Tris(phosphan)-Nickel(0)-Ethen-Komplexe (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄). Molekülstruktur des (dmpe)(PØ₃)Ni(C₂H₄)

Tris(phosphane)-nickel(0)-ethene Complexes (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄).
Molecular Structure of (dmpe)(PØ₃)Ni(C₂H₄)

Klaus R. Pörschke*, Richard Mynott, Carl Krüger und M. J. Romão
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Herrn Prof. Dr. Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **39b**, 1076–1081 (1984); eingegangen am 1. März 1984

Ethene, Nickel(0), Phosphane, NMR Characterization, X-Ray

Synthesis and properties of tris(phosphane)(ethene)nickel(0) complexes (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄) (R = CH₃ (**4**), *c*-C₆H₁₁ (**5**), and C₆H₅ (**6**)) are reported. In solution, **4–6** are thermolabile and undergo ligand exchange reactions affording tetrakis(phosphane)nickel(0) and bis(phosphane)-(ethene)nickel(0) complexes. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR data of **4–6** confirm the tetrahedral geometry around nickel. For **6**, the crystal and molecular structure has been determined by X-ray crystallography.

Die zweikernigen Verbindungen (dmpe)₂Ni₂(C₂H₄)₃ (**1**) und (dmpe)₃Ni₂(C₂H₄)₂ (**2**), die aus stöchiometrischen Mengen Tris(ethen)-nickel(0) (**3**) und Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) entstehen [1], sind erste Beispiele für Tris(phosphan)(ethen)nickel(0)-Komplexe. Die Bildung derartiger Komplexe wird offenbar durch einen Chelat-Liganden wie dmpe begünstigt. Ein weiterer dmpe-Ligand verbrückt in **1** und **2** die beiden Koordinationszentren. Wir haben nun auch einkernige Tris(phosphan)(ethen)nickel(0)-Komplexe (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄) (R = CH₃ (**4**), *c*-C₆H₁₁ (**5**) und C₆H₅ (**6**)) hergestellt. **6** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Chemische Befunde

Verbindungen (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄) (R = CH₃ (**4**), *c*-C₆H₁₁ (**5**) und C₆H₅ (**6**)) werden bei der Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃ (**3**) [2] mit stöchiometrischen Mengen dmpe und eines Monophosphans in Diäthyl-ether unterhalb –20 °C erhalten.

Dabei bilden sich abhängig von der Zugabefolge der Phosphane die Zwischenkomplexe (dmpe)₂Ni₂(C₂H₄)₃ (**1**) oder (PR₃)Ni(C₂H₄)₂ (R =

CH₃ (**7**) [3], *c*-C₆H₁₁ (**8**) [4], C₆H₅ (**9**) [4]), die weiter nach Gl. (2) bzw. (3) reagieren. Beide Reaktionswege sind ausgehend von isoliertem **1** bzw. **7–9** überprüft worden. Des weiteren werden **5** und **6** auch aus (dmpe)₃Ni₂(C₂H₄)₂ (**2**) gebildet, ohne daß Ethen verdrängt wird [Gl. (4)].

(dmpe)(PMe₃)Ni(C₂H₄) (**4**) ist in Ether wie in Pentan bei –78 °C sehr gut löslich. Es konnte nur durch Einengen seiner gelben Lösungen im Vakuum als Öl isoliert werden und ist NMR-spektroskopisch charakterisiert worden [Tab. I]. **4** ist thermisch nur wenig beständig. Wird eine konzentrierte Lösung von **4** in Pentan auf 0 °C erwärmt, so scheiden sich beim erneuten Abkühlen auf –78 °C infolge eines Phosphan-Austausches langsam gelbe Kristalle (dmpe)₃Ni₂(C₂H₄)₂ (**2**) in ca. 20-proz. Ausbeute ab.

³¹P-NMR-spektroskopisch konnte in derartigen Lösungen von **4** neben **2** der Tetrakis(phosphan)nickel(0)-Komplex (dmpe)Ni(PMe₃)₂ (**10**) als weiteres Hauptumwandlungsprodukt nachgewiesen werden. Daneben enthalten die Spektren ein nicht zugeordnetes, intensives Signal bei δ_P = –12,2 sowie Signale für (dmpe)₂Ni (**11**) (δ_P = 19,1), Ni(PMe₃)₄ (**12**) (δ_P = –21,0) und (PMe₃)Ni(C₂H₄)₂ (**7**) (δ_P = –7,4).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Pörschke.
0340–5087/84/0800–1076/\$ 01.00/0

** *Neue Anschrift:* Laboratório de Química Orgânica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096-Lisboa Codex, Portugal.

