Di(μ -phosphido)cobalt- und -nickel-Verbindungen mit Trimethylphosphanliganden

Di(μ -phosphido)cobalt and Nickel Compounds with Trimethylphosphine Ligands

Hans-Friedrich Klein*, Michael Gaß, Ulf Zucha und Brigitte Eisenmann

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **43b**, 927–932 (1988); eingegangen am 14. März 1988

Di- μ -PR₂ Dicobalt und Dinickel Complexes, Synthesis, Structure of [(Me₃P)₂CoPMe₂]₂

Several fortuitous preparations and high yield rational syntheses for [(Me₃P)₂M(PMe₂)₂]₂ (**1**: M = Co; **2**: M = Ni) are described. **1** crystallizes in the space group P $\bar{1}$ (no. 2); $a = 975.6(5)$, $b = 943.6(5)$, $c = 904.2(5)$ pm, $\alpha = 63.8(1)^\circ$, $\beta = 79.1(1)^\circ$, $\gamma = 72.8(1)^\circ$. Mixed metal complexes L₂Co(PR₂)₂NiL₂ (L = PMe₃; R = Me, Ph) evaded detection giving symmetric products exclusively. An improved synthesis of LiP(C₆H₅)₂·dioxane is also described.

Allgemeines

Synthesen von Bimetallkomplexen mit PR₂-Brückenliganden sind in zahlreichen Varianten entwickelt und gut dokumentiert [1]. Sie wurden erweitert besonders zum gezielten Aufbau mehrkerniger Metallcluster [2] mit stabilen PR₂-Klammern. Diese Bausteine sind aber nicht inert; denn an ihnen lassen sich Brückenspaltungsreaktionen [3], Insertionen [4] und Alkylierungen zu PR₂R'-Liganden [5] durchführen.

Die letztgenannte Umwandlung findet ihr Gegenstück in der Bildung von μ -PR₂-Gruppen aus PR₃-Liganden. Während aber nur Arylphosphane einer P–C(aryl)-Spaltung glatt unterliegen, z.B. durch oxidative Addition an einem koordinativ ungesättigten Metallzentrum, bleibt eine P–C(alkyl)-Spaltung unter gleichen Bedingungen entweder aus oder sie erfolgt unkontrolliert in ungeklärten Nebenreaktionen. Alkylradikale sind wahrscheinlich beteiligt [6].

Bei unseren Arbeiten über Trimethylphosphan-cobalt- und -nickel-Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen [7] waren unter den Nebenprodukten unklarer Herkunft [CoPMe₂(PMe₃)₂]₂ und [NiPMe₂(PMe₃)₂]₂ [8] häufig in geringen aber bisweilen auch in überwiegenden Anteilen gebildet worden.

Wir berichten über Synthesen und Eigenschaften zweikerniger Cobalt- und Nickelkomplexe mit PR₂-Brücken. Besonderes Interesse kommt den permethylierten Körpern **1** und **2** zu, die als Stammver-

bindungen einer Reihe bekannter Vertreter zu betrachten sind.

Synthesen und Eigenschaften

Als Nebenprodukt der Synthese von Cobalt(0)-Verbindungen nach Gl. (1) entsteht **1** an einer aktiven Magnesiumoberfläche in 10–15% Ausbeute, wenn im Zuge der stufenweisen Reduktion von CoCl₂(PMe₃)₃ koordinativ ungesättigte Zwischenstufen (CoCl(PMe₃)₂, Co(PMe₃)₃) gebildet werden.

L = PMe₃, L' = Olefin, L

Bei ausreichendem Angebot von Trimethylphosphan wird **1** nicht gebildet, es findet sich aber doch (2–5%), wenn bei der Reduktion nach Gl. (1) Trimethylphosphanoxid zugegen ist. Trimethylphosphanselenid ist eine noch bessere Quelle für PMe₂-Gruppen, die von ungesättigten Co(0)-Spezies (CoL₃, Co(C₂H₄)₂) nach Gl. (2) genutzt wird. Daher findet sich **1** zusammen mit Me₃PSe auch unter den Produkten der thermischen Zersetzung von

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-F. Klein.

CoSeL₃ [9] in Lösung. Das Schicksal der Methylreste ist in allen diesen Fällen ungeklärt.

