

Henri Brunner

## Das Verhalten der Phosphin-Komplexe von Nickel(II)-Verbindungen gegenüber Stickoxid

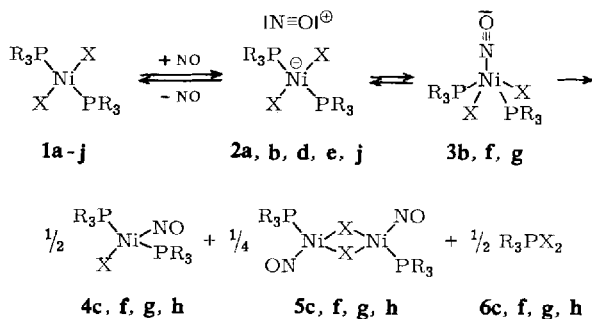
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 12. Juli 1967)



Die Einwirkung von NO auf Phosphin-nickel(II)-Komplexe (1) beginnt mit einem Elektronenübergang von NO auf die Nickelverbindungen. Das dabei entstehende NO<sup>+</sup>-Kation lagert sich anschließend an die Komplexe an unter Bildung fünffachkoordinierter Derivate (3). Diese spalten intermolekular Phosphindihalogenide ab und liefern dabei Gemische der einkernigen (4) und zweikernigen Phosphin-nickel-nitrosyl-halogenide (5). Je nach den Substituenten bleibt die Reaktion der einzelnen Komplexe mit NO auf verschiedenen Stufen dieses Reaktionsschemas stehen. Die Umsetzung eignet sich zur präparativen Gewinnung der Phosphin-nickel-nitrosyl-halogenide (4).



Die Literaturangaben über die Reaktion von Phosphin-nickel(II)-Komplexen mit NO sind widersprüchlich. Während in einer Arbeit beschrieben wird, daß NO die Verbindungen (Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> und (Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> rasch in die entsprechenden Phosphinoxid-Komplexe überführt<sup>1)</sup>, wird in einer anderen hervorgehoben, daß NO mit Verbindungen des Typs (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> nicht reagiert<sup>2)</sup>.



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
X	Cl	Br	J	SCN	NO <sub>3</sub>	Cl	Br	J	SCN	NO <sub>3</sub>

Wie bereits kurz berichtet, haben nun eingehendere Untersuchungen ergeben, daß das Verhalten der Phosphin-nickel(II)-halogenide gegenüber NO in erster Linie von

<sup>1)</sup> G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] 1962, 2099.

<sup>2)</sup> K. A. Jensen, B. Nygaard und C. T. Pedersen, Acta chem. scand. 17, 1126 (1963).

der Art der Liganden abhängt<sup>3)</sup>. Die für die Tri-*n*-butylphosphin-nickel(II)-halogenide erhaltenen Ergebnisse führten zur Aufstellung des vorstehenden Reaktionsschemas. Es wurden nun weitere, sowohl tetraedrische als auch planare Nickel(II)-Komplexe mit Tri-*n*-butylphosphin-, Triphenylphosphin- und 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan-Liganden mit NO umgesetzt. Die vorliegende Arbeit berichtet über Beweise für den vorgeschlagenen Reaktionsablauf, insbesondere das Auftreten der Zwischenstufen **2** und **3**, sowie über die präparative Bedeutung der Reaktion.

## Die ionogenen Zwischenprodukte 2

Der erste Reaktionsschritt bei der Einwirkung von NO auf die Verbindungen **1** ist ein Elektronenübergang vom NO auf die Nickel-Komplexe. Das dabei entstehende NO<sup>+</sup>-Kation kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Frequenzen der NO<sup>+</sup>-Valenzschwingungen gibt Tab. 1.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) der NO<sup>+</sup>-Valenzschwingungen von Komplexen **2** in verschiedenen Lösungsmitteln

Verbindung	Lösungsmittel		
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Cyclohexan
NO <sup>+</sup> (Bu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>2a</b> )	2223	2217	2214
NO <sup>+</sup> (Bu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>2b</b> )	2222	2220	2215
NO <sup>+</sup> (Bu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ni(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>2d</b> )	2219	2215	—
NO <sup>+</sup> (Bu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>2e</b> )	2222	2217	—
NO <sup>+</sup> ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>2j</b> )	2214	—	—

Diesen Verbindungen steht eine Reihe von Komplexen gegenüber, die die NO<sup>+</sup>-Bande nicht zeigen. Bei **1c**, **f**, **g**, **h** dürfte der Grund darin zu suchen sein, daß die entsprechenden Zwischenstufen zu rasch weiterreagieren. Aber auch im Falle des wenig löslichen **1i** ist die entsprechende Bande nicht zu beobachten.

