

Jochen Ellermann und Wolfgang H. Gruber

## Spiroheterocyclische Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-halogenid-Komplexe<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 19. April 1968)

Das *tetrateritiäre* Phosphin  $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$  wirkt gegenüber den  $d^8$ -Metallhalogeniden  $MX_2$  ( $M = Ni, X = Cl, Br, J$ ;  $M = Pd, Pt, X = Cl$ ) als *zweimal zweizähliger* Komplexligand und setzt sich mit ihnen zu diamagnetischen, spiroheterocyclischen 1 : 2-Komplexen,  $X_2M(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2MX_2$  ( $R = C_6H_5$ ), mit *cis*-konfigurierten, quadratisch-planar koordinierten Metallen um. Die Verbindungen werden durch magnetische Messungen, Elektronen- und IR-Spektren, Molekulargewichtsbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen und Elementaranalysen charakterisiert.

Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-halogenide,  $MX_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ;  $X = Cl, Br, J$ ), bilden mit einzähligen Triorganylphosphinen  $PR_3$  im allgemeinen vierfach koordinierte Komplexe vom Typ  $[MX_2(PR_3)_2]^{2-}$ . Diese sind für  $M = Pd$  und  $Pt$  quadratisch-planar und für  $M = Ni$ , in Abhängigkeit von den organischen Resten  $R$  der Liganden  $PR_3$ , quadratisch-planar oder tetraedrisch gebaut.

In dem Maße, wie nämlich in den Triorganylphosphinen Alkylgruppen schrittweise durch Phenylgruppen ersetzt werden, beobachtet man einen Wechsel in der Struktur von quadratisch-planar nach tetraedrisch<sup>3-5)</sup>. So weisen z. B. die Trialkyl- und Dialkylphenylphosphin-Derivate der Nickel(II)-halogenide eine quadratisch-planare und die Triphenylphosphin-Komplexe eine tetraedrische Struktur auf<sup>5)</sup>. Die Alkyldiphenyl-Komplexe<sup>3,4)</sup>, die zwischen beiden Gruppen stehen, können sowohl in der einen als auch in der anderen Form vorkommen. Wie *Hayter* et al. kürzlich zeigen konnten<sup>4)</sup>, tritt der Strukturwechsel im allgemeinen bei  $\{NiBr_2[PR(C_6H_5)_2]_2\}$  ( $R = Alkyl$ ) auf, und zwar derart, daß die Chlorokomplexe gewöhnlich noch quadratisch-planar, die Bromkomplexe sowohl quadratisch-planar als auch tetraedrisch und die Jodokomplexe schließlich nur noch tetraedrisch auftreten. Weiterhin konnten *Horrocks* et al.<sup>6)</sup> an Hand der Chelatkomplexe  $\{NiX_2(C_6H_5)_2P[CH_2]_nP(C_6H_5)_2\}$

1) 16. Mitteil. über spiroheterocyclische und bi-heterocyclische Verbindungen; 15. Mitteil.: *J. Ellermann* und *W. H. Gruber*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

2) Zusammenfassender Überblick s.: *G. Booth*, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1. Aufl., Bd. VI, S. 1, Academic Press Inc., New York 1964.

3) *R. G. Hayter* und *F. S. Humiec*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2004 (1962).

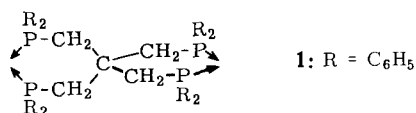
4) *R. G. Hayter* und *F. S. Humiec*, *Inorg. Chem.* **4**, 1701 (1965).

5) *M. C. Browning*, *R. J. Mellor*, *D. J. Morgan*, *S. A. J. Pratt*, *L. E. Sutton* und *L. M. Venanzi*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 693, und die dort zit. Lit.

6) *G. R. Van Hecke* und *W. DeW. Horrocks jr.*, *Inorg. Chem.* **5**, 1968 (1966).

( $n = 2$ – $9$ ) bzw.  $3^{6)}$ ) nachweisen, daß die Bildung von quadratisch-planaren und tetraedrischen Isomeren anscheinend auch durch die Größe des Chelatringes beeinflußt wird. So beobachteten sie für  $n = 3$ , d. h. bei Vorliegen eines sechsgliedrigen Chelatringes, in Lösung nebeneinander das Auftreten eines quadratisch-planaren (diamagnetischen) und tetraedrischen (paramagnetischen) Isomeren. Für  $n = 2$  (fünfgliedriger Chelating) liegt obiger Komplex<sup>7–9)</sup> hingegen sowohl im Festzustand, als auch in Lösung nur in der quadratisch-planaren Anordnung vor.