Führt man die Synthesen nach Gl. (1) bzw. Gl. (2, 3) mit den Monophosphanen $\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3$ oder $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ durch, so kristallisieren aus den etherischen Reaktionslösungen bei -20°C gelbe, verwachsene Kristalle $(\text{dmpe})(\text{PCH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**5**) in bis zu 80-proz. bzw. rote Kuben $(\text{dmpe})(\text{P}\phi)_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**6**) in bis zu 60-proz. Ausbeute. **5** und **6** sind in fester Form bei Raumtemperatur haltbar. Sie sind bei -20°C in Ether mäßig und in THF sowie Toluol gut löslich. Gelöst sind sie wie **4** oberhalb -20°C nicht beständig.

$(\text{dmpe})(\text{PCH}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**5**) ergibt oberhalb -20°C in etherischer Lösung einen feinen, blaßgelben Niederschlag, der laut Elementaranalyse und ^{31}P -NMR-Spektrum im wesentlichen aus einer Mischung von $\text{Ni}(\text{dmpe})_2$ (**11**) ($\delta_{\text{P}} = 18,1$) und $(\text{PCH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**13**) ($\delta_{\text{P}} = 37,8$) besteht. Ein entsprechender Niederschlag wird aus **5** durch Einwirkung von Pentan oder Hexan bereits bei -70°C erhalten, wobei Ethen frei wird. Trennt man von einer auf oberhalb -20°C erwärmten Lösung von **5** in D_8 -THF den Niederschlag ab, so liefert das Filtrat ein ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das auf das Vorliegen einer verbrückten Zwischenverbindung **14** mit einem A_2BCM -Spinsystem schließen läßt. Nach diesen Be-

funden ist für die thermische Umwandlung von **5** ein Verlauf entsprechend Gl. (6) anzunehmen.

Aus $(\text{dmpe})(\text{P}\phi)_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**6**) bilden sich bei Raumtemperatur in etherischer Lösung im Verlauf eines Tages große rote Kristalle von $(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{P}\phi)_2$ (**15**). Im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer auf Raumtemperatur erwärmten Lösung von **6** in D_8 -THF sind neben den Signalen von **15** Signale eines A_2BCM -Spinsystems vorhanden, die wir dem Phosphan-verbrückten Komplex **16** zuordnen, der zu **14** analog ist.

Danach sollte die thermische Umwandlung von **6** nach Gl. (7) erfolgen.

¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren

Die NMR-Daten für **4–6** sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Protonen-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektren weisen A₂B- (**4**) bzw. A₂X-Spinsysteme (**5**, **6**) aus im Einklang mit einer tetraedrischen Anordnung der Liganden um Nickel. Für Ethen wurde in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bis –80 °C (**5** und **6**) jeweils nur ein Signal gefunden ohne Hinweis auf ein Einfrieren der Ethen-Rotation um die Bindungs-

achse zum Nickel. Die ¹³C-NMR-Komplexierungs-shifts des Ethen ($\delta_C = 123,2$ ppm für freies Ethen) betragen –80,5 (**6**) bis –83,8 ppm (**4**) und sind kleiner als die der Bis(phosphan)(ethen)nickel(0)-Komplexe (Me₃P)₂Ni(C₂H₄) (–87,7 ppm [3]) und (CH₂PCH₂CH₂PCH₂)Ni(C₂H₄) (–90,5 ppm [5]). dmpe liefert in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren für die P–CH₂-Gruppen jeweils nur ein Signal. Demnach unterliegt die im Festzustand (s. u.) stark verdrehte Ethylenbrücke in Lösung schnellen Konformationsänderungen. Für die P–CH₃-Gruppen des dmpe werden in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren jeweils zwei Signale erhalten. Hieraus geht hervor, daß die Komplexe hinsichtlich der Koordination des Zentralatoms gerüststabil sind im Vergleich zur NMR-Zeitskala.

Die Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5** sind stark verbreitert und lassen sich nicht weiter analysieren. Die ¹³C-NMR-Spektren von **4** und **6** zeigen im dmpe-Bereich Feinstruktur, jedoch ist auch hier eine vollständige Analyse der dmpe-Signale (X-Teile von AA'X-Spektren; A, M = ³¹P, X = ¹³C) nicht möglich, weil $J(AA')$ zu groß ist, um in den AA'X-Subspektren (jeweils fünf Linien) die äußeren Signale beobachten zu können.

