

## GERHARD N. SCHRAUZER

## Chemie der Metall-Koordinationsverbindungen, I

**Reaktion von Bis-dimethylglyoxim-nickel mit Borverbindungen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Dezember 1961)

Bis-dimethylglyoxim-nickel und andere Metalloxime mit stark polaren O—H...O-Brückenbindungen reagieren mit einer Reihe von Borverbindungen  $BX_3$  unter HX-Abspaltung und Bildung von neuartigen Komplexen der Zusammensetzung  $NiD_2B_2X_4$ <sup>\*)</sup>. Bemerkenswerterweise reagieren hierbei nicht nur Borhalogenide, sondern auch relativ wenig reaktionsfähige Trialkyl-bor-Verbindungen bereits bei Raumtemperatur. In diesen Verbindungen sind die beiden Oxim-Protonen durch  $BX_2$ -Gruppen ersetzt. Das besonders beständige  $NiD_2B_2F_4$  bildet mit Stickstoffbasen labile, diamagnetische 1:2-Addukte, in denen das  $Ni^{II}$ -Ion im *spin-gepaarten* Zustand von 6 Liganden umgeben ist. Mit Phosphinen und Isonitrilen bilden sich 1:1-Addukte, in denen das Nickelion die Koordinationszahl 5 besitzt. Die Komplexe wurden auch auf das Vorliegen intermolekularer Nickel-Nickel-Bindungen hin untersucht.

Wie die Röntgen-Strukturbestimmung an Bis-dimethylglyoxim-nickel ( $NiD_2H_2$ <sup>\*)</sup>) ergab<sup>1)</sup>, sind die Nickelionen im Kristallgitter durch schwache Bindungen miteinander verbunden, die mit etwa 12 kcal zur Gitterenergie beitragen. Ihr Vorhandensein verursacht den charakteristischen Dichroismus des  $NiD_2H_2$  und ist möglicherweise auch für dessen hohe analytische Spezifität mitverantwortlich<sup>2-5)</sup>.

Diese Nickel-Nickel-Bindungen werden offenbar durch die intermolekulare Wechselwirkung von  $3d_{z^2} \pm 4p_z$ -Zuständen verursacht. Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Vermutung, daß das  $3d_{z^2}$ -Orbital möglicherweise auch mit einem unbesetzten  $sp^3$ -Hybrid in Wechselwirkung treten könnte. Wir versuchten daher, um zu einer Verbindung vom Typ I (s. S. 1440) zu gelangen, Borfluorid an  $NiD_2H_2$  anzulagern. Die Existenz einer Verbindung I ließ sich zwar nicht bestätigen, doch führte die Reaktion von  $NiD_2H_2$  mit Borfluorid und einer Reihe weiterer Borverbindungen zu einer neuen Klasse von z. T. sehr stabilen Komplexverbindungen, die im folgenden näher beschrieben werden.

**A. Reaktion von  $NiD_2H_2$  mit Borfluorid-ätherat**

$NiD_2H_2$  reagiert bereits unterhalb von Raumtemperatur mit Borfluorid-ätheraten unter Abspaltung von Fluorwasserstoff. Es bildet sich eine Komplexverbindung (IIa),

<sup>\*)</sup> D = Rest des Dimethylglyoxims.

<sup>1)</sup> L. E. GODYCKE und R. E. RUNDLE, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 487 [1953].

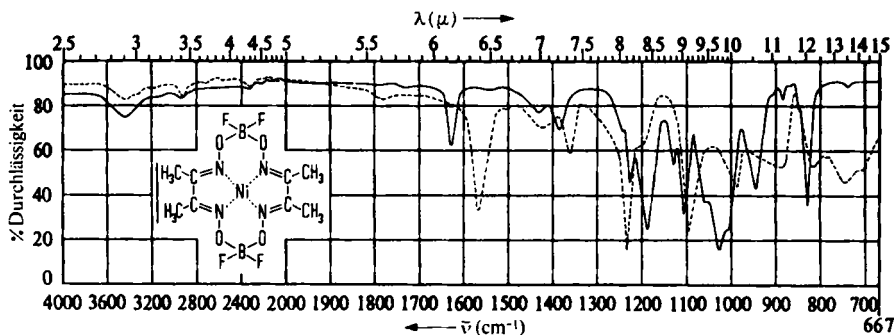
<sup>2)</sup> D. E. WILLIAMS, G. WOHLAUER und R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 755 [1955].

