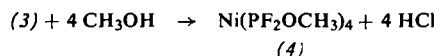
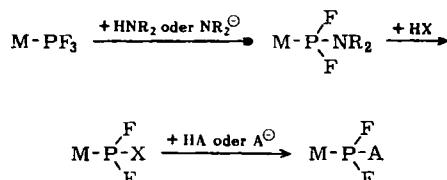


erwähnt, die bei Raumtemperatur lösungsmittelfrei und quantitativ abläuft:



Die Disfluormethoxyverbindung (4) kann nach Abziehen des überschüssigen Methanols als ein in Pentan mäßig lösliches, im Vakuum destillierbares, farbloses Öl isoliert werden.

Ausgehend von den Trifluorphosphinmetall-Komplexen eröffnet sich durch Anwendung des nachstehend schematisch zusammengefaßten Reaktionsprinzips der Weg zu einer Fülle von Metallkomplexen mit fluorhaltigen Phosphinliganden.



(R = H, organischer Rest; X = Säurerest; HA, A<sup>⊖</sup> = schwaches bis mittelstarkes nucleophiles Agens.)

Eingegeben am 29. April 1969 [Z 12]

[\*] Prof. Dr. Th. Kruck, Dr. M. Höfler, Dipl.-Chem. H. Jung und H. Blume  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln-Zülpicher Straße 47

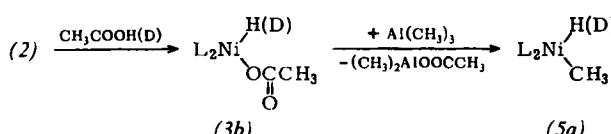
- [1] 3. Mitteilung über Fluor-Austauschreaktionen an Trifluorophosphinmetall-Komplexen. — 2. Mitteilung: [3]. Zugleich 27. Mitteilung über Trifluorphosphinmetall-Komplexe. — 26. Mitteilung: *Th. Kruck u. A. Prasch, Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.  
 [2] *Th. Kruck u. M. Höfler, Angew. Chem.* 79, 582 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 563 (1967).  
 [3] *Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes u. K. Glinka, Chem. Ber.* 101, 3827 (1968).  
 [4] *F. Seel, K. Ballreich u. R. Schmutzler, Chem. Ber.* 94, 1173 (1961).  
 [5] *O. Glemsen, E. Niecke u. A. Müller, Angew. Chem.* 78, 593 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 583 (1966).  
 [6] *R. G. Cavell, J. chem. Soc. (London)* 1964, 1992.

## Hydrido- und Alkyl(aryl)hydrido-Komplexe des Nickels

Von K. Jonas und G. Wilke<sup>(\*)</sup>

Vor einiger Zeit berichteten Jolly und Jonas<sup>[1]</sup> über Bis[bis-(tricyclohexylphosphin)nickel]distickstoff ( $\text{L}_2\text{Ni}_2\text{N}_2$  ( $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ )) (1), den ersten  $\text{Ni}^0$ -Komplex mit molekularem Stickstoff als Ligand. In (1) ist das Stickstoffmolekül locker gebunden; die tiefrote toluolische Lösung verliert beim Durchleiten von Argon den Stickstoff und geht in eine rotgelbe Lösung von  $\text{L}_2\text{Ni}$  (2) über.

Die Umsetzung von Bis(tricyclohexylphosphin)nickel (2) mit  
aciden Verbindungen  $HR$  wie  $HCl$  (a), Essigsäure (Deutero-  
essigsäure) (b), Phenol (c), Pyrrol (d) oder Cyclopentadien  
bei Raumtemperatur führt zu gelben, kristallinen Hydrido-  
nickelkomplexen der Zusammensetzung  $L_2Ni(H)R$  (3), im  
Falle des Cyclopentadiens unter Verdrängung eines  $L$  zu  
 $LNi(H)C_5H_5$  (4). Kürzlich wurde (3a) auch aus  $L_2NiCl_2$  und  
 $NaBH_4$  hergestellt<sup>[2]</sup>. Weitere Umsetzung von (3b, c) mit  
Trimethylaluminium oder Phenyllithium liefert bei Raum-  
temperatur stabiles, blaßgelbes Hydromethyl- bzw. Hydri-  
dophenyl-bis(tricyclohexylphosphin)nickel (5a bzw. 5b), z. B.