Tab. I. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten der (dmpe)(PR₃)Ni(C₂H₄)-Komplexe **4** (R = CH₃), **5** (R = *c*-C₆H₁₁) und **6** (R = C₆H₅) in D₈-THF bei –40°. ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen bezogen auf internem TMS, ³¹P-chemische Verschiebungen bezogen auf externer 85-proz. wäßriger H₃PO₄. [P₁, P_{1'} = dmpe, P₂ = PR₃.]

		dmpe ^a	4	5	6		
C ₂ H ₄	δ _H		2,08	2,01	2,07		
	δ _C		39,39	39,78	42,74		
	J _{P₁C} , Hz		3,6		1,5		
	J _{P₂C} , Hz		3,6		3,3		
dmpe	δ _{P₁}	−49,0	16,1	11,0	16,5		
P−CH ₃	δ _H	0,92	1,23	1,11	1,92−1,08 (br)	1,15	0,79
	δ _C	14,0	20,00	17,22	19,3 (br) 15,7 (br)	17,51	16,99
	J _{P₁C} + J _{P₁'C} ^b , Hz		15,2	15,6		15,9	17,7
	J _{P₂C} , Hz		5,1	9,7		2,6	8,8
P−CH ₂	δ _H	1,33	1,36	1,39	1,36		
	δ _C	28,1	32,50	32,05	31,90		
	J _{P₁C} + J _{P₁'C} , Hz		48,8	~49	48,4		
	J _{P₂C} , Hz		6,6		6,3		
PR ₃	δ _{P₂}		−19,6	41,9	33,4		
	J _{P₁P₂} , Hz		46,7	34,0	43,3		
	δ _H		1,04		7,55−7,15		
	δ _C ^c		21,68	36,26	140,96		
	J _{P₁C} ^c , Hz		7,6		6,2		
	J _{P₂C} ^c , Hz		12,2		19,4		

^a ¹³C-NMR: 38° in D₆-Benzol; ^b AA'X-Spinsystem, siehe Text; ^c α -Kohlenstoff.

Weitere Signale: **5** $\delta_C = 30,97; 28,85; 27,71$. **6** $\delta_C = 133,92$ ($^2J_{P_2C} = 14,5$), 128,38 ($^3J_{P_2C} = 7,8$), 128,48.

¹H: 400 MHz (**4**, **5**) sowie 80 MHz (**6**); ¹³C: 75,5 MHz; ³¹P: 32,4 und 121,4 MHz.

Röntgenstrukturanalyse von (dmpe)(PØ₃)Ni(C₂H₄) (**6**)

Die experimentellen Daten zur Röntgenstrukturanalyse [6] der aus Ether kristallisierten roten Kristalle von **6** sind in Tab. II zusammengefaßt. Die Tabn. III und IV enthalten ausgewählte intramolekulare Abstände und Winkel. Die Molekülstruktur zusammen mit der Numerierung der Atome ist in Abb. 1 gezeigt. In **6** ist das zentrale Nickelatom tetraedrisch koordiniert, wobei drei Phosphoratome drei Koordinationsstellen einnehmen und die verbleibende Position durch den Ethenliganden besetzt wird.

Der zweizählige Phosphanligand bildet mit dem Zentralatom ein nichtplanares, fünfgliedriges Ringssystem, von dessen Ebene P2–Ni–P3 die Atome C3 und C4 +0,351 bzw. –0,326 Å in entgegengesetzte Richtungen abweichen. Die C₂-Brücke des dmpe nimmt eine syn-clinale Konformation ein mit einem Torsionswinkel P2–C3–C4–P3 von 46,2°. Ringspannung verkleinert den Winkel P2–Ni–P3 (90,1(0)) unter den normalen Wert einer tetraedrischen Geometrie. Sämtliche Methylgruppen am Phosphor weisen vom Nickelatom weg. Die Abstände P–C und Ni–P entsprechen bekannten Werten [7, 8]. Geringfügig unterschiedliche Werte für Ni–P2 (2,155(1) Å) und Ni–P3 (2,179(1) Å) sind durch die Verdrehung des Fünfrings erklärbar. Aus dieser ergibt sich eine Chiralität des Nickels im Kristallgitter.

