

**UNTERSUCHUNGEN ZUM
KOORDINATIONSVERHALTEN
VON
TRIORGANYLCYCLOTRIPHOSPHANEN**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Hagen Schottmüller
aus Kuppenheim

Dekan:	Prof. Dr. W. Freyland
1. Gutachter	Prof. Dr. D. Fenske
2. Gutachter	Prof. Dr. M. Scheer

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 1997

Meinen Eltern
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1995 bis Oktober 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	7
1.1 Cyclopolyphospane.....	7
1.2 Übergangsmetallkomplexe der Cyclotriphospane.....	11
1.3 Die Koordinationschemie der Cyclopolyarsane.....	17
2 Aufgabenstellung.....	18
3 Gang der Untersuchungen.....	19
3.1 Darstellung der Cyclotriphosphanliganden.....	19
3.2 Vorgehensweise und Synthesestrategien.....	19
3.2.1 Bestrahlung mit UV-Licht.....	19
3.2.2 Erhitzen unter Rückfluß.....	20
3.2.3 Reaktion mit Trimethylaminoxid.....	20
3.2.4 Behandlung mit Ultraschall (Sonolyse).....	20
3.2.5 Einsatz von Olefinkomplexen.....	20
3.2.6 Reduktion von Übergangsmetallkomplexen oder Salzen.....	20
3.3 Reaktionen von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit Cyclotriphosphanen $(PR)_3$	21
3.3.1 Umsetzungen von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^iPr)_3$	21
3.3.2 Die Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (1).....	23
3.3.3 Spektroskopischer Nachweis von $[Ni(P^iPr)_6]$ (2).....	24
3.3.4 Umsetzungen von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$	28
3.3.5 Die Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (3).....	29
3.3.6 Die Molekülstruktur von $[Ni_8(P^tBu)_6(PPh_3)_2]$ (4).....	31
3.3.7 Untersuchungen zum Bildungsweg von $[Ni(P^tBu)_6]$	35
3.4 Reaktion von $NiCl_2$ und tBuPCl_2 mit Magnesium.....	36
3.5 Die Molekülstruktur von $[\{Ni_5(\mu_5-Cl)(PCl)_2(\mu_2-P^tBu)_5\}_2\{(Mg_2Cl)(thf)_2\}_2Mg]^{2-}$. $2[Mg_2(\mu_2-Cl)_3(thf)_6]^+$ (5).....	37
3.6 Reaktion von $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$	40
3.7 Die Molekülstruktur von $[(PPh_3)_2Pt(P^tBu)_3]$ (6).....	40
3.8 Reaktion von $[(C_2H_4)Pd(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$	42
3.9 Die Molekülstruktur von $[(PPh_3)_2Pd(P^tBu)_2]$ (7).....	43
3.10 Reaktion von $[RhCl(PPh_3)_3]$ mit $(P^tBu)_3$	44
3.11 Die Molekülstruktur von $[RhCl(PPh_3)(P^tBu)_3]$ (8).....	45

3.12 Reaktion von $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{nbdt})]$ mit $(\text{P}^i\text{Pr})_3$	46
3.13 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (9).....	47
3.14 Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und Me_3NO	49
3.15 Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (10)	53
3.16 Die Struktur von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (10)	55
3.17 Reaktion des funktionalisierten Cyclotriphosphans $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ mit Übergangsmetallkomplexen	60
3.17.1 Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ mit $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$	61
3.17.2 Die Molekülstruktur von $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+$ · $[\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (11).....	61
4 Experimenteller Teil	63
4.1 Allgemeines	63
4.1.1 Arbeitstechnik.....	63
4.1.2 Lösungsmittel	63
4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	63
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	65
4.2.1 Darstellung von $^t\text{BuPCl}_2$	65
4.2.2 Darstellung von $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_4$	65
4.2.3 Darstellung von $^i\text{PrPCl}_2$	66
4.2.4 Darstellung von $(\text{P}^i\text{Pr})_3$	67
4.2.5 Darstellung von $\text{KP}(\text{P}^t\text{Bu})_2$ (1-Kalium-2,3-di- <i>tert.</i> -butyl-cyclotriphosphid)	67
4.2.6 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ (1-Trimethylsilyl-2,3-di- <i>tert.</i> -butylcyclotriphosphan)	68
4.2.7 Darstellung von wasserfreiem Me_3NO	68
4.2.8 Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$	68
4.3 Darstellung der Verbindungen.....	70
4.3.1 Darstellung von $[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (1)	70
4.3.2 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (2).....	70
4.3.3 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ aus $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_3$	70
4.3.4 Darstellung von $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ (3).....	70
4.3.5 Darstellung von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (4)	71

4.3.6 Darstellung von $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{thf})_2\}_2 \text{Mg}]^{2-}$.	
$2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ (5)	71
4.3.7 Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (6).....	71
4.3.8 Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (7).....	71
4.3.9 Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (8)	72
4.3.10 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{P}^i\text{Pr}\}_3]_2$ (9)	72
4.3.11 Darstellung von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{\text{P}^t\text{Bu}\}_2]_2$ (10).....	72
4.3.12 Darstellung von $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+$ (11).....	73
4.4 IR-Spektren	74
5 Kristallstrukturuntersuchungen.....	78
5.1 $[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (1).....	81
5.2 $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{\text{P}^t\text{Bu}\}_3]_2$ (3)	86
5.3 $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (4)	91
5.4 $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{thf})_2\}_2 \text{Mg}]^{2-}$.	
$2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ (5).....	94
5.5 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (6).....	103
5.6 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (7)	107
5.7 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (8).....	111
5.8 $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{P}^i\text{Pr}\}_3]_2$ (9).....	115
5.9 $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{\text{P}^t\text{Bu}\}_2]_2$ (10).....	119
5.10 $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (11)	129
6 Zusammenfassung	134
7 Anhang	138
7.1 Verwendete Abkürzungen.....	138
7.2 Numerierung der Verbindungen	140
7.3 Abbildungsverzeichnis.....	141
7.4 Tabellenverzeichnis.....	142
8 Literatur.....	143

1 Einleitung

1.1 Cyclopolyphosphane

Monocyclische Verbindungen des Phosphors der allgemeinen Formel $(PR)_n$ ($n = 3-6$, R = organischer Rest) wurden erstmals 1961 mit dem Molekül $(PCF_3)_5$ strukturell charakterisiert [1]. Daraufhin folgten zahlreiche Veröffentlichungen über Darstellung und Struktur verschiedener Cyclopolyphosphane [2]. Monocyclische Polyphosphane bestehen aus einem Ring dreibindiger Phosphoratome, die jeweils ein freies Elektronenpaar besitzen, was auf eine gute Reaktivität schließen lässt: Sie können hier leicht oxidativ angegriffen werden und disproportionieren ebenso wie andere Nichtmetallverbindungen mit homonuklearen Element-Element-Bindungen. Cyclohexaphosphane liegen wie Cyclohexan in der Sesselkonformation vor, die an Phosphor gebundenen Reste nehmen äquatoriale Positionen ein. P_5 -Ringe wie z.B. in $(PPh)_5$ und in $(PCF_3)_5$ liegen in einer nicht-planaren briefumschlagartigen Konformation vor. Das Gerüst der Cyclotetraphosphane besteht aus einem gefalteten Vierring.

Die thermodynamisch stabile Ringgröße der Cyclopolyphosphane hängt von den Substituenten an den Phosphoratomen ab (Tabelle 1):

Tabelle 1: Thermodynamisch stabile Organylcyclophosphane [3]

Rest:	thermodynamisch stabiler Ring:
Hydrogen-	$(PH)_5$
Phenyl-	$(PPh)_5$
Ethyl-	$(PEt)_5$
Methyl-	$(PMe)_5$
^t Butyl-	$(P^tBu)_4$
ⁱ Propyl-	$(P^iPr)_4$
Cyclohexyl-	$(P^CHex)_4$

Den bisher größten Phosphorring stellt die Verbindung $1,2-(C_6H_4P_2)_8$ [4] (Abbildung 1) dar. Man erhält ihn durch katalytische Dehydrooligomerisierung von $1,2-C_6H_4(PH_2)_2$ mit Hilfe von $[Cp^*_2ZrH_3][K(thf)_2]$ [5].

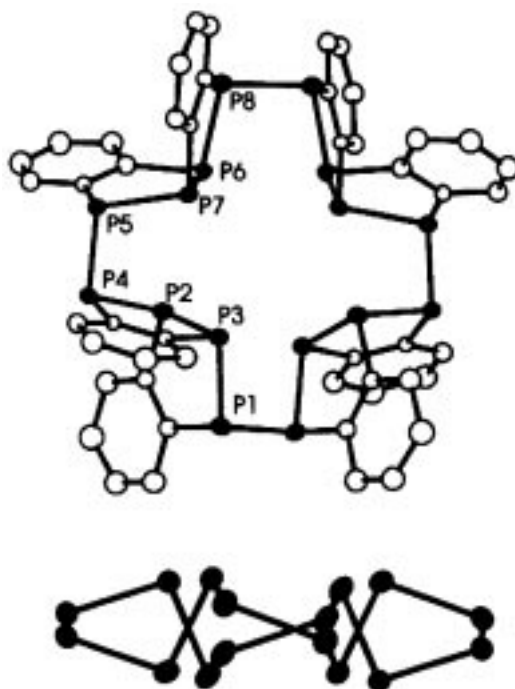
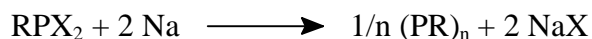
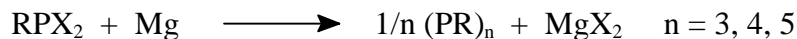


Abbildung 1: Molekülstruktur von 1,2-(C₆H₄P₂)₈ im Kristall
(mit und ohne organischen Gruppen) [4]

Cyclopentaphosphane (PR)₅ können auch durch katalytische Reaktion primärer Phosphane mit Hilfe von Zr-Katalysatoren dargestellt werden [6].

Cyclopolyphosphane mit kleinerer Ringgröße (n = 3) werden durch den sterischen Anspruch organischer Reste kinetisch stabilisiert. In Abhängigkeit vom organischen Substituenten R am Dreiring können die Cyclotriphosphane durch unterschiedliche Reaktionen gebildet werden und sind meist in reiner Form isolierbar [7, 8].

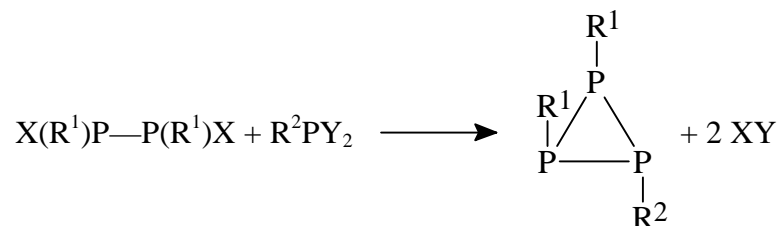
Ein bezüglich der Ringgröße unspezifischer Syntheseweg zu Cyclotriphosphanen ist die Ent-halogenierung eines Organodihalogenphosphans durch ein Metall :



Diese Reaktion wird auch für die Darstellung von Organocyclophosphanen mit Ringgröße n > 3 genutzt. Sie ist für Cyclotriphosphane nur ergiebig, wenn diese eine erhebliche Stabilität aufweisen. Dies ist der Fall bei den Resten R = C₂F₅, ^tBu, ^sBu, ⁱPr, ^cHex und ⁱC₃F₇.

Ein allgemeiner Weg zur Erzeugung eines Phosphordreiringgerüsts ist die [2+1]-Cyclokon-densation eines difunktionellen 1,2-Diorganodiphosphans mit einem Organodihalogen-

phosphan. Mit dieser Synthesemethode können auch gemischtsubstituierte Cyclotriphospane erhalten werden:



Wobei X, Y, R¹ und R² sein können:

a) X = SiMe₃, Y = Cl, R¹ = Ph, R² = Ph, Et, Me, ⁱPr, ^tBu, [9, 10]

b) X = K, Y = Cl, R¹ = ^tBu, Ph, R² = ^tBu, ⁱPr, [11, 27]

Die Substituenten R liegen bei den Cyclotriphosphanen auf beiden Seiten der durch die drei Phosphoratome aufgespannten Ebene. Somit stehen zwei Substituenten R "cis" zueinander und zum dritten Rest "trans". Dies läßt sich einerseits aus ³¹P-NMR-Daten (A₂B-Spinsystem) und durch Röntgenstrukturanalyse zeigen [12, 13] (Abbildung 2):

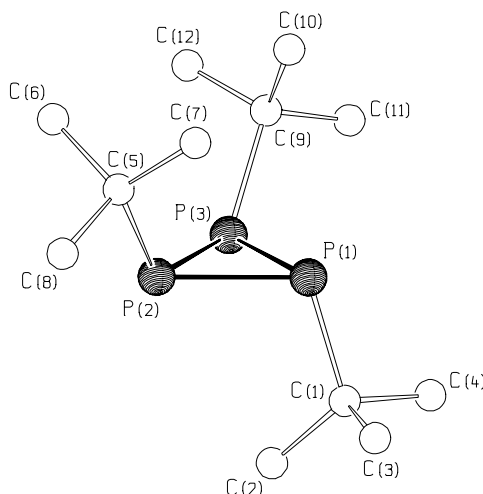


Abbildung 2: Molekülstruktur von (P^tBu)₃ im Kristall (ohne H-Atome) [12]

Im ³¹P-NMR-Spektrum unterscheiden sich die Cyclotriphospane im Vergleich zu offenkettigen Phosphanen oder Cyclophosphanen größerer Ringgröße durch chemische Verschiebungen zu höherem Feld, sind also elektronisch stärker abgeschirmt. Dies ist auf den hohen

Einleitung

s-Orbital-Charakter des freien Elektronenpaares der P-Atome bedingt durch die Geometrie des Ringes zurückzuführen.

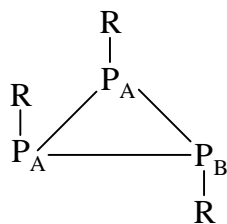
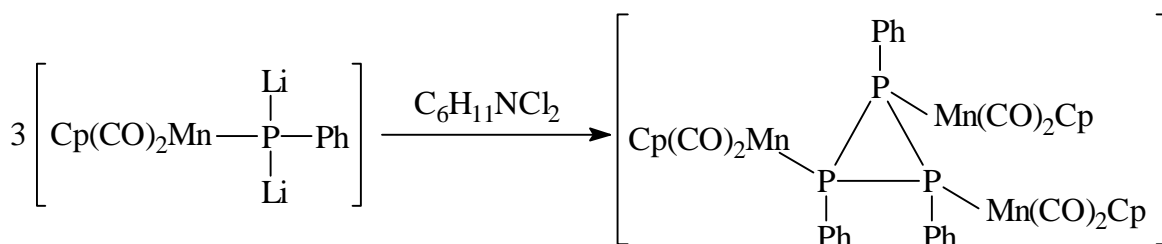


Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Parameter von $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und $(\text{P}^i\text{Pr})_3$

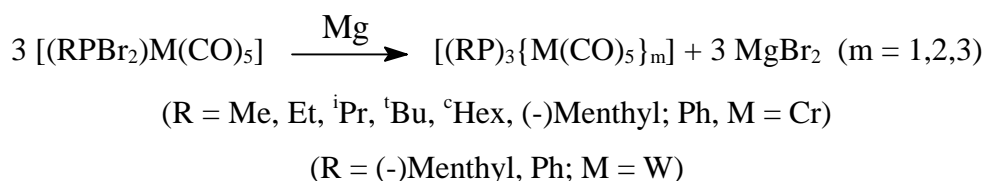
R	δP_A	δP_B	J_{AB}	Literatur
^tBu	-71,9 ppm	-108,1 ppm	-201,1 Hz	[7, 12, 13]
^iPr	-132,3 ppm	-128,6 ppm	-184,8 Hz	[7]

Die chemischen Verschiebungen δ werden abgesehen vom Ringinnenwinkel ($\angle \text{P-P-P}$) noch von den exocyclischen Bindungswinkeln ($\angle \text{P-P-C}$), dem Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome und dem sog. β -Effekt bestimmt, also dem elektronenstabilisierenden Einfluß β -ständiger Gruppen.

Dreiringe mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten wie dem Phenyl-Rest können nicht frei, sondern nur stabilisiert durch koordinative Bindung an Übergangsmetallkomplexfragmenten isoliert werden. Man erhält die gebundenen Dreiringe durch Reaktion koordinierter Liganden - wie bei der Entmetallierung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPhLi}_2)]$ [14] oder der Dehalogenierung von $[(\text{RPBr}_2)\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) [15]:



bzw.

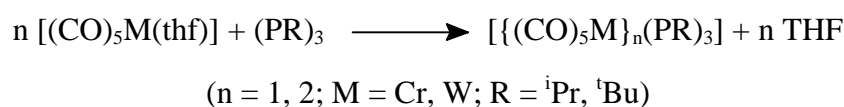


1.2 Übergangsmetallkomplexe der Cyclotriphospane

Cyclotriphospane können in unterschiedlicher Weise als Liganden wirken und zeigen somit je nach Reaktionspartner folgende Arten des Koordinationsverhaltens:

1. Der Ring bleibt bei der Komplexierung intakt. Es können je nach Reaktionspartner und Stöchiometrie bis zu drei Phosphoratome an das Übergangsmetall koordinieren:

Nach folgendem Reaktionsschema lassen sich Übergangsmetallkomplexe der 6. Neben-
gruppe darstellen [16]:



Bei der Reaktion von Tri-*iso*-propylcyclotriphosphan mit Ni(CO)₄ können die Dreiringe als Vierelektronendonorliganden wie im [Ni₂(CO)₄{(PⁱPr)₃}₂] [17] oder als Sechselektronendonorliganden wie im [Ni₄(CO)₁₀{(PⁱPr)₃}₂] [18] (Abbildung 3) fungieren. Bei beiden Verbindungen wirken die Cyclophosphan-Liganden verbrückend; die zentrale Einheit ist ein P₄M₂-Metallacyclus.

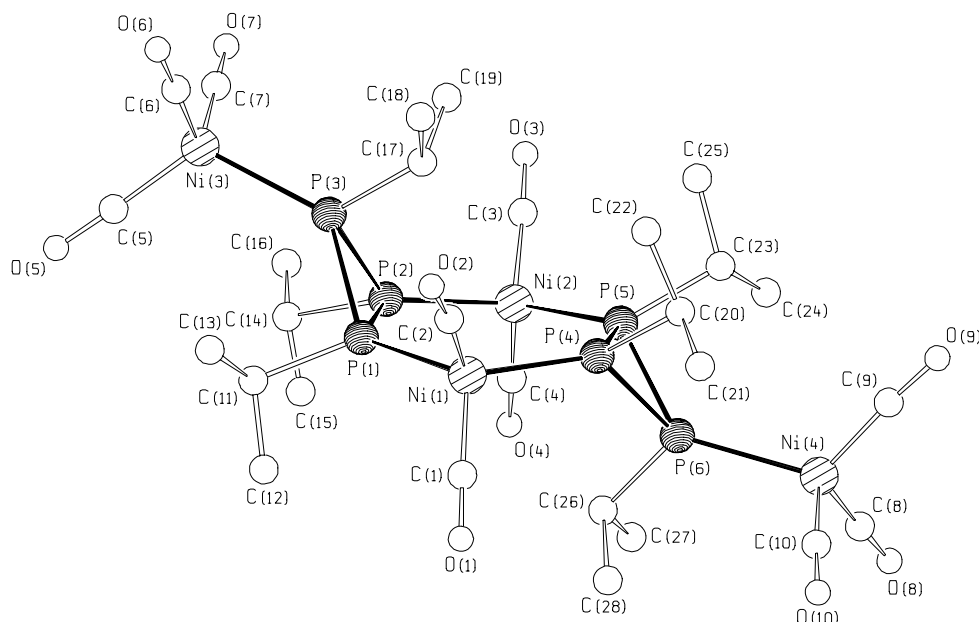


Abbildung 3: Molekülstruktur von [Ni₄(CO)₁₀{(PⁱPr)₃}₂] im Kristall (ohne H-Atome) [18]

Einleitung

2. Es kommt zur Ringerweiterung durch Insertion von Übergangsmetallkomplexfragmenten in eine P-P-Bindung des Dreirings, wobei das Cyclophosphan als (PR)₃-Kette mit den terminalen Phosphoratomen ans Metall koordiniert:

So reagiert [Fe₂(CO)₉] mit dem ^tButyl-Dreiring unter Ringöffnung (Abbildung 4) [19, 20]:

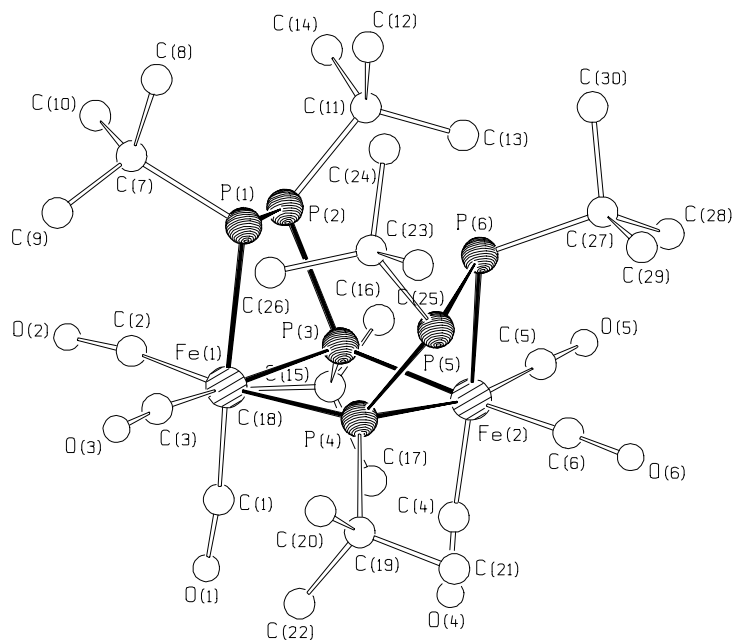


Abbildung 4: Molekülstruktur von [Fe₂(CO)₆{(P^tBu)₃}₂] im Kristall (ohne H-Atome)
[19, 20]

Jeweils eines der terminalen Phosphoratome (P(3) und P(4)) der P₃-Ketten wirkt dabei verbrückend.

3. Bildung längerer Ketten durch Insertion von Phosphiniden-Gruppen, wobei die dann entstehende Kette an das Übergangsmetall koordiniert:

So erhält man bei der Umsetzung von [Ir₄(CO)₁₂] mit zwei Äquivalenten (P^tBu)₃ in Toluol unter Abspaltung von sechs CO-Molekülen den Komplex [Ir₄(CO)₆(P^tBu)₄(P^tBu)₂] (Abbildung 5) [18]:

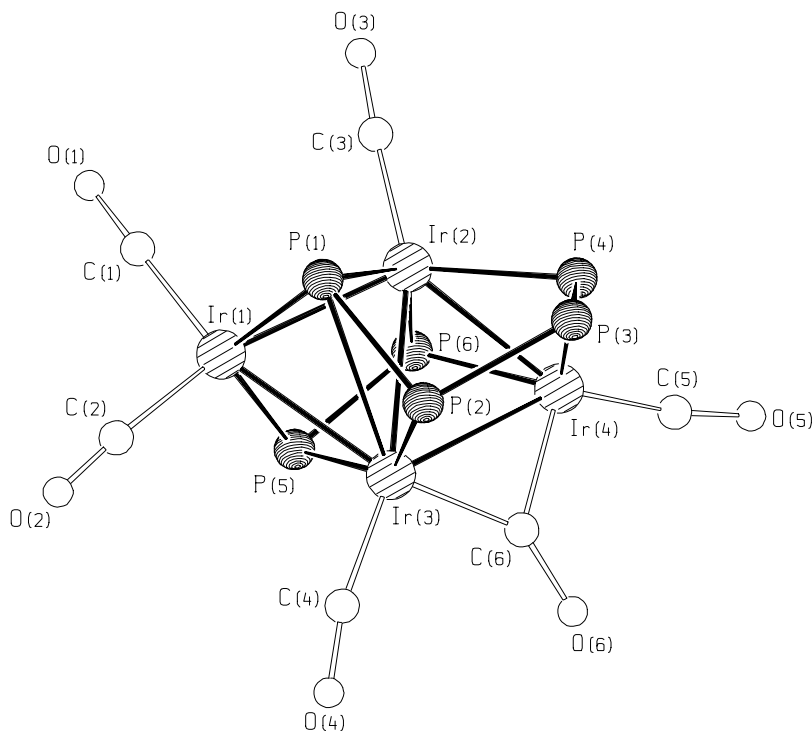


Abbildung 5: Molekülstruktur von $[\text{Ir}_4(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ im Kristall [18]
(ohne ^tBu -Gruppen)

Die Iridiumatome bilden eine Schmetterlingsstruktur, wobei auf einer Seite der M_4 -Einheit eine $(\text{PR})_4$ -Kette (P(1)-P(4)), auf der anderen Seite eine $(\text{PR})_2$ -Einheit (P(5), P(6)) an die Iridiumatome gebunden sind.

Bisher ist die Entstehung von Ketten mit einer Phosphoratomzahl von bis zu sechs bekannt. So entsteht bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ mit $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ der zweikernige Eisenkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ [20, 26] (Abbildung 6).

Da bei der Reaktion auch das Molekül $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ mit zwei Triphosphanketten entsteht (entsprechend dem Molekül $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ in Abbildung 4), kann man annehmen, daß die Hexaphosphankette durch Verknüpfung zweier Dreiereinheiten entsteht.

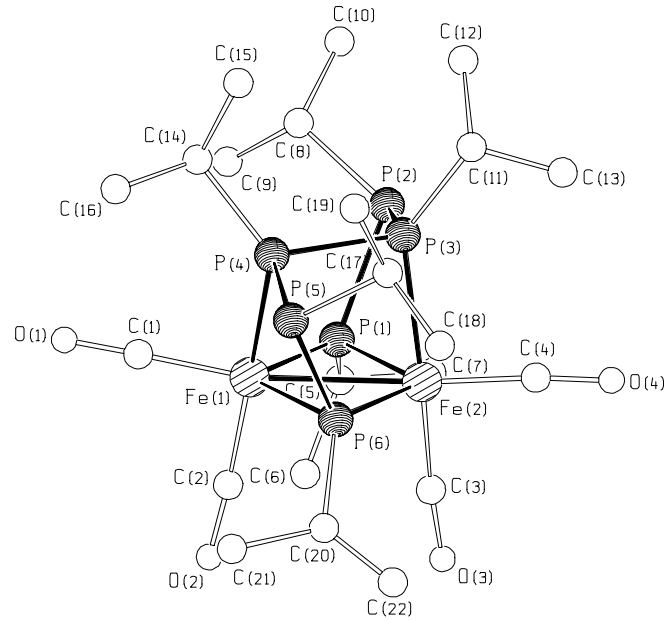


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ im Kristall (ohne H-Atome) [20, 26]

4. Das Cyclotriphosphan bildet größere koordinierte Ringe:

So erhält man den planaren Nickelcyclohexaphosphan-Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ bei der Umsetzung von NiCl_2 mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [19, 35] (Abbildung 7). $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ kann auch aus NiCl_2 und ${}^t\text{BuPCl}_2$ und Reduktion mit Magnesium dargestellt werden. Die entsprechende Reaktion ohne NiCl_2 ergibt die Cyclophosphane $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_4$ (siehe Kapitel 1.1).

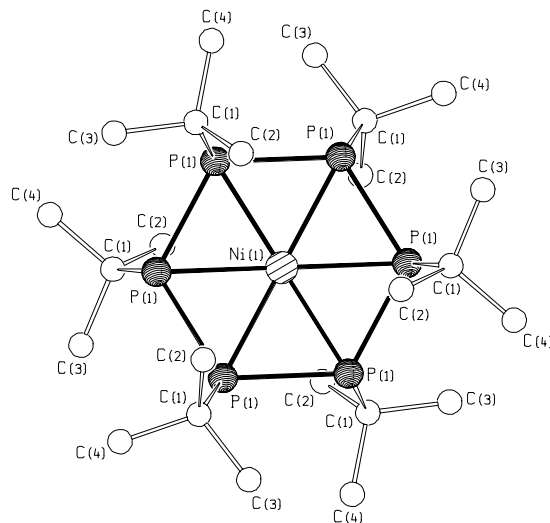


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ im Kristall (ohne H-Atome) [19, 35]

5. Das Cyclotriphosphan dient als Quelle für Phosphinidene, welche als Brückenliganden an Übergangsmetallatome koordinieren:

Bei der Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ im Verhältnis (3:1) in THF entsteht unter Abspaltung von sechs CO-Molekülen ein Komplex mit der Summenformel $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{P}^t\text{Pr})_2]$ (Abbildung 8) [21]:

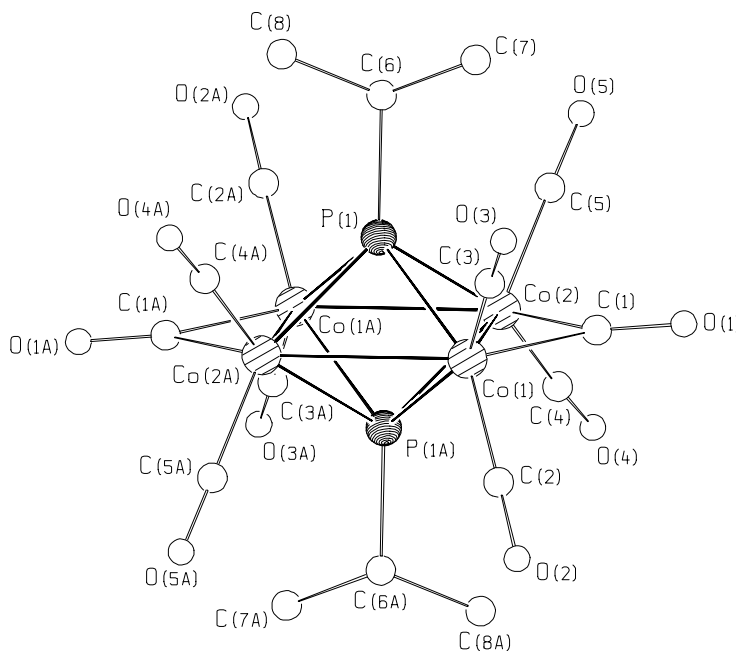


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{P}^t\text{Pr})_2]$ im Kristall (ohne H-Atome) [21]

6. Der Dreiring reagiert unter P-P- und C-P-Bindungsbruch:

$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (= Fp_2) reagiert mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in siedendem Xylol unter Bildung des dreikernigen Eisenkomplexes $[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{PP}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu})]$, der als Phosphor-Liganden einen μ_3 -verbrückenden Phosphiniden-Liganden (P^tBu) und einen $\mu_3(\eta^2)$ -verbrückenden Diphosphenyl-Liganden enthält (Abbildung 9) [21, 22]. Der Diphosphenyl-Ligand entsteht durch C-P-Bindungsbruch bei der hohen Temperatur. Der Bruch dieser Bindung stellt aber eher die Ausnahme in der Chemie der Cyclophosphane dar. Bei den Verbindungen mit den höheren Homologen wie Arsen ist ein heteroatomarer Bindungsbruch häufiger.

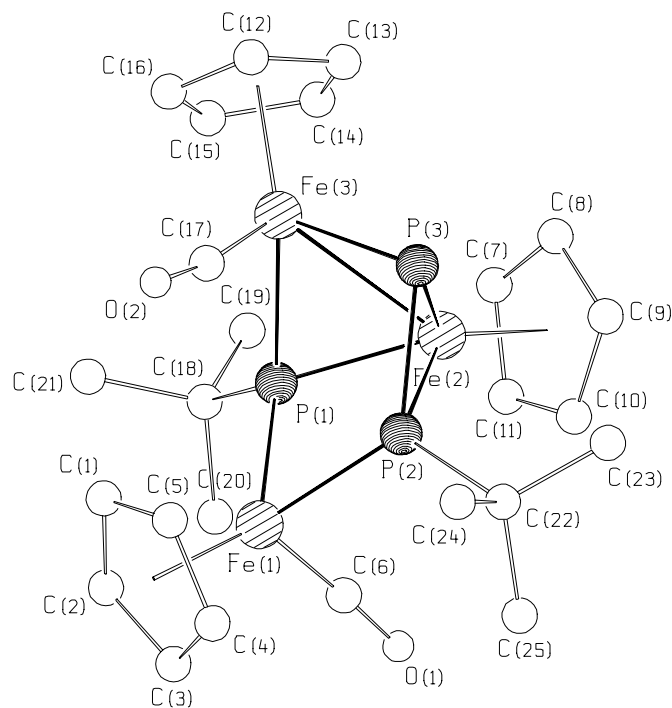


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_2(\text{PP}^t\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu})]$ im Kristall
(ohne H-Atome) [21, 22]

1.3 Die Koordinationschemie der Cyclopolyarsane

Neben der einfachen Substitution von Cycloarsan-Liganden, der homonuklearen Ringspaltung und Ringerweiterung wird auch häufig der As-C-Bindungsbruch bei der Koordination von Cycloarsanen an Übergangsmetallkomplexen beobachtet [23]. So entsteht bei der Belichtung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ und dem Cycloarsan $(\text{As}^t\text{Bu})_4$ in THF die Eisendreikernverbindung $[\{\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}\}_3\text{As}]$ [24] (Abbildung 10).

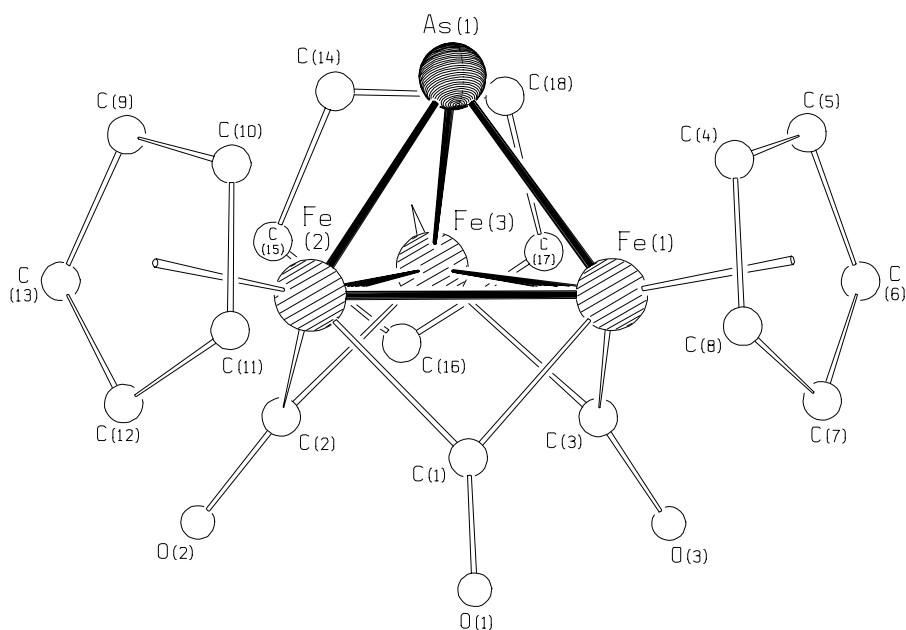


Abbildung 10: Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}\}_3\text{As}]$ im Kristall [24]
(ohne H-Atome, C- und O-Atome verkleinert dargestellt)

Somit unterscheiden sich die Cycloarsane in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen von den Cyclophosphanen hauptsächlich durch die größere Tendenz zur heteronuklearen E-C-Bindungsspaltung ($E = \text{P}, \text{As}$).

Die dem $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ (siehe Kapitel 1.2, Abbildung 7) homologen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{As}^t\text{Bu})_6]$ und $[\text{Pd}(\text{As}^t\text{Bu})_6]$ sind ebenfalls bekannt [25].

2 Aufgabenstellung

Die Verbindungsklasse der Triorganylcyclotriphosphane $(PR)_3$ ($R =$ organische Gruppe) ist in ihrem Koordinationsverhalten gegenüber homoleptischen Carbonylübergangsmetallkomplexen $[M(CO)_y]$ und Mehrkerncarbonylkomplexen $[M_x(CO)_y]$ untersucht worden [18, 19, 20, 21, 26, 35]. Es hat sich gezeigt, daß Triorganylcyclotriphosphane in Abhängigkeit des zur Reaktion angebotenen Übergangsmetallkomplexes auf unterschiedliche Weise als Ligand auftreten können (siehe Kap.1.2, Seite 11 ff.).

Ziel dieser Arbeit ist es, das Reaktionsverhalten der Cyclotriphosphane gegenüber Übergangsmetallkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie Phosphanen oder Cyclopentadienylen (Cp) zu untersuchen. Es soll dabei der sterische Einfluß dieser schon vorhandenen Substituenten und der daraus resultierende Unterschied in der Reaktivität gegenüber den reinen Carbonylübergangsmetallkomplexen untersucht werden.

Außerdem sollte untersucht werden, ob durch weitere Abspaltung von Liganden aus den erhaltenen Komplexen größere Aggregate erhalten werden können.

3 Gang der Untersuchungen

3.1 Darstellung der Cyclotriphosphanliganden

In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Triorganylcyclotriphosphane ($(P^tBu)_3$ und $(P^iPr)_3$) als Liganden eingesetzt. Beide Verbindungen können durch direkte Reduktion der jeweiligen Organoyldichlorphosphane mit Magnesium in THF dargestellt werden, da beide Verbindungen bedingt durch den sterischen Anspruch ihrer Reste eine ausreichende kinetische Stabilisierung aufweisen. In Konkurrenz entsteht das entsprechende Tetraorganylcyclotetraphosphan, wobei sich das Produktverhältnis von Dreiring zu Vierring über die Konzentration des Dichlorphosphans und das Eduktverhältnis steuern läßt:

Man erhält maximale Ausbeuten an Cyclotriphosphan bei einer Dichlorphosphankonzentration von 0,67 mol/l (tBuPCl_2) bzw. 0,10 mol/l (iPrPCl_2) und einem Reaktandenverhältnis von $RPCl_2:Mg$ von 1:3 [27, 28] (siehe auch Kapitel 4.2.2 und 4.2.4).

Des weiteren wird das gemischtsubstituierte Cyclotriphosphan ($Me_3SiP(P^tBu)_2$) eingesetzt. Die Verbindung kann durch Reaktion von Me_3SiCl mit dem Cyclotriphosphid $KP(P^tBu)_2$ unter KCl -Abspaltung erhalten werden. $KP(P^tBu)_2$ selbst ist durch mehrtägige Reaktion von $(P^tBu)_4$ mit Kalium unter Oberflächenkatalyse und anschließender Anreicherung durch Extraktion erhältlich (siehe auch Kapitel 4.2.5 und 4.2.6).

3.2 Vorgehensweise und Synthesestrategien

In dieser Arbeit wird versucht, sterisch abgeschirmte Übergangsmetallkomplexe mit Triorganylcyclotriphosphanen zur Reaktion zu bringen. Hierfür sind prinzipiell folgende Synthesestrategien geeignet:

3.2.1 Bestrahlung mit UV-Licht

Bei der Belichtung von Carbonylkomplexen mit UV-Licht wird versucht, durch Abspaltung von Kohlenmonoxid freie Koordinationsstellen am Zentralteilchen M des Metallkomplexes $[M(CO)_mL_n]$ zu schaffen. Hierfür ist der Ligandenfeld-Übergang $t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ verantwortlich, der die Depopulation eines M-CO bindenden und die Population eines M-CO antibindenden Molekülorbitals bewirkt. Die dadurch entstehende freie Koordinationsstelle steht dann dem Cyclotriphosphan-Liganden zur Verfügung. Es ist allerdings zu beachten, daß in Carbonylkomplexen gemischter Koordinationssphäre photochemische Anregung zum Austritt des

im Grundzustand am schwächsten gebundenen Liganden führt. Dies ist jeweils der Ligand in niedrigerer Position in der spektrochemischen Reihe. Bei Liganden vergleichbarer Bindungsstärke zum Metall werden hingegen Konkurrenzreaktionen beobachtet [29].

3.2.2 Erhitzen unter Rückfluß

Das Erhitzen der Reaktionslösung soll ebenfalls einen Liganden ablösen, um eine freie Koordinationsstelle zu schaffen. Hierbei ist es prinzipiell möglich, wie bei der Bestrahlung mit UV-Licht CO oder einen anderen Liganden abzuspalten. Weiterhin kann bei hohen Temperaturen auch Kohlenstoff-Phosphor-Bindungsbruch am Cyclophosphan beobachtet werden (Kapitel 1.2, Abbildung 9) [21, 22].

3.2.3 Reaktion mit Trimethylaminoxid

Trimethylaminoxid kann Carbonyl-Liganden zu Kohlendioxid oxidieren. Durch das Abspalten des Kohlendioxids entsteht eine freie Koordinationsstelle [30].

3.2.4 Behandlung mit Ultraschall (Sonolyse)

Die Wirkung der Sonolyse beruht hauptsächlich auf Kavitationen in der flüssigen Phase; beim Kollabieren der Kavitationsblasen treten kurzzeitig Temperaturen von 400 bis 2400 °C und hohe Drücke auf, weshalb die beobachtbaren Produkte meist denen ihrer Hochtemperaturchemie entsprechen [31].

3.2.5 Einsatz von Olefinkomplexen

Olefinkomplexe geben ihren Liganden oft sehr leicht ab. Sie stellen somit freie Koordinationsstellen zur Verfügung und eignen sich gut als Ausgangssubstanz zur Synthese von Komplexen. Der Einsatz von Ethen-Komplexen als Edukte hat den Vorteil, daß das Ethen gasförmig aus der Reaktionslösung entweichen und damit nicht mehr an der Rückreaktion oder an Nebenreaktionen teilnehmen kann.

3.2.6 Reduktion von Übergangsmetallkomplexen oder Salzen

Übergangsmetallhalogenokomplexe, Übergangsmetallhalogenide oder Acetylacetonate können durch Reduktionsmittel wie Mg, $P(\text{SiMe}_3)_3$ oder $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Et}$ zur Reaktion gebracht werden. Bei der reduktiven Eliminierung werden Koordinationsstellen frei, die dann dem eingesetzten Liganden zur Verfügung stehen.

3.3 Reaktionen von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit Cyclotriphosphanen $(PR)_3$

Frühere Arbeiten (siehe Kapitel 1.2) befassen sich vor allem mit der Reaktivität von homoleptischen Carbonylkomplexen mit Cyclophosphanen. In dieser Arbeit sollen Übergangsmetallkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden zur Reaktion gebracht werden. Es hat sich aber gezeigt, daß substituierte Carbonylkomplexe wie $[CpFe(CO)_2]_2$, $[Fe(CO)_4PR_3]$ oder $[CpRe(CO)_3]$ im allgemeinen nur sehr schlecht oder überhaupt nicht mit Cyclotriphosphanen reagieren. Auf der Suche nach geeigneten Abgangsgruppen hat sich Ethen in Olefinkomplexen bewährt. Wie dieses Kapitel und die Kapitel 3.6 bis 3.9 zeigen, ist der Einsatz von Olefinkomplexen $[(C_2H_4)M(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd$ und Pt) eine gute Möglichkeit, durch Abspaltung von Ethen Metallkomplexfragmente mit sterisch anspruchsvollen Liganden zur Reaktion bereitzustellen (siehe Kapitel 3.2.5, Seite 20).

3.3.1 Umsetzungen von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^iPr)_3$

Durch Umsetzung des Olefinkomplexes $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit dem Cyclotriphosphan $(P^iPr)_3$ im Verhältnis 1:1 (also Ni:P-Verhältnis 1:3) erhält man den Zweikernkomplex $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (**1**) und wenig $[Ni(P^iPr)_6]$ (**2**).



Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der in C_6D_6 gelösten Kristalle von **1** lassen sich die Signale (Multipletts) bei 151,8 (P(1)+P(6)), 37,0 (P(7)+P(8)), 33,0 (P(3)+P(4)) und 9,0 ppm (P(2)+P(5)) zuordnen (Bezeichnung der Phosphoratome siehe Abbildung 12). Außer diesen Signalen sieht man im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 11) ein Signal für PPh_3 bei -4,3 ppm (s) und ein Signal bei -247,5 ppm (s), das analog zur Umsetzung mit $(P^tBu)_3$, bei der $[Ni(P^tBu)_6]$ [19, 35] entsteht, dem Komplex $[Ni(P^iPr)_6]$ (**2**) zuzuordnen ist (siehe auch Kapitel 3.3.4, Seite 28).

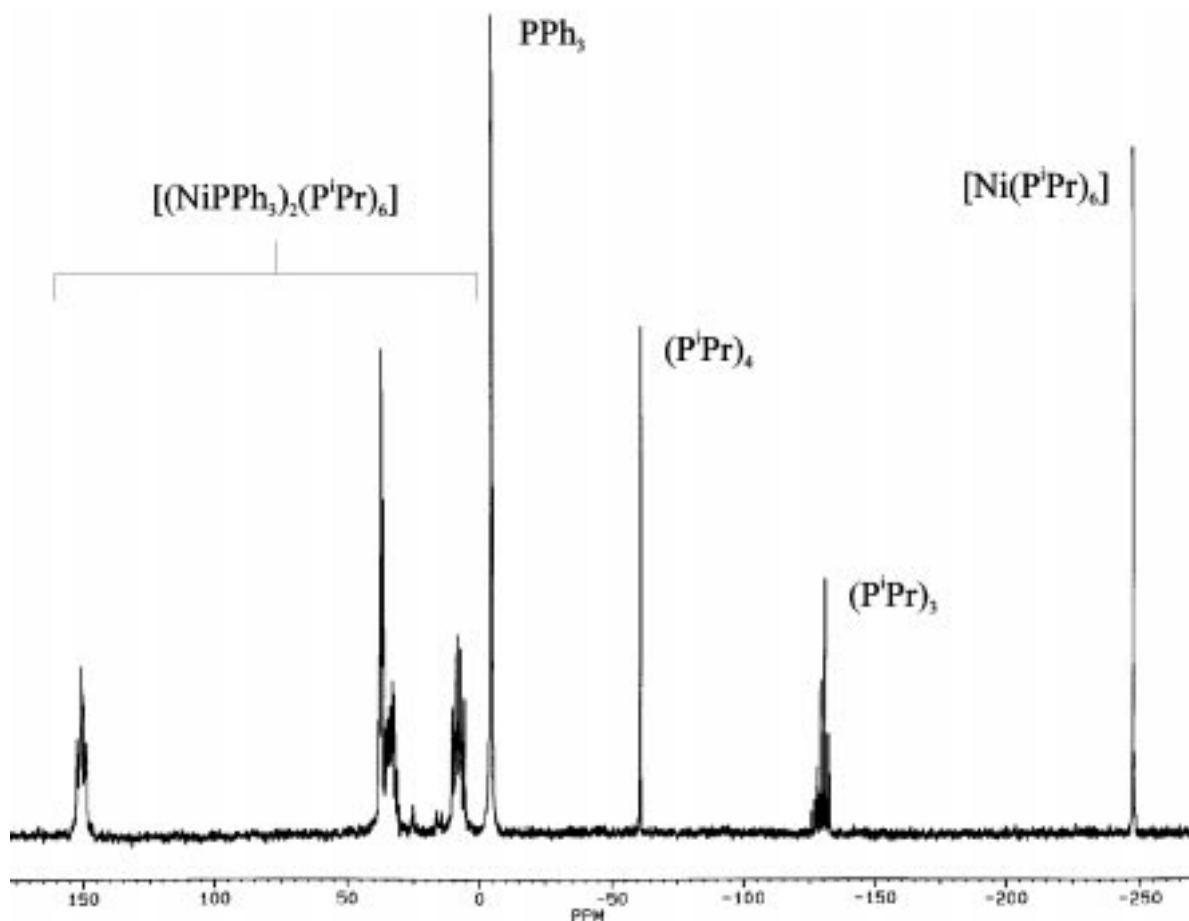
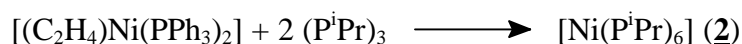


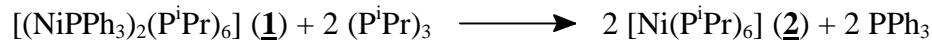
Abbildung 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $(\text{P}^i\text{Pr})_3$

Führt man die Reaktion dagegen bei dem Eduktverhältnis $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2] : (\text{P}^i\text{Pr})_3$ von 1 : 2 (also einem Ni:P-Verhältnis von 1 : 6), erhält man neben dem Signal für PPh_3 ausschließlich das Signal bei -247,5 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum.



Das Verhältnis der eingesetzten Edukte entspricht dem Ni:P-Verhältnis in $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (2). Durch Abkühlen auf -30 °C einer stark konzentrierten Lösung kann man in wenigen Tagen ein gelbes Pulver erhalten, das massenspektrometrisch und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wurde (siehe Kapitel 3.3.3, Seite 24). 2 konnte bisher nicht in Form von Einkristallen erhalten werden. Der Komplex ist in Lösung instabil und zerfällt mit der Zeit analog der bekannten Verbindung $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ [19, 35] in Nickel und den entsprechenden Phosphorvierring $(\text{P}^i\text{Pr})_4$. Die Entstehung von $(\text{P}^i\text{Pr})_4$ kann $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (bei -62,4 ppm (s) [8, 32]) verfolgt werden. Auch Chromatographie über Kieselgel übersteht 2 nicht.

Setzt man zunächst $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^iPr)_3$ im Verhältnis 1 zu 1 um, entsteht hauptsächlich **1**. Fügt man der Reaktionslösung danach weiteres $(P^iPr)_3$ zu, entsteht **2**. Nach vollständiger Zugabe (also Ni:P im Verhältnis 1 : 6) läßt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur noch **2** nachweisen:



Man kann somit **1** als Vorstufe von Verbindung **2** betrachten.

3.3.2 Die Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (**1**)

1 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten und zwei Molekülen n-Pentan pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 12 zeigt die Molekülstruktur von **1**, einem Zweikernkomplex mit einer Kette aus sechs Phosphoratomen als verbrückenden Liganden. Dieser $(P^iPr)_6$ -Ligand wirkt $\mu_2(\eta^4)$ -verbrückend, wobei P(1) und P(6) jeweils an beide Nickelatome gebunden sind und die Atome P(3) und P(4) jeweils an ein Nickelatom binden. P(2) und P(5) koordinieren nicht an Nickel. Das zentrale Strukturelement stellt somit ein Ni_2P_2 -Bicyclus dar, der von Ni(1), Ni(2), P(1) und P(6) gebildet wird. Die (P-P-P)-Bindungswinkel innerhalb der Kette betragen $82,57(7) - 107,95(7)^\circ$ und die P-P-Bindungslängen liegen zwischen 220,1(2) und 221,2(2) pm. Die Bindungslängen zwischen Nickel und den Phosphoratomen der Kette betragen 217,0(1) für Ni(1)-P(1) bis 238,3(1) pm für Ni(2)-P(3). Jedes Ni-Atom ist an eine terminale PPh_3 -Gruppe gebunden, deren Ni-P-Abstände bei 214,7(1) bzw. 215,3(1) pm liegen. Der Ni-Ni-Abstand von 250,2(1) pm deutet auf eine Ni-Ni-Bindung hin (Der Nickel-Atomradius liegt im Metall bei 125 pm [33], der Kovalenzradius für tetraedrische Geometrie bei 116 und für quadratische Geometrie bei 121 pm [31]).

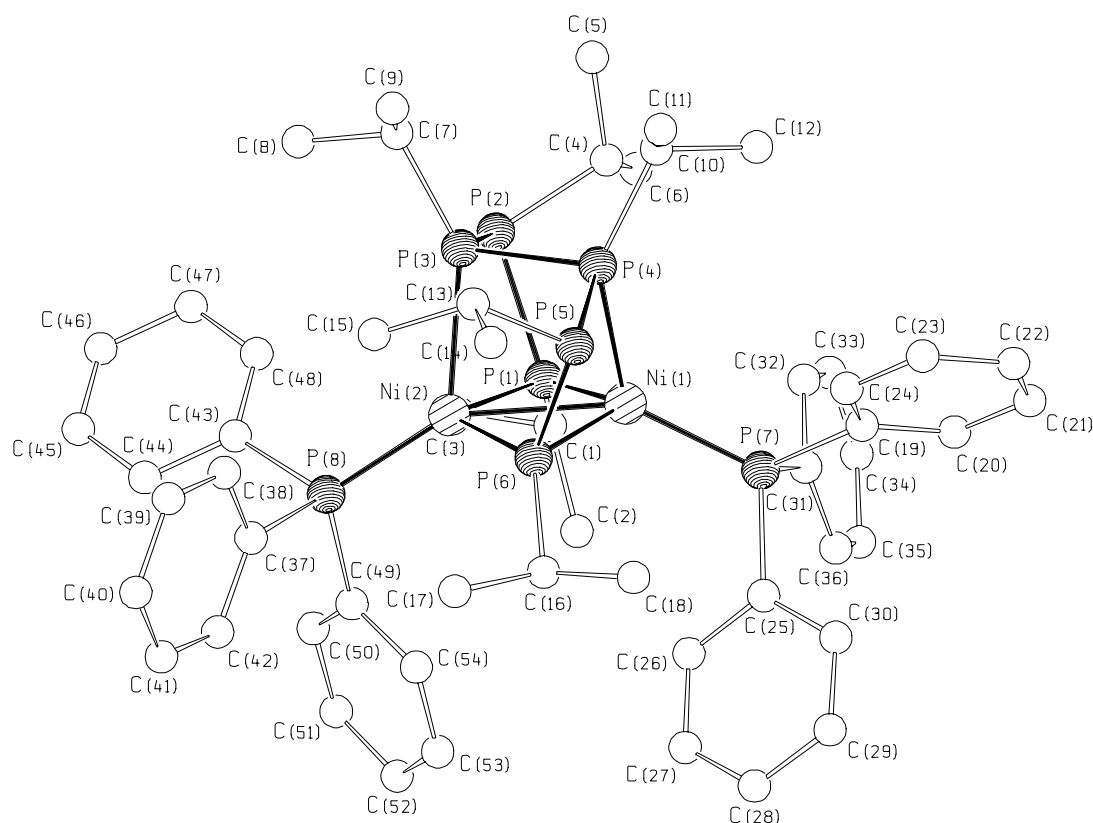
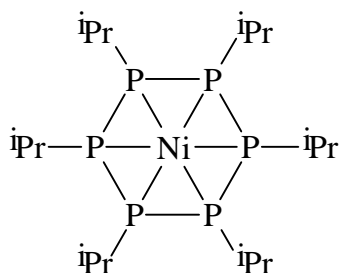


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**1**) im Kristall (ohne H-Atome)

Mit 34 Valenzelektronen an den beiden Metallatomen folgt der Komplex bei Annahme einer Nickel-Nickel-Bindung der $18e^-$ -Regel, wobei P(1) und P(6) jeweils als 3-Elektronendonator und P(3) und P(4) als 2-Elektronendonatoratome gegenüber dem Metall fungieren. Es existiert die isolobale Eisenzweikernverbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (Abbildung 6), bei der die NiPPh_3 -Komplexfragmente durch $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragmente ersetzt sind [20, 26].

3.3.3 Spektroskopischer Nachweis von $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**2**)

Bei der Umsetzung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit 2 Äquivalenten $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ ($\text{Ni}:\text{P} = 1:6$) erkennt man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für das abgespaltene PPh_3 ausschließlich ein Singulett bei $-247,5$ ppm für Verbindung **2**.

Abbildung 13: Strukturformel von $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{iPr}})_6]$ (**2**)

Bei der entsprechenden Umsetzung mit $(\text{P}^{\text{tBu}})_3$ entsteht die verwandte Verbindung $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{tBu}})_6]$ [19, 35] (Abbildung 7), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls ein Singulett (-183 ppm) zeigt (siehe auch Kapitel 3.3.4, Seite 28). Alle Phosphoratome der Verbindung **2** sind magnetisch äquivalent, was für die Strukturformel in Abbildung 13 spricht. Das Massenspektrum weist neben der Verbindung **2** auch den entsprechenden Vierring $(\text{P}^{\text{iPr}})_4$ als Zerfallsprodukt auf. Die verwandte Verbindung $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{tBu}})_6]$ hat analog hierzu als Zerfallsprodukt in Lösung ebenfalls den entsprechenden Vierring $(\text{P}^{\text{tBu}})_4$ [19, 35]. In Abbildung 14 ist das Massenspektrum von **2** gezeigt.

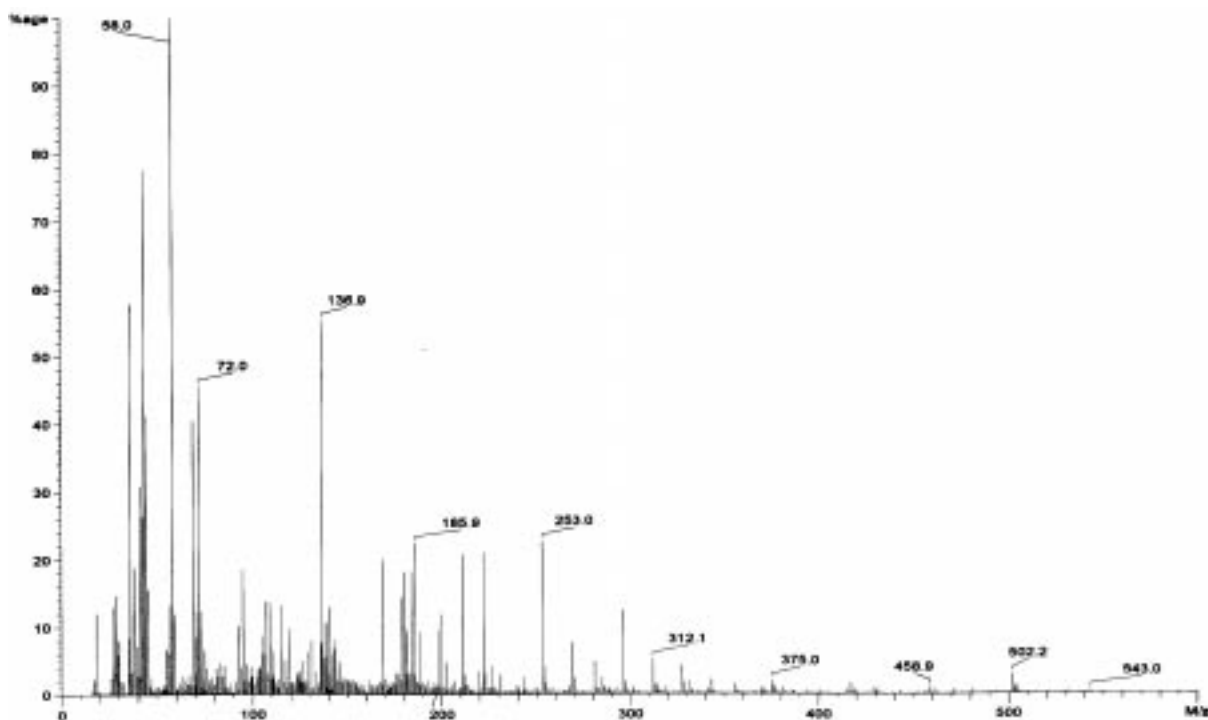
Abbildung 14: Massenspektrum von **2**

Tabelle 3 gibt die Werte für die wichtigen Fragmentationen des Massenspektrums wieder. Die Intensität der einzelnen Signale in den Signalgruppen entspricht der jeweiligen Isotopen-

Gang der Untersuchungen

verteilung der beteiligten Elemente. Der Basispeak bei 58,0 m/e kann bisher nicht sinnvoll zugeordnet werden. Eventuell enthaltenes Lösungsmittel (n-Hexan) müßte sich bei 57,0 m/e zeigen. Auch kann es sich aufgrund eines abweichenden Isotopenmusters nicht um elementares Nickel handeln.

