

Stabile Methylnickelverbindungen, II¹⁾

Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid und verwandte Verbindungen

Hans-Friedrich Klein* und Hans Heinz Karsch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 14. Dezember 1972

Es werden Darstellung und Eigenschaften zweikerniger Methylnickelverbindungen $[\text{LNi}(\text{CH}_3\text{X})_2]$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OH}$, OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, OC_6H_5 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(*p*), O_2CH , O_2CCH_3 , Cl) beschrieben. Aus den ¹H-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen kann die Lage der Gleichgewichte zwischen *cis*- und *trans*-Formen bestimmt werden. Gemischt verbrückte Komplexe $[\text{LNi}(\text{CH}_3\text{X})] \cdot [\text{LNi}(\text{CH}_3\text{Y})]$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Y} = \text{OH}$, OC_2H_5 , OC_6H_5) werden nur in der *cis*-Konfiguration beobachtet. Mit Trimethylphosphin werden aus den zweikernigen Titelverbindungen die monomeren Komplexe $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{X}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(*p*), O_2CCH_3 , Cl) gebildet.

Stable Methylnickel Compounds, II¹⁾

Methyl(trimethylphosphine)nickel Hydroxide and Related Compounds

Methods of preparation and properties of methylnickel dimers $[\text{LNi}(\text{CH}_3\text{X})_2]$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OH}$, OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, OC_6H_5 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(*p*), O_2CH , O_2CCH_3 , Cl) are presented. The positions of equilibria of *cis* and *trans* isomers are determined from their low temperature ¹H n.m.r. spectra. Mixed bridged complexes $[\text{LNi}(\text{CH}_3\text{X})] \cdot [\text{LNi}(\text{CH}_3\text{Y})]$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Y} = \text{OH}$, OC_2H_5 , OC_6H_5) only occur in the *cis* configuration. Addition of trimethylphosphine ligands affords monomers $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{X}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(*p*), O_2CCH_3 , Cl).

Alkylnickelverbindungen beanspruchten in den letzten Jahren starkes Interesse²⁻⁶⁾. Es fehlt deshalb zwar nicht an Hinweisen auf die Existenz der verschiedensten Vertreter dieser Substanzklasse, nur selten aber sind einfache, übersichtlich zusammengesetzte Verbindungen isoliert und charakterisiert worden^{2,4)}. Deshalb haben wir vor kurzem Darstellung, Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Dimethylbis- und -tris(trimethylphosphin)nickel studiert, die unseres Wissens die bisher einfachsten Alkylnickelverbindungen überhaupt darstellen. Sie erwiesen sich als überraschend stabil und waren spektroskopisch gut charakterisierbar. Besonders auffallend war die Bereitschaft zu rasch verlaufenden Ligandenaustauschreaktionen, die für katalytische Wirkungen von großer Bedeutung sind.

¹⁾ I. Mitteil.: H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972).

²⁾ D. R. Fahey, Organomet. Chem. Rev. A 7, 245 (1972).

³⁾ P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y. H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33, 109 (1971).

⁴⁾ B. L. Barnett und C. Krüger, J. Organomet. Chem. 42, 169 (1972).

⁵⁾ H. Felkin und P. J. Knowles, J. Organomet. Chem. 37, C 14 (1972).

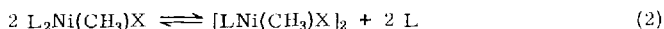
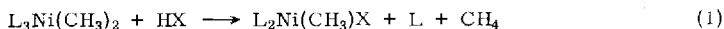
⁶⁾ S. Otsuka, M. Naruto, T. Yoshida und A. Nakamura, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 396.

Um den Einfluß anderer Substituenten auf Struktur und Reaktionsverhalten näher zu ergründen, wurden weitere einfache Derivate des genannten Grundkörpers mit Hydroxy- bzw. Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- und Carboxylat-Gruppen untersucht, über die bislang kaum Informationen vorlagen. Entsprechende Komplexverbindungen vom Typ $[L'M(X)Y]_2$ ($L' = PR_3$, terminal: $X = \text{Halogen, Alkyl, Aryl, SR}$; brückenständig: $Y = \text{Halogen, SR, PR}_2, O_2CR$) sind für Palladium und Platin in großer Zahl bekannt⁷⁻¹⁰⁾.

HO^- , RO^- etc. waren als Liganden anzusehen, die auch als Brückenbildner mit Phosphinliganden so wirkungsvoll um eine Koordinationsstelle am Nickel konkurrieren, daß mehrkernige Komplexe entstehen konnten. Im Unterschied zu den Verhältnissen bei den paramagnetischen Alkoxiden $[Ni(OR)_2]_\infty$ sollten der Diamagnetismus und die gute Löslichkeit diese Komplexe zu Modellsubstanzen machen, an denen sich NiOR-Struktureinheiten spektroskopisch und präparativ näher studieren lassen. Dazu sind eine Reihe von Isomeren möglich, über deren relative Stabilität keine Vorhersagen zu machen waren¹¹⁾.

Darstellung

Zur Synthese von hydroxo- und alkoxy-substituierten Methylnickelkomplexen bietet sich die Reaktion von Dimethylnickelverbindungen $L_nNi(CH_3)_2$ ($n = 2,3$)¹¹⁾ mit protonenaktiven Partnern HX an, bei der zunächst nur eine CH_3 -Gruppe vom Nickel abgespalten wird^{2, 12, 13)}. Diese Erwartungen wurden bestätigt.



$L(CH_3)Ni \begin{array}{c} \diagup X \\ \diagdown X \end{array} Ni(CH_3)L$	$L_2Ni(CH_3)X^a$	X	L = $(CH_3)_3P$
1	(1a)	OH	
2	(2a)	OCH ₃	
3	(3a)	OC ₂ H ₅	
4	(4a)	OSi(CH ₃) ₃	
5	5a	OC ₆ H ₅	
6	6a	OC ₆ H ₄ CH ₃ -(p)	
7	(7a)	O ₂ CH	
8	8a	O ₂ CCH ₃	
9	9a	Cl	

a) Eingeklammerte Verbindungen wurden nicht in Substanz isoliert.

7) G. Booth, Complexes of the Transition Metals with Phosphines, Arsines, and Stibines, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 1 (1964).

8) J. Chatt und J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2433.

9) R. J. Goodfellow, J. G. Evans, P. L. Goggin und D. A. Duddell, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1604.

10) J. Powell und T. Jack, *Inorg. Chem.* **11**, 1039 (1972).

11) J. Chatt und F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2363.

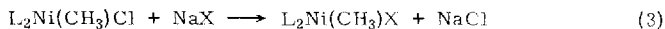
12) G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.* **78**, 591 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 581 (1966).

13) M. L. H. Green und M. J. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 639.

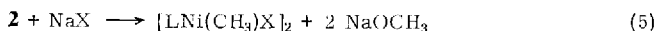
Einige Liganden X verdrängen im Zuge dieser Umsetzung nach (2) einen der Trimethylphosphinliganden und bilden Brückenstruktureinheiten dimerer Komplexe. So wurden in glatter Reaktion und mit hohen Ausbeuten die neuen zweikernigen Komplexe **1–4** und die einkernigen Verbindungen **5a** und **6a** erhalten. Wasser reagiert allerdings bei Raumtemperatur nur zögernd nach Gl. (1) und (2) und bildet 90% Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (**1**). Mit primären Alkoholen und Trimethylsilanol beginnt die Gasentwicklung bereits bei -50°C . Ebenfalls sehr glatt reagieren Phenol und *p*-Kresol, allerdings nur nach Gl. (1). Die monomeren Komplexe **5a** und **6a** lassen sich hier nicht in die zweikernigen Verbindungen **5** und **6** überführen.

Eine weitere Synthese geht von Methylbis(trimethylphosphin)nickelchlorid aus und führt nach Gl. (3) wieder zu den Komplexen **1–3**, **5a** und **6a**, wobei sich gegebenenfalls ein Prozeß nach Gl. (2) als Folgereaktion anschließt.