In Gegenwart von Dimethylphosphin wird **1** bei der Reduktion nach Gl. (3) zum Hauptprodukt. Eine glatte Synthese gelingt nach Gl. (4).

Konzentrierte Lösungen von **1** scheinen dunkelbraun-schwarz, beim Verdünnen tritt eine eigentümliche violettbraune Farbe hervor. Diese und die fast gleichgroße Löslichkeit in Pentan, Ether, Toluol oder Benzol erleichtern das Identifizieren von **1**. Die mäßig luftempfindlichen, schwarz glänzenden Kristalle sind unter Argon bis 130 °C stabil. Obwohl **1** als koordinativ ungesättigt gelten muß – in einem monomeren CoPMe₂L₂ hätte Cobalt 14 Elektronen in der Valenzschale –, addiert es in Lösung weder Trimethylphosphan noch Kohlenmonoxid. Unter 1 bar CO bei 20 °C werden nach einigen Tagen in unübersichtlicher Reaktion zahlreiche Carbonylverbindungen gebildet, die sich nicht auftrennen ließen.

1 reagiert unter Normalbedingungen nicht mit Natrium, H₂, Cyclopentadien oder Diphenylacetylen, während eine Oxidation mit Iod zu rotbraunen, zersetzlichen Pulvern führt, in denen noch PMe₂-Brücken vorliegen (IR).

Bei der Reduktion von NiCl₂ entsprechend Gl. (1) wird bei Mangel an Phosphinligand in Spuren (<1%), in Anwesenheit von Dimethylphosphin entsprechend Gl. (3) verstärkt eine analog zusammengesetzte Nickel(I)-Verbindung **2** gebildet. Eine glatte Synthese von **2** gelingt nach Gl. (5) [8].

2 bildet glänzende rotviolette Kristalle (aus Pentan) und löst sich gut in Ethern oder Toluol. Durch Sauerstoff wird **2** ebenso rasch wie **1** angegriffen, als inert erwies es sich gegenüber den gleichen Reagenzien wie **1**.

Zur Existenz von Heterobimetallkomplexen L₂Ni(PR₂)₂CoL₂

Zweifach PR₂-verbrückte Bimetall-Komplexe sind in der Regel diamagnetisch. Durch Verwendung geeigneter Radikal-Liganden [6] oder durch Redox-

Vorgänge lassen sich aber auch Vertreter mit ungerader Elektronenzahl gewinnen [10], z.B. in der Reihe

Metall–Metall-Abstände und -Bindungsordnungen sind mit der Elektronenzahl korrelierbar, wobei die Abgabe zweier Elektronen formal einer zusätzlichen Metall–Metall-Bindung entspricht [11].

Voraussetzung für eine direkte Synthese aus **1** und **2** wäre ein Aufbrechen der Phosphidobrücken und eine Neubildung des Metalloccyclus aus verschiedenen Hälften, was unter Gleichgewichtsbedingungen in Konkurrenz zur Symmetrisierungsreaktion treten würde.

Im Experiment zeigen moläquivalente Mengen von **1** und **2** in Pentan, THF, Acetonitril oder Ethanol keine Reaktion. Noch nach Tagen weisen die festen Rückstände solcher Lösungen im Infrarotspektrum exakt die Summe der Banden von **1** und **2** auf. In Pyridin (als Hilfsbase für eine Brückenspaltungsreaktion) finden sich im ¹H-NMR-Spektrum nur die PCH₃-Singulets von **1** und **2** (siehe Experimenteller Teil).

Selbst gezielte Synthesen, die nach Gl. (6) wenigstens die Übertragung einer PMe₂-Brücke vom Nickel- auf das Cobaltzentrum implizieren, ergaben ausschließlich die homonuclearen Verbindungen **1** und **2**.

Während nach Gl. (6) eine Zwischenstufe Ni(PMe₂)₂L durch Folgereaktion abzufangen ist, bevor sie zum gänzlich unlöslichen Koordinationspolymer gerinnt, wurde mit Lithiumdiphenylphosphid nach Gl. (7) eine entsprechende Nickel(II)-Verbindung in Substanz erhalten und massenspektrometrisch charakterisiert. Mit ihr ließ sich die Folgereaktion mit dem Cobalt(0)-Komplex jedoch nicht ohne weitgehende Zersetzung des Ansatzes erzwingen. Experimentell bereitet also eine Synthese ungeladener Bimetallkomplexe des Cobalts und Nickels mit ungerader Elektronenzahl Schwierigkeiten. Der Grund liegt in der bevorzugten Bildung homonuclearer Komplexe [12].