Tabelle 3: Wichtige Fragmentationen des Massenspektrums von **2** (der Übersichtlichkeit halber ist nur das stärkste Signal jeder Signalgruppe angegeben)

Fragment	Signallage (m/e)	relative Intensität (%)
M ⁺ (Molekülpeak)	502,2	2,93
(⁵⁸ NiP ₆ ⁱ Pr ₅) ⁺	458,9	1,02
(⁵⁸ NiP ₆ ⁱ Pr ₄ H) ⁺	416,9	1,65
(⁵⁸ NiP ₆ ⁱ Pr ₃ H ₂) ⁺	375,0	1,96
(⁵⁸ NiP ₆ ⁱ Pr ₂ H ₃) ⁺	332,9	0,63
(C ₃ H ₇) ⁺	43,0	77,57
(P ⁱ Pr) ₄ ⁺	296,1	12,49
(P ⁱ Pr) ₃ ⁺	222,0	20,98
Basispeak	58,0	100

Abbildung 15 zeigt den Molekülpeak des hochaufgelöst gemessenen im Vergleich zum berechneten Spektrum. Man erkennt Übereinstimmung in Lage und Isotopenmuster. Der Abbau des Moleküles erfolgt entsprechend dem Abbau von [Ni(P^tBu)₆] [19, 35], indem zunächst eine organische Gruppe (hier die *iso*-Propylgruppe) abgespaltet und anschließend weitere (*iso*-Propyl)-Gruppen sukzessiv durch Wasserstoff substituiert werden (siehe Tabelle 3). Die NiP₆-Einheit des Moleküles bleibt wie beim [Ni(P^tBu)₆] somit lange intakt, was auf eine gewisse Stabilität des Nickel-Phosphor-Gerüsts hinweist.

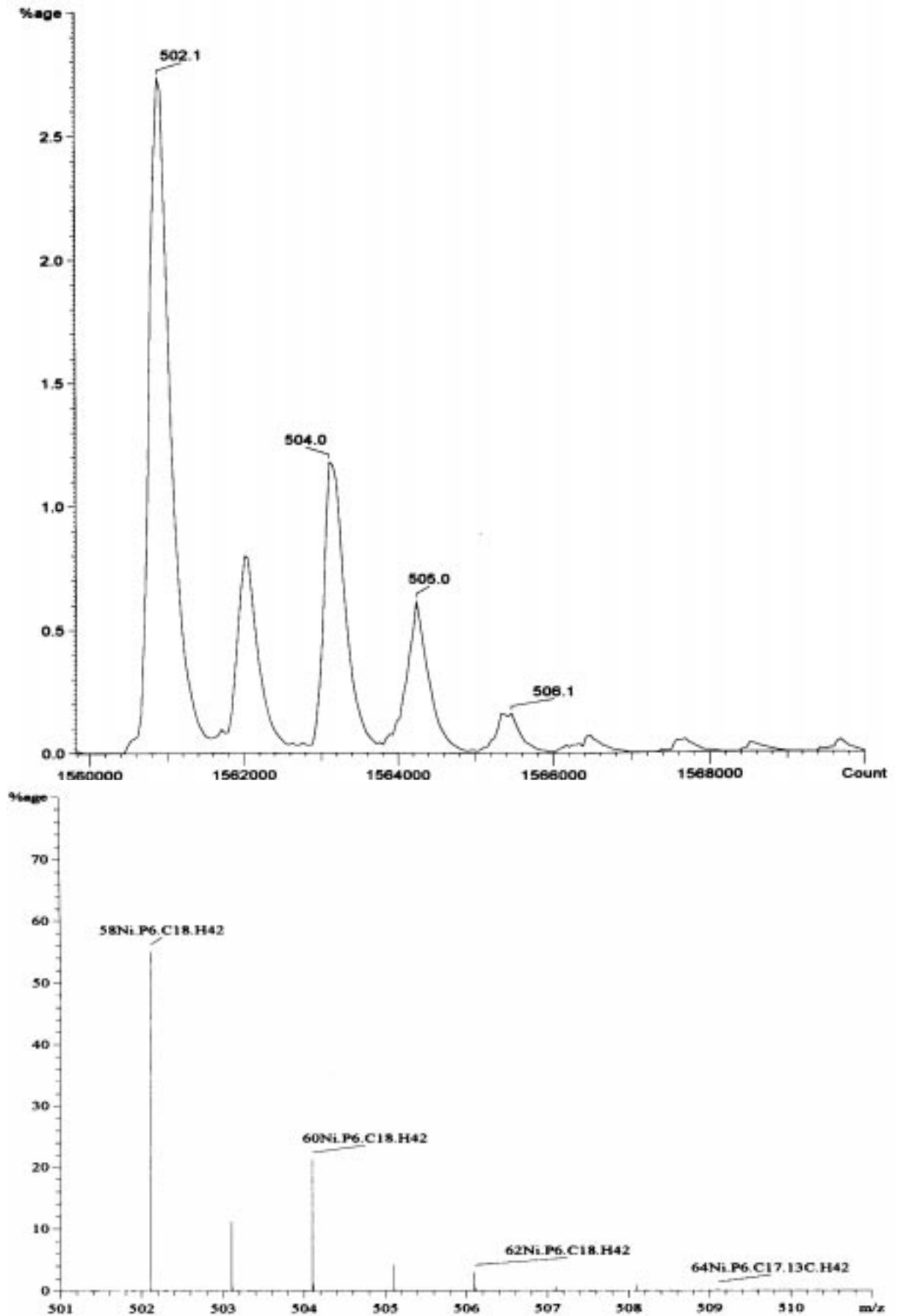
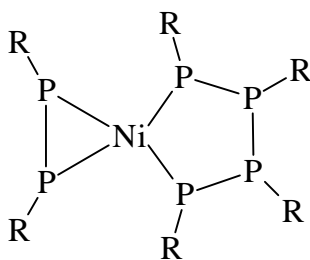


Abbildung 15: Gemessenes (hoch aufgelöst) und berechnetes Spektrum des Molekülions von 2

Die alleinige Betrachtung des Molekülpeaks des Massenspektrums könnte auch auf eine Verbindung mit folgender Struktur hindeuten:

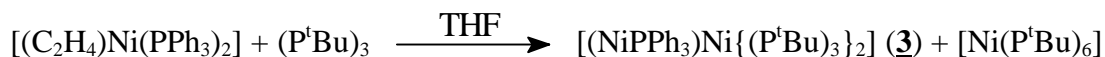


Die Verbindung mit *tert.*-Butyl als R ist bekannt [34]. Allerdings ist ein entsprechender Aufbau von Verbindung **2** aufgrund des Singuletts im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auszuschließen. Als weiterer Hinweis können die Farben der Substanzen dienen; während $[(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_4]$ rot ist, sind die Verbindungen **2** und $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ kanariengelb.

Es handelt sich somit bei **2** um die zu $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ analoge Verbindung, bei der ein Nickelatom von einem Hexa-*iso*-propylcyclohexaphosphan koordiniert wird. Da die Phosphoratome laut $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum magnetisch äquivalent sind, muß das Nickelatom genau wie bei $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ in der Mitte des Komplexes, das heißt im Schwerpunkt des symmetrischen Cyclohexaphosphanliganden liegen. Ob der Cyclophosphan-Ligand wie beim $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ planar oder aber gewellt vorliegt, kann aus den Spektren nicht geschlossen werden.

3.3.4 Umsetzungen von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$

Durch Umsetzung des Olefinkomplexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit dem Cyclotriphosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in THF im Verhältnis 1 : 1 wird der zweikernige Nickelkomplex $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ (**3**) gebildet.

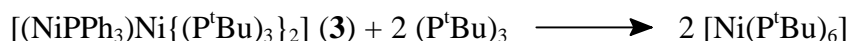


Neben **3** entsteht in geringen Mengen $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$, das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch (-183 ppm (s)) nachgewiesen werden kann. Im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in C_6D_6 gelösten Kristalle der Verbindung **3** lassen sich die Signale (Multipletts) bei 160,4, 86,1 und 62,4 ppm den Phosphoratomen der beiden Ketten und bei 37,1 ppm (s) dem Phosphoratom der PPh_3 -Gruppe zuordnen.

Führt man die Reaktion mit einem Eduktverhältnis $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2] : (\text{P}^t\text{Bu})_3$ 1:2 (Ni:P = 1:6) durch, erhält man ausschließlich $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$:

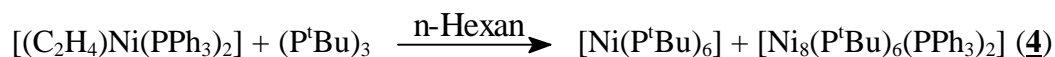


Setzt man zunächst $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$ im Verhältnis 1 zu 1 um, entsteht hauptsächlich die Verbindung **3**. Fügt man der Reaktionslösung danach weiteres $(P^tBu)_3$ zu, entsteht als Folge $[Ni(P^tBu)_6]$. Nach vollständiger Zugabe (also bei einem Ni:P-Verhältnis von 1 zu 6) läßt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur noch $[Ni(P^tBu)_6]$ nachweisen.



Man kann somit **3** als Vorstufe von $[Ni(P^tBu)_6]$ betrachten. Damit verläuft die Entstehung von $[Ni(P^tBu)_6]$ ähnlich wie bei der analogen Verbindung $[Ni(P^iPr)_6]$ (**2**), bei der als Vorstufe **1** nachgewiesen werden kann (Kapitel 3.3.1, Seite 21).

Setzt man $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit dem Cyclotriphosphan $(P^tBu)_3$ in n-Hexan (Verhältnis 1:1) um, wird nach langer Reaktionszeit der Nickelcluster $[Ni_8(P^tBu)_6(PPh_3)_2]$ (**4**) gebildet.



Neben **4** entsteht zunächst in großen Mengen der Nickelkomplex $[Ni(P^tBu)_6]$ (leuchtend gelbe hexagonale Plättchen), der ^{31}P -NMR-spektroskopisch wie auch röntgenographisch nachgewiesen werden kann. Der Zerfall von $[Ni(P^tBu)_6]$ in das Cyclotetraphosphan $(P^tBu)_4$ [32] kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dabei entsteht elementares Nickel [19, 35]. Es ist denkbar, daß sich der Nickelcluster **4** aus einem Zweikernkomplex analog zu Verbindung **1** oder **3** und freiwerdendem Nickel aus dem zerfallenden $[Ni(P^tBu)_6]$ bildet.

3.3.5 Die Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (**3**)

3 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten und einem Molekül n-Hexan pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung 16 ist der Nickelzweikernkomplex $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (**3**) dargestellt. Er besteht aus zwei unterschiedlichen Nickelzentren, wobei Ni(2) von einem Triphenylphosphanliganden P(7) und von zwei Triphosphandiyl-Liganden koordiniert wird. Diese zwei Phosphorketten (P(1)-P(2)-P(3) und P(4)-P(5)-P(6)) wirken jeweils $\mu_2(\eta^2)$ -verbrückend, wobei P(1) bzw. P(6) an beide Nickelatome und P(3) und P(4) ausschließlich an Ni(1) binden. Auch hier erkennt man als zentrales Strukturelement wie bei Verbindung **1** einen Ni_2P_2 -Bicyclus, der von den Nickelatomen und von P(1) und P(6) gebildet wird. Die P-P-P-Bindungswinkel in den Ketten betragen $76,41(4)^\circ$ bzw. $77,03(5)^\circ$, die P-P-Abstände liegen mit 218,9(2) und 220,4(1) pm im Bereich einer Einfachbindung (Kovalenzradius für

Phosphor ist 110 pm [31]). Die Bindungslängen zwischen Nickel und den Phosphoratomen der Ketten betragen 216,9(1) pm (Ni(2)-P(6)) bis 220,9(1) pm (Ni(1)-P(3)) und der Ni-Ni-Abstand ist mit 248,5(1) pm im Bereich einer Ni-Ni-Bindung. Der Ni-P-Abstand zur terminalen PPh₃-Gruppe beträgt 217,5(1) pm. Mit 34 Valenzelektronen folgt auch dieser Komplex der 18e⁻-Regel, wobei P(7) als 2-Elektronendonator und P(1), P(3), P(4) und P(6) formal als 3-Elektronendonoren gezählt und die Nickelatome wie auch die Liganden als neutral betrachtet werden. Oder man sieht die Nickelatome und die Triphosphandiyliliganden als geladen an, wobei die Atome P(1), P(3), P(4) und P(6) jeweils als 4-Elektronendonoren fungieren, während die beiden Nickelatome Ni(1) und Ni(2) je acht Elektronen liefern. Aufgrund des höheren sterischen Anspruches der *tert.*-Butylgruppen an den Phosphoratomen, bilden die Phosphoratome nicht wie bei Verbindung **1** eine P₆-Kette aus, sondern zwei P₃-Ketten. Außerdem koordiniert nur ein Triphenylphosphan an den Komplex.

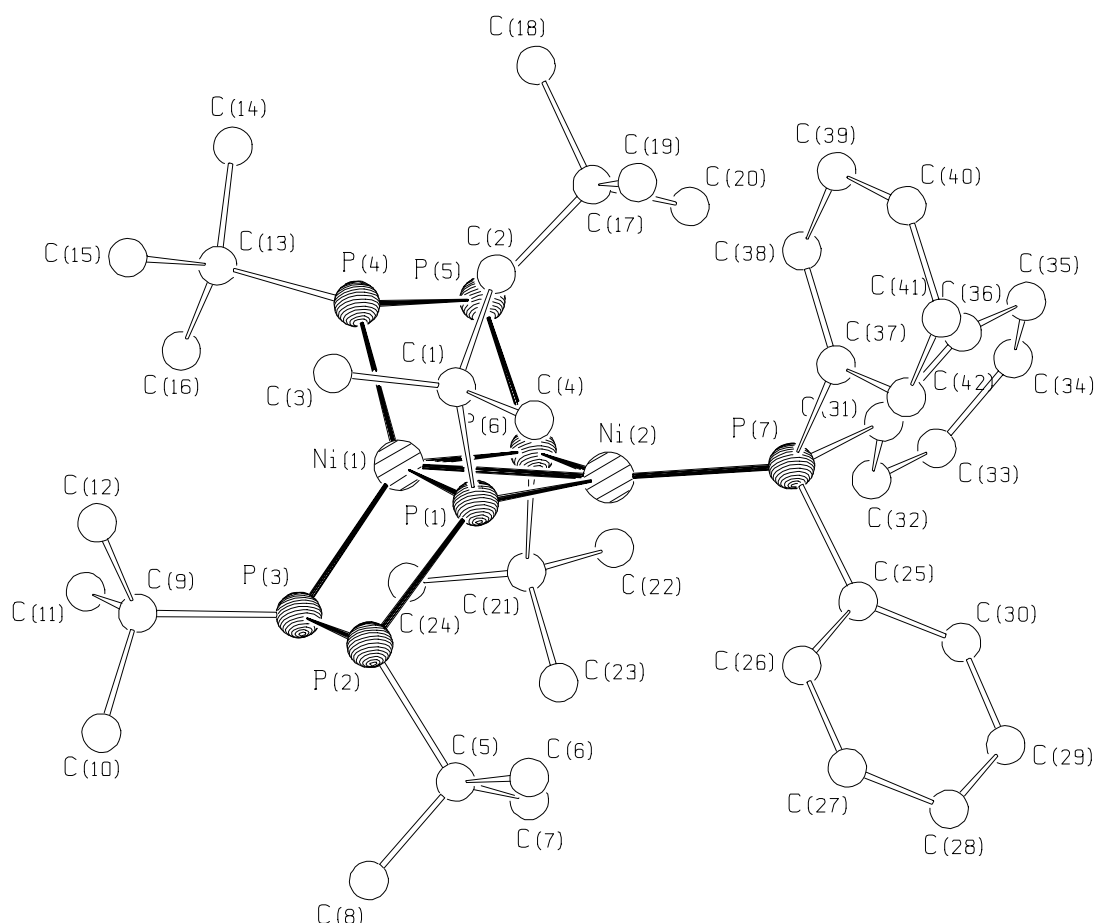


Abbildung 16: Molekülstruktur von $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ (**3**) im Kristall (ohne H-Atome)

Bei der verwandten Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ sind zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente ebenfalls von zwei P_3 -Ketten koordiniert [20, 26]. Eine Eisenverbindung mit einem Hexa-*tert.*-butylhexaphosphandiyl-Liganden (also der Sechserkette) ist auch noch nicht bekannt.

3.3.6 Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**)

4 kristallisiert mit einer Formeleinheit und einem Molekül Benzol pro Elementarzelle in der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}$. Abbildung 17 und Abbildung 18 geben die Struktur von **4** wieder. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird in Abbildung 18 auf die an den Phosphor gebundenen organischen Gruppen verzichtet. Das kristallisierte Benzol stammt offenbar aus dem bei der Synthese verwendeten *n*-Hexan. Der Nickelcluster besteht aus einem stark verzerrten Kubus, dessen Flächen von sechs P^tBu -Phosphiniden-Liganden verbrückt werden.

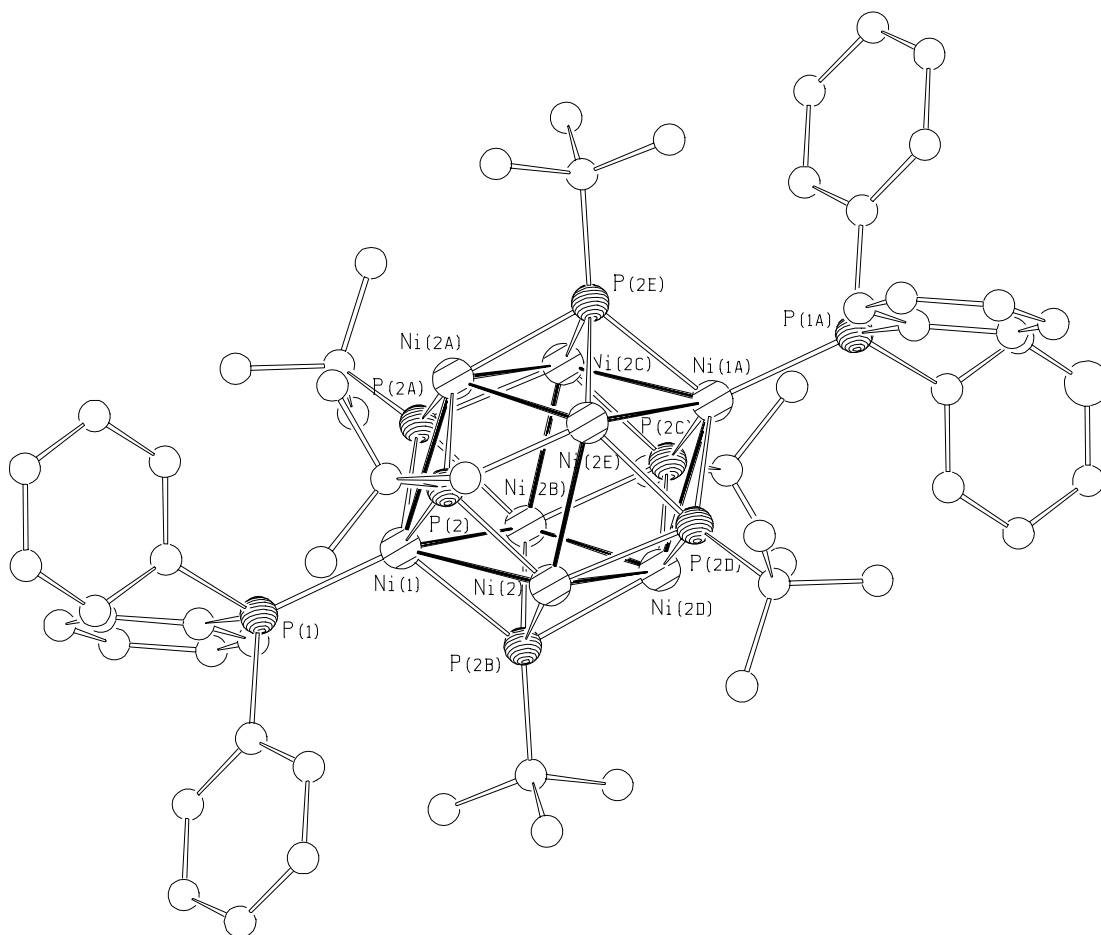


Abbildung 17: Molekülstruktur von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) im Kristall (ohne H-Atome)

Offensichtlich ermöglicht der hohe sterische Anspruch der P^tBu -Gruppen, daß nur die an PPh_3 gebundenen Ni-Atome (Ni(1), Ni(1A)) eine Koordinationszahl von vier erreichen. Die rest-

lichen sechs Ni-Atome sind jeweils nur an drei P^tBu-Liganden gebunden und besitzen dementsprechend eine Koordinationslücke (□). Insofern kann **4** besser als [Ni₈(P^tBu)₆□₆(PPh₃)₂] beschrieben werden. Dadurch verfügen die Ni-Atome über eine unterschiedliche Zahl von Valenzelektronen (VE). Ni(1) und Ni(1A) enthalten ohne Berücksichtigung von Ni-Ni-Bindungen jeweils 15 VE, die Nickelatome Ni(2) (und symmetrieäquivalente) besitzen aber nur 13 VE. Insgesamt enthält **4** 108 VE. Gegenüber der 18-Elektronenregel bedeutet dies ein Defizit von 12 VE. **4** fügt sich in eine Reihe von bereits bekannten kubanartigen Ni-Clustern ein, die zwischen 112 und 120 VE enthalten. In Clustern mit 120 VE findet man unverzerrte Kuben vor. Beispiele sind [Ni₈S₆(PPh₃)₈] [36] oder [Ni₈Se₆(PⁿBu₃)₈] [37]. In beiden Verbindungen betragen die Ni-Ni-Bindungen 270 pm und die Ni-Ni-Ni-Bindungswinkel 90,0°. Im 116 VE enthaltenden [Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄Cl₄] [38] findet man dagegen eine deutliche Verkürzung der Ni-Ni-Bindungen auf 259,2-262,1 pm und der Ni₈-Kubus erleidet eine schwache Verzerrung auf Winkel von 89,6-90,3°. Das isoelektronische [Ni₈Se₆□₂(PEt₂Ph)₆] [37] weist dagegen deutlich kürzere Abstände auf (Ni-Ni: 238,3-277,9 pm) und der Kubus ist sehr stark in Richtung der Raumdiagonale verzerrt (Ni-Ni-Ni: 73,3-115,2°). Ni₈-Cluster mit 112 VE sind ebenfalls bekannt. In [Ni₈(PPh)₆□₄(PPh₃)₄] [36, 39] liegen vier Koordinationslücken (□) vor. Nun findet man eine weitere Verkürzung der Ni-Ni-Abstände auf 251-254 pm und eine sehr starke Verzerrung des Ni₈-Kubus (Ni-Ni-Ni: 79,2-100,1°). Ähnlich sind die Verhältnisse im isovalenzelektronischen [Ni₈Se₆□₄(PⁱPr₃)₄] [37] (Ni-Ni: 247,6-284,6 pm; Ni-Ni-Ni: 69,4-107,8°). **4** stellt mit 108 VE den Ni₈-Cluster mit der bisher geringsten Zahl an Valenzelektronen dar. Die Ni-Ni-Abstände betragen 242,4(1)-257,4(1) pm und die Winkel im Ni₈-Gerüst erreichen Werte von 80,76(3), 86,92(4) und 96,09(2)°. Theoretische Rechnungen, die bisher an kubischen Clustern mit 112, 116 und 120 VE durchgeführt wurden, stehen in weitgehender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Bindungsparametern [40].

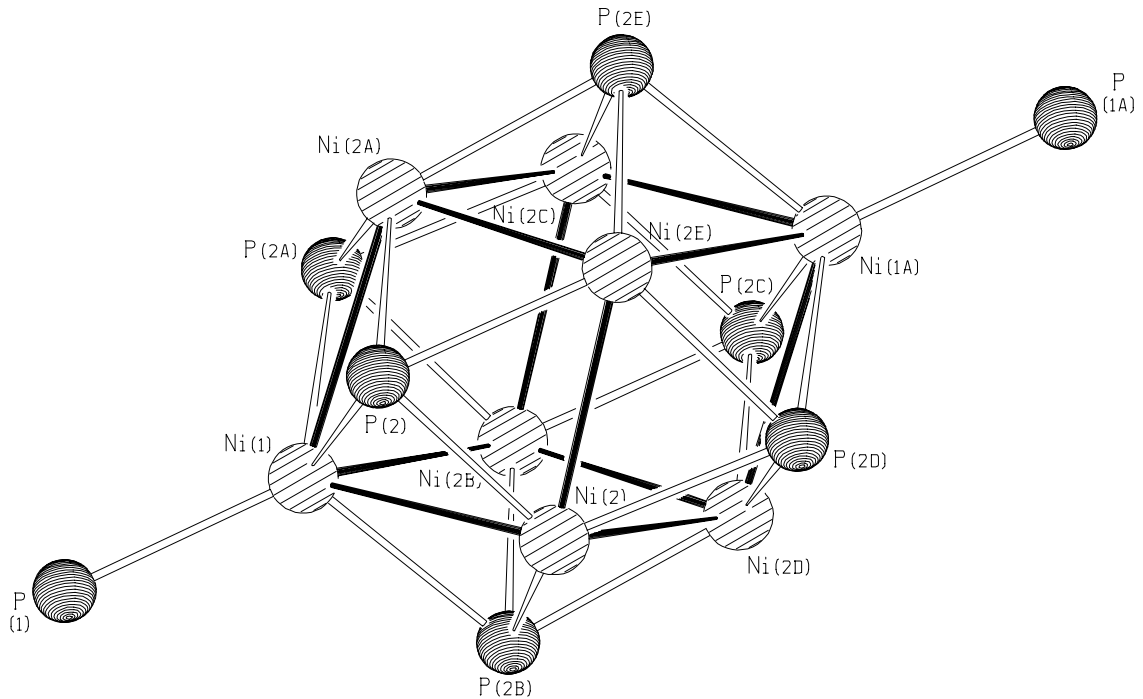


Abbildung 18: Molekülstruktur von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) im Kristall (ohne organische Gruppen)

In Tabelle 4 sind die bisher bekannten Ni_8 -Cluster in sogenannter Pentlandit-Struktur^a aufgeführt. Man erkennt, daß die Anzahl der Liganden (Valenzelektronenzahl VEZ) und die dadurch bedingte koordinative Absättigung einen starken Einfluß auf die Ni-Ni-(Kanten)-Abstände des Ni-Kubus ausübt.

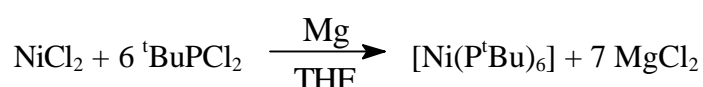
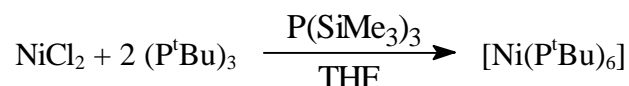
^a Pentlandit ist ein Eisencobaltkies mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Co/Fe})_9\text{S}_9$

Tabelle 4: Ni₈-Cluster in Pentlandit-Struktur (Angabe der Abstände in pm)

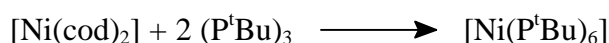
Verbindung	Ni-Ni-Kanten-Abstand	VEZ	Lit.
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ (CO) ₄]	265,3-268,8	120	[38]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (CO) ₈]	263,6-268,1	120	[41]
[Ni ₈ (μ ₄ -S) ₆ (PPh ₃) ₈]	269,4	120	[36]
[Ni ₈ (μ ₄ -Se) ₆ (P ⁿ Bu ₃) ₈]	270	120	[37]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (AsPh ₃) ₄ (CO) ₄]	264,6-267,4	120	[42]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ (H ₂ S) ₄]	263,6-265,2	120	[43]
[Ni ₈ (μ ₄ -S) ₆ (PPh ₃) ₆ Cl ₂]	265,8-271,0	118	[44]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ Cl ₄]	259,2-262,1	116	[38]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ Br ₄]	259,2-262,3	116	[38]
[Ni ₈ (μ ₄ -Se) ₆ (PEt ₂ Ph) ₆]	238,3-277,9	116	[37]
[Ni ₈ (μ ₄ -Se) ₆ (PEtPh ₂) ₆]	238,6-281,1	116	[45]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ Cl ₄] ⁺	256-260	115	[46]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄ Hg] · [Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄]	a: 252,4 - 252,6 b: -	a: 113 b: 112	[36]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PPh ₃) ₄]	251-254	112	[39]
[Ni ₈ (μ ₄ -Se) ₆ (P ⁱ Pr ₃) ₄]	247,6-284,6	112	[37]
[Ni ₈ (μ ₄ -PPh) ₆ (PH ₂ Ph) ₆ Cl ₂]	251-254	112	[47]
[Ni ₈ (μ ₄ -P ^t Bu) ₆ (PH ₂ ^t Bu) ₄]	240-278	112	[47]
[Ni ₈ (μ ₄ -S) ₆ (PPh ₃) ₄]	244,9	112	[48]
[Ni ₈ (μ ₄ -P ^t Bu) ₆ (PPh ₃) ₂] (4)	242,4-257,4	108	

3.3.7 Untersuchungen zum Bildungsweg von $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$

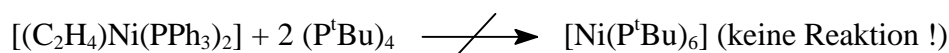
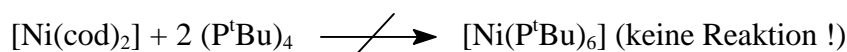
Für den planaren Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ sind bisher zwei Darstellungsmethoden aus der Literatur bekannt [19, 35]. Zum einen kann man aus NiCl_2 und dem Cyclophosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ mit Hilfe von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ als Reduktionsmittel den gewünschten Komplex gewinnen, zum anderen führt die Reduktion von ${}^t\text{BuPCl}_2$ mit Mg in Anwesenheit von NiCl_2 ebenfalls zu dem Nickelcyclohexaphosphankomplex:



Das Cyclotriphosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ selbst läßt sich ebenfalls aus der Reaktion von ${}^t\text{BuPCl}_2$ mit Mg (also ohne NiCl_2 -Zusatz) unter kinetischen Bedingungen gewinnen (Kapitel 1.1). Es liegt somit die Vermutung nahe, daß bei der Reaktion von NiCl_2 mit ${}^t\text{BuPCl}_2$ und Mg das sich zunächst bildende Cyclotriphosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ mit Nickelchlorid unter weiterer Magnesiumchlorid-abbauung reagiert und den Komplex ausbildet. Es hat sich außerdem gezeigt (siehe Kapitel 3.3), daß sich der Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ und auch der analoge Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Pr})_6]$ (**2**) durch Reaktion von Nickel(0)-Komplexen wie $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ mit dem entsprechenden Cyclotriphosphan bilden. Hier sind keine Reduktionsmittel mehr nötig, da im Gegensatz zur Umsetzung mit NiCl_2 Nickel in Oxidationsstufe null eingebracht wird.



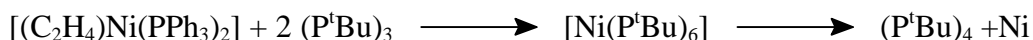
Syntheseversuche mit Cyclotetraphosphanen verlaufen dagegen erfolglos:



Es liegt somit die Vermutung nahe, daß der Cyclohexaphosphan-Ligand $(\text{P}^t\text{Bu})_6$ in $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ bevorzugt (oder ausschließlich) aus P_3 -Einheiten $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ aufgebaut werden kann.

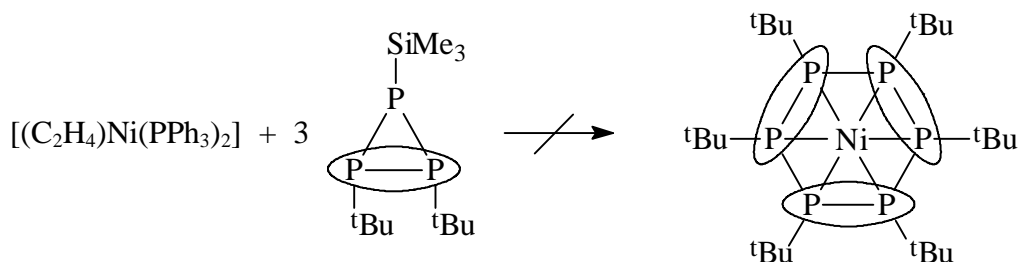
Gang der Untersuchungen

Da sich $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ in Lösung langsam zu $(\text{P}^t\text{Bu})_4$ und Nickel zersetzt, kann die Reaktionsfolge



auch als katalytische Ringöffnung von $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ betrachtet werden, bei der das thermodynamisch stabile $(\text{P}^t\text{Bu})_4$ entsteht.

Weiterhin wäre prinzipiell ein Aufbaumechanismus, bei dem Phosphiniden-Einheiten PR (also P_1 -Einheiten) oder Diphosphandiyl-Einheiten $(\text{PR})_2$ (also P_2 -Einheiten) mit dem Metall zur Reaktion kommen, vorstellbar. Um dies zu überprüfen, bot sich die Umsetzung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit dem gemischtsubstituierten Cyclophosphan $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$, das als (P^tBu) - oder $(\text{P}^t\text{Bu})_2$ -Fragmentquelle denkbar sein sollte, an. Aufgrund der gemischten Substitution am Dreiring, kann das Cyclophosphan nicht als $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ -Quelle dienen. Bei dieser Reaktion konnte aus der Reaktionsmischung ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ nachgewiesen werden:

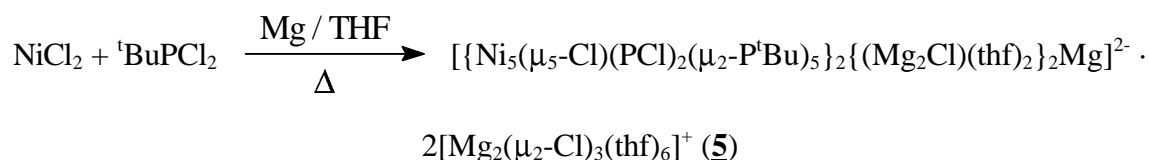


Damit kann gezeigt werden, daß der Nickelcyclohexaphosphan-Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ bevorzugt aus P_3 -Einheiten $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ gebildet wird.

3.4 Reaktion von NiCl_2 und $^t\text{BuPCl}_2$ mit Magnesium

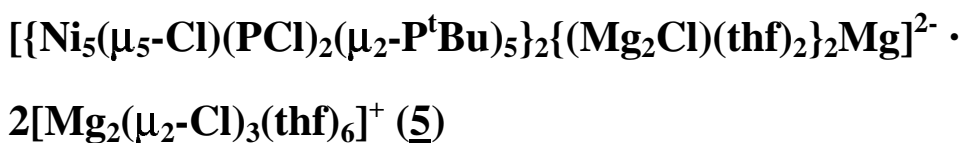
Setzt man NiCl_2 mit $^t\text{BuPCl}_2$ und Mg in THF bei Raumtemperatur um, entsteht der bekannte Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ [35]. Führt man diese Reaktion in der Siedehitze durch, erhält man die Nickel-Clusterverbindung

$[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-} \cdot 2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ (**5**), die nach Überschichten mit n-Heptan in Form schwarzer Kristalle in sehr geringen Mengen isoliert werden kann.



Unter den gleichen Reaktionsbedingungen aber ohne Einsatz von Nickelchlorid würden die Cyclophosphane $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_4$ entstehen [27, 7] (Kapitel 1.1, Seite 7).

3.5 Die Molekülstruktur von



5 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist die Struktur von 5 zu sehen, wobei in Abbildung 20 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Teil der aus zwei $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}]^{2-}$ -Clustereinheiten bestehenden Struktur gezeigt ist. Jede Einheit besteht aus einem planaren Ni_5 -Pentagon (siehe Abbildung 20) aus den Atomen Ni(1) bis Ni(5), welches durch einen Chloroliganden Cl(1) μ_5 -verbrückt ist. Außerdem bindet an je zwei Nickelatome eine $(\text{P}^t\text{Bu})^{2-}$ -Phosphiniden-Gruppe (P(1) bis P(5)). Die Phosphoratome der Phosphiniden-Gruppen liegen ebenfalls in der Ebene der Nickelatome; von der besten Ebene durch die Nickelatome (ermittelt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) weichen die Phosphoratome P(1) bis P(5) um 11 bis 28 pm (im Durchschnitt 21,6 pm) ab. Die Nickel-Nickel-Abstände liegen bei 244,0(3) bis 246,6(3) pm (im Durchschnitt 244,8 pm), die Phosphor-Nickel-Abstände der μ_2 -Phosphiniden-Phosphoratome P(1) bis P(5) liegen mit 218,2(5) bis 223,3(5) pm (im Durchschnitt 221,0 pm) im üblichen Bereich. Die Ni-Ni-Ni-Bindungswinkel weichen von der pentagonalen Geometrie (108°) mit $107,71(9)^\circ$ bis $108,18(9)^\circ$ nur um bis zu $0,29^\circ$ ab. Weiterhin koordiniert an die Nickelatome Ni(1) und Ni(3) je eine Chlor-Phosphiniden-Gruppe $(\text{PCl})^{2-}$ mit den Atomen P(6) und P(7). Diese Phosphoratome kommen den benachbarten Phosphoratomen P(3') und P(5') (siehe Abbildung 19) mit 255,6 pm (P(6)··P(3')) und 254,2(7) pm (P(7)··P(5')) recht nahe, sind aber zu weit voneinander entfernt, um eine klassische Phosphor-Phosphor-Bindung miteinander ausbilden zu können.

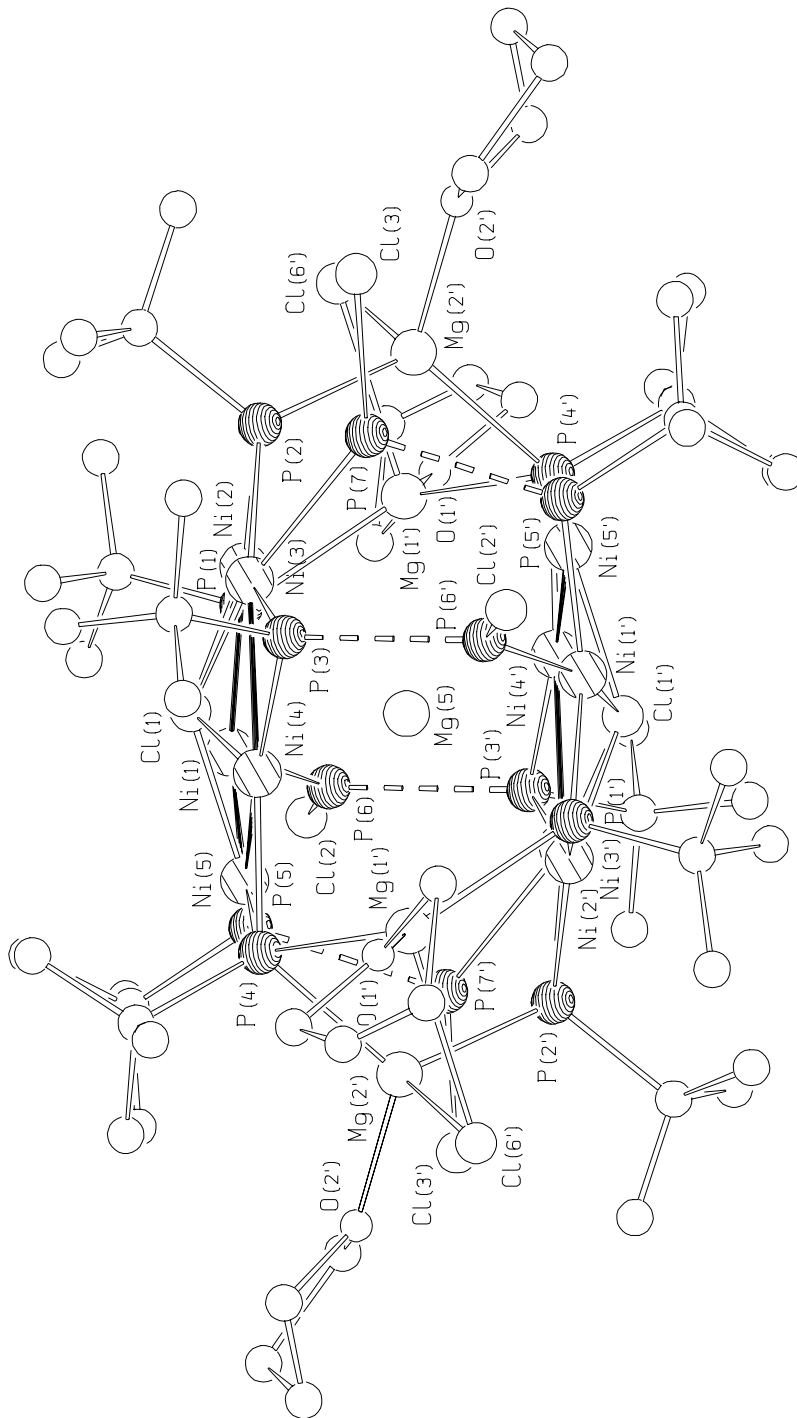


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}]_2\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-}$ (**5**)
im Kristall (ohne H-Atome, C-Atome nicht benannt)

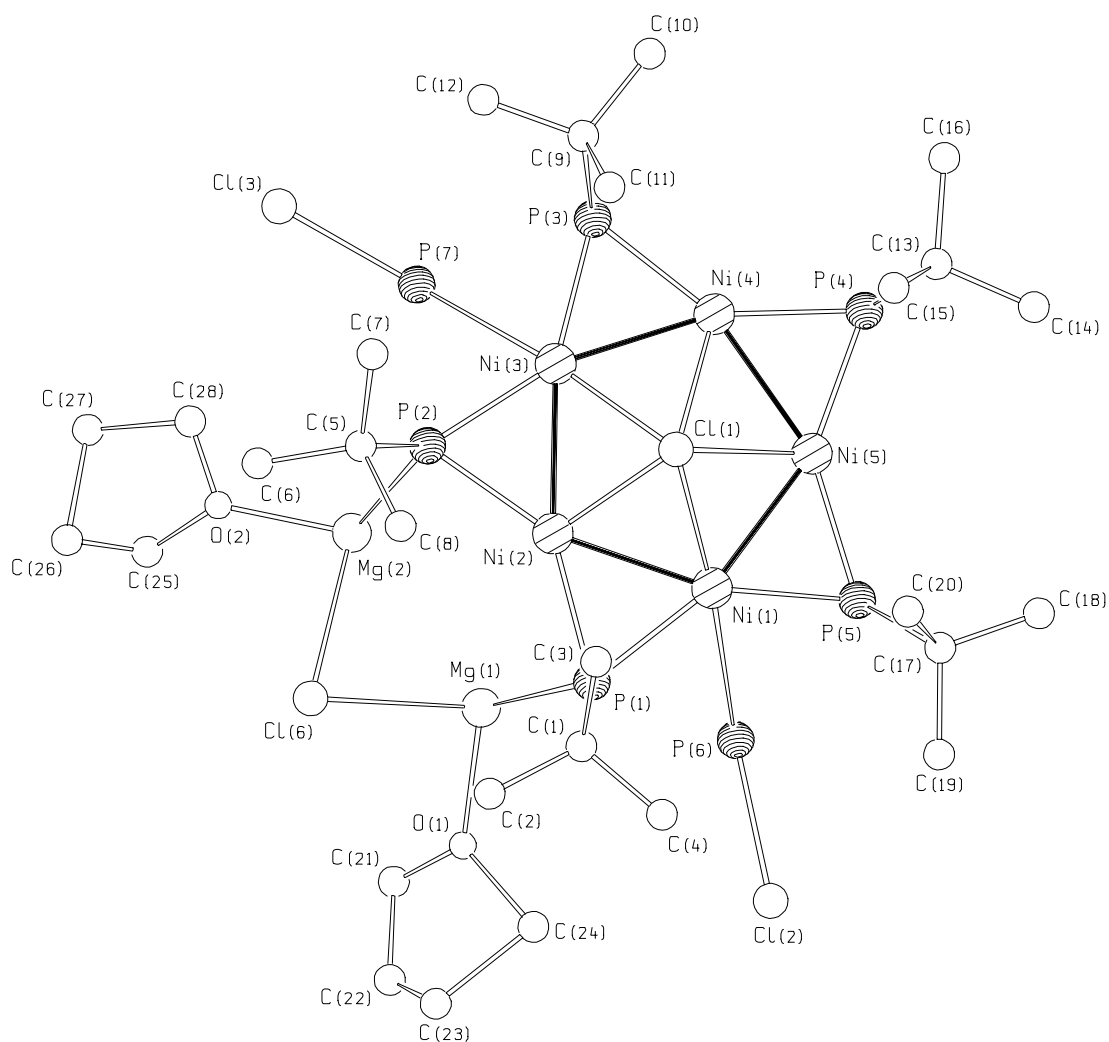


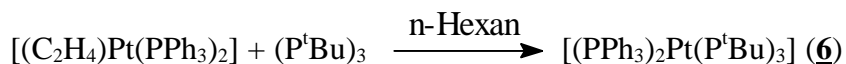
Abbildung 20: Molekülteilstruktur von **(5)** im Kristall (nur eine Clusterhälfte ist gezeigt, ohne H-Atome)

Die zwei Ni₅-Clustereinheiten (siehe Abbildung 20) werden letztlich durch zwei [Mg₂(μ-Cl)(thf)₂]³⁺-Einheiten (Mg(1), Mg(2)) verbrückt. Die Atome der [Mg₂(μ-Cl)(thf)₂]³⁺-Einheiten mußten aufgrund großer Schwingungstensoren auf Splitlagen beschrieben werden. Auch eine Strukturlösung in den entsprechenden Raumgruppen mit niedrigerer Symmetrie P2₁, Pc und P $\bar{1}$ konnte hier keine Abhilfe schaffen, was ein Hinweis dafür ist, daß Fehlordnung im Kristall vorliegt. Für den Ladungsausgleich (je Ni₁₀-Cluster) sorgen zwei [Mg₂(μ₂-Cl)₃(thf)₆]⁺-Ionen und ein Mg²⁺-Ion (Mg(5)), das genau zwischen den beiden Ni₅-Clustereinheiten auf dem Inversionszentrum liegt. Mg(5) ist von Ni(1) 293,7(2) pm, Ni(2) 287,5(2) pm, Ni(3) 288,3(2) pm, Ni(4) 281,3(2) pm, Ni(5) 284,8(2) pm und von Cl(1) 264,7(3) pm entfernt. Alle Phosphoratome (P(1) - P(7)) sind mit 388,1 pm (Mg(5)··P(3)) bis 439,4 pm (Mg(5)··P(6)) zu weit

entfernt, um eine Bindung mit Mg(5) ausbilden zu können. Wegen der positiven Ladung des Mg^{2+} -Kations ist seine Lage zwischen den Nickel-Atomen ungewöhnlich. Aufgrund ähnlicher Elektronendichte hätte hier auch ein Cl^- -Ion verfeinert werden können. Allerdings müßte dann eine halbe negative Ladung von einer Clusterhälfte und dem $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ -Ion ausgleichen werden, was nach dem Prinzip der Ladungsneutralität nicht möglich ist. Das $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ -Ion wurde bereits in verschiedenen Verbindungen nachgewiesen [49]. Die einzelnen Ni_5 -Clustereinheiten sind mit der Verbindung $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ [50] vergleichbar. In $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^-$ liegen die Ni-Ni-Abstände durchschnittlich bei 242,8 pm und weichen damit wenig von den Nickel-Nickel-Abständen der Verbindung **5** ab.

3.6 Reaktion von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$

Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, lassen sich durch die Umsetzung des Nickel-Olefin-komplexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ mit Triorganylcyclotriphosphanen die mehrkernigen, phosphorverbrückten Verbindungen **1**, **3** und **4** und die planaren Einkernkomplexe $[\text{Ni}(\text{PR})_6]$ (mit $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ und ${}^i\text{Pr}$ (**2**)) synthetisieren. Die Reaktivität der entsprechenden Olefinkomplexe, die die höheren Homologen Platin und Palladium als Zentralatom enthalten, sollte untersucht werden: Durch Umsetzung des Platin-Olefinkomplexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in n-Hexan erhält man den einkernigen Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**6**).



Bei der Reaktion wird ein Ethen-Ligand durch einen Cyclophosphan-Liganden unter Ringöffnung ersetzt. Es bildet sich ein Tri-*tert*-butyltriphosphandiyl-Ligand; das Platinatom wird somit bei der Reaktion formal zum Pt^{2+} oxidiert. Geht man dagegen davon aus, daß ein neutraler $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ -Ligand vorliegt, erhält Pt die formale Ladung 0.

3.7 Die Molekülstruktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**6**)

6 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Abbildung 21 zeigt die einkernige Verbindung $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**6**). An das zentrale Pt-Atom binden zwei Triphenylphosphanliganden (P(4), P(5)) und ein Triphosphandiyl-Ligand $(\text{P}^t\text{Bu})_3^{2-}$ (P(1) - P(3)). Das Platin liegt somit formal in der Oxidationsstufe 2+ vor. Die P-P-Abstände im $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ -Liganden betragen für P(1)-P(2) 220,0(5) pm und für P(2)-P(3) 219,7(4) pm. Der Abstand zwischen den Atomen P(1) und P(3) von 297,5 pm liegt außerhalb einer chemischen

Bindung; entsprechend ist der P(3)-P(2)-P(1)-Bindungswinkel auf $84,6(2)^\circ$ aufgeweitet. Der Triphosphandiyl-Ligand koordiniert mit zwei Phosphoratomen (P(1), P(3)) mit Abständen von $240,2(3)$ pm (Pt(1)-P(1)) und $235,8(3)$ pm (Pt(1)-P(3)) an das Platin. Der Metallacyclus, welcher durch die Atome Pt(1), P(1), P(2) und P(3) aufgespannt wird, ist annähernd planar; das Atom P(2) weicht um 36 pm von der durch die Atome Pt(1), P(1) und P(3) aufgespannten Ebene ab. Die Winkelsumme am Platinatom beträgt $368,40^\circ$; es handelt sich somit um einen verzerrten planaren Komplex.

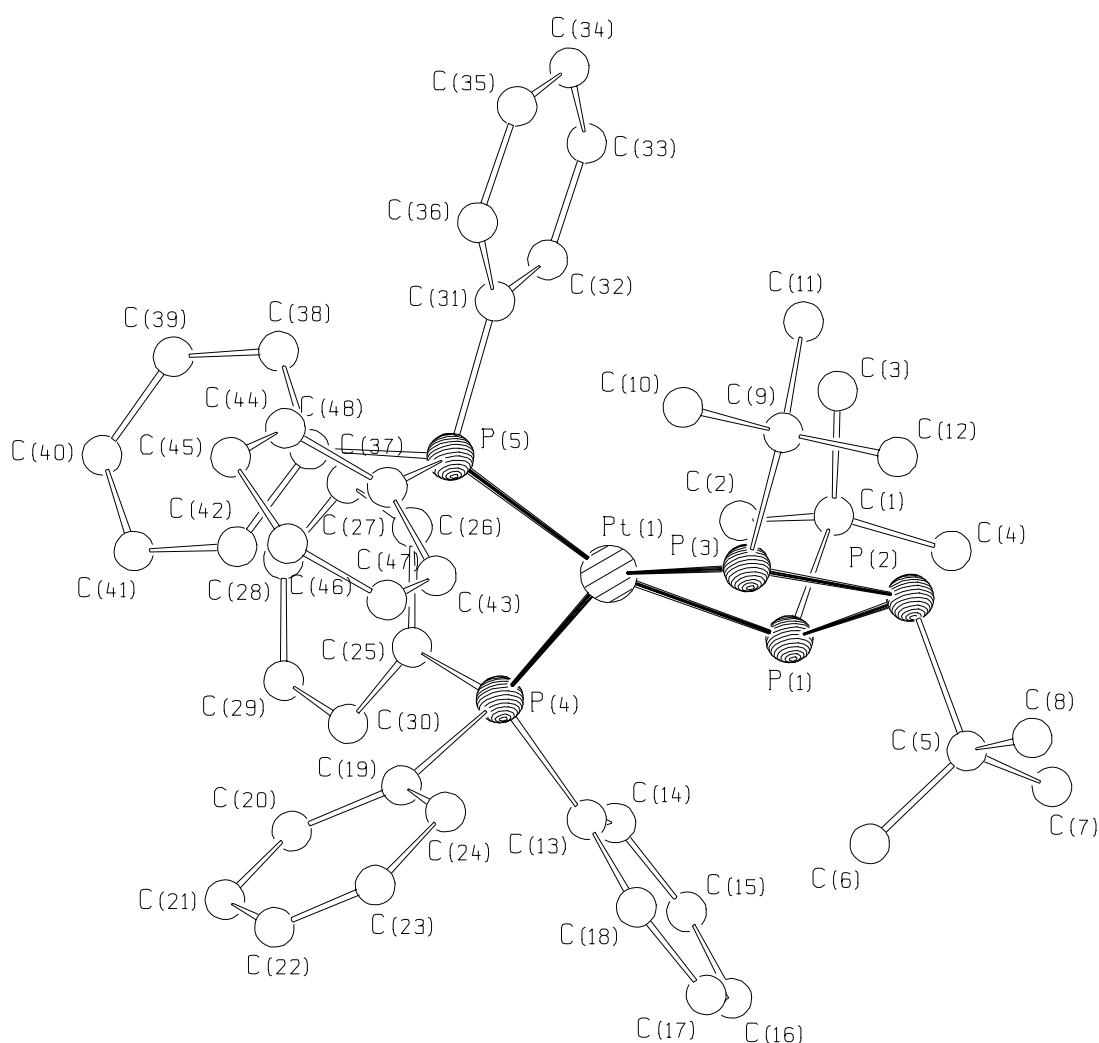
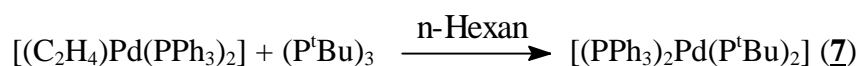


Abbildung 21: Die Molekülstruktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**6**) im Kristall (ohne H-Atome)

3.8 Reaktion von $[(C_2H_4)Pd(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$

Bei der Umsetzung des Olefinkomplexes $[(C_2H_4)Pd(PPh_3)_2]$ mit $(P^tBu)_3$ erhält man den Diphosphenkomplex $[(PPh_3)_2Pd(P^tBu)_2]$ (**7**).



Überraschenderweise wird nicht wie bei der Umsetzung mit dem Platin-Olefin-Komplex das Ethen durch eine P_3 -Einheit ersetzt; es bildet sich unter P-P-Bindungsbruch ein Diphosphenligand aus, der mit beiden Phosphoratomen an das Palladiumatom bindet. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **7** (in C_6D_6) sind zwei Triplets (bei 123,7 und 21,4 ppm) mit einer Kopplungskonstante von 16 Hz zu erkennen. Dies zeigt, daß die P-Atome des Diphosphenliganden magnetisch äquivalent sein müssen. In der Reaktionslösung ist außerdem noch eine weitere Verbindung ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar. In Analogie zu den entsprechenden Umsetzungen mit dem Nickel-Olefinkomplex, bei denen sich die Nickelzweikernkomplexe $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (**1**) und $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (**3**) bilden (siehe Kapitel 3.3), muß es sich hier aufgrund vergleichbarer $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren um eine zweikernige Palladium-Verbindung handeln, die jedoch bisher noch nicht isoliert werden konnte. Danach enthält der Zweikernkomplex Triphenylphosphan- und Tri-*tert.*-butyltriphosphandiyl-Liganden. Für die Phosphoratome des Triphosphandiyl-Liganden können chemische Verschiebungen von 191 ppm (P(1)), 84 ppm (P(2)) und 10 ppm (P(3)) und Kopplungen von $|^1J_{P(1)P(2)}| = 254$ Hz und $|^1J_{P(2)P(3)}| = 195$ Hz angegeben werden. Für das gebundene Triphenylphosphan sieht man ein Signal bei 21 ppm. Es hat sich somit gezeigt, daß sich bei der Umsetzung des Palladium-Olefinkomplexes sowohl eine einkernige Verbindung, als auch ein Zweikernkomplex ausbildet.

3.9 Die Molekülstruktur von $[(PPh_3)_2Pd(P^tBu)_2]$ (**7**)

7 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 22 wiedergegeben. An das Palladiumatom koordinieren zwei Triphenylphosphanliganden über die Atome P(3) und P(4) mit Pd-P-Abständen von jeweils 235,2(2) pm und ein Di-*tert.*-butyldiphosphen-Ligand mit den Atomen P(1) und P(2). Zwischen den Phosphoratomen des Diphosphenliganden und dem Palladium betragen die Abstände 241,8(2) pm (Pd(1)-P(1)) und 241,7(2) (Pd(1)-P(2)) und sind somit praktisch gleich lang. Der Abstand zwischen Pd(1) und dem Schwerpunkt des Diphosphenliganden beträgt 217,7 pm. Zwischen den Atomen P(1) und P(2) findet man einen Abstand von 210,5(2) pm; dies deutet auf einen Doppelbindungscharakter hin. In Übereinstimmung mit fast allen bisher charakterisierten Diphosphenkomplexen, so auch mit der analogen Verbindung $[(PPh_3)_2Pd(PCF_3)_2]$ [51], liegt der Diphosphen-Ligand in der *trans*-Konfiguration vor [52]; die einzige bisher bekannte Ausnahme stellt der instabile Komplex $[(P^nBu_3)_2Ni(^tBu(H)N-P=C_6H_2^tBu_3)]$ [53] dar. Setzt man für eine ideale Phosphor-Phosphor-Doppelbindung eine sp^2 -Hybridisierung der Atomorbitale voraus, würden die Atome P(1), P(2), C(1) und C(5) des Diphosphenliganden auf einer Ebene liegen. Im Komplex würde der Winkel zwischen dieser Ebene und der Ebene durch Pd(1), P(1) und P(2) im Idealfall bei 90° liegen. Tatsächlich weichen die Kohlenstoffatome C(1) und C(5) in **7** von der definierten idealen Ebene durch den Diphosphenliganden um jeweils ca. 10° ab; der Winkel zwischen der Ebene durch Pd(1), P(1) und P(2) und der Ebene durch P(1), P(2) und C(1) beträgt $79,52(21)^\circ$; der Winkel zwischen der Ebene durch Pd(1), P(1) und P(2) und der Ebene durch P(1), P(2) und C(5) beträgt $79,98(17)^\circ$. Das Palladium-Atom trägt die formale Ladung 0; es handelt sich um einen 16-Elektronen-Komplex. Die Phosphoratome binden in annähernd planarer Geometrie an das Zentralatom; das Atom P(1) weicht um 38 pm und das Atom P(2) weicht um 15 pm von der durch P(3), P(4) und Pd(1) definierten Ebene ab.

