

Nickel-Zweikernkomplexe mit Ni₂E₄-Gerüst (E = P, As)

Otto J. Scherer*, Jürgen Braun, Peter Walther und Gotthelf Wolmershäuser¹⁺¹

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

Eingegangen am 18. Mai 1992

Key Words: Tetraphosphorus ligands / Tetraarsenic ligands / Distorted Ni₂E₄ prismatic framework

Dinuclear Nickel Complexes with Ni₂E₄ Framework (E = P, As)

The photolysis of [Cp⁴Ni(μ-CO)]₂ (**1**, Cp⁴ = C₅H(iPr)₄) and P₄ affords [Cp₂⁴Ni₂P₄] (**2a**) and [Cp⁴Ni(η³-P₃)] (**3a**); the thermolysis of **1** and As₄ gives [Cp₂⁴Ni₂As₄] (**2b**) as well as [Cp⁴Ni(η³-As₃)] (**3b**).

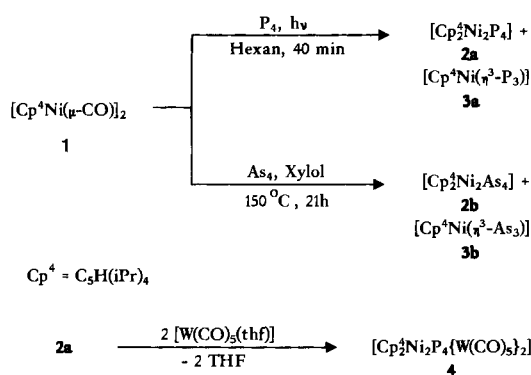
The tetranuclear complex [Cp₂⁴Ni₂P₄{W(CO)₅}₂] (**4**) is formed from **2a** and [W(CO)₅(thf)]. Complexes **2b** and **4** have been characterized by X-ray structure analyses.

Unter den substituentenfreien (nackten) E_n-Molekülbausteinen weisen die P₄- und As₄-Liganden eine besonders große Koordinationsvielfalt auf^[1]. Als weitere Variante konnten wir jetzt eine E₄-Kette mit „trans“-Anordnung komplexchemisch stabilisieren.

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

Ausgehend von [Cp⁴Ni(μ-CO)]₂ (**1**) erhält man einerseits bei dessen Photolyse in Gegenwart von weißem Phosphor, P₄, die Komplexe **2a** und **3a**, andererseits bilden sich bei der Cothermolysen von **1** und As₄ bzw. P₄ in über 80proz. Ausbeute **3b** und **3a** sowie geringe Mengen **2b**. Die weitere Umsetzung von **2a** mit z. B. [W(CO)₅(thf)] führt zum Vierkernkomplex **4** (Schema 1).

Schema 1. Reaktionsprodukte der Umsetzung von **1** mit P₄ bzw. As₄ sowie von **2a** mit [W(CO)₅(thf)]



2a, **b** bilden dunkelbraune bzw. schwarze, **3a**, **b** orange-rote 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.

[⁺] Röntgenstrukturanalysen.

Im Gegensatz zu gelbem Arsen, As₄, hat man mit [Cp⁴Ni(η³-As₃)] (**3b**) ein im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur wochenlang lagerfähiges Derivat in Händen, das seinerseits für die Synthese von Komplexen mit Cp⁴Ni- und As_n-Bausteinen eingesetzt werden kann^[2].

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

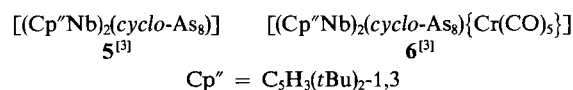
Bemerkenswert ist, daß man beim vierkernigen Komplex **4** im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund dynamischer Vorgänge (Verlangsamung der Rotation der Cp⁴-Liganden) erst bei ca. 100 °C scharfe Signale vom erwarteten Aufspaltungsmuster beobachtet.

