

Nickel-Zweikernkomplexe mit Ni_2E_4 -Gerüst (E = P, As)

Otto J. Scherer*, Jürgen Braun, Peter Walther und Gotthelf Wolmershäuser^{†+1}

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 18. Mai 1992

Key Words: Tetraphosphorus ligands / Tetraarsenic ligands / Distorted Ni_2E_4 prismane framework

Dinuclear Nickel Complexes with Ni_2E_4 Framework (E = P, As)

The photolysis of $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ (1, $\text{Cp}^4 = \text{C}_5\text{H}(\text{iPr})_4$) and P_4 affords $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (2a) and $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (3a); the thermolysis of 1 and As_4 gives $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{As}_4]$ (2b) as well as $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$

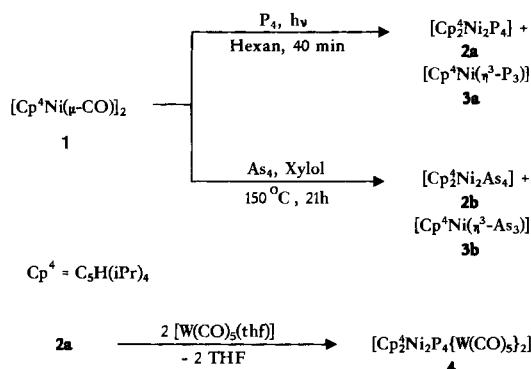
(3b). The tetranuclear complex $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (4) is formed from 2a and $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$. Complexes 2b and 4 have been characterized by X-ray structure analyses.

Unter den substituentenfreien (nackten) E_n -Molekülbausteinen weisen die P_4 - und As_4 -Liganden eine besonders große Koordinationsvielfalt auf^[1]. Als weitere Variante könnten wir jetzt eine E_4 -Kette mit „trans“-Anordnung komplexchemisch stabilisieren.

Synthese und Eigenschaften der Ein-, Zwei- und Vierkernkomplexe 3, 2 und 4

Ausgehend von $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ (1) erhält man einerseits bei dessen Photolyse in Gegenwart von weißem Phosphor, P_4 , die Komplexe 2a und 3a, andererseits bilden sich bei der Cothermolyse von 1 und As_4 bzw. P_4 in über 80proz. Ausbeute 3b und 2a sowie geringe Mengen 2b. Die weitere Umsetzung von 2a mit z.B. $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt zum Vierkernkomplex 4 (Schema 1).

Schema 1. Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1 mit P_4 bzw. As_4 sowie von 2a mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$



2a, b bilden dunkelbraune bzw. schwarze, 3a, b orangefarbene bzw. dunkelrote Kristalle, die – wie auch 4 – kurzzeitig an Luft handhabbar sind und sich in *n*-Pentan sowie *n*-Hexan mäßig und in Benzol, Toluol und Dichlormethan gut lösen. Die dunkelbraunen Kristalle von 4 sind in den aufgeführten Solvenzien jeweils schlechter löslich.

^{†+1} Röntgenstrukturanalysen.

Im Gegensatz zu gelbem Arsen, As_4 , hat man mit $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (3b) ein im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur wochenlang lagerfähiges Derivat in Händen, das seinerseits für die Synthese von Komplexen mit Cp^4Ni - und As_n -Bausteinen eingesetzt werden kann^[2].

NMR- und MS-Daten der Komplexe 2, 3 und 4

Bemerkenswert ist, daß man beim vierkernigen Komplex 4 im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund dynamischer Vorgänge (Verlangsamung der Rotation der Cp^4 -Liganden) erst bei ca. 100 °C scharfe Signale vom erwarteten Aufspaltungsmuster beobachtet.

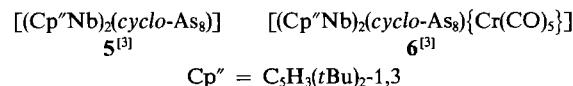
Anhand der in Tab. 1 zusammengestellten Daten lassen sich folgende MS-Fragmentierungs-Muster erkennen:

a) Bei 2a, b findet man – im Gegensatz zu 4 – die Abspaltung von einem bzw. zwei E-Atomen (E = P, As). Ungewöhnlich intensiv (11 bzw. 76%) sind bei diesen Komplexen die E_4^+ -Fragmente (vgl. dazu 7 bzw. 14% bei 3a, b).

b) Die Eliminierung von CO und/oder $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten ergibt bei 4 als intensitätsstärksten Peak dieser Serie den von 2a, dem Edukt zur Herstellung von 4.