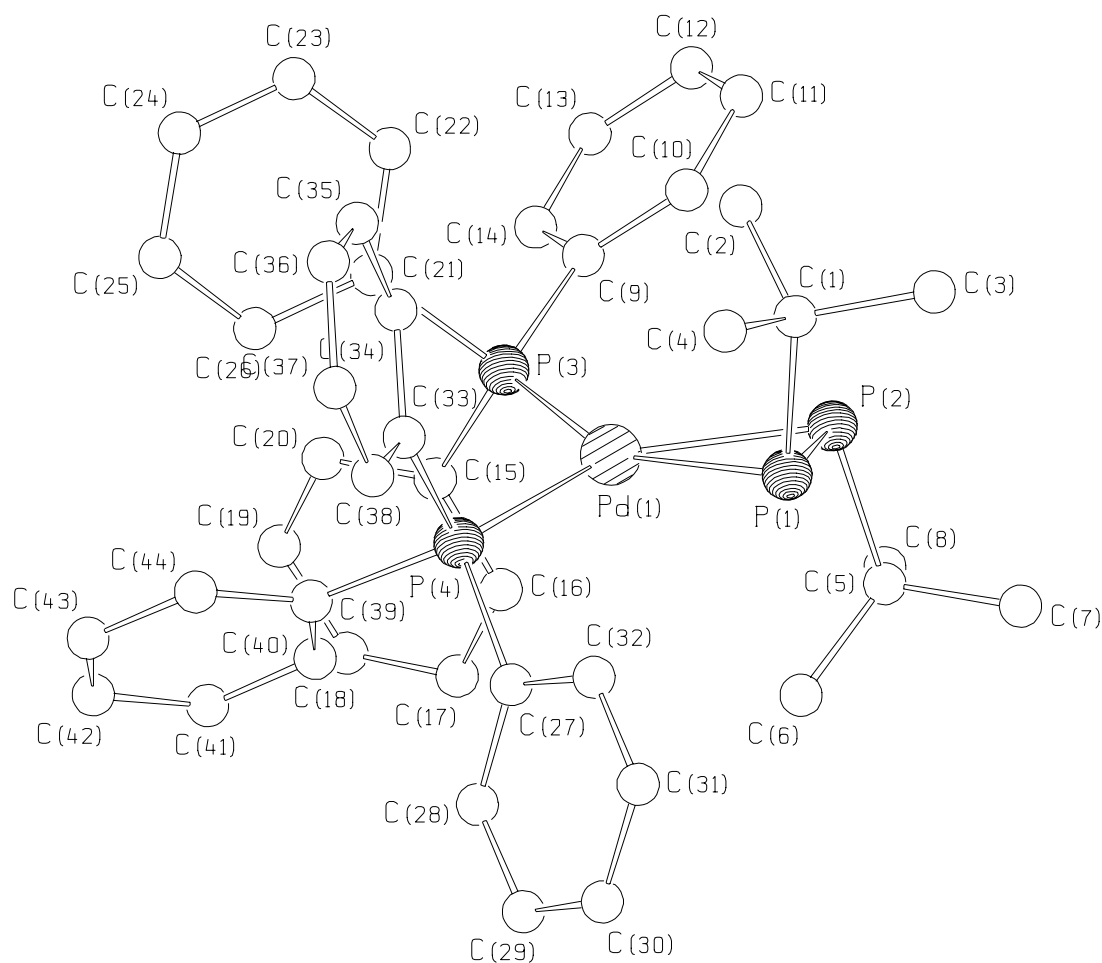
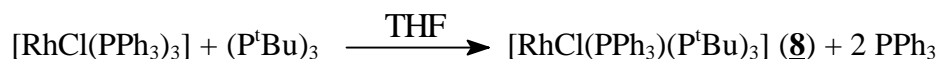


Abbildung 22: Molekülstruktur von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (**7**) im Kristall

3.10 Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$

Bei der Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mit dem Cyclophosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ kann der planare ein-kernige Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**8**) unter Abspaltung von zwei Triphenylphosphan-Liganden erhalten werden:



Dabei wird der Cyclophosphanring geöffnet. Das Zentralatom wird hierbei formal von +1 auf +3 oxidiert.

3.11 Die Molekülstruktur von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**8**)

8 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung 23 ist die Rhodium-Einkernverbindung **8** abgebildet.

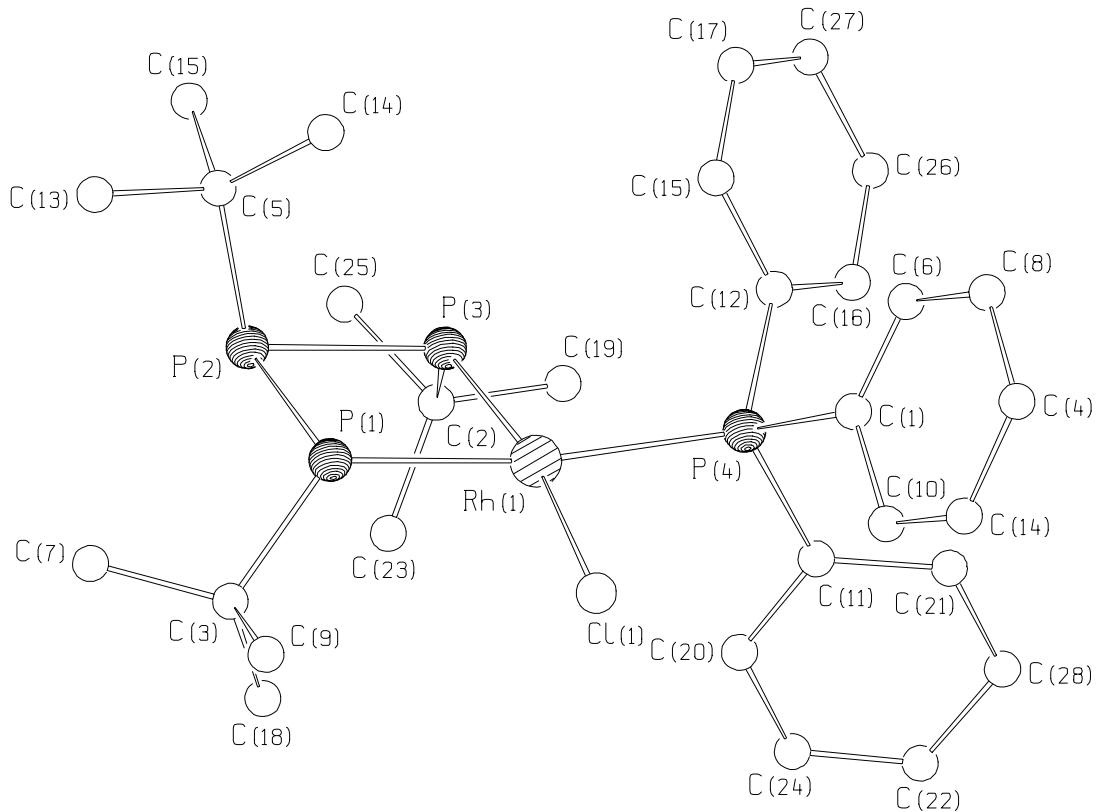


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**8**) im Kristall (ohne H-Atome)

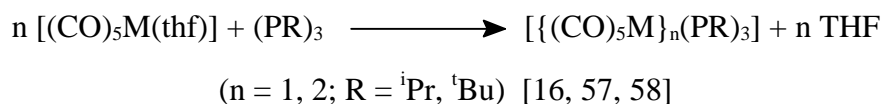
An das planar quadratisch koordinierte Rhodium-Zentralatom des Komplexes sind ein Triphenylphosphan-, ein Chloro- und ein Tri-*tert.*-butyltriphosphandiylium-Ligand (P(1), P(3)) gebunden. Die P-P-Abstände im Triphosphandiylium-Liganden liegen mit 219,7(3) pm für P(1)-P(2) und 222,0(4) pm für P(2)-P(3) im Bereich einer Einfachbindung. Der Abstand zwischen den Atomen P(1) und P(3) liegt mit 282,4 pm außerhalb des Bereiches einer P-P-Bindung (der Kovalenzradius für Phosphor beträgt 110 pm [31]). Die Rh-P-Abstände unterscheiden sich um fast 9 pm mit 229,0(3) (Rh(1)-P(1)) und 220,2(3) pm (Rh(1)-P(3)). Der Grund kann im unterschiedlichen elektronischen Verhalten der den Atomen P(1) und P(3) gegenüberliegenden Liganden PPh_3 und Cl^- liegen. Der Triphosphandiylium-Ligand bildet mit dem Rhodiumatom einen planaren Metallacyclus, aufgebaut aus den Atomen Rh(1), P(1), P(2) und

P(3). Das Atom P(2) liegt innerhalb der Meßgenauigkeit in der durch P(1), Rh(1) und P(3) definierten Ebene. Cl(1) und das P-Atom des PPh₃-Liganden (P(4)) befinden sich dagegen 12 bzw. 35 pm außerhalb dieser Ebene; die Winkelsumme am Zentralatom Rhodium beträgt 360,31°. Die Liganden koordinieren somit quasi planar an das Zentralatom. Für das Rh berechnet man eine formale Oxidationszahl von +3, wenn man die Liganden als PPh₃, Cl⁻ und (P^tBu)₃²⁻ betrachtet. Derartige Koordinationsgeometrien sind eher typisch für Rh²⁺- und Rh¹⁺-Komplexe [54]. Insofern sollte man den (P^tBu)₃-Liganden als neutralen Liganden rechnen. In diesem Falle erhält Rhodium die Ladung 1+. Im Gegensatz hierzu ist bei der bekannten Verbindung [(Me₅Cp)(CO)Rh(AsPh)₃] [55], die einen formal vergleichbaren RhAs₃-Metallacyclus besitzt, das Rh(III)-Zentralatom tetraedrisch koordiniert.

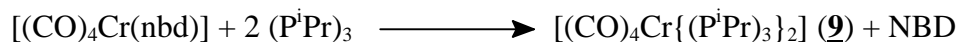
Entsprechende tetraedrisch koordinierte Phosphorverbindungen [L₂M(PR)₃] (mit M = Zr und Hf; L = Cp oder MeCp; R = Phenyl oder Cyclohexyl) sind in der Literatur bekannt [56] und können zur Cyclophosphan-Synthese herangezogen werden (siehe auch Kapitel 1.1).

3.12 Reaktion von [(CO)₄Cr(nbd)] mit (PⁱPr)₃

Die Umsetzung der Carbonylkomplexe [(CO)₅M(thf)] (M = Cr und W) mit Triorganylcyclo-triphosphanen ist bekannt [16, 57, 58]. Der THF-Ligand wird hierbei durch einen Phosphordreiring unter Erhalt der Ringstruktur ersetzt:



Bei der analogen Umsetzung von (PⁱPr)₃ mit dem Norbornadien-Komplex [(CO)₄Cr(nbd)] erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung den Komplex [(CO)₄Cr{(PⁱPr)₃}₂] (**9**):



Offenbar wurde der Norbornadien-Ligand durch zwei Cyclotriphosphate, die sich benachbart am Zentralatom anordnen, unter Erhalt ihrer Ringstruktur ersetzt. Die ν_{CO}-Schwingungsbanden (KBr-Preßling) liegen bei 2008 s, 1924 s, 1906 s, 1877 s cm⁻¹ (siehe Abbildung 24).

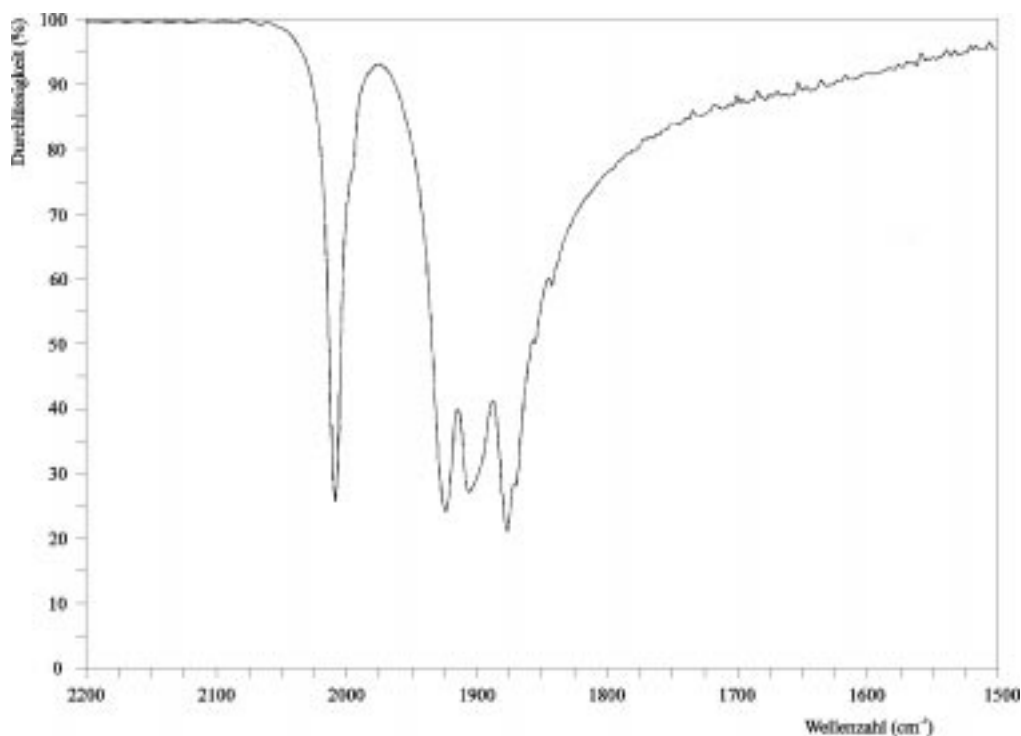


Abbildung 24: IR-Spektrum von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (**9**) (Carbonylschwingungen)

3.13 Die Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (**9**)

9 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 25 gibt die Struktur von **9** wieder. Es handelt sich um einen Chrom-Komplex, dessen Zentralatom von vier Carbonylliganden und zwei zueinander *cis*-ständigen Tri-*iso*-propylcyclophosphanliganden oktaedrisch koordiniert wird. Der Winkel zwischen den beiden Cyclophosphanliganden P(4)-Cr(1)-P(1) ist mit $95,53(3)^\circ$ leicht aufgeweitet und stellt die größte Abweichung vom Oktaeder dar. Trotz der Koordination an das Metallatom bilden die Cyclophosphanringe fast perfekt gleichseitige Dreiecke mit Winkeln von $59,78(3)$ bis $60,20(3)^\circ$ zwischen den Phosphoratomen aus. Die Abstände zwischen den Phosphoratomen liegen bei $219,9(1)$ bis $221,0(1)$ pm. Das freie Tri-*iso*-propylcyclophosphan ist bisher nicht strukturanalytisch untersucht worden. Der Vergleich mit dem freien Tri-*tert*-butylcyclophosphan, bei dem die P-P-Abstände zwischen $218,3$ bis $221,2$ pm [12] liegen, deutet allerdings darauf hin, daß die Bindungslängen im Ring durch die Koordination an das $[(\text{CO})_4\text{Cr}]$ -Komplexfragment nicht wesentlich verändert werden.

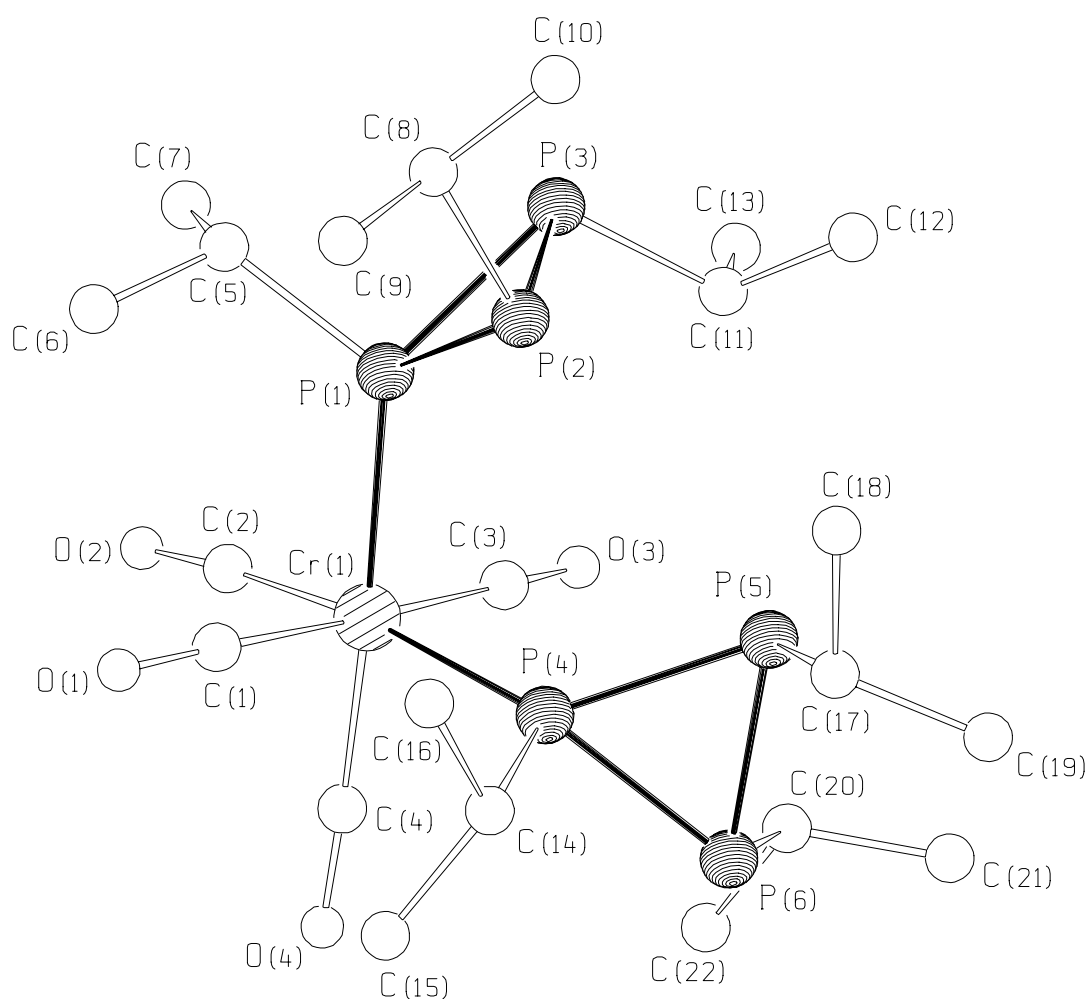


Abbildung 25: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (**9**) im Kristall (ohne H-Atome)

An den Resten der koordinierten Cyclophosphanliganden stehen wie auch beim freien Phosphoran je zwei Reste *trans* zu einem dritten Substituent. Man kann daher am Ring drei exocyclische Winkel α , β und γ beschreiben (Abbildung 26):

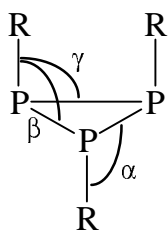


Abbildung 26: Die exocyclischen Winkel (R-P-P) an freien Cyclotriphosphanen

Für das freie Tri-*tert.*-butylcyclotriphosphan konnten die exocyclischen Winkel durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt und beim Tri-*iso*-propylcyclotriphosphan aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen abgeschätzt werden [12]. Hierbei sollten für die *iso*-Propylverbindung $\alpha \approx \beta \approx 103^\circ$ und $\gamma \approx 106^\circ$ betragen. In den komplexierten Ringen von **9** sind die Winkel α , β und γ jedoch aufgrund der Koordination nicht mehr gleichwertig und unterscheiden sich voneinander; z.B. können wir für α Winkel von $104,64(7)^\circ$ (C(11)-P(3)-P(2)), $109,20(7)^\circ$ (C(11)-P(3)-P(1)), $109,85(6)^\circ$ (C(20)-P(6)-P(4)) und $99,26(7)^\circ$ (C(20)-P(6)-P(5)) angeben. Der Durchschnitt aller exocyclischen Winkel liegt mit $105,1^\circ$ im erwarteten Bereich für die freie Verbindung. Die Cr-C-Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Carbonylgruppen unterscheiden sich geringfügig. Die den Cyclophosphanliganden gegenüberliegenden Carbonylgruppen haben etwas kürzere Cr-C-Abstände mit $185,0(2)$ pm (Cr(1)-C(2)) und $185,7(2)$ pm (Cr(1)-C(4)) im Vergleich zu $188,4(3)$ pm (Cr(1)-C(1)) und $188,9(3)$ pm (Cr(1)-C(3)). Die C-O-Abstände sind mit $114,8(2)$ bis $115,5(2)$ pm annähernd gleich groß. Bei der Annahme von Drehbarkeit der Cyclophosphan-Liganden um die Cr-P-Bindungsachsen hat das Molekül annähernd C_s -Symmetrie. Im IR-Spektrum von **9** erkennt man die für ein *cis*- $L_2M(CO)_4$ -Molekül mit lokaler C_{2v} -Symmetrie am Zentralatom erwarteten vier ν_{CO} -Banden [29] (siehe Abbildung 24).

3.14 Reaktion von $[Ni(CO)_4]$ mit $(P^tBu)_3$ und Me_3NO

Bei der Reaktion von $[Ni(CO)_4]$ mit $(P^tBu)_3$ entsteht der bereits bekannte Nickelcluster $[Ni_5(CO)_5(P^tBu)_6]$ [19, 35], bei dem die fünf Nickelatome die benachbarten Ecken eines Kubus besetzen (Abbildung 27). Die Verbindung $[Ni_5(CO)_5(P^tBu)_6]$ besitzt Strukturelemente eines Ni_8 -Clusters in Pentlandit-Struktur. Außerdem sind Phosphiniden-Brücken (P(1) bis P(3)) und terminale CO-Gruppen an den Nickelatomen gebunden. Durch die Umsetzung mit Trimethylaminoxid sollte nun untersucht werden, ob durch weitere CO-Abspaltung (durch Oxidation zum $CO_2\uparrow$, siehe auch Kapitel 3.2.2, Seite 20) der Ni_5 -Cluster etwa zu einem Ni_8 -Cluster weiterwächst.

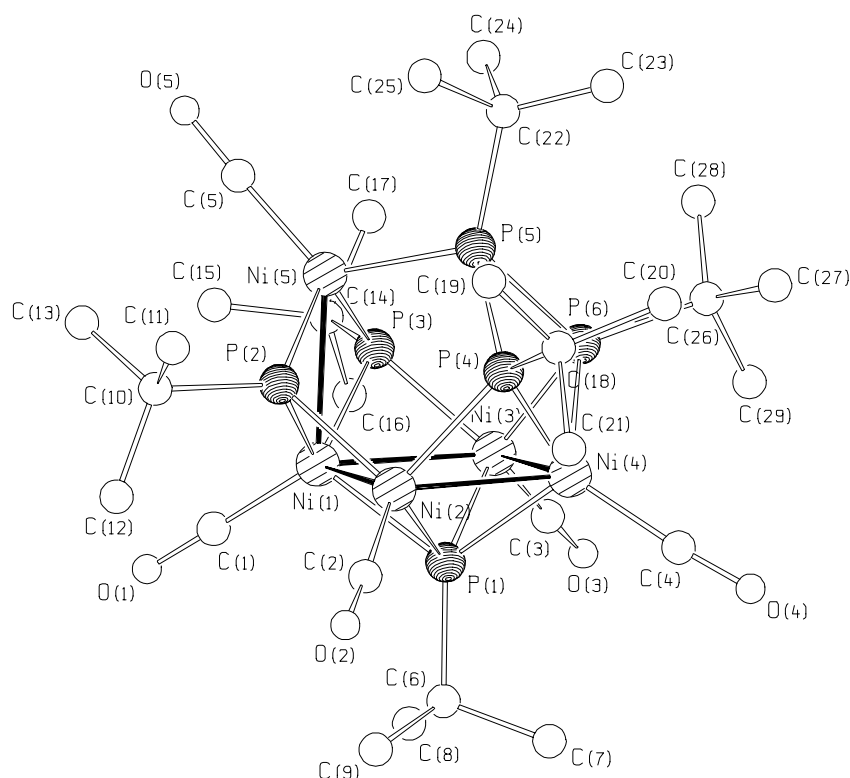
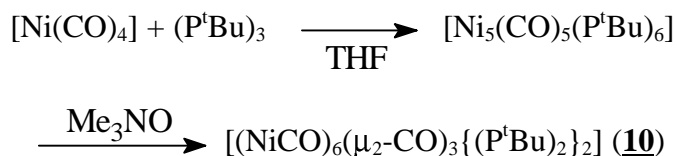


Abbildung 27: Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_5(\text{CO})_5(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ im Kristall (ohne H-Atome)
[19, 35]

Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und Me_3NO (Verhältnis Ni:P = 4:3) führt nach chromatographischer Aufarbeitung zu dem Nickelcluster $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**):



$[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**) kann aus n-Hexan durch langsames Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in n-Hexan/ C_6D_6) zeigt ein Multipllett mit dem Muster eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystemes, für das die Kopplungskonstanten berechnet [59] und mit $J_{\text{AA}'} = -62,7$, $J_{\text{XX}'} = -49,9$, $J_{\text{AX}} = -468,3$ und $J_{\text{AX}'} = 25,8$ Hz angegeben werden können. Die chemische Verschiebung liegt bei 121 und 8,3 ppm (ausführliche Beschreibung des NMR-Spektrums in Kapitel 3.15, Seite 52). Das IR-Spektrum zeigt für die verbrückenden und die terminalen CO-Gruppen je eine Signalgruppe. Die ν_{CO} -Schwingungsbanden (KBr-Preßling) liegen bei 2057w,

2040w (sh), 2032m, 2022s, 2011s, 2001m, 1992m, 1859m, 1845m, 1839m und 1832m cm^{-1} (siehe Abbildung 28).

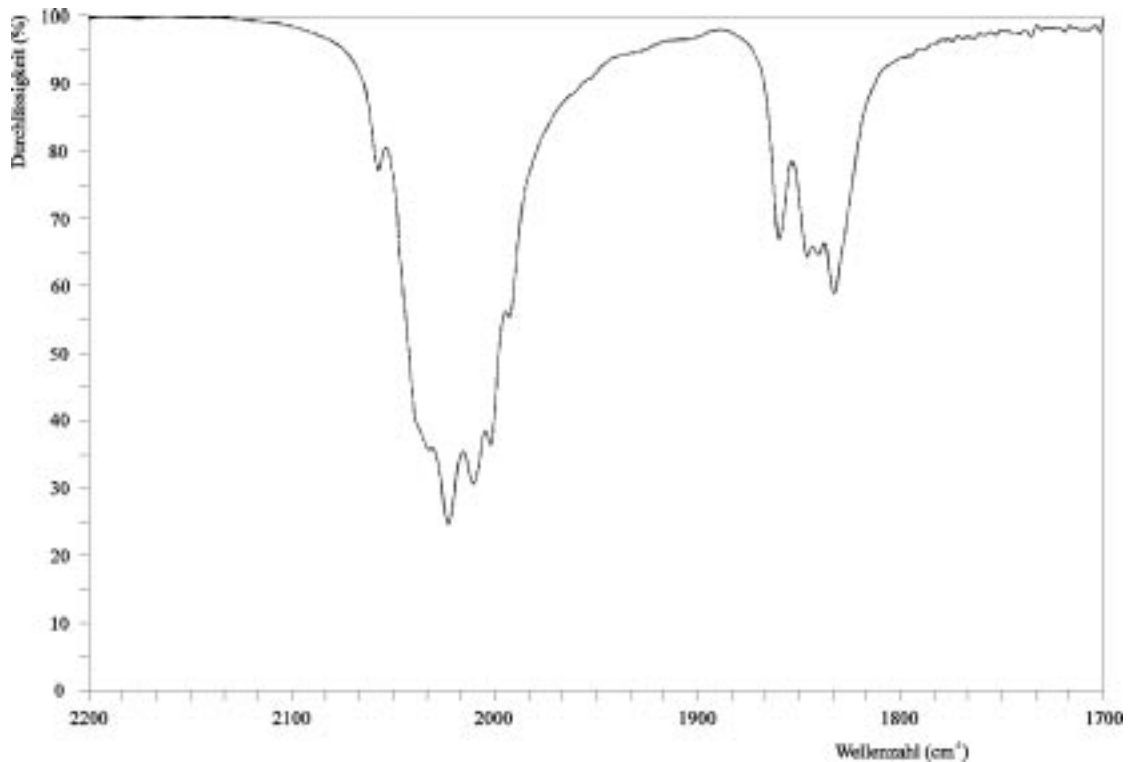


Abbildung 28: IR-Spektrum von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2]$ (**10**) (Carbonylschwingungen)

Tabelle 3 gibt das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung wieder. Entsprechend der Isotopenverteilung des Nickels sieht man Signalgruppen passend zur Zusammensetzung von Fragmenten mit sechs Nickelatomen. In der Tabelle ist aufgrund der besseren Übersichtlichkeit jeweils nur das stärkste Signal jeder Signalgruppe angegeben. Das Molekül fragmentiert unter sukzessiver Abspaltung aller CO-Gruppen und der ^tButyl-Gruppen der Diphosphenliganden, so daß sich ein „nacktes“ $[\text{Ni}_6\text{P}_4]^+$ -Fragment in beachtlicher Menge (49,25 % relative Häufigkeit) bildet.

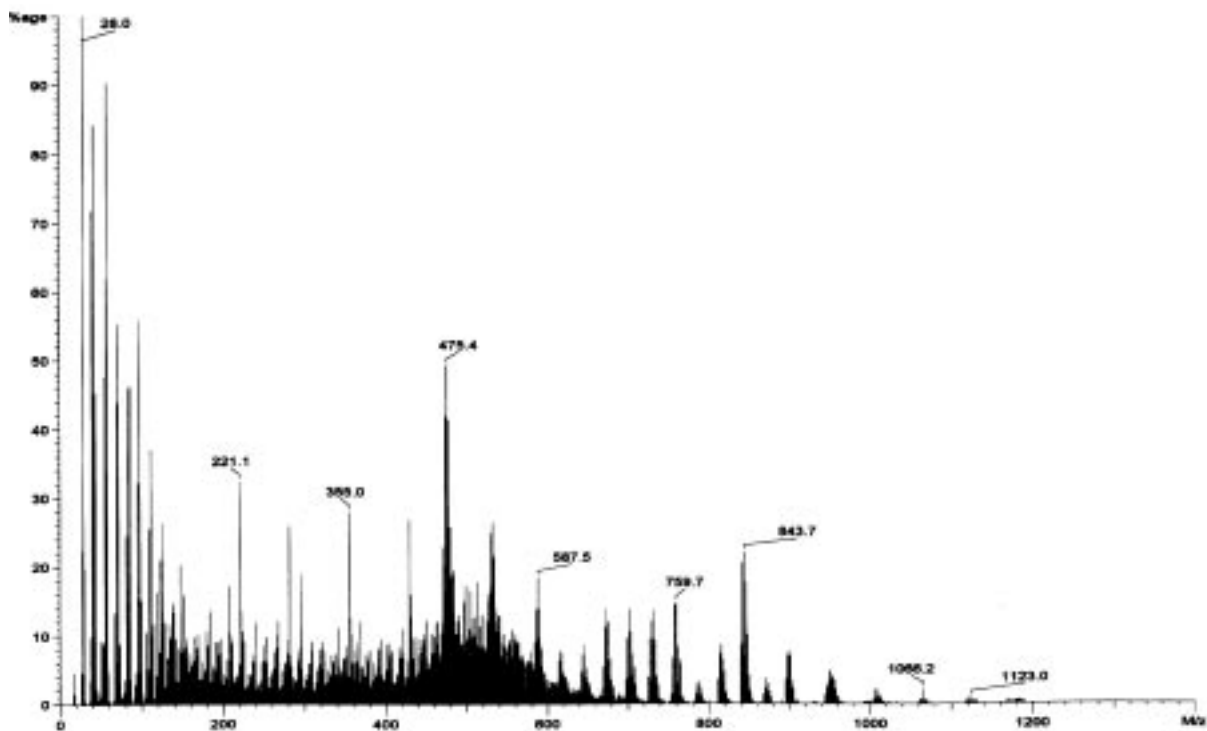


Abbildung 29: Das Massenspektrum von **10**

Tabelle 5: Wichtige Fragmentionen des Massenspektrums von **10** (der Übersichtlichkeit halber ist nur das stärkste Signal der jeweiligen Signalgruppe angegeben)

Fragment	Signallage (m/e)	relative Intensität (%)
M^+	950,9	4,82
$M^+ - 2 CO$	899,7	7,64
$M^+ - 3 CO$	871,8	3,66
$M^+ - 4 CO$	843,7	22,04
$M^+ - 5 CO$	815,6	8,59
$M^+ - 6 CO$	787,6	3,20
$M^+ - 7 CO$	759,7	14,68
$M^+ - 8 CO$	731,4	13,63
$(Ni_6P_4C_{16}H_{36})^+$	701,5	13,78
$(Ni_6P_4)^+$	475,4	49,25
CO^+	28,0	100

3.15 Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{\text{P}^t\text{Bu}\}_2]_2$

(10)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülaufbau der Verbindung **10**. Die Messung liefert ein AA'XX'-Spektrum, für das die Kopplungskonstanten nach folgendem Schema (Abbildung 30) ausgemessen und berechnet werden können [59]:

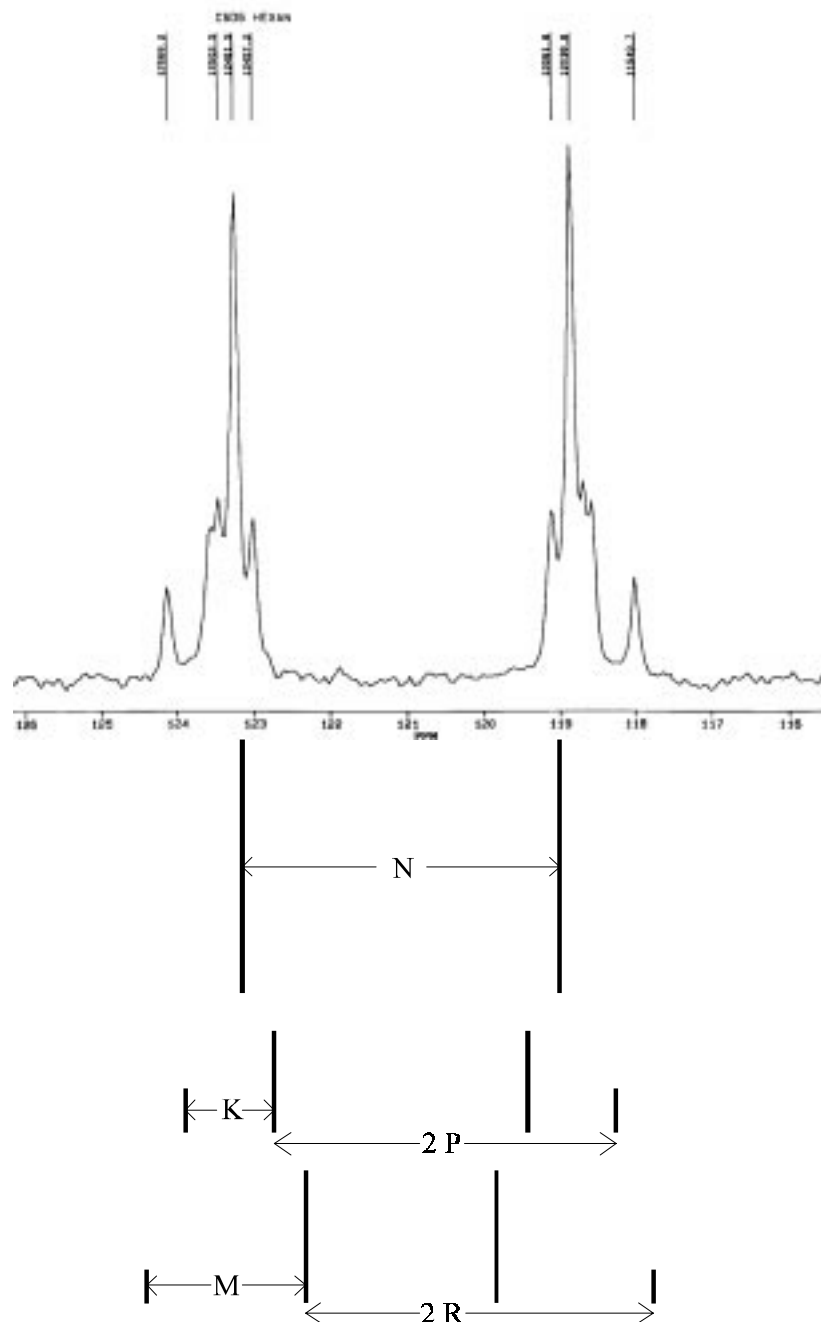
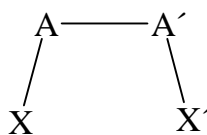


Abbildung 30: Hälfte des AA'XX'-Spektrums von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{\text{P}^t\text{Bu}\}_2]_2$ (**10**) und dessen schematische Repräsentation

Gang der Untersuchungen

Mit folgenden Gleichungen können die Kopplungskonstanten bestimmt werden:

$K = J_{AA'} + J_{XX'}$ $L = J_{AX} - J_{AX'}$ $M = J_{AA'} - J_{XX'}$ $N = J_{AX} + J_{AX'}$ $2P = (K^2 + L^2)^{0,5}$ $2R = (M^2 + L^2)^{0,5}$	<p>Daraus folgen die Gleichungen:</p> $K + M = 2J_{AA'}$ $K - M = 2J_{XX'}$ $L = \{(2P)^2 - K^2\}^{0,5} \text{ bzw. } L = \{(2R)^2 - M^2\}^{0,5}$ $L + N = 2J_{AX}$ $N - L = 2J_{AX'}$	<p>Wobei A, A', X und X' folgendermaßen definiert sind:</p> 
---	--	---

Es ergeben sich die Kopplungskonstanten:

$$J_{AA'} = -62,7, J_{XX'} = -49,9, J_{AX} = -468,3 \text{ und } J_{AX'} = 25,8 \text{ Hz.}$$

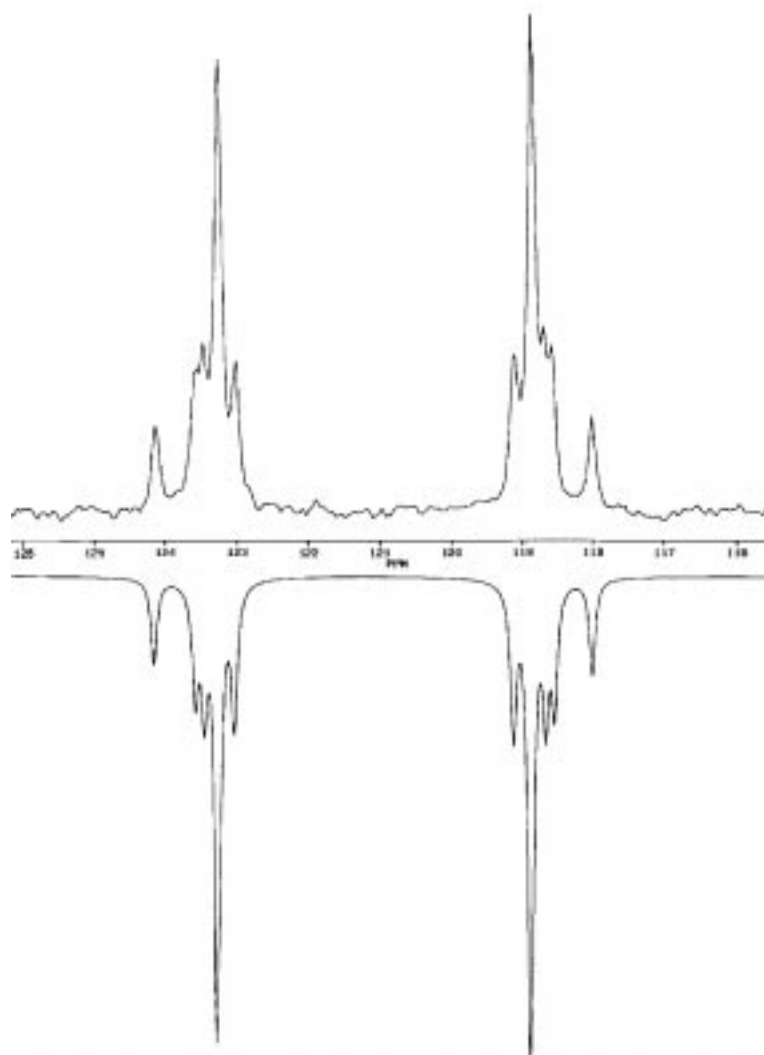


Abbildung 31: Vergleich des gemessenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (oben) mit der Simulation des Spektrums (unten) von **10** aus den berechneten Kopplungskonstanten

Die chemische Verschiebung liegt bei 121 und 8,3 ppm. Der Vergleich des gemessenen Spektrums mit der Simulation des Spektrums [60] bestätigt die berechneten Werte (Abbildung 31). Aufgrund des Aufspaltungsmuster für die Verbindung **10** läßt sich ein Phosphorgerüst folgender Art bestimmen:



Die Kopplung zwischen Atomen verläuft in erster Näherung über Elektronen in s-Orbitalen oder Hybridorbitalen mit s-Charakter, da hier die Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Atomkern haben. Der hohe Betrag der Kopplungskonstante zwischen P_X und P_A (bzw. $P_{X'}$ und $P_{A'}$) von 468,3 Hz deutet nach dem Hybridisierungsmodell auf sp^2 -Hybridisierung und damit auf einen Doppelbindungscharakter der Phosphor-Phosphor-Bindung. Die schwache Kopplung zwischen P_A und $P_{A'}$ von -62,7 Hz deutet auf eine Kopplung über mehrere Bindungen (über n Nickelatome) hin. Die Röntgenstrukturanalyse (siehe Kapitel 3.16) von **10** bestätigt die Ergebnisse, die man aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum erhält.

3.16 Die Struktur von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**)

10 kristallisiert mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen zwei voneinander kristallographisch unabhängige Moleküle **10a** und **10b** vor. Beide Moleküle besitzen eine gleiche Struktur; die Abstände in den Molekülen unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Tabelle 6). Abbildung 32 gibt die Molekülstruktur eines der beiden Moleküle im Kristall wieder. Es handelt sich hierbei um eine Clusterverbindung mit der Formel $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**), deren Nickel-Phosphor-Gerüst bestehend aus sechs Nickelatomen (Ni(1) bis Ni(6)) und vier Phosphoratomen (P(1) bis P(4)) von zwei Di-*tert.*-butyldiphosphenliganden (P(1)-P(2), P(3)-P(4)) ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma ausbildet.

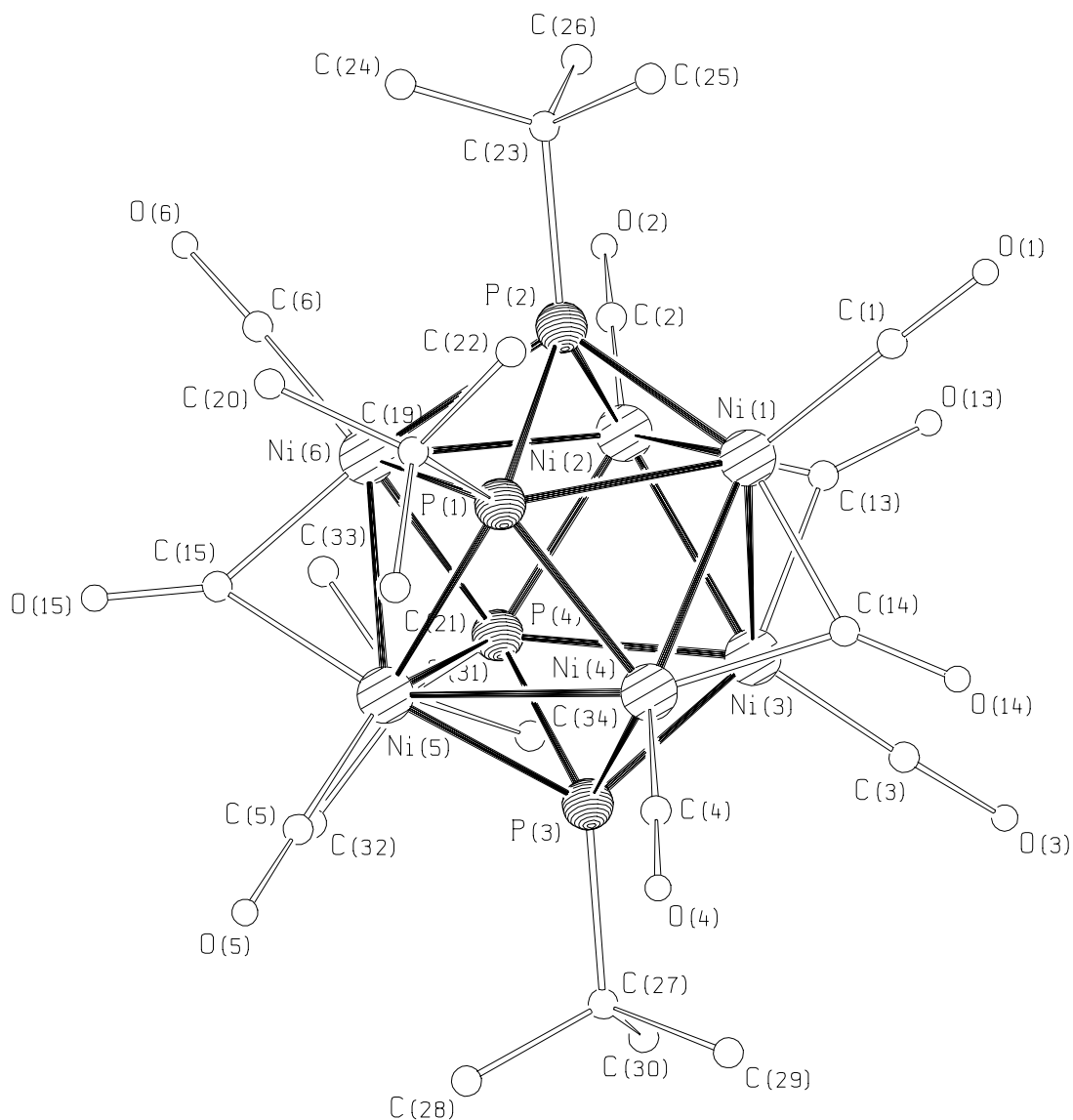
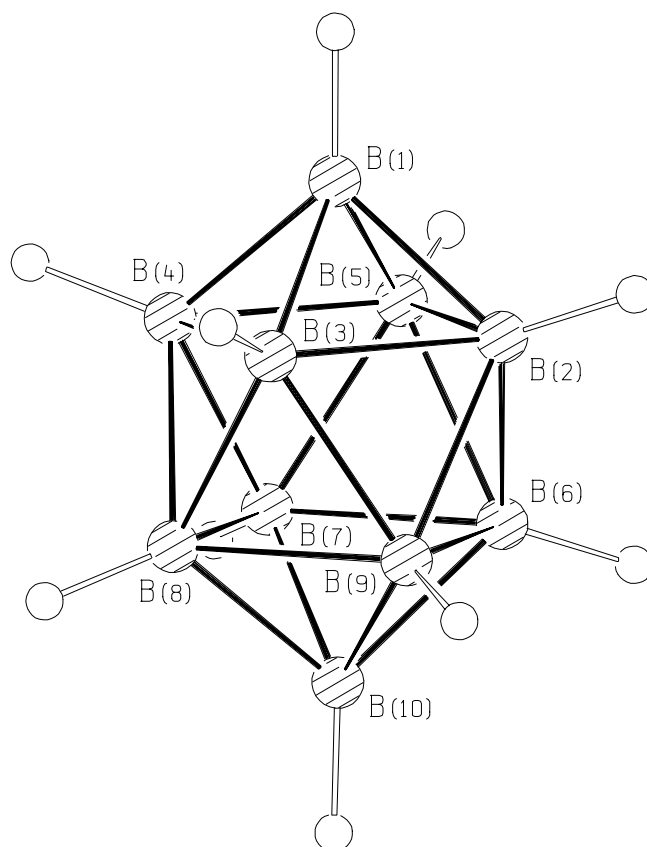


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10a**) im Kristall (ohne H-Atome)

Die Struktur des Clusterkerns ist somit homöotyp zum Kern des *closo*-Borats $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ [61] (Abbildung 33).

Abbildung 33: Molekülstruktur von $B_{10}H_{10}^{2-}$ im Kristall [61]

Verbindung **10** ist näherungsweise C_2 -rotationssymmetrisch. Abbildung 34 zeigt die zwei-zählige Drehachse durch O(15) und C(15) bei **10a** und O(18) und C(18) bei **10b**. Tabelle 6 gibt die durch die C_2 -Symmetrie vergleichbaren Abstände und die sich daraus ergebenden durchschnittlichen Abstände wieder.

Somit besitzt die Verbindung drei unterschiedlich gebundene Nickelatome; die Atome Ni(1), Ni(3), Ni(2) und Ni(4) (für **10a**) bzw. die Atome Ni(7), Ni(9), Ni(8) und Ni(10) (für **10b**) haben drei benachbarte Nickelatome. Die Atome Ni(5) und Ni(6) (für **10a**) bzw. Ni(11) und Ni(12) (für **10b**) haben nur zwei benachbarte Nickelatome. An jedes Nickelatom bindet eine terminale Carbonylgruppe und je zwei Nickelatome werden von einer weiteren verbrückenden Carbonylgruppe koordiniert. Die Abstände benachbarter Nickelatome liegen im Bereich von 238,4(1) (Ni(5)-Ni(6)) bis 287,4(2) pm (Ni(1)-Ni(3)). So liegen die Kontakte Ni(1)-Ni(3) (287,4(2) pm), Ni(1)-Ni(2) (285,9(1) pm), Ni(2)-Ni(6) (270,5(1) pm), Ni(3)-Ni(4) (287,0(2) pm) und Ni(4)-Ni(5) (267,7(1) pm) für **10a** außerhalb des Wertes für die Summe der kovalenten Radien von 250 pm. Für **10b** liegen entsprechend die Kontakte Ni(7)-Ni(9) (281,2(2)

Gang der Untersuchungen

pm), Ni(7)-Ni(8) (283,8(2) pm), Ni(8)-Ni(11) (267,4(2) pm), Ni(10)-Ni(12) (271,6(2) pm) und Ni(9)-Ni(10) (276,7(2) pm) außerhalb des Wertes für die Summe der Kovalenzradien.

Tabelle 6: Vergleichbare Abstände in **10a** und **10b** bedingt durch annähernde C₂-Symmetrie
(Vergleichbare Abstände stehen in einer Zeile; Werte in pm)

Molekül 10a				Molekül 10b				MW
Ni(1)-Ni(2)	285,9	Ni(3)-Ni(4)	287,0	Ni(7)-Ni(8)	283,8	Ni(9)-Ni(10)	276,7	283,4
Ni(2)-Ni(6)	270,5	Ni(4)-Ni(5)	267,7	Ni(8)-Ni(11)	267,4	Ni(10)-Ni(12)	271,6	269,3
Ni(1)-Ni(4)	242,5	Ni(2)-Ni(3)	244,8	Ni(7)-Ni(10)	244,8	Ni(8)-Ni(9)	248,5	245,2
Ni(1)-Ni(3)	287,4			Ni(7)-Ni(9)	281,2			284,3
Ni(5)-Ni(6)	238,4			Ni(11)-Ni(12)	241,5			240,0
P(1)-P(2)	219,9	P(3)-P(4)	220,5	P(5)-P(6)	220,3	P(7)-P(8)	222,8	220,9
Ni(1)-P(1)	244,9	Ni(3)-P(4)	244,4	Ni(7)-P(6)	241,7	Ni(9)-P(7)	247,1	244,5
Ni(1)-P(2)	222,5	Ni(3)-P(3)	221,2	Ni(7)-P(5)	226,0	Ni(9)-P(8)	221,0	222,7
Ni(2)-P(2)	226,4	Ni(4)-P(3)	223,6	Ni(8)-P(5)	222,0	Ni(10)-P(8)	222,6	223,7
Ni(2)-P(4)	222,8	Ni(4)-P(1)	225,1	Ni(8)-P(7)	223,8	Ni(10)-P(6)	226,6	224,6
Ni(5)-P(1)	241,8	Ni(6)-P(4)	244,6	Ni(12)-P(6)	243,4	Ni(11)-P(7)	242,6	243,1
Ni(5)-P(3)	231,6	Ni(6)-P(2)	229,9	Ni(12)-P(8)	230,6	Ni(11)-P(5)	229,5	230,4
Ni(5)-P(4)	244,8	Ni(6)-P(1)	244,9	Ni(12)-P(7)	244,6	Ni(11)-P(6)	248,6	245,7
Ni(1)-C(1)	177,7	Ni(3)-C(3)	177,8	Ni(7)-C(7)	176,3	Ni(9)-C(9)	177,9	177,4
Ni(2)-C(2)	178,1	Ni(4)-C(4)	178,0	Ni(8)-C(8)	178,1	Ni(10)-C(10)	178,2	178,1
Ni(5)-C(5)	176,3	Ni(6)-C(6)	176,9	Ni(12)-C(12)	177,8	Ni(11)-C(11)	180,7	177,9
Ni(1)-C(14)	191,0	Ni(3)-C(13)	191,3	Ni(7)-C(16)	193,8	Ni(9)-C(17)	189,8	191,5
Ni(2)-C(13)	191,4	Ni(4)-C(14)	191,7	Ni(8)-C(17)	193,7	Ni(10)-C(16)	190,4	191,8
Ni(5)-C(15)	192,0	Ni(6)-C(15)	189,7	Ni(12)-C(18)	191,3	Ni(11)-C(18)	189,0	190,5
O(1)-C(1)	114,0	O(3)-C(3)	116,2	O(7)-C(7)	114,8	O(9)-C(9)	114,8	115,0
O(2)-C(2)	113,9	O(4)-C(4)	115,2	O(8)-C(8)	117,2	O(10)-C(10)	116,8	115,8
O(5)-C(5)	113,8	O(6)-C(6)	114,3	O(12)-C(12)	114,0	O(11)-C(11)	116,1	114,6
O(13)-C(13)	116,9	O(14)-C(14)	116,5	O(17)-C(17)	116,2	O(16)-C(16)	118,7	117,1
O(15)-C(15)	115,6			O(18)-C(18)	119,5			117,6
P(1)-C(19)	191,3	P(4)-C(31)	190,0	P(6)-C(39)	188,8	P(7)-C(43)	190,3	190,1
P(2)-C(23)	191,7	P(3)-C(27)	190,2	P(5)-C(35)	190,8	P(8)-C(47)	191,7	191,1

Nach der „Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory“ [62] kann man **10** mit 22 Gerüst-elektronen (2n + 2 Elektronen für n Gerüst-atome) als *closo*-Cluster beschreiben.

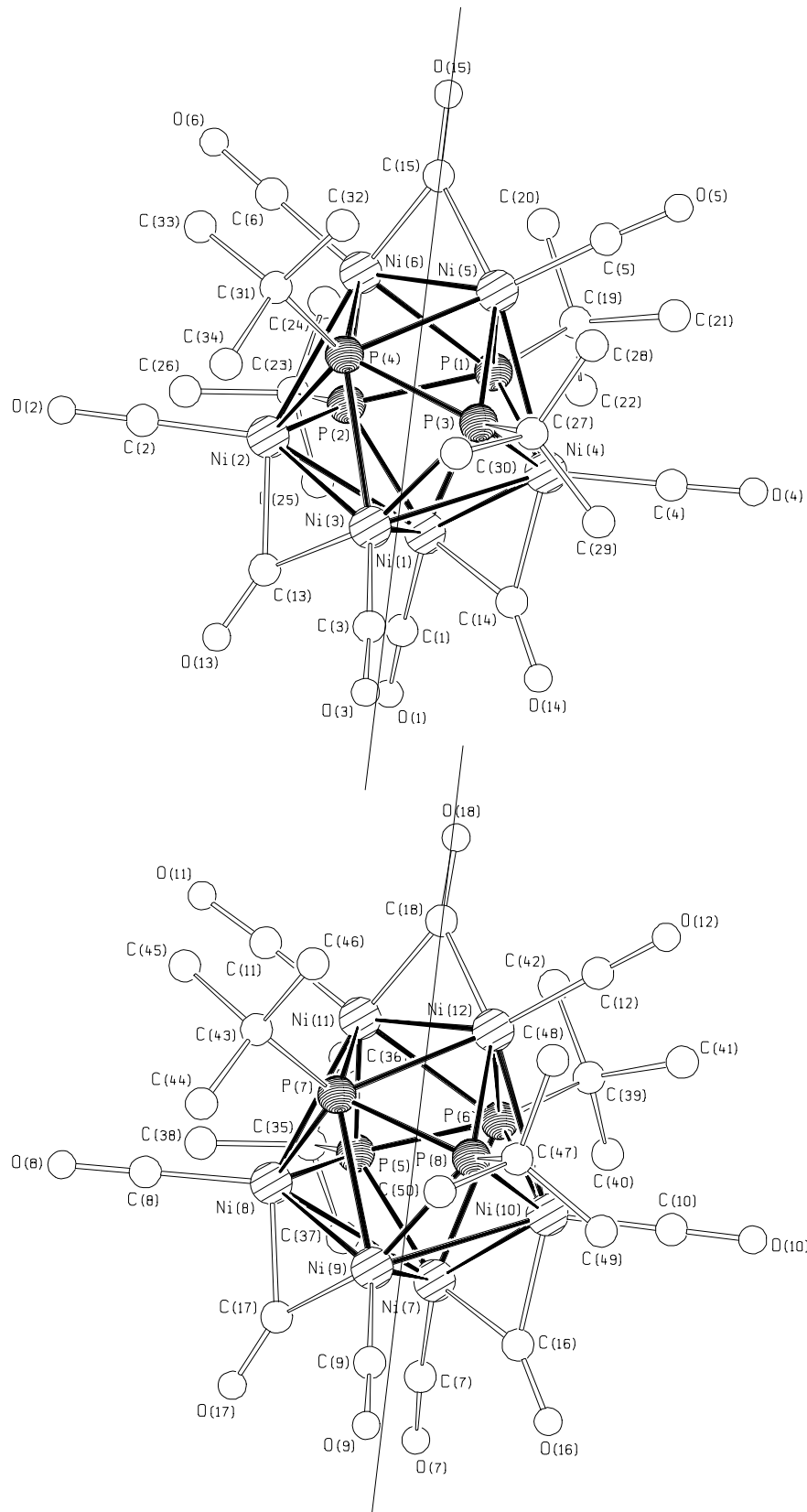


Abbildung 34: Molekülstruktur von **10a** und **10b** im Kristall (jeweils mit C₂-Achse)

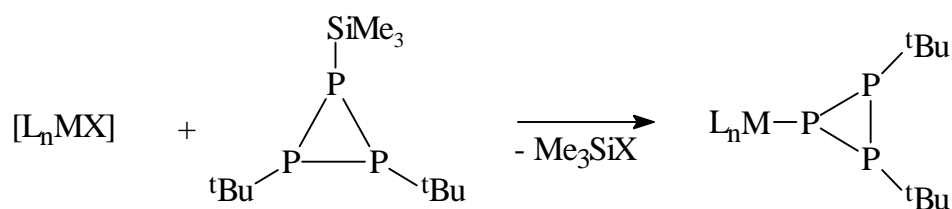
Die relativ starke Kopplung von -468,3 Hz im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwischen den P-Atomen der Diphosphengruppen deutet auf einen Doppelbindungscharakter hin. Allerdings beträgt die Länge der P-P-Bindung durchschnittlich 220,9 pm, was mehr für eine Einfachbindung spricht - doch haben vergleichende Betrachtungen über die Bindungslänge von koordinierenden Diphosphenen ergeben, daß eine Aufweitung der P-P-Bindung für koordinierte Diphosphen-Liganden nicht außergewöhnlich ist [52].