Die auf breiter Basis anwendbare Methode zur Darstellung der verbrückten Methylnickelkomplexe beruht darauf, daß stärker acide und/oder schwerer flüchtige Verbindungen HX in **2** beide Brücken austauschen, da sich Methanol nach Gl. (4) aus dem Gleichgewicht entfernen läßt.



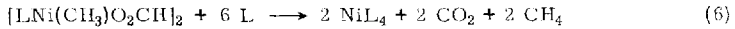
2



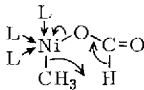
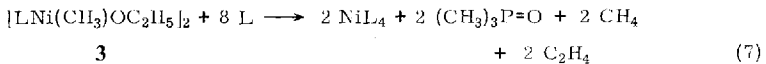
Nach dieser Methode sind alle verbrückten Komplexe **1–9** in guten Ausbeuten zugänglich. Darüber hinaus läßt sich eine Reaktion nach (5) (z. B. mit $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$ in Äther) verwirklichen, da bei unterschiedlichen Löslichkeiten der korrespondierenden Alkalisalze das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird.

Reaktionen

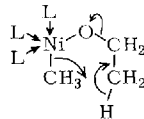
Die hier beschriebenen Methylnickelverbindungen lösen sich in Gegenwart von überschüssigem Phosphinligand mit dunkelroter Farbe und zeigen an, daß höhere Koordination¹⁾ (5 oder 6) erreicht wird. Zwei mol Trimethylphosphin spalten die dimeren Komplexe **1–9** in Lösung in die monomeren Methylbis(trimethylphosphin)nickelverbindungen, von denen aber nur **5a**, **6a**, **8a** und **9a** in reiner Form bei Raumtemperatur stabil sind. Während **1a–4a** aus dem Gleichgewicht (2) in Substanz nicht isoliert werden können, da sie unter Abgabe von Phosphinligand wieder dimerisieren, ist für das Scheitern der Isolierungsversuche beim Methylbis(trimethylphosphin)nickel-formiat (**7a**) eine Zersetzungsreaktion nach Gl. (6) verantwortlich. In Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin liefert das dimere Formiat **7** in Lösung unter Gasentwicklung als einziges isolierbares Produkt Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0). Im Gasraum läßt sich CO_2 nachweisen.



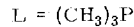
7



7a + L



3a + L



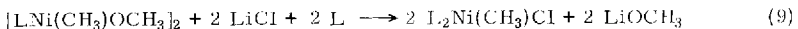
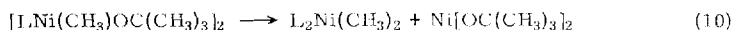
Ebenfalls zum NiL₄ führt eine Fragmentierungsreaktion von **3** in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin. Nach Gl. (7) findet sich der Sauerstoff des Äthylatliganden im Trimethylphosphinoxid wieder.

Für die Reaktionen nach Gl. (6) und (7) ist die Annahme plausibel, daß die intermediär gebildeten Komplexe **7a** und **3a** unter Hilfestellung durch weitere Phosphinliganden über die formulierten cyclischen Übergangszustände im Sinne von intramolekularen Redoxvorgängen in thermodynamisch stabilere Produkte zerfallen.

1 und **2** reagieren mit Acetylaceton (acacH) nach Gl. (8a,b) zu monomerem Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonat (**10**).

**1****10****2**

Eine Darstellung von **2** gemäß Gl. (3) gelingt nicht bei Verwendung von LiOCH₃. Andererseits bildet sich aber das Chlorid **9a** aus dem Methylat **2** in Gegenwart von Trimethylphosphin und LiCl im Sinne von Gl. (9). Diese Beobachtung zeigt jetzt einen Weg, die früher angegebene Synthese für **9a**¹⁾ erheblich zu verbessern (s. exp. Teil). Das bisherige Verfahren reagierte auf kleine Abweichungen von der stöchiometrischen Menge an LiCH₃ mit empfindlichen Ausbeuteverlusten.

**2****9a**

Eine zu **4** analoge *tert*-Butylverbindung [LNi(CH₃)OC(CH₃)₃]₂ konnte nicht erhalten werden. Nach Gl. (3) wird mit X = OC(CH₃)₃ violettes, unlösliches Nickeldi-*tert*-butylat erhalten. Als weitere Zersetzungsprodukte entstehen nach kurzen Reaktionszeiten etwas L₂Ni(CH₃)₂ neben den Ausgangsverbindungen, nach längerer

Dauer NiL_4 und kolloidales Metall. Eine intermediär gebildete Methylnickelverbindung disproportioniert vermutlich rasch nach Gl. (10) mit anschließender Zersetzung der Dimethylnickelverbindung¹⁾.

Eigenschaften

Alle hier beschriebenen Komplexverbindungen sind bei Raumtemperatur in kristalliner Form und in Lösung lange Zeit stabil. Luftsauerstoff spaltet alle Ni—C-Bindungen in Lösung und an der Oberfläche der Kristalle. Daher sind viele dieser Substanzen, vor allen **1**, an der Luft selbstentzündlich. Ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ist durch die Lage des Hydrolysegleichgewichtes bedingt, wie es für **2** in Gl. (4) formuliert ist. Molekülmasse-Bestimmungen in Lösung lassen bei den Komplexen **1–9** eine Assoziation zu Dimeren erkennen, während bei **5a**, **8a** und **9a** das einfache Formelgewicht gefunden wird. Ihre gute Löslichkeit in unpolaren Solventien charakterisiert sie als nicht-ionogene Verbindungen. In Tab. 1 sind Farbe, Schmelz- und/oder Zersetzungspunkte sowie die Löslichkeit der Substanzen zusammengestellt.

Tab. 1. Eigenschaften der Methylnickelverbindungen **1–10**, **5a**, **6a** und **8a**

Komplex	Farbe	Schmp. (°C)	Zers.-Temp. (°C)	Löslichkeit ^{a)}		
				n-Pentan	Toluol	Äther
1	braun		>100	+	+++	++
2	braun	98–100	>100	+++	+++	+++
3	braun		>43	+++	+++	+++
4	dunkelbraun	96–98	>125	+++	+++	+++
5	dunkelbraun	98–100	>107	+	+++	++
6	hellbraun		>146	++	+++	+++
7	dunkelbraun		>85	—	++	++
8	braun	114–116	>116	+	++	++
9	rotbraun		>93	—	++	++
10	hellbraun	72–74	>150	++	+++	+++
5a	gelb	159–161	>166	++	+++	+++
6a	gelb	138–140	>140	+++	+++	+++
8a	gelb	96–97	>154	++	+++	+++

^{a)} Löslichkeit in 10 ml Lösungsmittel bei 20°C: — = <1 mg, + = 1–10 mg, ++ = 10–100 mg, +++ = >100 mg.

Infrarotspektren

Alle Komplexe wurden als Nujolverreibungen in kapillarer Schichtdicke vermessen.

Zur Charakterisierung der NiCH_3 -Gruppe lassen sich die Banden der Ni—C-Valenzschwingung im Bereich von $530\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ und der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung ($1145\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$) verwenden. Sie entsprechen in Lage und Intensität denen anderer Methylnickelkomplexe und sind in den meisten Fällen sofort zu erkennen¹⁾. In den Spektren von **2–6** erscheint die CH_3 -Deformationsschwingung aufgespalten, was sonst nicht beobachtet wird (s. Tab. 2).