Strukturbeschreibung

Abb. 1 zeigt ein Molekül von **1** in perspektivischer Ansicht. Zwei $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ -Gruppen sind über zwei PMe_2 -Brücken so miteinander verknüpft, daß am Cobalt eine verzerrt tetraedrische Konfiguration vorliegt. Der $\text{Co}-\text{P}-\text{Co}-\text{P}$ -Vierring ist eben, dabei ist der Winkel zwischen zwei Brücken-P-Atomen ($\text{P1}-\text{Co1}-\text{P1} = 114,1^\circ$) auf Kosten des Winkels zwischen den PMe_3 -Liganden ($\text{P2}-\text{Co1}-\text{P3} = 99,4^\circ$) aufgeweitet. Trotzdem ist die Dehnung der Bindungen innerhalb des Rings im Vergleich zu den terminalen nur geringfügig. Der Mittelwert ($\text{Co}-\text{P}$ 215,8 pm) entspricht den in μ -Phosphido-Cobalt-Komplexen üblichen Werten [6, 13].

Der kurze $\text{Co}-\text{Co}$ -Abstand von 236,0 pm liegt im Bereich einer Metall-Metall-Doppelbindung [14] und erklärt auch den Diamagnetismus von **1**. Im Vergleich mit bekannten Strukturen (Tab. I) erreicht dieser Wert die untere Grenze ebenso wie der spitze Winkel $\text{Co1}-\text{P1}-\text{Co1} = 65,9^\circ$.

Tab. I. ($\mu\text{-PR}_2$)₂-Komplexe mit kleinen Metall-Metall-Abständen.

$\text{L}_n\text{M}(\text{PR}_2)_2\text{ML}_n$	$d(\text{M}-\text{M})$ pm	MPM	Lit.
$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$	238,8	$67,6^\circ$	[15]
$[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})\text{IrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	255,4	$67,3^\circ$	[16]
1	236,1	$65,9^\circ$	
$[\text{PEt}_2\text{Ph}(\text{CO})\text{CoPPh}_2]_2$	234,3	$65,2^\circ$	[17]

Experimenteller Teil

Arbeitstechniken und Methoden der Charakterisierung sind an anderem Ort [9, 19] beschrieben. Chemikalien (Merck-Schuchardt) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Ein Teil der Arbeiten [8] wurde am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg durchgeführt.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände $\text{Co}-\text{P}$ 0,2 pm und $\text{P}-\text{C}$ 0,9 pm, für Winkel $\text{P}-\text{Co}-\text{P}$ $0,1^\circ$. Wichtige Winkel ($^\circ$): $\text{P2}-\text{Co1}-\text{P3}$ $99,4$; $\text{P2}-\text{Co1}-\text{P1}$ $111,8$; $\text{P2}-\text{Co1}-\text{P1}$ $109,9$; $\text{P2}-\text{Co1}-\text{Co1}$ $130,7$; $\text{P3}-\text{Co1}-\text{P1}$ $110,2$; $\text{P3}-\text{Co1}-\text{P1}$ $110,6$; $\text{P3}-\text{Co1}-\text{Co1}$ $129,9$; $\text{P1}-\text{Co1}-\text{P1}$ $114,1$.

μ, μ' -Bis(dimethylphosphido)tetrakis(trimethylphosphin)dicobalt (1) [8]

a) Zu 600 mg $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ [19] (1,86 mmol) und 230 mg Lithiumdimethylphosphid (3,38 mmol), frisch hergestellt aus Dimethylphosphin [20] und *n*-Butyllithium, werden bei -70°C 40 ml Ether kondensiert. Nach dem Auftauen unter Rühren wird zur Trockne evakuiert und der Rückstand mit 60 ml Pentan extrahiert. Bei -78°C wachsen violettbraune Kristalle, Ausb. 445 mg **1** (88%).

b) 780 mg CoCl_2 (6,0 mmol), 920 mg $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (12,0 mmol), 370 mg $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$ (6,0 mmol) und 500 mg Magnesiumspäne (Überschuß) in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C 20 h gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 100 ml Pentan extrahiert, die dunkelbraune Lösung auf 30 ml eingengt und bei -70°C kristallisiert. Ausb. 500 mg **1** (63%), dunkelbraunviolette Kristalle, Zers. $>130^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{P}_6$ (544,3)

Ber. C 35,31 H 8,89,

Gef. C 35,11 H 8,90.