Da das tetraterziäre Phosphin, Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (**1**)<sup>10)</sup>, vier *Diphenylalkyl*-Gruppen enthält und infolge seines tetraedrischen Kohlenstoffzentrums als zweimal zweizähliger Komplexligand bevorzugt *sechsgliedrige, spiro-*

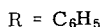
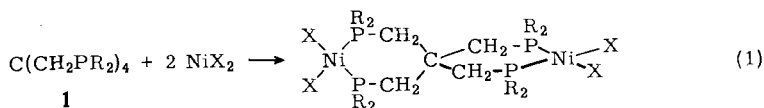


*cyclisch* verknüpfte Chelatkomplexe<sup>11–15)</sup> bildet, sollte man auf Grund obiger Ergebnisse erwarten, daß es mit Nickel(II)-halogeniden zu tetraedrischen und mit Palladium(II)- und Platin(II)-halogeniden zu quadratisch-planaren spiroheterocyclischen Metallkomplexen reagiert.

## I. Darstellung und Eigenschaften der spiroheterocyclischen Metall(II)-halogenid-Komplexe

### 1. Spiroheterocyclische Nickel(II)-halogenid-Komplexe

Setzt man **1** mit NiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) bei ca. 60° und mit NiJ<sub>2</sub> bei ca. 120° in Äthanol im Einschlußrohr im Molverhältnis 1 : 2 oder höher um, so werden entsprechend der Gleichung (1) die spiroheterocyclischen Komplexe **2a–c** gebildet.



	2	a	b	c
	X	Cl	Br	J

Während es für X = Br, J notwendig ist, von den wasserfreien Nickelhalogeniden auszugehen, kann man für X = Cl auch NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O einsetzen. Die Verbindungen **2a–c** sind diamagnetisch und enthalten entgegen der Erwartung<sup>3,4,6)</sup> quadratisch-

7) J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1378.

8) G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3238.

9) C. E. Wymore und J. C. Bailar, J. inorg. nuclear Chem. **14**, 42 (1960).

10) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **99**, 653 (1966).

11) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. **20b**, 920 (1965); J. organometal. Chem. **6**, 157 (1966); Angew. Chem. **78**, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 516 (1966).

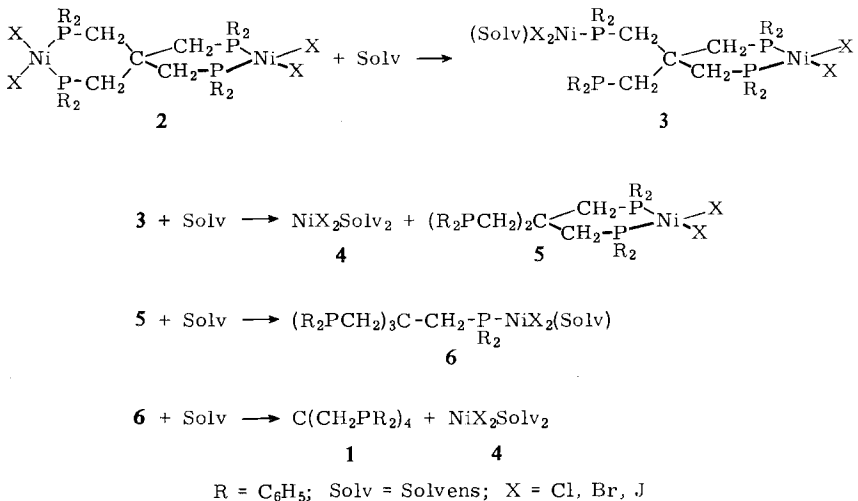
12) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **22b**, 1248 (1967).

13) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

14) J. Ellermann und D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

15) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski und F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