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen der Methylnickelverbindungen **1–10**, **5a**, **6a** und **8a** in Nujol-Lösung (cm^{-1})

Komplex	$\delta_s \text{NiCH}_3$	$\nu \text{Ni}-\text{C}$	$\nu \text{Ni}-\text{O}$ ($\nu \text{Ni}-\text{Cl}$)	$\nu \text{O}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}, \text{Si}$)	
1	1158 st	544 m	468 s		
2	1155 m 1148 m	543 st	440 m	1094 st 1032 st	
3	1155 m 1150 m	557 st	440 s	1113 st 1043 st	
4	1156 m 1150 Sch	530 m	493 m	917 sst (b) 903 Sch	
5	1164 st 1154 st	533 m	498 m		
5a	1159 st	579 m	521 st ^{a)}		
6	1165 st 1155 m	542 m	500 m		
6a	1162 st	558 m	481 m ^{a)}		
7	1153 st	537 m		1620 sst 1603 sst 1349 sst 1345 sst	ν_{as} ν_{s}
8	1157 st	536 s		1600 sst 1442 sst	ν_{as} ν_{s}
8a	1153 s	529 s	318 s ^{a)}	1606 sst 1382 sst	ν_{as} ν_{s}
9	1156 st	527 m	302 st 280 st		
10	1157 m	533 m	455 m	1585 sst 1526 Sch 1521 sst 1457 st	

^{a)} Versuchsweise Zuordnung.

Die OH-Valenzschwingung in **1** liegt als intensive, sehr scharfe Bande bei relativ hoher Frequenz (3674 cm^{-1}). Im *O*-deuterten Komplex findet sie sich mit 2718 cm^{-1} im erwarteten Bereich. Eine Assoziation von **1** über Wasserstoffbrücken läßt sich damit ausschließen. Zwei starke breite Banden (818 und 497 cm^{-1}), von denen die höherfrequente nach *O*-Deuterierung bei 663 cm^{-1} erscheint, lassen sich mit OH-Deformationsschwingungen an einem Ni_2O_2 -Vierring verbinden (Tab. 3).

Tab. 3. Infrarotspektren von Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (**1**) und -deuteriod (cm⁻¹)

[LNi(CH ₃)OH] ₂	[LNi(CH ₃)OD] ₂	Zuordnung
3674 st		νOH
	2718 st	νOD
	1434 st	
	1425 st	δ _{as} PCH ₃ , NiCH ₃
	1412 st	
	1306 m	
	1301 m	δ _s PCH ₃
	1285 st	
	1158 st	δ _s NiCH ₃
	960 sst (b)	
	941 sst	ρ ₁ PCH ₃
861 st	858 Sch	
855 st	853 st	ρ ₂ PCH ₃
818 sst (b)		δ ₁ OH
	734 sst	ν _{as} PC ₃
	678 sst	ν _s PC ₃
	663 sst (b)	δ ₁ OD
544 m	542 m	νNi—C
497 st (b)		δ ₂ OH
468 s	461 s	
440 s	440 s	νNi ₂ O ₂
377 st (b)	376 st (b)	δ _{as} PC ₃
289 m (b)	291 m (b)	νNi—P

Im Bereich der NiCl-Valenzschwingungen besitzt **9** zwei charakteristische Absorptionen bei 302 und 280 cm⁻¹. Von **9a** unterscheidet sich **9** nach Lage und Intensität der übrigen Banden nur geringfügig. Selbst die NiC-Valenzschwingungen bleiben lagekonstant¹⁾ (Tab. 4). Ein Hinweis auf die Konfiguration von **9** (*cis* oder *trans*) läßt sich aus der Aufspaltung der P—C-Valenzschwingungsbanden erhalten. Im Bereich von ν_{as}(PC₃) werden zwei Banden gefunden, während ν_s(PC₃) einfach auftritt. Diese Befunde können mit einer *trans*-Struktur (C_{2h}) in Einklang gebracht werden, da bei geringerer Symmetrie in beiden Bereichen eine größere Anzahl von Banden zu erwarten ist⁹⁾.

Im Spektrum von **2** werden zwei gleichstarke Banden im Bereich der symmetrischen CH-Valenzschwingung der OCH₃-Gruppen beobachtet, mit denen ein Bandenpaar der C—O-Valenzschwingung verknüpft ist. Aus Untersuchungen an *cis*-konfigurierten Komplexen mit ungleichen anionischen Brücken ergeben sich Hinweise darauf, daß hier eine Nichtäquivalenz der OCH₃-Brücken in der *cis*-Form als Ursache der Aufspaltung anzusehen ist (Tab. 5).

Tab. 4. IR-Absorptionen der Methylnickelcarboxylate **7**, **8** und **8a** sowie des dimeren Methylnickelchlorids **9** in Nujol-Lösung (cm^{-1}) [$\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$]

$\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{CCH}_3$ 8a	$[\text{LNi}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{CCH}_3]_2$ 8	$[\text{LNi}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{CH}]_2$ 7	$[\text{LNi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ 9	Zuordnung
1606 sst	1600 sst	1620 Sch 1603 sst		$\nu_{\text{as}}\text{OCO}$
(1430 m)	1442 sst	(1429 st)	(1431 Sch)	} $\nu_{\text{s}}\text{OCO}$ ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$)
(1417 m)	1428 sst	1396 sst	(1419 st)	
1382 sst	(1415 Sch)	1349 sst 1345 sst	(1413 Sch)	
1331 st	1349 m			$\delta_{\text{s}}\text{CCH}_3$
1300 s	1308 s	1307 m	1308 m	$\delta_{\text{s}}\text{PCH}_3$
1281 st	1290 Sch 1284 st 1281 Sch	1291 st 1285 Sch	1290 st	
1177 m	1157 st	1153 st	1156 st	$\delta_{\text{s}}\text{NiCH}_3$
1040 s	1048 m			ρCCH_3
1012 m	1029 m			$\rho_1\text{PCH}_3$
958 sst	960 sst 948 st	960 sst 945 st	960 sst 943 sst	
941 Sch 924 m	940 st			$\nu\text{C}-\text{C}$
860 st	861 st 852 s	857 m 848 m	862 st 853 m	$\rho_2\text{PCH}_3$
		772 st		$\delta_{\text{s}}\text{OCO}$
732 st	734 st 728 st	734 st	740 st 734 st	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$
	687 st			$\delta_{\text{s}}\text{OCO}$
670 st	673 st	676 st	679 st	$\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$
618 m	626 m 618 s			δCCOO
529 s	536 s 527 s	537 m 423 m	527 m	$\nu\text{Ni}-\text{C}$
371 m (b)	398 s	387 m	397 m	$\delta_{\text{as}}\text{PC}_3$
317 s	338 m 326 m	328 m		
			302 st 280 st	$\nu\text{Ni}-\text{Cl}$

Die Zuordnung der Banden im Spektrum von **4** beruht auf einem Vergleich mit den Spektren der dimeren O-verbrückten Dialkylgallium-trimethylsilanolate¹⁴⁾ und des polymeren Nickel-bis(trimethylsilanolats)¹⁵⁾ (Tab. 5).

Über schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Metall-acetylacetonaten ist in zahlreichen Arbeiten berichtet worden¹⁶⁾; mit diesem Material kann auch eine Zuordnung der Banden von **10** versucht werden (Tab. 6).

Carboxylat-Anionen treten in Metallkomplexen als einzähnige oder als zwei-zähnige Liganden auf. Dabei gilt eine große Differenz der Lage der Valenzschwingungen des CCO_2 -Gerüsts $\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$ als typisch für einzähnige Funktion^{17,18)}. Ein Vergleich dieser Differenzen bei **8a** (224 cm^{-1}) und **8** (158 cm^{-1}) macht eine Struktur

¹⁴⁾ H. Schmidbauer und F. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966).

¹⁵⁾ H. F. Klein, unveröffentlicht.

¹⁶⁾ J. R. Ferraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, S. 89, Plenum Press, New York 1971.

¹⁷⁾ G. Winkhaus und P. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 51 (1967).

¹⁸⁾ T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1965**, 3632.