Von den Verbindungen, bei denen die NO<sup>+</sup>-Bande auftritt, sind die Tri-*n*-butylphosphin-Komplexe **1a**, **b**, **d** sowohl im festen Zustand als auch in Lösung diamagnetisch und *trans*-planar aufgebaut; die Nitrate-Komplexe **1e**, **j** dagegen sind paramagnetisch, mit tetraedrischer Anordnung der Liganden um das Nickel-Atom. Wie jedoch die Isolierung von diamagnetischen und paramagnetischen Formen bei ein und demselben Phosphin-nickel(II)-Komplex<sup>4)</sup> zeigte, ist der Energieunterschied zwischen beiden Formen nur gering. Ein Übergang der einen Form in die andere dürfte vor allem in Lösung leicht vonstatten gehen. Es ist nun durchaus möglich, daß der Elektronenübergang bei der Reaktion mit NO nur auf eine der beiden Formen erfolgt. Da sich aber beide ineinander umwandeln können, dürfte kein direkter Zusammenhang zwischen Auftreten der NO<sup>+</sup>-Bande und Magnetismus bzw. Stereochemie eines Phosphin-nickel(II)-Komplexes bestehen.

<sup>3)</sup> H. Brunner, *Angew. Chem.* **79**, 536 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 566 (1967).

<sup>4)</sup> M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton und L. M. Venanzi, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 693.

Auch die *cis*-planaren Komplexe des 1,2-Bis-diphenylphosphino-äthans mit den Nickel-halogeniden<sup>5)</sup> zeigen die NO<sup>+</sup>-Bande nicht. Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> und -Br<sub>2</sub> werden von NO überhaupt nicht angegriffen. Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>NiJ<sub>2</sub> dagegen reagiert wie die NiJ<sub>2</sub>-Komplexe von PPh<sub>3</sub> und PBu<sub>3</sub> zu schnell weiter.

Der Elektronenübergang  $1 \rightleftharpoons 2$  ist reversibel. Die Addukte **2** bilden sich sofort aus NO und den gelösten Nickel-Komplexen. Durch kurzzeitiges Einleiten von N<sub>2</sub> können sie aber auch wieder vollständig gespalten werden, wobei die NO<sup>+</sup>-Bande verschwindet. Der geringen Intensität der NO<sup>+</sup>-Bande nach liegt das Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  weitgehend auf der Seite von **1**. Tab. 1 zeigt, daß die NO<sup>+</sup>-Banden in den untersuchten Derivaten sehr lagekonstant sind. Eine Abhängigkeit vom Elektronenakzeptor ist nicht vorhanden.

### Die fünffachkoordinierten Zwischenstufen **3**

#### a) Komplexe mit Tri-*n*-butylphosphin

**1a** ergibt mit NO außer Oxydationsprodukten nur die ionische Verbindung **2a**. An das (Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion in **2b** dagegen addiert sich das NO<sup>+</sup>-Kation unter Bildung von grünem Dibromo-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)-nickel (**3b**). Dieser Reaktionsschritt erfolgt langsamer als der Elektronenübergang, weil dabei das Bindungsgerüst von **1b** zur Fünffachkoordination in **3b** umgewandelt werden muß. Die Nitrosylverbindung **3b** ist aber nicht isolierbar. Beim Einengen ihrer Lösungen erhält man zwar grüne Kristalle, die jedoch nur noch wenig N enthalten und die bereits die Kristallform des Ausgangsmaterials **1b** besitzen. Nach einiger Zeit nehmen sie auch wieder dessen rote Farbe an. **3b** kann daher nur in Lösung untersucht werden, und die folgenden Beweise für die Formulierung als fünffachkoordinierte Ni<sup>I</sup>-Verbindung sind nur indirekt:

1) Die IR-Bande bei 1715/cm ist auf eine koordinativ gebundene NO-Gruppe zurückzuführen. Ihrer Breite nach dürfte das fünffachkoordinierte Produkt mit den drei verschiedenen Substituenten als Isomerenmisch vorliegen. Beim Versuch, **3b** zu isolieren, verschwindet die Bande.

2) Der Magnetismus von  $2.0 \pm 0.1$  B. M.<sup>3)</sup> beweist das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons, wie für eine fünffachkoordinierte Ni<sup>I</sup>-Verbindung zu erwarten.