<sup>3)</sup> S. YAMADA und R. TSUCHIDA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6351 [1953].

<sup>4)</sup> C. W. BANKS und D. W. BARNUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3579, 4767 [1958].

<sup>5)</sup> A. G. SHARPE und D. B. WAKEFIELD, J. chem. Soc. [London] **1957**, 281.

in der die beiden Oxim-Protonen durch  $\text{BF}_2$ -Gruppen ersetzt sind. Das aus Aceton in blaßgelben, doppelbrechenden und schwach dichroitischen Säulen kristallisierende  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  ist stabiler als  $\text{NiD}_2\text{H}_2$ . Es zersetzt sich an der Luft erst oberhalb von  $350^\circ$  und läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren. Von Wasser und von verdünnten Säuren und nicht einmal von heißer konz. Salzsäure wird es nennenswert angegriffen. Auch Brom wirkt nicht ein, doch zersetzen konz. Schwefel- oder Salpetersäure bereits bei Raumtemperatur. Verdünnte Laugen hydrolysieren in der Wärme langsam, Alkali- cyanid-Lösungen wirken rasch unter Bildung von  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2\ominus}$  ein.



IR-Spektren von  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  (—) und  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  (- - - - -) in KBr

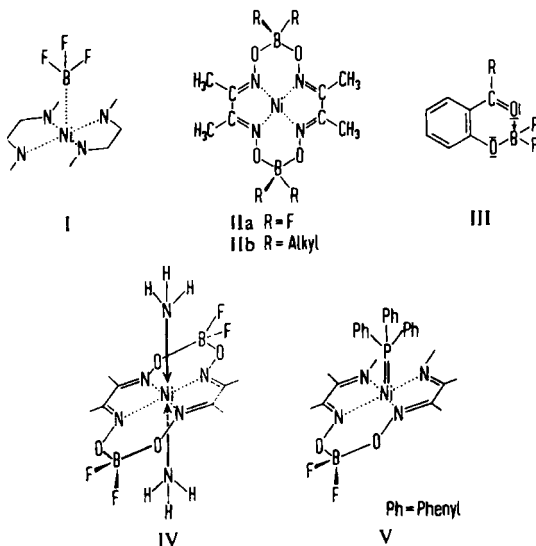
Im IR-Spektrum weist IIa eine  $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei  $1648/\text{cm}$  auf, deren Frequenz im Vergleich zum  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  um  $68/\text{cm}$  erhöht ist. Dies deutet auf eine Positivierung der Oxim-Stickstoff-Atome durch die elektronegativen  $\text{BF}_2$ -Gruppen hin. Den  $\text{B}-\text{O}$ -Valenz- und Deformations-Schwingungen wurden zwei intensive Banden bei  $1193$  und  $826/\text{cm}$  mit Vorbehalt zugeordnet. Die  $\text{B}-\text{F}$ -Valenzschwingungen liegen bei  $1026$  und  $1005/\text{cm}$ , den beiden  $\text{N}-\text{O}$ -Valenzschwingungen könnten, ähnlich wie im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$ <sup>6)</sup>, die Banden bei  $1238$  und  $1100/\text{cm}$  entsprechen. Der Komplex ist als quadratisch planarer  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex wie gefordert diamagnetisch. Der Abstand der gegenüberliegenden Oxim-Sauerstoff-Atome im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  beträgt nur  $2,40 \text{ \AA}$ . Die diese Sauerstoffatome verbindende Protonenbrücke gehört zu den kürzesten und stärksten, die bis jetzt aufgefunden wurden. Trotzdem galten die beiden brückengebundenen Protonen im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  bisher als sehr reaktionsträge, da sie sich weder acylieren, verestern, noch nach ZEREWITINOW nachweisen ließen. Die hohe Reaktivität gegenüber  $\text{BF}_3$  überrascht daher zunächst. Analog reagieren aber z. B. auch *o*-Hydroxyketone rasch mit Borfluorid unter  $\text{HF}$ -Abspaltung und Bildung von sehr stabilen Komplexen vom Typ III<sup>7)</sup>.

