die rotbraune Additionsverbindung **2** langsam aus [83%; Gl. (1)]. Die kinetisch kontrollierte Reaktion läuft auch bei  $-78^\circ\text{C}$  ab, wobei das Produkt sofort fein ausfällt; oberhalb  $0^\circ\text{C}$  tritt eine weitere Reaktion ein (siehe unten). Verbindung **2** zeigt einen Schmp. von  $67^\circ\text{C}$ ; es gelang nicht, **2** unzersetzt zu verdampfen. Gelöstes **2** ist extrem luftempfindlich; bereits Spuren Sauerstoff bewirken zunächst eine Violettfärbung und danach eine vollständige Entfärbung.

Der Aufbau von **2** und sein Lösungsverhalten gehen aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ), dem IR-Spektrum sowie einer Kristallstrukturanalyse hervor. In dem bei  $-80^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2** beobachtet man das AB-Spinsystem zweier verschiedener Phosphor-Kerne [ $J(\text{PP}) = 10.4$  Hz], die stark unterschiedliche Kopplungen zum Zinn-Atom zeigen und von denen wir für P2 [ $\delta = 83.5$ ,  $^2J(^{119}\text{SnP}) = 1694$  Hz] eine *trans*-Anordnung zu Sn bzw. für P1 [ $\delta = 73.3$ ,  $^2J(^{119}/^{117}\text{SnP}) = 306$  Hz] eine *cis*-Anordnung zu Sn<sup>[5]</sup> annehmen. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $-80^\circ\text{C}$ ) von **2** treten analog zwei Signalsätze für die unterschiedlichen „Hälften“ eines  $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ -Liganden auf. Daneben sind zwei Signale vinylischer CH-Gruppen zu beobachten, die wir aufgrund ihrer Kopplungen mit den Phosphor-Atomen den Strukturelementen  $\text{SnCH} =$  [ $\delta_{\text{H}} = 8.14$ ,  $\delta_{\text{C}} = 178.5$ ,  $^1J(\text{CH}) = 136$  Hz] und  $\text{NiCH} =$  [ $\delta_{\text{H}} = 7.08$ ,  $\delta_{\text{C}} = 157.8$ ,  $^1J(\text{CH}) = 128$  Hz] zuordnen. Die  $^3J(\text{HH})$ -Kopplung von 10.4 Hz ist mit einem *cis*-CH = CH-Element vereinbar. Die beiden  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten des Zinn-Atoms sind äquivalent, weisen aber diastereotope  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen auf.