3.17 Reaktion des funktionalisierten Cyclotriphosphans

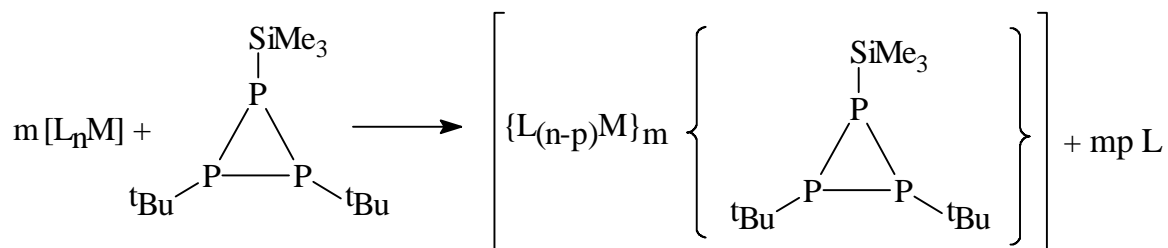
$(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ mit Übergangsmetallkomplexen

Es sollten die Reaktionsmöglichkeiten des funktionalisierten Phosphor-Dreiringes $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ gegenüber Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Dabei kann man sich prinzipiell mehrere Möglichkeiten vorstellen.

1. Reaktion mit einem Halogeno-Komplex unter Me_3SiX -Abspaltung und Koordination des Phosphoratoms an das Metallatom (X = Halogen):



2. Koordination des Ringes an einen Komplex unter Ligandabspaltung:



3. Koordination von Bruchstücken oder Reaktionsprodukten des Ringes an das Metall

3.17.1 Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ mit $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$

Setzt man den gemischtsubstituierten Dreiring $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ mit dem Eisenkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ um, kann man den ionischen Komplex $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (**11**) in geringer Ausbeute kristallisieren. Da die Ringverbindung allerdings nur in grob gereinigter Form eingesetzt werden kann, ist nicht ganz auszuschließen, daß **11** auch von der Reaktion eines Nebenproduktes herrühren kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann ein Dublett bei 272,4 ppm (mit $|^1J_{\text{PH}}| = 334$ Hz) der Verbindung **11** zugeordnet werden. Die analog aufgebaute Verbindung $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)]^+$ ist schon röntgenographisch untersucht worden [63].

3.17.2 Die Molekülstruktur von $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (**11**)

11 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. In Abbildung 35 ist die Struktur des Komplexkations **11** dargestellt. Außer dem Kation $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+$ kristallisiert je Formeleinheit noch ein $[\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ -Anion und ein unkoordiniertes THF-Molekül aus. Es handelt sich bei **11** um eine Eisenzweikernverbindung, bei der jedes Eisenatom einen η^5 -Cyclopentadienyl- und einen terminalen Carbonylliganden trägt. Die Liganden sind jeweils *cis*-ständig zueinander angeordnet. Außerdem werden die Eisenatome noch von einer Carbonyl- und einer Phosphidogruppe (${}^t\text{BuPH}$) $^-$ verbrückt. Das H-Atom am Phosphor des Phosphidoliganden konnte sowohl in der Röntgenstrukturanalyse verfeinert, als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer Kopplung von $|^1J_{\text{PH}}| = 334$ Hz nachgewiesen werden. Der Fe-Fe-Abstand liegt mit 261,2(2) pm im Bereich einer Bindung und weicht damit kaum von dem Fe-Fe-Abstand von 263,1(1) pm im $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)]^+$ [63] ab.

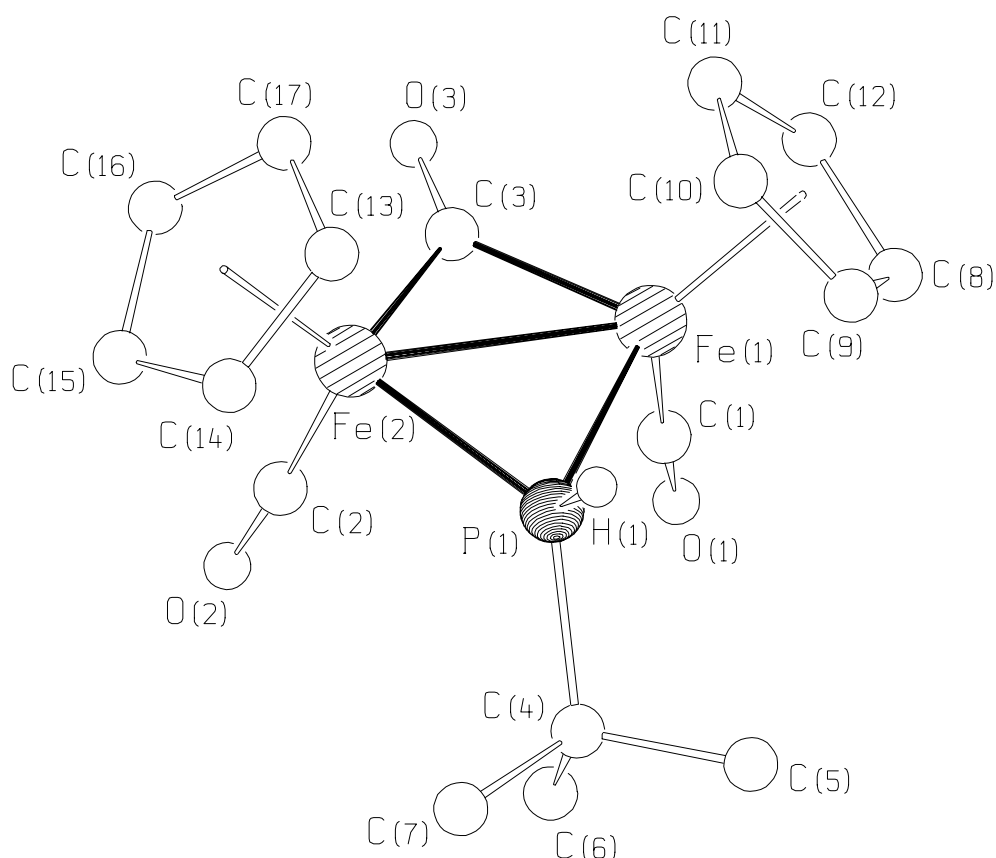


Abbildung 35: Die Molekülstruktur von $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+$ (**11**) im Kristall (ohne organische H-Atome)

Die Fe-P-Abstände liegen bei 218,4(2) pm für Fe(1)-P(1) und bei 217,8(2) für Fe(2)-P(1). Das $[\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ -Anion enthält ein Eisenatom in der Oxidationsstufe +II. Seine Fe-Cl- und Fe-O-Abstände von 227,0 bzw. 205,9 pm entsprechen dem Literaturwert [64, 65]. Die entsprechende neutrale Verbindung mit dreiwertigem Eisen hat etwas kürzere Abstände von 215,3 pm für Fe-Cl und 194,4 pm für Fe-O [66].

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der benutzten Reagenzien und dargestellten Substanzen wurden alle Arbeitsschritte an einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. Als Schutzgas wurde N_2 verwendet, welches zuvor mittels eines beheizten Kupferkatalysators von Sauerstoffspuren und durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimsstein von Feuchtigkeit befreit wurde.

Tiefe Temperaturen wurden mit Hilfe einer Kältemischung aus Aceton und flüssigem Stickstoff erreicht. Die Temperatur wurde jeweils in dem Kühlbad gemessen und als Reaktionstemperatur näherungsweise angenommen.

4.1.2 Lösungsmittel

Zur Trocknung der Lösungsmittel wurden diese mit dem geeigneten Trockenmittel in Schutzgasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert:

THF, Toluol und Diethylether wurden über Na/Benzophenon, n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan über $LiAlH_4$ getrocknet.

DMF wurde über CaH_2 getrocknet, destilliert und im Dunkeln auf Molekularsieb 4\AA aufbewahrt.

Ethanol wurde mit der berechneten Menge Natrium (+ geringer Überschuß an Natrium bis zur Trübung) getrocknet und auf Molekularsieb 4\AA destilliert.

C_6D_6 wurde mit Na/K-Legierung bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abkondensiert und auf Molekularsieb 4\AA aufbewahrt.

4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 28 der Firma Bruker. Die Substanzen wurden als KBr-Verreibung gemessen.

Die Aufnahme der 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurde mit den Geräten AC 250 und AMX 300 der Firma Bruker durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die chemischen Verschiebungen (Angabe in ppm) sind bei ^1H -NMR-Spektroskopie auf Tetramethylsilan und bei ^{31}P -NMR auf 85%ige wäßrige H_3PO_4 als externen Standard bezogen. Ein negatives Vorzeichen steht für Hochfeldverschiebung. Als internen Lock enthielten alle Proben C_6D_6 .

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer der Marken MAT 711 der Firma Varian und Finnigan MAT MS 8230 zur Verfügung.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die folgenden Elemente und Ausgangsverbindungen standen zur Verfügung:

Na, K, Mg, PCl_3 , ${}^t\text{BuCl}$, ${}^i\text{PrCl}$, Ph_2CO , CaH_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , AlCl_3 , AlEt_3 , $\text{Me}_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiAlH_4 , $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$, $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$, $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{nbd})]$, 2,4-Pentandion, Diethylphthalsäureester, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, THF, Toluol, DMF, Diethylether, Diglyme, Methanol, Aceton

4.2.1 Darstellung von ${}^t\text{BuPCl}_2$

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter werden 137,3 g (1,00 mol) PCl_3 in 400 ml Ether vorgelegt. Der Reaktionskolben wird von außen mit Aceton/Trockeneis-Kühlbad gekühlt. Dann tropft man 1,00 mol frisch bereitetes ${}^t\text{BuMgCl}$ [67] in 400 ml Ether so zu, daß die Temperatur der Reaktionsmischung $-25\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet (Kühlbadtemperatur: $-45\text{ }^\circ\text{C}$). Nun entfernt man das Kühlbad und läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Jetzt filtriert man das gebildete MgCl_2 über eine G3-Fritte ab und wäscht den Niederschlag mehrfach mit 100 ml-Portionen Ether aus. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der hellgelbe Rückstand über eine Kolonnenapparatur mit 25 cm Vigreuxkolonne und einstellbarem Rücklaufverhältnis bei einem Druck von 100 Torr fraktionierend destilliert.

Siedepunkt: $145\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ / 760 Torr, Schmelzpunkt: $49\text{ }^\circ\text{C}$

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten: 199,8 ppm (s)

Ausbeute: 85 g (53,5 mol, 53,5 %)

4.2.2 Darstellung von $({}^t\text{Bu})_3\text{P}$ und $({}^t\text{Bu})_4\text{P}$ [27]

23,3 g (0,96 mol) Magnesiumspäne werden mit 250 ml THF in einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. Das THF wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 46,6 g (0,29 mol) ${}^t\text{BuPCl}_2$ in 200 ml THF unter Rühren zugetropft. Nachdem etwa ein Drittel dieser Lösung zugegeben ist, setzt eine stark exotherme Reaktion unter Ausscheidung von MgCl_2 ein. Nach beendeter Zugabe des Dichlorphosphans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 min in der Siedehitze rühren. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand mit 250 ml n-Pentan aufgenommen. Es folgt eine Filtration über eine G3-Fritte, bei der das MgCl_2 mehrfach mit 100 ml-Portionen n-Pentan ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat entfernt man das Lösungsmittel durch Kondensation und

Experimenteller Teil

destilliert über eine Zincke-Apparatur mit einer 10 cm Vigreuxkolonne das $(P^tBu)_3$ ab. Da das Produkt bei der Destillation fest wird, muß es durch Wärmezufuhr von außen (z.B. mit einem Fön) flüssig gehalten werden. Daher hat sich eine Zincke-Apparatur bewährt, die eine direkt an die Zincke-Apparatur angeblasene Vigreux-Kolonne ohne Vakuummantel besitzt. Bei der Destillation wird aus dem selben Grund nur der Kühlfinger und nicht der Kühlmantel der Zincke-Apparatur an das Kühlwasser angeschlossen. Der Destillations-Sumpf besteht laut ^{31}P -NMR-Untersuchung nach der Destillation hauptsächlich aus $(P^tBu)_4$, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

Siedepunkt von $(P^tBu)_3$: 78 °C / 0,2 Torr

Schmelzpunkt von $(P^tBu)_3$: 40 - 41 °C

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten: $(P^tBu)_3$ (A₂B) -71,9 ppm (A); -108,1 ppm (B)
 $(P^tBu)_4$ -56,7 (s)

Ausbeute an $(P^tBu)_3$: 7,14 g (27,6 %)

4.2.3 Darstellung von iPrPCl_2

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter werden 66,7 g (0,50 mol) $AlCl_3$ und 68,7 g (0,50 mol) PCl_3 vorgelegt. Unter heftigem Rühren und externer Kühlung mit Aceton/Trockeneis tropft man 39,3 g (0,50 mol) iPrCl zu. Die Temperatur darf bei der exothermen Reaktion nicht über -35 °C ansteigen. (Hinweis: Die Temperatur sollte allerdings auch nicht zu niedrig sein, da sonst die Reaktion zu stark gehemmt wird und dann beim Auftauen die Mischung explosionsartig abreagieren kann. Auch sollte der Ansatz aus Sicherheitsgründen nicht vergrößert werden.) Sollte sich die Reaktionslösung verfestigen, so fügt man 100 ml Methylenchlorid zu. Nach vollständiger Zugabe des iPrCl wird die Lösung noch 60 min unter Rückfluß erhitzt. Nun werden 300 ml Diethylphthalsäureester unter Wasserkühlung innerhalb von 30 min zugefügt. Alle flüchtigen Bestandteile kondensiert man bei 75 °C / 2 Torr ab und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Schließlich werden 41 g (0,34 mol) fein gepulvertes Antimon langsam unter Wasserkühlung über ein Knie zugegeben und die Reaktionsmischung 30 min bei 75 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile einschließlich dem Produkt werden bei 80 °C / 10 Torr in einen, mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kolben überkondensiert. Fraktionierende Destillation über eine 25 cm Vigreuxkolonne führt zum gewünschten Produkt.

Siedepunkt: 88 °C / 202 Torr

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten: 200,2 ppm (s)

Ausbeute: 52,5 g (0,36 mol; 72,4 %)

4.2.4 Darstellung von $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ [27]

10,6 g (0,44 mol) Magnesiumspäne werden mit 1 l THF in einem 2l-Dreihalskolben vorgelegt. Das THF wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 20,2 g (0,14 mol) $^i\text{PrPCl}_2$ in 200 ml THF unter Rühren zugetropft. Nachdem etwa ein Drittel dieser Lösung zugegeben ist, setzt eine exotherme Reaktion unter Ausscheidung von MgCl_2 ein. Nach beendeter Zugabe des Dichlorphosphans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 45 min in der Siedehitze rühren. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand mit 250 ml n-Pentan aufgenommen. Es folgt eine Filtration über eine G3-Fritte, bei der das MgCl_2 mehrfach mit 100 ml-Portionen n-Pentan ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat entfernt man das Lösungsmittel durch Kondensation und destilliert wegen der kleinen Produktmenge am besten über eine Zincke-Apparatur mit einer 10 cm Vigreuxkolonne.

Siedebereich: 52-58 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten: (A_2B) -132,3 ppm (A); -128,6 ppm (B)

Ausbeute: 4,42 g (42,8 %)

4.2.5 Darstellung von $\text{KP}(\text{P}^t\text{Bu})_2$ (1-Kalium-2,3-di-*tert.*-butyl-cyclotriphosphid) [68]

In einem 250 ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 40-60 zuvor mit Essigsäureethylester entfettete Raschigringe, 2,44 g (62,4 mmol) Kalium und eine Lösung von 12,54 g (35,6 mmol) Tetra-*tert.*-butyl-cyclotetraphosphan [27] in 60 ml THF unter schwachem Rühren mit dem Magnetührer unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 2 h hat sich das Kalium unter Bildung einer klaren, braunen Lösung umgesetzt. Nach 80 h Erhitzung liegt eine dunkelbraune Suspension vor, die zur Abtrennung des feinen, dunkelgrünen Niederschlages über eine G4-Fritte filtriert wird. Die dunkelbraune Lösung enthält laut Literatur [68] 35-40 mol-% $\text{KP}(\text{P}^t\text{Bu})_2$ neben weiteren Phosphiden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand 30 min bei 0,1 Torr und 50 °C getrocknet. Dann nimmt man in 150 ml n-Hexan auf und erzeugt durch schnelles Rühren einen feinkörnigen Niederschlag. Die Suspension wird über eine G3-Fritte getrennt und der gelbgrüne Rückstand wird 3 mal mit je 50 ml n-Hexan extrahiert. Der erhaltene Feststoff besteht laut Literatur aus 50-55 mol-% des gewünschten Produktes. Das Produkt ist im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -121,9 und -224,7 ppm mit $|\text{J}_{\text{PP}}| = 269,5$ Hz charakterisierbar.

4.2.6 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ (1-Trimethylsilyl-2,3-di-*tert.*-butylcyclotriphosphan) [68]

Zu 5,88 g des Produktgemisches aus *tert.*-Butylphosphiden, das bei der Darstellung von $\text{KP}(\text{P}^t\text{Bu})_2$ erhalten wird, suspendiert in 200 ml n-Hexan, wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter starkem Rühren mit dem Magnetrührer langsam 3,33 ml Me_3SiCl (2,86 g, 26,4 mmol, 10 %iger Überschuß, bezogen auf K) getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 10 min in der Kälte nachgerührt. Anschließend erwärmt man innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur und zieht überschüssiges Me_3SiCl sofort ab, wobei das Volumen des Reaktionsgemisches auf etwa die Hälfte verringert wird. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand über eine Zincke-Apparatur mit Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Der Gehalt an Produkt läßt sich mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie auf ungefähr 80 % abschätzen.

T = ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten: $-90,7\text{ ppm}$ (P1); $-113,1\text{ ppm}$; $-224,7\text{ ppm}$; $^1J_{\text{P1P2}} = -222,4\text{ Hz}$; $^1J_{\text{P1P3}} = -309,5\text{ Hz}$; $^1J_{\text{P2P3}} = -157,5\text{ Hz}$;

Ausbeute: 2,66 g (ca. 9 mmol) Gemisch

4.2.7 Darstellung von wasserfreiem Me_3NO [69]

9,8 g Trimethylaminoxid-Dihydrat $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 130 ml getrocknetem DMF gelöst. Das DMF wird bis auf eine Menge von ca. 35 ml über eine 20cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Langsames Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt große farblose nadelförmige Kristalle. Nach dem Entfernen der restlichen DMF-Lösung mittels einer Kanüle wäscht man 2 mal mit 10 ml getrocknetem kaltem n-Pentan und trocknet das Produkt im Vakuum.

Schmelzpunkt (Me_3NO): $210\text{ }^\circ\text{C}$

4.2.8 Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ [70]

4.2.8.1 Darstellung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ [71]

In einem Becherglas werden zu einer Suspension von 21,7 g PdCl_2 (0,122 mol) in 125 ml Wasser eine Lösung von 25,0 g 2,4-Pentandion (Acetylaceton) (0,250 mol) in 50 ml Methanol unter Rühren zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren gibt man zu der sich ergebenden Mischung eine Lösung von 0,25 mol Natriumacetat (34 g des Trihydrates) in 75 ml Wasser. Die Mischung wird auf einer Heizplatte vorsichtig erwärmt und nach dem Abkühlen für mehrere Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der orange Feststoff wird mit einer Büchner-Nutsche abfiltriert, mit

etwas Wasser gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff für weitere Umsetzungen aufbewahrt.

Ausbeute: quantitativ

4.2.8.2 Darstellung von $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Et}_2$

In einen 500ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 50 ml (41,75 g; 0,366 mol) Triethylaluminium AlEt_3 über eine Spinne pipettiert. Anschließend werden vorsichtig unter Rühren und Kühlung mit einem Eisbad 21 ml (16,8 g; 0,366 mol) Ethanol gelöst in 200 ml Toluol zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und über Nacht gerührt. Man entzieht ihr im Vakuum das Lösungsmittel. Anschließend wird im Hochvakuum über eine 20 cm Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (50-54 °C bei 10^{-3} Torr).

Ausbeute: 33,49 g (0,257 mol, 70,2 %)

4.2.8.3 Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ [70]

In einem 1l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und einem Gaseinleitungsrohr werden 10,8 g (0,0355 mol) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ und 18,9 g (0,0721 mol) PPh_3 eingewogen. Die Substanzen werden in 40 ml Toluol und 200 ml Diethylether suspendiert. Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt und mit Ethen gesättigt. Das Ethen wird vorher zur Trocknung durch eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle geleitet. Unter Rühren mit einem Magnetrührer und weiterer Ethenzuführung werden zu der Mischung 12,6 ml (10,6 g, 0,082 mol) $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Et}_2$ gelöst in 60 ml Diethylether in 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wird dann ca. 40 h bei Raumtemperatur bei schwachem Gasstrom gerührt, währenddessen ein weißgrauer Niederschlag aus schwarzer Lösung ausfällt. Dieser wird dann bei 0 °C abfiltriert und zweimal mit wenig 0 °C kaltem, mit Ethen gesättigtem Diethylether gewaschen. Das Produkt wird zunächst bei 0 °C und später bei Raumtemperatur langsam im Vakuum getrocknet, da so die Gefahr der Zersetzung vermindert werden kann.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten: 23,1 ppm (s) in THF/ C_6D_6

Ausbeute: 18,5 g (0,028 mol, 78,9 %)

4.3 Darstellung der Verbindungen

4.3.1 Darstellung von $[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**1**)

Zu 0,78 g $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ (1,28 mmol) in 25 ml n-Pentan werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,30 g $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ (1,35 mmol) in 25 ml n-Pentan über eine Kanüle unter Rühren langsam zugegeben. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man bei ca. $-35\text{ }^\circ\text{C}$ eine Farbänderung von gelb nach grün-braun beobachtet. Es wird weitere 2 Tage bei RT gerührt, anschließend abfiltriert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Es entstehen wenige verwachsene gelbe Kristalle und dunkle kubische Kristalle. Letztere können durch Röntgenstrukturanalyse als Verbindung **1** charakterisiert werden.

4.3.2 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**2**)

Zu 0,21 g $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ (0,344 mmol) in 25 ml n-Pentan werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,16 g $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ (0,72 mmol) in 25 ml n-Pentan über eine Kanüle unter Rühren langsam zugegeben. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man bei ca. $-35\text{ }^\circ\text{C}$ eine Farbänderung von gelb nach grün-braun beobachtet. Es wird weitere 2 Tage bei RT gerührt, anschließend abfiltriert, im Vakuum der größte Teil des Lösungsmittels entfernt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Es entsteht ein gelbes Pulver, das sich massenspektrometrisch und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als Verbindung (**2**) charakterisieren läßt.

4.3.3 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ aus $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_3$

Man geht analog zur Darstellung von $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**2**) vor (siehe Kapitel 4.3.2, Seite 70).

4.3.4 Darstellung von $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ (**3**)

Zu 0,52 g $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ (0,85 mmol) in 25 ml THF wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,23 g $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ (0,87 mmol) über eine Kanüle unter Rühren langsam zugegeben. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man bei ca. $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Farbänderung von gelb nach grün-braun beobachtet. Die Lösung wird über Nacht gerührt, anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in n-Hexan gelöst. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich braune Kristalle der Verbindung **3**.

4.3.5 Darstellung von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**)

Zu 0,86 g $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ (1,41 mmol) in 25 ml n-Hexan wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,34 g $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ (1,29 mmol) in 25 ml n-Hexan über eine Kanüle unter Rühren langsam zugegeben. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man bei ca. $-35\text{ }^\circ\text{C}$ eine Farbänderung von gelb nach grün-braun beobachtet. Nach einigen Tagen ruhiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur entstehen hauptsächlich hexagonale, gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$, die sich aber nach und nach wieder auflösen. Im Laufe der Zeit bilden sich wenige dunkelbraun-schwarze Kristalle von **4**, die sich röntgenstrukturanalytisch untersuchen lassen.

4.3.6 Darstellung von $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-} \cdot 2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ (**5**)

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 19,0 g (0,782 mol) Mg-Späne und 4,85 g (0,0374 mol) wasserfreies NiCl_2 in 250 ml THF vorgelegt. Zu der gut gerührten, zum Sieden erhitzten Suspension werden langsam (ca. 1 Stunde) 35,7 g (0,225 mol) $^t\text{BuPCl}_2$ in 200 ml THF zugetropft. Danach wird noch 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mit 100 ml n-Hexan gewaschen, abfiltriert und mit 100 ml THF aufgenommen. Die Mischung wird erneut abfiltriert und das schwarz-braune Filtrat mit n-Heptan überschichtet. Nach einigen Tagen bilden sich wenige schwarz-braune Kristalle der Verbindung **5** neben viel dunklem Pulver und MgCl_2 -Kristallen.

4.3.7 Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**6**)

Zu einer Suspension von 0,38 g (0,508 mmol) des Olefinkomplexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ in 25 ml n-Hexan wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,15 g (0,568 mmol) $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in 25 ml n-Hexan unter Rühren über eine Kanüle zugegeben. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 Tage bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wird anschließend abfiltriert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Es bilden sich nach mehreren Tagen wenige orange Kristalle der Verbindung **6**.

4.3.8 Darstellung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (**7**)

Zu einer Suspension von 0,88 g (1,34 mmol) des Olefinkomplexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ in 25 ml n-Hexan wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0,35 g (1,32 mmol) $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in 25 ml n-Hexan unter Rühren über eine Kanüle zugegeben. Nach der Zugabe erfolgt augenblicklich ein Farbwechsel von grün über grünbraun nach rotbraun. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt

und noch 1 Tag bei 20 °C gerührt. Nach Filtration wird das Filtrat bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, erneut in n-Hexan aufgelöst und durch langsames Entfernen des Lösungsmittels über mehrere Wochen können einige gelbe stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **7** erhalten werden.

4.3.9 Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (8**)**

Zu einer Suspension von 0,63 g (0,681 mmol) $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ in 25 ml THF wird bei -70 °C eine Lösung von 0,17 g (0,643 mmol) $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in 25 ml THF unter Rühren über eine Kanüle zugegeben. Nach mehrtägigem Rühren bei 20 °C, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Aufnehmen des Feststoffes in 25 ml n-Hexan und anschließender Filtration kann man wenige dunkelrote Kristalle von **8** durch langsames Entfernen des Lösungsmittels über mehrere Wochen erhalten.

4.3.10 Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (9**)**

Zu einer Lösung von 0,40 g (1,56 mmol) des Norbornadien-Komplexes $[(\text{nbd})\text{Cr}(\text{CO})_4]$ in 25 ml n-Hexan wird bei -70 °C eine Lösung von 0,36 g (1,62 mmol) $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ in 25 ml n-Hexan unter Rühren über eine Kanüle zugegeben. Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch mehrere Tage gerührt. Nach Filtration wird der Lösung das Lösungsmittel bis auf wenige ml im Vakuum entzogen. Die so eingeeengte Lösung wird mit etwas Kieselgel 60 (= Porendurchmesser 60 Å) aufgenommen und im Vakuum getrocknet. Säulenchromatographie über eine 30/4 cm Säule mit Kieselgel 60 mit n-Hexan und Toluol als Laufmittel führt zu $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{P}^i\text{Pr})_3]$, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann [16], und zu Verbindung **9**, die bei -25 °C nach mehreren Wochen als leuchtend gelbe Kristalle aus n-Hexan kristallisiert werden kann.

4.3.11 Darstellung von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (10**)**

Zu einer -30 °C kalten Lösung von 0,30 g (1,14 mmol) $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ in 50 ml THF wird unter Rühren 0,65 ml $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (0,85 g; 5,0 mmol) mit einer Pipette zugegeben (molares Verhältnis P:Ni 3,4:5,0). Danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man bei ca. 0 °C eine Farbänderung von hellgelb nach schwarz-braun beobachtet. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur gibt man eine Lösung von 0,48 g (6,39 mmol) Me_3NO in 25 ml THF zu. Man kann keine weitere Farbveränderung beobachten, jedoch ist mit Hilfe eines Blasenjäblers Gasentwicklung beobachtbar. Nach zwei Tagen wird aus der Reaktionslösung sämtliches Lö-

sungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produkte werden durch Chromatographie über eine 30/4 cm Säule mit Kieselgel 60 (Porendurchmesser 60 Å) mit n-Hexan / Toluol / THF als Laufmittel aufgetrennt. Mit Toluol eluiert man die Verbindung **10**, welche man aus n-Hexan durch langsames Entfernen des Lösungsmittels kristallisieren kann.

4.3.12 Darstellung von [(CpFeCO)₂(μ-CO)(μ-PH^tBu)]⁺ (11**)**

Zu einer Suspension von 0,21 g (0,989 mmol) [CpFe(CO)₂Cl] (= [FpCl]) in 25 ml THF wird bei -70 °C eine Lösung von 0,25 g (0,892 mmol) des gemischtsubstituierten Dreiringes (Me₃SiP)(P^tBu)₂ in 25 ml THF unter Rühren über eine Kanüle zugegeben. Es bildet sich eine orange Lösung, die ihre Farbe beim Erwärmen auf Raumtemperatur noch vertieft. Die Lösung wird noch 2 Tage bei 20 °C gerührt, filtriert und auf wenige Milliliter eingeeengt. Nach ein paar Tagen können wenige Kristalle der Verbindung **11** erhalten werden.

4.4 IR-Spektren

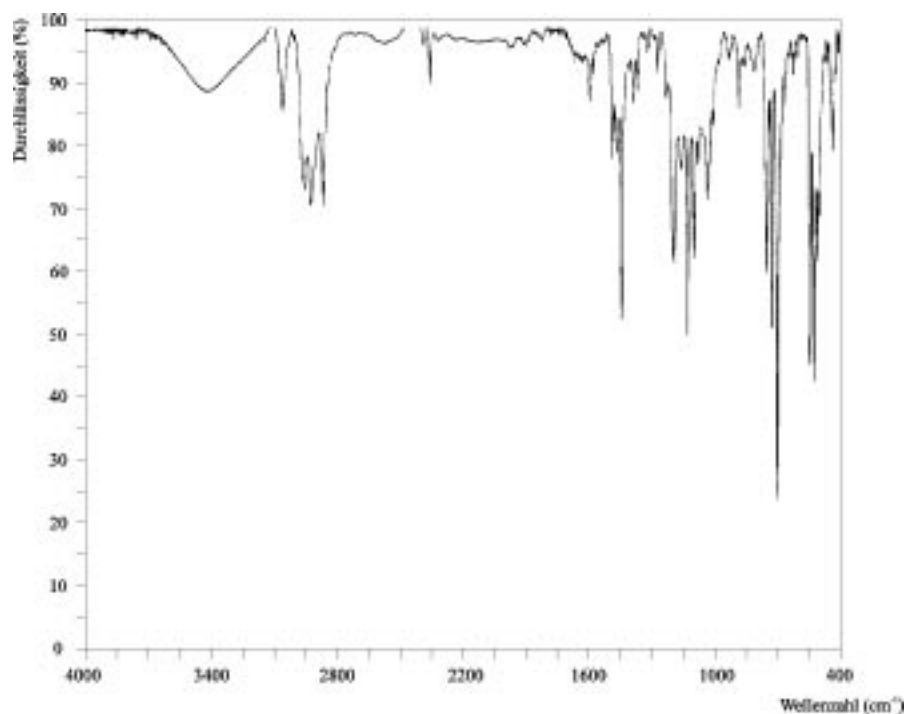
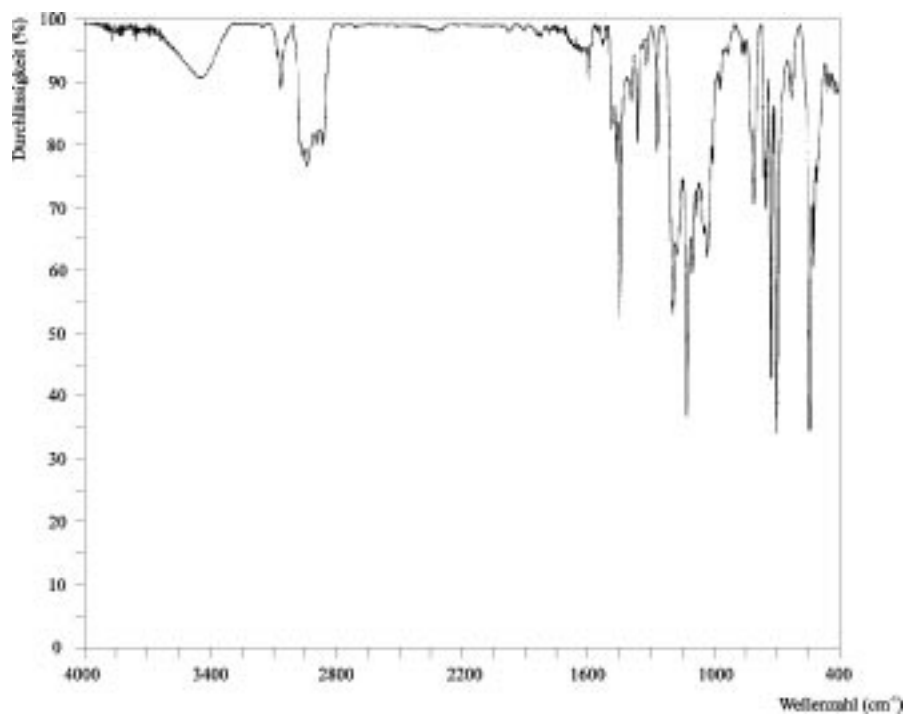
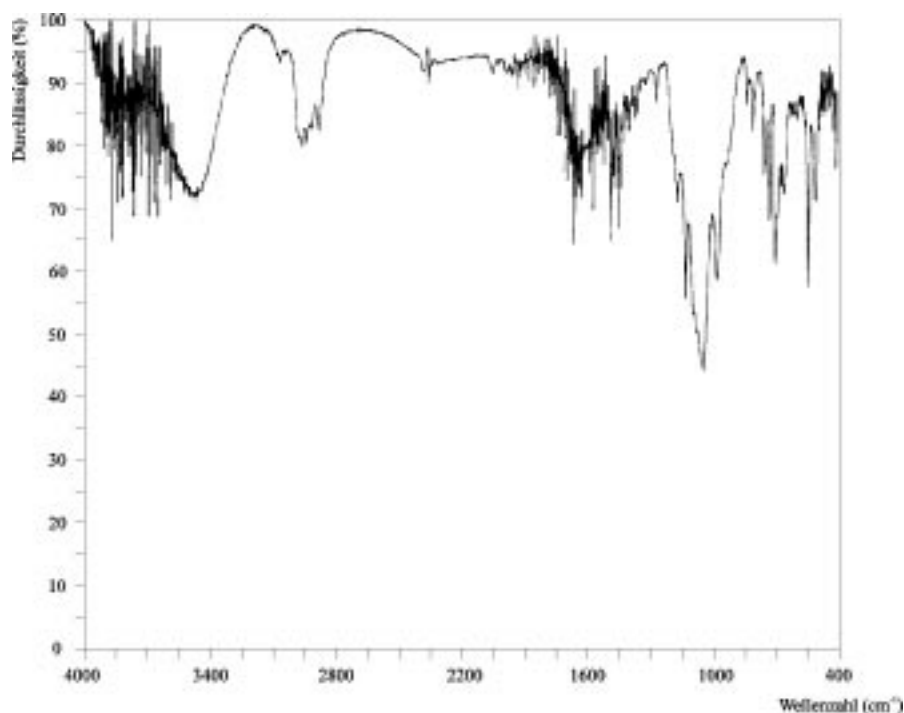


Abbildung 36: IR-Spektrum von $[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (**1**)

Bandenlagen (cm^{-1}): 3051w, 2947m, 2915m, 2857m, 2349w, 1585w, 1477m, 1458m, 1433m, 1378w, 1358w, 1262w, 1185m, 1148m, 1121s, 1089m, 1027m, 877w, 803w, 747m, 722s, 696s, 665w, 618w, 540s, 520s, 507m, 432m

Abbildung 37: IR-Spektrum von $[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$ (**3**)

Bandenlagen (cm^{-1}): 3054w, 2947m, 2928m, 2884m, 2854m, 1591w, 1478w, 1453m, 1438s, 1386w, 1357m, 1311w, 1262m, 1190s, 1184s, 1170m, 1121s, 1094s, 1071m, 1039m, 1026m, 997m, 963w, 805m, 755m, 747m, 721s, 695s, 627w, 541s, 521s, 505m, 458w, 443w, 424w, 407w

Abbildung 38: IR-Spektrum von $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**)

Bandenlagen (cm^{-1}): 2946w, 1919w, 1773w, 1735w, 1685w, 1654m, 1648w, 1636w, 1560w, 1540w, 1507w, 1477m, 1458w, 1438w, 1160w, 1121w, 1036s, 972w, 723w, 696m, 542m, 504w, 473w, 458w, 438w, 419w, 408w,

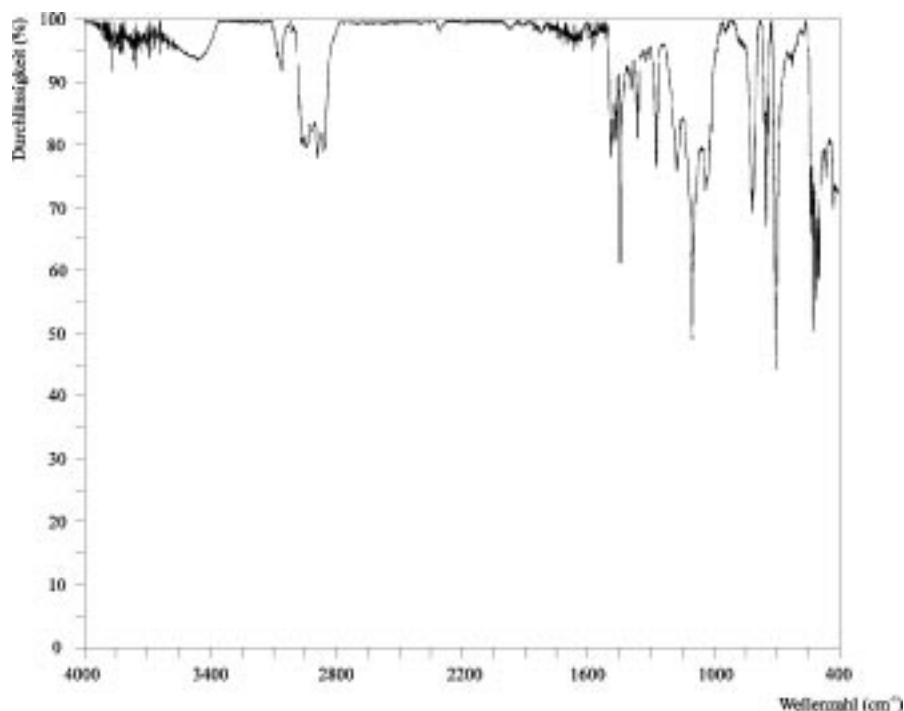


Abbildung 39: IR-Spektrum von [(PPh₃)₂Pt(P^tBu)₃] (**6**)

Bandenlagen (cm⁻¹): 3050w, 2957m, 2949m, 2927m, 2910m, 2879m, 2847m, 1735w, 1701w, 1697w, 1685w, 1654w, 1637w, 1586w, 1571w, 1560w, 1543w, 1508w, 1477m, 1467m, 1452m, 1437s, 1433s, 1381w, 1351m, 1262m, 1165m, 1093s, 1028m, 999m, 806m, 7496m, 741s, 731m, 697s, 617w, 530m, 520s, 505s, 491s, 457m, 421m

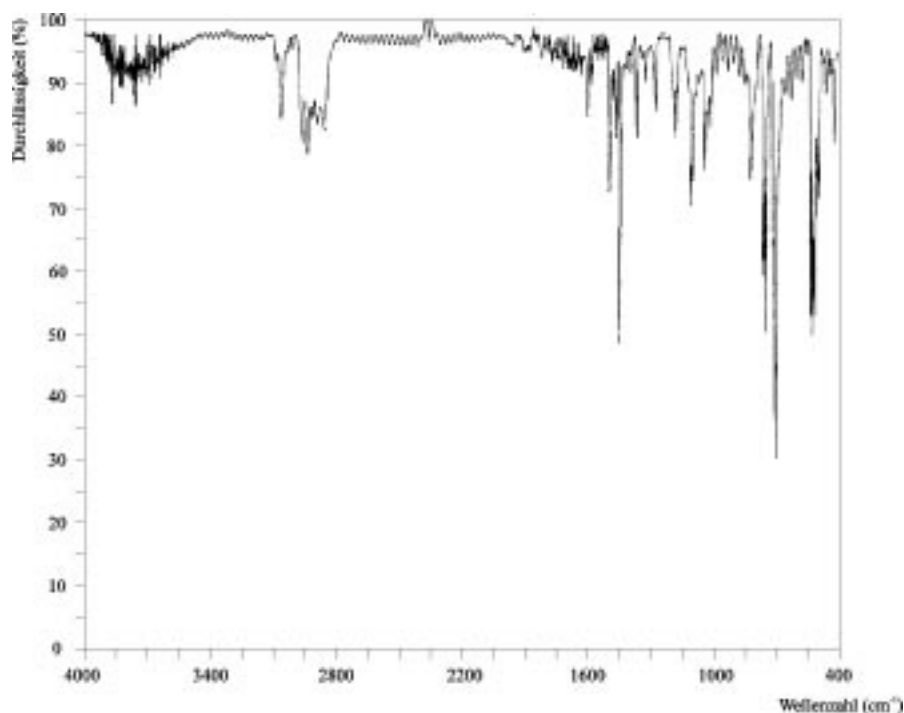
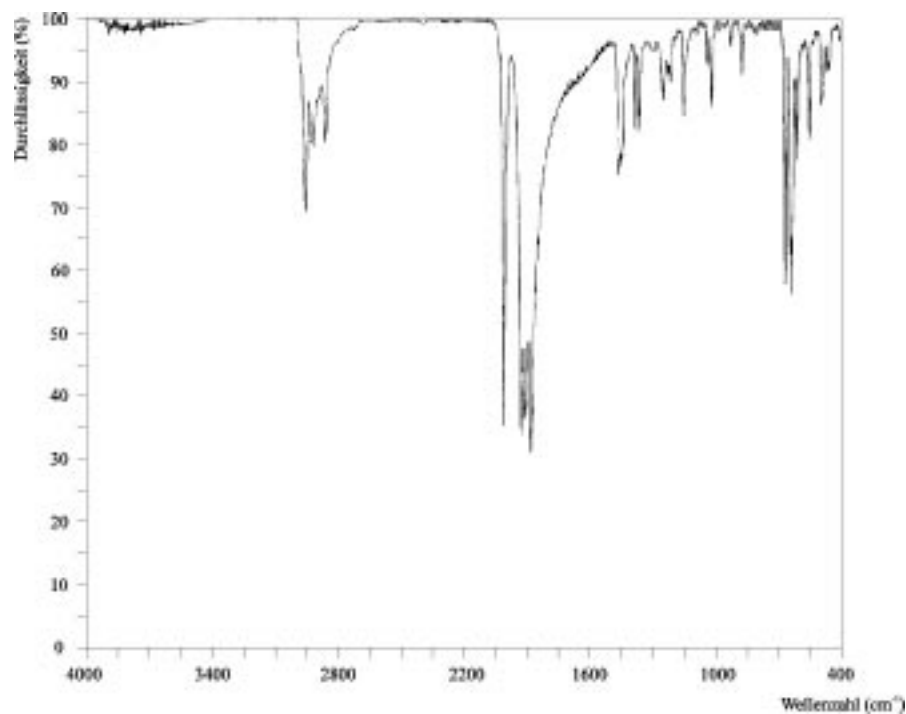
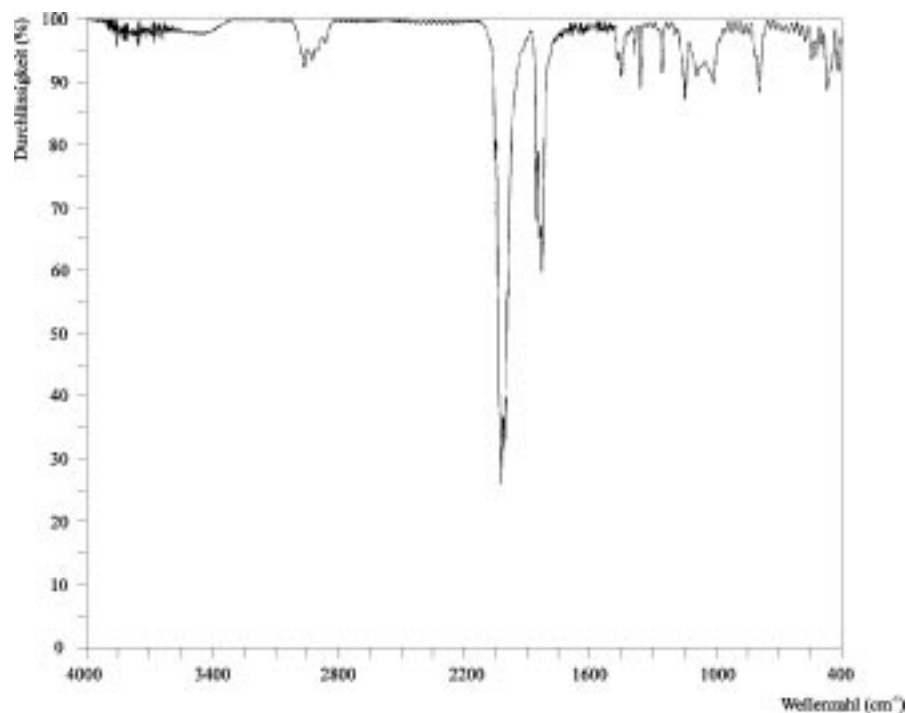


Abbildung 40: IR-Spektrum von [(PPh₃)₂Pd(P^tBu)₂] (**7**)

Bandenlagen (cm⁻¹): 3051m, 2945m, 2926m, 2899m, 2876m, 2838m, 1618w, 1585w, 1571w, 1561w, 1482m, 1466w, 1448m, 1435s, 1430s, 1350m, 1262w, 1167m, 1094m, 1086m, 1027m, 998m, 809m, 751s, 738s, 691s, 647w, 619w, 593w, 566w, 525s, 517s, 504s, 487m, 453w, 433w, 413m, 365w, 336w, 313w, 286m

Abbildung 41: IR-Spektrum von $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (**9**)

Bandenlagen (cm^{-1}): 2955m, 2918m, 2860m, 2008s, 1924s, 1906s, 1876s, 1841m, 1459m, 1453m, 1444m, 1382m, 1364m, 1287w, 1248w, 1222w, 1212w, 1150m, 1038w, 1015w, 924w, 872w, 670s, 645s, 637s, 613m, 581w, 554m, 496w, 470w, 462w

Abbildung 42: IR-Spektrum von $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**)

Bandenlagen (cm^{-1}): 2961w, 2923w, 2862w, 2057m, 2022s, 2010s, 2001s, 1992s, 1859m, 1845m, 1840m, 1832m, 1470w, 1457w, 1390w, 1364w, 1261w, 1153w, 1097w, 1017w, 585w, 556w, 532w, 507w, 482w, 427w, 407w

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf

- (a) Vierkreisdiffraktometern vom Typ STOE STADI IV und auf
- (b) Flächendetektordiffraktometern vom Typ STOE IPDS

durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Röntgenröhre mit Mo-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm). Die Kristalle wurden unter Mineralöl ausgesucht und mit wenig Öl oder mit Zweikomponentenklebstoff an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen gliedern sich in folgende Schritte:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
 - (a) von 25-30 Reflexen mit $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$
 - (b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Meßbereich aus mehreren Aufnahmen
2. Bestimmung der Reflexintensitäten
 - (a) im ϖ - oder $2\theta/\varpi$ -Abtastmodus
 - (b) durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen
3. Datenreduktion und Korrekturen
 - (a) Skalierung der Rohdaten anhand dreier Standardreflexe; Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur
 - (b) Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur
4. Strukturbestimmung mit den Programmen SHELXVOR [72], SHELXS-86 [73] und SHELXL-92 [74] an einer IBM RISC 6000 (550)-Anlage unter UNIX:

Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen; Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Als Koeffizienten a und b wurden die von SHELXL-92 vorgeschlagenen Werte übernommen. Für die ermittelten Güterwerte gilt damit:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} ; \quad wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{0.5}$$

Nach der von DEBYE und WALLER [75] abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor f_0 , der sich auf ruhende Atome bezieht, mit einem temperaturabhängigen Faktor U korrigiert.

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Der Temperaturfaktor U läßt sich mit der mittleren Auslenkung \bar{u} des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung setzen.

$$U = \langle u^2 \rangle$$

Die Koeffizienten U_{iso} bzw. U_{ij} sind definiert über die Schwingungstensoren der allgemeinen Form:

$$T = -\ln \frac{f}{f_0}$$

$$\text{mit} \quad T_{iso} = 8\pi^2 U_{iso} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$\text{bzw.} \quad T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als Drittel der Spur des U_{ij} -Tensors definiert:

Kristallstrukturuntersuchungen

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right\} \right)$$

Die Angaben m_i und m_j bezeichnen die hkl-Werte ($m_1=h$, $m_2=k$, $m_3=l$), a_i und a_j die Gitterkonstanten und a_i^* bzw. a_j^* die reziproken Gitterkonstanten.

In den folgenden Tabellen sind die Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in $^\circ$ und die U_{ij} -, U_{iso} - und U_{eq} -Werte in \AA^2 angegeben.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programmes „SCHAKAL 92“ [76] angefertigt.

5.1 [(NiPPh₃)₂(PⁱPr)₆] (1)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Pentan in Form dunkelgrüner Kristalle. Pro Formeleinheit kristallisiert ein Molekül n-Pentan mit aus.