IR (Nujol, 2000–300 cm^{-1} , CsI): 1436 m, 1424 st, 1409 st $\delta_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 1291 st, 1277 st, 1269 st, 1264 m, 1255 w $\delta_{\text{s}}\text{PCH}_3$; 930 sst (br) $\rho_1\text{PCH}_3$; 863 m, 837 m, 828 w, 809 w $\rho_2\text{PCH}_3$; 707 Sch, 700 sst, 682 st, 673 st, 661 sst νPC_3 ; 387 sst $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$. Keine Bande bei 2280 cm^{-1} , ν_{PH} , für komplex gebundenes $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$ [19]. ^1H -NMR (300 MHz, Toluol- d_8 , 20°C , TMS externer Standard): δ 0,87 s (18H); 1,24 s (6H). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,4 MHz): δ (PMe_3) 13,8 s, δ (PMe_2) 22,4 s.

 μ, μ' -Bis(dimethylphosphido)tetrakis(trimethylphosphin)dinickel (2) [8]

Zu 825 mg $\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2$ [21] (3,16 mmol) und 400 mg Lithiumdimethylphosphid (5,88 mmol) werden bei -70°C i. Vak. 70 ml Ether kondensiert. Man läßt langsam auf 20°C erwärmen, filtriert und kristallisiert bei -70°C . Beim Trocknen der rot-violetten Kristalle ($40^\circ\text{C}/13\text{ Pa}$) wird anhaftendes $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ absublimiert. Ausb. 558 mg (65%), Zers. $>133^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Ni}_2\text{P}_6$ (543,8)

Ber. C 35,34 H 8,80,

Gef. C 35,10 H 8,84.

Massenspektrum (70 eV, 50°C , $\{^{58}\text{Ni}\}$): m/e 466 ($\text{M}^+ - \text{PMe}_3$), 390 ($\text{M}^+ - 2\text{PMe}_3$), 314 ($\text{M}^+ - 3\text{PMe}_3$), 210 $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2$. IR (Nujol, 2000–300 cm^{-1} , CsI): 1425 st, 1412 st $\delta_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 1294 st, 1280 st, 1275 st, 1266 m, 1258 w $\delta_{\text{s}}\text{PCH}_3$; 929 sst $\rho_1\text{PCH}_3$; 870 st, 839 w, 811 w $\rho_2\text{PCH}_3$; 705 st, 698 Sch, 687 st, 680 st,

666 st νPC_3 ; 364 $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$. Keine Bande bei 2280 cm^{-1} , ν_{PH} , für komplex gebundenes $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$, ebenfalls keine Bande bei 1161 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}\text{NiCH}_3$ [21].

Thermolyse von $\text{CoSe}(\text{PMe}_3)_3$ in Ether

a) Eine Lösung von 490 mg $\text{CoSe}(\text{PMe}_3)_3$ [9] (1,32 mmol) in 50 ml Ether wird bei 20°C langsam am dynamischen Vakuum eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen, filtriert und die Lösung auf -20°C gekühlt. Ausb. 250 mg **1** (70%). Der Rückstand enthält weitere Mengen an **1** neben Me_3PSe (IR).

b) 770 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_3$ [18] (2,44 mmol) und 193 mg graues Selen (2,44 mmol) in 50 ml Ether werden 48 h bei 20°C gerührt. Aufarbeiten wie unter a) liefert aus 50 ml Pentan 410 mg **1** (62%). Im Rückstand findet sich eine weitere Menge von **1** im Gemisch mit Me_3PSe (IR).