Tab. 5. IR-Absorptionen von Methyl(trimethylphosphin)nickel-methylat (2), -äthylat (3) und -trimethylsilanolat (4) (cm⁻¹)

[LNi(CH ₃)OCH ₃] ₂ 2	[LNi(CH ₃)OC ₂ H ₅] ₂ 3	[LNi(CH ₃)OSi(CH ₃) ₃] ₂ 4	Zuordnung
2798 st	2717 s		ν ₈ CH (OCH ₃) ₂
2777 st	2690 s		
1434 Sch	1434 Sch	1431 Sch	
1419 st	1419 st	1419 st	δ _{as} CH ₃
	1367 st	1413 Sch	
	1351 s		
1301 st	1301 st	1305 m	
1284 st	1283 st	1301 m	δ _g PCH ₃
1279 st		1284 st	
		1253 st	δ _g SiCH ₃
		1241 st	
1155 m	1155 m	1156 m	δ _g NiCH ₃
1149 Sch	1150 Sch	1150 Sch	
1094 st	1113 st		
	1089 st		
1032 st	1063 st		νCO + νCCO
	1043 st		
		973 Sch	
		953 Sch	νSi—O
950 sst	955 sst	938 sst (b)	
938 sst	936 sst	917 sst (b)	ρ ₁ PCH ₃
		903 Sch	
	906 m		
	879 m		νCCO
851 Sch	847 m	846 st	ρ ₂ PCH ₃
844 st			
		830 st (b)	ρ ₁ SiCH ₃
		825 Sch	
		747 st	ρ ₂ SiCH ₃
730 st	728 st	732 Sch	ν _{as} PC ₃
		676 st	ν _{as} SiC ₃
674 st	674 st	672 Sch	ν ₈ PC ₃
		619 s	ν ₈ SiC ₃
543 st	557 st	530 m	νNi—C
	545 st		
440 m	440 s (b)	493 m	
384 m	380 m	417 m	
363 m	363 s	387 m	
318 m	316 s (b)	326 s	
285 s	287 s	294 m	
266 s	272 s		

mit μ -oxo-Brücken über nur *ein* Sauerstoffatom jeder Carboxylatgruppe in **8** nicht wahrscheinlich (Tab. 4). Wie die verwandten dimeren Carboxylate des Palladiums und Platins¹⁰⁾ sollte daher **8** eher eine Achtringstruktur besitzen.

¹H-NMR-Spektren

Viele der hier beschriebenen Komplexverbindungen tauschen in Lösung Liganden aus. In einem geeigneten Lösungsmittel läßt sich durch Abkühlen aber immer eine Temperatur erreichen, bei welcher die Austauschprozesse ihren Einfluß auf das Erscheinungsbild der NMR-Spektren gerade verloren haben. Zur genauen Bestimmung der Kopplungsparameter wurde von diesem Punkt aus, wenn möglich, um weitere 20°C abgekühlt. Unterhalb der so definierten Meßtemperaturen ließ sich dann,

Tab. 6. IR-Spektrum des Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonats (**10**) (cm^{-1})

$\text{LNi}(\text{CH}_3)\text{acac}$ 10	Zuordnung	$\text{LNi}(\text{CH}_3)\text{acac}$ 10	Zuordnung	
3090 s	$\nu_s\text{CH}(\text{acac})$	959 sst	$\rho_1\text{PCH}_3$	
1585 sst	} $\nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{C}=\text{O}$	944 st	$\nu\text{C}-\text{CH}_3 + \nu\text{C}-\text{O}$	
1526 Sch		936 Sch		
1521 sst		854 st		$\rho_2\text{PCH}_3$
1457 st		791 m		δCH oder νRing
1436 Sch	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	769 st	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$	
1425 Sch		736 st		$\nu_s\text{PC}_3$
1418 st		678 st		$\delta\text{Ring} + \nu\text{Ni}-\text{O}$
1400 sst		665 s		δRing
1395 Sch		606 st		$\nu\text{Ni}-\text{C}$
1307 m	$\delta_s\text{PCH}_3$	533 m	$\nu\text{Ni}-\text{O}$	
1287 st		455 m	δRing	
1282 st	$\nu\text{C}-\text{CH}_3 + \nu\text{C}-\text{C}$	432 s	δRing	
1265 s		395 m		
1193 m	$\delta\text{CH}(\text{acac})$	303 s	$\nu\text{Ni}-\text{O} + \delta\text{Ring}$	
1157 m	$\delta_s\text{NiCH}_3$	274 s	$\nu\text{Ni}-\text{P}$	
1024 st	$\rho\text{CH}_3(\text{acac})$			

abgesehen von geringen Temperaturshifts, keine weitere Änderung in den Spektren feststellen. Tab. 7 gibt eine Übersicht der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

a) Zweikernige Komplexe in reinen *cis*- und *trans*-Formen

In den Spektren von **2** und **3** wird ein Dublett der NiCH_3 -Protonen beobachtet, das eine Kopplung mit *einem* *cis*-ständigen ^{31}P -Kern anzeigt. Das PCH_3 -Signal erscheint als Dublett mit einer für komplex gebundenes Trimethylphosphin typischen Kopplungskonstanten. Im Bereich der OCH_3 -Resonanz weist **2** *zwei* Signale gleicher Intensität auf, von denen das höherfrequente als Singulett, das andere aber als Tripletts erscheint (Abb. 1). In ähnlicher Weise zeigt **3** in diesem Bereich zwei Quartetts der OCH_2 -Gruppen im Verhältnis 1:1, von denen wiederum das niederfrequente aus Tripletts besteht. Die beobachteten Multiplizitäten beweisen ebenfalls das Vorliegen der *cis*-Form, wobei die long-range-Kopplung (*trans*- PNiOCH) diejenige Brücke markiert, die sich gegenüber zwei äquivalenten Phosphinliganden befindet.

In den Spektren von **7** und **8** wird nur ein einziges Signal der brückenbildenden Liganden gefunden. Dem Singulett des Acetatliganden entspricht jetzt ein *Dublett* der Formiatprotonen bei höherer Frequenz, wie es jeweils für eine *trans*-Form erwartet wird. Die Kopplung (*trans*- PNiOCH) ist in **7** mehr als dreimal so groß wie in **2** oder **3**, vermutlich weil statt eines sp^3 -Kohlenstoffs der Alkoholatliganden ein sp^2 -Kohlenstoff der Formiatbrücke in den analogen Kopplungsweg tritt. Eine genaue Untersuchung läßt hier noch eine zweite Kopplung (*cis*- PNiOCH) erkennen, die eine zusätzliche Dublettstruktur beider Peaks bewirkt. Spinentkopplung der ^{31}P -Kerne erzeugt bei den CH -Resonanzen ein Singulett.

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methylnickelkomplexe **1–10**, **5a**, **6a**, **8a** und **9a**
 (TMS als interner Standard: $\tau = 10, 100$ MHz)