Offenbar sind die sperrigen  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten von **2** auch bei  $-80^\circ\text{C}$  um die  $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen frei beweglich, anders als in Donor-Komplexen  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}-\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (Donor) mit gleichfalls vierfach gebundenem Zinn-Atom<sup>[4]</sup>. Dem IR-Spektrum (KBr) ist bei  $\tilde{\nu} = 1605 \text{ cm}^{-1}$  die Strettschwingungsbande einer unkomplizierten  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zu entnehmen.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **2** ergab den in Abb. 1 dargestellten Aufbau. Experimentelle Daten und Atomkoordinaten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Ein verzerrt quadratisch-planar koordiniertes Nickel(II)-Ion mit dem chelatisierend gebundenen Diphosphan-Liganden ist Bestandteil eines Stanna(II)-nickela(II)-cyclobuten-Gerüsts. Der Vierring ist planar und bildet mit der Ebene durch Ni, P1, P2 einen Interplanarwinkel von  $8^\circ$ . Die Bindungen  $\text{Ni}-\text{C}1$  [1.933(4) Å],  $\text{C}1-\text{C}2$  [1.314(5) Å] und  $\text{Sn}-\text{C}2$  [2.133(4) Å] unterscheiden sich nicht wesentlich von den Standardwerten für andere  $\text{Ni}^{II}-\text{C}_{sp^2}$ - (1.87–1.89 Å)<sup>[7]</sup>, unkomplexierte  $\text{C}=\text{C}$ - (1.34 Å) bzw.  $\text{Sn}^{IV}-\text{C}_{sp^2}$ -Bindungen { $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}_2$ : 2.15 Å}<sup>[8]</sup>, ein Vergleich mit einer „*anionisch gelockerten*“  $\text{Sn}^{II}-\text{C}_{sp^2}$ -Bindung, z.B. „ $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)]^-$ “, steht aus}. Die Bindung  $\text{Ni}-\text{Sn}$  [2.626(1) Å] ist länger als die Summe der Kovalenzradien von Nickel- und Zinn-Atom (2.56 Å) sowie die bisher bekannten  $\text{Ni}-\text{Sn}$ -Bindungsabstände<sup>[4,9]</sup>, vereinbar mit einer geringen Bindungsstärke. Der  $\text{Ni}-\text{C}1-\text{C}2$ -Winkel [ $119.5(3)^\circ$ ] im Vierring entspricht dem für  $\text{C}_{sp^2}$  erwarteten Idealwert, während der  $\text{C}1-\text{C}2-\text{Sn}$ -Winkel [ $98.8(3)^\circ$ ] erheblich kleiner als dieser ist; die Winkel an den Metallzentren betragen  $69.9(1)^\circ$  ( $\text{C}1-\text{Ni}-\text{Sn}$ ) und  $71.9(1)^\circ$  ( $\text{Ni}-\text{Sn}-\text{C}2$ ). Die  $\text{P}2-\text{Ni}$ -Bindung [2.162(1) Å] ( $\text{P}2$  *trans* zu Sn) entspricht Erfahrungswerten; der Abstand  $\text{P}1-\text{Ni}$  [2.212(1) Å] ist dagegen größer. Nicht auszuschließen ist eine Aufweitung dieser Bindung

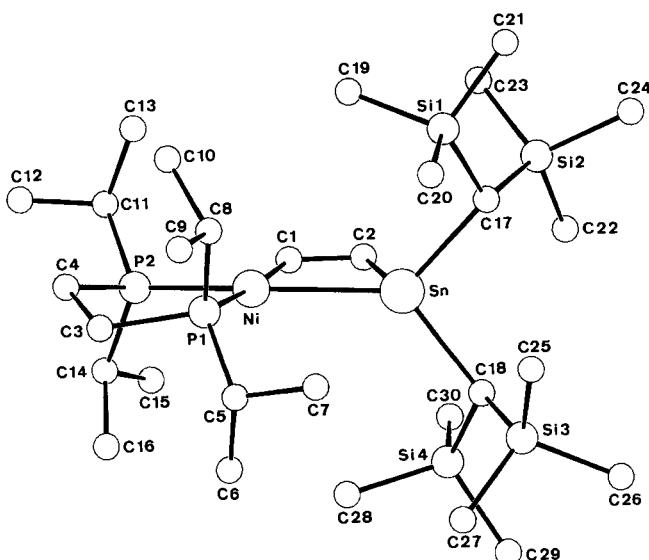
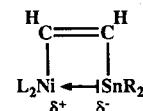


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Sn}-\text{Ni}$  2.626(1),  $\text{Sn}-\text{C}2$  2.133(4),  $\text{Sn}-\text{C}17$  2.246(3),  $\text{Sn}-\text{C}18$  2.251(4),  $\text{Ni}-\text{P}1$  2.212(1),  $\text{Ni}-\text{P}2$  2.162(1),  $\text{Ni}-\text{C}1$  1.933(4),  $\text{C}1-\text{C}2$  1.314(5);  $\text{C}18-\text{Sn}-\text{C}17$  100.9(1),  $\text{C}2-\text{Sn}-\text{Ni}$  71.9(1),  $\text{C}1-\text{Ni}-\text{P}2$  90.3(1),  $\text{C}1-\text{Ni}-\text{P}1$  175.2(1),  $\text{C}1-\text{Ni}-\text{Sn}$  69.9(1),  $\text{P}2-\text{Ni}-\text{Sn}$  159.3(1),  $\text{P}2-\text{Ni}-\text{P}1$  88.5(1),  $\text{P}1-\text{Ni}-\text{Sn}$  111.7(1),  $\text{C}2-\text{C}1-\text{Ni}$  119.5(3),  $\text{C}1-\text{C}2-\text{Sn}$  98.8(3).

