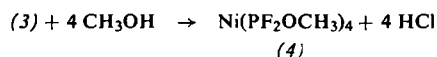
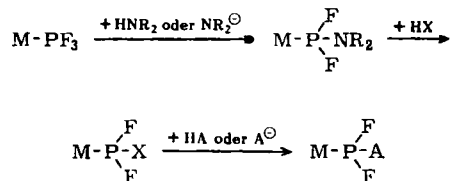


erwähnt, die bei Raumtemperatur lösungsmittelfrei und quantitativ abläuft:



Die Difluormethoxyverbindung (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[⊖] = schwaches bis mittelstarkes nucleophiles Agens.)

Eingegangen 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, Zulpicher Straße 47

[1] 3. Mitteilung über Fluor-Austauschreaktionen an Trifluorphosphinmetall-Komplexen. — 2. Mitteilung: [3]. Zugleich 27. Mitteilung über Trifluorphosphinmetall-Komplexe. — 26. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prash, 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. Glemser, E. Niecke u. A. Müller, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 583 (1966).

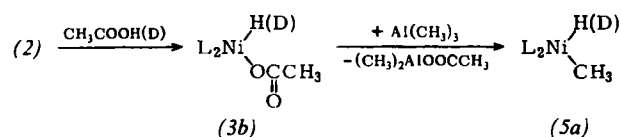
[6] R. G. Cavell, J. chem. Soc. (London) 1964, 1992.

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

Von K. Jonas und G. Wilke[*]

Vor einiger Zeit berichteten Jolly und Jonas^[1] über Bis[bi-(tricyclohexylphosphin)nickel]distickstoff (L₂Ni)₂N₂ (L = (C₆H₁₁)₃P) (1), den ersten Ni⁰-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 L₂Ni (2) über.

Die Umsetzung von Bis(tricyclohexylphosphin)nickel (2) mit aciden Verbindungen HR wie HCl (a), Essigsäure (Deuterioessigsäure) (b), Phenol (c), Pyrrol (d) oder Cyclopentadien bei Raumtemperatur führt zu gelben, kristallinen Hydridonickelkomplexen der Zusammensetzung L₂Ni(H)R (3), im Falle des Cyclopentadiens unter Verdrängung eines L zu LNi(H)C₅H₅ (4). Kürzlich wurde (3a) auch aus L₂NiCl₂ und NaBH₄ hergestellt^[2]. Weitere Umsetzung von (3b, c) mit Trimethylaluminium oder Phenyllithium liefert bei Raumtemperatur stabiles, blaßgelbes Hydridomethyl- bzw. Hydridophenyl-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 β-Eliminierung von Wasserstoff wird Äthylen abgespalten, und unter H₂(HD)-Entwicklung (pro g-Atom Ni genau 1 mol) entsteht das bekannte Äthylenbis(tricyclohexylphosphin)nickel^[3]. Die Verbindungen (5) sind im Gegensatz zu (3) und (4) lichtempfindlich; sie spalten unter Rotfärbung im wesentlichen CH₄ (CH₃D) bzw. C₆H₆ ab. Mit Deuterioessigsäure erhält man aus (3d) den Acetatohydrido-Komplex (3b), aus (5a) ebenfalls (3b) neben der berechneten Menge CH₃D.

Die IR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) zeigen intensive Banden (νNi—H) im Bereich zwischen 1800 und 1940 cm⁻¹; diese sind bei den entsprechenden deuterierten Derivaten (3b) und (5a) langwellig verschoben (νNi—D).

L ₂ Ni(H,D)R	R =	νNi—H(D) (cm ⁻¹); (KBr)
(3a)	Cl	1910
(3b)	OOCCH ₃	1920 (νNi—H) 1360 (νNi—D) überdeckt
(3c)	OC ₆ H ₅	1940
(3d)	NC ₄ H ₄	1910
(5a)	CH ₃	1800 (νNi—H) 1300 (νNi—D)
(5b)	C ₆ H ₅	1805
LNi(H)C ₅ H ₅ (4)		1920

Im ¹H-NMR-Spektrum von (3a) erscheint für den am Nickel gebundenen Wasserstoff ein Triplett bei 34.6 τ (J_{P—H} = 73.5 Hz)^[2]. In (5a) haben wir den am Nickel gebundenen Wasserstoff durch seine Kopplung mit der Methylgruppe nachgewiesen: Deuteriertes (5a) zeigt für die Methylgruppe ein Triplett bei 10.6 τ (J_{P—Ni—CH₃} = 6.5 Hz); dieses tritt bei der entsprechenden H-Verbindung (5a) zweifach aufgespalten bei 10.7 τ auf (J_{P—Ni—CH₃} = 6.6 Hz, J_{H—Ni—CH₃} = 1.6 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) CH₃COOH in 25 ml Äther zugegeben. Es kristallisieren 2 g (60%) (3b).

2 g (3 mmol) (3b) werden in 40 ml Toluol bei -30 °C mit 0.28 ml (3 mmol) Al(CH₃)₃ vereinigt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht im Vakuum 30 ml Toluol ab, gibt 10 ml Äther zu und kühlt wieder auf -30 °C ab. Nach einiger Zeit fallen 1.2 g (65%) (5a) aus.

Eingegangen am 29. April 1969 [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 E. Brunn und R. Huisgen[*]

Die Umsetzung des Triphenylphosphins mit Azodicarbonsäureester wurde von mehreren Autoren^[1-3] als nucleophiler Angriff auf den Carbonylsauerstoff des Esters gemäß (1) gedeutet. Wir finden die chemischen Eigenschaften des labilen Addukts, das normalerweise in situ umgesetzt wird, besser mit dem ursprünglichen Formelvorschlag (2)^[4] vereinbar;