

Hans-Friedrich Klein und Hans Heinz Karsch

Trimethylphosphinkomplexe von Methylnickel-Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 11. April 1972)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften komplexer Methylnickel-Verbindungen L_2NiR_2 und L_2NiRX ($L = (CH_3)_3P$, $R = CH_3$, $X = Cl, Br, J$) berichtet. Auskunft über ihre Struktur in Lösung wird aus den 1H -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen und aus den Infrarotspektren erhalten. Durch Addition weiterer Phosphinliganden entstehen die Komplexe L_3NiR_2 und L_4NiRX .

Methylnickel Compounds Containing Trimethylphosphine Ligands

Methods of preparation and properties of methylnickel complexes are reported. The structure of L_2NiR_2 and L_2NiRX ($L = (CH_3)_3P$, $R = CH_3$, $X = Cl, Br, J$) in solution can be determined by means of their low temperature 1H n.m.r. and infrared spectra. Addition of phosphine ligands yields new complexes L_3NiR_2 and L_4NiRX .

Einfache Alkylnickel-Verbindungen sind instabil und nicht isolierbar^{1,2}. Erst bei Gegenwart geeigneter Liganden gewinnt die Bindung zwischen Nickel und dem sp^3 -Kohlenstoff von Alkylresten eine bei Raumtemperatur ausreichende Stabilität.

Die Stereochemie dieser bisher beschriebenen Komplexe L'_2NiRX ($L' =$ Phosphin- oder Phosphitligand, $R =$ Alkyl, $X = R, \text{Halogenid}$) zeigt^{3–5}, daß für diese Komplexe keine andere als die quadratisch planare Anordnung um das zentrale Nickelatom möglich zu sein scheint. Einzählige Phosphinliganden ordnen sich jeweils in *trans*-Stellung zueinander an, jedoch lassen sich mit geeigneten zweizähligen Liganden offenbar auch die *cis*-konfigurierten Komplexe darstellen³.

Die Stabilisierung des *Dimethylnickels* durch einzählige Liganden gelang bisher nur im Falle des von Wilke und Herrmann⁶) beschriebenen Bis[tri(2-biphenyl)phosphit]-dimethylnickels. In der Reihe der Monomethylverbindungen konnten bisher lediglich mit den sperrigen Liganden Tricyclohexylphosphin und Triisopropylphosphin stabile Verbindungen erhalten werden^{3,7}).

¹) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).

²) R. P. A. Sneeden und H. H. Zeiss, J. organomet. Chem. **22**, 713 (1970).

³) M. L. H. Green und M. J. Smith, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 639.

⁴) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1718.

⁵) J. Ashley-Smith, M. Green und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 3019.

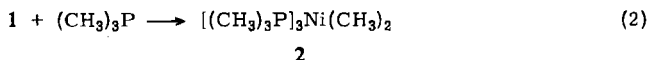
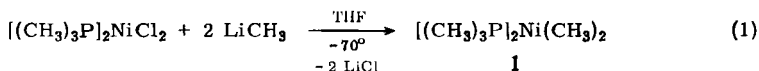
⁶) G. Wilke und G. Herrmann, Angew. Chem. **78**, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 581 (1966).

⁷) K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **81**, 534 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 519 (1969).

Bei Verwendung des einfachsten und sterisch anspruchslosesten Trialkylphosphinliganden, des Trimethylphosphins (im folgenden Text als L bezeichnet), gelingt jetzt, wie hier beschrieben wird, die Isolierung der ersten Dimethylnickel-Verbindungen mit einzähnigen Triorganophosphinliganden. Im Widerspruch zu der Vorstellung, daß nur eine große Raumerfüllung der Phosphinliganden die quadratisch planare Konfiguration ausreichend zu stabilisieren vermag und eine Verzerrung in Richtung auf die weniger stabile tetraedrische Anordnung verhindert³⁾, sind auch sterisch noch nicht „gesättigte“ Dimethylnickel-Komplexe bis weit oberhalb Raumtemperatur existenzfähig. Durch Aufnahme eines weiteren Phosphinliganden erreichen sie die bei phosphinsubstituierten Alkylnickel-Verbindungen bisher noch nicht beobachtete Koordinationszahl 5.