durch den sterischen Einfluß der benachbarten  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Einheit. Diese weist für die  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten eine solche Konformation auf, daß die vier  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen „auf Lücke“ stehen. Die  $\text{Sn}-\text{C}_{sp^2}$ -Bindungen mit dem Mittelwert 2.249(4) Å sind länger als für  $\text{Sn}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  (2.22 Å)<sup>[3b]</sup> und  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}=\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (2.18 Å)<sup>[4]</sup> angegeben.

In den Tieftemperatur-NMR-Spektren sind außer den Signalen von **2** (schwache) Nebensignale der Ausgangskomponenten **1** und  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  vorhanden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man mit steigender Temperatur die Koaleszenz der Signale von **2** und **1** ( $\delta_p = 82.3$ ), und bei  $27^\circ\text{C}$  und sofortiger Meßdurchführung wird lediglich das Signal von **1** beobachtet. Analog koaleszieren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz) mit steigender Temperatur die Signale der vinylischen Protonen von **2** und der Ethin-Protonen von **1** sowie jeweils die übrigen einander entsprechenden Signale. Die Veränderungen sind reversibel, sofern die Lösungen bei  $27^\circ\text{C}$  nur kurze Zeit gehalten werden.

Die Synthese von **2** sowie die Ergebnisse der für **2** als Feststoff und in Lösung durchgeführten Strukturuntersuchungen lassen sich zu folgendem einheitlichen Bild zusammenfügen: Die Bildung des Stanna(II)-nickela(II)-cyclobuten-Rings in **2** nach Gl. (1) ist als Insertion des Stannins in die  $\text{Ni}-\text{C}$ -Bindung eines formalen Nickelacyclopopen-Rings erklärbar. In Lösung unterliegt **2** einer unterhalb  $20^\circ\text{C}$  reversiblen Dissoziation in die Ausgangskomponenten, so daß Gl. (1) ein Gleichgewicht darstellt. Zudem spiegelt sich in den Strukturdaten von **2**, z.B. in den kleinen Winkeln an  $\text{C}2$  ( $99^\circ$  anstelle von  $120^\circ$ ) und den Metallzentren<sup>[10]</sup> sowie in der relativ langen  $\text{Ni}-\text{Sn}$ -Bindung, die Labilität der Stanna(II)-nickela(II)-cyclobuten-Struktureinheit wider. Offenbar ist der Vierring gespannt, und die  $\text{Ni}-\text{Sn}$ -Bindung ist deshalb leicht wieder zu öffnen. Die Bindungsverhältnisse in **2** können im Sinne eines Innerkomplexes beschrieben werden, in dem ein Stannylyl-Anion<sup>[11]</sup> über das „freie“ Elektronenpaar an das Nickel(II)-Ion koordiniert ist. Eine andere Betrachtungsweise ist die eines „parallelen Acetylen-Komplexes“, in dem ein  $\sigma^2\text{-CH}=\text{CH-Ligand}$  eine Metall–Metall-Bindung überspannt<sup>[12,13]</sup>.