Außer mit Borfluorid reagiert  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  z. B. auch mit Bortrichlorid und Aluminiumchlorid unter Bildung analoger Komplexe; diese sind aber im Gegensatz zu IIa hydrolyseempfindlich und zersetzen sich an feuchter Luft rasch unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung und Rotfärbung durch freigesetztes  $\text{NiD}_2\text{H}_2$ . Die Reaktion ist auch nicht nur auf

<sup>6)</sup> Vgl. R. BLINC und D. HADZI, J. chem. Soc. [London] 1958, 4536.

<sup>7)</sup> D. KÄSTNER in „Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1944, S. 442.

Nickelkomplexe des Dimethylglyoxims beschränkt. Auch z. B. Bis-diphenylglyoxim-nickel reagiert völlig gleichartig.



### B. Addukte des $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$ (IIa) mit Basen

Setzt man einer Lösung von IIa in Aceton Pyridin zu, so färbt sie sich tief rot. Diese Farbänderung ist auf die Bildung einer in ziegelroten Kristallen isolierbaren Additionsverbindung von IIa mit zwei Molekülen Pyridin zurückzuführen. Das Addukt ist nur wenig beständig und verwittert an der Luft innerhalb von wenigen Stunden. Normalerweise führt die axiale Solvataion planarer  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe zur Spin-Entkopplung und damit zur Ausbildung des oktaedrischen, paramagnetischen Komplextyps.

Magnetische Messungen an dem Bis-Pyridin-Addukt von IIa ergaben jedoch Diamagnetismus. Es liegt hier somit der seltene Fall eines Komplexes mit sechsfach koordiniertem, spingepaartem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion vor. In einem derartigen Komplex müßte auf Grund des Jahn-Teller-Effektes eine starke Verzerrung des Koordinations-Oktaeders auftreten. Die beiden Pyridinmoleküle können sich dem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion wegen der Abstoßung durch das  $3d_{z^2}$ -Orbital axial nur wenig nähern, was die Labilität des Adduktes erklärt. Analog bildet IIa auch ein purpurnes Di-ammoniakat (IV) und ein rotbraunes Bis-piperidinat; beide Addukte sind ebenfalls nur wenig beständig.

Während Acetonitril oder Benzonitril mit IIa keine isolierbaren Addukte mehr bildet, lagern sich Liganden mit stärker ausgeprägten Acceptor-eigenschaften, wie z. B. Isonitrile und Alkyl- bzw. Aryl-phosphine, unter Bildung definierter 1:1-Addukte an. In diesen Verbindungen besitzt das  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion die Koordinationszahl 5. Die Nickel-Ligand-Bindung wird hier durch einen kleinen Anteil an d-p- bzw. d-d-Rückgabe-Bindungen stabilisiert (vgl. IV und V). Auch diese Komplexe sind recht labil. Sie zerfallen bereits beim Übergießen mit Benzol, Aceton oder Methanol wieder in ihre Aus-

gangskomponenten. Durch die Wechselwirkung des Nickelions mit den Donatormolekülen steigt dessen Elektronendichte etwas an und verursacht dadurch eine Verminderung der effektiven positiven Ladung der vier Oxim-Stickstoff-Atome. Dies folgt aus den IR-Spektren der Addukte, in denen die  $C=N$ -Frequenz gegenüber  $NiD_2B_2F_4$  um bis zu  $35/cm$  erniedrigt ist.

