

Reinhard Nast und Hanspeter Schulz

Umsetzungen von Tetrakis(alkylisocyanid)-nickel(0)-Komplexen mit Triphenylphosphin und -arsin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 7. Oktober 1969)

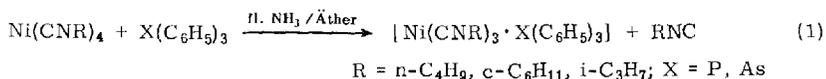
Die relativ instabilen Tetrakis(alkylisocyanid)-nickel(0)-Komplexe reagieren in flüssigem Ammoniak/Äther oder in benzolischer Lösung mit Triphenylphosphin und Triphenylarsin zu $[\text{Ni}(\text{CNR})_3 \cdot \text{X}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{X} = \text{P, As}$). Die erhaltenen Triphenylphosphin- bzw. Triphenylarsin-nickel(0)-tris-alkylisocyanide wurden durch magnetische und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.

Reactions of Tetrakis(alkylisocyanide)-nickel(0) Complexes with Triphenylphosphine and -arsine

Tetrakis(alkylisocyanide)-nickel(0) complexes react with triphenylphosphine and triphenylarsine in a mixture of liquid ammonia and ether or in benzene solution to give triphenylphosphine and triphenylarsine tris(alkylisocyanide)-nickel(0), respectively, which have been characterized by magnetic, i. r. spectroscopic, cryoscopic and conductivity measurements.

Nickeltetracarbonyl reagiert mit tertiären Phosphinen, Arsinen und Stibinen zu Verbindungen des Typs $\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}(\text{XR}_3)_x$ ($x = 1-4$; $\text{X} = \text{P, As, Sb}$; $\text{R} = \text{F, Cl, Br, NCO, NCS, Alkyl, Aryl, Phenyläthynyl, Alkoxy}$ u. a.). Da Tetrakis(isocyanid)-nickel(0)-Komplexe des Typs $\text{Ni}(\text{CNR})_4$ in weiterem Sinne isoelektronisch mit Nickeltetracarbonyl sind, wurde versucht, analoge Verbindungsklassen $\text{Ni}(\text{CNR})_{4-x}(\text{XR}_3)_x$ darzustellen. Bislang ist lediglich die Existenz eines Komplexes $\text{Ni}(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot [\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$ durch IR-spektroskopische und kinetische Messungen wahrscheinlich gemacht worden¹⁾.

Die vorstehend²⁾ beschriebenen Tetrakis(alkylisocyanid)-nickel(0)-Komplexe reagieren unter Inertbedingungen in einem Gemisch von flüssigem Ammoniak und absolutem Äther mit Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin, auch bei Anwendung eines Überschusses des Substituenten, gemäß (1) unter Bildung lediglich der Monosubstitutionsprodukte.



Dabei entstehen goldgelbe, kristalline, teilweise Kristallammoniak enthaltende Substanzen: $[\text{Ni}(\text{CN}-\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN}-\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{Ni}(\text{CN}-\text{i-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{NH}_3$. Sie sind diamagnetisch, monomer in Cyclo-

¹⁾ M. Meier, F. Basolo und R. G. Pearson, Inorg. Chem. 8, 795 (1969).

²⁾ R. Nast, H. Schulz und H.-D. Moerler, Chem. Ber. 103, 777 (1970), vorstehend.

hexan, elektrolytische Nichtleiter in Dimethylsulfoxid und Cyclohexan und lösen sich in den gebräuchlichen organischen Solventien wie Benzol, Äther, Dimethylsulfoxid, Chloroform, Äthanol und — in kleinen Mengen — in Petroläther. Die Lösungen der ammoniakhaltigen Produkte sind auch unter Luftausschluß nur kurze Zeit haltbar.

Die Umsetzung (1) kann auch in benzolischer Lösung vorgenommen werden, wenn die Ausgangsprodukte im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden. Durch Fällung konzentrierter benzolischer Lösungen von $[\text{Ni}(\text{CNR})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ mit n-Hexan oder Petroläther und anschließende fraktionierte Kristallisation aus Benzol/n-Hexan sind die entsprechenden Produkte jedoch nur schwer analysenrein zugänglich. Wahrscheinlich liegen Gemische der Komplexe $\text{Ni}(\text{CNR})_{4-x}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_x$ ($x = 0 \dots 4$) vor. Bislang konnte lediglich das goldgelbe $[\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ analysenrein erhalten werden.