Wird die tiefrote etherische Lösung von **2** für einige Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  aufbewahrt, so färbt sie sich allmählich braun, und es entsteht in thermodynamisch kontrollierter Reaktion der Komplex **3** [Gl. (2)]. Verbindung **3** konnte bisher nicht kristallisiert werden, sondern ist nach Einengen der Reaktionslösung im Hochvakuum ( $20^\circ\text{C}$ ) als braunes Öl in ca. 90proz. Reinheit isoliert worden. Wie **2** liefert **3** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem inäquivalenter Phosphor-Atome [ $\delta = 82.2, 75.3$ ,  $J(\text{PP}) = 49.9 \text{ Hz}$ ], die jetzt jedoch annähernd gleich große  $^3J(^{119}\text{SnP})$ -Kopplungen tragen (226, 186 Hz). Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei  $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Strettschwingung eines komplexierten Alkins zu. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,

27°C) zeigt neben zwei Signalsätzen der unterschiedlichen „Hälften“ des Chelat-Phosphans die charakteristischen Signale eines acetylenischen H-Atoms ( $\delta = 7.78$ ) mit schwacher  $^3J(\text{SnH})$ -Kopplung (26.8 Hz) und zwei  $^3J(\text{PH})$ -Kopplungen (28.1, 11.3 Hz) wie auch das eines am Zinn-Atom gebundenen H-Atoms [ $\delta = 6.00$ ,  $^1J(^{119}\text{SnH}) = 1823$  Hz]. Demnach ist im Verlauf von Reaktion (2) eine oxidative Addition einer Ethin-C—H-Bindung an das Stannen eingetreten, so daß in 3 ein  $\text{R}_2\text{Sn}^{IV}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CH}$ -Ligand am ( $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}^0$ -Rumpf koordiniert ist. Die Inäquivalenz der beiden Hälften des Chelat-Phosphans zeigt, daß keine (rasche) Rotation des Alkin-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel-Atom erfolgt. Durch Umsetzung von 3 mit zwei Moläquivalenten CO (−78°C) zu dem Dicarbonyl-Komplex ( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  ( $\delta_{\text{P}} = 74.4$ )<sup>[1]</sup> wird die Ethynylzinn-Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CH})$ <sup>[14]</sup> freigesetzt.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektrometer wie in Lit.<sup>[4]</sup> angegeben.

( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{NiCH}=\text{CHSn}/\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{J}_2$ ) (2): Eine hellgelbe Lösung von 347 mg (1.00 mmol) 1 wird mit einer rotvioletten Lösung von 437 mg (1.00 mmol)  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ , jeweils in 10 ml Ether, bei 0°C vereinigt. Die sich aus der Reaktionslösung bei −30°C in 2 d abscheidenden rotbraunen Kristalle werden mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Ether gewaschen und bei 20°C im Vak. getrocknet; Ausb. 650 mg (83%), Schmp. 67°C. — Kristallstrukturanalyse: Tab. 1, 2. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1605$  cm<sup>−1</sup> [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , −80°C):  $\delta = 8.14$  [m, 1 H,  $^3J(\text{HH}) = 10.4$  Hz,  $^4J(\text{PH}) = 24.6$  und 7.1 Hz,  $\text{SnCH}=\text{}$ ], 7.08 [m, 1 H,  $^3J(\text{PH}) = 24.5$  und 20.3 Hz,  $\text{NiCH}=\text{}$ ], 2.36, 2.15 (jeweils m, 2 H, PCH und P'CH), 1.70, 1.70 (jeweils 2 H, PCH<sub>2</sub> und P'CH<sub>2</sub>), 1.28, 1.23, 1.18, 1.18 (jeweils m, 6 H, CH<sub>3</sub> von  $i\text{Pr}$ ), 0.18, 0.13 (jeweils s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), −0.29 (s, 2 H, SnCH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , −80°C):  $\delta = 178.5$  [1 C,  $^1J(\text{CH}) = 136$  Hz,  $^3J(\text{PC}) = 10.9$  Hz,  $\text{SnCH}=\text{}$ ], 157.8 [1 C,  $^1J(\text{CH}) = 128$  Hz,  $^2J(\text{P}_1\text{C}) = 79.9$  Hz,  $^2J(\text{P}_2\text{C}) = 21.0$  Hz,  $\text{NiCH}=\text{}$ ], 26.5, 25.1 (jeweils 2 C, PCH und P'CH), 21.6, 19.6, 18.8, 18.4 (jeweils 2 C, CH<sub>3</sub>), 21.4, 20.4 (jeweils 1 C, PCH<sub>2</sub> und P'CH<sub>2</sub>), 5.1, 4.7 (jeweils 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 1.4 [2 C,  $^1J(\text{CH}) = 120$  Hz,  $^3J(\text{PC}) = 13.7$  Hz,  $\text{SnCH}=\text{}$ ]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , −80°C):  $\delta = 83.5$  [ $^2J(^{119}\text{SnP}) = 1694$  Hz], 73.3 [ $^2J(^{119/117}\text{SnP}) = 306$  Hz];  $J(\text{PP}) = 10.4$  Hz. — MS (70 eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 756 (4) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ ].