Versuche zur Synthese von Bimetallkomplexen (Ni, Co)

a) 10 mg **1** (0,018 mmol) und 10 mg **2** werden in 2 ml Pyridin gelöst und im abgeschmolzenen Glasrohr ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Nach 5 d bei 20°C und 2 d bei 40°C ist das Spektrum der violettbraunen Lösung unverändert.

^1H -NMR (60 MHz, Pyridin, 30°C , TMS interner Standard): **1**: δPCH_3 $-0,7\text{ ppm s (br)}$, **2**: δPCH_3 $+0,07\text{ ppm s (br)}$.

b)–d) Zu 350 mg NiCl_2 (2,68 mmol), 760 mg $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ [22] (2,68 mmol), 730 mg Lithiumdimethylphosphid (10,7 mmol) und 1920 mg $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$ [18] (5,37 mmol) werden b) 80 ml Tetrahydrofuran bzw. c) 100 ml Pentan bzw. d) 50 ml Ethanol kondensiert. Man läßt unter Rühren auf 20°C erwärmen und noch 3 h nachrühren. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird mit 60 ml Pentan extrahiert und bei -70°C kristallisiert. Ausb. b) 255 mg, c) 85 mg, d) 310 mg **1** und **2** (jeweils ca. 1:1, IR, ^1H -NMR).

e) 620 mg Lithiumdiphenylphosphid·Dioxan (2,21 mmol) und 300 mg $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (1,06 mmol) in 30 ml THF werden bei 20°C 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. durch 50 ml Ethanol ersetzt und die dunkelgrüne Suspension zum Sieden erhitzt, bis sich der Feststoff von der Glaswand gelöst hat. Abkühlen der Lösung auf 0°C und Filtrieren liefert 370 mg dunkelgrünes Pulver der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$, Ausb. 60%, Zers. $>150^\circ\text{C}$. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{NiP}_4$ (581,2), Molmasse 580 (massenspektrometr., ^{58}Ni) [23].

98 mg $\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$ (0,17 mmol) und 60 mg $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$ (0,17 mmol) in 30 ml THF werden bei 50°C 2 h gerührt. Nach Abfiltrieren von schwarz-

zem Feststoff (fein verteiltes Co) werden durch Abkühlen 92 mg der eingesetzten Nickelverbindung zurückgewonnen.

Verbesserte Synthese für

Lithiumdiphenylphosphid · Dioxan [24]

6,5 g Triphenylphosphin (24,5 mmol) und 340 mg Lithiumpulver (49 mmol) in 100 ml Ether werden bei 20 °C 5 d gerührt. Nach Abfiltrieren und Einengen auf 50 ml wird auf –78 °C abgekühlt, wobei Lithiumdiphenylphosphid in großen gelben Kristallen anfällt. Zur Reinigung wird aus Ether umkristallisiert. Nach erneutem Auflösen in 30 ml Ether werden 3 ml Dioxan zugetropft und ein hellgelber Feststoff ausgefällt. Ausb. 5,23 g (76%).

Strukturbestimmung

Zur Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall (aus Pentan, –20 °C) unter Argon in ein ausgeheiztes Markröhrchen (Durchmesser 0,3 mm) eingeschmolzen. Oszillations- und Weißbergauflagen (CuK α) zeigten triklin Symmetrie. Die Gitterkonstanten (Tab. II) wurden aus den Winkelwerten von 25 an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100) zentrierten Reflexen durch Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Festlegung der Atomkoordinaten wurden am gleichen Diffraktometer die Intensitäten von 4273 Reflexen im Winkelbereich $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ vermessen (MoK α , Graphitmonochromator). Nach der Absorptionskorrektur mit Hilfe eines empirischen rechnergestützten Verfahrens [25] und den weiteren winkelabhängigen Korrekturen sowie Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 2402 Meßwerte mit $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Phasenbestimmungsmethoden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe [26]. Die Lageparameter aller Atome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [26], wobei die Temperaturfaktoren aller Atome anisotrop behandelt wurden (Tab. II). Die Positionen der H-Atome wurden nicht bestimmt. Der *R*-Wert konvergierte bei 0,061, die abschließende Differenzfouriersynthese war konturlos.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln, für eine Chemikalienspende (Triphenylphosphit) den Chemischen Werken Otto Bärlocher GmbH, München.