### C. Reaktion von $NiD_2H_2$ mit Boralkylen

$NiD_2H_2$  reagiert auch mit Boralkylen. Es entstehen dabei bereits bei Raumtemperatur unter Kohlenwasserstoff-Entwicklung Komplexe vom Typ  $NiD_2B_2R_4$  (IIb).

Die Verbindungen mit R, z. B. = Methyl, n-Propyl, n-Butyl oder Isobutyl, sind luftbeständig, gelb bis rotgelb und im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Sie sind gegen verdünnte Säuren ähnlich resistent wie IIa, werden aber von konz. Salzsäure relativ rasch zersetzt. Alkalilaugen und -Cyanidlösungen wirken dagegen auch in der Hitze nicht oder nur langsam ein. Wegen der im Vergleich zu den  $BF_2$ -Gruppen geringeren Elektronegativität der  $BR_2$ -Reste sind die Oxim-Stickstoff-Atome in diesen Komplexen schwächer positiviert als im  $NiD_2B_2F_4$ ; die  $C=N$ -Valenzschwingung ist bei den bisher dargestellten Vertretern um  $1615 \pm 5/cm$ , also nur um  $35/cm$  (IIa:  $68/cm$ ) gegenüber  $NiD_2H_2$  erhöht. Aus diesem Grunde besitzt das  $Ni^{II}$ -Ion im Komplex eine etwas höhere Elektronendichte und zeigt daher eine geringere Neigung zur Bildung von Addukten mit Basen. Die Komplexe  $NiD_2B_2R_4$  lösen sich zwar in Stickstoffbasen mit roter Farbe auf, doch lassen sich die Addukte nicht mehr isolieren.

Erwartungsgemäß reagierten auch andere Boralkyle und -aryle mit  $NiD_2H_2$ , doch erübrigt es sich, darauf näher einzugehen. Borester setzen sich mit  $NiD_2H_2$  unter den gleichen sowie unter schärferen Bedingungen nicht um. Auch der Versuch zur Darstellung des Grundkörpers  $NiD_2B_2H_2$  aus Diboran und  $NiD_2H_2$  in Tetrahydrofuran schlug fehl und führte lediglich zur Bildung eines schwarzen, uneinheitlichen Reduktionsproduktes.

### D. Orientierende Versuche zur Darstellung von Komplexen anderer Metalle

Bis-dimethylglyoxim-palladium ( $PdD_2H_2$ ) und -platin ( $PtD_2H_2$ ) reagieren zwar auch mit Borfluorid, doch ließen sich die entsprechenden Komplexe wegen zu geringer Löslichkeit und leichterer Zersetzlichkeit noch nicht rein erhalten. Die Reaktion von Tri-n-propylbor mit  $PdD_2H_2$  und  $PtD_2H_2$  lieferte zwar die zur Nickelverbindung homologen Komplexe, doch ist die Platinverbindung bereits luftempfindlich, während die Palladiumverbindung schon durch verdünnte Säuren in der Kälte in  $PdD_2H_2$  zurückverwandelt wird. Die geringere Beständigkeit dieser Komplexe läßt sich plausibel durch den größeren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in diesen Metall-dioximen erklären. Vom Bis-dimethylglyoxim-kupfer konnten noch keine Komplexe erhalten werden. Versuche, durch die Reaktion von Borverbindungen mit brückengebundenen Protonen zu neuartigen cyclischen Borverbindungen zu gelangen, sind noch im Gange. Es zeigt sich aber schon jetzt, daß die Reaktivität der Protonen stark mit zunehmender Länge der Brückenbindung abnimmt.

### E. Ultraviolett-Spektren der Komplexe

Die UV-Spektren von  $NiD_2H_2$  wurden von G. MAKI<sup>8)</sup> theoretisch behandelt. Von den drei zu erwartenden Übergängen  $^1A_{2g} - ^1A_{1g}$ ,  $^1B_{2g} - ^1A_{1g}$  und  $E_{1g} - ^1A_{1g}$ , sind

<sup>8)</sup> J. chem. Physics 28, 651 [1958]; 29, 1129 [1958].

nur die ersten beiden auffindbar. Der dritte wird von einem in diesem Bereich auftretenden erlaubten Übergang verdeckt. Die Spektren der Komplexe  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{X}_4$  sind dem des  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  sehr ähnlich; die beiden beobachtbaren d-d-Übergänge liegen fast bei der gleichen Frequenz.