3) Da das hexanlösliche **3b** wieder in das Ausgangsmaterial übergeführt werden kann, wird bei der Reaktion mit NO keiner der ursprünglich am Nickel vorhandenen Substituenten abgespalten. Würde die Reaktion nach dem obigen Schema weiterlaufen, so müßte das hexanunlösliche Bu<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> ausfallen. Darüber hinaus erwiesen sich alle Reaktionen, bei denen die Produkte **4**, **5** und **6** gebildet werden, als nicht reversibel.

Die grünen Lösungen von **3b** müssen rasch vermessen werden, da sie sehr instabil sind. Konzentrierte Lösungen verlieren leicht einen Teil des gebundenen NO; außerdem tritt langsam Oxydation zu Phosphinoxid-Komplexen ein. Die Formulierung von **3b** als tetragonale Pyramide schließt sich den Strukturvorschlägen für die entsprechenden Kobaltverbindungen<sup>1)</sup> an. Die Komplexe des Typs (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>CoHal<sub>2</sub>NO

<sup>5)</sup> G. R. van Hecke und W. DeW. Horrocks, Jr., Inorg. Chem. 5, 1968 (1966).

sind wesentlich beständiger als die Addukte **3**, weil das Kobalt-Atom in ihnen Edelgaskonfiguration besitzt.

In den meisten NO-Komplexen liegen die Zentralmetalle in der Edelgaskonfiguration vor. Es gibt nur wenige Beispiele, vor allem an neutralen Verbindungen, die weniger Elektronen enthalten<sup>6)</sup>. Derivate mit Elektronenzahlen, die die Edelgasschale überschreiten, sind erfahrungsgemäß noch schwieriger zu erhalten. Die ziemlich instabilen, aber nachweisbaren Addukte **3** gehören zu den wenigen bekannten NO-Verbindungen, die ein Elektron über die Edelgasschale hinaus aufweisen<sup>6)</sup>.

#### b) Komplexe mit Triphenylphosphin

Bei der Einwirkung von NO auf die Lösungen der Triphenylphosphin-Komplexe mit den Nickelhalogeniden treten deutliche Farbänderungen auf, die auf die Bildung instabiler Zwischenprodukte schließen lassen. So wird die rote Lösung von **1f** zuerst grün, später blau. Die grüne Farbe der Lösung von **1g** vertieft sich, bevor sie nach Blau umschlägt. Auch die rotbraune Lösung von **1h** wird grün, verändert sich dann aber nicht mehr.

Die intermediär jeweils auftretende grüne Farbe legte nun die Vermutung nahe, daß in Analogie zum grünen NO-Addukt an **1c** auch hier fünffachkoordinierte Zwischenstufen gebildet werden, die dann weiterreagieren. Diese Annahme wird durch die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich bestätigt. **3b**, für das die Fünffachkoordination gesichert ist, weist in diesem Spektralbereich eine intensive Absorptionsbande bei 16340 und eine schwache bei 21050/cm auf (Tab. 2).

Tab. 2. Lage der Absorptionsmaxima von pentakoordinierten Komplexen **3** im sichtbaren Bereich (in  $\text{cm}^{-1}$ ); Lösungsmittel Benzol (s = intensive, w = wenig intensive Bande)

$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{NO}$ ( <b>3b</b> )	16350 s	21050 w
$((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{NiCl}_2\text{NO}$ ( <b>3f</b> )	15550 s	
$((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{NiBr}_2\text{NO}$ ( <b>3g</b> )	14900 s	19050 w

Läßt man steigende Mengen NO auf die Lösungen von **1f** und **1g** in Benzol einwirken, so treten in den Spektren beider Systeme zwei Banden auf, die in Lage und Intensität denen von **3b** entsprechen. Damit dürfte die Existenz der Zwischenstufen **3f** und **3g** bei der Reaktion von NO mit **1f** und **1g** nachgewiesen sein. Bei längerem Stehenlassen, sowie bei weiterer NO-Zugabe verschwinden diese Banden wieder. Vor allem die Lösung der Chlor-Verbindung ist sehr instabil. Für den Jod-Komplex **1h** sind die entsprechenden Banden nicht zu beobachten, wahrscheinlich weil die Zwischenstufe **3h** in diesem Fall zu schnell abreagiert.

Sehr ausgeprägt ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lebensdauer der Addukte **3**. Die in benzolischer Lösung relativ beständigen Verbindungen **3f** und **3g** sind in  $\text{CHCl}_3$  nur wenige Sekunden haltbar.