Komplex	Solvens	t / -20°C	NiCH_3 (τ)	$^3J(\text{PH})$ (Hz)	PCH_3 (τ)	$^2J(\text{PH})$ (Hz)	OR, O_2CR
1	<i>cis</i>	Pyridin -40°C	10.92 D	6.5	9.02 D	8.9	$\tau \text{ OH} = 11.90 \text{ Sa}^1$ $\tau \text{ OH} = 10.00 \text{ Sb}^1$
	<i>trans</i>		10.78 D	7.0	9.05 D	9.0	$\tau \text{ OH} = 11.14 \text{ S}$
2	<i>cis</i>	Toluol $+10^\circ\text{C}$	10.91 D	5.7	9.24 D	9.2	$\tau \text{ OCH}_3 = 6.58 \text{ Sa}^1$ $\tau \text{ OCH}_3 = 6.89 \text{ Tb}^1$ <i>trans</i> $^4J(\text{PH}) = 2.3 \text{ Hz}$
3	<i>cis</i>	Toluol $+10^\circ\text{C}$	10.86 D	5.6	9.27 D	9.2	$\tau \text{ OCH}_2 = 6.09 \text{ Qa}^1, \text{c}^1$ $\tau \text{ CH}_3 = 8.42 \text{ Ta}^1, \text{c}^1$ $\tau \text{ OCH}_2 = 6.63 \text{ b}^1, \text{c}^1, \text{d}^1$ $\tau \text{ CH}_3 = 8.60 \text{ Tb}^1, \text{c}^1$
4	<i>cis</i>	Benzol $+35^\circ\text{C}$	10.66 D	6.7	9.23 D	9.5	$\tau \text{ OSiCH}_3 = 9.50 \text{ S}$ $\tau \text{ OSiCH}_3 = 9.45 \text{ S}$
	<i>trans</i>		10.81 D	6.5	9.13 D	9.5	$\tau \text{ OSiCH}_3 = 9.47 \text{ S}$
5	<i>cis</i>	Chlorbenzol -40°C	10.93 D	5.4	9.37 D	10.0	
	<i>trans</i>		11.15 D	5.4	9.63 D	10.0	
6	<i>cis</i>	Chlorbenzol -40°C	10.93 D	5.5	9.34 D	10.0	$\tau \text{ CH}_3 = 7.94 \text{ S}$ $\tau \text{ CH}_3 = 7.73 \text{ S}$
	<i>trans</i>		11.14 D	5.6	9.59 D	9.9	$\tau \text{ CH}_3 = 7.85 \text{ S}$
7	<i>trans</i>	Toluol- d^8 -20°C	10.31 D	6.4	9.17 D	9.8	$\tau \text{ CH} = 2.20 \text{ D} \cdot \text{D}$ <i>trans</i> $^4J(\text{PH}) = 7.8 \text{ Hz}$ <i>cis</i> $^4J(\text{PH}) = 1.0 \text{ Hz}$
8	<i>trans</i>	CH_2Cl_2 -20°C	10.66 D	6.2	8.83 D	9.8	$\tau \text{ CCH}_3 = 8.34 \text{ S}$
9	<i>trans</i>	Toluol $+10^\circ\text{C}$	10.37 D	6.4	9.27 D	10.2	
10		Chlorbenzol -40°C	10.32 D	6.5	9.17 D	9.9	$\tau \text{ CCH}_3 = 8.36 \text{ S}$ und 8.22 S $\tau \text{ CH} = 4.81 \text{ S}$
5a	Toluol -60°C	10.98 T	10.4	9.28 T'	$N = 6.7^{\text{f}}$		
6a	Chlorbenzol $-40^\circ\text{C}^{\text{e}}$	10.95 T	10.4	9.13 T'	$N = 6.2^{\text{f}}$	$\tau \text{ CH}_3 = 7.59 \text{ S}$	
8a	CH_2Cl_2 $-60^\circ\text{C}^{\text{e}}$	11.17 T	10.5	8.87 T'	$N = 6.6^{\text{f}}$	$\tau \text{ CCH}_3 = 8.23 \text{ S}$	
9a	CH_2Cl_2 $-70^\circ\text{C}^{\text{e}}$	10.81 T	10.6	8.81 T'	$N = 7.0^{\text{f}}$		

a) Gegenüber von zwei NiCH_3 -Gruppen.

b) Gegenüber von zwei L.

c) $J(\text{HCCH}) = 7.0 \text{ Hz}$.

d) Quartett von Triplets mit *trans* $^4J(\text{PH}) = 2.2 \text{ Hz}$.

e) Tiefste Meßtemperatur t .

f) $N = |^2J(\text{PH}) - ^4J(\text{PH})|$ im Pseudotriplett T' der $\text{H}_9\text{PP}'\text{H}_9'$ -Spinsysteme.

b) Zweikernige Komplexe mit Gleichgewichten zwischen *cis*- und *trans*-Formen

Die verbrückten Komplexe **4**, **5** und **6** besitzen in der Protonenresonanz zwei NiCH_3 -Dubletts und zwei PCH_3 -Dubletts, wobei die Intensitäten in beiden Signalgruppen zueinander im gleichen Verhältnis stehen (Abb. 2). Daneben werden für die Methylgruppen der Brückenliganden in **4** und **6** drei Signale beobachtet, von denen zwei die gleiche Intensität besitzen. Eine solche Verteilung der Resonanzen läßt sich dadurch erklären, daß zwei Isomere nebeneinander vorliegen. Eine Zuordnung wird möglich, da beim Übergang zu Lösungsmitteln höherer Dielektrizitätskonstante die Signale der stärker polaren *cis*-Form auf Kosten derjenigen wachsen, die der weniger polaren *trans*-Form zukommen.

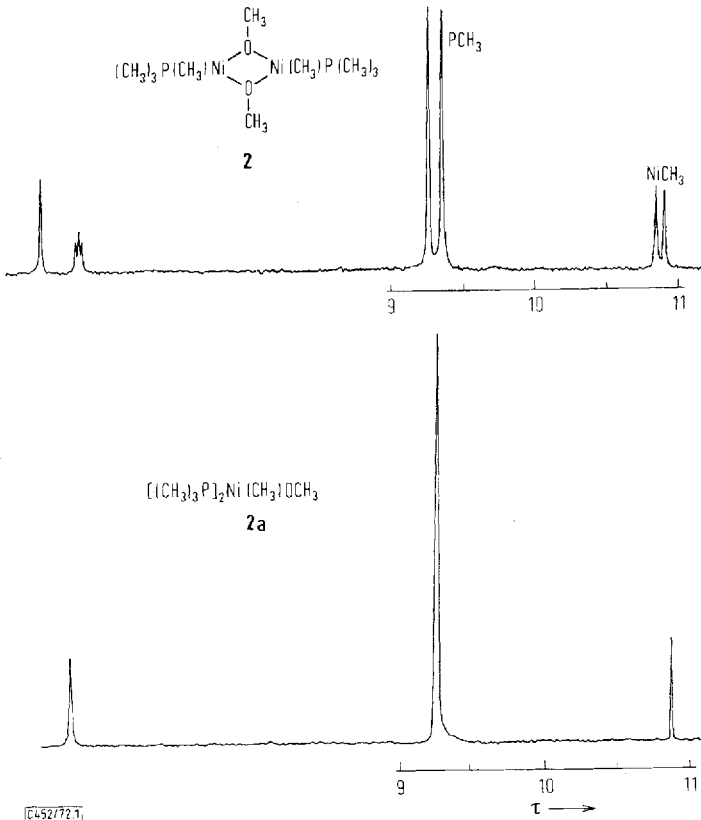
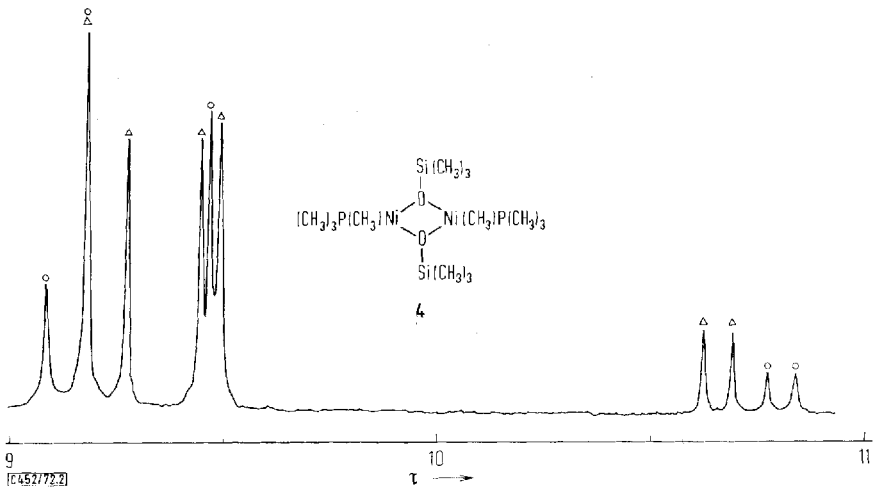
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (100 MHz) von **2** und **2a** in Benzol (20°C)Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) von **4** in Benzol (Δ = *cis*-Form, o = *trans*-Form)

Abb. 3 läßt eine annähernd lineare Beziehung zwischen dem Gleichgewichtsanteil der *cis*-Form und der DK des verwendeten Lösungsmittels erkennen. Korrekturen für die unterschiedlichen Meßtemperaturen wurden nicht vorgenommen, auch ließ sich in keinem Falle eine ausreichend große Temperaturabhängigkeit des *cis/trans*-Verhältnisses beobachten.