Wellenlängen (in  $m\mu$ ) der beiden d-d-Übergänge im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  und in den Komplexen  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{R}_4$ . Die Zahlen in Klammern geben die molaren Extinktionskoeffizienten an. Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Übergang:	$\text{NiD}_2\text{B}_2(\text{Alkyl})_4$	$\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$	$\text{NiD}_2\text{H}_2$	$\text{NiD}_2\text{H}_2$ ber. <sup>8)</sup>
${}^1\text{A}_{2g} - {}^1\text{A}_{1g}$	490 (200)	475 (30)	475 (120)	497
${}^1\text{B}_{2g} - {}^1\text{A}_{1g}$	430 (500)	417 (250)	410 (520)	400

Die durch den Ersatz der beiden Protonen im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  durch  $\text{BR}_2$ -Gruppen hervorgerufenen Änderungen des Ligandenfeldes der vier Stickstoffatome sind somit nur klein. Die Frequenz der d-d-Übergänge erwies sich als kaum vom Lösungsmittel abhängig; lediglich die Intensität der Banden steigt mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels an.

#### F. Metall-Metall-Bindungen

Nach YAMADA und TSUCHIDA<sup>3)</sup> verursachen die schwachen intermolekularen Ni-Ni-Bindungen den charakteristischen Dichroismus des  $\text{NiD}_2\text{H}_2$ . BANKS und BARNUM<sup>4)</sup> konnten an Hand optischer und röntgenographischer Messungen an verschiedenen Nickel-dioxim-Komplexen zeigen, daß die Länge dieser Bindungen 3.2 bis 3.6 Å beträgt. Von den hier beschriebenen Nickelkomplexen waren nur noch das  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  noch schwach und das  $\text{NiD}_2\text{B}_2(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4$  gerade noch eben erkennbar dichroitisch. Der Vergleich der Röntgendiagramme zeigt weiterhin, daß in keinem Falle Isotypie mit  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  vorliegt. Das Pulverdiagramm des  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  konnte orthorhombisch indiziert werden; wahrscheinliche Werte der Gitterkonstanten sind  $a = 19.33 \pm 0.08$ ,  $b = 9.70 \pm 0.05$ ,  $c = 7.89 \pm 0.03$  Å ( $Z = 2$ ), mögliche Raumgruppe  $\text{Imm}2 - C_{2v}^{20}$ . Der Metall-Metall-Abstand im  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  ist somit mehr als doppelt so groß als im  $\text{NiD}_2\text{H}_2$ . Man darf daraus schließen, daß den intermolekularen Nickel-Nickel-Bindungen in den Komplexen  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{X}_4$  keine wesentliche Bedeutung mehr zukommt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danke ich für wertvolle Diskussionen und die Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel auf das herzlichste. Für die Überlassung verschiedener Borverbindungen bin ich den Herren Dr. H. NÖTH und Dipl.-Chem. P. FRITZ ebenfalls zu großem Dank verpflichtet. Schließlich gebührt mein Dank auch noch Herrn Dipl.-Chem. R. SCHNEIDER für die Aufnahme der Pulverdiagramme.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Bis-dimethylglyoxim-nickel-B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (IIa)*: Die Suspension von 10 g trockenem NiD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 100 ccm absol. Methylenchlorid wurde tropfenweise und unter ständigem Schütteln mit 30 ccm frisch destilliertem Borfluorid-diäthylätherat versetzt. Das NiD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wandelte sich rasch in eine gelbe Kristallmasse um, die abgesaugt, mehrere Male mit absol. Äther gewaschen, dreimal aus Aceton umkristallisiert und schließlich bei 100° getrocknet wurde. IIa ist i. Vak. oberhalb von 200° sublimierbar und zersetzt sich bei 350°. Es ist in den meisten organ. Lösungsmitteln nur wenig, am besten noch in Aceton löslich.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Ni (383.6) Ber. C 25.05 H 3.13 N 14.61 B 5.64 F 19.81  
Gef. C 25.20 H 3.20 N 14.18 B 5.34 F 20.0