Kristall- und Molekülstrukturen der Komplexe 2b und 4

Da von dem zu 2b analogen Komplex $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (2a) keine röntgendiffraktionsmätrigen Einkristalle erhalten werden konnten, ist man für eine vergleichende Betrachtung auf den Vierkernkomplex 4 angewiesen. Die bislang in der Chemie von $[\{\text{LnM}\}_x\text{E}_n]$ -Komplexen (E = P, As) röntgenstrukturanalytisch untersuchten Beispiele^[1], vor allem aber der Vergleich der Komplexe 5 und 6^[3] zeigen, daß durch weitere Komplexierung deren Metall- E_n -Gerüst in bezug auf Bindungslängen und -winkel kaum verändert wird.



Das Polyedergerüst von 2b ist ein stark verzerrtes trigonales Ni_2As_4 -Prisma (Abb. 1), bei dem von den drei ebenen

Tab. 1. NMR- und MS-Daten der Komplexe **2–4**, δ -Werte, J in Hz

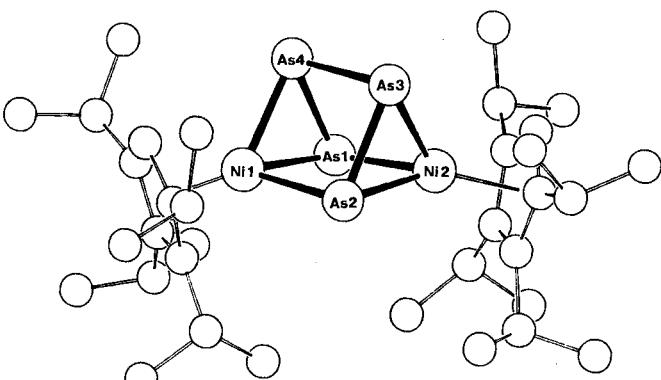
	[Cp ₂ ⁴ Ni ₂ P ₄] (2a)	[Cp ₂ ⁴ Ni ₂ As ₄] (2b)	[Cp ₂ ⁴ NiP ₃] (3a)	[Cp ₂ ⁴ NiAs ₃] (3b)	[Cp ₂ ⁴ Ni ₂ P ₄ {W(CO) ₅ } ₂] (4) ^[d]
¹ H ^[a]	CH 5.34 (s, 2H) CHMe ₂ 3.10 (sept, 4H, $J=7.2$) CHMe ₂ 2.94 (sept, 4H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.54 (d, 12H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.43 (d, 12H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.42 (d, 12H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.14 (d, 12H, $J=6.8$)	CH 5.29 (s, 2H) CHMe ₂ 3.07 (sept, 4H, $J=7.1$) CHMe ₂ 2.91 (sept, 4H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.57 (d, 12H, $J=7.1$) CHMe ₂ 1.46 (d, 12H, $J=7.1$) CHMe ₂ 1.40 (d, 12H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.14 (d, 12H, $J=6.8$)	CH 5.08 (s, 1H) CHMe ₂ 2.71 (sept, 2H, $J=7.2$) CHMe ₂ 2.57 (sept, 2H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.30 (d, 6H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.23 (d, 6H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.13 (d, 6H, $J=6.8$) CHMe ₂ 0.98 (d, 6H, $J=6.8$)	CH 5.19 (s, 1H) CHMe ₂ 2.67 (sept, 2H, $J=7.2$) CHMe ₂ 2.51 (sept, 2H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.30 (d, 6H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.23 (d, 6H, $J=7.2$) CHMe ₂ 1.12 (d, 6H, $J=6.8$) CHMe ₂ 0.98 (d, 6H, $J=6.8$)	CH 5.70 (s, 2H) CHMe ₂ 3.42 (sept, 4H, $J=6.8$) CHMe ₂ 3.03 (sept, 4H, $J=7.1$) CHMe ₂ 1.82 (d, 12H, $J=7.1$) CHMe ₂ 1.66 (d, 12H, $J=6.8$) CHMe ₂ 1.47 (d, 12H, $J=7.1$) CHMe ₂ 1.33 (d, 12H, $J=6.8$)
³¹ P{ ¹ H} ^[b]	74.1(s)		-163.6(s)		[b]
MS ^[c] /T[⁰ C]	180	180	25	25	300
m/z(%)	706 (M ⁺ , 49) 675 (M ⁺ -P, 17) 644 (M ⁺ -2P, 65) 384 (3a ⁺ , 95) 219 ((Cp ⁴ H-Me) ⁺ , 100) 124 (P ₄ ⁺ , 11)	882 (M ⁺ , 9) 807 (M ⁺ -As, 81) 732 (M ⁺ -2As, 4) 516 (3b ⁺ , 100) 300 (As ₄ ⁺ , 76)	384 (M ⁺ , 57) 341 (M ⁺ -iPr, 100) 124 (P ₄ ⁺ , 7) 300 (As ₄ ⁺ , 9)	516 (M ⁺ , 31) 473 (M ⁺ -iPr, 27) 300 (As ₄ ⁺ , 9) 75 (As ⁺ , 14) 44 (iPrH, 100)	1356 (M ⁺ , 1) 1074 (M ⁺ -10CO, 1) 1032 (M ⁺ -W(CO) ₅ , 3) 890 (M ⁺ -W(CO) ₅ -5CO, 2) 706 (2a ⁺ , 8) 107 (Cp <i>i</i> Pr ⁺ , 100)