In der Tabelle sind die $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen der oben beschriebenen neuen Verbindungen aufgeführt und denen der Tetrakis(alkylisocyanid)-nickel(0)-Komplexe gegenübergestellt. Die Spektren wurden von benzolischen Lösungen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erhalten; lediglich das in organischen Lösungsmitteln rasch zersetzliche $[\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{NH}_3$ wurde als CsJ-Preßling vermessen.

IR-Aktive $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{CNR})_3 \cdot \text{X}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) und $\text{Ni}(\text{CNR})_4$ in benzolischer Lösung

	$\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ [cm^{-1}] (Rasse)	
$[\text{Ni}(\text{CN}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	2109 (A ₁)	2044 (E)
$\text{Ni}(\text{CN}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$		2042 (F ₂)
$[\text{Ni}(\text{CN}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2 \text{NH}_3$	2096 (A ₁)	2032 (E)
$\text{Ni}(\text{CN}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_4$		2036 (F ₂)
$[\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	2100 (A ₁)	2060/2024
$[\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{NH}_3$ *)	2106 (A ₁)	2059/2022
$\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$		2055/2027

* In CsJ.

Die für trigonal-pyramidale Anordnung der Liganden RNC und $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ um das Nickelatom nach der Schwingungsanalyse zu erwartenden zwei IR-aktiven $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Valenzschwingungen der Rasse A₁ und E werden im Falle der Cyclohexyl- und n-Butyl-Verbindungen gefunden. Beim Triphenylphosphin- bzw. Triphenylarsintris(isopropylisocyanid)-nickel(0) werden dagegen drei $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen beobachtet, d. h. die zweifach entartete Schwingung der Rasse E ist hier nochmals aufgespalten, so daß in diesem Falle eine niedrigere Symmetrie als C_{3v} vorzuliegen scheint. Eine Erklärung hierfür kann noch nicht gegeben werden, jedoch findet sich eine Parallele beim Tetrakis(isopropylisocyanid)-nickel(0), das im Gegensatz zu den anderen Verbindungen der Reihe $\text{Ni}(\text{CNR})_4$ (R = Alkyl) auch in Lösung statt der für T_d-Symmetrie zu erwartenden einen IR-aktiven Bande zwei $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen aufweist²⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff durchgeführt.

Triphenylphosphin-tris(butylisocyanid)-nickel(0), $[Ni(CN-n-C_4H_9)_3 \cdot P(C_6H_5)_3]$: 835 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.94 mMol) wurden, wie vorstehend beschrieben²⁾, in 80 ccm flüssigem Ammoniak mit 1.5 ccm frisch dest. *Butylisocyanid* zum hellgelben, kristallinen $Ni(CN-n-C_4H_9)_4 \cdot x NH_3$ umgesetzt, das viermal mit je 70 ccm fl. NH_3 gewaschen wurde. Danach wurde es in 70 ccm fl. NH_3 suspendiert und im Ammoniak-Gegenstrom mit einer N_2 -gesättigten Lösung von 670 mg *Triphenylphosphin* (2.55 mMol) in 9 ccm absol. Äther versetzt. Nach 14 Stdn. bei ca. -35° waren Niederschlag und Lösung tief goldgelb gefärbt. Die Fällung wurde abfiltriert, fünfmal mit je 50 ccm fl. NH_3 gewaschen, wobei während der beiden ersten Waschvorgänge noch jeweils 5 ccm absol. Äther als Lösungsvermittler für das überschüss. Triphenylphosphin hinzugefügt wurden, und 10 Min. bei Raumtemp. i. Vak. abgesaugt. Goldgelbe Kristalle, Zers.-P. ca. 65° , Ausb. 80%.