IR-Spektrum in KBr (die Zahlen in Klammern geben die rel. Intensitäten der Banden in einer von 1–10 reichenden Skala an):

2915 (1); 2857 (0); 2326 (1); 1733 (1); 1648 (4); 1437 (1); 1387 (3); 1250 (2); 1233 (5); 1193 (10); 1134 (4); 1100 (7); 1053 (8); 1029 (11); 1005 (10); 943 (2); 885 (1); 847 (2); 826 (8)/cm.

Magnet. Messung<sup>9)</sup>:  $\chi_M^{291} = -(200 \pm 76) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ ,  $\chi_M(\text{ber.}) = -170 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

Röntgenographische Untersuchung: Das Pulverdiagramm wurde mit Cr- $\alpha$ -Strahlung aufgenommen und konnte orthorhombisch indiziert werden. Die mit  $Z = 2$  röntgenographisch ermittelte Dichte von 0.87 stimmt mit der nach der Schwebemethode ermittelten (0.92) im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Wahrscheinliche Werte der Gitterkonstanten sind  $a = 19.33 \pm 0.08$ ;  $b = 9.70 \pm 0.05$ ;  $c = 7.89 \pm 0.03$  Å (vorbehaltlich der orthorhomb. Indizierung), 21 beobachtete Interferenzen befolgen die Auslöschungsregeln hkl:  $h + k + l = g$ ; hk0:  $h + k = g$ ; h0l:  $h + l = g$ ; 0kl:  $k + l = g$ ; h00:  $h = g$ ; 0k0:  $k = g$ ; 00l:  $l = g$ . Mögliche Raumgruppe Imm2 –  $C_{2v}^{20}$ .

Sichtbares und UV-Spektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (die mol. Extinktionskoeffizienten sind hinter den m $\mu$ -Werten in Klammern angegeben):

$C = 10^{-3} \text{ Mol/l}$ : 460 (30), 417 (250);  $C = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ : 350 (3500), 270–280 (3400), 240–245 (10000).

Abhängigkeit der beiden langwelligsten Banden vom Lösungsmittel:  $C = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ :

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 460 (30), 417 (250); Dioxan: 475 (200), 412 (350); 50% Pyridin in Dioxan: 475 (400), 420 (536); Triphenylphosphin (1/2-gesätt. Lösung in Dioxan): 465 (800), 420 (700).

2. *Bis-diphenylglyoxim-nickel-B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>*, nach Vorschrift 1. dargestellt, bildet gelbrote, schwach dichroitische Kristalle vom Zers.-P. 370°.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Ni (632.8) Ber. N 8.84 Gef. N 8.94

## 3. Addukte von IIa

a) mit Pyridin: 0.5 g IIa wurden mit 3 ccm Pyridin versetzt, 20 Min. stehengelassen und mit 50 ccm Petroläther verdünnt. Das Addukt fiel in ziegelroten Kristallen aus, die abgesaugt, mit etwas Petroläther gewaschen und schließlich bei 0° kurz von anhaftendem Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe befreit wurden.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Ni (541.8) Ber. Pyridin 29.20, gef. 28.70

Die Substanz verwirrt an der Luft rasch unter Pyridin-Abgabe und muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Die –C=N–-Valenzschwingung tritt im IR-Spektrum bei 1617/cm auf. Magnetische Messung<sup>9)</sup>:  $\chi_M^{291} = -(350 \pm 100) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ ,  $\chi_M(\text{ber.}) = -270 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

<sup>9)</sup> Nach Messungen von Herrn E. SOBOTTA, Institut für Physikalische Chemie der Universität München.