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

- 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 E₄⁺-Fragmente (vgl. dazu 7 bzw. 14% bei **3a**, **b**).
- Die Eliminierung von CO und/oder W(CO)₅-Fragmenten ergibt bei **4** als intensivitätsstärksten 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 [Cp₂⁴Ni₂P₄] (**2a**) keine röntgentauglichen Einkristalle erhalten werden konnten, ist man für eine vergleichende Betrachtung auf den Vierkernkomplex **4** angewiesen. Die bislang in der Chemie von [{LnM}_xE_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.



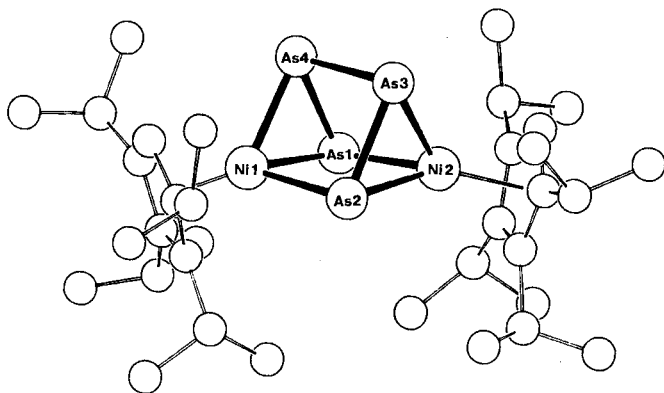
Das Polyedergerüst von **2b** ist ein stark verzerrtes trigonales Ni₂As₄-Prisma (Abb. 1), bei dem von den drei ebenen

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 ⁴ NiP ₃] (3a)	[Cp 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)	5.29 (s, 2H)	5.08 (s, 1H)	5.19 (s, 1H)	5.70 (s, 2H)
CHMe ₂	3.10 (sept, 4H, $J=7.2$)	3.07 (sept, 4H, $J=7.1$)	2.71 (sept, 2H, $J=7.2$)	2.67 (sept, 2H, $J=7.2$)	3.42 (sept, 4H, $J=6.8$)
	2.94 (sept, 4H, $J=6.8$)	2.91 (sept, 4H, $J=6.8$)	2.57 (sept, 2H, $J=6.8$)	2.51 (sept, 2H, $J=6.8$)	3.03 (sept, 4H, $J=7.1$)
CHMe ₂	1.54 (d, 12H, $J=7.2$)	1.57 (d, 12H, $J=7.1$)	1.30 (d, 6H, $J=7.2$)	1.30 (d, 6H, $J=7.2$)	1.82 (d, 12H, $J=7.1$)
	1.43 (d, 12H, $J=7.2$)	1.46 (d, 12H, $J=7.1$)	1.23 (d, 6H, $J=7.2$)	1.23 (d, 6H, $J=7.2$)	1.66 (d, 12H, $J=6.8$)
	1.42 (d, 12H, $J=6.8$)	1.40 (d, 12H, $J=6.8$)	1.13 (d, 6H, $J=6.8$)	1.12 (d, 6H, $J=6.8$)	1.47 (d, 12H, $J=7.1$)
	1.14 (d, 12H, $J=6.8$)	1.14 (d, 12H, $J=6.8$)	0.98 (d, 6H, $J=6.8$)	0.98 (d, 6H, $J=6.8$)	1.33 (d, 12H, $J=6.8$)
³¹ P{ ¹ H} ^[b]	74.1(s)		-163.6(s)		[b]
MS ^[c] /T ^[°C]	180	180	25	25	300
m/z (%)					
	706 (M ⁺ , 49)	882 (M ⁺ , 9)	384 (M ⁺ , 57)	516 (M ⁺ , 31)	1356 (M ⁺ , 1)
	675 (M ⁺ -P, 17)	807 (M ⁺ -As, 81)	341 (M ⁺ -iPr, 100)	473 (M ⁺ -iPr, 27)	1074 (M ⁺ -10CO, 1)
	644 (M ⁺ -2P, 65)	732 (M ⁺ -2As, 4)	124 (P ₄ ⁺ , 7)	300 (As ₄ ⁺ , 9)	1032 (M ⁺ -W(CO) ₅ , 3)
	384 (3a ⁺ , 95)	516 (3b ⁺ , 100)		75 (As ₄ ⁺ , 14)	890 (M ⁺ -W(CO) ₅ -5CO, 2)
	219 ((Cp ⁴ H-Me) ⁺ , 100)	300 (As ₄ ⁺ , 76)		44 (iPrH, 100)	706 (2a ⁺ , 8)
	124 (P ₄ ⁺ , 11)	75 (As ₄ ⁺ , 6)			107 (CpiPr ⁺ , 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: $\delta(AA') = 4.1$, $\delta(XX') = 132.7$, $J(AA') = \pm 179$, $J(XX') = \pm 93$, $J(A'X) = J(A'X') = \pm 261$, $J(A'X) = J(A'X') = \pm 12$]. — ^[c] EI (70 eV); auf die Angabe weiterer Bruchstücke wird verzichtet. — ^[d] IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2071 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2061 (m), 1988 (w), 1963 (m), 1949 (s), 1936 (s).