### $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{NiP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$ (784.6)

Ber. C 45.93 H 9.23 Ni 7.48 P 7.90 Si 14.32 Sn 15.13  
Gef. C 46.64 H 9.51 Ni 7.31 P 7.88 Si 14.11 Sn 14.73

( $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2\text{Ni}[\eta^2-\text{HC}\equiv\text{CSn}(\text{H})/\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{J}_2]$ ) (3): Eine tiefrote Lösung von 785 mg (1.00 mmol) 2 in 15 ml Ether färbt sich bei 20°C innerhalb 24 h braungelb. Nach Einengen der Lösung im Hochvak. verbleibt ein braunes Öl, das zu ca. 90% rein ist. — IR (THF):  $\tilde{\nu} = 1635$  cm<sup>−1</sup> [ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 27°C):  $\delta = 7.78$  [m, 1 H,  $^3J(\text{SnH}) = 26.8$  Hz,  $^3J(\text{PH}) = 28.1$  Hz,  $^3J(\text{P}'\text{H}) = 11.3$  Hz,  $\equiv\text{CH}$ ], 6.00 [„t“, 1 H,  $^3J(\text{HH}) = 1.6$  Hz,  $^1J(^{119}\text{SnH}) = 1823$  Hz,  $\text{SnH}$ ], 2.15, 2.10 (jeweils m, 2 H, PCH und P'CH), 1.64, 1.59 (jeweils m, 2 H, PCH<sub>2</sub> und P'CH<sub>2</sub>), 1.21, 1.14, 1.07, 1.05 (jeweils m, 6 H, CH<sub>3</sub> von  $i\text{Pr}$ ), 0.13, 0.12 (jeweils s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), −0.28 [„d“, 2 H,  $^2J(^{119}\text{SnH}) = 80.1$  Hz,  $\text{SnCH}$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 40°C):  $\delta = 145.5$  [1 C,  $J(\text{CH}) = 201$  Hz,  $^2J(^{119/117}\text{SnC}) = 24$  Hz, HC≡], 133.6 (1 C,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 344$