Beträchtliche Schwierigkeiten ergaben sich für die Lokalisierung des Ethen-Moleküls. Hohe thermische Schwingungsparameter zusammen mit einem stark verkürzten Abstand C1–C2 nach den abschließenden Verfeinerungszyklen zeigten ein Fehlordnungsproblem an. Einer Differenzsynthese können Restelektronendichten (max. 0,6 eÅ^{–3}) in Nachbarschaft zu beiden C-Atomen entnommen werden, wobei der

Tab. II. Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Formel:	C ₂₆ H ₃₅ NiP ₃
Mol.-Gew.:	499,2
Raumgruppe:	P 1̄
<i>a</i> =	9,942(1) Å
<i>b</i> =	11,028(1) Å
<i>c</i> =	12,327(1) Å
<i>α</i> =	89,503(3)°
<i>β</i> =	76,067(3)°
<i>γ</i> =	87,652(2)°
<i>Z</i> =	2
<i>d</i> _C =	1,265 g cm ^{–3}
<i>V</i> =	1310,6 Å ³
<i>μ</i> _{CuKα} =	28,8 cm ^{–1}
gemessene Reflexe:	7389 (± <i>h</i> , ± <i>k</i> , ± <i>l</i>)
(3,7° ≤ <i>θ</i> ≤ 75,6°) gemittelt zu:	
unabhängig beobachtete Reflexe:	4701 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))
Lösungsmethode:	SHELX [9] Direkt
Absorptionskorrektur:	DIFABS [10]
Positionen aller H-Atome berechnet, nicht verfeinert	
verfeinerte Parameter:	271
<i>R</i> =	0,044
<i>R</i> _w =	0,064
Restelektronendichte:	0,62 eÅ ^{–3}
Rotationsfehlordnung der Ethen-C-Atome C1, C2

Abb. 1. Molekülstruktur von
(dmpe)(PØ₃)Ni(C₂H₄) (**6**).

verbindende Vektor dieser Peaks etwa senkrecht zur C–C-Verbindungsachse des Ethen steht. Die Verfeinerung von Besetzungsfaktoren für entsprechend angeordnete Atome lieferte zwar eine Rotamerenverteilung 90:10, jedoch konnte keine Verbesserung der Bindungsabstände erzielt werden. Die in Tab. III angegebenen Bindungsdaten der Atome C1 und C2 entsprechen dem fehlgeordneten Zustand und sind verfälscht, so daß sie keine Diskussion der Bindungsverhältnisse zulassen.

Tab. III. Bindungsabstände in Å.

Ni–P1	2,180(1)	C 9–C10	1,401(5)
Ni–P2	2,155(1)	C10–C11	1,388(6)
Ni–P3	2,179(1)	C11–C12	1,360(7)
Ni–C1	2,050(3)	C12–C13	1,379(7)
Ni–C2	2,045(3)	C13–C14	1,392(5)
Ni–CD	1,938	C14–C9	1,388(4)
P2–C3	1,848(3)	C15–C16	1,388(5)
P2–C5	1,828(4)	C16–C17	1,385(6)
P2–C6	1,831(4)	C17–C18	1,372(9)
C3–C4	1,523(5)	C18–C19	1,386(8)
P3–C4	1,841(3)	C19–C20	1,394(6)
P3–C8	1,833(4)	C20–C15	1,405(5)
P3–C7	1,817(4)	C21–C22	1,394(4)
C1–C2	1,320(6)	C22–C23	1,398(4)
		C23–C24	1,381(5)
P1–C9	1,847(3)	C24–C25	1,373(5)
P1–C15	1,840(3)	C25–C26	1,397(4)
P1–C21	1,851(3)	C26–C21	1,386(4)

CD: Mittelpunkt C1–C2.

Tab. IV. Bindungswinkel in Grad.

