

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 6

S. 1479–1754

HEINRICH NÖTH und HANS-JOACHIM VETTER

Dialkylamino-phosphane, V<sup>1)</sup>**Dimethylamino-phosphane als Komplexligenanden<sup>2)</sup>**Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 28. Dezember 1962)

$P(NMe_2)_3$  und  $PhP(NMe_2)_2$  reagieren mit  $CdJ_2$  bzw.  $HgJ_2$  zu den Koordinationsverbindungen  $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot CdJ_2$ ,  $[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2]_2$ ,  $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot HgJ_2$ ,  $[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2]_2$ ,  $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$  und  $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2 \cdot P(NMe_2)_3$ .  $(Me_2N)_2PCl$  und  $(Me_2N)_2PCN$  substituieren maximal zwei CO-Liganden des Nickel-tetracarbonyls.

Die Reduktion von Phenyl-dimethylamino-jod-phosphan mit Quecksilber<sup>3)</sup> führt nicht zu dem gesuchten 1.2-Diphenyl-1.2-bis(dimethylamino)-diphosphan nach



sondern zu Disproportionierungsprodukten



Diese Umsetzung veranlaßte zum Studium von Komplexbildungsreaktionen der Dimethylamino-phosphane mit  $CdJ_2$  und  $HgJ_2$ . Darüber hinaus interessierte ihr Verhalten gegenüber Nickelcarbonyl.

## ADDITIONSKOMPLEXE

Die normalerweise stabilsten Trialkylphosphan-Metallhalogenid-Komplexe enthalten meist 2 Moll.  $R_3P$  je Mol.  $meX_2$ . Sie können sowohl planar als auch tetraedrisch gebaut sein<sup>5)</sup>. Aber auch bei den 1:1-Komplexen ( $R_3P$ : Metallsalz) werden

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: H.-J. VETTER und H. NÖTH, Chem. Ber. 96, 1308 [1963].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat., H.-J. VETTER, Univ. München 1962.

<sup>3)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>4)</sup> Verwendete Abkürzungen: Me =  $CH_3$ , Ph =  $C_6H_5$ , me = Cd, Hg.

<sup>5)</sup> F. G. MANN und D. PURDIE, J. chem. Soc. [London] 1935, 1506; F. G. MANN, ebenda 1940, 1209; K. A. JENSEN, Z. anorg. all. Chem. 225, 97 [1935].

die üblichen Koordinationszahlen beibehalten, da sie nicht nur in der monomeren, sondern auch in der di- oder tetrameren Form vorliegen können<sup>6)</sup>.

Obwohl auch Ammoniakderivate mit  $\text{HgCl}_2$  ähnliche Verbindungen, z. B.  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HgCl}_2)_2$  eingehen<sup>7)</sup>, dürften sich auf Grund energetischer Betrachtungen bei der Verwendung von Dimethylamino-phosphanen als Komplexliganden nur Bindungen zwischen Phosphor- und Metallatom, nicht jedoch zwischen Stickstoff- und Metallatom ausbilden.

Während Triorganyl-phosphane mit Metallsalzen üblicherweise in siedendem Alkohol zur Reaktion gebracht werden, reagieren Tris(dimethylamino)-phosphan,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , und Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan,  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$ <sup>8)</sup>, mit  $\text{CdJ}_2$  bzw.  $\text{HgJ}_2$  (je nach Wahl der verwendeten Molverhältnisse) in Benzol schon bei Raumtemperatur zu den in Tab. 1 aufgeführten Komplexverbindungen. Entsprechend den Mol.-Gew.-Bestimmungen liegt die Verbindung  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{CdJ}_2$  in Benzol als undissoziierter Zweikernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{N})_3 \cdot \text{CdJ}_2]_2$  vor, was wohl auch für die in Benzol schwerlöslichen Komplexe  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{HgJ}_2]_2$  und  $[\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{HgJ}_2]_2$  zutreffen dürfte.