Tab. 1. Experimentelle Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2

Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von 2:  $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{NiP}_2\text{Si}_4\text{Sn}$ , Molmasse 784.6 g·mol<sup>−1</sup>, Kristallgröße 0.46×0.46×0.14 mm, braunrot, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  [Nr. 14],  $Z = 4$ ,  $a = 12.293(2)$ ,  $b = 22.575(3)$ ,  $c = 15.575(2)$  Å,  $\beta = 103.60(1)$ °,  $V = 4201.1$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.24$  g·cm<sup>−3</sup>,  $\mu = 12.51$  cm<sup>−1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, empirische Absorptionskorrektur,  $F(000) = 1664$  e, Enraf–Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßtemperatur 20°C, Meßmethode  $\omega$ –2θ, Mo-Kα-Strahlung,  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.65$  Å<sup>−1</sup>, gemessene Reflexe 11255 [ $\pm h, +k, +l$ ], unabhängige Reflexe 9564,  $R_{\text{int.}} = 0.02$ , davon beobachtete Reflexe 7613 [ $|I| > 2\sigma(I)$ ], verfeinerte Parameter 343, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome berechnet,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.049$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], EOF = 1.8, max. Restelektronendichte 3.4 eÅ<sup>−3</sup> um Sn.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å<sup>2</sup>] von 2;  
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Sn	0.2051(1)	0.1314(1)	0.3020(1)	0.030
Ni	0.2979(1)	0.1376(1)	0.1667(1)	0.030
P1	0.4574(1)	0.0880(1)	0.1911(1)	0.035
P2	0.3288(1)	0.1670(1)	0.0425(1)	0.035
Si1	0.1303(1)	−0.0145(1)	0.2958(1)	0.045
Si2	−0.0480(1)	0.0800(1)	0.3236(1)	0.043
Si3	0.3339(1)	0.1619(1)	0.5239(1)	0.045
Si4	0.2471(1)	0.2695(1)	0.3956(1)	0.048
C1	0.1531(3)	0.1757(2)	0.1385(3)	0.044
C2	0.0927(3)	0.1769(2)	0.1977(2)	0.038
C3	0.5291(3)	0.1074(2)	0.1024(3)	0.043
C4	0.4476(3)	0.1258(2)	0.0177(3)	0.044
C5	0.5699(3)	0.1009(2)	0.2918(3)	0.049
C6	0.5933(4)	0.1660(2)	0.3053(3)	0.068
C7	0.5397(4)	0.0735(2)	0.3724(3)	0.067
C8	0.4466(4)	0.0061(2)	0.1822(3)	0.050
C9	0.5572(4)	−0.0268(2)	0.2033(4)	0.070
C10	0.3772(4)	−0.0121(2)	0.0913(3)	0.062
C11	0.2147(3)	0.1578(2)	−0.0575(3)	0.049
C12	0.2468(5)	0.1702(2)	−0.1446(3)	0.071
C13	0.1612(5)	0.0967(3)	−0.0586(3)	0.084
C14	0.3692(3)	0.2453(2)	0.0351(3)	0.046
C15	0.2803(4)	0.2877(2)	0.0483(3)	0.060
C16	0.4801(4)	0.2595(2)	0.0997(4)	0.073
C17	0.1024(3)	0.0586(1)	0.3416(2)	0.034
C18	0.2345(3)	0.1896(2)	0.4226(2)	0.038
C19	0.1227(4)	−0.0098(2)	0.1753(3)	0.065
C20	0.2708(4)	−0.0428(2)	0.3545(4)	0.069
C21	0.0303(4)	−0.0735(2)	0.3109(3)	0.067
C22	−0.0697(4)	0.1579(2)	0.3557(4)	0.070
C23	−0.1259(4)	0.0702(2)	0.2072(3)	0.064
C24	−0.1199(4)	0.0350(2)	0.3955(4)	0.073
C25	0.3426(4)	0.0800(2)	0.5315(3)	0.070
C26	0.2901(5)	0.1868(3)	0.6252(3)	0.089
C27	0.4788(4)	0.1885(2)	0.5332(3)	0.064
C28	0.3569(5)	0.2817(2)	0.3333(4)	0.083
C29	0.2834(5)	0.3188(2)	0.4957(4)	0.084
C30	0.1130(5)	0.2996(2)	0.3280(4)	0.077

Hz,  $\equiv\text{CSn}$ ), 4.3 [2 C,  $J(\text{CH}) = 108$  Hz,  $\text{SnCH}$ ], 4.2, 3.4 (jeweils 6 C, diastereotope SiMe<sub>3</sub>), 26.2, 25.9 (jeweils 2 C, PCH und P'CH), 22.6, 22.5 (jeweils 1 C, PCH<sub>2</sub> und P'CH<sub>2</sub>), 20.8, 20.0, 19.4, 18.9 (jeweils 2 C, Me). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.4 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 38°C):  $\delta = 82.2$  [ $^3J(^{119}\text{SnP}) = 226$  Hz], 75.3 [ $^3J(^{119}\text{SnP}) = 186$  Hz];  $J(\text{PP}) = 49.9$  Hz.