Darstellung

Bis(trimethylphosphin)-nickeldichlorid⁸⁾ läßt sich bei -70° in THF mit Methyl-lithium methylieren. Aus Pentan kristallisiert *Bis*(trimethylphosphin)-dimethylnickel (**1**) in Form gelber Nadeln, die sich erst bei $69-71^\circ$ zersetzen. In Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin werden aus konzentrierten Lösungen in Pentan rote Prismen von *Tris*(trimethylphosphin)-dimethylnickel (**2**) isoliert (Schmp. $49-51^\circ$).



Eine Synthese nach Gl. (1) gelingt nur durch langsames Zutropfen verdünnter LiCH_3 -Lösungen ($<1.0n$). Bei konzentrierteren Lösungen tritt durch die hohe Reaktionswärme leicht lokale Erhitzung und Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Nickel ein, welches die Reaktionsmischung auch bei tiefen Temperaturen rasch zersetzt. Wird die Methylierung in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin in Diäthyläther durchgeführt, so liefert die dann problemlose Aufarbeitung direkt das stabilere **2**.

Als Zwischenstufe der Methylierung läßt sich bei Verwendung nur eines Äquivalentes LiCH_3 *Bis*(trimethylphosphin)-methylnickelchlorid (**4a**) isolieren, das aus Hexan in Form orangegelber Blättchen kristallisiert.

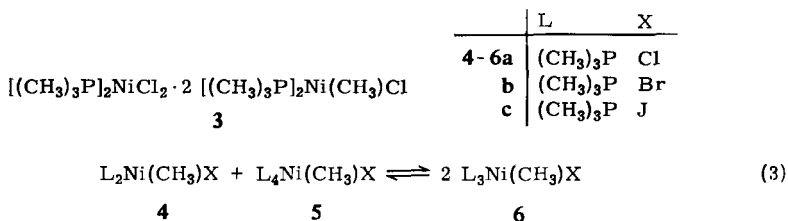
4a wird in THF durch NaBr oder NaJ umhalogeniert. Aus Hexan kristallisieren die Komplexe *Bis*(trimethylphosphin)-methylnickelbromid (**4b**) (rote Nadeln) bzw. *Bis*(trimethylphosphin)-methylnickeljodid (**4c**) (braune Blättchen).

Bei Verwendung von $2/3$ Äquivalenten LiCH_3 wird eine weitere Zwischenstufe isoliert, die aus Hexan in langen roten Nadeln kristallisiert. Auf Grund von analytischen und NMR-spektroskopischen Befunden kann sie als Additionsverbindung $\text{L}_2\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (**3**) formuliert werden. Ihre Synthese ist auch aus den angegebenen Bestandteilen in Hexan bei richtiger Stöchiometrie durchführbar und

⁸⁾ O. Dahl, Acta chem. scand. 23, 2342 (1969).

liefert quantitative Ausbeuten. Etwa vorhandenes überschüssiges L_2LiCl_2 oder **4a** kristallisiert neben **3** aus. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen lassen sich nur deuten, wenn in Lösung eine mehr oder weniger vollständige Dissoziation in die Komponenten angenommen wird (s. u.).

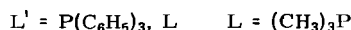
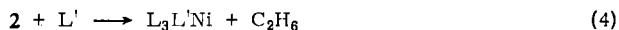
4a–c nehmen zwei weitere Äquivalente des Phosphinliganden auf und bilden dann braune kristalline Verbindungen der Zusammensetzung $L_4Ni(CH_3)X$ (**5a–c**). Ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist sehr gering. Trotzdem erhält man aber von den 1 : 1-Gemischen **4a/5a**, **4b/5b** und **4c/5c** rote bis violette Lösungen.



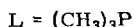
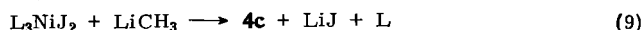
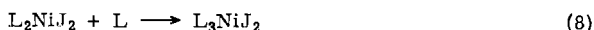
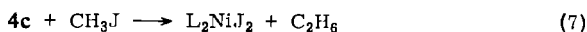
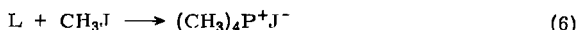
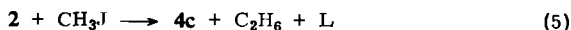
Aus Hexan, Benzol oder THF werden jedoch Komplexe der Zusammensetzung $L_3Ni(CH_3)X$ (**6**) nicht erhalten. Alle Kristallisate erweisen sich als Gemische der Ausgangsverbindungen in wechselndem Verhältnis.