Vierecken (Winkelsummen: 359.0, 359.2 und 359.2°) Ni1As1Ni2As2 nahezu eine Raute bildet.

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

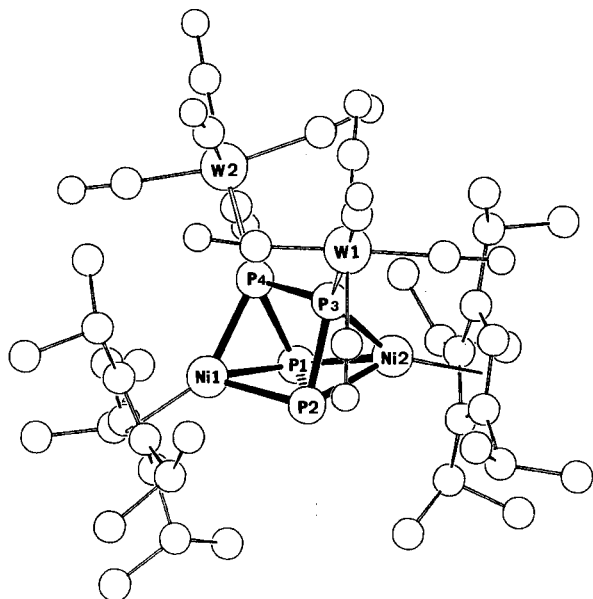
Mit 2.40 Å ist $\bar{d}(\text{As} - \text{As})$ der As₄-Kette geringfügig kürzer als der Vergleichswert von 2.44 Å im trigonal-pyramidal angeordneten As₄-Liganden des Trinickelapentaarsacubans [(Cp*⁺Ni)₃(As)(As₄)] (**7**)^[4]. Der Mittelwert der Ni–As-Abstände beträgt bei **2b** 2.34 (Tab. 2), bei **7** 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

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)

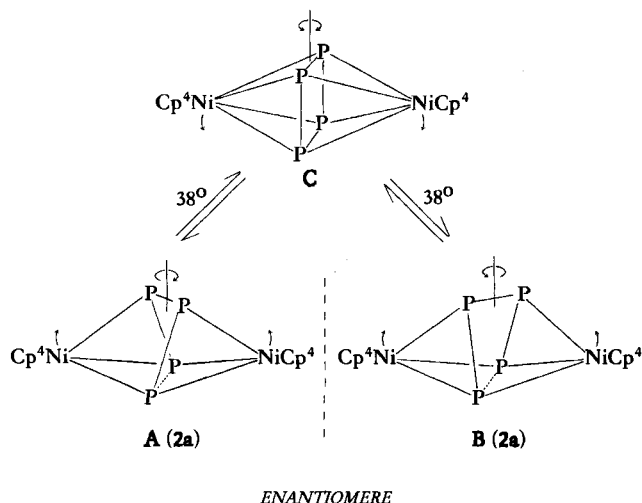
Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{P}_4\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**4**)