^[a] In C₆D₆, 293 K, bei **4** C₇D₈ (373 K, bei 293 K findet man sehr breite, schlecht aufgelöste Signale). — ^[b] In C₆D₆, 162 MHz, 85proz. H₃PO₄ extern, 293 K [AA'XX'-Spinsystem: δ (AA') = 4.1, δ (XX') = 132.7, J (AA') = ± 179 , J (XX') = ± 93 , J (AX) = J (AX') = ± 261 , J (A'X') = J (A'X) = ± 12]. — ^[c] EI (70 eV); auf die Angabe weiterer Bruchstücke wird verzichtet. — ^[d] IR (n-Hexan): ν (CO) = 2071 cm⁻¹ (m), 2061 (m), 1988 (w), 1963 (m), 1949 (s), 1936 (s).

Vierecken (Winkelsummen: 359.0, 359.2 und 359.2°) nahezu eine Raute bildet.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Nickelkomplexe **2b** und **4** (Zentr. = Ringzentrum)

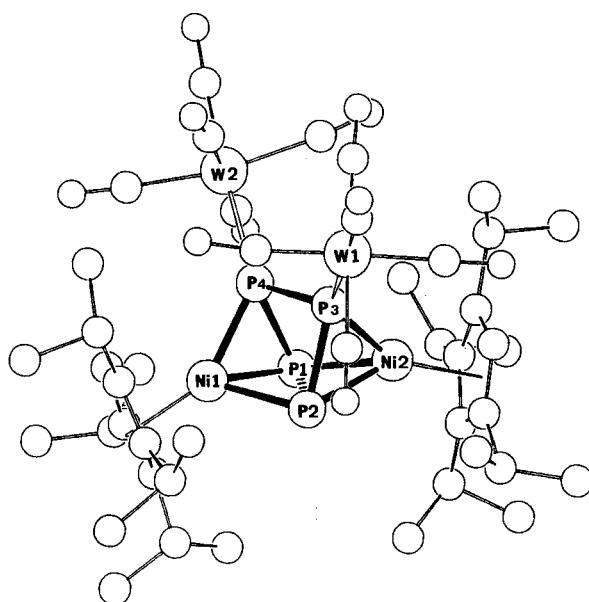
	[Cp ₂ ⁴ Ni ₂ As ₄] (2b)	[Cp ₂ ⁴ Ni ₂ P ₄ {W(CO) ₅ } ₂] (4)
E1 – E4	2.374(3)	2.197(11)
E4 – E3	2.435(3)	2.216(11)
E3 – E2	2.393(3)	2.182(11)
E1 – E2	2.794(2)	2.379(11)
E1 – E3	3.18	2.99
E2 – E4	3.23	2.99
E1 – Ni1	2.348(3)	2.282(8)
E1 – Ni2	2.329(3)	2.266(8)
E2 – Ni1	2.337(3)	2.280(8)
E2 – Ni2	2.336(3)	2.270(8)
E3 – Ni2	2.347(3)	2.233(8)
E4 – Ni1	2.360(3)	2.220(9)
P3 – W1		2.506(8)
P4 – W2		2.517(8)
Ni1 – Cp ₂ ⁴ (Zentr.)	1.76	1.75
Ni2 – Cp ₂ ⁴ (Zentr.)	1.76	1.76
E1 – Ni1 – E4	60.6(1)	58.4(3)
Ni1 – E1 – E4	60.0(1)	59.4(3)
E1 – E4 – Ni1	59.5(1)	62.2(3)