$C_{33}H_{32}N_3NiP$ (570.5) Ber. Ni 10.29 C 69.48 H 7.43 N 7.37 P 5.43
Gef. Ni 10.15 C 69.67 H 6.98 N 6.95 P 5.29
Mol.-Gew. 592 ± 16 (kryoskop. in Cyclohexan)

Leitfähigkeit (in N_2 -gesättigtem, absol. Dimethylsulfoxid bei 20°): $\Lambda_{Mol} = 9.1 \cdot 10^{-3}$ $Ohm^{-1} Mol^{-1} cm^2$. Magnetische Messung (Zylinder-Methode bei Feldstärken zwischen 4700 und 9200 Oersted): $\chi_{Mol}^{293^\circ K} = -327.2 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{Mol}^{195^\circ K} = -237.5 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -267.8 \cdot 10^{-6}$. Ber. aus den Inkrementen: $\chi_{Mol}^{Pascal} = -332.6 \cdot 10^{-6}$.

Triphenylphosphin-tris(cyclohexylisocyanid)-nickel(0)-2-Ammoniak, $[Ni(CN-c-C_6H_{11})_3 \cdot P(C_6H_5)_3] \cdot 2 NH_3$: Die Darstellung erfolgte analog aus 742 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.73 mMol), 1.2 ccm *Cyclohexylisocyanid* (9.0 mMol) und 553 mg *Triphenylphosphin* (2.1 mMol) in 70 ccm flüssigem Ammoniak und 10 ccm absol. Äther (15 Stdn. bei -40 bis -33°). Goldgelbes, feinkristallines Produkt, das zweimal mit 30 ccm Ammoniak/Äther (10 : 1) und dreimal mit je 40 ccm fl. NH_3 gewaschen und 2 Stdn. bei 0° i. Hochvak. abgepumpt wurde. Ausb. ca. 80%.

$C_{39}H_{38}N_3NiP \cdot 2 NH_3$ (672.5) Ber. Ni 8.60 C 68.62 H 7.99 N 10.27
Gef. Ni 8.77 C 68.99 H 8.27 N 10.47

Das *Triphenylarsin-tris(isopropylisocyanid)-nickel(0)-1-Ammoniak*, $[Ni(CN-i-C_3H_7)_3 \cdot As(C_6H_5)_3] \cdot NH_3$, wurde aus 666 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.55 mMol), 0.8 ccm *Isopropylisocyanid* und 619 mg *Triphenylarsin* (2.03 mMol) in 70 ccm fl. NH_3 und 15 ccm absol. Äther innerhalb 16 Stdn. bei -33° erhalten. Leuchtend gelbe Kristalle, die wie oben gewaschen und 1 Stde. bei -10° i. Hochvak. abgepumpt wurden. Ausb. ca. 60%.

$C_{30}H_{36}AsN_3Ni \cdot NH_3$ (589.3) Ber. Ni 9.96 C 61.14 H 6.68 As 12.71 N 9.51
Gef. Ni 9.99 C 60.52 H 5.92 As 12.62 N 8.94

Triphenylphosphin-tris(isopropylisocyanid)-nickel(0), $[Ni(CN-i-C_3H_7)_3 \cdot P(C_6H_5)_3]$: 1.327 g $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (3.09 mMol) wurden mit 2.7 ccm *Isopropylisocyanid* (31.3 mMol) in 80 ccm fl. NH_3 zu $Ni(CN-i-C_3H_7)_4$ umgesetzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks und kurzem Evakuieren wurde mit viermal je 40 ccm absol. Benzol extrahiert und die gelbe benzolische Lösung sodann mit 810 mg *Triphenylphosphin* (3.09 mMol) 30 Min. gerührt. Dabei entsteht eine goldgelbe Lösung, die bei Raumtemp. auf 25 ccm eingeengt und mit 130 ccm absol. n-Hexan versetzt wurde. Goldgelbe Kristalle, die dreimal mit je 30 ccm n-Hexan gewaschen und 20 Min. i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 57%, Zers.-P. $58 - 62^\circ$.

$C_{30}H_{36}N_3NiP$ (528.3) Ber. Ni 11.10 C 68.20 H 6.89 N 7.95 P 5.86
Gef. Ni 11.01 C 68.48 H 7.28 N 8.43 P 5.96

[378/69]