Summenformel	C ₅₄ H ₇₂ Ni ₂ P ₈ · C ₅ H ₁₂
Molare Masse (ohne LM) (g/mol)	1086,34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	12,136(2); 12,750(2); 20,388(4)
	α ; β ; γ (°)
	92,810(10); 102,75(2); 93,380(10)
	Volumen (Å ³)
	3065,3(9)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,255
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	8,58
Meßtemperatur (K)	196(2)
Meßbereich 2 θ (°)	4,74 - 48
Gemessene Reflexe	8838
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6723 (0,0337)
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4 σ (F _o)	5168
E ² -1	0,958
Anzahl der verfeinerten Parameter	603
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,610
R-Werte (F _o > 4 σ (F _o))	R ₁ = 0,0438; wR ₂ = 0,1116
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0639; wR ₂ = 0,1229
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Ni-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Atome C(8), C(9), C(11) und C(12) wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die Lagen der C-Atome des Lösungsmittelmoleküls (C(55) bis C(59)) wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) von **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Ni(1)	0,77063(4)	0,89514(4)	0,21241(3)	0,0292(2)
Ni(2)	0,88371(5)	0,73665(5)	0,22674(3)	0,0313(2)
P(1)	0,89731(10)	0,85954(10)	0,15592(6)	0,0328(3)
P(2)	0,82596(11)	0,75670(11)	0,06413(6)	0,0394(3)
P(3)	0,74088(10)	0,66832(10)	0,13193(6)	0,0354(3)
P(4)	0,62203(10)	0,77701(10)	0,16017(6)	0,0350(3)
P(5)	0,59205(10)	0,73546(11)	0,25862(7)	0,0369(3)
P(6)	0,77364(9)	0,78457(10)	0,29256(6)	0,0313(3)
P(7)	0,75845(9)	1,05868(10)	0,23834(6)	0,0316(3)
P(8)	1,04060(10)	0,66903(10)	0,26809(6)	0,0335(3)
C(1)	1,0224(4)	0,9352(4)	0,1390(3)	0,0432(13)
C(2)	1,0826(4)	1,0036(5)	0,2015(3)	0,0496(15)
C(3)	1,1060(5)	0,8648(5)	0,1151(3)	0,058(2)
C(4)	0,7248(5)	0,8368(5)	0,0083(3)	0,0474(15)
C(5)	0,6350(5)	0,7702(5)	-0,0435(3)	0,058(2)
C(6)	0,7934(7)	0,9110(6)	-0,0264(4)	0,078(2)
C(7)	0,6716(5)	0,5489(4)	0,0759(3)	0,050(2)
C(8A)	0,7537(12)	0,4870(13)	0,0541(8)	0,061(4)
C(9A)	0,6316(28)	0,4638(27)	0,1165(17)	0,060(7)
C(11A)	0,3897(16)	0,6869(17)	0,1111(10)	0,061(5)
C(12A)	0,4454(16)	0,8831(16)	0,0908(11)	0,052(5)
C(8B)	0,7680(12)	0,4685(11)	0,0812(8)	0,056(3)
C(9B)	0,5719(7)	0,4951(7)	0,0953(5)	0,065(2)
C(11B)	0,3797(7)	0,7351(8)	0,1266(5)	0,050(2)
C(12B)	0,4610(8)	0,8811(8)	0,0671(5)	0,048(2)
C(10)	0,4816(4)	0,7717(5)	0,0972(3)	0,048(2)
C(13)	0,5601(4)	0,5912(5)	0,2676(3)	0,0456(14)
C(14)	0,4988(5)	0,5809(6)	0,3255(3)	0,058(2)
C(15)	0,6624(5)	0,5247(5)	0,2790(3)	0,056(2)
C(16)	0,7984(4)	0,8144(4)	0,3852(2)	0,0397(13)
C(17)	0,8163(5)	0,7158(5)	0,4252(3)	0,052(2)
C(18)	0,7074(5)	0,8779(5)	0,4064(3)	0,055(2)
C(19)	0,6172(4)	1,1083(4)	0,2294(2)	0,0333(12)
C(20)	0,5973(4)	1,2128(4)	0,2153(3)	0,046(2)
C(21)	0,4881(5)	1,2478(5)	0,2130(3)	0,051(2)
C(22)	0,4031(5)	1,1817(5)	0,2231(3)	0,053(2)
C(23)	0,4218(4)	1,0775(5)	0,2374(3)	0,050(2)
C(24)	0,5297(4)	1,0422(4)	0,2403(3)	0,0450(15)
C(25)	0,8236(4)	1,1026(4)	0,3261(2)	0,0353(12)
C(26)	0,9290(4)	1,0679(5)	0,3555(3)	0,0463(15)
C(27)	0,9798(5)	1,0933(5)	0,4221(3)	0,056(2)
C(28)	0,9247(5)	1,1510(5)	0,4627(3)	0,056(2)
C(29)	0,8199(5)	1,1857(5)	0,4347(3)	0,056(2)
C(30)	0,7705(5)	1,1632(5)	0,3673(3)	0,0446(14)
C(31)	0,8256(4)	1,1501(4)	0,1894(3)	0,0358(12)
C(32)	0,8005(5)	1,1313(4)	0,1198(3)	0,0441(14)
C(33)	0,8542(5)	1,1913(5)	0,0795(3)	0,057(2)
C(34)	0,9344(5)	1,2703(5)	0,1083(3)	0,060(2)
C(35)	0,9607(5)	1,2912(5)	0,1769(3)	0,059(2)

C(36)	0,9049(4)	1,2320(4)	0,2173(3)	0,0470(15)
C(37)	1,0394(4)	0,5771(4)	0,3342(2)	0,0370(12)
C(38)	0,9536(4)	0,4970(4)	0,3221(3)	0,0456(14)
C(39)	0,9459(5)	0,4236(5)	0,3691(3)	0,056(2)
C(40)	1,0237(6)	0,4286(5)	0,4292(3)	0,064(2)
C(41)	1,1104(6)	0,5071(6)	0,4422(3)	0,067(2)
C(42)	1,1192(5)	0,5818(5)	0,3959(3)	0,055(2)
C(43)	1,1063(4)	0,5890(4)	0,2112(3)	0,0381(13)
C(44)	1,1920(4)	0,5229(4)	0,2367(3)	0,048(2)
C(45)	1,2400(5)	0,4645(5)	0,1915(4)	0,061(2)
C(46)	1,2014(5)	0,4692(5)	0,1239(4)	0,064(2)
C(47)	1,1158(5)	0,5335(5)	0,0979(3)	0,058(2)
C(48)	1,0686(4)	0,5920(5)	0,1433(3)	0,0456(15)
C(49)	1,1556(4)	0,7661(4)	0,3091(3)	0,0369(13)
C(50)	1,2623(4)	0,7758(4)	0,2943(3)	0,0423(13)
C(51)	1,3452(4)	0,8507(5)	0,3277(3)	0,055(2)
C(52)	1,3237(5)	0,9176(5)	0,3781(3)	0,057(2)
C(53)	1,2177(5)	0,9102(5)	0,3930(3)	0,056(2)
C(54)	1,1341(4)	0,8364(5)	0,3594(3)	0,048(2)
C(55)	0,2030(11)	0,2578(11)	0,3427(7)	0,135(4)
C(56)	0,2945(19)	0,2315(19)	0,3868(11)	0,228(8)
C(57)	0,3829(20)	0,3056(19)	0,4075(12)	0,237(9)
C(58)	0,4881(26)	0,2778(24)	0,4547(16)	0,300(13)
C(59)	0,5634(21)	0,3472(23)	0,4850(14)	0,278(12)

Abstände (pm) in **1**

Ni(1)-Ni(2)	250,2(1)	P(1)-P(2)	221,0(2)	P(5)-C(13)	188,4(6)
Ni(1)-P(1)	217,0(1)	P(2)-P(3)	221,2(2)	P(6)-C(16)	186,2(5)
Ni(1)-P(4)	230,9(1)	P(3)-P(4)	220,4(2)	P(7)-C(25)	183,4(5)
Ni(1)-P(6)	220,6(2)	P(4)-P(5)	220,1(2)	P(7)-C(19)	183,7(4)
Ni(1)-P(7)	214,8(1)	P(5)-P(6)	220,2(2)	P(7)-C(31)	183,8(6)
Ni(2)-P(1)	220,5(2)	P(1)-C(1)	185,7(6)	P(8)-C(37)	183,1(6)
Ni(2)-P(3)	238,3(1)	P(2)-C(4)	186,9(5)	P(8)-C(49)	183,2(5)
Ni(2)-P(6)	218,3(1)	P(3)-C(7)	189,3(5)	P(8)-C(43)	184,7(4)
Ni(2)-P(8)	215,3(1)	P(4)-C(10)	188,9(4)		

Bindungswinkel (°) in **1**

P(7)-Ni(1)-P(1)	116,27(6)	P(8)-Ni(2)-P(3)	126,89(5)
P(7)-Ni(1)-P(6)	117,40(5)	P(6)-Ni(2)-P(3)	98,38(5)
P(1)-Ni(1)-P(6)	110,11(5)	P(1)-Ni(2)-P(3)	79,99(5)
P(7)-Ni(1)-P(4)	125,87(5)	P(8)-Ni(2)-Ni(1)	148,97(5)
P(1)-Ni(1)-P(4)	101,28(5)	P(6)-Ni(2)-Ni(1)	55,67(4)
P(6)-Ni(1)-P(4)	80,09(5)	P(1)-Ni(2)-Ni(1)	54,46(4)
P(7)-Ni(1)-Ni(2)	148,40(4)	P(3)-Ni(2)-Ni(1)	82,28(4)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	55,79(4)	C(1)-P(1)-Ni(1)	134,0(2)
P(6)-Ni(1)-Ni(2)	54,82(3)	C(1)-P(1)-Ni(2)	131,3(2)
P(4)-Ni(1)-Ni(2)	84,84(4)	Ni(1)-P(1)-Ni(2)	69,75(5)
P(8)-Ni(2)-P(6)	120,13(5)	C(1)-P(1)-P(2)	106,1(2)
P(8)-Ni(2)-P(1)	114,53(6)	Ni(1)-P(1)-P(2)	112,24(7)
P(6)-Ni(2)-P(1)	109,63(5)	Ni(2)-P(1)-P(2)	95,19(7)

C(4)-P(2)-P(1)	105,6(2)	C(49)-P(8)-C(43)	103,2(2)
C(4)-P(2)-P(3)	111,2(2)	C(37)-P(8)-Ni(2)	117,0(2)
P(1)-P(2)-P(3)	83,78(7)	C(49)-P(8)-Ni(2)	113,92(14)
C(7)-P(3)-P(4)	114,8(2)	C(43)-P(8)-Ni(2)	118,6(2)
C(7)-P(3)-P(2)	102,3(2)	C(2)-C(1)-P(1)	110,1(4)
P(4)-P(3)-P(2)	104,51(7)	C(3)-C(1)-P(1)	113,0(4)
C(7)-P(3)-Ni(2)	147,5(2)	C(5)-C(4)-P(2)	113,2(4)
P(4)-P(3)-Ni(2)	90,09(5)	C(6)-C(4)-P(2)	107,8(4)
P(2)-P(3)-Ni(2)	90,31(6)	C(8A)-C(7)-P(3)	111,9(7)
C(10)-P(4)-P(5)	108,9(2)	C(9B)-C(7)-P(3)	115,7(4)
C(10)-P(4)-P(3)	113,4(2)	C(9A)-C(7)-P(3)	111,5(1,2)
P(5)-P(4)-P(3)	107,95(7)	C(8B)-C(7)-P(3)	104,9(6)
C(10)-P(4)-Ni(1)	140,7(2)	C(12A)-C(10)-P(4)	107,8(8)
P(5)-P(4)-Ni(1)	90,69(6)	C(11B)-C(10)-P(4)	113,6(5)
P(3)-P(4)-Ni(1)	90,84(5)	C(12B)-C(10)-P(4)	110,7(5)
C(13)-P(5)-P(4)	115,8(2)	C(11A)-C(10)-P(4)	114,1(8)
C(13)-P(5)-P(6)	112,7(2)	C(15)-C(13)-P(5)	115,4(4)
P(4)-P(5)-P(6)	82,57(7)	C(14)-C(13)-P(5)	108,2(4)
C(16)-P(6)-Ni(2)	133,0(2)	C(18)-C(16)-P(6)	113,8(3)
C(16)-P(6)-P(5)	105,7(2)	C(17)-C(16)-P(6)	112,7(3)
Ni(2)-P(6)-P(5)	116,88(6)	C(24)-C(19)-P(7)	119,0(4)
C(16)-P(6)-Ni(1)	128,6(2)	C(20)-C(19)-P(7)	121,7(5)
Ni(2)-P(6)-Ni(1)	69,51(5)	C(26)-C(25)-P(7)	118,6(3)
P(5)-P(6)-Ni(1)	93,45(6)	C(30)-C(25)-P(7)	123,9(3)
C(25)-P(7)-C(19)	101,0(2)	C(36)-C(31)-P(7)	124,6(4)
C(25)-P(7)-C(31)	103,6(2)	C(32)-C(31)-P(7)	117,5(4)
C(19)-P(7)-C(31)	101,9(2)	C(38)-C(37)-P(8)	117,4(4)
C(25)-P(7)-Ni(1)	115,1(2)	C(42)-C(37)-P(8)	124,7(5)
C(19)-P(7)-Ni(1)	118,6(2)	C(48)-C(43)-P(8)	119,4(3)
C(31)-P(7)-Ni(1)	114,48(14)	C(44)-C(43)-P(8)	121,2(4)
C(37)-P(8)-C(49)	101,9(2)	C(50)-C(49)-P(8)	125,2(4)
C(37)-P(8)-C(43)	99,6(2)	C(54)-C(49)-P(8)	117,3(4)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in $\underline{\mathbf{1}}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	0,0270(3)	0,0283(3)	0,0328(3)	0,0012(3)	0,0077(2)	0,0038(2)
Ni(2)	0,0279(3)	0,0331(3)	0,0351(3)	0,0052(3)	0,0096(2)	0,0073(3)
P(1)	0,0302(6)	0,0347(6)	0,0349(6)	0,0035(5)	0,0096(5)	0,0049(5)
P(2)	0,0444(7)	0,0412(7)	0,0348(7)	0,0030(6)	0,0123(6)	0,0082(6)
P(3)	0,0341(6)	0,0327(6)	0,0379(7)	-0,0013(6)	0,0052(5)	0,0029(6)
P(4)	0,0285(5)	0,0366(7)	0,0378(7)	-0,0014(6)	0,0040(5)	0,0025(5)
P(5)	0,0293(6)	0,0409(7)	0,0412(7)	0,0031(6)	0,0093(5)	0,0020(6)
P(6)	0,0264(5)	0,0340(6)	0,0336(6)	0,0026(5)	0,0066(5)	0,0025(5)
P(7)	0,0299(6)	0,0312(6)	0,0336(6)	-0,0002(5)	0,0066(5)	0,0039(5)
P(8)	0,0296(6)	0,0346(7)	0,0378(7)	0,0039(6)	0,0092(5)	0,0069(5)
C(1)	0,038(3)	0,044(3)	0,051(3)	0,010(3)	0,017(2)	0,005(3)
C(2)	0,035(2)	0,049(3)	0,066(4)	0,003(3)	0,016(3)	-0,001(3)
C(3)	0,048(3)	0,061(4)	0,075(4)	0,005(3)	0,037(3)	0,002(3)
C(4)	0,055(3)	0,051(3)	0,037(3)	0,004(3)	0,009(3)	0,010(3)
C(5)	0,071(4)	0,062(4)	0,037(3)	0,008(3)	0,006(3)	0,007(3)
C(6)	0,083(5)	0,077(5)	0,074(5)	0,037(4)	0,013(4)	0,004(5)

C(7)	0,053(3)	0,041(3)	0,050(3)	-0,009(3)	0,004(3)	0,002(3)
C(10)	0,033(2)	0,061(4)	0,042(3)	-0,003(3)	-0,004(2)	0,005(3)
C(13)	0,039(3)	0,050(3)	0,045(3)	0,006(3)	0,005(2)	-0,004(3)
C(14)	0,048(3)	0,063(4)	0,070(4)	0,028(3)	0,021(3)	-0,005(3)
C(15)	0,052(3)	0,044(3)	0,070(4)	0,005(3)	0,008(3)	0,003(3)
C(16)	0,036(2)	0,052(3)	0,029(2)	0,000(2)	0,004(2)	0,000(3)
C(17)	0,058(3)	0,056(3)	0,042(3)	0,010(3)	0,009(3)	0,005(3)
C(18)	0,062(3)	0,064(4)	0,042(3)	-0,001(3)	0,020(3)	0,013(3)
C(19)	0,031(2)	0,030(2)	0,039(3)	-0,001(2)	0,007(2)	0,005(2)
C(20)	0,037(3)	0,041(3)	0,057(3)	-0,001(3)	0,008(3)	0,007(3)
C(21)	0,042(3)	0,049(3)	0,060(4)	-0,001(3)	0,002(3)	0,021(3)
C(22)	0,042(3)	0,067(4)	0,052(3)	0,001(3)	0,010(3)	0,025(3)
C(23)	0,032(3)	0,056(4)	0,066(4)	0,008(3)	0,022(3)	0,000(3)
C(24)	0,043(3)	0,041(3)	0,053(3)	0,006(3)	0,011(3)	0,014(3)
C(25)	0,037(2)	0,032(3)	0,035(3)	-0,002(2)	0,007(2)	0,002(2)
C(26)	0,040(3)	0,053(3)	0,042(3)	-0,006(3)	0,002(2)	0,004(3)
C(27)	0,040(3)	0,074(4)	0,049(3)	0,000(3)	0,002(3)	0,006(3)
C(28)	0,058(3)	0,065(4)	0,038(3)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,007(3)
C(29)	0,065(4)	0,061(4)	0,042(3)	-0,010(3)	0,014(3)	0,001(3)
C(30)	0,045(3)	0,048(3)	0,039(3)	0,000(3)	0,007(2)	0,003(3)
C(31)	0,035(2)	0,029(2)	0,045(3)	0,003(2)	0,011(2)	0,003(2)
C(32)	0,051(3)	0,040(3)	0,042(3)	0,007(3)	0,011(3)	0,000(3)
C(33)	0,071(4)	0,052(3)	0,050(4)	0,011(3)	0,018(3)	0,005(3)
C(34)	0,068(4)	0,050(4)	0,069(4)	0,018(3)	0,029(3)	0,000(3)
C(35)	0,063(4)	0,043(3)	0,069(4)	0,007(3)	0,018(3)	-0,013(3)
C(36)	0,049(3)	0,040(3)	0,051(3)	-0,001(3)	0,009(3)	-0,005(3)
C(37)	0,032(2)	0,039(3)	0,039(3)	0,003(2)	0,005(2)	0,010(2)
C(38)	0,046(3)	0,044(3)	0,049(3)	0,007(3)	0,012(2)	0,011(3)
C(39)	0,063(3)	0,042(3)	0,069(4)	0,009(3)	0,028(3)	0,005(3)
C(40)	0,078(4)	0,058(4)	0,062(4)	0,018(3)	0,021(4)	0,024(4)
C(41)	0,076(4)	0,077(5)	0,045(4)	0,021(4)	0,001(3)	0,019(4)
C(42)	0,051(3)	0,057(4)	0,055(4)	0,011(3)	0,006(3)	0,009(3)
C(43)	0,029(2)	0,034(3)	0,053(3)	0,001(2)	0,011(2)	0,006(2)
C(44)	0,041(3)	0,040(3)	0,064(4)	0,005(3)	0,014(3)	0,011(3)
C(45)	0,047(3)	0,042(3)	0,099(6)	-0,004(4)	0,026(3)	0,015(3)
C(46)	0,056(3)	0,056(4)	0,089(5)	-0,015(4)	0,036(4)	0,008(3)
C(47)	0,058(3)	0,063(4)	0,059(4)	-0,014(4)	0,027(3)	0,007(3)
C(48)	0,040(3)	0,044(3)	0,054(4)	-0,002(3)	0,016(3)	0,004(3)
C(49)	0,030(2)	0,039(3)	0,041(3)	0,002(2)	0,005(2)	0,008(2)
C(50)	0,036(2)	0,039(3)	0,055(3)	0,001(3)	0,016(2)	0,005(2)
C(51)	0,036(3)	0,054(4)	0,075(4)	-0,003(3)	0,016(3)	0,002(3)
C(52)	0,040(3)	0,052(4)	0,073(4)	-0,009(3)	0,008(3)	-0,006(3)
C(53)	0,052(3)	0,052(4)	0,062(4)	-0,015(3)	0,013(3)	-0,002(3)
C(54)	0,036(2)	0,055(3)	0,051(3)	-0,005(3)	0,010(2)	0,007(3)

5.2 [(NiPPh₃)Ni{(P^tBu)₃}₂] (3)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan in Form dunkelbrauner Kristalle. Pro Formeleinheit kristallisiert ein halbes Molekül n-Hexan mit aus.

Summenformel	C ₄₂ H ₆₉ Ni ₂ P ₇ · ½ C ₆ H ₁₄
Molare Masse (ohne LM) (g/mol)	908,21
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	11,575(5); 13,719(6); 18,276(10)
	α; β; γ (°)
	69,68(3); 80,79(3); 69,36(3)
	Volumen (Å ³)
	2544(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,242
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	9,69
Meßtemperatur (K)	200(2)
Meßbereich 2θ (°)	2,34 - 50
Gemessene Reflexe	8977
Unabhängige Reflexe	8977
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	6934
E ² -1	0,984
Anzahl der verfeinerten Parameter	484
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,821
R-Werte (F _o > 4σ(F _o))	R ₁ = 0,0385; wR ₂ = 0,1026
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0581; wR ₂ = 0,1142
Diffraktometer	STOE STADIIV

Bemerkung: Die Lagen der Ni-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Atome C(18), C(19) und C(20) wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die Lagen der C-Atome des Lösungsmittelmoleküls (C(43) bis C(45)) wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) von **3**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Ni(1)	0,70330(3)	0,60142(3)	0,19555(2)	0,02171(10)
Ni(2)	0,78238(3)	0,42134(3)	0,29768(2)	0,02139(10)
P(1)	0,82042(6)	0,56958(5)	0,28894(4)	0,0219(2)
P(2)	0,73484(7)	0,71387(6)	0,32923(4)	0,0257(2)
P(3)	0,60886(7)	0,74135(6)	0,24042(4)	0,0266(2)
P(4)	0,74283(7)	0,58231(6)	0,07833(4)	0,0273(2)
P(5)	0,67842(7)	0,44374(6)	0,09113(4)	0,0282(2)
P(6)	0,65621(6)	0,45451(6)	0,20960(4)	0,0230(2)
P(7)	0,86998(6)	0,25914(5)	0,37733(4)	0,0242(2)
C(1)	0,9817(3)	0,5755(2)	0,2556(2)	0,0297(6)
C(2)	1,0376(3)	0,5007(3)	0,2053(2)	0,0404(7)
C(3)	0,9855(3)	0,6903(3)	0,2085(3)	0,0561(10)
C(4)	1,0539(3)	0,5302(4)	0,3297(2)	0,0550(10)
C(5)	0,6590(3)	0,6720(2)	0,4295(2)	0,0314(6)
C(6)	0,7638(3)	0,6226(3)	0,4863(2)	0,0406(8)
C(7)	0,5883(3)	0,5927(3)	0,4404(2)	0,0391(7)
C(8)	0,5694(3)	0,7783(3)	0,4427(2)	0,0448(8)
C(9)	0,5818(3)	0,8906(2)	0,1797(2)	0,0339(7)
C(10)	0,5150(3)	0,9619(3)	0,2323(2)	0,0445(8)
C(11)	0,4952(3)	0,9123(3)	0,1167(2)	0,0501(9)
C(12)	0,6988(3)	0,9177(3)	0,1429(2)	0,0473(8)
C(13)	0,6759(3)	0,6856(2)	-0,0168(2)	0,0345(7)
C(14)	0,7288(4)	0,6316(3)	-0,0808(2)	0,0511(9)
C(15)	0,7260(3)	0,7807(3)	-0,0326(2)	0,0412(8)
C(16)	0,5350(3)	0,7254(3)	-0,0160(2)	0,0521(9)
C(17)	0,8176(3)	0,3195(3)	0,0904(2)	0,0356(7)
C(18A)	0,8707(7)	0,3351(6)	0,0043(4)	0,038(2)
C(19A)	0,9217(8)	0,2986(7)	0,1399(5)	0,035(2)
C(20A)	0,7768(8)	0,2192(8)	0,1402(6)	0,041(2)
C(18B)	0,8378(8)	0,3200(7)	0,0059(4)	0,042(2)
C(19B)	0,9307(8)	0,3211(8)	0,1216(5)	0,042(2)
C(20B)	0,7694(10)	0,2233(9)	0,1194(6)	0,052(3)
C(21)	0,4861(3)	0,4741(2)	0,2355(2)	0,0302(6)
C(22)	0,4586(3)	0,3728(3)	0,2352(2)	0,0437(8)
C(23)	0,4611(3)	0,4849(3)	0,3176(2)	0,0429(8)
C(24)	0,4052(3)	0,5762(3)	0,1773(2)	0,0464(8)
C(25)	0,8242(3)	0,2422(2)	0,4805(2)	0,0285(6)
C(26)	0,8231(3)	0,3240(3)	0,5096(2)	0,0410(8)
C(27)	0,7900(4)	0,3160(3)	0,5871(2)	0,0495(9)
C(28)	0,7570(3)	0,2279(3)	0,6370(2)	0,0514(9)
C(29)	0,7589(3)	0,1459(3)	0,6083(2)	0,0460(8)
C(30)	0,7925(3)	0,1523(3)	0,5315(2)	0,0368(7)
C(31)	0,8401(3)	0,1440(2)	0,3626(2)	0,0276(6)
C(32)	0,7190(3)	0,1532(3)	0,3579(2)	0,0401(8)
C(33)	0,6902(3)	0,0701(3)	0,3447(2)	0,0491(9)
C(34)	0,7833(3)	-0,0214(3)	0,3359(2)	0,0461(8)
C(35)	0,9033(3)	-0,0315(3)	0,3411(2)	0,0455(8)
C(36)	0,9331(3)	0,0506(2)	0,3545(2)	0,0386(7)
C(37)	1,0400(3)	0,2113(2)	0,3777(2)	0,0284(6)

C(38)	1,1084(3)	0,2111(3)	0,3079(2)	0,0410(8)
C(39)	1,2360(3)	0,1721(3)	0,3060(2)	0,0557(10)
C(40)	1,2962(3)	0,1325(3)	0,3742(3)	0,0603(11)
C(41)	1,2305(3)	0,1321(3)	0,4441(2)	0,0545(10)
C(42)	1,1033(3)	0,1712(3)	0,4458(2)	0,0400(7)
C(43)	0,0095(4)	0,9756(4)	0,0427(2)	0,0680(11)
C(44)	0,1127(5)	0,9941(5)	0,0697(3)	0,0835(14)
C(45)	0,1258(6)	0,9504(5)	0,1556(3)	0,103(2)

Abstände (pm) in **3**

Ni(1)-Ni(2)	248,5(1)	Ni(2)-P(7)	217,5(1)	P(3)-C(9)	189,8(3)
Ni(1)-P(1)	217,9(1)	P(1)-P(2)	220,0(1)	P(4)-C(13)	189,1(3)
Ni(1)-P(3)	220,9(1)	P(2)-P(3)	220,2(1)	P(5)-C(17)	189,0(3)
Ni(1)-P(4)	220,4(1)	P(4)-P(5)	220,4(1)	P(6)-C(21)	189,5(3)
Ni(1)-P(6)	219,0(1)	P(5)-P(6)	218,9(2)	P(7)-C(25)	183,1(3)
Ni(2)-P(1)	217,7(1)	P(1)-C(1)	189,0(3)	P(7)-C(37)	184,2(3)
Ni(2)-P(6)	216,9(1)	P(2)-C(5)	188,9(3)	P(7)-C(31)	184,3(3)

Bindungswinkel (°) in **3**

P(1)-Ni(1)-P(6)	109,93(4)	P(5)-P(4)-Ni(1)	102,89(5)
P(1)-Ni(1)-P(4)	133,20(4)	C(17)-P(5)-P(6)	106,58(11)
P(6)-Ni(1)-P(4)	76,39(4)	C(17)-P(5)-P(4)	108,71(11)
P(1)-Ni(1)-P(3)	77,31(4)	P(6)-P(5)-P(4)	76,41(4)
P(6)-Ni(1)-P(3)	131,01(4)	C(21)-P(6)-Ni(2)	120,77(10)
P(4)-Ni(1)-P(3)	134,58(4)	C(21)-P(6)-P(5)	103,50(10)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	55,18(4)	Ni(2)-P(6)-P(5)	134,69(5)
P(6)-Ni(1)-Ni(2)	54,86(4)	C(21)-P(6)-Ni(1)	112,25(10)
P(4)-Ni(1)-Ni(2)	110,56(5)	Ni(2)-P(6)-Ni(1)	69,51(4)
P(3)-Ni(1)-Ni(2)	114,85(5)	P(5)-P(6)-Ni(1)	103,87(5)
P(6)-Ni(2)-P(7)	124,26(4)	C(25)-P(7)-C(37)	102,90(13)
P(6)-Ni(2)-P(1)	110,78(4)	C(25)-P(7)-C(31)	102,44(13)
P(7)-Ni(2)-P(1)	124,79(4)	C(37)-P(7)-C(31)	101,71(13)
P(6)-Ni(2)-Ni(1)	55,64(4)	C(25)-P(7)-Ni(2)	114,71(10)
P(7)-Ni(2)-Ni(1)	173,17(3)	C(37)-P(7)-Ni(2)	116,87(10)
P(1)-Ni(2)-Ni(1)	55,25(4)	C(31)-P(7)-Ni(2)	116,10(10)
C(1)-P(1)-Ni(2)	117,67(10)	C(2)-C(1)-P(1)	107,8(2)
C(1)-P(1)-Ni(1)	114,78(10)	C(3)-C(1)-P(1)	113,6(2)
Ni(2)-P(1)-Ni(1)	69,57(4)	C(4)-C(1)-P(1)	106,0(2)
C(1)-P(1)-P(2)	103,12(10)	C(7)-C(5)-P(2)	114,9(2)
Ni(2)-P(1)-P(2)	137,97(4)	C(6)-C(5)-P(2)	105,3(2)
Ni(1)-P(1)-P(2)	103,25(5)	C(8)-C(5)-P(2)	106,3(2)
C(5)-P(2)-P(1)	109,51(10)	C(12)-C(9)-P(3)	114,4(2)
C(5)-P(2)-P(3)	109,19(10)	C(11)-C(9)-P(3)	104,9(2)
P(1)-P(2)-P(3)	77,03(5)	C(10)-C(9)-P(3)	108,1(2)
C(9)-P(3)-P(2)	103,50(11)	C(16)-C(13)-P(4)	114,1(2)
C(9)-P(3)-Ni(1)	124,23(10)	C(15)-C(13)-P(4)	105,7(2)
P(2)-P(3)-Ni(1)	102,19(5)	C(14)-C(13)-P(4)	107,4(2)
C(13)-P(4)-P(5)	102,95(11)	C(20B)-C(17)-P(5)	105,5(4)
C(13)-P(4)-Ni(1)	127,55(11)	C(19A)-C(17)-P(5)	115,5(4)

C(19B)-C(17)-P(5)	112,4(4)	C(30)-C(25)-P(7)	124,1(2)
C(18B)-C(17)-P(5)	105,5(4)	C(26)-C(25)-P(7)	117,6(2)
C(20A)-C(17)-P(5)	105,4(4)	C(32)-C(31)-P(7)	117,6(2)
C(18A)-C(17)-P(5)	108,2(3)	C(36)-C(31)-P(7)	123,4(2)
C(24)-C(21)-P(6)	111,3(2)	C(42)-C(37)-P(7)	122,4(2)
C(23)-C(21)-P(6)	107,2(2)	C(38)-C(37)-P(7)	119,4(2)
C(22)-C(21)-P(6)	108,8(2)		

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **3**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	0,0274(2)	0,0170(2)	0,0220(2)	-0,00671(14)	-0,00367(14)	-0,00694(14)
Ni(2)	0,0265(2)	0,0152(2)	0,0233(2)	-0,00529(14)	-0,00413(14)	-0,00716(14)
P(1)	0,0257(3)	0,0182(3)	0,0241(4)	-0,0080(3)	-0,0022(3)	-0,0079(3)
P(2)	0,0324(4)	0,0205(4)	0,0288(4)	-0,0115(3)	0,0009(3)	-0,0113(3)
P(3)	0,0313(4)	0,0193(3)	0,0283(4)	-0,0086(3)	-0,0022(3)	-0,0057(3)
P(4)	0,0348(4)	0,0258(4)	0,0230(4)	-0,0084(3)	-0,0025(3)	-0,0104(3)
P(5)	0,0336(4)	0,0281(4)	0,0277(4)	-0,0134(3)	-0,0038(3)	-0,0098(3)
P(6)	0,0261(3)	0,0210(3)	0,0250(4)	-0,0093(3)	-0,0023(3)	-0,0087(3)
P(7)	0,0305(4)	0,0169(3)	0,0261(4)	-0,0064(3)	-0,0039(3)	-0,0078(3)
C(1)	0,0263(14)	0,0287(15)	0,038(2)	-0,0131(13)	0,0001(12)	-0,0121(12)
C(2)	0,035(2)	0,044(2)	0,046(2)	-0,024(2)	0,0070(14)	-0,0114(14)
C(3)	0,041(2)	0,037(2)	0,088(3)	-0,019(2)	0,020(2)	-0,020(2)
C(4)	0,033(2)	0,089(3)	0,053(2)	-0,032(2)	-0,006(2)	-0,019(2)
C(5)	0,038(2)	0,034(2)	0,0267(15)	-0,0138(13)	0,0017(12)	-0,0145(13)
C(6)	0,053(2)	0,040(2)	0,034(2)	-0,0105(14)	-0,0068(15)	-0,021(2)
C(7)	0,049(2)	0,046(2)	0,031(2)	-0,0109(14)	0,0035(14)	-0,029(2)
C(8)	0,050(2)	0,045(2)	0,043(2)	-0,023(2)	0,007(2)	-0,014(2)
C(9)	0,042(2)	0,0185(14)	0,032(2)	-0,0067(12)	-0,0007(13)	-0,0010(12)
C(10)	0,056(2)	0,022(2)	0,048(2)	-0,0142(15)	0,000(2)	-0,0023(14)
C(11)	0,057(2)	0,037(2)	0,040(2)	-0,008(2)	-0,014(2)	0,005(2)
C(12)	0,058(2)	0,029(2)	0,046(2)	-0,0025(15)	0,004(2)	-0,015(2)
C(13)	0,047(2)	0,030(2)	0,0246(15)	-0,0051(12)	-0,0040(13)	-0,0125(14)
C(14)	0,083(3)	0,049(2)	0,025(2)	-0,012(2)	-0,006(2)	-0,024(2)
C(15)	0,055(2)	0,030(2)	0,035(2)	-0,0042(14)	-0,0016(15)	-0,0162(15)
C(16)	0,053(2)	0,044(2)	0,051(2)	0,001(2)	-0,021(2)	-0,014(2)
C(17)	0,040(2)	0,031(2)	0,036(2)	-0,0172(14)	-0,0019(13)	-0,0050(13)
C(21)	0,0272(14)	0,033(2)	0,037(2)	-0,0155(13)	0,0001(12)	-0,0136(12)
C(22)	0,040(2)	0,048(2)	0,054(2)	-0,017(2)	-0,002(2)	-0,026(2)
C(23)	0,033(2)	0,060(2)	0,042(2)	-0,025(2)	0,0106(14)	-0,019(2)
C(24)	0,028(2)	0,045(2)	0,059(2)	-0,010(2)	-0,0076(15)	-0,0078(14)
C(25)	0,0293(14)	0,0201(14)	0,0314(15)	-0,0057(12)	-0,0046(12)	-0,0033(11)
C(26)	0,057(2)	0,030(2)	0,036(2)	-0,0125(14)	-0,0046(15)	-0,0103(15)
C(27)	0,066(2)	0,040(2)	0,041(2)	-0,021(2)	-0,006(2)	-0,004(2)
C(28)	0,049(2)	0,059(2)	0,030(2)	-0,012(2)	0,0019(15)	-0,001(2)
C(29)	0,044(2)	0,047(2)	0,035(2)	-0,003(2)	0,0044(14)	-0,012(2)
C(30)	0,040(2)	0,032(2)	0,036(2)	-0,0064(13)	0,0000(13)	-0,0138(13)
C(31)	0,039(2)	0,0193(14)	0,0265(14)	-0,0060(11)	-0,0036(12)	-0,0114(12)
C(32)	0,042(2)	0,030(2)	0,055(2)	-0,018(2)	-0,006(2)	-0,0124(14)
C(33)	0,050(2)	0,043(2)	0,068(2)	-0,021(2)	-0,005(2)	-0,026(2)
C(34)	0,068(2)	0,031(2)	0,051(2)	-0,015(2)	-0,008(2)	-0,025(2)
C(35)	0,061(2)	0,025(2)	0,055(2)	-0,021(2)	-0,002(2)	-0,012(2)

Kristallstrukturuntersuchungen

C(36)	0,043(2)	0,026(2)	0,048(2)	-0,0140(14)	-0,0062(15)	-0,0091(14)
C(37)	0,0310(15)	0,0166(13)	0,037(2)	-0,0066(12)	-0,0034(12)	-0,0083(11)
C(38)	0,040(2)	0,034(2)	0,036(2)	-0,0028(14)	-0,0007(14)	-0,0048(14)
C(39)	0,045(2)	0,041(2)	0,059(2)	-0,002(2)	0,013(2)	-0,008(2)
C(40)	0,034(2)	0,051(2)	0,087(3)	-0,010(2)	-0,005(2)	-0,012(2)
C(41)	0,039(2)	0,059(2)	0,068(3)	-0,019(2)	-0,016(2)	-0,014(2)
C(42)	0,039(2)	0,039(2)	0,045(2)	-0,016(2)	-0,0075(14)	-0,0110(14)

5.3 $[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan in Form braunschwarzer Kristalle. Pro Formeleinheit kristallisiert ein Molekül Benzol (aus technischem Hexan) mit aus.

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{Ni}_8\text{P}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Molare Masse (g/mol)	1522,64
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\text{P}\bar{3}$
Zelldimensionen a; c (Å)	11,141(2); 17,094(3)
Volumen (Å ³)	1837,5(5)
Zahl der Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,447
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	22,13
Meßtemperatur (K)	193(2)
Meßbereich (2θ)	9,7 - 48
Gemessene Reflexe	4540
Unabhängige Reflexe (R_{int})	1892 (0,0255)
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1672
$ E^2 - 1 $	1,048
Anzahl der verfeinerten Parameter	126
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	1,371
R-Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	$R_1 = 0,0446$; $wR_2 = 0,1483$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0496$; $wR_2 = 0,1540$
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Ni-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der C-Atome des Lösungsmittelmoleküls (C(1L) und C(2L)) wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) von **4**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Ni(1)	0,0000	0,0000	0,14299(6)	0,0259(3)
Ni(2)	0,18092(6)	0,16334(6)	0,04308(3)	0,0288(3)
P(1)	0,0000	0,0000	0,27349(12)	0,0270(5)
P(2)	0,01952(12)	0,19528(13)	0,08664(7)	0,0273(4)
C(1)	-0,0892(5)	0,0810(5)	0,3224(3)	0,0302(10)
C(2)	-0,0446(6)	0,1530(6)	0,3935(3)	0,0379(12)
C(3)	-0,1170(6)	0,2084(6)	0,4286(3)	0,0470(14)
C(4)	-0,2373(6)	0,1912(6)	0,3950(3)	0,0468(14)
C(5)	-0,2841(6)	0,1210(6)	0,3241(4)	0,0456(13)
C(6)	-0,2097(6)	0,0661(6)	0,2887(3)	0,0378(12)
C(7)	0,0320(5)	0,3587(5)	0,1266(3)	0,0330(11)
C(8)	0,1121(6)	0,4720(5)	0,0661(4)	0,0433(13)
C(9)	-0,1147(6)	0,3366(6)	0,1336(4)	0,0464(13)
C(10)	0,1085(7)	0,4014(6)	0,2049(3)	0,0504(15)
C(1L)	0,4758(8)	-1,2472(7)	0,3922(4)	0,0131(15)
C(2L)	0,4205(7)	-1,3888(7)	0,3928(4)	0,0120(15)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

A:	-y,x-y,z
B:	-x+y,-x,z
C:	y,-x+y,-z
D:	x-y,x,-z
E:	-y-1,x-y-3,z
F:	-x+y+2,-x-1,z

Abstände (pm) in **4**

Ni(1)-P(1)	223,1(2)	Ni(1)-Ni(2B)	257,4(1)	P(1)-C(1A)	184,3(5)
Ni(1)-P(2A)	228,8(1)	Ni(2)-P(2)	213,4(1)	P(1)-C(1)	184,3(5)
Ni(1)-P(2B)	228,8(1)	Ni(2)-P(2B)	214,3(1)	P(1)-C(1B)	184,3(5)
Ni(1)-P(2)	228,8(1)	Ni(2)-P(2C)	222,2(1)	P(2)-C(7)	188,3(5)
Ni(1)-Ni(2)	257,4(1)	Ni(2)-Ni(2C)	242,4(1)	P(2)-Ni(2A)	214,3(1)
Ni(1)-Ni(2A)	257,4(1)	Ni(2)-Ni(2D)	242,4(1)	P(2)-Ni(2D)	222,2(1)

Bindungswinkel ($^\circ$) in **4**

P(1)-Ni(1)-P(2A)	114,90(4)	P(2)-Ni(1)-Ni(2)	51,67(4)
P(1)-Ni(1)-P(2B)	114,90(4)	Ni(2B)-Ni(1)-Ni(2)	80,76(3)
P(2A)-Ni(1)-P(2B)	103,54(4)	P(1)-Ni(1)-Ni(2A)	131,58(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)	114,90(4)	P(2A)-Ni(1)-Ni(2A)	51,67(4)
P(2A)-Ni(1)-P(2)	103,54(4)	P(2B)-Ni(1)-Ni(2A)	113,52(5)
P(2B)-Ni(1)-P(2)	103,54(4)	P(2)-Ni(1)-Ni(2A)	51,89(3)
P(1)-Ni(1)-Ni(2B)	131,58(2)	Ni(2B)-Ni(1)-Ni(2A)	80,76(3)
P(2A)-Ni(1)-Ni(2B)	51,89(3)	Ni(2)-Ni(1)-Ni(2A)	80,76(3)
P(2B)-Ni(1)-Ni(2B)	51,67(4)	P(2)-Ni(2)-P(2B)	114,39(7)
P(2)-Ni(1)-Ni(2B)	113,52(5)	P(2)-Ni(2)-P(2C)	112,22(5)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	131,58(2)	P(2B)-Ni(2)-P(2C)	111,89(5)
P(2A)-Ni(1)-Ni(2)	113,52(5)	P(2)-Ni(2)-Ni(2C)	128,77(4)
P(2B)-Ni(1)-Ni(2)	51,89(3)	P(2B)-Ni(2)-Ni(2C)	57,85(4)

P(2C)-Ni(2)-Ni(2C)	54,48(4)	C(7)-P(2)-Ni(2)	128,8(2)
P(2)-Ni(2)-Ni(2D)	57,95(4)	C(7)-P(2)-Ni(2A)	126,6(2)
P(2B)-Ni(2)-Ni(2D)	128,59(4)	Ni(2)-P(2)-Ni(2A)	102,47(6)
P(2C)-Ni(2)-Ni(2D)	54,71(4)	C(7)-P(2)-Ni(2D)	115,1(2)
Ni(2C)-Ni(2)-Ni(2D)	86,92(4)	Ni(2)-P(2)-Ni(2D)	67,58(4)
P(2)-Ni(2)-Ni(1)	57,25(3)	Ni(2A)-P(2)-Ni(2D)	67,44(4)
P(2B)-Ni(2)-Ni(1)	57,17(3)	C(7)-P(2)-Ni(1)	133,8(2)
P(2C)-Ni(2)-Ni(1)	135,45(4)	Ni(2)-P(2)-Ni(1)	71,08(4)
Ni(2C)-Ni(2)-Ni(1)	96,09(2)	Ni(2A)-P(2)-Ni(1)	70,93(4)
Ni(2D)-Ni(2)-Ni(1)	96,09(2)	Ni(2D)-P(2)-Ni(1)	111,02(6)
C(1A)-P(1)-C(1)	101,0(2)	C(6)-C(1)-P(1)	118,5(4)
C(1A)-P(1)-C(1B)	101,0(2)	C(2)-C(1)-P(1)	123,3(4)
C(1)-P(1)-C(1B)	101,0(2)	C(8)-C(7)-P(2)	106,5(3)
C(1A)-P(1)-Ni(1)	117,0(2)	C(10)-C(7)-P(2)	112,2(3)
C(1)-P(1)-Ni(1)	117,0(2)	C(9)-C(7)-P(2)	108,5(3)
C(1B)-P(1)-Ni(1)	117,0(2)		

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **4**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	0,0281(4)	0,0281(4)	0,0216(6)	0,000	0,000	0,0141(2)
Ni(2)	0,0309(4)	0,0314(4)	0,0250(4)	0,0000(2)	-0,0001(2)	0,0163(3)
P(1)	0,0297(7)	0,0297(7)	0,0216(10)	0,000	0,000	0,0149(4)
P(2)	0,0309(7)	0,0277(6)	0,0236(7)	-0,0013(5)	-0,0006(4)	0,0149(5)
C(1)	0,036(3)	0,029(2)	0,027(2)	0,004(2)	0,005(2)	0,017(2)
C(2)	0,042(3)	0,042(3)	0,032(3)	-0,002(2)	0,000(2)	0,022(2)
C(3)	0,054(4)	0,045(3)	0,043(3)	-0,004(3)	0,007(3)	0,026(3)
C(4)	0,055(4)	0,047(3)	0,049(3)	0,002(3)	0,014(3)	0,034(3)
C(5)	0,041(3)	0,051(3)	0,052(3)	0,008(3)	0,004(3)	0,028(3)
C(6)	0,041(3)	0,041(3)	0,033(3)	0,000(2)	0,000(2)	0,022(2)
C(7)	0,041(3)	0,031(3)	0,030(3)	-0,002(2)	0,001(2)	0,020(2)
C(8)	0,043(3)	0,033(3)	0,052(3)	0,006(2)	0,002(3)	0,018(2)
C(9)	0,053(3)	0,046(3)	0,052(3)	0,001(3)	0,008(3)	0,033(3)
C(10)	0,073(4)	0,037(3)	0,041(3)	-0,011(2)	-0,017(3)	0,028(3)

5.4 $[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-} \cdot$

$2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+ \text{ (5)}$

Die Verbindung kristallisiert aus THF nach Überschichten mit n-Heptan als braun-schwarze Kristalle aus.

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{122}\text{Cl}_6\text{Mg}_4\text{Ni}_{10}\text{O}_4\text{P}_{14} \cdot \text{Mg} \cdot \text{C}_{48}\text{H}_{96}\text{Cl}_6\text{Mg}_4\text{O}_{12}$
Molare Masse (nur Anion) (g/mol)	1095,03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	17,272(4); 19,505(4); 23,583(5)
	β (°)
	103,45(3)
	Volumen (Å ³)
	7727(3)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,393
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	16,6
Meßtemperatur (K)	200(2)
Meßbereich (2 θ)	4,1 - 51,8
Gemessene Reflexe	22440
Unabhängige Reflexe (R_{int})	13787 (0,1240)
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3407
$ E^2-1 $	0,904
Anzahl der verfeinerten Parameter	404
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,520
R-Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	$R_1 = 0,0891$; $wR_2 = 0,1630$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,2657$; $wR_2 = 0,2598$
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Ni-, P- und der meisten Cl-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Atome Mg(1), Mg(2) und Cl(6) der $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]^{3+}$ -Einheit wurden aufgrund großer Schwingungstensoren auf Splitlagen verfeinert. Die Strukturlösung in den Raumgruppen mit niedrigerer Symmetrie $\text{P}\bar{1}$, P2_1 und Pc verbesserte die Strukturlösung nicht. Die Ursache für die großen Schwingungsellipsoide dürfte somit in der schlechten Quali-

tät des Kristalls liegen. Es wurden keine Lagen von H-Atomen berechnet. Die *tert.*-Butylgruppen wurden als starre, um die P-C-Bindung drehbare Gruppen mit idealisierten C-C-Bindungslängen von 154 pm und mit Tetraederwinkeln verfeinert.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) von **5**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Ni(1)	0,52962(12)	0,61873(9)	0,57871(7)	0,0488(5)
Ni(2)	0,39117(12)	0,58197(9)	0,54672(8)	0,0498(5)
Ni(3)	0,35951(12)	0,57297(9)	0,44013(8)	0,0499(5)
Ni(4)	0,48127(13)	0,59372(9)	0,40715(8)	0,0523(5)
Ni(5)	0,58730(12)	0,62246(9)	0,49351(8)	0,0517(5)
Cl(1)	0,4601(2)	0,6313(2)	0,4902(2)	0,0518(9)
Cl(2)	0,6645(3)	0,5945(2)	0,7780(1)	0,0604(10)
Cl(3)	0,1286(3)	0,4580(3)	0,3481(2)	0,0890(15)
P(1)	0,4538(3)	0,5951(2)	0,6395(2)	0,0570(10)
P(2)	0,2743(3)	0,5481(2)	0,4934(2)	0,0595(10)
P(3)	0,3689(3)	0,5538(2)	0,3497(2)	0,0640(12)
P(4)	0,6044(3)	0,6173(2)	0,4035(2)	0,0639(12)
P(5)	0,6569(3)	0,6316(2)	0,5854(2)	0,0623(11)
P(6)	0,6080(3)	0,5700(3)	0,6779(2)	0,0765(13)
P(7)	0,2609(3)	0,4777(2)	0,3963(2)	0,0762(13)
Mg(1A)	0,3874(8)	0,4882(5)	0,6590(5)	0,057(2)
Mg(2A)	0,2710(7)	0,4622(6)	0,5685(5)	0,060(3)
Cl(6A)	0,2648(7)	0,4986(5)	0,6676(5)	0,074(3)
Mg(1B)	0,4388(11)	0,4746(6)	0,6679(6)	0,081(3)
Mg(2B)	0,2746(11)	0,4335(9)	0,5418(8)	0,100(4)
Cl(6B)	0,2407(8)	0,4850(5)	0,6462(6)	0,076(3)
Mg(5)	0,5000	0,5000	0,5000	0,058(2)
C(1)	0,4243(13)	0,6694(10)	0,6752(9)	0,083(5)
C(2)	0,3547(32)	0,6645(53)	0,7056(32)	0,280(35)
C(3)	0,3985(53)	0,7119(44)	0,6189(26)	
C(4)	0,4960(24)	0,7041(27)	0,7162(21)	0,203(19)
C(5)	0,1865(12)	0,6078(9)	0,4895(8)	0,096(6)
C(6)	0,1160(17)	0,5682(15)	0,5032(14)	0,147(10)
C(7)	0,1601(19)	0,6421(13)	0,4293(8)	0,130(9)
C(8)	0,2144(28)	0,6632(17)	0,5364(11)	0,213(20)
C(9)	0,3133(9)	0,6143(6)	0,2932(6)	0,069(4)
C(10)	0,3528(15)	0,6176(13)	0,2409(10)	0,133(9)
C(11)	0,3152(14)	0,6859(8)	0,3209(9)	0,098(6)
C(12)	0,2264(10)	0,5906(12)	0,2720(11)	0,123(8)
C(13)	0,6199(10)	0,7009(7)	0,3683(7)	0,073(5)
C(14)	0,7058(10)	0,7250(17)	0,3940(15)	0,167(13)
C(15)	0,5612(12)	0,7556(10)	0,3798(11)	0,108(7)
C(16)	0,6078(20)	0,6900(18)	0,3021(8)	0,173(14)
C(17)	0,7020(6)	0,7180(5)	0,6098(5)	0,074(5)
C(18)	0,7779(7)	0,7292(7)	0,5873(6)	0,123(8)
C(19)	0,7222(6)	0,7244(5)	0,6768(5)	0,130(9)
C(20)	0,6394(7)	0,7724(5)	0,5832(6)	0,113(7)
O(1A)	0,4565(7)	0,4562(5)	0,7573(4)	0,079(7)

Kristallstrukturuntersuchungen

O(1B)	0,4149(7)	0,4739(5)	0,7459(4)	0,054(5)
C(21A)	0,3694(8)	0,4627(6)	0,7884(4)	0,082(10)
C(24A)	0,5080(7)	0,4776(6)	0,7821(4)	0,109(15)
C(21B)	0,4098(8)	0,4049(6)	0,7786(4)	0,089(11)
C(24B)	0,4941(8)	0,5151(6)	0,7997(4)	0,137(20)
C(22)	0,4136(9)	0,4365(8)	0,8385(4)	0,164(13)
C(23)	0,4334(10)	0,4943(8)	0,8498(4)	0,198(18)
O(2A)	0,1714(7)	0,3828(7)	0,5297(5)	0,079(6)
O(2B)	0,1672(6)	0,4151(7)	0,5522(5)	0,077(6)
C(25A)	0,1085(6)	0,3876(7)	0,5820(6)	0,090(11)
C(26A)	0,0670(7)	0,3436(8)	0,5668(6)	0,138(20)
C(25B)	0,1405(7)	0,3459(7)	0,5739(6)	0,143(21)
C(26B)	0,0780(8)	0,3057(8)	0,5493(6)	0,117(16)
C(27)	0,0721(8)	0,3196(9)	0,4987(6)	0,171(13)
C(28)	0,1324(8)	0,3833(8)	0,4891(5)	0,188(15)
Mg(3)	0,2000(4)	0,9251(3)	0,4571(2)	0,0707(15)
Mg(4)	0,0925(3)	0,9457(2)	0,3309(2)	0,0590(13)
Cl(7)	0,1213(3)	0,8382(2)	0,3921(2)	0,0782(13)
Cl(8)	0,0801(3)	1,0034(3)	0,4228(2)	0,0829(14)
Cl(9)	0,2386(3)	0,9683(3)	0,3689(2)	0,0825(13)
O(3)	0,1569(10)	0,8898(7)	0,5263(6)	0,091(4)
C(29)	0,1933(29)	0,8520(22)	0,5801(20)	0,175(14)
C(30)	0,1272(36)	0,8597(27)	0,6133(21)	0,194(17)
C(31)	0,0626(28)	0,8439(23)	0,5717(22)	0,176(15)
C(32)	0,0725(30)	0,8945(24)	0,5240(23)	0,193(17)
O(4)	0,2629(11)	1,0026(8)	0,5117(7)	0,101(4)
C(33)	0,2361(19)	1,0406(13)	0,5550(13)	0,110(7)
C(34)	0,2754(34)	1,1070(24)	0,5571(23)	0,176(15)
C(35)	0,3624(50)	1,0946(34)	0,5312(33)	0,219(22)
C(36)	0,3264(35)	1,0336(24)	0,5017(24)	0,172(15)
O(5)	0,3015(10)	0,8651(7)	0,4786(7)	0,095(4)
C(37)	0,3666(33)	0,8662(22)	0,5284(22)	0,170(13)
C(38)	0,4460(35)	0,8506(24)	0,4990(25)	0,180(16)
C(39)	0,4071(24)	0,8297(16)	0,4482(16)	0,133(9)
C(40)	0,3234(22)	0,8156(15)	0,4405(15)	0,125(9)
O(6)	0,1141(8)	0,8989(6)	0,2572(5)	0,073(3)
C(41A)	0,1640(34)	0,8329(26)	0,2668(23)	0,090(13)
C(42A)	0,1580(37)	0,8233(33)	0,2014(23)	0,094(16)
C(41B)	0,1849(18)	0,8570(14)	0,2524(12)	0,037(6)
C(42B)	0,1412(32)	0,7957(28)	0,2059(19)	0,078(13)
C(43)	0,0807(18)	0,8475(13)	0,1692(12)	0,107(7)
C(44)	0,0774(14)	0,9124(10)	0,1962(9)	0,085(5)
O(7)	0,0703(8)	1,0372(5)	0,2862(5)	0,068(3)
C(45A)	0,1300(39)	1,1032(28)	0,3041(29)	0,114(15)
C(45B)	0,1332(17)	1,0778(14)	0,2725(13)	0,045(6)
C(46)	0,0985(39)	1,1452(26)	0,2485(25)	0,187(17)
C(47)	0,0140(35)	1,1284(25)	0,2290(23)	0,177(15)
C(48)	-0,0068(18)	1,0706(13)	0,2693(13)	0,111(7)
O(8)	-0,0253(8)	0,9155(6)	0,3023(5)	0,072(3)
C(49)	-0,0469(16)	0,8471(11)	0,2817(10)	0,092(6)
C(50)	-0,1000(18)	0,8178(12)	0,3209(13)	0,106(7)
C(51)	-0,1169(21)	0,8776(16)	0,3559(14)	0,126(9)

C(52) -0,0899(18) 0,9377(13) 0,3250(13) 0,109(7)

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome

': -x+1, -y+1, -z+1

Abstände (pm) in **5**

Ni(1)-Ni(2)	244,2(3)	P(3)-C(9)	186,9(1,4)	Mg(5)-Ni(1')	293,8(2)
Ni(1)-Ni(5)	244,3(3)	P(3)-P(6')	255,6(7)	O(1A)-C(24A)	103
Ni(2)-Ni(3)	245,1(3)	P(4)-C(13)	187,8(1,5)	O(1A)-C(21B)	145
Ni(4)-Ni(5)	246,6(3)	P(4)-Mg(2B')	240(2)	O(1A)-C(24B)	156
Ni(1)-Cl(1)	216,6(4)	P(4)-Mg(1B')	245,3(1,3)	O(1A)-C(21A)	182
Ni(2)-Cl(1)	220,4(4)	P(4)-Mg(1A')	255,3(1,0)	O(1B)-C(21A)	143
Ni(4)-Cl(1)	220,0(4)	P(4)-Mg(2A')	260,9(1,2)	O(1B)-C(21B)	156
Ni(5)-Cl(1)	218,7(5)	P(5)-C(17)	188,9(1,1)	O(1B)-C(24A)	164
Ni(1)-P(1)	220,3(4)	P(5)-P(7')	254,2(7)	O(1B)-C(24B)	182
Ni(1)-P(5)	218,2(5)	P(6)-P(3')	255,6(7)	O(2A)-C(28)	103
Ni(1)-P(6)	259,6(5)	P(7)-P(5')	254,2(7)	O(2A)-C(25B)	147
Ni(1)-Mg(5)	293,7(2)	Mg(1A)-O(1B)	201,3(1,3)	O(2A)-C(25A)	183
Ni(2)-P(2)	221,6(5)	Mg(1A)-Cl(6A)	218(2)	O(2B)-C(25A)	146
Ni(2)-P(1)	221,9(5)	Mg(1A)-O(1A)	242,9(1,4)	O(2B)-C(25B)	155
Ni(2)-Mg(5)	287,5(2)	Mg(1A)-Cl(6B)	248(2)	O(2B)-C(28)	159
Ni(2)-Mg(1A)	323,0(1,0)	Mg(1A)-P(4')	255,3(1,0)	Mg(3)-O(3)	206(2)
Ni(2)-Mg(2A)	324,5(1,1)	Mg(1A)-Mg(2A)	262(2)	Mg(3)-O(5)	207(2)
Ni(3)-Cl(1)	218,0(4)	Mg(1A)-Mg(2B)	317(2)	Mg(3)-O(4)	211(2)
Ni(3)-P(2)	219,9(5)	Mg(1B)-O(1B)	198(2)	Mg(3)-Cl(7)	247,1(7)
Ni(3)-P(3)	220,9(5)	Mg(1B)-O(1A)	209(2)	Mg(3)-Cl(9)	247,6(7)
Ni(3)-Ni(4)	244,0(3)	Mg(1B)-P(4')	245,3(1,4)	Mg(3)-Cl(8)	254,8(7)
Ni(3)-P(7)	256,9(5)	Mg(1B)-C(24A)	268(2)	Mg(3)-Mg(4)	314,6(8)
Ni(3)-Mg(5)	288,3(2)	Mg(1B)-Ni(4')	282(2)	Mg(4)-O(7)	206,3(1,2)
Ni(4)-P(4)	219,7(5)	Mg(1B)-Cl(6A)	304(2)	Mg(4)-O(6)	207,4(1,3)
Ni(4)-P(3)	223,3(5)	Mg(1B)-Mg(2A)	329(2)	Mg(4)-O(8)	207,4(1,5)
Ni(4)-Mg(5)	281,3(2)	Mg(1B)-Mg(2B)	369(3)	Mg(4)-Cl(8)	249,6(6)
Ni(4)-Mg(1B')	282(2)	Mg(2A)-O(2B)	197,1(1,4)	Mg(4)-Cl(9)	251,2(8)
Ni(5)-P(4)	221,1(5)	Mg(2A)-Cl(6B)	207(2)	Mg(4)-Cl(7)	252,7(6)
Ni(5)-P(5)	222,7(5)	Mg(2A)-O(2A)	233,7(1,5)	O(3)-C(32)	145(5)
Ni(5)-Mg(5)	284,8(2)	Mg(2A)-Cl(6A)	247(2)	O(3)-C(29)	148(5)
Ni(5)-Mg(2B')	292(2)	Mg(2A)-P(4')	260,9(1,2)	O(4)-C(36)	132(6)
Cl(1)-Mg(5)	264,7(3)	Mg(2B)-O(2B)	196(2)	O(4)-C(33)	142(3)
Cl(2)-P(6)	238,3(6)	Mg(2B)-O(2A)	200(2)	O(5)-C(37)	142(5)
Cl(3)-P(7)	233,6(7)	Mg(2B)-P(4')	240(2)	O(5)-C(40)	143(4)
P(1)-C(1)	181(2)	Mg(2B)-C(28)	267(2)	O(6)-C(44)	146(2)
P(1)-Mg(1A)	247,3(1,1)	Mg(2B)-Cl(6B)	284(2)	O(6)-C(41B)	150(3)
P(1)-Mg(1B)	247,5(1,3)	Mg(2B)-Ni(5')	292(2)	O(6)-C(41A)	154(5)
P(1)-P(6)	265,2(7)	Mg(5)-Cl(1')	264,7(3)	O(7)-C(45B)	144(3)
P(2)-C(5)	190(2)	Mg(5)-Ni(4')	281,3(2)	O(7)-C(48)	145(3)
P(2)-Mg(2A)	245,0(1,1)	Mg(5)-Ni(5')	284,8(2)	O(7)-C(45A)	164(6)
P(2)-Mg(2B)	251(2)	Mg(5)-Ni(2')	287,5(2)	O(8)-C(52)	141(3)
P(2)-P(7)	263,3(7)	Mg(5)-Ni(3')	288,3(2)	O(8)-C(49)	144(3)