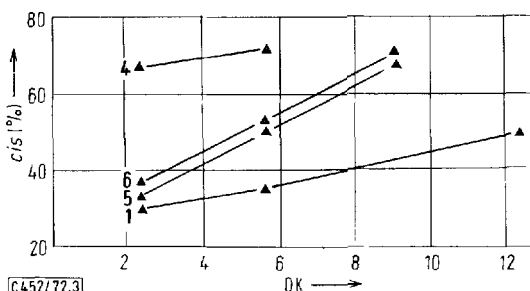


Abb. 3. Gleichgewichtsanteil der *cis*-Form in Lösungen von **1**, **4**, **5** und **6** in Toluol (DK = 2.4), Chlorbenzol (DK = 5.6), Methylenchlorid (DK = 9.1) und Pyridin (DK = 12.3) aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Da auch **4** die mit Sicherheit sterisch ungünstigere *cis*-Konfiguration annimmt, lassen sich bei allen Brückenliganden mit geringerer Raumerfüllung sterische Einflüsse auf das *cis/trans*-Verhältnis ausschließen. Allerdings scheint die große Raumerfüllung des Trimethylsilanolat-Liganden immerhin dafür verantwortlich zu sein, daß von allen Komplexen nur **4** bei 35°C in Lösung noch keinen Austausch von Liganden erkennen läßt.

c) Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (**1**)

Solvensabhängige Gleichgewichte der *cis*- und *trans*-Isomeren lassen sich auch in Spektren von **1** finden und an den Aufspaltungen der PCH_3 - und NiCH_3 -Signalgruppen messen. Darüber hinaus werden bei niedrigen Frequenzen drei verbreiterte Singulets der OH-Protonen beobachtet, von denen zwei gleichgroße der *cis*-Form, das zwischen ihnen liegende dritte der *trans*-Form angehören (Abb. 4). Diese drei Signale bleiben auch noch bei 35°C erhalten, während das NiCH_3 -Singulett unter diesen Bedingungen bereits einen raschen Austausch der Phosphinliganden andeutet. Erst ein Zusatz von Trimethylphosphin zu einer Lösung von **1** in Pyridin beschleunigt die Umwandlung beider Formen so weit, daß nur eine einzige breite OH-Resonanz bei τ 12.4 ($\Delta\nu_{1/2} = \text{ca. } 70 \text{ Hz}$) übrig bleibt.

Die Positionen aller drei OH-Resonanzen hängen außerordentlich stark von der Temperatur ab. Beim Absenken der Meßtemperatur um 70°C wurden Verschiebungen nach höheren Frequenzen von 0.6 ppm (in Chlorbenzol) und von 1.5 ppm (in Pyridin) beobachtet.

d) Gemische der zweikernigen Komplexe

In Lösungen, die Gemische verschiedener dimerer Komplexe enthalten, erreicht der Austausch der Brückenliganden nach kurzer Zeit eine Gleichgewichtsverteilung. So werden in einem 1:1-Gemisch von **2** und **3** die Methylat- und Äthylatbrücken in

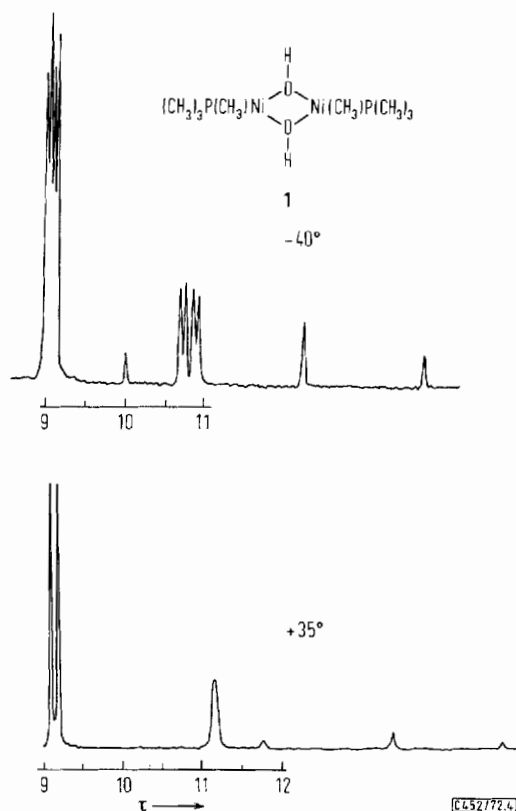
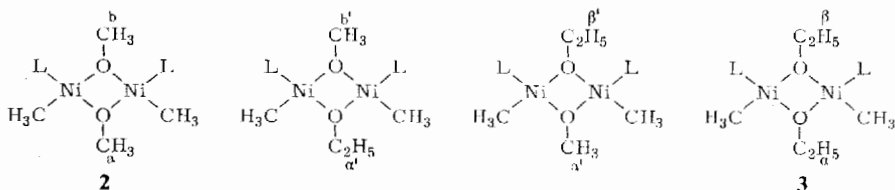


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (**1**) in Pyridin bei +35°C und -40°C

etwa statistisch auf alle Positionen verteilt. Wie in den reinen Komplexen **2** und **3** selbst, werden auch bei den gemischten Komplexen nur die *cis*-Formen beobachtet.



Dabei stellt sich heraus, daß die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen gleichen Positionen in verschiedenen Molekülen, z. B. $\Delta\delta(\alpha - \alpha')$ oder $\Delta\delta(\beta - \beta')$ nicht größer als 0–2 Hz sind. Diese Beobachtung wird auch bei noch größeren elektronischen Unterschieden der Brückenliganden gemacht (s. u.).

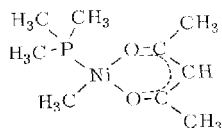
In einer Lösung von **2** und **5** in Toluol bildet sich neben **2** (*cis*) und **5** (*cis/trans* = 2:1) nur eine zusätzliche Molekülsorte mit gemischten Brückenliganden. Auch diese

besitzt die *cis*-Form, da die Methylatbrücke wegen der Tripletstruktur ihrer ^1H -Resonanz offenbar die Position gegenüber zwei Phosphinliganden einnimmt und der Phenolatbrücke damit die *trans*-Stellung zu zwei NiCH_3 -Gruppen überläßt.

In gleicher Weise tauschen auch **1** und **2** in Chlorbenzol die OH- und OCH_3 -Liganden aus. Wiederum wird neben **2** (*cis*) und **1** (*cis/trans* = 1:2,9) nur ein gemischtes Produkt mit *cis*-Konfiguration gefunden: Ein OCH_3 -Signal mit Tripletstruktur zeigt zwei *trans*-ständige Phosphinliganden an. Die korrespondierende OH-Resonanz bei der niedrigsten Frequenz gehört damit einer OH-Brücke gegenüber von zwei NiCH_3 -Gruppen an.

e) *Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonat* (**10**)

Lösungen von **10** zeigen bei 35°C ein Singulett der NiCH_3 -Protonen und ein Dublett ($2J(\text{PH}) = 9.6 \text{ Hz}$) für das im raschen Austausch befindliche Trimethylphosphin. Die Methylgruppen des Acetylacetonatliganden sind magnetisch äquivalent, was nur möglich ist, wenn am Nickel ein rascher Konfigurationswechsel stattfindet.