planar koordiniertes Nickel(II). Ihre Farben (Tab. S. 3239) können als typisch für quadratisch-planar gebaute Nickel(II)-Komplexe angesehen werden und zeigen die erwartete Abstufung. In unpolaren und weniger polaren Solvenzien wie Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Äthanol sind **2a–c** nahezu unlöslich. In polaren, stark koordinierend wirkenden Lösungsmitteln wie Pyridin lösen sich hingegen **2a** und **b** unter Farbänderung nach Grün. **2c** ist auch in diesem Solvens unlöslich. Lediglich in Nitrobenzol zeigen alle drei Verbindungen ohne Farbänderung eine begrenzte Löslichkeit. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in diesem Lösungsmittel, die jeweils nur den dritten bis fünften Teil der Werte ergeben, die für kovalente, monomere **2a–c** zu erwarten sind, erschien es denkbar, daß **2a–c** unter Abdissoziieren der Halogene 1 : 4-Elektrolyte bilden. Nachdem jedoch diese Lösungen überraschenderweise keinerlei Leitfähigkeiten zeigen, muß angenommen werden, daß die Lösevorgänge von einem Zerfall der Komplexe in etwa vier bis fünf *neutrale* Bestandteile begleitet werden. Der Zerfall dürfte vorwiegend darin bestehen, daß der stärkere O-Donator Nitrobenzol den schwächeren P-Donator **1** aus seinen Komplexen teilweise oder sogar vollständig verdrängt und es hierbei zur Bildung neuer Komplexe kommt. Die gefundenen Molekulargewichte können, bei Berücksichtigung des Lösungsmiteinflusses, mit folgenden Zerfalls- bzw. Bildungsreaktionen in Einklang gebracht werden:

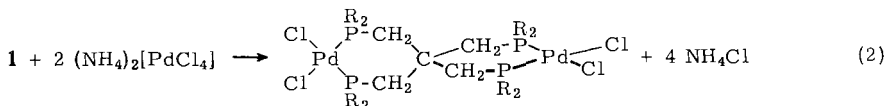


Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß auch bei *Lösevorgängen ohne Farbänderung* die Komplexe nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form vorliegen müssen, ein Umstand, dem im allgemeinen bei Aufnahmen von Lösungsspektren im sichtbaren und UV-Bereich zu wenig Beachtung geschenkt wird.

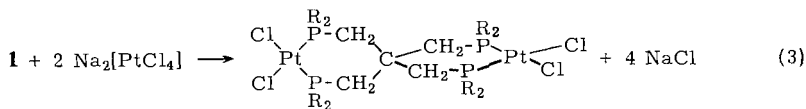
## 2. Spiroheterocyclische Palladium(II)- und Platin(II)-chlorid-Komplexe

Da im Gegensatz zu den Nickel(II)-halogeniden die Dichloride des Palladiums und Platins in polaren Solvenzien unlöslich sind, werden die spiroheterocyclischen Palladium(II)- und Platin(II)-chlorid-Komplexe, ausgehend von dem in Wasser, Äthanol

oder Aceton löslichen Tetrachloropalladat bzw. -platinat dargestellt. Hierzu wird **1** mit Ammonium-tetrachloropalladat(II) in einem Äthanol/Wasser- und mit Natrium-tetrachloroplatinat(II) in einem Äthanol/Aceton-Gemisch, entsprechend den Gleichungen (2) und (3), zu den spiroheterocyclischen Komplexen **7** und **8** umgesetzt. Die Reaktion (2) wird bei 60° und die Reaktion (3) bei Raumtemperatur ausgeführt,



**7**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



**8**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

da oberhalb dieser Temperaturen durch Äthanol und **1** eine teilweise Reduktion der Metalle(II) zu elementarem Palladium bzw. Platin eintritt. Im Gegensatz zu **7**, das nach beendeter Reaktion in Form gelber Kristalle, frei von dem in Lösung bleibenden Ammoniumchlorid, anfällt, muß das farblose **8** zur Abtrennung von dem aus dem Reaktionsgemisch mit auskristallisierenden Natriumchlorid mit Wasser gewaschen werden. Die beiden Komplexe **7** und **8** sind erwartungsgemäß diamagnetisch und enthalten die Metalle in quadratisch-planarer Anordnung. Da **1** mehrzählig nur *cis*-konfigurierend wirken kann, befinden sich, wie bei den nickelhaltigen Spiroheterocyclen **2a–c**, die Halogensubstituenten in *cis*-Stellung. Die Löslichkeit von **7** und **8** in polaren und unpolaren Solvenzien ist allgemein noch begrenzter als bei **2a–c**. So ist **7** nur noch in Dimethylformamid (DMF) und **8** schließlich in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel mehr löslich. Allerdings löst sich **7**, im Gegensatz zu **2a–c**, in DMF ohne Zersetzung. Molekulargewichtsbestimmungen zufolge liegt es in diesem Lösungsmittel monomer vor. Die Lösung ist erwartungsgemäß nichtleitend. Die Unlöslichkeit von **8** dürfte in seinem hohen Molekulargewicht begründet sein.