Bindungswinkel (°) in **5**

Cl(1)-Ni(1)-P(5)	112,3(2)	Ni(2)-Ni(3)-P(7)	115,66(14)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)	111,7(2)	P(4)-Ni(4)-Cl(1)	109,1(2)
P(5)-Ni(1)-P(1)	135,9(2)	P(4)-Ni(4)-P(3)	139,6(2)
Cl(1)-Ni(1)-Ni(2)	56,77(12)	Cl(1)-Ni(4)-P(3)	110,8(2)
P(5)-Ni(1)-Ni(2)	162,6(2)	P(4)-Ni(4)-Ni(3)	164,0(2)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	56,78(13)	Cl(1)-Ni(4)-Ni(3)	55,77(12)
Cl(1)-Ni(1)-Ni(5)	56,26(13)	P(3)-Ni(4)-Ni(3)	56,21(14)
P(5)-Ni(1)-Ni(5)	57,24(14)	P(4)-Ni(4)-Ni(5)	56,27(14)
P(1)-Ni(1)-Ni(5)	163,58(14)	Cl(1)-Ni(4)-Ni(5)	55,54(12)
Ni(2)-Ni(1)-Ni(5)	108,18(9)	P(3)-Ni(4)-Ni(5)	162,61(15)
Cl(1)-Ni(1)-P(6)	165,0(2)	Ni(3)-Ni(4)-Ni(5)	107,71(9)
P(5)-Ni(1)-P(6)	70,9(2)	P(4)-Ni(4)-Mg(1B')	56,9(3)
P(1)-Ni(1)-P(6)	66,5(2)	Cl(1)-Ni(4)-Mg(1B')	157,4(4)
Ni(2)-Ni(1)-P(6)	116,02(14)	P(3)-Ni(4)-Mg(1B')	86,4(4)
Ni(5)-Ni(1)-P(6)	121,7(2)	Ni(3)-Ni(4)-Mg(1B')	134,9(3)
Cl(1)-Ni(2)-P(2)	109,6(2)	Ni(5)-Ni(4)-Mg(1B')	104,3(4)
Cl(1)-Ni(2)-P(1)	109,7(2)	Cl(1)-Ni(5)-P(4)	109,1(2)
P(2)-Ni(2)-P(1)	139,9(2)	Cl(1)-Ni(5)-P(5)	109,8(2)
Cl(1)-Ni(2)-Ni(1)	55,29(12)	P(4)-Ni(5)-P(5)	140,8(2)
P(2)-Ni(2)-Ni(1)	163,74(15)	Cl(1)-Ni(5)-Ni(1)	55,45(12)
P(1)-Ni(2)-Ni(1)	56,19(13)	P(4)-Ni(5)-Ni(1)	163,5(2)
Cl(1)-Ni(2)-Ni(3)	55,55(11)	P(5)-Ni(5)-Ni(1)	55,48(14)
P(2)-Ni(2)-Ni(3)	55,94(13)	Cl(1)-Ni(5)-Ni(4)	56,05(12)
P(1)-Ni(2)-Ni(3)	163,9(2)	P(4)-Ni(5)-Ni(4)	55,71(15)
Ni(1)-Ni(2)-Ni(3)	107,86(9)	P(5)-Ni(5)-Ni(4)	161,97(15)
Cl(1)-Ni(2)-Mg(1A)	149,2(3)	Ni(1)-Ni(5)-Ni(4)	107,81(10)
P(2)-Ni(2)-Mg(1A)	96,2(3)	Cl(1)-Ni(5)-Mg(2B')	154,3(4)
P(1)-Ni(2)-Mg(1A)	49,9(2)	P(4)-Ni(5)-Mg(2B')	53,7(4)
Ni(1)-Ni(2)-Mg(1A)	96,8(2)	P(5)-Ni(5)-Mg(2B')	90,9(4)
Ni(3)-Ni(2)-Mg(1A)	139,2(2)	Ni(1)-Ni(5)-Mg(2B')	137,9(3)
Cl(1)-Ni(2)-Mg(2A)	150,0(3)	Ni(4)-Ni(5)-Mg(2B')	100,3(4)
P(2)-Ni(2)-Mg(2A)	49,0(2)	Ni(1)-Cl(1)-Ni(3)	131,0(2)
P(1)-Ni(2)-Mg(2A)	96,3(2)	Ni(1)-Cl(1)-Ni(5)	68,28(14)
Ni(1)-Ni(2)-Mg(2A)	141,2(2)	Ni(3)-Cl(1)-Ni(5)	130,2(2)
Ni(3)-Ni(2)-Mg(2A)	96,5(2)	Ni(1)-Cl(1)-Ni(4)	130,6(2)
Mg(1A)-Ni(2)-Mg(2A)	47,7(3)	Ni(3)-Cl(1)-Ni(4)	67,69(13)
Cl(1)-Ni(3)-P(2)	111,1(2)	Ni(5)-Cl(1)-Ni(4)	68,41(14)
Cl(1)-Ni(3)-P(3)	112,5(2)	Ni(1)-Cl(1)-Ni(2)	67,95(13)
P(2)-Ni(3)-P(3)	136,3(2)	Ni(3)-Cl(1)-Ni(2)	67,99(13)
Cl(1)-Ni(3)-Ni(4)	56,54(12)	Ni(5)-Cl(1)-Ni(2)	128,6(2)
P(2)-Ni(3)-Ni(4)	163,6(2)	Ni(4)-Cl(1)-Ni(2)	128,2(2)
P(3)-Ni(3)-Ni(4)	57,15(15)	C(1)-P(1)-Ni(1)	114,2(7)
Cl(1)-Ni(3)-Ni(2)	56,46(12)	C(1)-P(1)-Ni(2)	115,2(7)
P(2)-Ni(3)-Ni(2)	56,60(14)	Ni(1)-P(1)-Ni(2)	67,03(13)
P(3)-Ni(3)-Ni(2)	162,5(2)	C(1)-P(1)-Mg(1A)	113,3(7)
Ni(4)-Ni(3)-Ni(2)	108,17(10)	Ni(1)-P(1)-Mg(1A)	131,9(3)
Cl(1)-Ni(3)-P(7)	164,8(2)	Ni(2)-P(1)-Mg(1A)	86,8(3)
P(2)-Ni(3)-P(7)	66,5(2)	C(1)-P(1)-Mg(1B)	125,2(8)
P(3)-Ni(3)-P(7)	71,3(2)	Ni(1)-P(1)-Mg(1B)	119,3(4)
Ni(4)-Ni(3)-P(7)	122,11(15)	Ni(2)-P(1)-Mg(1B)	95,7(4)

C(1)-P(1)-P(6)	111,0(7)	P(3')-P(6)-Ni(1)	101,3(2)
Ni(1)-P(1)-P(6)	63,9(2)	Cl(2)-P(6)-P(1)	116,7(2)
Ni(2)-P(1)-P(6)	122,4(2)	P(3')-P(6)-P(1)	107,0(2)
Mg(1A)-P(1)-P(6)	104,6(4)	Ni(1)-P(6)-P(1)	49,64(14)
Mg(1B)-P(1)-P(6)	83,8(5)	Cl(3)-P(7)-P(5')	112,9(3)
C(5)-P(2)-Ni(3)	118,1(6)	Cl(3)-P(7)-Ni(3)	142,8(3)
C(5)-P(2)-Ni(2)	117,2(6)	P(5')-P(7)-Ni(3)	104,3(2)
Ni(3)-P(2)-Ni(2)	67,45(14)	Cl(3)-P(7)-P(2)	112,8(3)
C(5)-P(2)-Mg(2A)	107,6(6)	P(5')-P(7)-P(2)	110,9(2)
Ni(3)-P(2)-Mg(2A)	134,1(4)	Ni(3)-P(7)-P(2)	49,99(14)
Ni(2)-P(2)-Mg(2A)	88,0(3)	O(1B)-Mg(1A)-Cl(6A)	85,5(6)
C(5)-P(2)-Mg(2B)	119,0(7)	Cl(6A)-Mg(1A)-O(1A)	101,9(6)
Ni(3)-P(2)-Mg(2B)	121,7(5)	O(1B)-Mg(1A)-P(1)	107,2(5)
Ni(2)-P(2)-Mg(2B)	95,9(4)	Cl(6A)-Mg(1A)-P(1)	116,1(6)
C(5)-P(2)-P(7)	111,8(6)	O(1A)-Mg(1A)-P(1)	104,4(5)
Ni(3)-P(2)-P(7)	63,5(2)	O(1B)-Mg(1A)-Cl(6B)	96,4(6)
Ni(2)-P(2)-P(7)	122,2(2)	O(1A)-Mg(1A)-Cl(6B)	111,7(6)
Mg(2A)-P(2)-P(7)	105,1(4)	P(1)-Mg(1A)-Cl(6B)	120,2(5)
Mg(2B)-P(2)-P(7)	85,5(5)	O(1B)-Mg(1A)-P(4')	116,4(6)
C(9)-P(3)-Ni(3)	116,2(5)	Cl(6A)-Mg(1A)-P(4')	108,3(6)
C(9)-P(3)-Ni(4)	116,3(5)	O(1A)-Mg(1A)-P(4')	105,2(5)
Ni(3)-P(3)-Ni(4)	66,64(14)	P(1)-Mg(1A)-P(4')	118,8(5)
C(9)-P(3)-P(6')	119,9(4)	Cl(6B)-Mg(1A)-P(4')	95,8(5)
Ni(3)-P(3)-P(6')	117,2(2)	O(1B)-Mg(1A)-Mg(2A)	139,2(7)
Ni(4)-P(3)-P(6')	108,6(2)	Cl(6A)-Mg(1A)-Mg(2A)	61,1(6)
C(13)-P(4)-Ni(4)	115,9(6)	O(1A)-Mg(1A)-Mg(2A)	147,2(5)
C(13)-P(4)-Ni(5)	116,7(5)	P(1)-Mg(1A)-Mg(2A)	108,3(5)
Ni(4)-P(4)-Ni(5)	68,02(14)	Cl(6B)-Mg(1A)-Mg(2A)	47,7(5)
C(13)-P(4)-Mg(2B')	113,6(7)	P(4')-Mg(1A)-Mg(2A)	60,6(4)
Ni(4)-P(4)-Mg(2B')	128,6(4)	O(1B)-Mg(1A)-Mg(2B)	142,3(6)
Ni(5)-P(4)-Mg(2B')	78,3(5)	Cl(6A)-Mg(1A)-Mg(2B)	72,5(6)
C(13)-P(4)-Mg(1B')	112,5(6)	O(1A)-Mg(1A)-Mg(2B)	144,1(5)
Ni(4)-P(4)-Mg(1B')	74,4(4)	P(1)-Mg(1A)-Mg(2B)	109,9(5)
Ni(5)-P(4)-Mg(1B')	127,2(4)	Cl(6B)-Mg(1A)-Mg(2B)	58,8(5)
Mg(2B')-P(4)-Mg(1B')	98,9(7)	P(4')-Mg(1A)-Mg(2B)	48,0(4)
C(13)-P(4)-Mg(1A')	114,3(5)	O(1B)-Mg(1A)-Ni(2)	150,2(5)
Ni(4)-P(4)-Mg(1A')	92,2(3)	Cl(6A)-Mg(1A)-Ni(2)	103,2(5)
Ni(5)-P(4)-Mg(1A')	128,9(3)	O(1A)-Mg(1A)-Ni(2)	146,0(5)
Mg(2B')-P(4)-Mg(1A')	79,6(6)	P(1)-Mg(1A)-Ni(2)	43,3(2)
C(13)-P(4)-Mg(2A')	115,7(6)	O(1B)-Mg(1B)-P(4')	122,6(7)
Ni(4)-P(4)-Mg(2A')	128,0(3)	O(1A)-Mg(1B)-P(4')	121,1(6)
Ni(5)-P(4)-Mg(2A')	94,1(3)	O(1B)-Mg(1B)-P(1)	108,4(6)
Mg(1B')-P(4)-Mg(2A')	80,9(5)	O(1A)-Mg(1B)-P(1)	115,9(6)
Mg(1A')-P(4)-Mg(2A')	61,0(4)	P(4')-Mg(1B)-P(1)	122,8(6)
C(17)-P(5)-Ni(1)	117,5(4)	P(4')-Mg(1B)-C(24A)	134,3(6)
C(17)-P(5)-Ni(5)	117,4(4)	P(1)-Mg(1B)-C(24A)	101,6(5)
Ni(1)-P(5)-Ni(5)	67,28(15)	O(1B)-Mg(1B)-Ni(4')	145,1(8)
C(17)-P(5)-P(7')	121,5(4)	O(1A)-Mg(1B)-Ni(4')	125,0(8)
Ni(1)-P(5)-P(7')	115,4(2)	P(4')-Mg(1B)-Ni(4')	48,6(3)
Ni(5)-P(5)-P(7')	104,6(2)	P(1)-Mg(1B)-Ni(4')	100,5(5)
Cl(2)-P(6)-P(3')	112,9(2)	C(24A)-Mg(1B)-Ni(4')	118,1(7)
Cl(2)-P(6)-Ni(1)	145,8(2)	O(1B)-Mg(1B)-Cl(6A)	65,3(6)

O(1A)-Mg(1B)-Cl(6A)	86,6(7)	O(2B)-Mg(2B)-P(4')	126,1(8)
P(4')-Mg(1B)-Cl(6A)	88,2(6)	O(2A)-Mg(2B)-P(4')	120,6(8)
P(1)-Mg(1B)-Cl(6A)	91,1(5)	O(2B)-Mg(2B)-P(2)	108,6(8)
C(24A)-Mg(1B)-Cl(6A)	102,0(6)	O(2A)-Mg(2B)-P(2)	117,9(9)
Ni(4')-Mg(1B)-Cl(6A)	134,4(6)	P(4')-Mg(2B)-P(2)	121,4(7)
O(1B)-Mg(1B)-Mg(2A)	108,8(8)	O(2B)-Mg(2B)-C(28)	36,4(4)
O(1A)-Mg(1B)-Mg(2A)	127,2(8)	O(2A)-Mg(2B)-C(28)	19,7(2)
P(4')-Mg(1B)-Mg(2A)	51,6(4)	P(4')-Mg(2B)-C(28)	133,8(8)
P(1)-Mg(1B)-Mg(2A)	90,4(5)	P(2)-Mg(2B)-C(28)	102,2(7)
C(24A)-Mg(1B)-Mg(2A)	146,2(7)	O(2B)-Mg(2B)-Cl(6B)	64,2(7)
Ni(4')-Mg(1B)-Mg(2A)	89,8(4)	O(2A)-Mg(2B)-Cl(6B)	86,7(8)
Cl(6A)-Mg(1B)-Mg(2A)	45,7(4)	P(4')-Mg(2B)-Cl(6B)	90,6(7)
O(1B)-Mg(1B)-Mg(2B)	117,4(8)	P(2)-Mg(2B)-Cl(6B)	95,8(7)
O(1A)-Mg(1B)-Mg(2B)	132,9(7)	C(28)-Mg(2B)-Cl(6B)	100,4(8)
P(4')-Mg(1B)-Mg(2B)	40,0(4)	O(2B)-Mg(2B)-Ni(5')	145,9(1,0)
P(1)-Mg(1B)-Mg(2B)	95,6(5)	O(2A)-Mg(2B)-Ni(5')	122,4(1,0)
C(24A)-Mg(1B)-Mg(2B)	153,4(6)	P(4')-Mg(2B)-Ni(5')	48,0(4)
Ni(4')-Mg(1B)-Mg(2B)	77,8(5)	P(2)-Mg(2B)-Ni(5')	96,8(6)
Cl(6A)-Mg(1B)-Mg(2B)	57,1(5)	C(28)-Mg(2B)-Ni(5')	117,1(8)
O(2B)-Mg(2A)-Cl(6B)	82,4(7)	Cl(6B)-Mg(2B)-Ni(5')	136,6(7)
Cl(6B)-Mg(2A)-O(2A)	100,1(7)	O(2B)-Mg(2B)-Mg(1A)	111,2(9)
O(2B)-Mg(2A)-P(2)	110,6(6)	O(2A)-Mg(2B)-Mg(1A)	129,6(9)
Cl(6B)-Mg(2A)-P(2)	123,2(6)	P(4')-Mg(2B)-Mg(1A)	52,3(4)
O(2A)-Mg(2A)-P(2)	108,0(6)	P(2)-Mg(2B)-Mg(1A)	91,8(6)
O(2B)-Mg(2A)-Cl(6A)	94,7(7)	C(28)-Mg(2B)-Mg(1A)	147,4(8)
O(2A)-Mg(2A)-Cl(6A)	111,8(6)	Cl(6B)-Mg(2B)-Mg(1A)	48,4(5)
P(2)-Mg(2A)-Cl(6A)	120,1(5)	Ni(5')-Mg(2B)-Mg(1A)	89,8(5)
O(2B)-Mg(2A)-P(4')	115,6(7)	O(2B)-Mg(2B)-Mg(1B)	120,8(9)
Cl(6B)-Mg(2A)-P(4')	105,5(6)	O(2A)-Mg(2B)-Mg(1B)	135,7(8)
O(2A)-Mg(2A)-P(4')	101,2(6)	P(4')-Mg(2B)-Mg(1B)	41,1(4)
P(2)-Mg(2A)-P(4')	115,6(5)	P(2)-Mg(2B)-Mg(1B)	95,3(6)
Cl(6A)-Mg(2A)-P(4')	98,4(5)	C(28)-Mg(2B)-Mg(1B)	155,2(7)
O(2B)-Mg(2A)-Mg(1A)	137,8(7)	Cl(6B)-Mg(2B)-Mg(1B)	60,0(5)
Cl(6B)-Mg(2A)-Mg(1A)	62,7(6)	Ni(5')-Mg(2B)-Mg(1B)	77,6(5)
O(2A)-Mg(2A)-Mg(1A)	143,5(6)	Mg(1A)-Cl(6A)-Mg(2A)	68,2(5)
P(2)-Mg(2A)-Mg(1A)	108,3(5)	Mg(2A)-Cl(6A)-Mg(1B)	72,4(5)
Cl(6A)-Mg(2A)-Mg(1A)	50,8(5)	Mg(2A)-Cl(6B)-Mg(1A)	69,6(5)
P(4')-Mg(2A)-Mg(1A)	58,5(4)	Mg(1A)-Cl(6B)-Mg(2B)	72,8(5)
O(2B)-Mg(2A)-Ni(2)	153,0(6)	C(2)-C(1)-P(1)	120(4)
Cl(6B)-Mg(2A)-Ni(2)	106,8(6)	C(3)-C(1)-P(1)	95(4)
O(2A)-Mg(2A)-Ni(2)	148,7(6)	C(4)-C(1)-P(1)	112(3)
P(2)-Mg(2A)-Ni(2)	43,0(2)	C(7)-C(5)-P(2)	111,9(1,5)
Cl(6A)-Mg(2A)-Ni(2)	96,5(5)	C(6)-C(5)-P(2)	110,1(1,5)
P(4')-Mg(2A)-Ni(2)	87,0(3)	C(8)-C(5)-P(2)	106,4(1,8)
Mg(1A)-Mg(2A)-Ni(2)	65,8(3)	C(12)-C(9)-P(3)	110,0(1,2)
O(2B)-Mg(2A)-Mg(1B)	141,7(6)	C(11)-C(9)-P(3)	108,2(1,0)
Cl(6B)-Mg(2A)-Mg(1B)	73,5(6)	C(10)-C(9)-P(3)	110,3(1,2)
O(2A)-Mg(2A)-Mg(1B)	140,8(6)	C(15)-C(13)-P(4)	110,9(1,2)
P(2)-Mg(2A)-Mg(1B)	107,5(4)	C(14)-C(13)-P(4)	108,3(1,5)
Cl(6A)-Mg(2A)-Mg(1B)	61,9(5)	C(16)-C(13)-P(4)	109,2(1,5)
P(4')-Mg(2A)-Mg(1B)	47,5(3)	C(18)-C(17)-P(5)	110,2(3)
Ni(2)-Mg(2A)-Mg(1B)	64,5(3)	C(20)-C(17)-P(5)	106,8(4)

C(19)-C(17)-P(5)	111,4(3)	C(28)-O(2B)-Mg(2B)	96,7(6)
C(24A)-O(1A)-C(21B)	124,0	C(25A)-O(2B)-Mg(2A)	141,0(5)
C(21B)-O(1A)-C(24B)	117,9	C(25B)-O(2B)-Mg(2A)	131,9(4)
C(24A)-O(1A)-C(21A)	115,2	C(28)-O(2B)-Mg(2A)	119,4(5)
C(24B)-O(1A)-C(21A)	87,1	C(26A)-C(25A)-O(2B)	126,1
C(24A)-O(1A)-Mg(1B)	114,0(5)	O(2B)-C(25A)-C(26B)	106,6
C(21B)-O(1A)-Mg(1B)	120,4(5)	C(26A)-C(25A)-O(2A)	100,5
C(24B)-O(1A)-Mg(1B)	117,5(4)	C(26B)-C(25A)-O(2A)	80,0
C(21A)-O(1A)-Mg(1B)	116,9(6)	C(26A)-C(25B)-O(2A)	116,8
C(24A)-O(1A)-Mg(1A)	127,2(3)	C(26B)-C(25B)-O(2A)	111,5
C(21B)-O(1A)-Mg(1A)	108,7(3)	C(26A)-C(25B)-O(2B)	111,1
C(24B)-O(1A)-Mg(1A)	117,4(3)	C(26B)-C(25B)-O(2B)	129,2
C(21A)-O(1A)-Mg(1A)	95,6(4)	O(2A)-C(25B)-C(27)	74,2
C(21A)-O(1B)-C(24A)	105,9	O(2B)-C(25B)-C(27)	95,3
C(21B)-O(1B)-C(24A)	86,6	O(2A)-C(28)-C(27)	99,2
C(21A)-O(1B)-C(24B)	91,4	O(2B)-C(28)-C(27)	105,9
C(21B)-O(1B)-C(24B)	98,9	O(2A)-C(28)-Mg(2B)	40,7(4)
C(21A)-O(1B)-Mg(1B)	157,4(6)	O(2B)-C(28)-Mg(2B)	46,9(5)
C(21B)-O(1B)-Mg(1B)	120,8(4)	C(27)-C(28)-Mg(2B)	138,2(4)
C(24A)-O(1B)-Mg(1B)	95,3(6)	O(3)-Mg(3)-O(5)	93,4(6)
C(24B)-O(1B)-Mg(1B)	111,1(5)	O(3)-Mg(3)-O(4)	89,3(6)
C(21A)-O(1B)-Mg(1A)	134,3(5)	O(5)-Mg(3)-O(4)	88,2(7)
C(21B)-O(1B)-Mg(1A)	126,4(3)	O(3)-Mg(3)-Cl(7)	90,8(5)
C(24A)-O(1B)-Mg(1A)	119,7(5)	O(5)-Mg(3)-Cl(7)	94,4(5)
C(24B)-O(1B)-Mg(1A)	127,5(4)	O(4)-Mg(3)-Cl(7)	177,4(6)
C(22)-C(21A)-O(1B)	112,5	O(3)-Mg(3)-Cl(9)	174,6(6)
O(1B)-C(21A)-C(23)	100,7	O(5)-Mg(3)-Cl(9)	91,1(5)
C(22)-C(21A)-O(1A)	88,5	O(4)-Mg(3)-Cl(9)	93,8(5)
C(23)-C(21A)-O(1A)	86,3	Cl(7)-Mg(3)-Cl(9)	85,9(2)
O(1A)-C(21B)-C(22)	97,7	O(3)-Mg(3)-Cl(8)	92,0(5)
C(22)-C(21B)-O(1B)	96,5	O(5)-Mg(3)-Cl(8)	174,6(5)
C(23)-C(22)-C(21A)	85,0	O(4)-Mg(3)-Cl(8)	91,7(5)
C(23)-C(22)-C(21B)	122,5	Cl(7)-Mg(3)-Cl(8)	85,7(3)
C(22)-C(23)-C(21A)	51,5	Cl(9)-Mg(3)-Cl(8)	83,5(2)
C(22)-C(23)-C(24B)	104,3	O(3)-Mg(3)-Mg(4)	123,3(5)
C(21A)-C(23)-C(24B)	83,4	O(5)-Mg(3)-Mg(4)	125,7(5)
O(1A)-C(24A)-Mg(1B)	45,4(4)	O(4)-Mg(3)-Mg(4)	126,2(5)
O(1B)-C(24A)-Mg(1B)	47,2(4)	Cl(7)-Mg(3)-Mg(4)	51,8(2)
O(1A)-C(24B)-C(23)	92,0	Cl(9)-Mg(3)-Mg(4)	51,4(2)
C(23)-C(24B)-O(1B)	84,3	Cl(8)-Mg(3)-Mg(4)	50,7(2)
C(28)-O(2A)-C(25B)	113,3	O(7)-Mg(4)-O(6)	90,0(5)
C(28)-O(2A)-C(25A)	105,2	O(7)-Mg(4)-O(8)	91,6(5)
C(28)-O(2A)-Mg(2B)	119,6(6)	O(6)-Mg(4)-O(8)	87,5(5)
C(25B)-O(2A)-Mg(2B)	127,0(6)	O(7)-Mg(4)-Cl(8)	90,6(4)
C(25A)-O(2A)-Mg(2B)	122,0(7)	O(6)-Mg(4)-Cl(8)	174,7(5)
C(28)-O(2A)-Mg(2A)	128,1(4)	O(8)-Mg(4)-Cl(8)	97,8(4)
C(25B)-O(2A)-Mg(2A)	113,8(4)	O(7)-Mg(4)-Cl(9)	94,7(4)
C(25A)-O(2A)-Mg(2A)	101,6(4)	O(6)-Mg(4)-Cl(9)	90,9(4)
C(25A)-O(2B)-C(28)	98,8	O(8)-Mg(4)-Cl(9)	173,5(4)
C(25B)-O(2B)-C(28)	83,9	Cl(8)-Mg(4)-Cl(9)	83,8(2)
C(25A)-O(2B)-Mg(2B)	155,4(6)	O(7)-Mg(4)-Cl(7)	176,1(4)
C(25B)-O(2B)-Mg(2B)	124,3(6)	O(6)-Mg(4)-Cl(7)	93,6(4)

O(8)-Mg(4)-Cl(7)	89,8(4)	O(5)-C(40)-C(39)	101(3)
Cl(8)-Mg(4)-Cl(7)	85,6(2)	C(44)-O(6)-C(41B)	101,6(1,5)
Cl(9)-Mg(4)-Cl(7)	83,9(2)	C(44)-O(6)-C(41A)	114(2)
O(7)-Mg(4)-Mg(3)	126,4(4)	C(44)-O(6)-Mg(4)	128,9(1,1)
O(6)-Mg(4)-Mg(3)	123,8(4)	C(41B)-O(6)-Mg(4)	127,8(1,2)
O(8)-Mg(4)-Mg(3)	126,1(4)	C(41A)-O(6)-Mg(4)	117(2)
Cl(8)-Mg(4)-Mg(3)	52,2(2)	C(42A)-C(41A)-O(6)	93(4)
Cl(9)-Mg(4)-Mg(3)	50,4(2)	O(6)-C(41A)-C(42B)	104(4)
Cl(7)-Mg(4)-Mg(3)	50,2(2)	C(42A)-C(41B)-O(6)	102(3)
Mg(3)-Cl(7)-Mg(4)	78,0(2)	O(6)-C(41B)-C(42B)	101(2)
Mg(4)-Cl(8)-Mg(3)	77,2(2)	C(43)-C(44)-O(6)	103,1(1,7)
Mg(3)-Cl(9)-Mg(4)	78,2(2)	C(45B)-O(7)-C(48)	112,5(1,7)
C(32)-O(3)-C(29)	107(3)	C(48)-O(7)-C(45A)	102(3)
C(32)-O(3)-Mg(3)	120(2)	C(45B)-O(7)-Mg(4)	122,0(1,3)
C(29)-O(3)-Mg(3)	133(2)	C(48)-O(7)-Mg(4)	125,3(1,3)
O(3)-C(29)-C(30)	100(3)	C(45A)-O(7)-Mg(4)	121(2)
O(3)-C(32)-C(31)	102(3)	C(46)-C(45A)-O(7)	97(4)
C(36)-O(4)-C(33)	108(3)	O(7)-C(45B)-C(46)	108(3)
C(36)-O(4)-Mg(3)	123(3)	O(7)-C(48)-C(47)	100(3)
C(33)-O(4)-Mg(3)	127,0(1,7)	C(52)-O(8)-C(49)	104,3(1,6)
O(4)-C(33)-C(34)	105(3)	C(52)-O(8)-Mg(4)	126,3(1,3)
O(4)-C(36)-C(35)	125(5)	C(49)-O(8)-Mg(4)	122,1(1,2)
C(37)-O(5)-Mg(3)	131(2)	O(8)-C(49)-C(50)	106,4(1,7)
C(40)-O(5)-Mg(3)	124,1(1,7)	O(8)-C(52)-C(51)	108(2)
O(5)-C(37)-C(38)	102(3)		

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in $\underline{5}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	0,0491(13)	0,0568(10)	0,0392(10)	-0,0011(8)	0,0077(8)	-0,0070(8)
Ni(2)	0,0451(13)	0,0594(11)	0,0469(10)	-0,0045(8)	0,0150(8)	-0,0019(8)
Ni(3)	0,0480(13)	0,0542(10)	0,0447(10)	0,0027(8)	0,0052(8)	-0,0068(8)
Ni(4)	0,0575(14)	0,0541(10)	0,0448(10)	0,0022(8)	0,0108(9)	-0,0051(8)
Ni(5)	0,0499(13)	0,0532(10)	0,0533(11)	0,0001(8)	0,0146(9)	-0,0072(8)
Cl(1)	0,052(2)	0,050(2)	0,052(2)	-0,0019(14)	0,010(2)	-0,0021(15)
Cl(2)	0,072(3)	0,067(2)	0,031(2)	-0,0147(15)	-0,011(2)	-0,006(2)
Cl(3)	0,047(3)	0,117(3)	0,086(3)	0,008(3)	-0,019(2)	-0,025(2)
P(1)	0,059(3)	0,068(2)	0,046(2)	-0,009(2)	0,016(2)	-0,004(2)
P(2)	0,045(3)	0,064(2)	0,073(3)	-0,001(2)	0,021(2)	-0,001(2)
P(3)	0,085(4)	0,060(2)	0,044(2)	0,003(2)	0,008(2)	-0,016(2)
P(4)	0,077(4)	0,051(2)	0,074(3)	0,003(2)	0,039(2)	0,000(2)
P(5)	0,052(3)	0,064(2)	0,064(3)	0,011(2)	0,001(2)	-0,014(2)
P(6)	0,077(4)	0,095(3)	0,055(2)	0,006(2)	0,009(2)	-0,004(3)
P(7)	0,066(4)	0,086(3)	0,073(3)	-0,005(2)	0,009(2)	-0,014(2)
Mg(3)	0,071(4)	0,080(3)	0,060(3)	0,000(3)	0,015(3)	0,016(3)
Mg(4)	0,050(4)	0,066(3)	0,061(3)	-0,001(2)	0,013(2)	0,008(2)
Cl(7)	0,078(4)	0,070(2)	0,078(3)	0,010(2)	-0,001(2)	0,014(2)
Cl(8)	0,085(4)	0,099(3)	0,066(3)	0,000(2)	0,020(2)	0,041(3)
Cl(9)	0,061(3)	0,123(4)	0,062(3)	0,007(2)	0,013(2)	-0,002(2)

5.5 [(PPh₃)₂Pt(P^tBu)₃] (6)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan als gelbe Kristalle aus.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₇ P ₅ Pt
Molare Masse (g/mol)	983,93
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	12,796(3); 17,331(4); 20,791(4)
	β (°)
	90,20(3)
	Volumen (Å ³)
	4611(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,417
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	32,48
Meßtemperatur (K)	200(2)
Meßbereich (2θ)	4,0 - 50,0
Gemessene Reflexe	10990
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6560 (0,0712)
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	4766
E ² -1	0,952
Anzahl der verfeinerten Parameter	496
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	1,500
R-Werte (F _o > 4σ(F _o))	R ₁ = 0,0558; wR ₂ = 0,1315
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0971; wR ₂ = 0,1926
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Pt-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} (\AA^2) von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pt(1)	0,61577(3)	0,28100(2)	0,61782(2)	0,02113(14)
P(1)	0,4606(2)	0,2112(2)	0,6465(2)	0,0270(6)
P(2)	0,4051(2)	0,2897(2)	0,7222(2)	0,0291(6)
P(3)	0,5277(2)	0,3673(2)	0,6866(2)	0,0297(7)
P(4)	0,6133(2)	0,22478(14)	0,51579(14)	0,0211(6)
P(5)	0,7878(2)	0,33188(14)	0,6152(2)	0,0229(6)
C(1)	0,5070(10)	0,1263(7)	0,6990(7)	0,039(3)
C(2)	0,5664(14)	0,0735(7)	0,6527(10)	0,067(5)
C(3)	0,5783(14)	0,1465(9)	0,7550(11)	0,071(6)
C(4)	0,4103(11)	0,0862(8)	0,7217(10)	0,060(5)
C(5)	0,2761(8)	0,3268(7)	0,6870(7)	0,036(3)
C(6)	0,2835(9)	0,3519(7)	0,6170(7)	0,041(3)
C(7)	0,2006(10)	0,2595(7)	0,6925(9)	0,046(4)
C(8)	0,2399(10)	0,3949(8)	0,7287(9)	0,049(4)
C(9)	0,5837(9)	0,4097(8)	0,7630(8)	0,043(4)
C(10)	0,6629(11)	0,4718(8)	0,7466(9)	0,058(5)
C(11)	0,6377(11)	0,3491(10)	0,8056(9)	0,062(4)
C(12)	0,4942(11)	0,4449(10)	0,8019(11)	0,073(6)
C(13)	0,4858(7)	0,1835(6)	0,4919(6)	0,021(2)
C(14)	0,4662(8)	0,1060(6)	0,4881(7)	0,029(3)
C(15)	0,3678(9)	0,0781(6)	0,4734(8)	0,044(4)
C(16)	0,2857(8)	0,1277(6)	0,4634(6)	0,025(2)
C(17)	0,3030(8)	0,2060(6)	0,4688(8)	0,036(3)
C(18)	0,4001(8)	0,2350(6)	0,4835(7)	0,030(3)
C(19)	0,6246(8)	0,3042(6)	0,4574(6)	0,026(3)
C(20)	0,6689(10)	0,2979(7)	0,3966(8)	0,042(4)
C(21)	0,6705(12)	0,3616(8)	0,3544(9)	0,055(4)
C(22)	0,6203(12)	0,4311(7)	0,3737(8)	0,050(4)
C(23)	0,5795(12)	0,4361(7)	0,4295(8)	0,048(4)
C(24)	0,5785(9)	0,3746(6)	0,4751(7)	0,034(3)
C(25)	0,7030(7)	0,1487(5)	0,4911(6)	0,024(3)
C(26)	0,7749(7)	0,1207(6)	0,5355(7)	0,027(3)
C(27)	0,8451(8)	0,0625(7)	0,5192(8)	0,039(3)
C(28)	0,8416(9)	0,0306(7)	0,4587(8)	0,041(3)
C(29)	0,7688(10)	0,0541(7)	0,4132(9)	0,049(4)
C(30)	0,6998(9)	0,1124(6)	0,4296(7)	0,035(3)
C(31)	0,8517(8)	0,3143(6)	0,6926(6)	0,028(3)
C(32)	0,8436(9)	0,2385(7)	0,7161(7)	0,037(3)
C(33)	0,8880(11)	0,2202(8)	0,7753(8)	0,051(4)
C(34)	0,9431(12)	0,2757(10)	0,8094(8)	0,057(4)
C(35)	0,9529(10)	0,3486(10)	0,7866(8)	0,051(4)
C(36)	0,9091(8)	0,3687(7)	0,7276(8)	0,043(4)
C(37)	0,8090(9)	0,4341(6)	0,5966(7)	0,031(3)
C(38)	0,9645(8)	0,2403(7)	0,5783(7)	0,032(3)
C(39)	1,0306(10)	0,2084(7)	0,5311(9)	0,047(4)
C(40)	1,0179(8)	0,2207(8)	0,4662(8)	0,046(4)
C(41)	0,9391(9)	0,2722(8)	0,4479(7)	0,045(3)
C(42)	0,8738(9)	0,3067(7)	0,4942(7)	0,037(3)
C(43)	0,7231(9)	0,4831(7)	0,5872(8)	0,040(3)

C(44)	0,9099(10)	0,4644(7)	0,5879(8)	0,039(3)
C(45)	0,9267(12)	0,5403(8)	0,5687(10)	0,062(5)
C(46)	0,8372(13)	0,5869(8)	0,5626(11)	0,070(6)
C(47)	0,7395(12)	0,5595(8)	0,5719(11)	0,065(6)
C(48)	0,8849(8)	0,2888(6)	0,5580(6)	0,026(2)

Abstände (pm) in **6**

Pt(1)-P(4)	233,5(3)	P(1)-P(2)	220,0(5)	P(4)-C(19)	184,1(1,1)
Pt(1)-P(3)	235,8(3)	P(2)-C(5)	191,5(1,1)	P(4)-C(13)	184,8(9)
Pt(1)-P(5)	237,2(3)	P(2)-P(3)	219,7(4)	P(5)-C(31)	182,7(1,2)
Pt(1)-P(1)	240,2(3)	P(3)-C(9)	189,0(1,3)	P(5)-C(37)	183,3(1,1)
P(1)-C(1)	192,4(1,2)	P(4)-C(25)	182,3(1,1)	P(5)-C(48)	187,7(1,3)

Bindungswinkel (°) in **6**

P(4)-Pt(1)-P(3)	144,13(10)	C(31)-P(5)-Pt(1)	109,3(4)
P(4)-Pt(1)-P(5)	98,30(10)	C(37)-P(5)-Pt(1)	120,1(4)
P(3)-Pt(1)-P(5)	102,92(10)	C(48)-P(5)-Pt(1)	118,9(3)
P(4)-Pt(1)-P(1)	90,36(10)	C(4)-C(1)-P(1)	106,2(9)
P(3)-Pt(1)-P(1)	76,82(10)	C(3)-C(1)-P(1)	116,3(9)
P(5)-Pt(1)-P(1)	163,92(10)	C(2)-C(1)-P(1)	104,6(1,1)
C(1)-P(1)-P(2)	99,6(5)	C(7)-C(5)-P(2)	105,0(8)
C(1)-P(1)-Pt(1)	105,8(4)	C(6)-C(5)-P(2)	113,9(8)
P(2)-P(1)-Pt(1)	97,76(13)	C(8)-C(5)-P(2)	107,7(9)
C(5)-P(2)-P(3)	106,3(4)	C(10)-C(9)-P(3)	109,7(1,1)
C(5)-P(2)-P(1)	102,4(4)	C(12)-C(9)-P(3)	108,5(9)
P(3)-P(2)-P(1)	84,6(2)	C(11)-C(9)-P(3)	112,8(9)
C(9)-P(3)-P(2)	102,9(5)	C(14)-C(13)-P(4)	123,9(7)
C(9)-P(3)-Pt(1)	125,1(4)	C(18)-C(13)-P(4)	117,9(8)
P(2)-P(3)-Pt(1)	99,15(13)	C(20)-C(19)-P(4)	125,0(9)
C(25)-P(4)-C(19)	107,7(5)	C(24)-C(19)-P(4)	116,3(1,0)
C(25)-P(4)-C(13)	101,5(4)	C(26)-C(25)-P(4)	118,8(9)
C(19)-P(4)-C(13)	100,6(5)	C(30)-C(25)-P(4)	123,8(7)
C(25)-P(4)-Pt(1)	123,5(4)	C(36)-C(31)-P(5)	125,4(1,0)
C(19)-P(4)-Pt(1)	106,6(4)	C(32)-C(31)-P(5)	115,4(8)
C(13)-P(4)-Pt(1)	114,6(4)	C(43)-C(37)-P(5)	119,9(8)
C(31)-P(5)-C(37)	106,3(5)	C(44)-C(37)-P(5)	121,7(8)
C(31)-P(5)-C(48)	101,3(5)	C(42)-C(48)-P(5)	117,2(8)
C(37)-P(5)-C(48)	98,7(5)	C(38)-C(48)-P(5)	122,4(1,0)

Koeffizienten U_{ij} (Å²) der Schwingungstensoren in **6**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt(1)	0,0199(2)	0,0256(2)	0,0179(3)	0,0006(2)	0,00195(14)	-0,0019(2)
P(1)	0,0244(13)	0,0344(15)	0,022(2)	0,0013(12)	0,0050(12)	-0,0074(11)
P(2)	0,0248(13)	0,045(2)	0,018(2)	-0,0022(12)	0,0070(12)	-0,0034(12)
P(3)	0,0243(13)	0,038(2)	0,027(2)	-0,0092(12)	0,0059(13)	-0,0003(11)
P(4)	0,0224(12)	0,0250(13)	0,016(2)	-0,0006(10)	0,0019(11)	-0,0002(10)
P(5)	0,0203(12)	0,0281(14)	0,020(2)	-0,0011(11)	0,0014(11)	-0,0021(10)
C(1)	0,051(7)	0,035(6)	0,031(10)	0,021(5)	0,015(7)	-0,003(5)
C(2)	0,091(12)	0,033(7)	0,078(17)	0,017(7)	0,020(10)	0,026(7)

C(3)	0,072(11)	0,061(10)	0,081(18)	0,023(9)	-0,026(11)	0,002(8)
C(4)	0,055(8)	0,050(8)	0,076(16)	0,025(8)	0,050(8)	-0,014(7)
C(5)	0,022(5)	0,053(7)	0,033(10)	0,000(6)	0,012(5)	0,005(5)
C(6)	0,030(6)	0,057(8)	0,037(10)	0,014(6)	0,001(6)	0,011(5)
C(7)	0,034(6)	0,052(8)	0,054(13)	-0,005(6)	0,003(7)	-0,001(5)
C(8)	0,040(7)	0,054(8)	0,053(13)	-0,019(7)	0,007(7)	0,024(6)
C(9)	0,030(6)	0,070(9)	0,028(10)	-0,029(7)	0,001(6)	-0,004(6)
C(10)	0,048(8)	0,066(9)	0,058(14)	-0,034(8)	-0,007(8)	-0,005(7)
C(11)	0,043(8)	0,113(13)	0,030(13)	-0,012(9)	0,010(7)	-0,011(8)
C(12)	0,039(8)	0,105(13)	0,075(18)	-0,046(11)	0,017(8)	-0,003(8)
C(13)	0,011(4)	0,041(6)	0,012(7)	0,001(4)	0,008(4)	0,000(4)
C(14)	0,024(5)	0,031(6)	0,033(9)	0,004(5)	0,000(5)	0,009(4)
C(15)	0,033(6)	0,021(5)	0,079(13)	-0,019(6)	-0,004(7)	-0,001(5)
C(16)	0,021(5)	0,046(6)	0,009(7)	0,010(5)	0,005(5)	-0,007(4)
C(17)	0,024(5)	0,032(6)	0,051(11)	0,005(5)	0,009(6)	0,004(4)
C(18)	0,028(5)	0,028(6)	0,034(9)	0,004(4)	0,000(5)	0,002(4)
C(19)	0,022(5)	0,031(6)	0,025(9)	0,010(4)	-0,001(5)	-0,007(4)
C(20)	0,046(7)	0,037(7)	0,042(12)	0,005(5)	-0,012(7)	-0,008(5)
C(21)	0,066(9)	0,061(9)	0,038(13)	0,009(7)	0,021(8)	-0,030(7)
C(22)	0,076(10)	0,042(8)	0,031(13)	0,006(6)	0,001(8)	-0,009(7)
C(23)	0,085(10)	0,030(7)	0,030(12)	0,015(5)	0,009(8)	-0,006(6)
C(24)	0,041(6)	0,039(6)	0,021(9)	0,013(5)	-0,001(6)	-0,009(5)
C(25)	0,023(5)	0,017(5)	0,031(8)	0,007(4)	-0,006(5)	-0,007(4)
C(26)	0,011(4)	0,035(6)	0,036(9)	0,005(5)	0,008(5)	-0,010(4)
C(27)	0,015(5)	0,044(7)	0,057(12)	0,013(6)	0,001(6)	-0,004(5)
C(28)	0,035(6)	0,033(6)	0,055(12)	0,001(6)	0,021(6)	-0,012(5)
C(29)	0,044(7)	0,036(7)	0,066(14)	-0,013(6)	0,010(7)	0,006(5)
C(30)	0,034(6)	0,025(5)	0,044(10)	-0,010(5)	-0,006(6)	0,003(5)
C(31)	0,019(5)	0,039(6)	0,024(9)	-0,005(5)	-0,001(5)	0,002(4)
C(32)	0,027(6)	0,064(8)	0,019(9)	0,004(5)	0,007(6)	-0,003(5)
C(33)	0,051(8)	0,056(8)	0,045(12)	0,016(7)	0,008(7)	0,010(7)
C(34)	0,050(8)	0,093(12)	0,027(12)	0,002(8)	-0,015(8)	0,011(8)
C(35)	0,034(7)	0,092(11)	0,026(11)	-0,014(8)	-0,007(7)	0,008(7)
C(36)	0,019(5)	0,048(7)	0,063(12)	-0,012(6)	-0,011(6)	-0,008(5)
C(37)	0,038(6)	0,023(5)	0,031(9)	-0,006(4)	0,006(6)	0,004(4)
C(38)	0,019(5)	0,068(8)	0,010(8)	-0,013(5)	0,005(5)	-0,002(5)
C(39)	0,033(6)	0,046(8)	0,061(13)	-0,010(6)	-0,006(7)	0,005(5)
C(40)	0,021(5)	0,063(8)	0,055(12)	-0,026(7)	0,014(6)	-0,007(6)
C(41)	0,038(7)	0,075(9)	0,021(10)	-0,007(6)	0,005(6)	-0,016(6)
C(42)	0,034(6)	0,043(7)	0,034(10)	-0,009(5)	-0,004(6)	-0,006(5)
C(43)	0,029(6)	0,035(6)	0,055(12)	0,010(6)	0,006(6)	-0,014(5)
C(44)	0,037(6)	0,044(7)	0,038(11)	0,001(6)	0,008(6)	-0,007(5)
C(45)	0,057(9)	0,047(8)	0,083(17)	0,010(8)	0,006(9)	-0,019(7)
C(46)	0,073(11)	0,035(7)	0,101(19)	0,023(8)	-0,005(10)	-0,019(7)
C(47)	0,056(9)	0,038(8)	0,101(19)	0,012(8)	0,002(10)	0,004(7)
C(48)	0,021(5)	0,033(6)	0,023(8)	-0,006(5)	-0,003(5)	-0,009(4)

5.6 [(PPh₃)₂Pd(P^tBu)₂] (7)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan durch langsames Entfernen des Lösungsmittels als stäbchenförmige, gelbe Kristalle aus.

Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ P ₄ Pd
Molare Masse (g/mol)	807,18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	10,533(2); 20,852(4); 18,557(4)
	β (°)
	98,77(3)
	Volumen (Å ³)
	4028,1(1,4)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,331
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	6,16
Meßtemperatur (K)	203(2)
Meßbereich 2θ (°)	3,9 - 49,0
Gemessene Reflexe	5762
Unabhängige Reflexe	5762
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	4218
E ² -1	0,909
Anzahl der verfeinerten Parameter	448
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,655
R-Werte (F _o > 4σ(F _o))	R ₁ = 0,0500, wR ₂ = 0,0868
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0925, wR ₂ = 0,1188
Diffraktometer	STOE STADI IV

Bemerkung: Die Lagen der Pd-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} (\AA^2) von **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pd(1)	0,40274(4)	0,03161(2)	0,75212(2)	0,02423(13)
P(1)	0,1858(2)	0,01625(7)	0,77669(8)	0,0331(4)
P(2)	0,2987(2)	-0,06722(7)	0,77817(9)	0,0339(4)
P(3)	0,6232(2)	0,00717(7)	0,76360(8)	0,0277(4)
P(4)	0,3761(2)	0,13884(7)	0,71294(8)	0,0258(4)
C(1)	0,1944(6)	0,0352(3)	0,8780(3)	0,040(2)
C(2)	0,3266(6)	0,0247(3)	0,9233(3)	0,048(2)
C(3)	0,0958(7)	-0,0080(4)	0,9066(4)	0,062(2)
C(4)	0,1527(7)	0,1049(3)	0,8840(4)	0,052(2)
C(5)	0,2407(6)	-0,1033(3)	0,6844(3)	0,0332(15)
C(6)	0,2236(6)	-0,0549(3)	0,6219(3)	0,044(2)
C(7)	0,1119(6)	-0,1369(3)	0,6895(4)	0,051(2)
C(8)	0,3400(7)	-0,1532(3)	0,6713(4)	0,050(2)
C(9)	0,6894(6)	-0,0635(2)	0,8167(3)	0,0280(14)
C(10)	0,6222(7)	-0,0902(3)	0,8675(3)	0,046(2)
C(11)	0,6763(8)	-0,1407(3)	0,9120(4)	0,050(2)
C(12)	0,7966(8)	-0,1635(3)	0,9056(4)	0,054(2)
C(13)	0,8621(7)	-0,1374(3)	0,8547(4)	0,052(2)
C(14)	0,8097(7)	-0,0878(3)	0,8105(4)	0,044(2)
C(15)	0,6950(6)	-0,0015(2)	0,6806(3)	0,0284(14)
C(16)	0,6190(6)	-0,0293(3)	0,6207(3)	0,0343(14)
C(17)	0,6671(7)	-0,0391(3)	0,5561(3)	0,047(2)
C(18)	0,7917(8)	-0,0214(3)	0,5502(4)	0,052(2)
C(19)	0,8664(7)	0,0073(3)	0,6079(4)	0,046(2)
C(20)	0,8196(6)	0,0170(3)	0,6733(3)	0,035(2)
C(21)	0,7146(6)	0,0719(2)	0,8153(3)	0,0277(14)
C(22)	0,7385(6)	0,0696(3)	0,8907(3)	0,041(2)
C(23)	0,7957(7)	0,1212(3)	0,9308(4)	0,051(2)
C(24)	0,8297(7)	0,1752(3)	0,8959(4)	0,049(2)
C(25)	0,8069(6)	0,1785(3)	0,8212(4)	0,045(2)
C(26)	0,7493(5)	0,1274(3)	0,7806(3)	0,0319(14)
C(27)	0,2254(6)	0,1545(2)	0,6515(3)	0,0256(14)
C(28)	0,2220(6)	0,1585(3)	0,5765(3)	0,035(2)
C(29)	0,1078(7)	0,1660(3)	0,5296(3)	0,042(2)
C(30)	-0,0051(7)	0,1709(3)	0,5568(4)	0,046(2)
C(31)	-0,0060(7)	0,1674(3)	0,6312(4)	0,048(2)
C(32)	0,1081(7)	0,1586(3)	0,6778(4)	0,042(2)
C(33)	0,3768(6)	0,1974(3)	0,7864(3)	0,0288(14)
C(34)	0,4566(6)	0,1846(3)	0,8515(3)	0,035(2)
C(35)	0,4625(7)	0,2255(3)	0,9102(3)	0,044(2)
C(36)	0,3863(7)	0,2793(3)	0,9052(4)	0,053(2)
C(37)	0,3073(7)	0,2933(3)	0,8411(4)	0,052(2)
C(38)	0,3017(6)	0,2526(3)	0,7816(3)	0,041(2)
C(39)	0,4916(5)	0,1731(3)	0,6589(3)	0,0257(13)
C(40)	0,5406(5)	0,1336(3)	0,6093(3)	0,0294(14)
C(41)	0,6258(6)	0,1568(3)	0,5664(3)	0,040(2)
C(42)	0,6652(6)	0,2202(3)	0,5733(4)	0,044(2)
C(43)	0,6188(6)	0,2590(3)	0,6221(4)	0,044(2)
C(44)	0,5320(6)	0,2363(3)	0,6645(3)	0,0321(14)

Abstände (pm) in **7**

Pd(1)-P(4)	235,5(2)	P(1)-P(2)	210,5(2)	P(4)-C(33)	183,0(5)
Pd(1)-P(3)	235,5(2)	P(2)-C(5)	190,9(6)	P(4)-C(39)	183,5(5)
Pd(1)-P(2)	241,7(2)	P(3)-C(15)	182,6(6)	P(4)-C(27)	183,7(6)
Pd(1)-P(1)	241,8(2)	P(3)-C(21)	184,0(6)		
P(1)-C(1)	190,9(6)	P(3)-C(9)	184,8(5)		

Bindungswinkel (°) in **7**

P(4)-Pd(1)-P(3)	107,63(6)	C(33)-P(4)-Pd(1)	114,6(2)
P(4)-Pd(1)-P(2)	146,62(6)	C(39)-P(4)-Pd(1)	118,7(2)
P(3)-Pd(1)-P(2)	105,55(6)	C(27)-P(4)-Pd(1)	114,3(2)
P(4)-Pd(1)-P(1)	96,46(6)	C(4)-C(1)-P(1)	107,4(4)
P(3)-Pd(1)-P(1)	154,30(5)	C(3)-C(1)-P(1)	106,7(5)
P(2)-Pd(1)-P(1)	51,63(5)	C(2)-C(1)-P(1)	114,4(4)
C(1)-P(1)-P(2)	102,5(2)	C(8)-C(5)-P(2)	106,4(4)
C(1)-P(1)-Pd(1)	104,7(2)	C(6)-C(5)-P(2)	114,6(4)
P(2)-P(1)-Pd(1)	64,17(6)	C(7)-C(5)-P(2)	106,5(4)
C(5)-P(2)-P(1)	102,3(2)	C(10)-C(9)-P(3)	119,7(5)
C(5)-P(2)-Pd(1)	104,2(2)	C(14)-C(9)-P(3)	121,5(5)
P(1)-P(2)-Pd(1)	64,21(6)	C(16)-C(15)-P(3)	116,9(5)
C(15)-P(3)-C(21)	105,1(3)	C(20)-C(15)-P(3)	124,9(4)
C(15)-P(3)-C(9)	101,5(3)	C(22)-C(21)-P(3)	120,1(4)
C(21)-P(3)-C(9)	100,5(2)	C(26)-C(21)-P(3)	121,3(4)
C(15)-P(3)-Pd(1)	118,3(2)	C(28)-C(27)-P(4)	121,3(5)
C(21)-P(3)-Pd(1)	108,6(2)	C(32)-C(27)-P(4)	121,3(5)
C(9)-P(3)-Pd(1)	120,5(2)	C(34)-C(33)-P(4)	117,0(4)
C(33)-P(4)-C(39)	102,7(3)	C(38)-C(33)-P(4)	124,5(5)
C(33)-P(4)-C(27)	104,4(3)	C(44)-C(39)-P(4)	123,5(4)
C(39)-P(4)-C(27)	100,0(2)	C(40)-C(39)-P(4)	118,3(4)

Koeffizienten U_{ij} (Å²) der Schwingungstensoren in **7**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0,0244(3)	0,0234(2)	0,0239(2)	0,0014(2)	0,0003(2)	0,0003(2)
P(1)	0,0277(11)	0,0384(9)	0,0328(8)	0,0042(7)	0,0033(8)	0,0001(7)
P(2)	0,0332(11)	0,0302(8)	0,0368(9)	0,0077(7)	0,0002(9)	-0,0031(7)
P(3)	0,0278(11)	0,0259(7)	0,0282(8)	0,0012(6)	0,0003(8)	0,0024(7)
P(4)	0,0279(10)	0,0242(7)	0,0238(8)	0,0004(6)	-0,0013(7)	0,0017(7)
C(1)	0,037(4)	0,054(4)	0,031(3)	0,002(3)	0,011(3)	0,001(3)
C(2)	0,046(5)	0,067(5)	0,031(3)	0,006(3)	0,004(3)	-0,003(4)
C(3)	0,058(6)	0,077(5)	0,055(4)	0,013(4)	0,020(4)	-0,006(4)
C(4)	0,056(5)	0,056(4)	0,045(4)	-0,009(3)	0,015(4)	0,002(4)
C(5)	0,032(4)	0,030(3)	0,036(3)	0,000(3)	0,001(3)	-0,004(3)
C(6)	0,046(5)	0,048(4)	0,035(4)	-0,002(3)	0,001(3)	0,002(3)
C(7)	0,046(5)	0,043(4)	0,062(5)	-0,005(3)	-0,004(4)	-0,011(3)
C(8)	0,057(5)	0,038(4)	0,056(4)	0,002(3)	0,014(4)	0,005(3)
C(9)	0,031(4)	0,019(3)	0,029(3)	-0,001(2)	-0,010(3)	0,001(3)
C(10)	0,043(5)	0,047(4)	0,042(4)	0,012(3)	-0,009(4)	-0,005(3)
C(11)	0,062(6)	0,039(4)	0,044(4)	0,016(3)	-0,011(4)	-0,011(4)
C(12)	0,067(6)	0,030(4)	0,052(5)	0,004(3)	-0,028(5)	0,000(4)
C(13)	0,059(6)	0,041(4)	0,051(4)	0,001(3)	-0,010(4)	0,019(4)

C(14)	0,048(5)	0,034(3)	0,047(4)	0,005(3)	-0,001(4)	0,007(3)
C(15)	0,030(4)	0,022(3)	0,031(3)	0,000(2)	-0,002(3)	0,006(3)
C(16)	0,034(4)	0,027(3)	0,040(3)	0,000(3)	-0,001(3)	0,002(3)
C(17)	0,069(6)	0,042(4)	0,029(3)	0,000(3)	0,001(4)	0,005(4)
C(18)	0,079(6)	0,041(4)	0,041(4)	0,002(3)	0,028(4)	0,012(4)
C(19)	0,038(5)	0,040(4)	0,061(5)	0,006(3)	0,015(4)	0,009(3)
C(20)	0,029(4)	0,037(4)	0,038(3)	0,003(3)	0,002(3)	0,006(3)
C(21)	0,026(4)	0,029(3)	0,027(3)	-0,003(2)	0,003(3)	0,004(3)
C(22)	0,053(5)	0,035(3)	0,033(4)	0,001(3)	-0,001(3)	0,004(3)
C(23)	0,068(6)	0,049(4)	0,031(4)	-0,008(3)	-0,009(4)	0,002(4)
C(24)	0,054(6)	0,035(4)	0,050(4)	-0,015(3)	-0,014(4)	0,000(3)
C(25)	0,046(5)	0,026(3)	0,061(5)	-0,001(3)	0,000(4)	-0,003(3)
C(26)	0,020(4)	0,039(3)	0,035(3)	0,002(3)	-0,003(3)	0,004(3)
C(27)	0,026(4)	0,025(3)	0,024(3)	0,002(2)	-0,001(3)	0,002(3)
C(28)	0,028(4)	0,039(3)	0,036(4)	-0,005(3)	-0,003(3)	0,004(3)
C(29)	0,033(5)	0,057(4)	0,031(3)	-0,010(3)	-0,012(4)	0,011(3)
C(30)	0,035(5)	0,048(4)	0,051(4)	0,003(3)	-0,011(4)	0,003(3)
C(31)	0,023(5)	0,060(4)	0,059(5)	0,016(4)	0,002(4)	0,006(3)
C(32)	0,037(5)	0,055(4)	0,034(4)	0,012(3)	0,002(4)	0,005(3)
C(33)	0,031(4)	0,029(3)	0,026(3)	-0,002(2)	0,002(3)	-0,004(3)
C(34)	0,032(4)	0,034(3)	0,036(4)	0,000(3)	-0,002(3)	0,002(3)
C(35)	0,046(5)	0,055(4)	0,030(3)	-0,008(3)	0,002(3)	-0,007(4)
C(36)	0,060(6)	0,058(5)	0,045(4)	-0,022(4)	0,020(4)	-0,008(4)
C(37)	0,064(6)	0,041(4)	0,053(4)	-0,016(3)	0,020(4)	0,012(4)
C(38)	0,050(5)	0,037(3)	0,036(4)	-0,002(3)	0,003(3)	0,008(3)
C(39)	0,016(4)	0,032(3)	0,026(3)	0,004(2)	-0,008(3)	0,003(3)
C(40)	0,025(4)	0,030(3)	0,031(3)	0,003(3)	-0,005(3)	0,006(3)
C(41)	0,035(4)	0,054(4)	0,029(3)	0,002(3)	0,001(3)	0,017(3)
C(42)	0,030(4)	0,056(4)	0,047(4)	0,017(3)	0,007(4)	0,008(3)
C(43)	0,043(5)	0,037(4)	0,051(4)	0,009(3)	0,001(4)	-0,005(3)
C(44)	0,030(4)	0,032(3)	0,033(3)	-0,001(3)	0,001(3)	0,000(3)

5.7 [RhCl(PPh₃)(P^tBu)₃] (8)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan durch langsames Entfernen des Lösungsmittels als rot-braune Kristalle aus.