Tab. 1. Dimethylamino-phosphan-Komplexe von  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{CdJ}_2$

Komplex	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Farbe	Mol.- Gew. Gef.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						Ber.	Gef.
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2 \cdot \text{CdJ}_2$	164—167	95	farblos	680.4 703.9	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}_2 \cdot \text{CdJ}_2$ (692.7)	C 20.80 H 5.24	20.34 5.14
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{CdJ}_2$	255—257	98	farblos	1064 1122	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P} \cdot \text{CdJ}_2$ (529.5)	C 13.61 H 3.43	13.11 3.34
$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$	213—219	92	farblos	765.0	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}_2 \cdot \text{HgJ}_2$ (780.9)	C 18.46 H 4.65	18.26 4.41
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{HgJ}_2$	235—238	95	grünlich	—	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P} \cdot \text{HgJ}_2$ (617.7)	C 11.67 H 2.94	11.50 3.12
$[\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2]_2 \cdot \text{HgJ}_2$	186—190	97	farblos	852.3 905.7	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{P}_2 \cdot \text{HgJ}_2$ (844.9)	C 28.43 H 4.06	28.26 4.30
$\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{HgJ}_2$	204—209	92	gelblich	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P} \cdot \text{HgJ}_2$ (650.7)	C 18.49 H 2.64	18.34 2.59

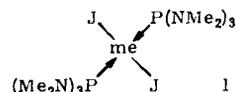
In Tab. 1 fallen die relativ großen Schmelzbereiche auf, die sich auch bei Züchtung großer Kristalle nicht veränderten. Eine Erklärung dafür bietet die bei höheren Temperaturen eintretende Zersetzung der Komplexe. Es soll jedoch noch die Deutungsmöglichkeit über isomere Strukturen berücksichtigt werden.

<sup>6)</sup> W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. all. Chem. **291**, 314 [1957]; J. CHATT und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1949.

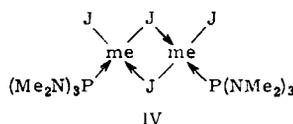
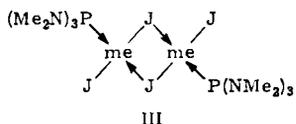
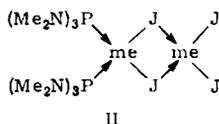
<sup>7)</sup> K. A. HOFMANN und F. KÜSPERT, Z. anorg. all. Chem. **15**, 231 [1897]; P. C. RAY und N. DHAR, J. chem. Soc. [London] **1913**, 3.

<sup>8)</sup>  $\text{HgJ}_2$ -Komplexe von  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  beschreiben auch G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE und A. P. LANE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3985.

Bei den Komplexen  $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot CdJ_2$ ,  $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot HgJ_2$  und  $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$  ist eine Tetraederstruktur I anzunehmen, die keine Isomeren erwarten läßt. Diese Struktur wurde bei den Komplexen  $K_2[Cd(CN)_4]$ <sup>9)</sup> und  $(NH_3)_2ZnCl_2$ <sup>10)</sup> gefunden.



Bei den Komplexen  $[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2]_2$ ,  $[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2]_2$  und  $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$  sind bei Tetraedersymmetrie die Isomeriemöglichkeiten II–IV gegeben:



Davon ist die Struktur III die bei Raumtemperatur energetisch günstigste. Die Metallionen mit tetraedrischer Konfiguration sind im Zweikernkomplex über Halogenbrückenbindungen verknüpft und die Phosphanmoleküle stehen in *trans*-Stellung zueinander, was auch aus Untersuchungen von F. G. MANN<sup>5)</sup> hervorgeht. Obgleich Kristallstrukturuntersuchungen an diesen Komplexen nicht durchgeführt sind, glauben wir annehmen zu dürfen, daß für die 2 : 1-(Dimethylamino-phosphan : Metallsalz)-Verbindungen die Struktur I, für die 2 : 2-Komplexe die Struktur III zutrifft.

#### SUBSTITUTIONSKOMPLEXE

Nickelcarbonylkomplexe tert.-Phosphane, di-tert.-Phosphane<sup>11)</sup> und von Diphosphanen<sup>12)</sup> haben in jüngster Zeit erneutes Interesse gefunden. Vergleichende Betrachtungen zeigen<sup>13)</sup>, daß mit steigender Basizität des Phosphans die Substituierbarkeit

Tab. 2. Dimethylamino-phosphan-nickelcarbonyle

Komplex	Schmp. °C	CO-Valenz- schwingg. <sup>14)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Mol.- Gew. Gef.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
$(Me_2N)_3PNi(CO)_3$	103–113	2066	1984	321.0 309.2 C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> NiO <sub>3</sub> P (305.9)	N 13.74 13.62 P 10.13 10.15
$[(Me_2N)_3P]_2Ni(CO)_2$	69–74	1996	1938	437.8 447.7 C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (441.1)	N 19.05 18.88 P 14.05 14.58
$[(Me_2N)_2PCl]_2Ni(CO)_2$	Öl	2020	1961	420.8 418.7 C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (423.9)	Cl 16.72 16.76 N 13.22 13.85
$[(Me_2N)_2PCN]_2Ni(CO)_2$	45–53	2028	1976	403.0 409.6 C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (405.0)	N 20.75 20.23 P 15.30 15.17

<sup>9)</sup> R. G. DICKINSON, J. Amer. chem. Soc. **44**, 774 [1922].