## II. Struktur- und Bindungsverhältnisse

Nachdem **2a–c** in Lösung zerfallen und **8** in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, beschränkten sich, mit Ausnahme von **7**, alle Methoden zur Ermittlung der Struktur- und Bindungsverhältnisse auf Untersuchungen an Festsubstanzproben.

### 1. Magnetismus

Der bei Raumtemperatur für alle Verbindungen ermittelte Diamagnetismus zeigt, daß entgegen der einleitend geäußerten Erwartung auch Nickel(II) trotz des Vorhandenseins von Diphenylalkyl-Gruppen<sup>3,4)</sup> und trotz seiner Bindung in sechslidrigen Chelatringen<sup>6)</sup> nicht tetraedrisch, sondern immer quadratisch-planar

koordiniert ist. Die an Hand der Komplexe  $\{\text{NiX}_2[\text{PR}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ )<sup>3,4)</sup> und  $\{\text{NiX}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ <sup>6)</sup> gewonnenen Resultate lassen sich somit nicht auf die spiroheterocyclischen Nickel(II)-Komplexe übertragen. Eine andere Interpretation des beobachteten Diamagnetismus etwa im Sinne von „low-spin“- $d^8$ -Anordnungen mit fünffach koordinierten Metallen<sup>16–20)</sup> und mindestens drei P-Atomen<sup>21)</sup> in der Koordinationssphäre kann auf Grund der analytischen Zusammensetzungen ausgeschlossen werden. Derartige Anordnungen sind nämlich, wie bereits früher gezeigt<sup>1)</sup>, nur bei bicyclischen 1 : 1-Komplexen möglich.

## 2. Elektronenspektren im sichtbaren und UV-Gebiet

Die aus den oben erwähnten Gründen vorwiegend im festen Zustand in Reflexion aufgenommenen Elektronenspektren (Tab. S.3239) bestätigen ebenfalls die quadratisch-planare Koordination der Metalle in **2a–c**, **7** und **8**. Sie zeigen nämlich entsprechend der sehr großen Ligandenfeldaufspaltung im quadratisch-planaren Feld erwartungsgemäß die erste intensitätsstarke Bande erst im relativ kurzwelligen Teil des sichtbaren bzw. im langwelligen Teil des UV-Gebietes. Bei **2a–c** liegt diese Bande, ähnlich wie bei den im festen Zustand quadratisch-planaren Komplexen vom Typ  $[\text{NiX}_2\text{Diphosphin}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ; Diphosphin =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $n = 2, 3$ ) und analogen Verbindungen<sup>22)</sup>, zwischen 21700 und 17000/cm. Für **7** wird sie bei 28200/cm und für **8** schließlich als intensitätsstarke Schulter einer Elektronenübergangsbande bei 32200/cm beobachtet. Die diesen Absorptionen teilweise zum langwelligen Bereich hin vorgelagerten, sehr intensitätsschwachen Banden bzw. Schultern (**2a**: 14400, **7**: 23500 und 24700, **8**: 25000/cm) werden in Anlehnung an andere Arbeiten<sup>23–26)</sup> spinverbotenen Singulett-Triplett-Übergängen zugesprochen. Sie nehmen beim Platin infolge der hohen Spin-Bahn-Kopplung an Intensität zu. Sieht man von den zuletzt genannten Banden ab, so werden nach längeren Wellen hin keine weiteren Absorptionen beobachtet. Demzufolge muß angenommen werden, daß jeweils diese erste langwellige Hauptabsorptionsbande dem d-d-Übergang mit der geringsten Energie angehört. Sie wird daher, entsprechend einer quadratisch-planaren  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, in Anlehnung an eine Arbeit von *Horrocks jr. et al.*<sup>6)</sup>, dem  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_2$ -Übergang [in  $\text{D}_{4h}$ :  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$  ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ )<sup>27)</sup>] zugeordnet. Die weiteren drei spinerlaubten Übergänge  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_2$ ,  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_2$  und  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{B}_1$  werden weitgehend von der nach kürzeren Wellen anschließenden, starken CT-Bande bei ca. 30000–35000/cm

<sup>16)</sup> T. D. DuBois und D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **6**, 1395 (1967).

<sup>17)</sup> M. O. Workman, G. Dyer und D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **6**, 1543 (1967).

<sup>18)</sup> L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **76**, 621 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 453 (1964), und die dort zit. Lit.

<sup>19)</sup> G. Dyer und L. M. Venanzi, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 1293.