b) mit *Piperidin*: Das Piperidinaddukt, erhalten wie bei a) beschrieben, bildet rotbraune Kristalle, die an der Luft langsam Piperidin abspalten. IR:  $-\text{C}=\text{N}-$  1631/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{Ni}$  (553.8) Ber. Piperidin 30.8, gef. 31.5

c) mit *Ammoniak*: Auf IIa wurde trockenes Ammoniak kondensiert. Das purpurfarbene Addukt bildete sich momentan. Es entstand auch aus  $\text{NiD}_2\text{B}_2\text{F}_4$  beim Überleiten von  $\text{NH}_3$ . Die Substanz verwittert an der Luft rasch und muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{Ni}$  (417.6) Ber.  $\text{NH}_3$  8.15 Gef.  $\text{NH}_3$  8.08

IR:  $-\text{C}=\text{N}-$  1650/cm.

d) mit *Cyclohexyl-isonitril*: 0.5 g IIa wurden in 5 ccm Aceton suspendiert und mit 10 ccm Cyclohexyl-isonitril versetzt. Die tief rotbraun gewordene Lösung wurde zwei Tage stark gekühlt. Dabei verwandelte sich das gelbe Ausgangsprodukt in braune, glitzernde Kristalle, die abgesaugt und durch kurzes Abpumpen von anhaftendem Lösungsmittel befreit wurden. Die Substanz ist an der Luft kurze Zeit haltbar.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{Ni}$  (493.8) Ber. Isonitril 22.5, gef. 21.2

IR:  $-\text{C}=\text{N}-$  1630/cm;  $:\text{C}=\text{N}-$  (Isonitril) 2252/cm.

e) mit *Tri-n-butylphosphin*: Dieses Addukt, erhalten wie unter d) beschrieben, bildet braune, sich an der Luft langsam zersetzende Kristalle. IR:  $-\text{C}=\text{N}-$  1625/cm.

f) mit *Triphenylphosphin*: Eine Suspension von 1 g IIa in 10 ccm trockenem Aceton wurde mit 7 g gepulvertem Triphenylphosphin versetzt. Das Triphenylphosphin löste sich in dieser Mischung nicht mehr vollständig auf. Das dunkelrotbraune Reaktionsgemisch wurde 1 Woche auf  $-5^\circ$  gekühlt und das überschüss. Triphenylphosphin abfiltriert. Durch öfteres Aufschlämmen mit Petroläther (Siedebereich  $60-80^\circ$ ) und nachfolgendes Dekantieren wurde das Triphenylphosphin herausgelöst. Das Addukt hinterblieb in glitzernden braunen Kristallen, Zers.-P.  $95^\circ$ . Die  $-\text{C}=\text{N}-$  -Bande liegt im IR-Spektrum bei 1613/cm. Die Verbindung zersetzt sich rasch beim Übergießen mit Benzol, Aceton, Methanol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist aber gegen kalten Petroläther einigermaßen beständig.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{P}_3\text{Ni}$  (645.9) Ber. Triphenylphosphin 40.61, gef. 41.4

#### 4. Umsetzung von $\text{NiD}_2\text{H}_2$ mit Boralkylen

a) *Trimethylbor*: Auf 0.5 g  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  wurde überschüss. Trimethylbor kondensiert. Die Reaktionsfalle wurde nach dem Abschmelzen zunächst sich selbst überlassen. Trimethylbor reagiert mit  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  langsam bereits bei Raumtemperatur, die Reaktion ist aber bei  $50^\circ$  innerhalb von wenigen Stunden vollständig. Die Komplexverbindung wurde teils durch Sublimation, teils durch Umkristallisieren aus Chloroform und Benzol gereinigt. Bei der Sublimation oder aus Chloroform erhält man gelbe Kristalle, die ab  $220^\circ$  sublimieren und sich bei  $285^\circ$  zersetzen. Aus Benzol wurde eine gelbrote Modifikation erhalten, die sich bei  $285^\circ$  zersetzt und aus der oberhalb von  $220^\circ$  die stabilere gelbe Modifikation absublimiert. Beide Modifikationen lösen sich in Benzol und Aceton gut, in Petroläther und Chloroform sowie Methanol nur mäßig.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{B}_2\text{Ni}$  (368.7) Ber. C 39.08 H 6.57 N 15.19 Gef. C 38.78 H 6.62 N 15.35

Das IR-Spektrum beider Modifikationen ist identisch, die Pulverdiagramme sind jedoch verschieden. Die  $-\text{C}=\text{N}-$  -Bande liegt bei 1631/cm.