<sup>6)</sup> Beispiele aufgeführt bei *B. F. G. Johnson and J. A. McCleverty*, Nitric Oxide Compounds of Transition Metals, in *F. A. Cotton*, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7, S. 277, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1966.

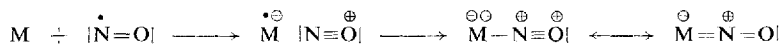
## Die Bedeutung der Zwischenstufen 2 und 3 für den Bildungsmechanismus von NO-Komplexen

In der überwiegenden Zahl der NO-Metall-Komplexe liegt die NO-Gruppe als koordinativ gebundenes NO<sup>+</sup>-Kation vor. Für die Bildung einer derartigen Verbindung durch Addition von NO an einen Metall-Komplex sind zwei verschiedene Mechanismen möglich:

1) *Ein Einstufenmechanismus*. Das NO greift das Zentralmetall mit seinem freien Elektronenpaar am Stickstoff an, wobei das ungepaarte Elektron auf das Metallatom übergeht.



2) *Ein Zweistufenmechanismus*. Zunächst überträgt das NO sein ungepaartes Elektron auf das Metallatom unter Bildung eines Ionenpaares bzw. Salzes. Anschließend addiert sich das dem CO isoelektronische NO<sup>+</sup>-Kation mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff an den Komplex.



Wie für die in zwei getrennten Reaktionsschritten erfolgende Bildung von **2** und **3** bewiesen wurde, verläuft die Addition von NO an die Phosphin-nickel(II)-halogenide nach dem Mechanismus 2).

## Die Folgeprodukte 4, 5 und 6

**1a** und **1b** reagieren mit NO nicht zu NO-haltigen Endprodukten weiter. Die bei der Einwirkung von NO auf **1c** entstehenden Verbindungen wurden bereits beschrieben<sup>3)</sup>.

Die Dihalogeno-bis(triphenylphosphin)-nickel-Komplexe **1f**, **g**, **h** schließen sich in ihrem Verhalten gegenüber NO eng an das von **1c** an.

In allen Systemen entstammen die Endprodukte **4**, **5** und **6** einer intermolekularen Abspaltung von Ph<sub>3</sub>PHal<sub>2</sub> aus den entsprechenden Zwischenstufen **3**. Zum Beweis dafür seien die Untersuchungen an (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiJ<sub>2</sub> (**1h**) angeführt. Die beim Einleiten von NO in eine Lösung von **1h** entstehende grüne Färbung täuscht das Vorliegen einer fünffachkoordinierten Verbindung des Typs **3** vor. Nimmt man aber das Absorptionsspektrum dieser Lösung im sichtbaren Bereich auf, so zeigt sich, daß es nur eine Überlagerung der Spektren von gelbem Ph<sub>3</sub>PJ<sub>2</sub> (**6h**), blauem (Ph<sub>3</sub>PNiJNO)<sub>2</sub> (**5h**) und violetterm (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiJNO (**4h**) darstellt. Behandelt man das feste Reaktionsgemisch mit Benzol, so bleibt das schwerlösliche Ph<sub>3</sub>PJ<sub>2</sub> zurück, während die blaue Lösung die beiden Nitrosylkomplexe **4h** und **5h** enthält. Die Analysenwerte für das Gemisch liegen genau in der Mitte zwischen denen des einkernigen und des zweikernigen Produkts.

Setzt man die Triphenylphosphin-nickel-halogenide **1f**, **g**, **h** bei Gegenwart von Zn-Staub mit NO um, so reduziert das Zn die bei der Reaktion entstehenden Triphenylphosphindihalogenide. Das dabei gebildete Triphenylphosphin spaltet die

Halogen-Brücken in den Zweikernkomplexen **5f**, **g**, **h** auf, und man erhält die reinen einkernigen Verbindungen **4f**, **g**, **h**. Diese Reaktion ist die beste Darstellungsmethode für die Bis-phosphin-nickel-nitrosyl-halogenide.

Verbindungen dieser Art sind auch auf anderen Wegen zugänglich. So führt die Reaktion von Phosphinen mit Nickel-nitrosyl-bromid bzw. -jodid zu den entsprechenden Bromiden und Jodiden<sup>7)</sup>. Außerdem entstehen sie bei der doppelten Umsetzung von Alkalihalogeniden mit  $(R_3P)_2NiNONO_3$ , das durch Reduktion von  $(R_3P)_2Ni(NO_3)_2$  mit CO erhalten wird<sup>1)</sup>. Die Umsetzung von  $(R_3P)_2NiHal_2$  mit  $NaNO_2$  und  $R_3P$  zu  $(R_3P)_2NiNOHal$  ist auf aromatische Phosphinderivate beschränkt<sup>8)</sup>.