<sup>20)</sup> M. J. Norgett, J. H. M. Thornley und L. M. Venanzi, *Coordin. Chem. Rev.* **2**, 99 (1967).

<sup>21)</sup> P. Rigo, C. Pecile und A. Turco, *Inorg. Chem.* **6**, 1636 (1967).

<sup>22)</sup> E. Uhlig und M. Maaser, *Z. anorg. allg. Chem.* **344**, 205 (1966); **349**, 300 (1967).

<sup>23)</sup> G. Maki, *J. chem. Physics* **29**, 1129 (1958).

<sup>24)</sup> W. Manch und W. C. Fernelius, *J. chem. Ed.* **38**, 192 (1961).

<sup>25)</sup> J. Chatt, G. A. Gamlen und L. E. Orgel, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 486.

<sup>26)</sup> P. Day, M. J. Smith und R. P. Williams, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 668.

<sup>27)</sup> D. J. MacDonald, *Inorg. Chem.* **6**, 2269 (1967).

Elektronen- und IR-Spektren<sup>a)</sup> der spiroheterocyclischen Metall(II)-halogenid-Komplexe in cm<sup>-1</sup>

Verb.	Farbe	Elektronenspektren		IR-Spektren		
		Zuordnung	fest in Reflexion <sup>b)</sup>	gelöst in DMF in Absorption	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>
2a	hellrot	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2</sub> CT <sup>d)</sup> Phenyl, <sup>1</sup> L <sub>b</sub> <sup>e)</sup>	14400 s, b <sup>c)</sup>		$\nu_s$ Ni-P ?	368 m
			21700 b		$\nu_{as}$ Ni-Cl	340 st
			31000 b		$\nu_s$ Ni-Cl	327 m
			34400		$\nu_{as}$ Ni-P ?	312 st
			37000 38200			
2b	karminrot	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2</sub> CT	20400 b		$\nu_{as}$ Ni-Br	290 st
			24300 Sch		$\nu_s$ Ni-Br	274 m
			30800 b			
2c	schwarz	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2</sub> CT	17000 b		$\nu_{as}$ Ni-J	293 st
			19500 Sch		$\nu_s$ Ni-J	274 m
			29000 b			
7	hellgelb	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2</sub> CT	23500 Sch	23600 Sch	$\nu_{as}$ Pd-Cl	308 st
			24700 Sch	24800 Sch	$\nu_s$ Pd-Cl	304 st
			28200 b	28600	$\nu$ Pd-P ?	228 m
			32000 b	32000	$\nu$ Pd-P ?	212 Sch
8	farblos	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> B <sub>2</sub> CT und Phenyl	25000 Sch		$\nu_{as}$ Pt-Cl	318 sst
			32200 Sch		$\nu_s$ Pt-Cl	301 st
			35000			
			42000 } <sup>b)</sup>			

a) Aufgenommen in Nujol.

b) Mit MgO als Weißstandard.

c) s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit, Sch = Schulter.

d) CT = Elektronenübergangsbände (Charge-Transfer-Bände).

e) Bezeichnung nach R. J. Platt, J. chem. Physics 17, 484 (1949).

überdeckt. Die langwellige Verschiebung der <sup>1</sup>A<sub>1</sub>→<sup>1</sup>B<sub>2</sub>-Bande bei dem Übergang von **2a** nach **2c** spiegelt die abnehmende Ligandenfeldaufspaltung in der Reihenfolge Cl > Br > J wider. Da andererseits die Ligandenfeldaufspaltung von der ersten zur dritten Übergangsperiode zunimmt (3d<sup>8</sup> < 4d<sup>8</sup> < 5d<sup>8</sup>), beobachtet man bei gleichem Halogen (Cl) in der Reihenfolge **2a**, **7**, **8** eine zunehmend kurzwellige Verschiebung dieser <sup>1</sup>A<sub>1</sub>→<sup>1</sup>B<sub>2</sub>-Bande.

Die bei **2a** in der Tab. angeführte Feinstruktur der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande des Phenylkerns wurde auch bei den anderen Verbindungen festgestellt. Jedoch wurde auf eine Wiedergabe verzichtet, da die Verschiebungen nicht nennenswert erscheinen. Aus der Feinstruktur dieser Bande folgt, daß der Phosphor in allen Verbindungen vierbindig ist<sup>28)</sup>.