Reaktionen

Kristalle von **1** und **2** zersetzen sich oberhalb von 60 bzw. 95° zu Äthan, Nickel und Trimethylphosphin. Daneben wird etwas Tetrakis(trimethylphosphin)-nickel(0)^{9,10} gebildet. Organophosphinkomplexe des nullwertigen Nickels werden zum Hauptprodukt, wenn **2** bei 50° in Hexan längere Zeit mit weiterem Phosphin reagieren kann.



Methyljodid, welches etwa die $LiCH_3$ -Lösung von der Darstellung her enthält, ist die Ursache dafür, daß zuweilen bei der Synthese von **1** und **2** geringere Ausbeuten und als Nebenprodukt **4c** erhalten werden. Methyljodid reagiert nämlich schon bei tiefen Temperaturen in recht komplizierter Weise mit **2** weiter:



⁹⁾ C. A. Tolman, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2953 (1970).

¹⁰⁾ H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 903 (1970).

4c läßt sich aus der Primärreaktion (5) in geringen Ausbeuten (ca. 10%) isolieren. Die Hauptprodukte sind Tetramethylphosphoniumjodid und L_3NiJ_2 ⁸⁾. Dieses reagiert auch seinerseits glatt mit einem Äquivalent $LiCH_3$ unter Bildung von **4c**.

Eigenschaften

Die Dimethylnickel-Verbindungen **1** und **2** besitzen, verglichen mit analogen Verbindungen des Palladiums und Platins, eine größere Reaktivität. So zersetzen sich die Kristalle an der Luft explosionsartig. Vor dem Handhaben größerer Mengen muß daher gewarnt werden.

Die hier beschriebenen Methylnickel-Verbindungen werden auch bei Luftzutritt in Lösung rasch zersetzt, wobei alle Ni—C-Bindungen gespalten werden. Wasser greift nur die Dimethylverbindungen an, während **4a—c** aus ihren wäßrigen Lösungen unzersetzt zurückgewonnen werden. Auch primäre Alkohole reagieren mit **1** und **2** unter Methanentwicklung.

Acylhalogenide werden durch Methylnickel-Verbindungen in Ketone übergeführt. Aus Umsetzungen von **4a** mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid ließen sich Aceton bzw. Acetophenon erhalten.

Durch Trimethylphosphin stabilisierte Methylnickel-Komplexe weisen sich durch ihre gute Löslichkeit in unpolaren Solventien als kovalente Verbindungen aus. Ihre Reaktionen lassen eine verhältnismäßig geringe Polarität der Ni—C-Bindung erkennen.

IR-Spektren

Das Spektrum des Bis(trimethylphosphin)-nickeldichlorids ist in den Bereichen 1250—1000 und 650—410/cm bandenfrei. Daher lassen sich bei den Methylnickel-Komplexen die zwischen 487 und 526 sowie 1148 und 1174/cm auftretenden Banden der asymmetrischen Ni—C-Valenzschwingung und der sie begleitenden symmetrischen Deformationsschwingung der Ni—CH₃-Gruppe mit Sicherheit zuordnen. Auf Grund der Befunde bei analogen Komplexen des Palladiums¹¹⁾ und Platins¹²⁾ entsprechen sie in Lage und Intensität den Erwartungen.

Aus der Zahl der gefundenen Absorptionen sind Rückschlüsse auf die Geometrie der Komplexe in Lösung möglich.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Methylnickel-Verbindungen in Nujol-Lösung (st = starke, m = mittelstarke Intensität)

Komplex	$\delta_s Ni-CH_3$ (cm ⁻¹)	$\nu_{as} Ni-C$ (cm ⁻¹)
1	1150 st	507 m
2	1148 st	487 m
3	1161 st	520 m
4a	1161 st	526 m
4b	1158 st	523 m
4c	1152 st	518 m
5a	1170 m	—
5b	1172 m	—
5c	1174 m	—

11) G. Calvin und E. G. Coates, J. chem. Soc. [London] 1960, 2008.

12) D. M. Adams, J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1960, 2047.