E2 – Ni2 – E3	61.5(1)	58.0(3)
Ni2 – E2 – E3	59.5(1)	60.2(3)
E2 – E3 – Ni2	59.0(1)	61.9(3)
E1 – Ni1 – E2	73.2(1)	62.9(3)
E1 – Ni2 – E2	73.6(1)	63.3(3)
Ni1 – E1 – Ni2	106.0(1)	113.1(3)
Ni1 – E2 – Ni2	106.2(1)	113.0(3)
E2 – Ni1 – E4	86.9(1)	83.1(3)
Ni1 – E2 – E3	95.0(1)	91.1(4)
E2 – E3 – E4	84.0(1)	85.5(4)
E3 – E4 – Ni1	93.3(1)	91.9(4)
E1 – Ni2 – E3	85.6(1)	83.2(3)
Ni2 – E3 – E4	94.4(1)	91.8(4)
E3 – E4 – E1	82.7(1)	85.2(4)
E4 – E1 – Ni2	96.5(1)	91.4(4)

Abb. 1. Molekülstruktur von [Cp₂⁴Ni₂As₄] (**2b**)

Mit 2.40 Å ist \bar{d} (As–As) der As₄-Kette geringfügig kürzer als der Vergleichswert von 2.44 Å im trigonal-pyramidal angeordneten As₄-Liganden des Trinickelapentaarsacubans [(Cp⁴Ni)₃(As)(As₄)] (**7**)^[4]. Der Mittelwert der Ni–As-Abstände beträgt bei **2b** 2.34 (Tab. 2), bei **7** 2.32 Å. As1…As2 liegt mit 2.794 Å noch im nichtbindenden Bereich.

Noch wesentlich stärker als bei **2b** ist bei **4** das Ni₂P₄-Polyedergerüst verzerrt (Abb. 2).

Alle Vierringebenen [Winkelsummen: 352.3 für Ni1P1Ni2P2 und jeweils 351.7° für Ni1(2)P2(1)P3P4] weichen deutlich von der Planarität ab, was zur Folge hat, daß P1…P2 mit 2.38 Å noch deutlich kürzer als 2.46 Å ist, ein

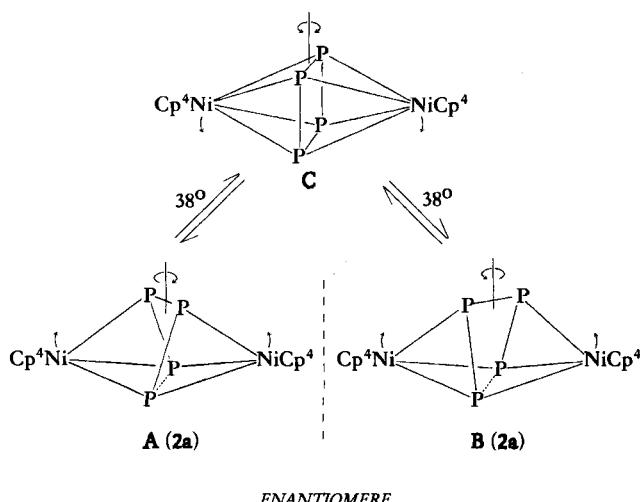
Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (4)