### 3. IR-Spektren

Da in den Spiroindecan-Systemen (**2**, **7** und **8**) sämtliche Kohlenstoff- und Phosphoratome pseudotetraedrisch konfiguriert<sup>10)</sup> sind, muß für die spirocyclisch verknüpften Sechsringe eine weitgehend gewellte Struktur angenommen werden. Auf Grund der dadurch bedingten Molekülasymmetrie ist zu erwarten, daß die jeweils in ein Spirangerüst eingebauten zwei Metall-dihalogengruppen weder bindungs- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dementsprechend sollen diese Gruppen IR-

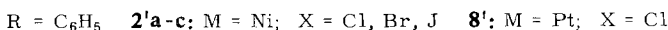
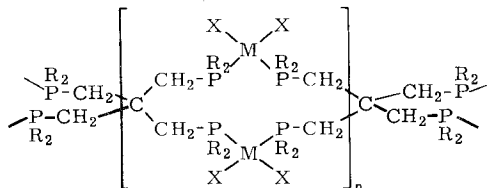
<sup>28)</sup> H. Schindlbauer, Mh. Chem. 96, 1792 (1965).

Absorptionen geben, wie sie nur für ein *einzelnes* Koordinationspolyeder zu erwarten sind<sup>29)</sup>. Die beobachtete Anzahl an Absorptionen (Tab.) stimmt mit diesen spektralen Erwartungen gut überein.

Aus dem Auftreten von zwei M—X- bzw. zwei M—P-Valenzfrequenzen jeweils der Rassen A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> folgt, daß in den quadratisch-planaren Koordinationspolyedern (Punktgruppe C<sub>2v</sub>) sowohl die beiden Halogene, als auch die beiden Phosphoratome jeweils in *cis*-Stellung zueinander stehen. Von den zwei M—X (bzw. M—P)-Valenzfrequenzen ( $\nu$ M—X bzw.  $\nu$ M—P) wird die intensitätsstärkere Bande der asymmetrischen (B<sub>2</sub>), die intensitätsschwächere der symmetrischen Valenzschwingung (A<sub>1</sub>) zugeordnet. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß für **2a** im Bereich der  $\nu$ Ni—Cl-Schwingungen vier Absorptionen gefunden werden. Die Ursache hierfür ist entweder in einer Bandenaufspaltung infolge von Kristalleffekten, oder in einer Kopplung mit den in diesem Bereich ebenfalls zu erwartenden  $\nu$ Ni—P-Schwingungen gleicher Symmetrie zu suchen. Die Zuordnung zu den  $\nu$ Ni—Cl kann als sicher angesehen werden. Sie erfolgt in Anlehnung an Untersuchungen anderer Autoren<sup>30,31)</sup> an vergleichbaren Komplexen. Überraschend absorbieren sowohl die  $\nu$ Ni—Br-, als auch die  $\nu$ Ni—J-Schwingungen an nahezu gleicher Stelle im Spektrum. Von den Pd—Cl- und Pt—Cl-Valenzschwingungen ist dies schon länger bekannt<sup>32,33)</sup>.

Die beobachteten  $\nu$ M—X-Frequenzen liegen alle im Bereich endständiger Metall-Halogen-Valenzschwingungen. Demgemäß können Assoziationen der spiroheterocyclischen Einheiten **2a—c** und **8** über *Halogenbrücken* zu hochpolymeren Strukturen mit fünffach<sup>34)</sup> oder sechsfach koordinierten Metall(II)-Ionen, wie dies auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindungen in weniger polaren Solvenzien denkbar wäre, ausgeschlossen werden. Da weiterhin bei halogenverbrückten Polymeren, infolge der erhöhten Zahl an Halogenen in der Koordinationssphäre der Metalle, mit spinfreien Anordnungen zu rechnen ist, steht derartigen Strukturen auch der beobachtete Diamagnetismus entgegen.

Von vornherein nicht gänzlich auszuschließen sind dagegen hochpolymere, spiroheterocyclische Strukturen **2'** und **8'** mit ebenfalls quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)- und Platin(II)-Ionen, aber viermal einzähnig wirkendem **1**. Nachdem



<sup>29)</sup> J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **101**, 643 (1968).

<sup>30)</sup> M. J. Hudson, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 40.

<sup>31)</sup> P. M. Boorman und A. J. Carty, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 101 (1968).

<sup>32)</sup> D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt und A. D. Westland, J. chem. Soc. [London] **1964**, 734.

<sup>33)</sup> R. J. H. Clark und C. S. Williams, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1425.