Nur eine infrarotaktive Ni—C-Valenzschwingung wird bei *trans*-L₂Ni(CH₃)₂ (Punktgruppe D_{2h} im P₂NiC₂-Gerüst) und ebenso bei *trans*-L₃Ni(CH₃)₂ (D_{3h}) erwartet. Bei C_{2v}- bzw. C_s-Symmetrie sollten in diesem Bereich zwei Banden gefunden werden¹³⁾, während gleichzeitig δ_sNi—CH₃ und auch δ_sPC₃ aufspalten sollten^{11, 12)}. Eine solche Aufspaltung wird aber in keinem Fall beobachtet.

In *trans*-Bis(trimethylphosphin)-nickeldichlorid liegt νNi—Cl bei 403/cm¹⁴⁾, in vergleichbaren Komplexen mit einer durch den Diphosphinliganden erzwungenen *cis*-Struktur liegt dieselbe Schwingung im Bereich 313—330/cm¹⁵⁾. Die starke langwellige Verschiebung dieser Bande bis zu 273/cm in **4a** läßt sich nur durch den Einfluß einer *trans*-ständigen Methylgruppe erklären.

Das Spektrum einer Nujol-Lösung von **3** weist beide Banden auf: νNi—Cl bei 404 und 273/cm. Da **3** in einer oligomeren Struktur mit brückenbildenden Chloratomen größere Verschiebungen seiner Ni—Cl-Banden zeigen müßte, schließen wir für die Lösung auf eine Dissoziation in die Monomeren.

Im Bereich 360—300/cm wird bei den meisten Komplexen eine breite Bande sehr geringer Intensität gefunden, welche der Ni—P-Valenzschwingung zukommen sollte, jedoch bleibt diese Zuordnung vorerst unsicher.

¹H-NMR-Spektren

Bei Temperaturen oberhalb von —10° erscheinen die Resonanzen der an das Nickel gebundenen Methylgruppen aller Substanzen als Singulettts bei τ 10.8—11.3. Eine solche Singulettstruktur nehmen in diesem Temperaturbereich auch die Signale der Trimethylphosphinprotonen an. Bei —60 bis —70° werden für letztere dann aber die Pseudotriplettstrukturen der Kopplungssysteme H₉PP'H₉ beobachtet¹⁶⁾, wie sie für *trans*-ständige Trimethylphosphinliganden mit starker P-P'-Kopplung typisch sind¹⁷⁾.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Methylnickel-Komplexe (60 MHz)

Komplex	τ ^{a)}		J(PH) ^{b)}	
	P—CH ₃	Ni—CH ₃	N ^{c)}	J(PNiCH)
1	9.5 S	11.1 S	6.0 T'	9.1 T
2	9.5 D ^{d)}	11.3 S	S'	12.8 Q
3	9.5 S	11.1 S	(6.0 T') ^{e)}	10.5 T
4a	9.5 S	11.1 S	(6.0 T') ^{e)}	10.5 T
4b	9.5 S	11.0 S	6.8 T'	10.5 T
4c	9.4 S	10.9 S	6.8 T'	10.5 T
5a	9.5 S	11.2 S	f)	f)
5b	9.5 S	11.1 S	f)	f)
5c^{f)}				

^{a)} Bei 35° in Toluol gegen TMS als externen Standard (τ = 10). — ^{b)} Bei —60°. — ^{c)} N = |2J(PH) - 4J(P'H)| im Pseudotriplett T' der H₉PP'H₉-Spinsysteme. — ^{d)} 2J(PH) = 5.6 Hz. — ^{e)} s. Text. — ^{f)} Zu geringe Löslichkeit. S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, S' = breites Signal mit Δν 1/2 = 6 Hz.

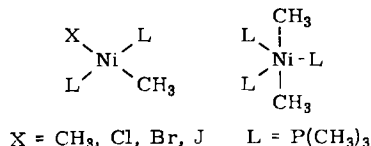
¹³⁾ A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson und E. F. Bentley, Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy, S. 168—171, Academic Press, London, New York 1970.

¹⁴⁾ G. E. Coates und C. Parkin, J. chem. Soc. [London] 1963, 421.

¹⁵⁾ P. M. Boorman und A. J. Carty, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 101 (1968).

¹⁶⁾ R. K. Harris, Canad. J. Chem. 42, 2275 (1964).