Tab. II. Kristallographische Daten von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{CoPMe}_2]_2$ (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm²).

Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 975,6(5)$ $b = 943,6(5)$ $c = 904,2(5)$
Winkel [°]	$\alpha = 63,8(1)$ $\beta = 79,1(1)$ $\gamma = 72,8(1)$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Absorptionskoeffizient (MoK α) [cm ⁻¹]	$\mu = 14,98$

Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: International Tables. Alle Atome besetzen die Lage 2i.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Co 1	0,1124(1)	0,4047(1)	0,0200(1)	282(7)
P 1	0,0800(2)	0,6431(2)	0,0170(2)	366(15)
P 2	0,7171(2)	0,6376(2)	0,1553(2)	435(17)
P 3	0,7954(2)	0,7813(2)	0,7552(2)	425(16)
C 1	0,1671(9)	0,8048(10)	0,8587(11)	695(96)
C 2	0,0988(9)	0,6762(10)	0,2015(11)	657(100)
C 3	0,0906(10)	0,2074(10)	0,4347(9)	706(88)
C 4	0,2479(12)	0,0021(10)	0,2796(12)	852(109)
C 5	0,3718(10)	0,2254(14)	0,3078(12)	937(128)
C 6	0,3177(11)	0,1719(12)	0,8156(14)	899(136)
C 7	0,4683(9)	0,3544(16)	0,8651(14)	958(151)
C 8	0,2614(12)	0,5072(14)	0,6278(10)	1029(123)

R-Wert 0,061

Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe mit $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ 2402 ($5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$)

Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) 2497

Zahl der verfeinerten Parameter 109

Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als $U_{eq} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j))$.

Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der CSD-Nr. 53065, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.

- [1] a) B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1506;
b) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972);
c) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 2347 (1979);
d) S. Rosenberg, S. P. Lockledge und G. L. Geoffroy, *Organomet.* **5**, 2517 (1986).
- [2] a) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978);
b) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* **32**, 1 (1977).
- [3] Y.-F. Yu, A. Wojcicki, M. Calligaris und G. Nardin, *Organomet.* **5**, 47 (1986).
- [4] H. Werner und R. Zolk, *Organomet.* **4**, 601 (1985).
- [5] a) G. L. Geoffroy, S. Rosenberg, P. M. Shulman und R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1519 (1984);
b) Y.-F. Yu, C.-N. Chan, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin und G. Balducci, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3704 (1984).
- [6] H. H. Karsch, B. Milewski-Mahrle, J. O. Besenhard, P. Hofmann, P. Stauffert und T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **25**, 3811 (1986).
- [7] H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92**, 362 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 362 (1980).
- [8] H. H. Karsch, Dissertation Universität Würzburg (1974).
- [9] H.-F. Klein, M. Gaß, U. Koch, B. Eisenmann und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 830 (1988).
- [10] a) E. Dessy und L. Bares, *Acc. Chem. Res.* **5**, 415 (1972);
b) Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry, Fe-Organic Compounds*, part C 4 (1981), S. 17–23.
- [11] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).
- [12] W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2550 (1973).
- [13] H.-F. Klein, J. Wenninger und U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1391 (1979).
- [14] I. Bernal, J. D. Korp, G. M. Reisner und W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **139**, 321 (1977).
- [15] B. L. Barnett und C. Krüger, *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 85 (1973).
- [16] R. Mason, I. Sotofte, S. D. Robinson und M. F. Uttley, *J. Organomet. Chem.* **46**, C 61 (1972).
- [17] A. D. Hartley, R. R. Whittle und G. L. Geoffroy, *Organomet.* **2**, 60 (1983).
- [18] H.-F. Klein, J. Groß, H. Witty und D. Neugebauer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 643 (1984).
- [19] H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* **14**, 473 (1975).
- [20] A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **34b**, 642 (1979).
- [21] H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **106**, 1433 (1973); *ibid.* **105**, 2628 (1972).
- [22] O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2342 (1969).
- [23] Elementaranalysen (C, H, Ni) ergaben annähernd die berechneten Werte ($\pm 2\%$).
- [24] K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.* **92**, 1118 (1959).
- [25] DIFABS: N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [26] SHELX-76: G. Sheldrick, Univ. Cambridge, England (1976).