<sup>34)</sup> M. Ciampolini und N. Nardi, Inorg. Chem. **6**, 445 (1967).

jedoch **1** seinen größten Chelateffekt<sup>35)</sup> nur als zweimal zweizähliger Komplexligand erreicht und zahlreiche Untersuchungen<sup>11–15,29,36)</sup> noch keinerlei Hinweise für eine partielle oder viermal einzählige Wirkungsweise erbrachten, muß angenommen werden, daß derartige zwölfgliedrige spirocyclisch verknüpfte Ringsysteme weder thermodynamisch begünstigt, noch stabil sind. Wir geben daher den monomeren, spiroheterocyclischen Strukturen **2a**–**c** und **8** den Vorzug, zumal diese monomere Struktur im Falle von **7** eindeutig belegt werden konnte. Die verschiedenartigen Löslichkeitseigenschaften von **2a**–**c**, **7** und **8** dürften in den unterschiedlichen Bindungspolaritäten und -festigkeiten sowie im Molekulargewicht der Verbindungen begründet sein.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeit. Weiterhin gilt unser Dank der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Überlassung eines UV-Spektralphotometers. Für die Bereitstellung des IR-Gerätes danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

### Beschreibung der Versuche

Als Reaktionsgefäße dienen z. T. dickwandige Einschlußrohre von ca. 50 cm Inhalt mit stählernen Schutzhüllen. Die *IR-Spektren* wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer aufgenommen; für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Zur Aufnahme der *Elektronenspektren* diente ein Beckman DK-2-Spektralphotometer. Der Diamagnetismus wurde nach der Gouy-Methode bei Raumtemperatur festgestellt.

1. 3.3.9.9-Tetrachloro-2.2.4.4.8.8.10.10-octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan (**2a**): Erhitzt man im Einschlußrohr 250 mg (1 mMol)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  und 404 mg (0.5 mMol) **1**, suspendiert in 20 ccm Äthanol, 48 Std. auf 60°, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich alsbald hellrote Kristalle ausscheiden. Sie werden abfiltriert (G 3) und mit Äthanol so lange gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos ist. Das i. Ölvak. getrocknete, diamagnetische **2a** ist an der Luft beständig. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter Verfärbung nach Hellviolett. **2a** ist unlöslich in Aceton,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , Benzol, Äthanol, Dioxan, Essigester, Cyclohexan und Petroläther. Lediglich in Acetonitril, Acrylnitril, Nitrobenzol und DMF löst es sich in begrenztem Umfang mit hellroter Farbe. In Pyridin erfolgt Lösung unter Farbwechsel nach Grün.

$C_{53}H_{48}Cl_4Ni_2P_4$  (1068.1) Ber. C 59.58 H 4.53 Cl 13.28 Ni 10.99 P 11.67  
Gef. C 59.02 H 4.90 Cl 13.06 Ni 10.80 P 11.13  
Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Nitrobenzol nach  
4 tägigem Stehenlassen)

In Nitrobenzol wurde keine Leitfähigkeit gemessen.

2. 3.3.9.9-Tetrabromo-2.2.4.4.8.8.10.10-octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan (**2b**): 404 mg (0.5 mMol) **1** werden mit 400 mg (1.83 mMol) wasserfreiem  $NiBr_2$  in 15 ccm Äthanol suspendiert und 48 Std. auf 60° im Einschlußrohr erhitzt. Das hierbei entstehende karminrote **2b** wird abgesaugt (G 3), mit 15 ccm Äthanol und zweimal mit je 5 ccm  $CH_2Cl_2$  gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Das diamagnetische **2b** ist in Aceton, Benzol,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , Acetonitril, Äthanol, THF, Trichloräthylen und

<sup>35)</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 145, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.; Interscience Publishers 1967.

<sup>36)</sup> J. Ellermann und F. Poersch, Angew. Chem. **79**, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 355 (1967).



Dioxan nahezu unlöslich. In Nitrobenzol und DMF löst es sich mit dunkelroter und in Pyridin mit grüner Farbe. Zers.-P. 296°.

$C_{53}H_{48}Br_4Ni_2P_4$  (1246.0) Ber. C 51.10 H 3.89 Br 25.52 Ni 9.42 P 9.94  
Gef. C 50.72 H 4.26 Br 25.72 Ni 9.19 P 9.52  
Mol.-Gew. 380 (osmometr. in Nitrobenzol)

In Nitrobenzol weist **2b** keine Leitfähigkeit auf.