Die NiCH_3 -Signale zeigen unter diesen Bedingungen Multiplizitäten, welche durch die Anzahl der koppelnden ^{31}P -Kerne bestimmt werden. Dabei ordnen wir ein 1 : 2 : 1-Triplett einer *trans*-quadratisch planaren (D_{2h}), ein 1 : 3 : 3 : 1-Quartett der trigonal bipyramidalen (D_{3h}) Ligandenanordnung zu.



Obwohl nicht ausgeschlossen ist, daß ein Triplett der NiCH_3 -Protonen auch durch Kopplung in einem $\text{H}_3\text{PP}'\text{H}'_3$ -Spinsystem der *cis*-Struktur verursacht werden kann, lassen Beobachtungen bei verwandten Komplexen des Nickels, Palladiums und Platins^{3,18)} den Schluß zu, daß eine P-P-Kopplung zwischen *cis*-Positionen klein genug sein sollte, um statt des gefundenen Triplettts die Aufspaltung zu einem Dublett von Dubletts hervorzurufen.

Eine Deutung der Verhältnisse bei Raumtemperatur durch paramagnetischen Kontakt ist nicht möglich, da keine dafür ausreichend großen Verschiebungen der Signale feststellbar sind. Eine durchschnittliche Kopplungskonstante $^2J(\text{PH}) = 0$ in einem Gemisch aus komplex gebundenem und freiem Ligand kommt als Ursache für die Singulettstruktur der PCH_3 -Signale¹⁹⁾ auch nicht in Betracht, weil die dafür notwendige Menge an freiem Ligand nicht gegeben ist.

Dieses Relaxationsphänomen der scheinbaren H-P-Entkopplung läßt sich aber gut erklären, wenn ein Austausch der Phosphinliganden angenommen wird. Unter solchen Bedingungen ist das Erscheinungsbild der Spektren abhängig von den Größen $^2J(\text{PCH})$, $^4J(\text{P}'\text{NiPCH})$, $^2J(\text{PNiP}')$ und der Verweilzeit t des Phosphinliganden im Komplex²⁰⁾. Für die PCH_3 -Gruppen wird bei raschem Austausch ein Singulett erwartet, wenn $^2J(\text{PNiP}') \gg ^2J(\text{PCH})$. Die beobachteten Pseudotriplettstrukturen zeigen, daß diese letzte Bedingung bei allen Komplexen erfüllt ist¹⁶⁾. Bei noch rascherem Austausch wird aus dem Singulett wieder ein Dublett mit $^2J(\text{PCH})$ des im zeitlichen Mittel komplex gebundenen Trimethylphosphins. Eine solche Aufspaltung sollten alle diese Komplexe bei genügend hohen Temperaturen erkennen lassen. Tatsächlich zeigt aber nur **2**, bei dem dieser Austausch schon bei Raumtemperatur rasch genug ist, ein Dublett. Dieses wird beim Abkühlen zum Singulett und erscheint bei -70° durch Kopplung im Sinne eines $(\text{H}_3\text{P})_3 - \text{D}_{3h}$ -Systems verbreitert.

Zugesetztes Trimethylphosphin erscheint erst bei -60° als neues Dublettsignal. Dieser Befund zeigt, daß bei höheren Temperaturen ein Ligandenaustausch einsetzt. Durch Zusatz wachsender Mengen an Trimethylphosphin bei Raumtemperatur läßt

17) 17a) J. M. Jenkins und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] A 1966, 770; 17b) D. A. Duddell, J. G. Evans, P. L. Goggin, R. G. Goodfellow, A. J. Rest und J. G. Smith, ebenda A 1969, 2134; 17c) J. R. Moss und B. L. Shaw, ebenda A 1966, 1793.

18) 18a) F. H. Allen und A. Pidcock, J. chem. Soc. [London] A 1968, 2700; 18b) R. J. Cross und R. Wardle, ebenda A 1970, 840.