P1–Ni–P2	112,2(0)	C21–P1–C15	100,1(1)
P2–Ni–P3	90,1(0)	C21–P1–C9	99,2(1)
P3–Ni–P1	115,9(0)	C21–P1–Ni	119,5(1)
		C15–P1–C9	104,2(1)
CD–Ni–P1	105,6	C15–P1–Ni	111,6(1)
CD–Ni–P2	118,0	C9–P1–Ni	119,4(1)
CD–Ni–P3	115,1		
C1–Ni–P3	125,1(1)	C6–P2–C5	98,4(2)
C1–Ni–P2	100,4(1)	C6–P2–C3	102,1(2)
C1–Ni–P1	109,4(1)	C6–P2–Ni	125,4(1)
		C5–P2–C3	101,1(2)
C2–Ni–P3	103,2(1)	C5–P2–Ni	119,1(1)
C2–Ni–P2	135,1(1)	C3–P2–Ni	107,1(1)
C2–Ni–P1	100,2(1)		
C1–Ni–C2	37,6(2)	C8–P3–C7	99,6(2)
		C8–P3–C4	100,5(2)
		C8–P3–Ni	122,5(1)
C2–C1–Ni	71,0(2)	C7–P3–C4	101,7(2)
C1–C2–Ni	71,4(2)	C7–P3–Ni	122,6(1)
C4–C3–P2	108,8(2)	C4–P3–Ni	106,2(1)
C3–C4–P3	109,9(2)		

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und spektroskopische Geräte wie in [1] angegeben. Ni(C₂H₄)₃ (**3**) [2], (PMe₃)Ni(C₂H₄)₂ (**7**) [3], (PCH₃)Ni(C₂H₄)₂ (**8**) und (PØ₃)Ni(C₂H₄)₂ (**9**) [4] wurden ausgehend von Ni(CDT) [11] nach Literaturvorschriften hergestellt.

(dmpe)(PMe₃)Ni(C₂H₄) (**4**)

955 mg (ca. 5,0 mmol Ni; Reinheit siehe [3]) (PMe₃)Ni(C₂H₄)₂ werden in 20 ml Pentan aufgenommen und bei –30 °C zu 750 mg (5,0 mmol) dmpe gegeben. Die rein gelbe Lösung von **4** wird für weitere Untersuchungen bei –78 °C aufbewahrt. – Zur Messung der NMR-Spektren wurden entsprechende Probelösungen in D₈-THF bereit.

Bildung von (dmpe)₃Ni₂(C₂H₄)₂ (**2**) aus **4**

Die auf 0 °C erwärmte Reaktionslösung von **4** in Pentan wurde im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt. Dabei ausfallender Niederschlag wurde bei –20 °C wieder gelöst. Bei –78 °C kristallisierten 300 mg **2** (20% d. Th.) in Form gelber Nadeln aus. Aufarbeitung und NMR-Daten wie in [1] angegeben.

C₂₂H₅₆Ni₂P₆ (624,0)

Ber. C 42,35 H 9,05 Ni 18,82 P 29,78,
Gef. C 42,25 H 8,75 Ni 18,89 P 29,78.

(dmpe)(PCH₃)Ni(C₂H₄) (**5**)

Eine aus 1,165 g (5,0 mmol Ni) 95-proz. Ni(CDT) [11] hergestellte Lösung von Tris(ethen)-nickel(0) [2] in 15 ml Ether wird bei –20 °C zu 750 mg (5,0 mmol) dmpe gegeben. Zur Abtrennung eventueller schwerlöslicher Verunreinigungen (Spuren Nickel) wird der Ansatz über eine D₄-Kühlmantelfritte abfiltriert. Zu der gelb-braunen Lösung gibt man bei –20 °C eine Lösung von 1,40 g (5,0 mmol) P(c-C₆H₁₁)₃ in 30 ml Ether. Nach kurzer Zeit scheidet sich **5** in Form gelb-grüner Kristalle ab. Der Ansatz wird über Nacht bei –78 °C aufbewahrt; die Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei –30 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,09 g (81% d. Th.).

C₂₆H₅₃NiP₃ (517,3)

Ber. C 60,36 H 10,33 Ni 11,35 P 17,96,
Gef. C 60,19 H 10,55 Ni 11,36 P 17,79.

Bestimmung des Ethens in **5** mit COT

889,5 mg (1,72 mmol) **5** ergaben bei der Umsetzung mit COT 1,46 mmol Ethen (85%).

Bildung von 5 aus $(PCH_3)Ni(C_2H_4)_2$ (8)

1,29 g (3,27 mmol) **8** wurden in 20 ml Ether gelöst und bei -40°C mit 0,55 ml (*ca.* 3,4 mmol) dmpe versetzt. Nach dem Animpfen der unverändert gelben Reaktionslösung bilden sich gelb-grüne Kristalle **5**, die wie oben angegeben isoliert wurden. Ausbeute: 1,21 g (72% d. Th.). – Gef. Ni 11,36; P 17,79.