3. 3.3.9.9-Tetrajodo-2.2.4.4.8.8.10.10-octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diniccela(II)-spiro[5.5]undecan (**2c**): Erhitzt man 404 mg (0.5 mMol) **1** und 400 mg (1.27 mMol) wasserfreies  $NiJ_2$  in 15 ccm Äthanol 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 120°, so erhält man **2c** in schwarzen Kristallen. Sie werden von der rotbraunen Lösung abgesaugt (G 3), mit 15 ccm Äthanol und sodann zweimal mit je 10 ccm  $CH_2Cl_2$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **2c** ist in Nitrobenzol schwer, in Aceton, Benzol,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , THF, Acetonitril, Dioxan, Petroläther, Trichloräthylen und Pyridin unlöslich. Das diamagnetische **2c** schmilzt bei 266° u. Zers.

$C_{53}H_{48}J_4Ni_2P_4$  (1433.9) Ber. C 44.38 H 3.37 J 35.43 Ni 8.19 P 8.61  
Gef. C 44.40 H 3.98 J 35.25 Ni 8.60 P 8.21  
Mol.-Gew. 405 (osmometr. in Nitrobenzol)

Die Verbindung zeigt keine Leitfähigkeit in Nitrobenzol.

4. 3.3.9.9-Tetrachloro-2.2.4.4.8.8.10.10-octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dipallada(II)-spiro[5.5]undecan (**7**): Zunächst bereitet man eine wäbr. Lösung von  $(NH_4)_2[PdCl_4]$ , indem man 210 mg (1.18 mMol)  $PdCl_2$  mit 126 mg (2.35 mMol)  $NH_4Cl$  in 10 ccm  $H_2O$  unter Rühren umsetzt. Die Reaktion ist nach ca. 3 Stdn., wenn alles  $PdCl_2$  in Lösung gegangen ist, beendet. In einem zweiten Gefäß werden sodann 404 mg (0.5 mMol) **1** in 40 ccm Äthanol auf 60° erwärmt und unter Rühren innerhalb von 15 Min. tropfenweise mit der rotbraunen wäbr. Lösung von  $(NH_4)_2[PdCl_4]$  versetzt. Die sich nach dem Erkalten aus der braungelben Lösung abscheidenden hellgelben Kristalle werden abfiltriert (G 3), einmal mit 10 ccm Äthanol und zweimal mit je 5 ccm Benzol gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Das diamagnetische **7** ist in DMF löslich, jedoch geht der Lösevorgang nur langsam vonstatten. In allen anderen gebräuchlichen organischen Solvenzien zeigt **7** praktisch keine Löslichkeit. Beim Erhitzen sintert es ab 227° zusammen und zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 306°.

$C_{53}H_{48}Cl_4P_4Pd_2$  (1163.5) Ber. C 54.71 H 4.16 Cl 12.19 P 10.65 Pd 18.29  
Gef. C 55.48 H 4.14 Cl 11.90 P 10.83 Pd 18.51  
Mol.-Gew. 1140 (osmometr. in DMF)

In DMF wurde keine Leitfähigkeit beobachtet.

5. 3.3.9.9-Tetrachloro-2.2.4.4.8.8.10.10-octaphenyl-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-diplatina(II)-spiro[5.5]undecan (**8**): 404 mg (0.5 mMol) **1** und 386 mg (1 mMol)  $Na_2[PrCl_4]$  werden in 15 ccm Äthanol 2 Stdn. gerührt, wobei das Platinsalz in Lösung geht. Um das restliche **1** ebenfalls in Lösung zu bringen, gibt man noch 15 ccm Aceton zu und rührt schließlich noch 2 Tage, bis die anfänglich dunkelbraune Lösung entfärbt ist. Der sich während dieser Zeit abscheidende farblose Niederschlag wird abgesaugt (G 3) und zum Herauslösen des  $NaCl$  zunächst zweimal mit je 10 ccm Wasser und dann zweimal mit je 10 ccm Äthanol gewaschen. Um **8** von nicht umgesetztem **1** zu befreien, wird es anschließend noch mit 10 ccm Benzol gewaschen und sodann i. Hochvak. getrocknet. Das diamagnetische **8** ist kaum löslich in Nitrobenzol, Acetonitril und DMF und unlöslich in Äthanol, Aceton, Benzol, THF und Dioxan. **8** ist in dem untersuchten Temperaturbereich (bis 330°) thermisch stabil.

$C_{53}H_{48}Cl_4P_4Pt_2$  (1340.9) Ber. C 47.48 H 3.60 Cl 10.58 P 9.24 Pt 29.10  
Gef. C 47.43 H 3.74 Cl 10.20 P 8.80 Pt 29.00