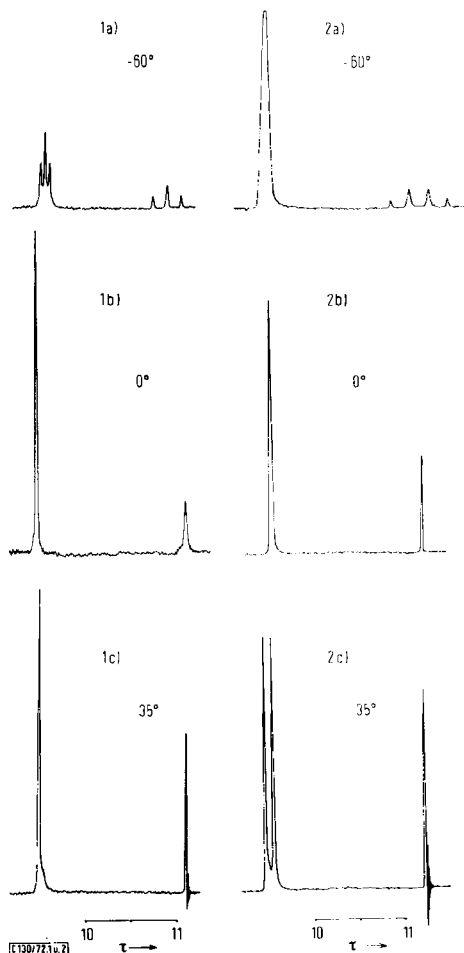
19) A. Shiotani, H. F. Klein und H. Schmidbauer, J. Amer. chem. Soc. 93, 1555 (1971).

20) J. P. Fackler, J. A. Fetchin, J. Mayfew, W. C. Seidel, T. J. Swift und M. Weeks, J. Amer. chem. Soc. 91, 1941 (1969).

sich die beobachtete Kopplungskonstante $\bar{J}(2J(\text{PH}) \approx J_g)$ proportional zum Molenbruch x_f des zugesetzten Phosphins nach der Beziehung $\bar{J} = x_g J_g + x_f J_f$ verkleinern, durch $\bar{J} = 0$ führen und bei hohen Phosphinkonzentrationen gegen den Wert $J_f = +2.6 \text{ Hz}$ annähern, der dem reinen Trimethylphosphin zukommt²¹⁾. $J(\text{PCH})$ hat also in **2** negatives Vorzeichen.

Die Komplexe **5a–c** sind für NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zu wenig löslich.

Das Spektrum von **3** besteht bei 35° aus zwei Singulettresonanzen (s. Tab. 2) mit dem Protonenverhältnis 9:1. Bei -60° nimmt das Signal der NiCH_3 -Protonen



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (**1**)

Abbild. 2. ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (**2**)

10% in Toluol, TMS als externer Standard ($\tau = 10 \text{ ppm}$), die Dehnung der Ordinate ist willkürlich

21) G. Mavel, Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. **1**, 251 (1969).

Tripletstruktur an, während das der Trimethylphosphinprotonen zwar eine Verbreiterung, aber keine Aufspaltung zeigt. Der Ligandenaustausch klingt in diesem System wie auch bei **4a** wahrscheinlich erst bei noch tieferen Temperaturen ab.

Unsere Dank richten wir an Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur, der mit wertvollen Anregungen und großzügiger Gewährung von Institutsmitteln diese Arbeiten gefördert hat.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Infrarotspektren im Bereich 4000–250/cm wurden von kapillaren Nujollösungen zwischen CsJ-Scheiben mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin-Elmer erhalten. Für ¹H-NMR-Messungen stand ein 60 MHz-Gerät, A 60, der Firma Varian Ass. zur Verfügung. Die Meßtemperaturen wurden durch Eichung der Tieftemperatur-Einheit mit einer Methanolprobe bestimmt. Die C,H-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und zum Teil von Frau B. Ullrich am hiesigen Institut durchgeführt.

Bis(trimethylphosphin)-dimethylnickel (1): Zu 1.0 g [(CH₃)₃P]₂NiCl₂⁸⁾ (3.45 mMol) in 20 ccm THF werden bei –70° langsam 12 ccm 0.6*n* LiCH₃-Lösung in Äther getropft. Bei 0° werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ccm Pentan ausgewaschen. Aus dieser Lösung kristallisiert **1** in gelben Nadeln. 700 mg (2.93 mMol, 82%), Zers.-P. 69–71°.

C₈H₂₄NiP₂ (240.9) Ber. C 39.88 H 10.04 Gef. C 40.09 H 10.21

Tris(trimethylphosphin)-dimethylnickel (2): Wie oben, doch werden dem Pentan 0.5 ccm Trimethylphosphin (5.3 mMol) zugesetzt. Die orangefarbenen Prismen werden bei –20° i. Vak. getrocknet. 960 mg (3.03 mMol, 85%), Schmp. 49–51°.