Wert, den man für die side-on-koordinierte P–P-Kante des intakten P_4 -Tetraedranliganden im Komplex $[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{P}_4)]$ findet^[5]. In der Ni_2P_4 -Pyramidenbasis von $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}]$ (8)^[6] beträgt der P–P–P–P-Abstand sogar nur 2.30 Å^[6,7]. Während bei 8 formal das 14e^- -Fragment $\text{W}(\text{CO})_4$ als Pyramiden spitze auf die NiPNiP -Raute aufgesetzt wird, ist dies bei 4 eine P_2 -Einheit unter Bildung des extrem verzerrten Ni_2P_4 -Prismangerüstes (Abb. 2). Mit 2.20 bzw. 2.26 Å unterscheidet sich $\bar{d}(\text{P}–\text{P})$ kaum und $\bar{d}(\text{Ni}–\text{P})$ von 4 geringfügig von den entsprechenden Abständen im Trinickelpentaphosphacuban $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\text{P})(\text{P}_4)]$ ^[4].

Dynamische Aspekte

Unter der berechtigten Annahme (vgl. dazu Einleitung voranstehendes Kapitel), daß bei der Bildung von 4 aus 2a (Schema 1), dessen Ni_2P_4 -Gerüst keiner Umlagerung unter-

Schema 2. Denkbarer „Kippschalter“-Mechanismus für die Isomerisierung von 2a

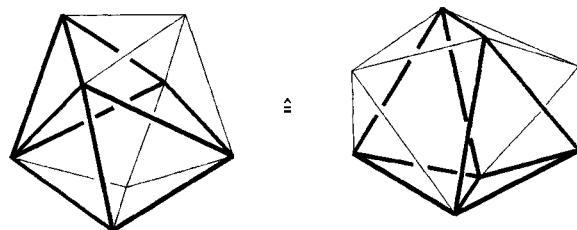


liegt, bietet sich für die auch bei -100°C gefundene Äquivalenz aller P-Atome (2a) ergibt bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum, das bei -100°C breit wird) die in Schema 2 vorgeschlagene Dynamik an.

Überträgt man die bei 4 gefundene Verdrillung von 38° der beiden P_2 -Einheiten zueinander auf 2a, dann gelangt man durch eine Drehung („Kippschalter“-Bewegung) um diesen Betrag und formaler Knüpfung von zwei neuen Ni–P-Bindungen zum oktaedrischen Komplex C. Parallel dazu müßten sich die NiP_2 -„Butterfly-Flügel“ nach oben bzw. unten bewegen. Für C kann aber auch die Strukturalternative eines 34-VE-Tripeldeckers mit *cyclo*- P_4 -Mitteldeck diskutiert werden^[8]. Wendet man auf 2a [4 ohne $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmenten] die Wade-Mingos-Elektronenzählregeln^[9] an, dann lassen sich folgende Alternativen diskutieren:

a) Da CpNi isolobal^[10] zu CH , P und As ist, entspricht 2a einem elektronenpräzisen Ni_2P_4 (\cong formal P_4)-Prisman.

b) Leitet man das bei 4 röntgenstrukturanalytisch gefundene und für 2a – auch in Analogie zu 2b – angenommene stark verzerrte Ni_2P_4 -Gerüst vom Dreiecksdodekaeder ab (vgl. dazu die entsprechenden Überlegungen für $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{N}_2\text{Et}_2)]$ ^[11] sowie theoretische Studien^[12]), dann entspricht 2a mit 50 Valenzelektronen ($14n + 6 - 40$; $n = 6$) dem *arachno*-Typ ($n + 3 = 9$ Gerüstelektronenpaare), d.h. einem Dreiecksdodekaeder mit zwei fehlenden Ecken (Abb. 3).