<sup>10)</sup> C. H. GILLAVRY und J. M. BHOVET, Z. Kristallogr. **94**, 249 [1936].

<sup>11)</sup> J. CHATT und F. A. HART, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1378.

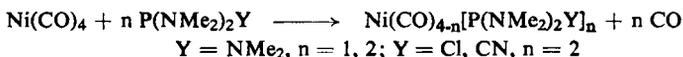
<sup>12)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK AG (VON W. SCHWECKENDIEK), Dtsch. Bundes-Pat. 1 072 244, C. A. **55**, 12355<sup>B</sup> [1961].

<sup>13)</sup> M. BIGORGNE, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1986.

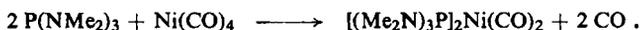
<sup>14)</sup> Flüssigkeiten wurden als Film, Festsubstanzen als Suspension in Hostafion bzw. Nujol zwischen NaCl-Platten mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21 aufgenommen.

von CO-Gruppen in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  abnimmt, was mit der Stärkung und Schwächung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen in den Phosphan-nickelcarbonyl-Verbindungen in Zusammenhang gebracht wird.

Die Verbindungen der Tab. 2 wurden durch Vereinigung des betreffenden Phosphans mit Nickeltetracarbonyl in Äther oder Benzol dargestellt:



Di-[bis(dimethylamino)-cyan-phosphan]-nickel-dicarbonyl,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ , zerfällt langsam bei Raumtemperatur, hingegen zersetzt sich  $[\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  schon beim Abziehen des Lösungsmittels so stark, daß es nicht mehr isoliert werden konnte. Während Di-[tris(dimethylamino)-phosphan]-nickel-dicarbonyl,  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ , noch in siedendem Benzol stabil ist, zerfällt Tris(dimethylamino)-phosphan-nickel-tricarbonyl,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ , schon in kochendem Äther. Es entstehen also bei einem Umsetzungsverhältnis von  $\text{Ni} : \text{P} = 1 : 2$  die stabilsten Verbindungen. Eine Tri- oder Tetrasubstitution am Nickelcarbonyl war mittels der Dimethylamino-phosphane nicht möglich. Werden nämlich Tris(dimethylamino)-phosphan und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in siedendem Benzol im Molverhältnis 4:1 umgesetzt, so erfolgt eine Reaktion nur nach

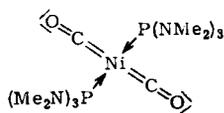


Wendet man höhere Umsetzungstemperaturen an, so tritt Zerfall in Nickel, Kohlenmonoxyd und  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  ein. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung ist eine Hochvak.-Destillation der in Tab. 2 beschriebenen Komplexe nicht möglich.

Die Wellenzahlen der CO-Schwingungen von Metallcarbonylen liegen zwischen 1850 und 2200/cm, diejenigen organischer Ketoverbindungen mit CO-Doppelbindung bei 1700/cm. Das IR-Spektrum der Mono- und Diphosphan-nickelcarbonyle zeigt zwei Banden (*symm.* und *asymm.* CO-Valenzschwingung), die sich in Abhängigkeit von der Natur des Phosphanliganden ändern. Wird ein CO-Ligand des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  durch das stärker basische Tris(dimethylamino)-phosphan substituiert, so führt dies zu einer starken  $\text{P}-\text{Ni}-\sigma$ -Bindung, einer verstärkten  $\text{Ni}-\text{C}-\pi$ -Bindung und damit zu einer Lockerung des CO-Dreifachbindungssystems entsprechend der Grenzformel  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^{\ominus} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{Ni}} = \text{C} = \overset{\ominus}{\text{O}}$ . Durch Verminderung der Basizität des P-Atoms im  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  durch Einführung von Cl- oder CN- an Stelle von  $\text{Me}_2\text{N}$ -Substituenten werden diese Effekte partiell wieder rückgängig gemacht, d. h. die durch die anteiligen CO-Doppelbindungen nach kleineren Wellenzahlen verschobenen CO-Banden wandern wieder nach höheren, in guter Übereinstimmung mit den in Tab. 2 angeführten, beobachteten Wellenzahlen.