Sichtbares und UV-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $C = 0.5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l: 485 (100), 427 (330);  $C = 0.0825 \cdot 10^{-3}$  Mol/l: 343 (4000), 285 (5000), 254 (14000).

b) *Tri-n-propylbor*: Die Suspension von 3 g  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  in 30 ccm Benzol wurde mit 8 ccm Tri-n-propylbor mehrere Stunden unter Stickstoff gekocht. Das  $\text{NiD}_2\text{H}_2$  löste sich dabei

vollständig unter Bildung einer roten Lösung, aus der z. T. bereits beim Abkühlen Kristalle des Komplexes ausfielen. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Boralkyls und Benzols wurde das Rohprodukt aus einem Petroläther-Benzol-Gemisch dreimal umkristallisiert. Die roten, ganz schwach dichroitischen Kristalle schmelzen bei 204° und sind i. Vak. unzersetzt sublimierbar.

$C_{20}H_{40}N_4O_4B_2Ni$  (480.9) Ber. C 49.95 H 8.38 N 11.65

Gef. C 50.15 H 8.33 N 11.28 Mol. Gew. (kryoskop. in Benzol) 465

Die  $-C=N-$ -Bande liegt im IR-Spektrum bei 1618/cm.

Sichtbares und UV-Spektrum (in  $CH_2Cl_2$ ).  $C = 10^{-3}$  Mol/l: 490 (120), 430 (347);  
 $C = 0.1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l: 347 (4200), 290 (6000), 254 (15300).

c) *Tri-n-butyl- und Tri-isobutyl-bor*: Diese Komplexe entstehen wie unter b) angegeben. Es sind hellrote, gut kristallisierende, in Benzol und Aceton lösliche Verbindungen.

a) n-Butyl-: Schmp. 207°, b) Isobutyl-: Schmp. 252°, subl. ab 220°.

$C_{24}H_{48}N_4O_4B_2Ni$  (537.0) Ber. C 53.67 H 9.01 N 10.44 B 4.03

a) Gef. C 53.74 H 9.21 N 10.37 B 4.20

b) Gef. C 53.75 H 9.19 N 10.32

Die  $-C=N-$ -Frequenz liegt in den Komplexen bei 1618/cm.

Sichtbares und UV-Spektrum: Die Spektren der beiden Verbindungen sind praktisch identisch, so daß nur das Spektrum der n-Butylverbindung wiedergegeben wird. Lösungsmittel:  $CH_2Cl_2$ .  $C = 10^{-3}$  Mol/l: 490 (200), 430 (400);  $C = 0.1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l: 347 (4000), 290 (4200), 254 (ca. 15000).

Röntgenographische Untersuchung: Die Pulverdiagramme der beiden Komplexe wichen so stark von denen des  $NiD_2H_2$  und  $NiD_2B_2F_4$  ab, daß eine Indizierung nicht mehr versucht wurde.

5.  $PdD_2B_2(n-C_3H_7)_4$  wurde, wie unter 4b) beschrieben, erhalten. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 192° (aus Aceton).

$C_{20}H_{40}N_4O_4B_2Pd$  (528.9) Ber. C 45.41 H 7.61

Gef. C 45.17 H 7.48 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 526

IR:  $-C=N-$  1608/cm.

Sichtbares und UV-Spektrum in  $CH_2Cl_2$ :  $C = 10^{-3}$  Mol/l: 388 (300);  $C = 0.125 \cdot 10^{-3}$ : 276 (8500), 237 (14000).