Abb. 3. Ableitung des Ni_2P_4 -Gerüstes bei $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (2a) von einem Dreiecksdodekaeder

Aufgrund der bislang bei derartigen Komplexen nicht beobachteten^[1,3] Gerüst-Isomerisierung infolge einer zusätzlichen terminalen Koordination (wie z.B. bei 4) schließen wir für 2a das ebenfalls denkbare Prisman-Isomere mit *cyclo*- P_4 -Einheit und einer Ni–Ni-Bindung aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – ^1H -, ^{31}P -{ ^1H }-NMR: FT-Gerät AC 200, AMX 400 (Bruker); Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. – MS: Finnigan MAT 90. – IR: Perkin-Elmer 881.

Ausgangsmaterial: $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2]$ (1)^[13].

Komplexe $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (2a) und $[\text{Cp}^4\text{NiP}_3]$ (3a): 87 mg (0.136 mmol) 1, gelöst in 100 ml Hexan, werden mit 34 mg (0.274 mmol) P_4 versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur 40 min bestrahlt (150-W-Quecksilberhochdrucklampe; verdampfendes Hexan wird ständig ersetzt). Die zu Beginn rote Reaktionslösung färbt sich tiefbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvak. wird

der Rückstand auf einer Aluminiumoxid-Pentan-Säule (Aktivitätsstufe II, 30×2 cm) getrennt. Pentan eluiert zunächst 11 mg (12%) **3a** als gelborange Fraktion (oranges Pulver). Anschließend folgt eine schwach rote Fraktion des Eduktes **1** (12 mg, 0.019 mmol). Als letzte Fraktion erhält man eine braune Pentanlösung, die vorwiegend **2a** und geringe Mengen $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_2]^{[6]}$ enthält. Umkristallisation des braunen Rückstandes ergibt 15 mg (18%, bezogen auf umgesetztes **1**) **2a** als dunkelbraune Kristalle.

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{P}_4$ (708.1) Ber. C 57.67 H 8.26 Gef. C 57.34 H 8.20

*Thermische Variante zur Herstellung von **3a**:* 164 mg (0.256 mmol) **1** und 100 mg (0.807 mmol) P_4 werden in 30 ml Xylol 18 h unter Rückfluß (Ölbadtemp. ca. 150°C) gerührt (IR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels (orangefarbene Lösung) im Ölumpenvak. wird der Rückstand mit ca. 3 ml Petrolether auf eine mit Kieselgel/Petrolether gefüllte Säule (Aktivitätsstufe II, 30×2 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluiert man nach einem Vorlauf ge-

ringere Mengen von überschüssigem P_4 eine orangefarbene Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels **3a** als orangefarbenes Pulver ergibt. Umkristallisation aus wenig Hexan bei ca. -30°C liefert 164 mg (83%) orangene, quaderförmige Kristalle.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NiP}_3$ (385.0) Ber. C 53.03 H 7.59 Gef. C 53.31 H 7.71

Komplexe $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{As}_4]$ (2b) und $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{As}_3]$ (3b): Zu 123 mg (0.192 mmol) **1** werden 22 ml (ca. 0.77 mmol) einer siedenden Lösung von As_4 in Xylol pipettiert, und bei 150°C wird 21 h unter Rückfluß gerührt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird mit ca. 2 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule 30×1.5 cm, gefüllt mit Kieselgel und Petrolether, Siedebereich 30–75°C) eluiert man mit Petrolether 167 mg (84%) **3b** als orangefarbene Fraktion (dunkelrotes Pulver; Umkristallisation aus wenig Hexan ergibt dunkelrote Kristalle). Weiteres Eluieren mit Petrolether führt zu einer hellbraunen Fraktion, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvak. und Umkristallisieren (ca. -30°C) aus Hexan 4 mg (2.4%) **2b** als schwarze, quaderförmige Kristalle erhalten werden.