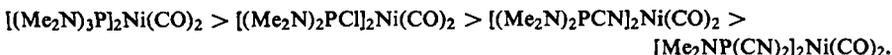
Nickeltetracarbonyl ist nach G. E. KIMBALL<sup>15)</sup> als Resonanzhybrid aus zwei schwachen und zwei starken  $\pi$ -Bindungen aufzufassen, so daß nebenstehender Struktur mit zwei koordinativen  $\sigma$ -Bindungen und zwei  $\pi$ -Bindungen maximale Stabilität zukommt, was durch das Experiment bestätigt wird. Werden  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen im  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$

<sup>15)</sup> J. chem. Physics 8, 194 [1940].



durch Cl- oder CN-Substituenten ersetzt, so verringert sich die  $\pi$ -Bindungsstärke der Ni-C-Bindung, da nun das Ni-Atom Elektronen stärker zu den P-Atomen rückkoordiniert.

Dies erhöht zwar die maximale Substitutionsmöglichkeit, bewirkt jedoch eine Abnahme der thermischen Stabilität in der Reihenfolge



Die Dimethylamino-phosphan-nickelcarbonyle fügen sich somit zwanglos in das bei anderen Phosphan-nickelcarbonylen<sup>11,13,16</sup>) gefundene Schema ein.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG sei für die Förderung dieser Arbeit durch Institutsmittel herzlich gedankt. Der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützte uns durch Sachbeihilfen. Fräulein E.-M. BAUMANN und Herr R. SOLLINGER halfen tatkräftig und zuverlässig bei Experiment und Analyse. Allen gebührt aufrichtiger Dank.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter Verwendung von absol. Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ <sup>17)</sup> und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$  wurden durch Dimethylaminolyse von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  analog aus  $\text{PhPCl}_2$  sowie  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$  und  $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$  durch Einwirkung von  $\text{AgCN}$  auf  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$  erhalten<sup>18)</sup>.

$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2 \cdot \text{CdJ}_2$ : 1.95 g  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (11.95 mMol) wurden in 40 ccm Benzol vorgelegt und mit 2.19 g  $\text{CdJ}_2$  (5.98 mMol) unter Rühren vereinigt. Nach einiger Zeit entstand eine klare Lösung. Nach Entzug des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein farbloser Rückstand, der in Petroläther suspendiert und auf einer Fritte abgesaugt wurde. Ausb. 3.95 g (95.2% d. Th.). Die Substanz wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{CdJ}_2$ : 0.90 g  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (5.51 mMol) wurden in 40 ccm Benzol gelöst und mit 2.02 g  $\text{CdJ}_2$  (5.51 mMol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es war danach stark getrübt, wurde jedoch beim Erwärmen klar. Beim Einengen kristallisierte die Verbindung aus. Sie ist im Gegensatz zum  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2 \cdot \text{CdJ}_2$  in Benzol wesentlich schwerer löslich (Löslichkeit ca. 300 mg/25 ccm Benzol bei 15°). Ausb. 2.85 g (97.7% d. Th.).

$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ : 1.67 g  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (10.23 mMol) und 2.33 g  $\text{HgJ}_2$  (5.13 mMol) ergaben 3.7 g (92.5% d. Th.) aus Benzol/Petroläther in langen Nadeln anfallende Kristalle.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{HgJ}_2$ : 1.07 g  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (6.56 mMol) und 2.98 g  $\text{HgJ}_2$  (6.56 mMol) wurden 6 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann kurze Zeit schwach erwärmt. Die Verbindung ist in kaltem Benzol unlöslich. Ausb. 3.83 g (94.6% d. Th.).

$[\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2]_2 \cdot \text{HgJ}_2$ : 1.05 g  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  (5.38 mMol) wurden mit 1.22 g  $\text{HgJ}_2$  (2.68 mMol) umgesetzt. Sehr voluminöses, farbloses Pulver, Ausb. 2.20 g (96.9% d. Th.).

$\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{HgJ}_2$ : 0.82 g  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  (4.20 mMol) und 1.91 g  $\text{HgJ}_2$  (4.20 mMol) wurden 6 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, dann kurze Zeit schwach erwärmt. Ausb. 2.52 g (92.3% d. Th.) gelbliches, in Benzol unlösliches Pulver. Damit die Umsetzung nach Wunsch verläuft, muß längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt werden.