Summenformel	C ₃₀ H ₄₂ ClP ₄ Rh
Molare Masse (g/mol)	664,92
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	9,802(2); 13,095(3); 15,734(3)
	α ; β ; γ (°)
	99,09(3); 99,46(3); 111,87(3)
	Volumen (Å ³)
	1794,9(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,230
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	7,44
Meßtemperatur (K)	200(2)
Meßbereich (2 θ)	4,5 - 52,3
Gemessene Reflexe	12310
Unabhängige Reflexe (R _{int})	6545 (0,1466)
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4 σ (F _o)	3362
E ² -1	0,961
Anzahl der verfeinerten Parameter	334
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	1,897
R-Werte (F _o > 4 σ (F _o))	R ₁ = 0,0953, wR ₂ = 0,2319
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1483, wR ₂ = 0,3048
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Rh-, P-, Cl- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} (Å²) von **8**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Rh(1)	0,17992(8)	0,51600(6)	0,69592(5)	0,0298(3)
P(1)	0,0082(3)	0,3645(2)	0,5856(2)	0,0324(6)
P(2)	0,0981(3)	0,2368(2)	0,6043(2)	0,0360(6)
P(3)	0,2642(3)	0,3842(2)	0,7109(2)	0,0360(6)
P(4)	0,3779(3)	0,6723(2)	0,7928(2)	0,0319(6)
Cl(1)	0,0507(3)	0,6307(2)	0,6653(2)	0,0417(6)
C(1)	-0,2014(10)	0,2973(7)	0,5746(7)	0,038(2)
C(2)	-0,2634(12)	0,3723(10)	0,5331(9)	0,049(3)
C(3)	-0,2294(15)	0,2967(12)	0,6676(10)	0,058(3)
C(4)	-0,2679(14)	0,1791(12)	0,5152(11)	0,067(4)
C(5)	0,1969(13)	0,2232(9)	0,5122(7)	0,042(2)
C(6)	0,0718(15)	0,1476(12)	0,4273(9)	0,060(3)
C(7)	0,2930(16)	0,1606(13)	0,5385(10)	0,062(3)
C(8)	0,2947(16)	0,3361(11)	0,4929(9)	0,055(3)
C(9)	0,2663(17)	0,3223(10)	0,8111(7)	0,054(3)
C(10)	0,3094(23)	0,2212(13)	0,7906(12)	0,083(5)
C(11)	0,3938(22)	0,4137(11)	0,8857(9)	0,073(5)
C(12)	0,1193(20)	0,2878(12)	0,8339(9)	0,069(4)
C(13)	0,5579(12)	0,6594(9)	0,8110(7)	0,040(2)
C(14)	0,5979(12)	0,6157(9)	0,7370(7)	0,043(2)
C(15)	0,7316(16)	0,6041(13)	0,7439(9)	0,057(3)
C(16)	0,8303(16)	0,6346(14)	0,8275(10)	0,062(3)
C(17)	0,7889(15)	0,6766(15)	0,9023(10)	0,070(4)
C(18)	0,6569(14)	0,6912(11)	0,8943(8)	0,050(3)
C(19)	0,4312(13)	0,8065(8)	0,7586(7)	0,041(2)
C(20)	0,5588(14)	0,8560(9)	0,7270(8)	0,050(3)
C(21)	0,5899(20)	0,9562(11)	0,6994(10)	0,072(4)
C(22)	0,4889(23)	1,0096(10)	0,7031(9)	0,073(5)
C(23)	0,3637(19)	0,9637(11)	0,7357(9)	0,064(4)
C(24)	0,3333(15)	0,8607(9)	0,7635(8)	0,051(3)
C(25)	0,3444(12)	0,7121(8)	0,9012(7)	0,036(2)
C(26)	0,4378(13)	0,8175(9)	0,9616(7)	0,046(3)
C(27)	0,4096(19)	0,8448(14)	1,0444(9)	0,069(4)
C(28)	0,2887(21)	0,7671(15)	1,0686(10)	0,073(4)
C(29)	0,1982(19)	0,6649(15)	1,0106(10)	0,075(4)
C(30)	0,2260(14)	0,6365(12)	0,9270(9)	0,055(3)

Abstände (pm) in **8**

Rh(1)-P(3)	220,2(3)	P(1)-C(1)	187,5(1,0)	P(3)-C(9)	188,4(1,2)
Rh(1)-P(1)	229,0(3)	P(1)-P(2)	219,7(3)	P(4)-C(13)	181,4(1,1)
Rh(1)-P(4)	231,6(3)	P(2)-C(5)	189,1(1,2)	P(4)-C(25)	182,1(1,1)
Rh(1)-Cl(1)	235,3(2)	P(2)-P(3)	222,0(4)	P(4)-C(19)	183,4(1,0)

Bindungswinkel (°) in **8**

P(3)-Rh(1)-P(1)	77,93(9)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	92,56(9)
P(3)-Rh(1)-P(4)	100,09(9)	P(4)-Rh(1)-Cl(1)	89,73(9)
P(1)-Rh(1)-P(4)	171,22(10)	C(1)-P(1)-P(2)	107,8(3)
P(3)-Rh(1)-Cl(1)	170,09(9)	C(1)-P(1)-Rh(1)	125,7(4)

P(2)-P(1)-Rh(1)	100,24(11)	C(4)-C(1)-P(1)	109,7(8)
C(5)-P(2)-P(1)	106,4(3)	C(3)-C(1)-P(1)	108,5(7)
C(5)-P(2)-P(3)	106,2(3)	C(7)-C(5)-P(2)	106,3(9)
P(1)-P(2)-P(3)	79,52(12)	C(8)-C(5)-P(2)	115,2(8)
C(9)-P(3)-Rh(1)	123,6(5)	C(6)-C(5)-P(2)	107,0(8)
C(9)-P(3)-P(2)	102,4(4)	C(12)-C(9)-P(3)	111,2(9)
Rh(1)-P(3)-P(2)	102,31(12)	C(11)-C(9)-P(3)	106,1(9)
C(13)-P(4)-C(25)	107,6(5)	C(10)-C(9)-P(3)	107,9(1,0)
C(13)-P(4)-C(19)	100,6(5)	C(18)-C(13)-P(4)	123,5(1,0)
C(25)-P(4)-C(19)	101,4(5)	C(14)-C(13)-P(4)	117,6(8)
C(13)-P(4)-Rh(1)	114,0(4)	C(20)-C(19)-P(4)	125,0(9)
C(25)-P(4)-Rh(1)	114,7(3)	C(24)-C(19)-P(4)	116,6(9)
C(19)-P(4)-Rh(1)	116,8(3)	C(30)-C(25)-P(4)	119,5(8)
C(2)-C(1)-P(1)	105,3(7)	C(26)-C(25)-P(4)	122,2(9)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **8**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh(1)	0,0407(5)	0,0203(4)	0,0258(5)	0,0027(3)	0,0045(3)	0,0120(3)
P(1)	0,0381(12)	0,0230(11)	0,0303(13)	0,0004(9)	0,0032(10)	0,0107(9)
P(2)	0,0446(13)	0,0237(11)	0,0368(14)	0,0031(10)	0,0066(11)	0,0141(10)
P(3)	0,0481(14)	0,0241(11)	0,0311(13)	0,0035(9)	0,0001(11)	0,0150(10)
P(4)	0,0453(13)	0,0200(11)	0,0270(13)	0,0008(9)	0,0056(10)	0,0129(10)
Cl(1)	0,0491(13)	0,0328(12)	0,0454(14)	0,0044(10)	0,0060(11)	0,0235(10)
C(1)	0,030(4)	0,021(4)	0,053(6)	0,000(4)	0,008(4)	0,004(4)
C(2)	0,038(5)	0,047(6)	0,063(8)	0,017(5)	0,010(5)	0,018(5)
C(3)	0,054(7)	0,056(7)	0,062(8)	0,018(6)	0,022(6)	0,016(6)
C(4)	0,041(6)	0,058(8)	0,078(10)	-0,010(7)	-0,010(6)	0,014(5)
C(5)	0,052(6)	0,034(5)	0,035(6)	-0,001(4)	0,008(5)	0,019(4)
C(6)	0,063(7)	0,059(7)	0,046(7)	-0,014(6)	0,007(6)	0,026(6)
C(7)	0,064(7)	0,067(8)	0,065(8)	0,012(6)	0,016(6)	0,040(7)
C(8)	0,078(8)	0,050(7)	0,044(7)	0,015(5)	0,025(6)	0,030(6)
C(9)	0,087(9)	0,040(6)	0,030(6)	0,008(4)	-0,002(6)	0,025(6)
C(10)	0,119(13)	0,054(8)	0,078(10)	0,027(7)	-0,010(9)	0,048(8)
C(11)	0,125(12)	0,037(6)	0,040(6)	0,005(5)	-0,010(8)	0,029(7)
C(12)	0,111(11)	0,057(7)	0,040(7)	0,029(6)	0,027(7)	0,026(7)
C(13)	0,046(5)	0,043(5)	0,030(5)	0,013(4)	0,007(4)	0,018(4)
C(14)	0,042(5)	0,042(6)	0,035(6)	0,002(4)	0,007(5)	0,011(4)
C(15)	0,067(7)	0,077(9)	0,040(7)	0,020(6)	0,016(6)	0,038(7)
C(16)	0,059(7)	0,085(10)	0,058(8)	0,017(7)	0,014(6)	0,048(7)
C(17)	0,050(7)	0,104(11)	0,055(8)	0,020(7)	0,001(6)	0,035(7)
C(18)	0,056(6)	0,061(7)	0,027(5)	0,003(5)	0,006(5)	0,023(5)
C(19)	0,055(6)	0,025(5)	0,036(5)	0,007(4)	0,004(5)	0,011(4)
C(20)	0,061(7)	0,030(5)	0,051(7)	0,010(5)	0,008(6)	0,012(5)
C(21)	0,096(10)	0,036(6)	0,062(8)	0,021(6)	0,015(8)	0,003(7)
C(22)	0,134(14)	0,027(6)	0,044(7)	0,009(5)	-0,004(8)	0,028(7)
C(23)	0,098(10)	0,035(6)	0,048(7)	-0,001(5)	-0,006(7)	0,031(7)
C(24)	0,073(7)	0,021(5)	0,046(6)	-0,012(4)	0,004(6)	0,018(5)
C(25)	0,050(5)	0,027(5)	0,030(5)	-0,001(4)	0,004(4)	0,019(4)
C(26)	0,052(6)	0,035(5)	0,038(6)	-0,009(4)	-0,001(5)	0,015(4)
C(27)	0,091(10)	0,075(9)	0,035(7)	-0,019(6)	-0,001(7)	0,047(8)
C(28)	0,105(11)	0,081(10)	0,040(7)	0,002(7)	0,035(8)	0,045(9)

C(29)	0,079(9)	0,082(10)	0,047(8)	-0,003(7)	0,023(7)	0,017(8)
C(30)	0,057(7)	0,064(8)	0,040(7)	0,011(5)	0,017(6)	0,020(6)

5.8 $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (9)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als leuchtend gelbe Kristalle aus.

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{CrO}_4\text{P}_6$
Molare Masse (g/mol)	608,41
Kristallsystem	$\text{P}\bar{1}$
Raumgruppe	triklin
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	10,226(2); 10,264(2); 17,060(3)
	α ; β ; γ ($^\circ$)
	82,36(3); 86,10(3); 64,40(3)
	Volumen (Å ³)
	1600,4(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,262
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	6,81
Meßtemperatur (K)	203(2)
Meßbereich (2 θ)	4,4 - 56,0
Gemessene Reflexe	5162
Unabhängige Reflexe	5162
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4733
$ E^2 - 1 $	0,954
Anzahl der verfeinerten Parameter	310
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,235
R-Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	$R_1 = 0,0230$, $wR_2 = 0,0570$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0267$, $wR_2 = 0,0613$
Diffraktometer	STOE STADI IV

Bemerkung: Die Lagen der Cr-, P-, O- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} (Å²) von **9**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cr(1)	0,42642(2)	0,53838(2)	0,18223(2)	0,02430(10)
P(1)	0,31910(4)	0,79008(4)	0,20578(3)	0,02592(14)
P(2)	0,08928(4)	0,89933(4)	0,24099(4)	0,0329(2)
P(3)	0,25902(4)	0,89648(4)	0,31484(3)	0,02985(15)
P(4)	0,21746(4)	0,49620(4)	0,22395(3)	0,02473(14)
P(5)	0,09677(4)	0,53885(4)	0,33663(3)	0,02786(14)
P(6)	0,21091(4)	0,31370(4)	0,30593(3)	0,02956(15)
C(1)	0,3598(2)	0,6002(2)	0,0775(2)	0,0328(7)
O(1)	0,3291(2)	0,6311(2)	0,01176(13)	0,0507(5)
C(2)	0,5995(2)	0,5439(2)	0,14741(13)	0,0335(5)
O(2)	0,71174(13)	0,53655(15)	0,12572(10)	0,0530(5)
C(3)	0,5110(2)	0,4748(2)	0,28342(15)	0,0303(6)
O(3)	0,5733(2)	0,4327(2)	0,34178(11)	0,0475(4)
C(4)	0,5057(2)	0,3489(2)	0,15660(12)	0,0315(5)
O(4)	0,55572(15)	0,23272(13)	0,13864(10)	0,0499(4)
C(5)	0,3710(2)	0,9264(2)	0,1437(2)	0,0385(7)
C(6)	0,3509(3)	0,9308(3)	0,0559(2)	0,0649(9)
C(7)	0,5258(2)	0,8989(2)	0,1616(2)	0,0527(7)
C(8)	0,0066(2)	1,0934(2)	0,19535(15)	0,0478(7)
C(9)	-0,0646(3)	1,1035(3)	0,1179(2)	0,0921(11)
C(10)	-0,1040(2)	1,1815(2)	0,2547(2)	0,0659(8)
C(11)	0,2745(2)	0,7582(2)	0,40060(13)	0,0347(5)
C(12)	0,1413(3)	0,8227(3)	0,4538(2)	0,0599(7)
C(13)	0,4136(2)	0,7221(2)	0,4445(2)	0,0536(7)
C(14)	0,0882(2)	0,4999(2)	0,15025(13)	0,0349(5)
C(15)	0,1669(2)	0,3941(2)	0,08927(15)	0,0491(6)
C(16)	-0,0016(2)	0,6551(2)	0,11228(14)	0,0459(6)
C(17)	-0,0999(2)	0,5832(2)	0,32645(14)	0,0385(6)
C(18)	-0,1895(2)	0,7463(2)	0,3294(2)	0,0577(7)
C(19)	-0,1373(2)	0,4942(2)	0,3962(2)	0,0511(7)
C(20)	0,3647(2)	0,2429(2)	0,37669(12)	0,0319(5)
C(21)	0,3105(2)	0,1865(2)	0,45325(14)	0,0456(6)
C(22)	0,4996(2)	0,1226(2)	0,34501(14)	0,0452(6)

Abstände (pm) in **9**

Cr(1)-C(2)	185,0(2)	P(1)-P(2)	220,3(1)	P(5)-P(6)	221,0(1)
Cr(1)-C(4)	185,7(2)	P(2)-C(8)	187,4(2)	P(6)-C(20)	187,0(2)
Cr(1)-C(1)	188,4(3)	P(2)-P(3)	220,1(1)	C(1)-O(1)	115,1(2)
Cr(1)-C(3)	188,9(3)	P(3)-C(11)	186,1(2)	C(2)-O(2)	115,5(2)
Cr(1)-P(4)	240,2(1)	P(4)-C(14)	187,1(2)	C(3)-O(3)	114,8(2)
Cr(1)-P(1)	240,9(1)	P(4)-P(5)	220,1(1)	C(4)-O(4)	115,2(2)
P(1)-C(5)	188,0(2)	P(4)-P(6)	220,6(1)		
P(1)-P(3)	219,9(1)	P(5)-C(17)	187,6(2)		

Bindungswinkel (°) in **9**

C(2)-Cr(1)-C(4)	86,98(8)	C(2)-Cr(1)-C(3)	86,26(9)
C(2)-Cr(1)-C(1)	88,20(9)	C(4)-Cr(1)-C(3)	91,29(9)
C(4)-Cr(1)-C(1)	87,77(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)	174,42(7)

C(2)-Cr(1)-P(4)	171,97(5)	P(5)-P(4)-Cr(1)	127,71(3)
C(4)-Cr(1)-P(4)	85,01(6)	P(6)-P(4)-Cr(1)	127,51(3)
C(1)-Cr(1)-P(4)	92,03(6)	C(17)-P(5)-P(4)	112,54(8)
C(3)-Cr(1)-P(4)	93,36(6)	C(17)-P(5)-P(6)	103,84(7)
C(2)-Cr(1)-P(1)	92,50(6)	P(4)-P(5)-P(6)	60,02(4)
C(4)-Cr(1)-P(1)	175,94(7)	C(20)-P(6)-P(4)	109,85(6)
C(1)-Cr(1)-P(1)	88,19(6)	C(20)-P(6)-P(5)	99,26(7)
C(3)-Cr(1)-P(1)	92,69(6)	P(4)-P(6)-P(5)	59,78(3)
P(4)-Cr(1)-P(1)	95,53(3)	O(1)-C(1)-Cr(1)	174,9(2)
C(5)-P(1)-P(3)	98,16(8)	O(2)-C(2)-Cr(1)	175,04(14)
C(5)-P(1)-P(2)	108,78(7)	O(3)-C(3)-Cr(1)	174,3(2)
P(3)-P(1)-P(2)	60,01(4)	O(4)-C(4)-Cr(1)	178,1(2)
C(5)-P(1)-Cr(1)	121,12(7)	C(6)-C(5)-P(1)	112,74(14)
P(3)-P(1)-Cr(1)	132,52(4)	C(7)-C(5)-P(1)	110,5(2)
P(2)-P(1)-Cr(1)	120,82(3)	C(9)-C(8)-P(2)	109,3(2)
C(8)-P(2)-P(3)	101,61(8)	C(10)-C(8)-P(2)	107,1(2)
C(8)-P(2)-P(1)	110,63(7)	C(12)-C(11)-P(3)	108,17(14)
P(3)-P(2)-P(1)	59,92(3)	C(13)-C(11)-P(3)	108,11(13)
C(11)-P(3)-P(1)	109,20(7)	C(15)-C(14)-P(4)	111,26(13)
C(11)-P(3)-P(2)	104,64(7)	C(16)-C(14)-P(4)	111,08(13)
P(1)-P(3)-P(2)	60,07(3)	C(18)-C(17)-P(5)	108,91(13)
C(14)-P(4)-P(5)	106,51(7)	C(19)-C(17)-P(5)	106,17(14)
C(14)-P(4)-P(6)	96,55(7)	C(22)-C(20)-P(6)	111,7(2)
P(5)-P(4)-P(6)	60,20(3)	C(21)-C(20)-P(6)	105,89(12)
C(14)-P(4)-Cr(1)	121,09(7)		

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **9**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr(1)	0,02406(11)	0,02155(11)	0,0261(3)	-0,00383(11)	0,00282(11)	-0,00882(9)
P(1)	0,0283(2)	0,0222(2)	0,0264(5)	-0,0023(2)	0,0019(2)	-0,01040(14)
P(2)	0,0265(2)	0,0274(2)	0,0409(5)	-0,0042(2)	-0,0010(2)	-0,00774(15)
P(3)	0,0343(2)	0,0254(2)	0,0310(5)	-0,0066(2)	0,0021(2)	-0,0132(2)
P(4)	0,0270(2)	0,0265(2)	0,0223(4)	-0,0028(2)	-0,0009(2)	-0,01287(14)
P(5)	0,0258(2)	0,0315(2)	0,0276(5)	-0,0057(2)	0,0016(2)	-0,01317(15)
P(6)	0,0354(2)	0,0269(2)	0,0301(5)	-0,0014(2)	-0,0022(2)	-0,0171(2)
C(1)	0,0377(9)	0,0339(8)	0,027(3)	-0,0051(9)	0,0043(10)	-0,0161(7)
O(1)	0,0650(9)	0,0615(9)	0,026(2)	-0,0013(9)	-0,0010(9)	-0,0283(7)
C(2)	0,0334(8)	0,0285(7)	0,037(2)	-0,0039(8)	0,0034(8)	-0,0124(6)
O(2)	0,0365(6)	0,0517(8)	0,0737(15)	-0,0116(8)	0,0173(7)	-0,0227(6)
C(3)	0,0291(7)	0,0288(7)	0,034(2)	-0,0052(8)	0,0010(9)	-0,0132(6)
O(3)	0,0499(8)	0,0549(8)	0,038(2)	0,0010(8)	-0,0144(8)	-0,0229(7)
C(4)	0,0355(8)	0,0306(8)	0,028(2)	-0,0025(8)	0,0070(8)	-0,0145(6)
O(4)	0,0627(8)	0,0304(6)	0,0542(14)	-0,0154(6)	0,0169(8)	-0,0172(6)
C(5)	0,0496(10)	0,0284(8)	0,039(2)	-0,0010(8)	0,0089(10)	-0,0200(7)
C(6)	0,098(2)	0,075(2)	0,033(3)	0,0147(13)	0,002(2)	-0,0538(15)
C(7)	0,0568(11)	0,0494(11)	0,066(2)	-0,0121(11)	0,0165(11)	-0,0369(9)
C(8)	0,0382(9)	0,0328(8)	0,056(2)	0,0046(9)	-0,0061(10)	-0,0023(7)
C(9)	0,075(2)	0,080(2)	0,067(3)	0,005(2)	-0,024(2)	0,0161(14)
C(10)	0,0490(11)	0,0364(10)	0,092(3)	-0,0128(12)	-0,0016(12)	0,0023(8)
C(11)	0,0464(9)	0,0333(8)	0,027(2)	-0,0041(8)	0,0001(9)	-0,0194(7)
C(12)	0,0722(15)	0,0674(14)	0,040(2)	-0,0076(13)	0,0223(13)	-0,0331(12)

C(13)	0,0654(13)	0,0484(11)	0,045(2)	-0,0004(11)	-0,0189(12)	-0,0210(10)
C(14)	0,0417(9)	0,0485(10)	0,023(2)	-0,0033(9)	-0,0052(9)	-0,0270(8)
C(15)	0,0715(13)	0,0560(12)	0,033(2)	-0,0128(11)	-0,0043(12)	-0,0372(11)
C(16)	0,0441(10)	0,0576(11)	0,034(2)	0,0020(10)	-0,0149(10)	-0,0193(9)
C(17)	0,0281(7)	0,0542(10)	0,034(2)	-0,0074(10)	0,0027(8)	-0,0185(7)
C(18)	0,0294(8)	0,0548(11)	0,070(2)	0,0082(12)	0,0077(10)	-0,0060(8)
C(19)	0,0398(9)	0,0560(11)	0,063(2)	-0,0078(11)	0,0142(10)	-0,0278(9)
C(20)	0,0385(8)	0,0294(7)	0,028(2)	0,0008(8)	-0,0055(8)	-0,0149(6)
C(21)	0,0557(11)	0,0459(10)	0,031(2)	0,0020(10)	-0,0045(10)	-0,0192(9)
C(22)	0,0407(9)	0,0406(9)	0,045(2)	0,0002(9)	-0,0023(10)	-0,0100(7)

5.9 [(NiCO)₆(μ₂-CO)₃{(P^tBu)₂}₂] (10)

Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan durch langsames Entfernen des Lösungsmittels als schwarze Kristalle aus.

Summenformel	C ₂₅ H ₃₆ Ni ₆ O ₉ P ₄
Molare Masse (g/mol)	956,59
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	18,040(5); 22,612(6); 18,301(7)
	β (°)
	96,99(3)
	Volumen (Å ³)
	7410(4)
Zahl der Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,715
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	32,02
Meßtemperatur (K)	200(2)
Meßbereich (2θ)	4,8 - 48,0
Gemessene Reflexe	33969
Unabhängige Reflexe (R _{int})	11411 (0,0636)
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	8476
E ² -1	0,978
Anzahl der verfeinerten Parameter	817
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,999
R-Werte (F _o > 4σ(F _o))	R ₁ = 0,0489, wR ₂ = 0,1207
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0746, wR ₂ = 0,1442
Diffraktometer	STOE IPDS

Bemerkung: Die Lagen der Ni-, P-, O- und die C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der Atome C(24), C(25), C(26), C(40), C(41) und C(42) wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) von **10**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Ni(1)	0,33862(5)	0,55340(4)	0,36956(5)	0,0343(2)
Ni(2)	0,24578(5)	0,65008(4)	0,31491(5)	0,0316(2)
Ni(3)	0,18231(5)	0,57267(4)	0,37722(5)	0,0346(2)
Ni(4)	0,30255(5)	0,55474(4)	0,49296(5)	0,0324(2)
Ni(5)	0,28753(5)	0,66874(4)	0,52769(5)	0,0348(2)
Ni(6)	0,32360(5)	0,71612(4)	0,42113(5)	0,0341(2)
P(1)	0,38458(10)	0,62405(8)	0,46595(10)	0,0316(4)
P(2)	0,37073(10)	0,64622(8)	0,34810(10)	0,0330(4)
P(3)	0,19319(10)	0,60112(8)	0,49368(10)	0,0334(4)
P(4)	0,19737(9)	0,67570(8)	0,41670(9)	0,0310(4)
O(1)	0,3977(5)	0,4735(4)	0,2656(4)	0,089(2)
O(2)	0,2005(4)	0,7215(4)	0,1842(4)	0,083(2)
O(3)	0,0641(4)	0,4832(3)	0,3484(4)	0,075(2)
O(4)	0,3448(4)	0,4872(3)	0,6284(4)	0,080(2)
O(5)	0,3103(5)	0,6657(4)	0,6872(4)	0,087(2)
O(6)	0,3516(5)	0,8282(3)	0,3511(4)	0,089(3)
O(13)	0,1870(4)	0,5532(3)	0,2207(3)	0,062(2)
O(14)	0,2781(3)	0,4423(2)	0,4190(3)	0,0529(14)
O(15)	0,3317(4)	0,7914(3)	0,5503(3)	0,071(2)
C(1)	0,3743(5)	0,5053(4)	0,3055(4)	0,051(2)
C(2)	0,2194(4)	0,6937(4)	0,2350(4)	0,047(2)
C(3)	0,1109(5)	0,5183(4)	0,3615(5)	0,049(2)
C(4)	0,3279(5)	0,5132(4)	0,5748(5)	0,051(2)
C(5)	0,2990(5)	0,6681(4)	0,6247(5)	0,056(2)
C(6)	0,3416(5)	0,7838(4)	0,3781(4)	0,052(2)
C(13)	0,2015(4)	0,5777(4)	0,2769(4)	0,046(2)
C(14)	0,2955(4)	0,4919(4)	0,4221(4)	0,040(2)
C(15)	0,3204(5)	0,7486(4)	0,5163(4)	0,047(2)
C(19)	0,4839(4)	0,6287(4)	0,5160(4)	0,044(2)
C(20)	0,5110(5)	0,6918(4)	0,5197(6)	0,065(3)
C(21)	0,4812(7)	0,6057(10)	0,5931(6)	0,157(9)
C(22)	0,5370(5)	0,5892(5)	0,4791(7)	0,081(4)
C(23)	0,4479(4)	0,6666(3)	0,2893(4)	0,039(2)
C(24A)	0,5074(7)	0,7079(6)	0,3280(7)	0,052(3)
C(25A)	0,4871(7)	0,6100(6)	0,2633(7)	0,048(3)
C(26A)	0,4076(7)	0,6969(6)	0,2211(7)	0,047(3)
C(24B)	0,4606(14)	0,7339(12)	0,2929(14)	0,056(6)
C(25B)	0,5148(14)	0,6315(13)	0,3101(15)	0,059(6)
C(26B)	0,4092(13)	0,6517(12)	0,2144(13)	0,048(5)
C(27)	0,1170(4)	0,5814(4)	0,5527(4)	0,048(2)
C(28)	0,1292(6)	0,6141(5)	0,6262(5)	0,071(3)
C(29)	0,1278(5)	0,5140(5)	0,5666(6)	0,069(3)
C(30)	0,0379(5)	0,5915(5)	0,5128(5)	0,062(2)
C(31)	0,1193(4)	0,7323(4)	0,4137(4)	0,045(2)
C(32)	0,1037(6)	0,7490(5)	0,4909(5)	0,069(3)
C(33)	0,1413(6)	0,7865(4)	0,3729(6)	0,071(3)
C(34)	0,0481(5)	0,7037(5)	0,3697(5)	0,061(2)
Ni(7)	0,69579(5)	0,69748(4)	0,11816(5)	0,0365(2)
Ni(8)	0,81652(5)	0,62570(4)	0,17990(5)	0,0375(2)

Ni(9)	0,69861(5)	0,57377(4)	0,13404(5)	0,0385(2)
Ni(10)	0,66540(5)	0,63875(4)	0,00612(5)	0,0357(2)
Ni(11)	0,88501(5)	0,64944(5)	0,06161(5)	0,0411(2)
Ni(12)	0,79896(5)	0,60329(4)	-0,03286(5)	0,0399(2)
P(5)	0,82013(10)	0,71386(8)	0,12701(10)	0,0341(4)
P(6)	0,76611(10)	0,69934(8)	0,01388(9)	0,0312(4)
P(7)	0,82148(11)	0,55927(9)	0,08995(11)	0,0391(4)
P(8)	0,71238(11)	0,54785(9)	0,02003(10)	0,0386(4)
O(7)	0,6290(4)	0,7850(3)	0,2066(4)	0,073(2)
O(8)	0,9243(4)	0,6031(3)	0,3117(4)	0,086(2)
O(9)	0,5805(5)	0,5009(4)	0,1840(4)	0,093(3)
O(10)	0,5510(5)	0,6449(4)	-0,1233(5)	0,099(3)
O(11)	1,0436(4)	0,6618(5)	0,1251(5)	0,118(4)
O(12)	0,7666(6)	0,5791(4)	-0,1901(4)	0,101(3)
O(16)	0,5387(3)	0,6564(3)	0,0863(3)	0,062(2)
O(17)	0,7063(4)	0,6220(3)	0,2819(3)	0,065(2)
O(18)	0,9475(4)	0,6314(3)	-0,0752(4)	0,068(2)
C(7)	0,6570(5)	0,7503(4)	0,1734(4)	0,048(2)
C(8)	0,8821(5)	0,6138(4)	0,2595(5)	0,058(2)
C(9)	0,6268(5)	0,5289(4)	0,1632(5)	0,052(2)
C(10)	0,5966(5)	0,6433(4)	-0,0722(5)	0,059(2)
C(11)	0,9817(6)	0,6585(5)	0,0992(6)	0,071(3)
C(12)	0,7794(6)	0,5874(4)	-0,1284(5)	0,059(2)
C(16)	0,6030(5)	0,6597(4)	0,0788(4)	0,047(2)
C(17)	0,7256(5)	0,6139(4)	0,2245(5)	0,050(2)
C(18)	0,9005(5)	0,6269(4)	-0,0348(5)	0,054(2)
C(35)	0,8681(4)	0,7839(3)	0,1672(4)	0,043(2)
C(36A)	0,9155(9)	0,8158(8)	0,1163(9)	0,050(4)
C(37A)	0,8065(9)	0,8304(7)	0,1886(9)	0,045(4)
C(38A)	0,9169(9)	0,7652(7)	0,2378(8)	0,042(4)
C(36B)	0,9554(10)	0,7836(9)	0,1580(11)	0,061(5)
C(37B)	0,8306(11)	0,8362(9)	0,1431(12)	0,066(5)
C(38B)	0,8675(10)	0,7724(8)	0,2505(9)	0,052(4)
C(39)	0,7684(4)	0,7636(3)	-0,0517(4)	0,039(2)
C(40)	0,7256(6)	0,8158(4)	-0,0261(6)	0,070(3)
C(41)	0,7265(11)	0,7424(6)	-0,1248(6)	0,145(8)
C(42)	0,8484(5)	0,7801(5)	-0,0597(7)	0,083(4)
C(43)	0,8828(6)	0,4911(4)	0,1080(5)	0,058(2)
C(44)	0,8519(8)	0,4550(5)	0,1669(7)	0,098(4)
C(45)	0,9642(6)	0,5119(6)	0,1367(8)	0,097(4)
C(46)	0,8867(7)	0,4556(6)	0,0385(6)	0,093(4)
C(47)	0,6689(5)	0,4768(4)	-0,0234(4)	0,054(2)
C(48)	0,7084(8)	0,4570(5)	-0,0885(6)	0,090(4)
C(49)	0,5870(6)	0,4940(6)	-0,0504(9)	0,110(5)
C(50)	0,6716(10)	0,4276(5)	0,0328(6)	0,112(5)

Abstände (pm) in **10**

Ni(1)-C(1)	177,7(9)	Ni(1)-P(1)	244,9(2)	Ni(2)-C(13)	191,4(8)
Ni(1)-C(14)	191,0(8)	Ni(1)-Ni(2)	285,9(1)	Ni(2)-P(4)	222,8(2)
Ni(1)-P(2)	222,5(2)	Ni(1)-Ni(3)	287,4(2)	Ni(2)-P(2)	226,4(2)
Ni(1)-Ni(4)	242,5(2)	Ni(2)-C(2)	178,1(8)	Ni(2)-Ni(3)	244,8(1)

Ni(2)-Ni(6)	270,5(1)	O(2)-C(2)	113,9(1,0)	Ni(10)-P(6)	226,6(2)
Ni(3)-C(3)	177,8(8)	O(3)-C(3)	116,2(1,0)	Ni(10)-Ni(12)	271,6(2)
Ni(3)-C(13)	191,3(8)	O(4)-C(4)	115,2(1,0)	Ni(11)-C(11)	180,7(1,0)
Ni(3)-P(3)	221,2(2)	O(5)-C(5)	113,8(1,0)	Ni(11)-C(18)	189,0(9)
Ni(3)-P(4)	244,4(2)	O(6)-C(6)	114,3(1,0)	Ni(11)-P(5)	229,5(2)
Ni(3)-Ni(4)	287,0(2)	O(13)-C(13)	116,9(9)	Ni(11)-Ni(12)	241,5(2)
Ni(4)-C(4)	178,0(9)	O(14)-C(14)	116,5(9)	Ni(11)-P(7)	242,6(2)
Ni(4)-C(14)	191,7(8)	O(15)-C(15)	115,6(1,0)	Ni(11)-P(6)	248,6(2)
Ni(4)-P(3)	223,6(2)	Ni(7)-C(7)	176,3(9)	Ni(12)-C(12)	177,8(1,0)
Ni(4)-P(1)	225,1(2)	Ni(7)-C(16)	193,8(9)	Ni(12)-C(18)	191,3(1,0)
Ni(4)-Ni(5)	267,7(1)	Ni(7)-P(5)	226,0(2)	Ni(12)-P(8)	230,6(2)
Ni(5)-C(5)	176,3(9)	Ni(7)-P(6)	241,7(2)	Ni(12)-P(6)	243,4(2)
Ni(5)-C(15)	192,0(8)	Ni(7)-Ni(10)	244,8(2)	Ni(12)-P(7)	244,6(2)
Ni(5)-P(3)	231,6(2)	Ni(7)-Ni(9)	281,2(2)	P(5)-C(35)	190,8(7)
Ni(5)-Ni(6)	238,4(1)	Ni(7)-Ni(8)	283,8(2)	P(5)-P(6)	220,3(3)
Ni(5)-P(1)	241,8(2)	Ni(8)-C(8)	178,1(9)	P(6)-C(39)	188,8(7)
Ni(5)-P(4)	244,8(2)	Ni(8)-C(17)	193,7(9)	P(7)-C(43)	190,3(8)
Ni(6)-C(6)	176,9(8)	Ni(8)-P(5)	222,0(2)	P(7)-P(8)	222,8(3)
Ni(6)-C(15)	189,7(8)	Ni(8)-P(7)	223,8(2)	P(8)-C(47)	191,7(8)
Ni(6)-P(2)	229,9(2)	Ni(8)-Ni(9)	248,5(2)	O(7)-C(7)	114,8(1,0)
Ni(6)-P(4)	244,6(2)	Ni(8)-Ni(11)	267,4(2)	O(8)-C(8)	117,2(1,0)
Ni(6)-P(1)	244,9(2)	Ni(9)-C(9)	177,9(9)	O(9)-C(9)	114,8(1,0)
P(1)-C(19)	191,3(7)	Ni(9)-C(17)	189,8(9)	O(10)-C(10)	116,8(1,1)
P(1)-P(2)	219,9(3)	Ni(9)-P(8)	221,0(2)	O(11)-C(11)	116,1(1,1)
P(2)-C(23)	191,7(7)	Ni(9)-P(7)	247,1(2)	O(12)-C(12)	114,0(1,1)
P(3)-C(27)	190,2(8)	Ni(9)-Ni(10)	276,7(2)	O(16)-C(16)	118,7(9)
P(3)-P(4)	220,5(3)	Ni(10)-C(10)	178,2(9)	O(17)-C(17)	116,2(1,0)
P(4)-C(31)	190,0(8)	Ni(10)-C(16)	190,4(8)	O(18)-C(18)	119,5(1,1)
O(1)-C(1)	114,0(1,1)	Ni(10)-P(8)	222,6(2)		

Bindungswinkel (°) in **10**

C(1)-Ni(1)-C(14)	95,1(4)	Ni(2)-Ni(1)-Ni(3)	50,55(3)
C(1)-Ni(1)-P(2)	109,8(3)	C(2)-Ni(2)-C(13)	96,7(4)
C(14)-Ni(1)-P(2)	155,0(2)	C(2)-Ni(2)-P(4)	116,7(3)
C(1)-Ni(1)-Ni(4)	141,4(3)	C(13)-Ni(2)-P(4)	109,7(2)
C(14)-Ni(1)-Ni(4)	50,8(2)	C(2)-Ni(2)-P(2)	113,6(3)
P(2)-Ni(1)-Ni(4)	104,93(6)	C(13)-Ni(2)-P(2)	115,0(3)
C(1)-Ni(1)-P(1)	139,2(3)	P(4)-Ni(2)-P(2)	105,33(8)
C(14)-Ni(1)-P(1)	103,6(2)	C(2)-Ni(2)-Ni(3)	133,3(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)	55,88(7)	C(13)-Ni(2)-Ni(3)	50,2(2)
Ni(4)-Ni(1)-P(1)	55,02(5)	P(4)-Ni(2)-Ni(3)	62,83(6)
C(1)-Ni(1)-Ni(2)	118,8(3)	P(2)-Ni(2)-Ni(3)	110,76(6)
C(14)-Ni(1)-Ni(2)	118,4(2)	C(2)-Ni(2)-Ni(6)	110,3(3)
P(2)-Ni(1)-Ni(2)	51,03(5)	C(13)-Ni(2)-Ni(6)	152,9(2)
Ni(4)-Ni(1)-Ni(2)	95,97(4)	P(4)-Ni(2)-Ni(6)	58,50(6)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	83,44(6)	P(2)-Ni(2)-Ni(6)	54,24(6)
C(1)-Ni(1)-Ni(3)	124,2(3)	Ni(3)-Ni(2)-Ni(6)	106,93(5)
C(14)-Ni(1)-Ni(3)	67,9(2)	C(2)-Ni(2)-Ni(1)	142,9(3)
P(2)-Ni(1)-Ni(3)	98,26(6)	C(13)-Ni(2)-Ni(1)	71,0(2)
Ni(4)-Ni(1)-Ni(3)	64,95(4)	P(4)-Ni(2)-Ni(1)	100,30(6)
P(1)-Ni(1)-Ni(3)	96,56(6)	P(2)-Ni(2)-Ni(1)	49,83(6)

Ni(3)-Ni(2)-Ni(1)	65,02(4)	P(3)-Ni(5)-P(1)	98,55(7)
Ni(6)-Ni(2)-Ni(1)	86,56(4)	Ni(6)-Ni(5)-P(1)	61,33(6)
C(3)-Ni(3)-C(13)	95,6(4)	C(5)-Ni(5)-P(4)	145,2(3)
C(3)-Ni(3)-P(3)	109,5(3)	C(15)-Ni(5)-P(4)	91,9(2)
C(13)-Ni(3)-P(3)	154,5(2)	P(3)-Ni(5)-P(4)	55,05(7)
C(3)-Ni(3)-P(4)	139,3(3)	Ni(6)-Ni(5)-P(4)	60,81(5)
C(13)-Ni(3)-P(4)	101,6(3)	P(1)-Ni(5)-P(4)	94,87(7)
P(3)-Ni(3)-P(4)	56,25(7)	C(5)-Ni(5)-Ni(4)	103,2(3)
C(3)-Ni(3)-Ni(2)	142,1(3)	C(15)-Ni(5)-Ni(4)	147,0(3)
C(13)-Ni(3)-Ni(2)	50,3(2)	P(3)-Ni(5)-Ni(4)	52,60(5)
P(3)-Ni(3)-Ni(2)	104,43(7)	Ni(6)-Ni(5)-Ni(4)	101,13(5)
P(4)-Ni(3)-Ni(2)	54,18(5)	P(1)-Ni(5)-Ni(4)	52,15(5)
C(3)-Ni(3)-Ni(4)	119,3(3)	P(4)-Ni(5)-Ni(4)	86,62(5)
C(13)-Ni(3)-Ni(4)	120,5(2)	C(6)-Ni(6)-C(15)	95,8(4)
P(3)-Ni(3)-Ni(4)	50,17(6)	C(6)-Ni(6)-P(2)	103,6(3)
P(4)-Ni(3)-Ni(4)	82,51(5)	C(15)-Ni(6)-P(2)	148,7(3)
Ni(2)-Ni(3)-Ni(4)	95,19(4)	C(6)-Ni(6)-Ni(5)	146,7(3)
C(3)-Ni(3)-Ni(1)	125,7(3)	C(15)-Ni(6)-Ni(5)	51,8(3)
C(13)-Ni(3)-Ni(1)	70,7(2)	P(2)-Ni(6)-Ni(5)	108,89(7)
P(3)-Ni(3)-Ni(1)	96,81(6)	C(6)-Ni(6)-P(4)	122,0(3)
P(4)-Ni(3)-Ni(1)	94,85(5)	C(15)-Ni(6)-P(4)	92,5(3)
Ni(2)-Ni(3)-Ni(1)	64,43(4)	P(2)-Ni(6)-P(4)	97,62(7)
Ni(4)-Ni(3)-Ni(1)	49,95(4)	Ni(5)-Ni(6)-P(4)	60,89(6)
C(4)-Ni(4)-C(14)	99,6(4)	C(6)-Ni(6)-P(1)	141,7(3)
C(4)-Ni(4)-P(3)	112,3(3)	C(15)-Ni(6)-P(1)	94,8(2)
C(14)-Ni(4)-P(3)	111,4(2)	P(2)-Ni(6)-P(1)	55,06(7)
C(4)-Ni(4)-P(1)	116,3(3)	Ni(5)-Ni(6)-P(1)	60,01(5)
C(14)-Ni(4)-P(1)	111,0(2)	P(4)-Ni(6)-P(1)	94,12(7)
P(3)-Ni(4)-P(1)	106,19(8)	C(6)-Ni(6)-Ni(2)	105,4(3)
C(4)-Ni(4)-Ni(1)	134,9(3)	C(15)-Ni(6)-Ni(2)	143,4(3)
C(14)-Ni(4)-Ni(1)	50,5(2)	P(2)-Ni(6)-Ni(2)	53,05(5)
P(3)-Ni(4)-Ni(1)	110,38(7)	Ni(5)-Ni(6)-Ni(2)	99,81(5)
P(1)-Ni(4)-Ni(1)	63,01(6)	P(4)-Ni(6)-Ni(2)	50,96(5)
C(4)-Ni(4)-Ni(5)	109,4(3)	P(1)-Ni(6)-Ni(2)	86,79(6)
C(14)-Ni(4)-Ni(5)	150,9(2)	C(19)-P(1)-P(2)	116,5(2)
P(3)-Ni(4)-Ni(5)	55,38(6)	C(19)-P(1)-Ni(4)	122,3(2)
P(1)-Ni(4)-Ni(5)	57,99(6)	P(2)-P(1)-Ni(4)	112,02(9)
Ni(1)-Ni(4)-Ni(5)	106,23(4)	C(19)-P(1)-Ni(5)	116,2(3)
C(4)-Ni(4)-Ni(3)	142,1(3)	P(2)-P(1)-Ni(5)	111,15(9)
C(14)-Ni(4)-Ni(3)	67,9(2)	Ni(4)-P(1)-Ni(5)	69,86(6)
P(3)-Ni(4)-Ni(3)	49,45(6)	C(19)-P(1)-Ni(1)	126,6(3)
P(1)-Ni(4)-Ni(3)	101,39(6)	P(2)-P(1)-Ni(1)	56,91(7)
Ni(1)-Ni(4)-Ni(3)	65,09(4)	Ni(4)-P(1)-Ni(1)	61,97(6)
Ni(5)-Ni(4)-Ni(3)	87,13(4)	Ni(5)-P(1)-Ni(1)	114,11(8)
C(5)-Ni(5)-C(15)	96,7(4)	C(19)-P(1)-Ni(6)	118,0(3)
C(5)-Ni(5)-P(3)	105,0(3)	P(2)-P(1)-Ni(6)	58,99(7)
C(15)-Ni(5)-P(3)	144,9(2)	Ni(4)-P(1)-Ni(6)	112,63(8)
C(5)-Ni(5)-Ni(6)	144,8(3)	Ni(5)-P(1)-Ni(6)	58,65(5)
C(15)-Ni(5)-Ni(6)	50,9(2)	Ni(1)-P(1)-Ni(6)	102,38(7)
P(3)-Ni(5)-Ni(6)	109,98(6)	C(23)-P(2)-P(1)	127,0(2)
C(5)-Ni(5)-P(1)	117,7(3)	C(23)-P(2)-Ni(1)	123,2(3)
C(15)-Ni(5)-P(1)	95,2(3)	P(1)-P(2)-Ni(1)	67,21(7)

C(23)-P(2)-Ni(2)	127,4(2)
P(1)-P(2)-Ni(2)	105,22(9)
Ni(1)-P(2)-Ni(2)	79,14(7)
C(23)-P(2)-Ni(6)	120,5(3)
P(1)-P(2)-Ni(6)	65,95(8)
Ni(1)-P(2)-Ni(6)	115,05(8)
Ni(2)-P(2)-Ni(6)	72,71(7)
C(27)-P(3)-P(4)	128,7(3)
C(27)-P(3)-Ni(3)	119,6(3)
P(4)-P(3)-Ni(3)	67,21(8)
C(27)-P(3)-Ni(4)	126,4(3)
P(4)-P(3)-Ni(4)	104,84(9)
Ni(3)-P(3)-Ni(4)	80,37(7)
C(27)-P(3)-Ni(5)	124,1(3)
P(4)-P(3)-Ni(5)	65,52(7)
Ni(3)-P(3)-Ni(5)	115,28(8)
Ni(4)-P(3)-Ni(5)	72,01(6)
C(31)-P(4)-P(3)	116,8(3)
C(31)-P(4)-Ni(2)	121,1(3)
P(3)-P(4)-Ni(2)	112,51(10)
C(31)-P(4)-Ni(3)	125,3(3)
P(3)-P(4)-Ni(3)	56,54(7)
Ni(2)-P(4)-Ni(3)	62,99(6)
C(31)-P(4)-Ni(6)	115,7(3)
P(3)-P(4)-Ni(6)	111,64(9)
Ni(2)-P(4)-Ni(6)	70,54(6)
Ni(3)-P(4)-Ni(6)	115,82(8)
C(31)-P(4)-Ni(5)	118,9(2)
P(3)-P(4)-Ni(5)	59,44(7)
Ni(2)-P(4)-Ni(5)	112,87(8)
Ni(3)-P(4)-Ni(5)	102,87(7)
Ni(6)-P(4)-Ni(5)	58,30(5)
O(1)-C(1)-Ni(1)	178,5(8)
O(2)-C(2)-Ni(2)	178,1(8)
O(3)-C(3)-Ni(3)	177,4(8)
O(4)-C(4)-Ni(4)	178,8(8)
O(5)-C(5)-Ni(5)	175,8(1,0)
O(6)-C(6)-Ni(6)	178,1(9)
O(13)-C(13)-Ni(3)	140,3(7)
O(13)-C(13)-Ni(2)	139,7(7)
Ni(3)-C(13)-Ni(2)	79,5(3)
O(14)-C(14)-Ni(1)	143,2(7)
O(14)-C(14)-Ni(4)	138,0(6)
Ni(1)-C(14)-Ni(4)	78,7(3)
O(15)-C(15)-Ni(6)	142,7(7)
O(15)-C(15)-Ni(5)	140,0(7)
Ni(6)-C(15)-Ni(5)	77,3(3)
C(20)-C(19)-P(1)	110,7(6)
C(21)-C(19)-P(1)	107,1(6)
C(22)-C(19)-P(1)	110,9(6)
C(25B)-C(23)-P(2)	111,0(1,2)
C(26B)-C(23)-P(2)	99,8(10)

C(26A)-C(23)-P(2)	105,1(6)
C(24A)-C(23)-P(2)	113,8(7)
C(24B)-C(23)-P(2)	109,1(1,1)
C(25A)-C(23)-P(2)	111,1(6)
C(28)-C(27)-P(3)	110,5(6)
C(30)-C(27)-P(3)	112,8(6)
C(29)-C(27)-P(3)	103,7(5)
C(33)-C(31)-P(4)	108,7(6)
C(32)-C(31)-P(4)	111,1(6)
C(34)-C(31)-P(4)	107,1(6)
C(7)-Ni(7)-C(16)	97,3(4)
C(7)-Ni(7)-P(5)	107,9(3)
C(16)-Ni(7)-P(5)	154,6(2)
C(7)-Ni(7)-P(6)	136,4(3)
C(16)-Ni(7)-P(6)	103,1(2)
P(5)-Ni(7)-P(6)	56,08(7)
C(7)-Ni(7)-Ni(10)	141,6(3)
C(16)-Ni(7)-Ni(10)	49,8(2)
P(5)-Ni(7)-Ni(10)	105,55(7)
P(6)-Ni(7)-Ni(10)	55,51(6)
C(7)-Ni(7)-Ni(9)	128,1(3)
C(16)-Ni(7)-Ni(9)	66,7(2)
P(5)-Ni(7)-Ni(9)	98,65(6)
P(6)-Ni(7)-Ni(9)	95,41(6)
Ni(10)-Ni(7)-Ni(9)	63,03(4)
C(7)-Ni(7)-Ni(8)	119,9(3)
C(16)-Ni(7)-Ni(8)	118,8(2)
P(5)-Ni(7)-Ni(8)	50,08(6)
P(6)-Ni(7)-Ni(8)	82,72(6)
Ni(10)-Ni(7)-Ni(8)	96,09(5)
Ni(9)-Ni(7)-Ni(8)	52,17(3)
C(8)-Ni(8)-C(17)	98,4(4)
C(8)-Ni(8)-P(5)	116,1(3)
C(17)-Ni(8)-P(5)	112,3(3)
C(8)-Ni(8)-P(7)	114,7(3)
C(17)-Ni(8)-P(7)	109,2(3)
P(5)-Ni(8)-P(7)	106,02(8)
C(8)-Ni(8)-Ni(9)	131,4(3)
C(17)-Ni(8)-Ni(9)	48,9(3)
P(5)-Ni(8)-Ni(9)	110,27(6)
P(7)-Ni(8)-Ni(9)	62,85(6)
C(8)-Ni(8)-Ni(11)	111,5(3)
C(17)-Ni(8)-Ni(11)	150,1(3)
P(5)-Ni(8)-Ni(11)	54,97(6)
P(7)-Ni(8)-Ni(11)	58,38(6)
Ni(9)-Ni(8)-Ni(11)	106,40(5)
C(8)-Ni(8)-Ni(7)	144,4(3)
C(17)-Ni(8)-Ni(7)	66,3(3)
P(5)-Ni(8)-Ni(7)	51,31(6)
P(7)-Ni(8)-Ni(7)	100,86(7)
Ni(9)-Ni(8)-Ni(7)	63,38(4)
Ni(11)-Ni(8)-Ni(7)	88,32(4)

C(9)-Ni(9)-C(17)	97,5(4)	C(11)-Ni(11)-P(6)	146,5(4)
C(9)-Ni(9)-P(8)	107,5(3)	C(18)-Ni(11)-P(6)	90,8(2)
C(17)-Ni(9)-P(8)	154,6(3)	P(5)-Ni(11)-P(6)	54,70(7)
C(9)-Ni(9)-P(7)	137,5(3)	Ni(12)-Ni(11)-P(6)	59,52(6)
C(17)-Ni(9)-P(7)	101,7(3)	P(7)-Ni(11)-P(6)	92,68(7)
P(8)-Ni(9)-P(7)	56,51(8)	C(11)-Ni(11)-Ni(8)	103,5(3)
C(9)-Ni(9)-Ni(8)	142,5(3)	C(18)-Ni(11)-Ni(8)	146,8(3)
C(17)-Ni(9)-Ni(8)	50,3(3)	P(5)-Ni(11)-Ni(8)	52,41(6)
P(8)-Ni(9)-Ni(8)	104,73(7)	Ni(12)-Ni(11)-Ni(8)	99,94(5)
P(7)-Ni(9)-Ni(8)	53,70(6)	P(7)-Ni(11)-Ni(8)	51,79(6)
C(9)-Ni(9)-Ni(10)	117,8(3)	P(6)-Ni(11)-Ni(8)	84,93(6)
C(17)-Ni(9)-Ni(10)	119,4(2)	C(12)-Ni(12)-C(18)	96,5(4)
P(8)-Ni(9)-Ni(10)	51,67(6)	C(12)-Ni(12)-P(8)	103,9(3)
P(7)-Ni(9)-Ni(10)	84,53(6)	C(18)-Ni(12)-P(8)	149,2(3)
Ni(8)-Ni(9)-Ni(10)	97,07(5)	C(12)-Ni(12)-Ni(11)	145,5(3)
C(9)-Ni(9)-Ni(7)	126,5(3)	C(18)-Ni(12)-Ni(11)	50,1(3)
C(17)-Ni(9)-Ni(7)	67,3(2)	P(8)-Ni(12)-Ni(11)	110,10(7)
P(8)-Ni(9)-Ni(7)	99,73(6)	C(12)-Ni(12)-P(6)	119,9(3)
P(7)-Ni(9)-Ni(7)	95,96(6)	C(18)-Ni(12)-P(6)	91,8(3)
Ni(8)-Ni(9)-Ni(7)	64,45(4)	P(8)-Ni(12)-P(6)	97,55(7)
Ni(10)-Ni(9)-Ni(7)	52,05(3)	Ni(11)-Ni(12)-P(6)	61,68(5)
C(10)-Ni(10)-C(16)	97,7(4)	C(12)-Ni(12)-P(7)	144,3(3)
C(10)-Ni(10)-P(8)	111,3(3)	C(18)-Ni(12)-P(7)	94,5(3)
C(16)-Ni(10)-P(8)	113,5(3)	P(8)-Ni(12)-P(7)	55,83(7)
C(10)-Ni(10)-P(6)	119,4(3)	Ni(11)-Ni(12)-P(7)	59,86(6)
C(16)-Ni(10)-P(6)	110,1(3)	P(6)-Ni(12)-P(7)	93,47(7)
P(8)-Ni(10)-P(6)	105,07(8)	C(12)-Ni(12)-Ni(10)	104,0(3)
C(10)-Ni(10)-Ni(7)	134,9(3)	C(18)-Ni(12)-Ni(10)	143,6(3)
C(16)-Ni(10)-Ni(7)	51,0(3)	P(8)-Ni(12)-Ni(10)	51,85(6)
P(8)-Ni(10)-Ni(7)	111,20(7)	Ni(11)-Ni(12)-Ni(10)	101,41(5)
P(6)-Ni(10)-Ni(7)	61,54(6)	P(6)-Ni(12)-Ni(10)	51,87(5)
C(10)-Ni(10)-Ni(12)	111,1(3)	P(7)-Ni(12)-Ni(10)	86,12(6)
C(16)-Ni(10)-Ni(12)	151,1(3)	C(35)-P(5)-P(6)	127,8(2)
P(8)-Ni(10)-Ni(12)	54,54(6)	C(35)-P(5)-Ni(8)	127,8(2)
P(6)-Ni(10)-Ni(12)	57,64(6)	P(6)-P(5)-Ni(8)	104,06(9)
Ni(7)-Ni(10)-Ni(12)	105,35(5)	C(35)-P(5)-Ni(7)	124,3(3)
C(10)-Ni(10)-Ni(9)	140,3(3)	P(6)-P(5)-Ni(7)	65,58(8)
C(16)-Ni(10)-Ni(9)	68,1(2)	Ni(8)-P(5)-Ni(7)	78,61(7)
P(8)-Ni(10)-Ni(9)	51,15(6)	C(35)-P(5)-Ni(11)	119,4(3)
P(6)-Ni(10)-Ni(9)	100,29(6)	P(6)-P(5)-Ni(11)	67,08(8)
Ni(7)-Ni(10)-Ni(9)	64,92(4)	Ni(8)-P(5)-Ni(11)	72,63(7)
Ni(12)-Ni(10)-Ni(9)	87,58(5)	Ni(7)-P(5)-Ni(11)	115,05(9)
C(11)-Ni(11)-C(18)	98,1(5)	C(39)-P(6)-P(5)	116,2(3)
C(11)-Ni(11)-P(5)	105,1(4)	C(39)-P(6)-Ni(10)	120,3(2)
C(18)-Ni(11)-P(5)	143,2(2)	P(5)-P(6)-Ni(10)	114,11(9)
C(11)-Ni(11)-Ni(12)	145,9(4)	C(39)-P(6)-Ni(7)	124,7(3)
C(18)-Ni(11)-Ni(12)	51,0(3)	P(5)-P(6)-Ni(7)	58,34(7)
P(5)-Ni(11)-Ni(12)	108,87(6)	Ni(10)-P(6)-Ni(7)	62,94(6)
C(11)-Ni(11)-P(7)	118,2(3)	C(39)-P(6)-Ni(12)	116,0(3)
C(18)-Ni(11)-P(7)	95,8(3)	P(5)-P(6)-Ni(12)	111,37(9)
P(5)-Ni(11)-P(7)	97,92(8)	Ni(10)-P(6)-Ni(12)	70,49(6)
Ni(12)-Ni(11)-P(7)	60,71(6)	Ni(7)-P(6)-Ni(12)	115,82(8)