2b: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Ni}_2$ (883.9) Ber. C 46.20 H 6.61
Gef. C 46.25 H 6.53

3b: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{As}_3\text{Ni}$ (516.9) Ber. C 39.50 H 5.66
Gef. C 39.41 H 5.53

Komplex $[\text{Cp}_2^4\text{Ni}_2\text{P}_4\{W(\text{CO})_5\}_2]$ (4): Zu 20 mg (0.028 mmol) **2a**, gelöst in ca. 5 ml frisch destilliertem Tetrahydrofuran, gibt man eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, die durch 30 min. Bestrahen (150-W-Quecksilberhochdrucklampe) von 79 mg (0.224 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in 100 ml frisch destilliertem THF hergestellt wurde. Es wird 40 min Raumtemp. gerührt (^{31}P -NMR-Kontrolle zeigt das völlige Verschwinden des Signals von **2a** an), dann die Reaktionslösung im Ölumpenvak. auf ca. 5 ml eingeengt, mit ca. 3 g Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) versetzt und die Mischung bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung auf einer Al_2O_3 -Pentan-Säule (20×2 cm) ergibt mit Pentan/Toluol (20:1) eine hellbraune Fraktion, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels 9 mg (24%) **4** als braunes Pulver erhalten werden. Die Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether (1:1) ergibt bei der langsamen Diffusion braune Kristalle. Auf der Säule verbleibt ein schwarzbrauner Rückstand, der mit keinem gängigen organischen Lösungsmittel eluierbar ist.

$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_4\text{W}_2$ (1355.9) Ber. C 38.98 H 4.31
Gef. C 38.01 H 4.42

Tab. 4. Lageparameter der Atome ($\cdot 10^4$) mit isotropen bzw. äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^3$) von **2b**. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	5487(1)	1241(1)	2444(2)	46(2)
As(2)	4472(2)	3121(1)	3613(2)	51(2)
As(3)	5011(2)	1781(2)	5290(2)	71(2)
As(4)	4324(2)	916(2)	3632(2)	67(2)
Ni(1)	3617(2)	2373(2)	2131(2)	16(2)
Ni(2)	6286(2)	1878(2)	4126(2)	16(2)
C(1)	2445(12)	2178(12)	652(15)	41(14)
C(2)	2853(13)	2815(13)	97(15)	42(15)
C(3)	2642(13)	3716(13)	853(14)	41(15)
C(4)	2077(13)	3639(14)	1849(15)	45(16)
C(5)	1943(13)	2698(11)	1761(15)	41(13)
C(6)	7885(12)	7391(13)	4291(15)	41(14)
C(7)	7744(12)	1601(11)	3449(13)	31(13)
C(8)	7490(13)	2516(12)	4148(13)	38(14)
C(9)	7430(13)	2247(12)	5444(14)	41(15)
C(10)	7699(13)	1153(12)	5537(14)	38(14)

[a] $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0002 F^2]$.

Tab. 5. Lageparameter der Atome ($\cdot 10^4$) mit isotropen bzw. äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^3$) von **4**