Wert, den man für die side-on-koodinierte P–P-Kante des intakten P_4 -Tetrahedranliganden im Komplex $[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{P}_4)]$ findet^[5]. In der Ni_2P_2 -Pyramidenbasis von $[\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{P}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2]$ (**8**)^[6] beträgt der P...P-Abstand sogar nur 2.30 Å^[6,7]. Während bei **8** formal das $14e^-$ -Fragment $\text{W}(\text{CO})_4$ als Pyramidenspitze auf die NiPNiP -Raute aufgesetzt wird, ist dies bei **4** eine P_2 -Einheit unter Bildung des extrem verzerrten Ni_2P_4 -Prismengerüsts (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 Trinickelapentaphosphacuban $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\text{P})(\text{P}_4)]$ ^[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. Denkbare „Kippschalter“-Mechanismus für die Isomerisierung von **2a**

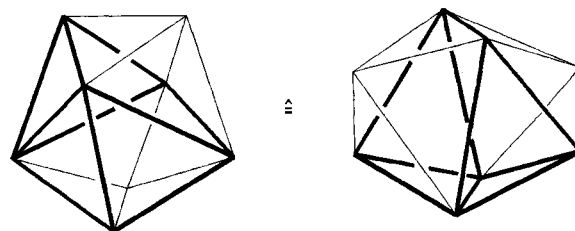


liegt, bietet sich für die auch bei -100°C gefundene Äquivalenz aller P-Atome (**2a** ergibt bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum, das bei -100°C breit wird) die in Schema 2 vorgeschlagene Dynamik an.

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 $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente] 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_6)-Prisma.

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 -Gerüsts bei $[\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (**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 Prisma-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 -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: FT-Gerät AC 200, AMX 400 (Bruker); Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. – MS: Finnigan MAT 90. – IR: Perkin-Elmer 881.

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

Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{P}_4]$ (**2a**) und $[\text{Cp}^*\text{NiP}_3]$ (**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 Ölpumpenvak. wird

der Rückstand auf einer Aluminiumoxid-Pentan-Säule (Aktivitätsstufe II, 30 × 2 cm) getrennt. Pentan eluiert zunächst 11 mg (12%) **3a** als gelborange Fraktion (orangenes 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 $[\text{Cp}^*_2\text{Ni}_2\text{P}_2]^{[6]}$ 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 Ölpumpenvak. 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-

ringer 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 $[\text{Cp}^*_2\text{Ni}_2\text{As}_4]$ (**2b**) und $[\text{Cp}^*_2\text{NiAs}_3]$ (**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 Ölpumpenvak. 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 Ölpumpenvak. 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 $[\text{Cp}^*_2\text{Ni}_2\text{P}_4\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**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 30min. Bestrahlen (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 Ölpumpenvak. auf ca. 5 ml eingengt, 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 ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) 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)	739(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)

Tab. 3. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **4**

	$[\text{Cp}^*_2\text{Ni}_2\text{As}_4]$ 2b	$[\text{Cp}^*_2\text{Ni}_2\text{P}_4\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ 4
Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Ni}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_{10}\text{P}_4\text{W}_2$
Molmasse	883.9	1355.9
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$\text{P}\bar{1}(2)$	$\text{P}2_1/\text{c}(14)$
Zellparameter		
a [Å]	13.844(4)	12.882(3)
b [Å]	14.214(4)	17.994(3)
c [Å]	10.519(4)	22.906(5)
α [°]	90.59(2)	
β [°]	98.72(3)	100.20(1)
γ [°]	64.13(2)	
$V[\text{\AA}^3](Z)$	1837.3(7)(2)	5226.8(2)(4)
$d_{\text{ber.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	1.33	1.72
$\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) [\text{cm}^{-1}]$	30.9	50.4
Absorptionskorr.	empirisch	
λ [Å]	0.71073	
min./max.		
Transmission	55/71 %	47/58 %
Kristallgröße		
[mm]	0.2x0.15x0.1	0.25x0.1x0.02
T [K]	298	298
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	50	50
Scan	ω - θ -Scans	ω - θ -Scans
Gemessene Reflexe	4916	6412
Beobachtete Reflexe	2877	3452
$[I \geq 2\sigma(I)]$		
Parameter	241	389
R, R_w	0.066, 0.074 [a]	0.077, 0.081 [a]
$[e/\text{\AA}^3]$	0.80	1.13

[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_{eq}
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. Ed. 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