CAS-Registry-Nummer  
1: 111497-35-9

- [<sup>11</sup>] K. R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1288; K. R. Pörschke, W. Bonrath, Y.-H. Tsay, C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [<sup>12</sup>] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565.
- [<sup>13</sup>] [<sup>3a</sup>] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317; P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268. — [<sup>3b</sup>] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387. — [<sup>3c</sup>] Weitere Literatur ist in Lit. [<sup>4</sup>] zusammengefaßt.
- [<sup>14</sup>] C. Pluta, K. R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1321.
- [<sup>15</sup>] G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 367.
- [<sup>16</sup>] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55892, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [<sup>17</sup>] [<sup>7a</sup>] W. Bonrath, S. Michaelis, K. R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 255. — [<sup>7b</sup>] J. M. Huggins, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4410.
- [<sup>18</sup>] F. Theobald, B. Trimaillé, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 143.
- [<sup>19</sup>] 2.56 Å: S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *162*, 109; 2.49 Å: F. H. Carre, R. J. P. Corriu, B. J. L. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 139; 2.39 Å: M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359.
- [<sup>110</sup>] Anstelle der annähernd gleichen Winkel von 70 und 72° wären für ein unverzerrt quadratisch-planar koordiniertes Nickel(II)-Ion ein Winkel von 90° und für ein tetravalentes Zinn-Ion ein Winkel von 109° zu erwarten.
- [<sup>111</sup>] Die aufgeweiteten, exocyclischen Sn—C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-Bindungen lassen sich im Sinne einer „anionischen Lockerung“ deuten.
- [<sup>112</sup>] Entsprechende Komplexe sind meist nur für Übergangsmetalle der 4. und 5. Periode und für Alkine C<sub>2</sub>R<sub>2</sub> mit stark elektronenziehenden Substituenten (R = CF<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>Me) isoliert worden [<sup>12a</sup>]; Verbindung 2 ist unseres Wissens der erste Komplex, in dem ein σ<sup>2</sup>-CH=CH-Ligand [<sup>12b</sup>] eine Metall-Metallbindung unter Beteiligung eines Übergangsmetalls der 3. Periode und eines Hauptgruppenmetalls überbrückt: [<sup>12a</sup>] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3858; K. A. Johnson, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1989**, *8*, 2866. — [<sup>12b</sup>] L. H. Staal, G. van Koten, K. Vrieze, F. Ploeger, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1830.
- [<sup>13</sup>] [<sup>13a</sup>] Postulierte oder spektroskopisch nachgewiesene Silanickel- und Silapalladacyclobutene: J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215 (S. 221–224, zitierte Literatur); J. Ohshita, Y. Isomura, M. Ishikawa, *Organometallics* **1989**, *8*, 2050. — [<sup>13b</sup>] Postulierte Germapalladacyclobutene: T. Tsumuraya, W. Ando, *Organometallics* **1990**, *9*, 869; M. P. Egorov, A. M. Galminas, M. B. Ezhova, S. P. Kolesnikov, O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 269. — [<sup>13c</sup>] Isolierte Digerman- und Distannacyclobutene: A. Krebs, A. Jacobsen-Bauer, E. Haupt, M. Veith, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 603; L. R. Sita, I. Kinoshita, S. P. Lee, *Organometallics* **1990**, *9*, 1644.
- [<sup>14</sup>] <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 27°): δ = 5.65 (1 H, SnH), 2.60 (1 H, ≡CH), 0.21, 0.12 (jeweils s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), -0.34 (2 H, SnCH).

[357/91]