Atom	x	y	z	U_{iso}
W(1)	6982(1)	5651(1)	718(1)	47(1)
W(2)	8717(1)	8081(1)	-318(1)	58(1)
Ni(1)	9778(3)	7624(2)	1587(2)	17(2)
Ni(2)	6830(3)	7862(2)	1507(2)	12(2)
P(1)	8390(6)	8429(4)	1469(4)	40(4)
P(2)	8314(6)	7257(4)	1941(3)	39(4)
P(3)	7527(6)	6941(4)	1051(3)	39(4)
P(4)	8657(6)	7708(4)	736(4)	43(5)
C(101)	7349(27)	5372(18)	1574(15)	74(16)
O(11)	7579(17)	5228(12)	2066(10)	74(13)
C(102)	8361(36)	5421(22)	646(18)	99(19)
O(12)	9235(23)	5208(14)	542(13)	117(16)
C(103)	6553(28)	5959(17)	-140(13)	60(15)
O(13)	6280(21)	6136(14)	-613(11)	91(15)
C(104)	5523(22)	5732(18)	847(13)	49(15)
O(14)	4648(18)	5729(14)	920(11)	84(14)
C(105)	6663(26)	4643(19)	512(16)	74(17)
O(15)	6505(24)	3984(14)	394(13)	118(16)
C(201)	10290(26)	8160(24)	-245(16)	83(17)
O(21)	11173(20)	8152(18)	-223(13)	118(16)
C(202)	8754(31)	9161(19)	-55(18)	81(18)
O(22)	8719(25)	9777(15)	85(14)	123(16)
C(203)	7102(27)	8102(23)	-559(11)	74(16)
O(23)	6242(19)	8137(19)	-732(13)	127(16)
C(204)	8753(23)	6992(26)	-537(12)	72(16)
O(24)	8881(24)	6388(15)	-666(13)	110(16)
C(205)	8690(31)	8419(23)	-1116(17)	87(18)
O(25)	8615(25)	8573(15)	-1652(12)	113(16)
C(1)	11113(22)	6974(17)	1592(13)	52(8)
C(11)	11211(28)	6245(19)	1191(16)	72(10)
C(111)	12434(33)	5968(24)	1417(19)	106(13)
C(112)	11111(29)	6419(20)	560(17)	79(11)
C(2)	10966(21)	6987(16)	2159(12)	42(7)
C(21)	10681(24)	6375(18)	2559(14)	58(9)
C(211)	11798(31)	6139(22)	2987(18)	93(12)
C(212)	10195(28)	5637(21)	2283(16)	82(10)
C(3)	10979(21)	7756(15)	2360(12)	41(7)
C(31)	10937(24)	7998(17)	2971(13)	57(9)
C(311)	10172(33)	8668(24)	2993(19)	105(13)
C(312)	12057(25)	8204(19)	3324(14)	68(9)
C(4)	11273(24)	8200(18)	1868(14)	57(8)
C(41)	11516(23)	9019(16)	1852(13)	46(8)
C(411)	10894(24)	9415(19)	1279(14)	65(9)
C(412)	12765(26)	9069(18)	1881(15)	67(10)
C(5)	11289(21)	7682(15)	1391(12)	40(7)
C(6)	5356(20)	8231(15)	1085(11)	35(7)
C(61)	4847(22)	8221(16)	418(12)	46(8)
C(611)	3680(25)	8620(18)	373(14)	65(9)
C(612)	4732(27)	7445(20)	158(15)	76(10)
C(7)	5832(21)	8829(15)	1435(12)	36(7)
C(71)	6118(22)	9619(16)	1250(13)	46(8)
C(711)	5167(30)	10161(22)	1312(17)	88(11)
C(712)	6447(25)	9681(18)	625(14)	63(9)
C(8)	6060(22)	8553(16)	2054(13)	47(8)
C(81)	6503(26)	9070(18)	2547(15)	61(9)
C(811)	7335(27)	8739(19)	3030(15)	70(10)
C(812)	5566(33)	9355(25)	2862(19)	112(13)
C(9)	5611(21)	7822(15)	2054(12)	40(7)
C(91)	5546(22)	7340(16)	2592(13)	47(8)
C(911)	5822(29)	6541(21)	2501(17)	85(11)
C(912)	4397(31)	7401(22)	2757(17)	94(12)
C(10)	5188(19)	7617(15)	1459(11)	33(7)

Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **4** (siehe Tab. 3^[14]): Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und nach Verfeinerung Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76-Programm. Die H-Atome wurden nicht lokalisiert und in die Verfeinerung nicht miteinbezogen. Die Metall-, As- und P-Atome sowie die Atome der CO-Gruppen (auch Ring-C-Atome bei **2b**) wurden anisotrop, alle anderen isotrop verfeinert. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 4, 5 zusammengestellt.

^[1] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.

^[2] Unveröffentlichte Ergebnisse.

^[3] O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 860–861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 850–852.

^[4] O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471–475.

^[5] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.

^[6] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 861–863; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1991**, *30*, 852–854.

^[7] Für theoretische Studien zu dieser Problematik siehe D. M. P. Mingos et al., Veröffentlichung in Vorbereitung.

^[8] W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2030–2039; E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **1988**, *7*, 1561–1564.

^[9] Z. B. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.

^[10] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.

^[11] B. Hausert, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2697–2704.

^[12] S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 843–851; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2567–2569.

^[13] H. Sitzmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

^[14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56587, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[216/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 143170-84-7 / 2a: 143170-85-8 / 2b: 143170-87-0 / 3a: 143143-35-5 / 3b: 143143-36-6 / 4: 143170-86-9 / P₄: 100320-09-0 / As₄: 36275-68-0 / W(CO)₅thf: 36477-75-5