C₁₁H₃₃NiP₃ (317.0) Ber. C 41.68 H 10.49 Gef. C 41.13 H 10.45

Bis(trimethylphosphin)-methylnickelchlorid (4a): Wie oben mit 6 ccm 0.6*n* LiCH₃-Lösung; aus Hexan kristallisieren 840 mg (3.22 mMol, 91%), Zers.-P. 125–126°.

C₇H₂₁ClNiP₂ (261.4) Ber. C 32.17 H 8.10 Gef. C 32.05 H 7.89

[(CH₃)₃P]₂NiCl₂ · 2[(CH₃)₃P]₂Ni(CH₃)Cl (3): Wie oben mit 4 ccm 0.6*n* LiCH₃-Lösung; aus Hexan kristallisieren 750 mg (0.93 mMol, 79%), Zers.-P. 136–137°.

C₂₀H₆₀Cl₄Ni₃P₆ (804.5) Ber. C 29.86 H 7.52 Gef. C 29.53 H 7.24

Bis(trimethylphosphin)-methylnickelbromid (4b) und -jodid (4c): 300 mg **4a** (1.15 mMol) werden in 20 ccm THF mit 1 g NaBr bzw. 1.5 g NaJ 48 bzw. 5 Stdn. bei 20° gerührt. Aus Hexan kristallisieren 270 mg **4b** (0.88 mMol, 77%), rote Nadeln, Zers.-P. 117–119°, bzw. 320 mg **4c** (0.91 mMol, 79%), braune Blättchen, Schmp. 99–100°.

C₇H₂₁BrNiP₂ (305.8) Ber. C 27.49 H 6.92 Gef. C 27.56 H 6.83

C₇H₂₁INiP₂ (353.5) Ber. C 23.98 H 5.99 Gef. C 23.72 H 6.17

Tetrakis(trimethylphosphin)-methylnickelchlorid (5a), -bromid (5b) und -jodid (5c): Lösungen von **4a**, **b** oder **c** werden mit einem Überschuß (5–10%) an Trimethylphosphin versetzt und bei –30° i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit, Ausb. quantitativ.

C₁₃H₃₉ClNiP₄ (413.5) Ber. C 37.76 H 9.51 Gef. C 37.45 H 9.52

5b: Dunkelbraune Kristalle, Zers.-P. 85–87°.

C₁₃H₃₉BrNiP₄ (458.0) Ber. C 34.09 H 8.59 Gef. C 33.54 H 8.20

5c: Dunkelbraune Kristalle, Zers.-P. 113–115°.

$C_{13}H_{39}NiP_4$ (505.0) Ber. C 30.92 H 7.79 Gef. C 30.73 H 7.61

*Tetrakis(trimethylphosphin)-nickel(0)*⁹⁾: 200 mg **2** (0.64 mMol) und 0.5 ccm Trimethylphosphin werden in 20 ccm Pentan 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Sublimation bei 0.1 Torr und 60° ergibt 103 mg gelbe Kristalle, Ausb. 45%.

Tris(trimethylphosphin)-triphenylphosphin-nickel(0): 300 mg **2** (0.95 mMol) und 250 mg Triphenylphosphin (0.95 mMol) werden in 20 ccm Hexan 8 Stdn. bei 50° gehalten. Nach Abfiltrieren von geringen Mengen an unlöslichem Bis(trimethylphosphin)-bis(triphenylphosphin)-nickel(0) wird kristallisiert: 340 mg orangerote Prismen, Ausb. 65%, Zers.-P. 155–156°.

$C_{27}H_{42}NiP_4$ (549.2) Ber. C 59.04 H 7.71 Gef. C 58.91 H 7.61

Umsetzung von Methylnickelkomplexen mit Acylhalogeniden: Lösungen von **1**, **3** oder **4a** in Pentan werden bei 20° langsam mit einem Überschuß von Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid versetzt. Nach Abfiltrieren vom unlöslichen blauen Nickelchlorokomplex lassen sich im Filtrat Aceton bzw. Acetophenon gaschromatographisch nachweisen.

[130/72]