C(39)-P(6)-Ni(11)	119,2(2)	O(7)-C(7)-Ni(7)	176,7(8)
P(5)-P(6)-Ni(11)	58,22(7)	O(8)-C(8)-Ni(8)	176,6(8)
Ni(10)-P(6)-Ni(11)	113,48(8)	O(9)-C(9)-Ni(9)	177,8(8)
Ni(7)-P(6)-Ni(11)	103,17(7)	O(10)-C(10)-Ni(10)	178,4(9)
Ni(12)-P(6)-Ni(11)	58,80(5)	O(11)-C(11)-Ni(11)	176,8(9)
C(43)-P(7)-P(8)	117,4(3)	O(12)-C(12)-Ni(12)	177,7(9)
C(43)-P(7)-Ni(8)	119,4(3)	O(16)-C(16)-Ni(10)	137,3(7)
P(8)-P(7)-Ni(8)	112,86(10)	O(16)-C(16)-Ni(7)	142,8(7)
C(43)-P(7)-Ni(11)	116,0(3)	Ni(10)-C(16)-Ni(7)	79,2(3)
P(8)-P(7)-Ni(11)	112,45(9)	O(17)-C(17)-Ni(9)	142,3(7)
Ni(8)-P(7)-Ni(11)	69,84(7)	O(17)-C(17)-Ni(8)	136,2(7)
C(43)-P(7)-Ni(12)	121,2(3)	Ni(9)-C(17)-Ni(8)	80,8(3)
P(8)-P(7)-Ni(12)	58,89(8)	O(18)-C(18)-Ni(11)	138,7(7)
Ni(8)-P(7)-Ni(12)	112,67(9)	O(18)-C(18)-Ni(12)	142,0(7)
Ni(11)-P(7)-Ni(12)	59,44(6)	Ni(11)-C(18)-Ni(12)	78,9(4)
C(43)-P(7)-Ni(9)	125,2(3)	C(37B)-C(35)-P(5)	113,5(9)
P(8)-P(7)-Ni(9)	55,81(7)	C(36A)-C(35)-P(5)	114,8(8)
Ni(8)-P(7)-Ni(9)	63,45(6)	C(38A)-C(35)-P(5)	106,5(7)
Ni(11)-P(7)-Ni(9)	115,09(8)	C(38B)-C(35)-P(5)	100,6(8)
Ni(12)-P(7)-Ni(9)	100,99(8)	C(36B)-C(35)-P(5)	111,2(9)
C(47)-P(8)-Ni(9)	121,7(3)	C(37A)-C(35)-P(5)	110,0(7)
C(47)-P(8)-Ni(10)	126,5(3)	C(40)-C(39)-P(6)	110,6(5)
Ni(9)-P(8)-Ni(10)	77,18(7)	C(42)-C(39)-P(6)	110,2(5)
C(47)-P(8)-P(7)	128,6(3)	C(41)-C(39)-P(6)	105,6(6)
Ni(9)-P(8)-P(7)	67,67(8)	C(44)-C(43)-P(7)	107,7(7)
Ni(10)-P(8)-P(7)	104,84(10)	C(46)-C(43)-P(7)	111,7(6)
C(47)-P(8)-Ni(12)	123,1(3)	C(45)-C(43)-P(7)	108,4(7)
Ni(9)-P(8)-Ni(12)	114,32(9)	C(50)-C(47)-P(8)	111,0(6)
Ni(10)-P(8)-Ni(12)	73,61(7)	C(48)-C(47)-P(8)	111,3(6)
P(7)-P(8)-Ni(12)	65,29(8)	C(49)-C(47)-P(8)	104,4(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **10**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	0,0391(5)	0,0289(5)	0,0359(5)	-0,0007(4)	0,0087(4)	-0,0016(4)
Ni(2)	0,0346(5)	0,0321(5)	0,0282(4)	0,0011(4)	0,0047(3)	-0,0037(4)
Ni(3)	0,0387(5)	0,0313(5)	0,0349(5)	-0,0030(4)	0,0092(4)	-0,0073(4)
Ni(4)	0,0377(5)	0,0251(5)	0,0350(5)	0,0039(4)	0,0067(4)	-0,0019(4)
Ni(5)	0,0504(5)	0,0260(5)	0,0281(5)	0,0002(4)	0,0048(4)	-0,0052(4)
Ni(6)	0,0463(5)	0,0260(5)	0,0293(5)	0,0019(4)	0,0025(4)	-0,0048(4)
P(1)	0,0339(9)	0,0279(10)	0,0324(9)	0,0044(7)	0,0014(7)	-0,0040(7)
P(2)	0,0337(9)	0,0343(11)	0,0317(9)	0,0030(8)	0,0070(7)	-0,0034(7)
P(3)	0,0375(9)	0,0313(11)	0,0332(9)	0,0013(8)	0,0113(7)	-0,0024(8)
P(4)	0,0351(9)	0,0267(10)	0,0311(9)	-0,0003(7)	0,0038(7)	0,0005(7)
O(1)	0,122(6)	0,087(6)	0,064(4)	-0,028(4)	0,032(4)	0,016(5)
O(2)	0,081(5)	0,107(6)	0,056(4)	0,036(4)	-0,007(4)	-0,012(4)
O(3)	0,082(5)	0,071(5)	0,074(4)	-0,013(4)	0,017(4)	-0,038(4)
O(4)	0,100(5)	0,074(5)	0,066(4)	0,039(4)	0,007(4)	0,002(4)
O(5)	0,131(7)	0,093(6)	0,035(4)	0,000(3)	0,001(4)	-0,012(5)
O(6)	0,180(8)	0,037(4)	0,051(4)	0,001(3)	0,022(4)	-0,028(4)
O(13)	0,084(4)	0,060(4)	0,045(3)	-0,021(3)	0,014(3)	-0,023(3)
O(14)	0,074(4)	0,022(3)	0,061(4)	-0,002(2)	0,005(3)	-0,010(3)

O(15)	0,143(6)	0,033(4)	0,036(3)	-0,003(3)	0,007(3)	-0,020(4)
C(1)	0,068(5)	0,046(5)	0,039(4)	0,004(4)	0,007(4)	0,002(4)
C(2)	0,046(4)	0,060(6)	0,036(4)	0,006(4)	0,006(3)	-0,007(4)
C(3)	0,050(5)	0,046(5)	0,052(5)	-0,007(4)	0,012(4)	-0,008(4)
C(4)	0,058(5)	0,041(5)	0,054(5)	0,009(4)	0,006(4)	0,002(4)
C(5)	0,089(7)	0,033(5)	0,043(5)	0,001(4)	0,002(4)	-0,009(4)
C(6)	0,092(6)	0,026(5)	0,038(4)	-0,006(4)	0,005(4)	-0,014(4)
C(13)	0,042(4)	0,051(5)	0,044(5)	-0,001(4)	0,004(3)	-0,013(4)
C(14)	0,040(4)	0,036(5)	0,043(4)	0,000(3)	0,004(3)	0,004(3)
C(15)	0,073(5)	0,033(5)	0,033(4)	0,002(4)	-0,001(4)	-0,002(4)
C(19)	0,039(4)	0,048(5)	0,044(4)	0,014(4)	-0,002(3)	-0,011(3)
C(20)	0,042(5)	0,051(6)	0,098(8)	-0,016(5)	-0,012(5)	0,001(4)
C(21)	0,066(7)	0,337(26)	0,058(7)	0,088(11)	-0,033(6)	-0,069(11)
C(22)	0,052(5)	0,057(7)	0,127(10)	-0,012(6)	-0,021(6)	0,021(5)
C(23)	0,038(4)	0,037(5)	0,045(4)	0,009(3)	0,017(3)	-0,002(3)
C(27)	0,044(4)	0,059(6)	0,044(4)	0,003(4)	0,022(3)	-0,002(4)
C(28)	0,074(6)	0,099(9)	0,045(5)	-0,007(5)	0,029(5)	-0,006(6)
C(29)	0,060(6)	0,067(7)	0,089(7)	0,029(5)	0,046(5)	-0,008(5)
C(30)	0,052(5)	0,072(7)	0,068(6)	0,008(5)	0,027(4)	-0,006(4)
C(31)	0,049(4)	0,042(5)	0,044(4)	0,001(4)	0,006(3)	0,014(3)
C(32)	0,088(7)	0,053(6)	0,067(6)	-0,009(5)	0,012(5)	0,027(5)
C(33)	0,084(7)	0,034(5)	0,096(8)	0,011(5)	0,010(6)	0,026(5)
C(34)	0,054(5)	0,065(7)	0,062(6)	0,003(5)	0,003(4)	0,013(4)
Ni(7)	0,0433(5)	0,0316(5)	0,0364(5)	0,0000(4)	0,0119(4)	0,0019(4)
Ni(8)	0,0490(5)	0,0302(5)	0,0333(5)	0,0078(4)	0,0055(4)	-0,0022(4)
Ni(9)	0,0508(5)	0,0306(6)	0,0364(5)	-0,0021(4)	0,0148(4)	-0,0045(4)
Ni(10)	0,0393(5)	0,0322(6)	0,0364(5)	-0,0020(4)	0,0077(4)	0,0022(4)
Ni(11)	0,0389(5)	0,0426(6)	0,0435(5)	0,0089(4)	0,0117(4)	0,0051(4)
Ni(12)	0,0480(5)	0,0370(6)	0,0374(5)	0,0015(4)	0,0160(4)	0,0032(4)
P(5)	0,0446(10)	0,0279(10)	0,0300(9)	0,0036(7)	0,0053(8)	-0,0036(8)
P(6)	0,0412(10)	0,0250(10)	0,0282(9)	0,0029(7)	0,0070(7)	0,0034(7)
P(7)	0,0479(11)	0,0305(11)	0,0406(10)	0,0082(8)	0,0121(8)	0,0078(8)
P(8)	0,0530(11)	0,0275(11)	0,0373(10)	-0,0037(8)	0,0139(8)	-0,0026(8)
O(7)	0,095(5)	0,067(5)	0,057(4)	-0,010(3)	0,015(4)	0,028(4)
O(8)	0,105(6)	0,075(5)	0,067(5)	0,016(4)	-0,030(4)	-0,008(4)
O(9)	0,104(6)	0,093(6)	0,093(5)	-0,024(5)	0,051(5)	-0,050(5)
O(10)	0,095(6)	0,087(6)	0,102(6)	0,005(5)	-0,036(5)	0,003(4)
O(11)	0,045(4)	0,176(10)	0,128(7)	0,062(7)	-0,014(4)	-0,017(5)
O(12)	0,174(9)	0,091(6)	0,041(4)	-0,010(4)	0,025(5)	-0,018(6)
O(16)	0,046(3)	0,074(5)	0,069(4)	-0,006(3)	0,023(3)	-0,001(3)
O(17)	0,103(5)	0,059(4)	0,037(3)	-0,005(3)	0,029(3)	-0,029(3)
O(18)	0,063(4)	0,078(5)	0,071(4)	0,002(3)	0,041(3)	0,011(3)
C(7)	0,067(5)	0,035(5)	0,044(4)	0,004(4)	0,007(4)	0,007(4)
C(8)	0,074(6)	0,044(6)	0,054(5)	0,008(4)	-0,004(5)	-0,010(4)
C(9)	0,056(5)	0,053(6)	0,050(5)	-0,005(4)	0,017(4)	-0,010(4)
C(10)	0,059(5)	0,052(6)	0,063(6)	0,002(4)	-0,003(5)	0,005(4)
C(11)	0,058(6)	0,074(7)	0,083(7)	0,035(6)	0,016(5)	0,000(5)
C(12)	0,088(7)	0,040(5)	0,052(6)	-0,004(4)	0,025(5)	0,003(4)
C(16)	0,055(5)	0,036(5)	0,052(5)	-0,003(4)	0,016(4)	0,006(4)
C(17)	0,077(6)	0,032(5)	0,044(5)	0,009(4)	0,015(4)	-0,015(4)
C(18)	0,062(5)	0,038(5)	0,059(5)	0,005(4)	-0,002(4)	0,016(4)
C(35)	0,057(5)	0,035(5)	0,035(4)	-0,003(3)	0,000(3)	-0,013(3)

C(39)	0,057(5)	0,032(4)	0,030(4)	0,013(3)	0,010(3)	0,000(3)
C(40)	0,084(7)	0,046(6)	0,087(7)	0,032(5)	0,036(6)	0,036(5)
C(41)	0,291(21)	0,067(9)	0,055(7)	0,033(6)	-0,067(10)	-0,070(11)
C(42)	0,073(6)	0,071(7)	0,116(9)	0,052(7)	0,058(6)	0,023(5)
C(43)	0,089(7)	0,032(5)	0,055(5)	0,009(4)	0,017(5)	0,027(4)
C(44)	0,142(11)	0,058(8)	0,102(9)	0,033(6)	0,050(8)	0,046(7)
C(45)	0,088(8)	0,076(9)	0,120(10)	0,004(7)	-0,012(7)	0,045(7)
C(46)	0,119(9)	0,081(9)	0,082(8)	0,007(6)	0,029(7)	0,063(7)
C(47)	0,095(7)	0,026(5)	0,045(5)	-0,013(3)	0,018(4)	-0,026(4)
C(48)	0,150(11)	0,045(7)	0,082(8)	-0,024(6)	0,042(7)	-0,017(7)
C(49)	0,080(8)	0,081(9)	0,165(14)	-0,055(9)	0,000(8)	-0,035(7)
C(50)	0,230(17)	0,051(7)	0,063(7)	-0,014(5)	0,055(9)	-0,045(9)

5.10 $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (**11**)

Die Verbindung kristallisiert aus THF als rote, stäbchenförmige Kristalle aus. Pro Formeleinheit kristallisiert ein Molekül THF und $[\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ als Gegenion mit aus.

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{FeO} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molare Masse (nur Kation) (g/mol)	415,01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Zelldimensionen	a; b; c (Å)
	9,432(3); 25,106(7); 13,251(6)
	β (°)
	98,21(3)
	Volumen (Å ³)
	3106(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte (g/cm ³)	1,543
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	17,24
Meßtemperatur (K)	190(2)
Meßbereich (2 θ)	3,2 - 48,0
Gemessene Reflexe	4729
Unabhängige Reflexe	4729
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2726
$ E^2 - 1 $	0,942
Anzahl der verfeinerten Parameter	328
Maximale Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0,369
R-Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	$R_1 = 0,0551$, $wR_2 = 0,0841$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,1239$, $wR_2 = 0,1051$
Diffraktometer	STOE STADI IV

Bemerkung: Die Lagen der Fe-, P- und C-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der C-Atome des Lösungsmittelmoleküls und des Gegenions (C(19) bis C(25)) wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die Koordinaten der H-Atome der organischen Reste wurden für idealisierte Positionen berechnet. Das an Phosphor bindende Atom H(1) konnte verfeinert werden.

Lageparameter und Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} (Å²) von **11**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/U_{iso}
Fe(1)	0,16204(10)	0,67811(4)	0,28467(7)	0,0319(3)
Fe(2)	0,15874(9)	0,57756(4)	0,33494(7)	0,0291(2)
Fe(3)	0,36247(11)	0,34431(4)	0,34713(8)	0,0447(3)
P(1)	0,3464(2)	0,62872(7)	0,34244(13)	0,0297(4)
Cl(1)	0,4499(2)	0,42871(9)	0,3552(2)	0,0734(7)
Cl(2)	0,5441(3)	0,28462(10)	0,3784(2)	0,0946(9)
Cl(3)	0,1650(2)	0,32627(10)	0,4212(2)	0,0756(7)
O(1)	0,1890(5)	0,6737(2)	0,0691(4)	0,0573(15)
O(2)	0,1901(6)	0,5228(2)	0,1462(4)	0,062(2)
O(3)	-0,1001(5)	0,6190(2)	0,2148(3)	0,0464(13)
O(4)	0,2785(6)	0,3409(2)	0,1951(3)	0,069(2)
C(1)	0,1844(7)	0,6741(3)	0,1552(6)	0,037(2)
C(2)	0,1812(7)	0,5456(3)	0,2197(5)	0,037(2)
C(3)	0,0175(8)	0,6226(3)	0,2566(5)	0,033(2)
C(4)	0,5145(7)	0,6182(3)	0,2867(5)	0,035(2)
C(5)	0,5986(7)	0,6704(3)	0,3061(6)	0,051(2)
C(6)	0,4898(8)	0,6058(3)	0,1731(5)	0,061(2)
C(7)	0,5960(7)	0,5729(3)	0,3469(6)	0,057(2)
C(8)	0,1761(14)	0,7605(3)	0,2802(8)	0,082(3)
C(9)	0,2458(9)	0,7430(3)	0,3745(8)	0,071(3)
C(10)	0,1480(9)	0,7171(3)	0,4236(6)	0,048(2)
C(11)	0,0165(8)	0,7184(3)	0,3659(6)	0,052(2)
C(12)	0,0296(12)	0,7451(3)	0,2739(7)	0,076(3)
C(13)	0,1612(10)	0,5785(3)	0,4929(5)	0,057(2)
C(14)	0,2372(8)	0,5344(3)	0,4657(6)	0,050(2)
C(15)	0,1424(8)	0,5030(3)	0,3999(5)	0,046(2)
C(16)	0,0086(8)	0,5278(3)	0,3882(5)	0,044(2)
C(17)	0,0192(8)	0,5739(3)	0,4460(5)	0,047(2)
C(18)	0,3189(8)	0,3095(3)	0,1170(6)	0,059(2)
C(19A)	0,2152(16)	0,3268(6)	0,0201(10)	0,067(4)
C(20A)	0,1305(24)	0,3663(9)	0,0499(17)	0,067(7)
C(21A)	0,2182(22)	0,3947(8)	0,1446(15)	0,054(6)
C(22A)	0,1938(14)	0,5187(5)	-0,1205(9)	0,073(4)
C(23A)	0,3690(30)	0,5490(13)	-0,1116(23)	0,067(8)
C(24A)	0,3051(21)	0,5999(7)	-0,1511(15)	0,069(6)
C(25A)	0,1909(38)	0,5957(13)	-0,2069(24)	0,110(12)
O(5A)	0,1081(10)	0,5490(4)	-0,1968(7)	0,074(3)
C(19B)	0,2931(29)	0,3362(10)	0,0215(18)	0,065(8)
C(20B)	0,1981(18)	0,3833(7)	0,0400(12)	0,077(5)
C(21B)	0,1536(15)	0,3717(6)	0,1530(10)	0,056(4)
C(22B)	0,1308(51)	0,5234(21)	-0,1094(34)	0,063(15)
C(23B)	0,3187(18)	0,5361(6)	-0,0911(12)	0,073(5)
C(24B)	0,3356(34)	0,5880(14)	-0,1187(21)	0,083(10)
C(25B)	0,2095(30)	0,5846(12)	-0,2312(20)	0,078(8)
O(5B)	0,1497(38)	0,5443(13)	-0,2229(25)	0,057(10)
H(1)	0,3958(59)	0,6437(22)	0,4339(45)	0,052(19)

Abstände (pm) in **11**

Fe(1)-C(1)	176,1(7)		Fe(1)-C(3)	194,7(7)		Fe(1)-C(8)	207,3(8)
------------	----------	--	------------	----------	--	------------	----------

Fe(1)-C(12)	208,7(7)	Fe(2)-C(14)	208,8(6)	O(1)-C(1)	114,8(7)
Fe(1)-C(9)	210,4(8)	Fe(2)-C(13)	209,0(7)	O(2)-C(2)	114,3(7)
Fe(1)-C(10)	210,6(7)	Fe(2)-C(17)	211,2(6)	O(3)-C(3)	117,1(7)
Fe(1)-C(11)	211,8(7)	Fe(2)-P(1)	217,8(2)	O(4)-C(18)	139,7(8)
Fe(1)-P(1)	218,4(2)	Fe(3)-O(4)	205,9(5)	O(4)-C(21B)	145,2(1,3)
Fe(1)-Fe(2)	261,2(2)	Fe(3)-Cl(2)	226,9(2)	O(4)-C(21A)	158(2)
Fe(2)-C(2)	176,5(7)	Fe(3)-Cl(1)	227,1(2)	C(22A)-O(5A)	142,2(1,5)
Fe(2)-C(3)	193,3(7)	Fe(3)-Cl(3)	227,1(2)	C(25A)-O(5A)	142(3)
Fe(2)-C(15)	207,5(6)	P(1)-H(1)	129,0	C(22B)-O(5B)	163(6)
Fe(2)-C(16)	208,5(6)	P(1)-C(4)	186,0(6)	C(25B)-O(5B)	117(4)

Bindungswinkel (°) in **11**

C(1)-Fe(1)-C(3)	87,2(3)	C(2)-Fe(2)-C(16)	101,0(3)
C(1)-Fe(1)-C(8)	90,7(3)	C(3)-Fe(2)-C(16)	94,8(3)
C(3)-Fe(1)-C(8)	138,9(4)	C(15)-Fe(2)-C(16)	39,2(3)
C(1)-Fe(1)-C(12)	97,7(3)	C(2)-Fe(2)-C(14)	114,2(3)
C(3)-Fe(1)-C(12)	99,6(4)	C(3)-Fe(2)-C(14)	152,3(3)
C(8)-Fe(1)-C(12)	40,1(3)	C(15)-Fe(2)-C(14)	39,3(3)
C(1)-Fe(1)-C(9)	120,6(4)	C(16)-Fe(2)-C(14)	65,5(3)
C(3)-Fe(1)-C(9)	149,1(3)	C(2)-Fe(2)-C(13)	152,4(3)
C(8)-Fe(1)-C(9)	39,1(3)	C(3)-Fe(2)-C(13)	116,0(3)
C(12)-Fe(1)-C(9)	65,7(3)	C(15)-Fe(2)-C(13)	65,5(3)
C(1)-Fe(1)-C(10)	155,4(3)	C(16)-Fe(2)-C(13)	65,1(3)
C(3)-Fe(1)-C(10)	111,7(3)	C(14)-Fe(2)-C(13)	39,0(3)
C(8)-Fe(1)-C(10)	64,8(3)	C(2)-Fe(2)-C(17)	138,3(3)
C(12)-Fe(1)-C(10)	64,8(3)	C(3)-Fe(2)-C(17)	87,1(3)
C(9)-Fe(1)-C(10)	37,9(3)	C(15)-Fe(2)-C(17)	65,2(3)
C(1)-Fe(1)-C(11)	134,3(3)	C(16)-Fe(2)-C(17)	38,5(3)
C(3)-Fe(1)-C(11)	87,2(3)	C(14)-Fe(2)-C(17)	65,3(3)
C(8)-Fe(1)-C(11)	65,6(3)	C(13)-Fe(2)-C(17)	38,9(3)
C(12)-Fe(1)-C(11)	39,2(3)	C(2)-Fe(2)-P(1)	96,4(2)
C(9)-Fe(1)-C(11)	64,0(3)	C(3)-Fe(2)-P(1)	99,9(2)
C(10)-Fe(1)-C(11)	37,6(3)	C(15)-Fe(2)-P(1)	128,4(2)
C(1)-Fe(1)-P(1)	96,2(2)	C(16)-Fe(2)-P(1)	157,6(2)
C(3)-Fe(1)-P(1)	99,3(2)	C(14)-Fe(2)-P(1)	94,5(2)
C(8)-Fe(1)-P(1)	121,7(4)	C(13)-Fe(2)-P(1)	93,1(2)
C(12)-Fe(1)-P(1)	157,0(3)	C(17)-Fe(2)-P(1)	125,3(2)
C(9)-Fe(1)-P(1)	91,4(3)	C(2)-Fe(2)-Fe(1)	102,2(2)
C(10)-Fe(1)-P(1)	96,0(2)	C(3)-Fe(2)-Fe(1)	47,9(2)
C(11)-Fe(1)-P(1)	129,4(2)	C(15)-Fe(2)-Fe(1)	169,0(2)
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	101,5(2)	C(16)-Fe(2)-Fe(1)	134,3(2)
C(3)-Fe(1)-Fe(2)	47,5(2)	C(14)-Fe(2)-Fe(1)	134,3(3)
C(8)-Fe(1)-Fe(2)	167,0(3)	C(13)-Fe(2)-Fe(1)	104,2(2)
C(12)-Fe(1)-Fe(2)	140,1(3)	C(17)-Fe(2)-Fe(1)	104,5(2)
C(9)-Fe(1)-Fe(2)	128,4(3)	P(1)-Fe(2)-Fe(1)	53,31(6)
C(10)-Fe(1)-Fe(2)	102,8(2)	O(4)-Fe(3)-Cl(2)	109,0(2)
C(11)-Fe(1)-Fe(2)	107,4(2)	O(4)-Fe(3)-Cl(1)	99,8(2)
P(1)-Fe(1)-Fe(2)	53,11(5)	Cl(2)-Fe(3)-Cl(1)	110,38(11)
C(2)-Fe(2)-C(3)	87,7(3)	O(4)-Fe(3)-Cl(3)	101,0(2)
C(2)-Fe(2)-C(15)	88,5(3)	Cl(2)-Fe(3)-Cl(3)	115,69(11)
C(3)-Fe(2)-C(15)	131,6(3)	Cl(1)-Fe(3)-Cl(3)	118,72(9)

C(4)-P(1)-Fe(2)	129,1(2)	C(10)-C(11)-Fe(1)	70,7(4)
C(4)-P(1)-Fe(1)	128,5(2)	C(12)-C(11)-Fe(1)	69,2(4)
Fe(2)-P(1)-Fe(1)	73,58(7)	C(11)-C(12)-C(8)	106,3(8)
C(18)-O(4)-C(21B)	107,9(7)	C(11)-C(12)-Fe(1)	71,6(4)
C(18)-O(4)-C(21A)	106,8(8)	C(8)-C(12)-Fe(1)	69,4(5)
C(18)-O(4)-Fe(3)	129,9(4)	C(14)-C(13)-C(17)	108,3(7)
C(21B)-O(4)-Fe(3)	122,1(6)	C(14)-C(13)-Fe(2)	70,4(4)
C(21A)-O(4)-Fe(3)	116,4(7)	C(17)-C(13)-Fe(2)	71,4(4)
O(1)-C(1)-Fe(1)	174,5(6)	C(13)-C(14)-C(15)	107,6(7)
O(2)-C(2)-Fe(2)	176,1(6)	C(13)-C(14)-Fe(2)	70,6(4)
O(3)-C(3)-Fe(2)	137,9(6)	C(15)-C(14)-Fe(2)	69,9(4)
O(3)-C(3)-Fe(1)	137,5(6)	C(16)-C(15)-C(14)	107,8(7)
Fe(2)-C(3)-Fe(1)	84,6(3)	C(16)-C(15)-Fe(2)	70,8(4)
C(6)-C(4)-P(1)	113,8(4)	C(14)-C(15)-Fe(2)	70,9(4)
C(7)-C(4)-P(1)	106,9(5)	C(13)-C(17)-Fe(2)	69,7(4)
C(5)-C(4)-P(1)	105,2(4)	C(17)-C(16)-Fe(2)	71,8(4)
C(9)-C(8)-C(12)	107,2(8)	C(15)-C(16)-Fe(2)	70,0(4)
C(9)-C(8)-Fe(1)	71,6(5)	C(16)-C(17)-Fe(2)	69,7(4)
C(12)-C(8)-Fe(1)	70,5(5)	O(4)-C(18)-C(19B)	111,3(1,2)
C(10)-C(9)-C(8)	108,2(8)	O(4)-C(18)-C(19A)	104,3(7)
C(10)-C(9)-Fe(1)	71,2(5)	C(20A)-C(21A)-O(4)	93,8(1,4)
C(8)-C(9)-Fe(1)	69,3(5)	C(24A)-C(25A)-O(5A)	118(3)
C(11)-C(10)-C(9)	110,1(8)	O(4)-C(21B)-C(20B)	98,4(1,0)
C(11)-C(10)-Fe(1)	71,7(4)	O(5B)-C(22B)-C(23B)	80(2)
C(9)-C(10)-Fe(1)	71,0(5)	O(5B)-C(25B)-C(24B)	104(3)
C(10)-C(11)-C(12)	108,2(8)	C(25B)-O(5B)-C(22B)	119(3)

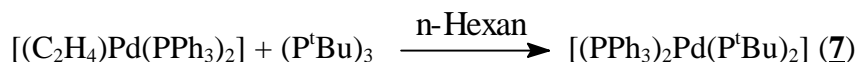
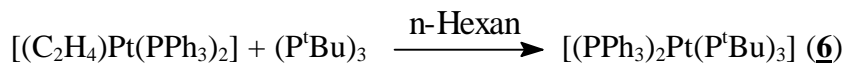
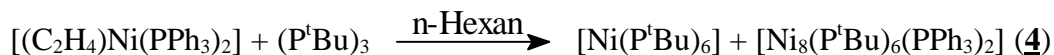
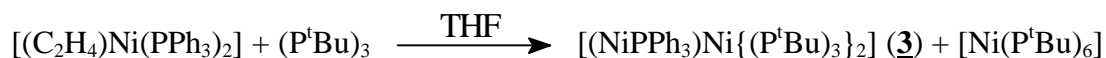
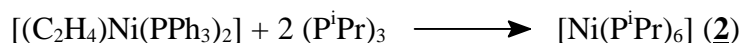
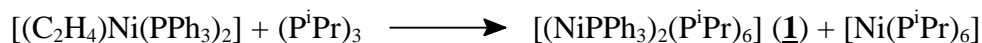
Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **11**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	0,0329(6)	0,0305(6)	0,0327(5)	0,0029(5)	0,0069(4)	0,0029(5)
Fe(2)	0,0286(5)	0,0312(6)	0,0278(5)	0,0042(5)	0,0056(4)	-0,0013(5)
Fe(3)	0,0426(7)	0,0527(7)	0,0371(6)	-0,0086(5)	0,0000(5)	0,0087(6)
P(1)	0,0262(10)	0,0344(10)	0,0277(10)	-0,0020(8)	0,0019(8)	-0,0023(9)
Cl(1)	0,0648(15)	0,0632(15)	0,092(2)	-0,0081(13)	0,0119(12)	-0,0088(12)
Cl(2)	0,088(2)	0,101(2)	0,082(2)	-0,0338(15)	-0,0294(14)	0,059(2)
Cl(3)	0,0652(15)	0,103(2)	0,0621(14)	-0,0310(13)	0,0211(11)	-0,0230(14)
O(1)	0,067(4)	0,072(4)	0,034(3)	0,012(3)	0,012(3)	-0,004(3)
O(2)	0,081(4)	0,059(4)	0,049(3)	-0,022(3)	0,020(3)	-0,018(3)
O(3)	0,028(3)	0,064(4)	0,045(3)	0,005(3)	-0,005(2)	0,000(3)
O(4)	0,088(4)	0,080(4)	0,034(3)	-0,008(3)	-0,008(3)	0,047(3)
C(1)	0,031(4)	0,032(4)	0,048(5)	0,011(4)	0,004(4)	-0,002(3)
C(2)	0,040(4)	0,034(4)	0,040(4)	0,003(4)	0,007(4)	-0,004(3)
C(3)	0,037(4)	0,044(4)	0,022(4)	-0,001(3)	0,012(3)	-0,003(4)
C(4)	0,026(4)	0,036(4)	0,044(4)	-0,004(3)	0,011(3)	-0,008(3)
C(5)	0,035(4)	0,051(5)	0,068(5)	-0,002(4)	0,012(4)	-0,010(4)
C(6)	0,046(5)	0,091(7)	0,049(5)	-0,020(5)	0,019(4)	-0,006(5)
C(7)	0,045(5)	0,050(5)	0,079(6)	0,014(4)	0,016(4)	0,014(4)
C(8)	0,137(10)	0,038(6)	0,086(8)	-0,009(5)	0,065(8)	-0,005(6)
C(9)	0,051(6)	0,049(6)	0,115(9)	-0,043(6)	0,018(6)	0,004(5)
C(10)	0,045(5)	0,049(5)	0,046(5)	-0,013(4)	-0,005(4)	0,014(4)
C(11)	0,044(5)	0,041(5)	0,077(6)	-0,014(5)	0,027(5)	0,013(4)

C(12)	0,103(8)	0,052(6)	0,065(7)	-0,002(5)	-0,011(6)	0,051(6)
C(13)	0,087(7)	0,059(6)	0,027(4)	0,010(4)	0,013(4)	-0,024(5)
C(14)	0,035(5)	0,070(6)	0,043(5)	0,039(4)	0,004(4)	0,003(5)
C(15)	0,057(5)	0,034(5)	0,051(5)	0,016(4)	0,021(4)	0,003(4)
C(16)	0,034(5)	0,059(5)	0,039(4)	0,019(4)	0,005(3)	-0,013(4)
C(17)	0,053(5)	0,049(5)	0,046(5)	0,015(4)	0,037(4)	0,014(4)

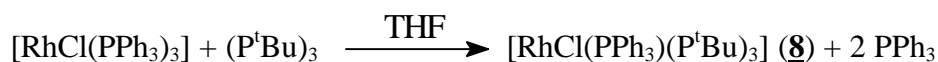
6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Reaktions- und Koordinationsverhalten von Triorganylcyclotriphosphanen $(\text{PR})_3$ gegenüber Übergangsmetallkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie PPh_3 untersucht. Es hat sich gezeigt, daß substituierte Carbonylkomplexe wie Fp_2 , $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PR}_3]$ oder $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ im allgemeinen nur sehr schlecht oder überhaupt nicht mit Cyclotriphosphanen reagieren. Der Einsatz von Ethenkomplexen stellt eine gute Möglichkeit dar, durch Abspaltung von Ethen Metallkomplexfragmente mit sterisch anspruchsvollen Liganden zur Reaktion bereitzustellen. So kann man durch Umsetzung der Olefinkomplexe $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{M}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) mit den Cyclotriphosphanen $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ und $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ je nach Reaktionsbedingungen folgende ein- und mehrkernige Komplexe erhalten:

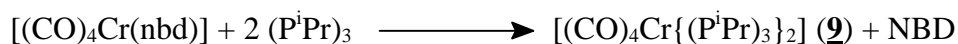


So liefern die Umsetzungen mit dem Nickelkomplex $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ neben den einkernigen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ und $[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$ (2) auch die mehrkernigen Verbindungen **1**, **3** und **4**. Aus dem Platin-Olefin-Komplex konnte bisher nur ein einkerniger Komplex **6** dargestellt werden. Bei der Umsetzung mit dem Palladium-Ethen-Komplex läßt sich außer dem einkernigen Komplex **7** noch eine zweikernige Palladiumverbindung entsprechend Verbindung **1** oder **3** ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen. Palladium nimmt daher wie erwartet eine Zwischenstellung zwischen den Homologen ein.

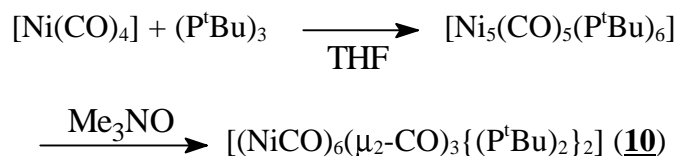
Bei der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mit dem Cyclophosphan $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ kann der planare, einkernige Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (8) erhalten werden:



Bei der Umsetzung von $(\text{P}^i\text{Pr})_3$ mit dem Norbornadien-Komplex $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{nbd})]$ erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung den Komplex $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$ (**9**):

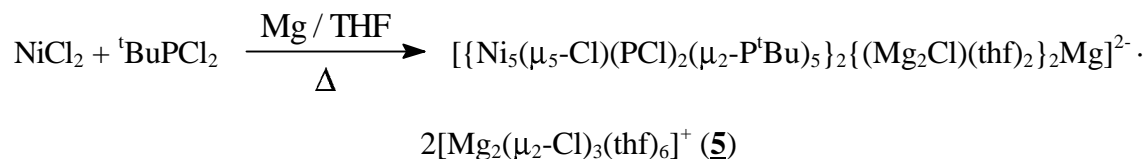


Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ und Me_3NO führt nach chromatographischer Aufarbeitung zu dem Nickelcluster $[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (**10**):



Setzt man NiCl_2 mit $^t\text{BuPCL}_2$ und Mg in THF um, entsteht der bekannte Komplex $[\text{Ni}(\text{P}^t\text{Bu})_6]$ [19, 35]. Führt man diese Reaktion in der Siedehitze durch, kann man die Nickel-Cluster-Verbindung

$[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCL})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-} \cdot 2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$ (**5**) durch Überschichten mit n-Heptan in Form schwarzer Kristalle in geringen Mengen isolieren.



Setzt man den gemischtsubstituierten Dreiring $(\text{Me}_3\text{SiP})(\text{P}^t\text{Bu})_2$ mit dem Eisenkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (= $[\text{FpCl}]$) um, kann man den kationischen Eisen-Zweikern-Komplex $[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$ (**11**) in geringer Ausbeute kristallisieren.

In Abbildung 43 sind zusammenfassend die bisherigen Reaktionsmöglichkeiten (aus früheren Arbeiten und dieser Arbeit) der Triorganylcyclotriphosphane dargestellt (siehe auch Kapitel 1.2). Die aus den Cyclophosphanen synthetisierten Verbindungen dieser Arbeit sind im Schaubild nach der Art, nach der das Cyclotriphosphan reagiert, geordnet.

Von links nach rechts (zeilenweise):

- Koordination eines intakten Dreirings als 2- bis 6-Elektronendonor **9**
- Bildung größerer koordinierter Cyclophosphane **2**
- als Phosphiniden-Quelle **4**
- Reaktion unter Ringöffnung **3**, **6** und **8**
- Reaktion unter Bildung von koordinierten Diphosphenen **7** und **10**
- Bildung längerer Ketten mit bisher bis zu sechs Phosphoratomen **1**
- Reaktion unter Kohlenstoff-Phosphor-Bindungsbruch bei hohen Temperaturen [21, 22]

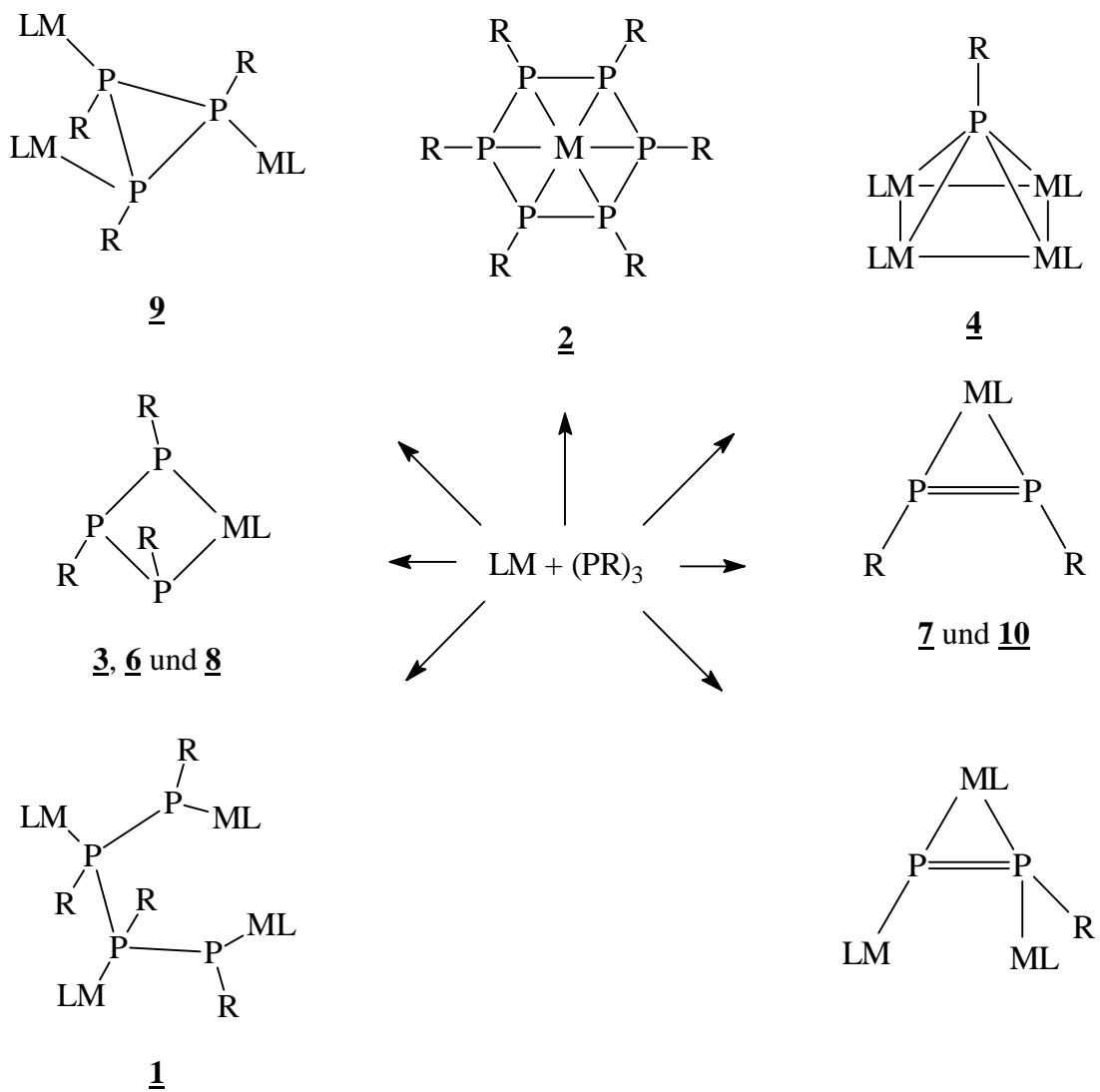


Abbildung 43: Reaktionsmöglichkeiten der Triorganylcyclotriphosphane
(LM steht für ein Übergangsmetallkomplexfragment)

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl-	-CH ₃
Et	Ethyl-	-CH ₂ CH ₃
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl-	-C(CH ₃) ₃
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-	-CH(CH ₃) ₂
^c Hex	Cyclohexyl-	-C ₆ H ₁₁
Ph	Phenyl-	-C ₆ H ₅
Cp	Cyclopentadienyl-	C ₅ H ₅
(-)-Menthyl	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-2- <i>iso</i> -Propyl-5-methyl-cyclohexanolat	(C ₃ H ₇)(CH ₃)C ₆ H ₉ O ⁻
THF / thf	Tetrahydrofuran (Oxacyclopentan)	C ₄ H ₈ O
NBD / nbd	2,5-Norbornadien (Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien)	C ₇ H ₈
COD / cod	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien	C ₈ H ₁₂
acac	Acetylacetonato (2,4-Pentadionato)	C ₅ H ₇ O ₂ ¹⁻
DMF	Dimethylformamid	H-CO-N(CH ₃) ₂
Diglyme	Diethylenglykol-dimethylether	(H ₃ C-O-C ₂ H ₄ -) ₂ O
Fp ₂		[CpFe(CO) ₂] ₂
Torr		1 Torr = 133,322 Pa
M	Übergangsmetallatom	
L	Ligand	
ÜS	Überschuß	
NS	Niederschlag	
LM	Lösungsmittel	
Sdp.	Siedepunkt	
Smp.	Schmelzpunkt / Erstarrungspunkt	
RT	Raumtemperatur	
MW	Mittelwert	
UV	Ultraviolett	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
(s)	Singulett	

(d)	Dublett
(dd)	Dublett vom Dublett
(t)	Triplet
(m)	Multiplet
{ ¹ H}	Protonen-entkoppelt
^x J _{AB}	Kopplung zwischen Atomen A und B über x Bindungen (in Hz)
δ	Chemische Verschiebung in ppm
IR	Infrarot
s	stark
m	mittelstark
w	schwach
sh	Schulter

7.2 Numerierung der Verbindungen

	Summenformel	CSD-Nr.	Literatur
<u>1</u>	$[(\text{NiPPh}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr})_6]$	CSD-404934	[21]
<u>2</u>	$[\text{Ni}(\text{P}^i\text{Pr})_6]$		[21]
<u>3</u>	$[(\text{NiPPh}_3)\text{Ni}\{(\text{P}^t\text{Bu})_3\}_2]$	CSD-404935	[21]
<u>4</u>	$[\text{Ni}_8(\text{P}^t\text{Bu})_6(\text{PPh}_3)_2]$	CSD-404936	[21]
<u>5</u>	$[\{\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Cl})(\text{PCl})_2(\mu_2\text{-P}^t\text{Bu})_5\}_2\{(\text{Mg}_2\text{Cl})(\text{thf})_2\}_2\text{Mg}]^{2-} \cdot 2[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{thf})_6]^+$		
<u>6</u>	$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$	CSD-407591	[77]
<u>7</u>	$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_2]$	CSD-407592	[77]
<u>8</u>	$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu})_3]$	CSD-407594	[77]
<u>9</u>	$[(\text{CO})_4\text{Cr}\{(\text{P}^i\text{Pr})_3\}_2]$	CSD-407593	[77]
<u>10</u>	$[(\text{NiCO})_6(\mu_2\text{-CO})_3\{(\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2]$	CSD-407595	[77]
<u>11</u>	$[(\text{CpFeCO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PH}^t\text{Bu})]^+ \cdot [\text{FeCl}_3(\text{thf})]^-$	CSD-407596	[77]

Die Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung der Verbindungen 1, 3, 4 und 6 bis 11 wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der jeweils angegebenen CSD-Nummer hinterlegt.

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekülstruktur von $1,2-(C_6H_4P_2)_8$ im Kristall.....	8
Abbildung 2: Molekülstruktur von $(P^tBu)_3$ im Kristall.....	9
Abbildung 3: Molekülstruktur von $[Ni_4(CO)_{10}\{(P^iPr)_3\}_2]$ im Kristall.....	11
Abbildung 4: Molekülstruktur von $[Fe_2(CO)_6\{(P^tBu)_3\}_2]$ im Kristall.....	12
Abbildung 5: Molekülstruktur von $[Ir_4(CO)_6(P^tBu)_4(P^tBu)_2]$ im Kristall.....	13
Abbildung 6: Molekülstruktur von $[Fe_2(CO)_4(P^iPr)_6]$ im Kristall.....	14
Abbildung 7: Molekülstruktur von $[Ni(P^tBu)_6]$ im Kristall.....	14
Abbildung 8: Molekülstruktur von $[Co_4(CO)_{10}(P^iPr)_2]$ im Kristall.....	15
Abbildung 9: Molekülstruktur von $[Cp_3Fe_3(CO)_2(PP^tBu)(P^tBu)]$ im Kristall.....	16
Abbildung 10: Molekülstruktur von $[Cp(CO)Fe]_3As$ im Kristall.....	17
Abbildung 11: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $[(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2]$ mit $(P^iPr)_3$	22
Abbildung 12: Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (1) im Kristall.....	24
Abbildung 13: Strukturformel von $[Ni(P^iPr)_6]$ (2).....	25
Abbildung 14: Massenspektrum von 2	25
Abbildung 15: Gemessenes und berechnetes Spektrum des Molekülions von 2	27
Abbildung 16: Molekülstruktur von $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (3) im Kristall.....	30
Abbildung 17: Molekülstruktur von $[Ni_8(P^tBu)_6(PPh_3)_2]$ (4) im Kristall.....	31
Abbildung 18: Molekülstruktur von $[Ni_8(P^tBu)_6(PPh_3)_2]$ (4) im Kristall (ohne organische Gruppen).....	33
Abbildung 19: Molekülstruktur von $[Ni_5(\mu_5-Cl)(PCl)_2(\mu_2-P^tBu)_5]_2\{(Mg_2Cl)(thf)_2\}_2Mg]^{2-}$ (5) im Kristall.....	38
Abbildung 20: Molekülteilstruktur von (5) im Kristall.....	39
Abbildung 21: Die Molekülstruktur von $[(PPh_3)_2Pt(P^tBu)_3]$ (6) im Kristall.....	41
Abbildung 22: Molekülstruktur von $[(PPh_3)_2Pd(P^tBu)_2]$ (7) im Kristall.....	44
Abbildung 23: Molekülstruktur von $[RhCl(PPh_3)(P^tBu)_3]$ (8) im Kristall.....	45
Abbildung 24: IR-Spektrum von $[(CO)_4Cr\{(P^iPr)_3\}_2]$ (9) (Carbonylschwingungen).....	47
Abbildung 25: Molekülstruktur von $[(CO)_4Cr\{(P^iPr)_3\}_2]$ (9) im Kristall.....	48
Abbildung 26: Die exocyclischen Winkel (R-P-P) an freien Cyclotriphosphanen.....	48
Abbildung 27: Die Molekülstruktur von $[Ni_5(CO)_5(P^tBu)_6]$ im Kristall.....	50
Abbildung 28: IR-Spektrum von $[(NiCO)_6(\mu_2-CO)_3\{(P^tBu)_2\}_2]$ (10) (Carbonylschwingungen).....	51

Abbildung 29: Das Massenspektrum von 10	52
Abbildung 30: Hälfte des AA'XX'-Spektrums von 10 und dessen schematische Repräsentation.....	53
Abbildung 31: Simulation des NMR-Spektrums von 10 aus den berechneten Kopplungskonstanten	54
Abbildung 32: Molekülstruktur von 10a im Kristall	56
Abbildung 33: Molekülstruktur von $B_{10}H_{10}^{2-}$ im Kristall.....	57
Abbildung 34: Molekülstruktur von 10a und 10b im Kristall (jeweils mit C_2 -Achse)	59
Abbildung 35: Die Molekülstruktur von $[(CpFeCO)_2(\mu-CO)(\mu-PH^tBu)]^+$ (11) im Kristall	62
Abbildung 36: IR-Spektrum von $[(NiPPh_3)_2(P^iPr)_6]$ (1)	74
Abbildung 37: IR-Spektrum von $[(NiPPh_3)Ni\{(P^tBu)_3\}_2]$ (3)	75
Abbildung 38: IR-Spektrum von $[Ni_8(P^tBu)_6(PPh_3)_2]$ (4)	75
Abbildung 39: IR-Spektrum von $[(PPh_3)_2Pt(P^tBu)_3]$ (6).....	76
Abbildung 40: IR-Spektrum von $[(PPh_3)_2Pd(P^tBu)_2]$ (7).....	76
Abbildung 41: IR-Spektrum von $[(CO)_4Cr\{(P^iPr)_3\}_2]$ (9)	77
Abbildung 42: IR-Spektrum von $[(NiCO)_6(\mu_2-CO)_3\{(P^tBu)_2\}_2]$ (10).....	77
Abbildung 43: Reaktionsmöglichkeiten der Triorganylcyclotriphosphane	137

7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Thermodynamisch stabile Organylcyclophosphane.....	7
Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Parameter von $(P^tBu)_3$ und $(P^iPr)_3$	10
Tabelle 3: Wichtige Fragmentionen des Massenspektrums von 2	26
Tabelle 4: Ni_8 -Cluster in Pentlandit-Struktur.....	34
Tabelle 5: Wichtige Fragmentionen des Massenspektrums von 10	52
Tabelle 6: Vergleichbare Abstände in 10a und 10b	58

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dieter Fenske für die interessante Themenstellung, sein stetiges Interesse und die hervorragende Unterstützung bei dieser Arbeit danken.

Mein Dank gilt weiterhin:

Meinem Kollegen Dr. Joachim Queisser für seine vielseitige Hilfe und die vielen wertvollen Anregungen, außerdem für die Hilfe bei den Strukturberechnungen,
Herrn Priv. Doz. Dr. Harald Krautscheid für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
Herrn Prof. Dr. Jörg Magull, Herrn Priv. Doz. Dr. Harald Krautscheid und Herrn Gerhard Baum für die wertvolle Hilfe bei den Strukturberechnungen,
Herrn Dr. E. Matern, Frau H. Berberich und Herrn F. Dahlinger für die Aufnahme der NMR-Spektren,
Herrn D. Müller für die Aufnahme der Massenspektren,
Herrn W. Brosch und Herrn K. Keilhauer für die Anfertigung und Reparatur der Glasapparaturen und den wertvollen Kursus über Laborglasblasen,
Herrn B. Schucker und seinen Mitarbeitern für die technische Unterstützung,
Herrn W. Slavik für die Versorgung mit Chemikalien
und allen Kollegen des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre, die wertvolle Unterstützung bei der Arbeit und die vielen Grillfeste und Waffelabende. Zum Andenken (es muß nicht immer Phosphan sein) hier das traditionelle Spezialwaffelrezept:

Zutaten: 125 g Butter, 1 Eßlöffel Zucker, 4 Eigelb, 4 Eiweiß, 250 g Mehl, $\frac{1}{4}$ l Milch, 1 Prise Salz, etwas Öl, zum Garnieren Puderzucker und diverse Konfitüren.

Anleitung: Butter mit Zucker und Eigelb schaumig rühren. Abwechselnd Mehl und Milch unter Rühren zugeben und gut rühren. Eiweiß mit einer Prise Salz auf langsamer Stufe steif schlagen und in obige Teigmasse vorsichtig unterheben. Waffeleisen gut heiß werden lassen; beim ersten Gebrauch mit Sonnenblumenöl leicht einölen. Teig löffelweise darin backen. Heiß servieren und nach belieben mit Puderzucker bestreuen und mit Konfitüre bestreichen.

Besonders danken möchte ich meinen Eltern, meiner Großmutter und der ganzen Familie für die ständige Unterstützung jeder Art.

LEBENS LAUF

Name Hagen Wolfgang Schottmüller
Geburtsdatum 19.04.1968
Geburtsort Kuppenheim (Kreis Rastatt)
Nationalität deutsch
Familienstand ledig

Schulbildung

1974 - 1978 Grundschule Sandweier (Baden-Baden)
1978 - Mai 1987 Markgraf-Ludwig-Gymnasium Baden-Baden

Zivildienst

Juni 1987 - Okt. 1988 Altenpflege im DRK-Ludwig-Wilhelm-Stift, Baden-Baden

Hochschulstudium

Okt. 1988 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)
Mai 1991 Diplomvorprüfung
Mai 1994 Diplomhauptprüfung
Juni 1994 - Jan. 1995 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie,
Universität Karlsruhe, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Fenske
Febr. 1995 Beginn der Dissertation bei Herrn Prof. Dr. D. Fenske

Praktikumsbetreuung

WS 1994/95 Anorganisch-chemisches Praktikum und Seminar für Biologen
und Geoökologen
SS 1995 Anorganisch-chemisches Grundpraktikum Teil 1 (qualitative Analyse)
ab WS 1995/96 Anorganisch-chemisches Praktikum und Seminar für Fortgeschrittene

Berufliche Tätigkeit

Febr. 1995 - Juni 1995 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Karlsruhe
ab Juli 1995 Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Karlsruhe

Publikationen

D. Fenske, J. Queisser, H. Schottmüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **622**
(1996) 1731-1739

D. Fenske, H. Schottmüller, *Z. anorg. allg. Chem.* (eingereicht im
Sept. 1997)

8 Literatur

- [1] C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **14** (1961) 250
- [2] L. Maier, „Cyclopolyphosphines“, *Organic Phosphorus Compounds*, **Vol.1.** (1972) 339, Wiley-Interscience, New York
- [3] M. Baudler, *Pure & Appl. Chem.*, **52** (1980) 755
- [4] N. Etkin, M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 2954
- [5] D. W. Stephan, U.S. Patent 08/571,294
- [6] M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 12645
- [7] M. Baudler, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 520
- [8] M. Baudler, K. Glinka. *Chem. Rev.*, **93** (1993) 1623
- [9] M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.*, **31b** (1976) 558
- [10] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432** (1977) 67
- [11] M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **459** (1979) 48
- [12] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Yi-Huang Tsay, *Z. Naturforsch.*, **37b** (1982) 797
- [13] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.*, **31b** (1976) 1305
- [14] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 597
- [15] A.-M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988) 280
- [16] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch.*, **37b** (1982) 1529
- [17] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 410
- [18] J. Queisser, D. Fenske, *Z. anorg. allg. Chem.*, **620** (1994) 58
- [19] H. Oesen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) (1992)
- [20] J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. anorg. allg. Chem.*, **620** (1994) 1821
- [21] D. Fenske, J. Queisser, H. Schottmüller, *Z. anorg. allg. Chem.*, **622** (1996) 1731
- [22] H. Schottmüller, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe (TH) 1995
- [23] A.-J. Dimasio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 169; A. L. Rheingold, M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983); A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 165
- [24] C. von Hänisch, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1996
- [25] E. Hey-Hawkins, D. Fenske, M. Pink, H. Oesen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **622** (1996) 689
- [26] J. Queisser, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1995
- [27] M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforsch.*, **31b** (1976) 1311
- [28] M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel, J. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.*, **498** (1983) 57
- [29] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallchemie“, B. G. Teubner Stuttgart 1990

-
- [30] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, **155** (1978) 53; *Aldrichimica Acta*, **23** (1990) 44
- [31] O.-A. Neumüller, „Römpps Chemie Lexikon“, 8. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart 1988
- [32] J. P. Albrand, A. Cogne, J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2600
- [33] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, B. G. Teubner Stuttgart 1991; L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca 1960
- [34] R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6424
- [35] R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 312; K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 437; H. Tang, D. M. Hoffman, T. A. Albright, H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1682
- [36] D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 121
- [37] D. Fenske, H. Krautscheid, M. Müller, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 309
- [38] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 160
- [39] D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 959
- [40] J. K. Burdett, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4081; E. Furet, A. Le Beuze, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 274;
- [41] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5046
- [42] J. Hachgenei, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1986
- [43] J. Magull, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1989
- [44] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 684
- [45] M. Müller, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1992
- [46] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1300
- [47] W. Holstein, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1994
- [48] Ch. Oliver, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1993
- [49] P. Sobota, J. Utko, T. Lis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2077; M. E. E. Meijer-Veldman, J. L. De Boer, H. J. De Liefde Meijer, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, **269** (1984) 255; S. I. Troyanov, I. E. Mochalkin, L. A. Aslanov, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 891
- [50] A. Müller, G. Henkel, *Chem. Commun.*, (1996) 1005
- [51] I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 1633
- [52] A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Mathieu, *Chem. Rev.* **91** (1991) 575
- [53] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem* **101** (1989) 217
- [54] F. A. Cotton, G. Wilkinson, „Anorganische Chemie“, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- [55] H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 617; H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigelmann, J. Riede, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 1061
- [56] E. Hey, *Z. Naturforsch.*, **43b** (1988) 1271; E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 561; K. Fromm, G. Baum, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**

-
- (1992) 35; Jianwei Ho, T. L. Breen, A. Ozarowski, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 865
- [57] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Z. Naturforsch.*, **39b** (1984) 37
- [58] K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 155
- [59] E. D. Becker. "High Resolution NMR - Theory and Chemical Applications", Academic Press, New York 1980
- [60] NMR-Simulations-Computerprogramm PANIC der Firma Bruker
- [61] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 1779
- [62] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **18** (1976) 1; D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 383; S. M. Owen, *Polyhedron*, **7** (1988) 253
- [63] Ch. Klasen, G. Effinger, S. Schmid, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 705
- [64] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.*, **2** (1996) 238
- [65] U. Krautscheid, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe (TH) 1995
- [66] F. A. Cotton, R. L. Luck, Kyung-ae Son, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 1424
- [67] „Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum“, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1990
- [68] M. Baudler, B. Makowka, *Z. anorg. allg. Chem.*, **528** (1985) 7
- [69] J. A. Soderquist, Ch. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 3961
- [70] A. Visser, R. van der Linde, R. O. de Jongh, *Inorg. Synth.*, **16** (1976) 127
- [71] P. G. Charles, M. D. Pawlikowski, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 440
- [72] R. E. Schmidt, M. Birkhahn, „SHELXVOR - Programm zur Ausgabe von Symmetrie- und SFAC-Daten“, Marburg 1982
- [73] G. Sheldrick, „SHELXS-86 - Program for the Solution of Crystal Structures“, Göttingen 1986
- [74] G. Sheldrick, „SHELXL-92 - Program for Crystal Structure Determination“, University Cambridge, England 1992
- [75] P. Debye, *Ann. Phys* 43 (1913) 49; I. Waller, *Ann. Phys.*, **83** (1927) 154
- [76] E. Keller, „SCHAKAL 92, a Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models“, Universität Freiburg 1992
- [77] D. Fenske, H. Schottmüller, *Z. anorg. allg. Chem.* (eingereicht im Sept. 1997)