Die  $\text{CdJ}_2$ -Komplexe zersetzen sich an Luft wesentlich rascher als die  $\text{HgJ}_2$ -Komplexe.

16) L. S. MERIWETHER und M. L. FIENE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4200 [1959].

17) A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 [1958].

18) H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1109 [1963].

*Nickelcarbonylkomplexe*

Die Umsetzung der Dimethylamino-phosphane mit  $Ni(CO)_4$  erfolgt in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter (Druckausgleichrohr) und Kühlfinger ( $-78^\circ$  Kühlbad). Am oberen Ende des Kühlgerätes war ein Hahn angebracht, durch den das während der Reaktion entwickelte CO zur volumetrischen Messung entweichen konnte. Das magnetisch gerührte Reaktionsgemisch wurde durch schnellen Zufluß der Phosphankomponente zu vorgelegtem  $Ni(CO)_4$  (jeweils in 10 ccm Lösungsmittel) hergestellt.

$(Me_2N)_3PNi(CO)_3$ : 3.2 g  $P(NMe_2)_3$  (19.6 mMol) und 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) wurden in Äther vermischt. Innerhalb von 4 Stdn. entwickelten sich 19.9 mMol CO. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 5.9 g (98.2% d. Th.) des rosafarbenen Komplexes. Dieser zersetzte sich in siedendem Äther.

$[(Me_2N)_3P]_2Ni(CO)_2$ : 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) und 6.5 g  $P(NMe_2)_3$  (39.8 mMol) entwickelten in siedendem Benzol 37.9 mMol CO. Ausb. an gelblichen Kristallen 8.1 g (92.2% d. Th.).

Umsetzung von  $P(NMe_2)_3$  mit  $Ni(CO)_4$  im Molverhältnis 4:1: 13.0 g  $P(NMe_2)_3$  (79.7 mMol) wurden 3 Stdn. lang mit 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) in Benzol erhitzt. Es entwickelten sich 39.3 mMol CO. Nach vorsichtigem Abziehen des Benzols im schwachen Vakuum verblieben 14.1 g eines gelblichen, schmierigen Produktes, aus dem i. Hochvak. 5.2g  $P(NMe_2)_3$  (31.9 mMol,  $n_D^{20}$  1.4659) abkondensiert werden konnte. Die in der Stoffbilanz fehlenden 8 mMol  $P(NMe_2)_3$  gingen mit dem nach  $P(NMe_2)_3$  riechenden Lösungsmittel flüchtig. Ausb. an Gef. N 19.25.

$[(Me_2N)_3P]_2Ni(CO)_2$  8.9 g (101% d. Th.), Schmp.  $65-74^\circ$ , Analyse Ber. N 19.05

$[(Me_2N)_2PCI]_2Ni(CO)_2$ : 6.2 g  $(Me_2N)_2PCI$  (40.1 mMol) und 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) ergaben nach 5stdg. Rühren in Äther 36.7 mMol CO und 8.4 g (99.5% d. Th.) gelbliches Öl, das sich beim Erhitzen in äther. oder benzol. Lösung langsam zersetzte.

$[(Me_2N)_2PCN]_2Ni(CO)_2$ : 5.8 g  $(Me_2N)_2PCN$  (40.0 mMol) und 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) wurden in Benzol oder Äther 5 Stdn. gerührt. Hierbei entstanden 37.3 mMol CO und nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. blieben 8.0 g (99.2% d. Th.) ganz schwach bräunliche Kristalle zurück, die bei Raumtemperatur langsam zu einem dunkelbraunen Zersetzungsprodukt zerfallen.

Umsetzung von 2 Mol  $Me_2NP(CN)_2$  mit 1 Mol  $Ni(CO)_4$ : 5.1 g  $Me_2NP(CN)_2$  (40.1 mMol) und 3.4 g  $Ni(CO)_4$  (19.9 mMol) entwickelten während 5stdg. Rühren 35.9 mMol CO. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des entstehenden Produktes war bei Raumtemperatur jedoch schon so groß, daß bei der Aufarbeitung nur mehr eine schwarzbraune, ölige Masse zurückblieb (6.8 g; 92.5% d. Th. ber. für  $[Me_2NP(CN)_2]_2Ni(CO)_2$ ).