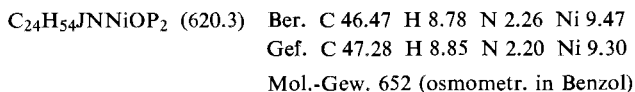
Bei der Einwirkung von NO auf Phosphin-nickel-nitrat- und -rhodanid-Komplexe wird die Bildung der Phosphinoxid-Verbindungen — bei den beschriebenen Halogenid-Systemen eine Nebenreaktion geringen Ausmaßes — zur Hauptreaktion. Die Butylphosphin-Komplexe liefern mit NO keine Nitrosylverbindungen und die Triphenylphosphin-Komplexe nur geringe Mengen, die sich zudem schwer von den Phosphinoxid-Komplexen abtrennen lassen.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danke ich sehr herzlich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

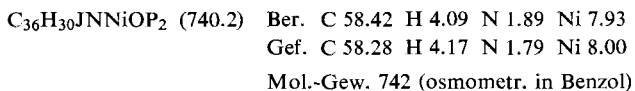
1) *Jodo-nitrosyl-bis(tri-n-butylphosphin)-nickel (4c)*: Durch die Lösung von 3,6 g (5 mMol) *Dijodo-bis(tri-n-butylphosphin)-nickel (1c)* in 50 ccm Hexan leitet man unter  $N_2$  bei Raumtemperatur einen NO-Strom. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nachdem sich die Lösung blau gefärbt hat, filtriert man ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Hexan aus. Das Filtrat wird eingeeengt und mit 1,1 g (5 mMol)  $Bu_3P$  versetzt. Dabei tritt Farbumschlag von Blau nach Violett ein. Das überschüss.  $Bu_3P$  wird bei  $90^\circ$  i. Hochvak. entfernt. Als Rückstand bleiben 2,95 g **4c** (95%).

Die violette Verbindung kristallisierte nicht. Sie löst sich sehr gut in allen organischen Lösungsmitteln.



2) *Jodo-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)-nickel (4h)*: Die Lösung von 4,2 g (5 mMol) *Dijodo-bis(triphenylphosphin)-nickel (1h)* in 50 ccm  $CH_2Cl_2$  wird mit 2,5 g (3 mMol) Zn-Staub versetzt. Man leitet so lange NO ein, bis die Farbe nach Violett umgeschlagen ist. Nach der Entfernung des  $CH_2Cl_2$  wird mit Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und dreimal mit Methanol gewaschen. Der Rückstand von 3,15 g besteht aus reinem **4h**. Ausb. 85%.

Die violetten Kristalle sind praktisch luftbeständig. Sie lösen sich gut in Benzol, wenig in Methanol und Hexan.



<sup>7)</sup> W. Hieber und I. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 107 (1963).

<sup>8)</sup> R. D. Feltham, Inorg. Chem. **3**, 116 (1964).

3) *Chloro- bzw. Bromo-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)-nickel (4f) bzw. (4g)*: Das unter 2) angeführte Verfahren ergibt 65% **4f**.

$C_{36}H_{30}ClNiOP_2$  (648.8) Ber. C 66.65 H 4.66 N 2.16 Ni 9.05  
Gef. C 66.82 H 4.83 N 2.07 Ni 9.00  
Mol.-Gew. 616 (osmometr. in Benzol)

Analog gewinnt man 90% **4g**.

$C_{36}H_{30}BrNiOP_2$  (693.2) Ber. C 62.38 H 4.46 N 2.02 Ni 8.47  
Gef. C 62.01 H 4.48 N 1.97 Ni 8.00  
Mol.-Gew. 644 (osmometr. in Benzol)

4) *Physikalische Messungen*: Die IR-Lösungsspektren zum Nachweis der  $NO^+$ -Bande wurden an etwa 0.05 *m* Lösungen mit dem IR-Spektrophotometer, Modell 21 von Perkin-Elmer, aufgenommen. Zur Messung der Elektronenspektren mit dem Beckman DK-2-Gerät dienten  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  *m* Lösungen der Komplexe in Benzol oder Chloroform.

[312/67]

---