Eine entsprechende Hydridoäthyl-Verbindung ist bei Raumtemperatur nicht stabil, wie die Umsetzung von (3b) mit Triäthylaluminium zeigt. Unter  $\beta$ -Eliminierung von Wasserstoff wird Äthylen abgespalten, und unter  $H_2$ (HD)-Entwicklung (pro g-Atom Ni genau 1 mol) entsteht das bekannte Äthylenbis(tricyclohexylphosphin)nickel<sup>[3]</sup>. Die Verbindungen (5) sind im Gegensatz zu (3) und (4) lichtempfindlich; sie spalten unter Rotfärbung im wesentlichen  $CH_4$  ( $CH_3D$ ) bzw.  $C_6H_6$  ab. Mit Deuterioessigsäure erhält man aus (3d) den Acetatohydrido-Komplex (3b), aus (5a) ebenfalls (3b) neben der berechneten Menge  $CH_3D$ .

Die IR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) zeigen intensive Banden ( $\nu$ Ni-H) im Bereich zwischen 1800 und  $1940\text{ cm}^{-1}$ ; diese sind bei den entsprechenden deuterierten Derivaten (3b) und (5a) langwellig verschoben ( $\nu$ Ni-D).

$\text{L}_2\text{Ni}(\text{H}, \text{D})\text{R}$	$\text{R} =$	$\nu\text{Ni}-\text{H(D)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ); ( $\text{KBr}$ )
(3a)	Cl	1910
(3b)	$\text{OOCCH}_3$	1920 ( $\nu\text{Ni}-\text{H}$ ) 1360 ( $\nu\text{Ni}-\text{D}$ ) überdeckt
(3c)	$\text{OC}_6\text{H}_5$	1940
(3d)	$\text{NC}_4\text{H}_4$	1910
(5a)	$\text{CH}_3$	1800 ( $\nu\text{Ni}-\text{H}$ ) 1300 ( $\nu\text{Ni}-\text{D}$ )
(5b)	$\text{C}_6\text{H}_5$	1805
$\text{L}_2\text{Ni}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ (4)		1920

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*3a*) erscheint für den am Nickel gebundenen Wasserstoff ein Triplet bei  $34.6 \tau$  ( $\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 73.5 \text{ Hz}$ )<sup>[2]</sup>. In (*5a*) haben wir den am Nickel gebundenen Wasserstoff durch seine Kopplung mit der Methylgruppe nachgewiesen: Deuteriertes (*5a*) zeigt für die Methylgruppe ein Triplet bei  $10.6 \tau$  ( $\text{J}_{\text{P}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 6.5 \text{ Hz}$ ); dieses tritt bei der entsprechenden H-Verbindung (*5a*) zweifach aufgespalten bei  $10.7 \tau$  auf ( $\text{J}_{\text{P}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{J}_{\text{H}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 1.6 \text{ Hz}$ ).

### Darstellung von (3b) und (5a)

Durch eine Lösung von 3.2 g (2.5 mmol) (1) in 80 ml Toluol leitet man bei Raumtemperatur so lange Argon, bis die Farbe von dunkelrot nach gelbrot umschlägt. Nach weitgehendem Einengen der Lösung im Vakuum werden 0.3 ml (5 mmol) CH<sub>3</sub>COOH in 25 ml Äther zugegeben. Es kristallisieren 2 g (60 %) (3b).

2 g (3 mmol) (3b) werden in 40 ml Toluol bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.28 ml (3 mmol)  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  vereinigt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht im Vakuum 30 ml Toluol ab, gibt 10 ml Äther zu und kühlte wieder auf  $-30^{\circ}\text{C}$  ab. Nach einiger Zeit fallen 1.2 g (65%) (5a) aus.

Eingegangen am 29. April 1869 [Z 14]

[\*] Dr. K. Jonas und Prof. Dr. G. Wilke  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] P. W. Jolly u. K. Jonas, Angew. Chem. 80, 705 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 731 (1968).  
 [2] M. L. H. Green u. T. Saito, Chem. Commun. 5, 208 (1969).  
 [3] G. Herrmann u. G. Wilke, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).

## Struktur und Reaktivität des Betains aus Triphenylphosphin und Azodicarbonsäureester [\*\*]

Von F. Brunn und R. Huisgen [\*\*]

Die Umsetzung des Triphenylphosphins mit Azodicarbon-säureester wurde von mehreren Autoren<sup>[1-3]</sup> als nucleophiler Angriff auf den Carbonylsauerstoff des Esters gemäß (1) ge-deutet. Wir finden die chemischen Eigenschaften des labilen Addukts, das normalerweise *in situ* umgesetzt wird, besser mit dem ursprünglichen Formelvorschlag (2)<sup>[4]</sup> vereinbar.