 $(dmpe)(P\emptyset_3)Ni(C_2H_4)$ (6)

Reaktionsdurchführung wie für **5** beschrieben durch Umsatz des gelb-braunen Filtrats mit einer etherischen Lösung von 1,31 g (5,0 mmol) $P(C_6H_5)_3$ anstelle des $P(c-C_6H_{11})_3$. Es resultiert eine klare, orangefarbene Lösung, aus der sich bei -30°C orange-rote Kuben abscheiden. Aufarbeitung wie für **5**. Ausbeute: 1,60 g (64% d. Th.).

 $C_{26}H_{35}NiP_3$ (499,2)

Ber. C 62,56 H 7,07 Ni 11,76 P 18,61,
Gef. C 62,46 H 7,21 Ni 11,82 P 18,55.

Aus der Mutterlauge scheiden sich bei Raumtemperatur große rote Kristalle des $(dmpe)Ni(P\emptyset_3)_2$ (**15**) ab.

Bestimmung des Ethens in 6 mit COT

Aus 770 mg (1,54 mmol) **6** wurden bei der Reaktion mit 5 ml COT 1,39 mmol Ethen freigesetzt (85% d. Th.).

Bildung von 6 aus $(P\emptyset_3)Ni(C_2H_4)_2$ (9)

1,00 g (2,65 mmol) **9** wurden in *ca.* 15 ml Ether gelöst und bei -40°C mit 0,5 ml (*ca.* 3,1 mmol) dmpe versetzt. Die gelbbraune Farbe der Lösung blieb dabei unverändert. Nach dem Animpfen des Ansatzes kristallisierten rot-braune Kuben **6**, die wie für **5** angegeben isoliert wurden. Ausbeute: 600 mg (45% d. Th.). – Gef. Ni 11,88; P 18,56.

Isolierte oder ^{31}P -NMR-spektroskopisch (D_8 -THF) charakterisierte Produkte der thermischen Umwandlung von 4–6

 $(dmpe)Ni(PMe_3)_2$ (10)

$\delta_P(dmpe) = 11,2$; $\delta_P(PMe_3) = -19,1$; $J(PP) = 30,8$ Hz.

 $(dmpe)Ni(P\emptyset_3)_2$ (15): rote Kuben **$C_{42}H_{46}NiP_4$ (733,4)**

Ber. C 68,78 H 6,32 Ni 8,00 P 16,89,
Gef. C 69,00 H 6,93 Ni 8,11 P 16,76.

$\delta_P(dmpe) = 6,6$ (t); $\delta_P(P\emptyset_3) = 37,3$ (t); $J(PP) = 26,2$ Hz.

 $(dmpe)_2(PR_3)Ni_2(C_2H_4)_2$

R = $c-C_6H_{11}$ (14): $\delta_P(A_2) = 5,0$ Kopplungs-
 $\delta_P(B) = -16,3$ konstanten
 $\delta_P(C) = -7,1$ $J(PP)$
 $\delta_P(M) = 54,9$ nicht ermittelt

R = C_6H_5 (16): $\delta_P(A_2) = 11,2$ $J(AC) = -0,1$ Hz
 $\delta_P(B) = -6,6$ $J(AB) = 30,3$ Hz
 $\delta_P(C) = 3,6$ $J(AM) = 25,8$ Hz
 $\delta_P(M) = 39,5$ $J(BC) = 30,5$ Hz
 $J(CM) = -0,1$ Hz
 $J(BM) = 30,3$ Hz

Wir danken Frau Angelika Manhart und Fräulein Elisabeth Rickers für die Durchführung der Versuche.

- [1] K. R. Pörschke und R. Mynott, Z. Naturforsch. **39b**, (1984); erscheint aus redaktionellen Gründen in einem der nächsten Hefte.
- [2] K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 620 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 565 (1973).
- [3] K. R. Pörschke, G. Wilke und R. Mynott, Chem. Ber., im Druck.
- [4] a) P. W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, Angew. Chem. **83**, 328 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 328 (1971);
b) B. Büssemeier, Dissertation, Univ. Bochum 1973;
c) C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. **34**, 387 (1972).
- [5] a) K. Jonas, J. Organomet. Chem. **78**, 273 (1974);
b) P. W. Jolly und R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. **19**, 257 (1981).
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50787 des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] D. J. Brauer und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **77**, 423 (1974).
- [8] M. R. Churchill und T. A. O'Brien, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 206.
- [9] G. Sheldrick, Privatmitteilung, 1984.
- [10] DIFABS Programm, N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A 39**, 158 (1983).
- [11] B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).