10

Erst bei -40°C wird eine PNiCH -Kopplung und Nichtäquivalenz der CCH_3 -Gruppen beobachtet, was jetzt den Befunden im Methyl(tricyclohexylphosphin)nickel-acetylacetonat³⁾ entspricht.

f) *Methylbis(trimethylphosphin)nickel-Verbindungen*

Bei Raumtemperatur beschleunigen schon kleine Mengen an zugesetztem Trimethylphosphin den Platzwechsel der Brückenliganden so stark, daß ihre unterschiedlichen Positionen in den *cis*- und *trans*-Formen im NMR nicht mehr getrennt erscheinen. Gleichzeitig zeigt die NiCH_3 -Resonanz Singulettstruktur, da der Koppungsweg PNiCH unterbrochen ist. Die PCH_3 -Protonen erscheinen als Dublett, wie es für komplex gebundenen Phosphinligand bei raschem Austausch erwartet wird.

Bei einem Zusatz von exakt zwei Äquivalenten Phosphinligand nach Gl. (2) wird eine Singulettstruktur des PCH_3 -Signals gefunden. Sie ist typisch für *trans*- $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{X}$, wenn bei starker PP -Kopplung ein Austausch der Phosphinliganden abläuft. Damit ist gezeigt, daß auch die nicht isolierten monomeren Komplexe **2a**, **3a** und **4a** in Lösung mit *trans*-quadratisch planarer Struktur gebildet werden (Abb. 1).

Lösungen von **3a** sind bei 30°C nur kurze Zeit beständig. Ihr NMR-Spektrum zeigt zunächst ein Quartett und ein Triplet der Äthylatliganden sowie je ein Singulett der PCH_3 - und der NiCH_3 -Protonen. Durch Reaktion nach Gl. (7) bildet sich dann schon nach wenigen Minuten das kompliziertere Spektrum von **3**, während das breite Singulett des entstandenen NiL_4 ¹⁹⁾ sichtbar wird.

¹⁹⁾ H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970).

Ein über die Stöchiometrie $L_2Ni(CH_3)X$ hinausgehender Zusatz von Phosphinligand verringert die Verweilzeit von L in den Komplexen so weit, daß aus dem Singulett wieder ein Dublett mit ${}^2J(PCH)$ des nur im zeitlichen Mittel komplex gebundenen Trimethylphosphins wird. Noch größere Mengen an L reichen dann aus, um bezüglich ${}^2J(PCH)$ alle Mittelwerte zwischen denen für komplex gebundenes (${}^2J(PCH) < 0$) und freies Trimethylphosphin (${}^2J(PCH) = +2.6$ Hz) zu durchlaufen¹⁾.

Bei tiefen Temperaturen wird in Lösungen der monomeren Komplexe **5a**, **6a** und **8a** der Austausch so langsam, daß die *trans* zueinander angeordneten Phosphinliganden die Pseudotriplettstrukturen der Kopplungssysteme $H_9PP'H_9'$ erkennen lassen. Dementsprechend besitzt dann die $NiCH_3$ -Resonanz durch die Kopplung mit zwei äquivalenten ${}^{31}P$ -Kernen Triplettstruktur.

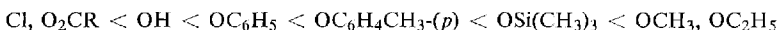
Allgemein verlaufen diese Austauschprozesse in polaren Lösungsmitteln wie Methylchlorid langsamer als in unpolaren, z. B. in Toluol. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Trimethylphosphingold-Komplexen²⁰⁾ beobachtet worden.

Diskussion der Ergebnisse

Die nach den angegebenen Verfahren darstellbaren dimeren Methylnickelkomplexe sind überraschend stabile Substanzen, die in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind und gut kristallisieren. Sie sind durchweg diamagnetisch und besitzen nach allen spektroskopischen Befunden eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden um jedes der beiden Nickelatome.

Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (**1**) ist als einfachste O-verbrückte Methylnickelverbindung zugleich in der Chemie der Übergangsmetalle allgemein das erste zweikernige Organometall-hydroxid. Hydroxo-Brücken zwischen quadratisch-planaren Metallzentren sind nur noch vom Dimethylgold-hydroxid bekannt geworden; sie verbinden dort allerdings sowohl im festen Zustand als auch in Lösung die Metalle zu *tetrameren* Moleküleinheiten²¹⁾. Eine analoge Ni_2O_2 -Vierringstruktur wird darüber hinaus auch in den jetzt erstmals dargestellten dimeren Methylnickelalkoholaten und im -trimethylsilanolat angetroffen.

In Lösung finden sich in vielen Fällen Gleichgewichte von *cis*- und *trans*-Formen (1H -NMR-spektroskopisch leicht zu unterscheiden), deren Lage von der Dielektrizitätskonstanten des verwendeten Lösungsmittels abhängt: Mit wachsender Polarität des Solvens nimmt der Anteil der polareren *cis*-Form zu. Für die Lage dieser Gleichgewichte in ein und demselben Lösungsmittel sind hauptsächlich die Eigenschaften der anionischen Brückenliganden verantwortlich. Sie lassen sich nach wachsenden Gleichgewichtsanteilen der *cis*-Form folgendermaßen in eine Reihe einordnen:

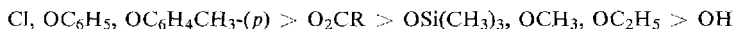


Trimethylphosphin spaltet alle zweikernigen Moleküle in monomere Methylbis(trimethylphosphin)nickel-Verbindungen, die in Lösung *trans*-quadratisch-planare

²⁰⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. **105**, 2985 (1972).

²¹⁾ G. E. Glass, J. H. Konnert, M. G. Miles, D. Britton und R. S. Tobias, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1131 (1968).

Struktur besitzen. Das Bestreben der dimeren Verbindungen, durch Aufnahme von Liganden monomere Komplexe zu bilden, ist dabei in folgender Weise abgestuft:



Gemische verschiedener dimerer Komplexe tauschen in Lösung ihre Brückenliganden aus, was bei geringen elektronischen Unterschieden zu statistischer Verteilung dieser Liganden, bei ausreichend großen Differenzen zu einer ganz bestimmten Orientierung führt. In diesen Fällen wird nur ein gemischtes Produkt mit *cis*-Konfiguration gebildet, in welchem der elektronegativere Brückenligand die Position gegenüber den beiden Methylnickelgruppen besetzt. Der destabilisierende *trans*-Effekt zweier NiCH₃-Gruppen wird bei einer solchen Orientierung offenbar am besten kompensiert.

Carboxylat-Anionen treten als zweizählige Liganden in die Brücke ein und bilden achtgliedrige Ringsysteme mit *trans*-Konfiguration. Mit dem Chelatliganden Acetylacetonat entsteht dagegen ein einkerniger Komplex.

Herrn Prof. Dr. *H. Schmidhaur* danken wir für seine stete Bereitschaft zu anregenden Diskussionen und die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren im Bereich 4000–250 cm⁻¹ wurden an kapillaren Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin-Elmer erhalten. Für ¹H-NMR-Messungen standen die Varian 60 MHz-Geräte A 60 und T 60 zur Verfügung. Die Tieftemperaturmessungen führte Herr Dr. *W. Buchner* am Varian 100 MHz-Gerät XL 100 aus, wobei zur Eichung der Tieftemperatur-Einheit eine Methanolprobe diente. Die Molekülmasse-Bestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol durchgeführt und sind mit einem Fehler von max. 10% behaftet. Die C,H-Analysen (Verbrennung) wurden von Frau *B. Ulrich*, die Ni-Analysen (komplexometr.) von Fräulein *H. Rößner* am hiesigen Institut durchgeführt.

Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid (1)

a) 2.0 g Methyl(trimethylphosphin)nickel-methylat (**2**) (5.5 mmol) in 50 ml THF werden mit 1 ml O₂-freiem Wasser versetzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der gelbe Rückstand in 30 ml Toluol gelöst. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich braune Kristalle ab, Ausb. 1.65 g (90%).

Bei Verwendung von D₂O wird der *O*-deuterte Komplex erhalten.

b) 2.0 g Dimethyltris(trimethylphosphin)nickel (6.3 mmol) werden in 25 ml Wasser 6 h bei 20°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand wird wie oben behandelt, Ausb. 950 mg (90%).

c) 2.0 g Methylbis(trimethylphosphin)nickel-chlorid (**9a**) (7.68 mmol) werden zusammen mit 700 mg pulverisiertem NaOH in 50 ml Äther 1–3 h gerührt, bis die Farbe der Suspension von rot nach gelb umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Toluol extrahiert und wie oben kristallisiert, Ausb. 1.1 g (86%), Zers.-P. 100–102°C.



Methyl(trimethylphosphin)nickel-methylat (2)

a) 4.5 g $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (14.2 mmol) in 60 ml Pentan werden bei -70°C mit 2 ml Methanol versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C ist die Gasentwicklung beendet. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der hellbraune Rückstand in 60 ml Pentan gelöst. Aus der filtrierten Lösung werden durch Abkühlen dunkelbraune Kristalle abgeschieden, Ausb. 2.5 g (96%).

b) 2.0 g **9a** (7.68 mmol) und 540 mg NaOCH_3 (10 mmol) werden in 60 ml Äther 1–3 h gerührt, bis die Farbe von rot nach hellbraun umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 30 ml Pentan extrahiert und kristallisiert, Ausb. 1.3 g (93%), Schmp. $98-100^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (361.7) Ber. C 33.20 H 8.36 Ni 32.46

Gef. C 33.33 H 8.47 Ni 31.97 Mol.-Masse 345

Methyl(trimethylphosphin)nickel-äthylat (3)

a) 1.0 g **2** (2.76 mmol) werden in 10 ml Äthanol gelöst und i. Vak. eingedampft. Aus 10 ml Pentan scheiden sich bei -70°C braune Kristalle ab, Ausb. 1.0 g (93%).

b) 1.0 g **9a** (3.83 mmol) und 2.0 g NaOC_2H_5 (29.4 mmol) werden in 30 ml Äther bei -10°C 1–3 h gerührt, bis die Farbe der Suspension von rot nach gelbbraun umschlägt. Nach Filtrieren und Aufarbeiten wie oben kristallisieren 615 mg (82%).

c) 1.0 g **2** (2.76 mmol) und 1.5 g NaOC_2H_5 (22.1 mmol) werden bei 20°C 3 h in Äther gerührt. Aus Pentan erhält man 950 mg braune Kristalle (88%), Zers.-P. $43-45^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (389.8) Ber. C 36.98 H 8.79 Gef. C 36.92 H 8.52

Methyl(trimethylphosphin)nickel-trimethylsilanolat (4)

a) 2.0 g **2** (5.5 mmol) und 1.5 ml Trimethylsilanol (13.8 mmol) werden in 60 ml Pentan 1 h gerührt. Dann wird filtriert und bei tiefer Temperatur kristallisiert, Ausb. 2.5 g (95%).

b) 2.0 g $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (6.3 mmol) in 30 ml Pentan werden bei -70°C mit 1 ml Trimethylsilanol (9.2 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C ist die Reaktion beendet. Filtrieren und Kristallisieren liefert dunkelbraune Kristalle, Ausb. 1.31 g (87%), Schmp. $96-98^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (478.0) Ber. C 35.18 H 8.98 Ni 24.56

Gef. C 35.50 H 8.95 Ni 24.46 Mol.-Masse 471

Methyl(trimethylphosphin)nickel-phenolat (5): 2.0 g **2** (5.5 mmol) und 1.04 g Phenol (11 mmol) werden in 40 ml Toluol gelöst. Die braune Lösung wird filtriert und zum Kristallisieren abgekühlt: Dunkelbraune Kristalle, Ausb. 2.25 g (84%), Schmp. $98-100^\circ\text{C}$.

Ausgehend von **3** beträgt die Ausb. an **5** bei gleicher Arbeitsweise 71%.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (485.9) Ber. C 49.44 H 7.06 Ni 24.17

Gef. C 49.21 H 7.11 Ni 23.95 Mol.-Masse 468

Methyl(trimethylphosphin)nickel-p-kresolat (6): 400 mg **2** (1.1 mmol) und 238 mg *p*-Kresol (2.2 mmol) werden in 25 ml Pentan gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen wachsen hellbraune Nadeln, Ausb. 520 mg (92%), Zers.-P. $146-152^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (513.9) Ber. C 51.42 H 7.45 Gef. C 51.23 H 7.63

Methyl(trimethylphosphin)nickel-formiat (7): 760 mg **2** (2.1 mmol) werden in 70 ml Äther gelöst und auf -70°C abgekühlt. Nach Zutropfen von 1.16 ml einer 3.88 N Lösung von Ameisensäure in Äther (4.2 mmol) wird auf 20°C erwärmt und filtriert. Beim Abkühlen kristallisieren dunkelbraune Prismen, Ausb. 582 mg (71%), Zers.-P. $85-88^\circ\text{C}$.

Ausgehend von **1** beträgt die Ausb. bei gleicher Arbeitsweise 75%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (389.7) Ber. C 30.82 H 6.72 Ni 30.13 Gef. C 31.05 H 6.94 Ni 29.85

Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetat (8): Zu 1.0 g **2** (2.76 mmol) werden bei tiefen Temperaturen 40 ml Pentan und 2 ml Eisessig kondensiert. Nach Erwärmen auf 20°C werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der gelbbraune Rückstand wird in 60 ml Pentan gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen kristallisieren braune Nadeln, Ausb. 1.05 g (91%), Schmp. 114–116°C (Zers.).

$C_{12}H_{30}Ni_2O_4P_2$ (417.7) Ber. C 34.50 H 7.24 Ni 28.11
Gef. C 34.20 H 7.23 Ni 27.95 Mol.-Masse 413

Methyl(trimethylphosphin)nickel-chlorid (9): Zu 1.0 g **2** (2.76 mmol) in 60 ml Äther werden unter Rühren bei –50°C 9.2 ml 0.6 N HCl in Äther getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 0°C i. Vak. entfernt, der Rückstand wird bei dieser Temp. in 80 ml Äther gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen wachsen rotbraune Nadeln, Ausb. 705 mg (69%), Zers.-P. 93–94°C.

$C_8H_{24}Cl_2Ni_2P_2$ (370.6) Ber. C 25.93 H 6.53 Gef. C 26.18 H 6.82

Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonat (10)

a) 400 mg **2** (1.1 mmol) in 25 ml Pentan werden mit 250 mg Acetylaceton (2.5 mmol) versetzt. Filtrieren und Abkühlen ergibt braune Nadeln, Ausb. 460 mg (84%).

b) 400 mg **1** (1.2 mmol) in 25 ml Toluol werden mit 250 mg Acetylaceton (2.5 mmol) versetzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 30 ml Pentan gelöst und die Lösung filtriert, Ausb. 513 mg (86%), Schmp. 72–74°C.

$C_9H_{19}NiO_2P$ (248.9) Ber. C 43.42 H 7.70 Ni 23.58
Gef. C 43.45 H 7.99 Ni 23.72 Mol.-Masse 253

Methylbis(trimethylphosphin)nickel-phenolat (5a)

a) Eine Lösung von **5** in Toluol wird mit etwas mehr (5–10%) als der berechneten Menge an Trimethylphosphin versetzt und zur Trockne evakuiert, Ausb. quantitativ.

b) 1.0 g $L_3Ni(CH_3)_2$ (3.16 mmol) und 2.96 mg Phenol (3.16 mmol) werden in 30 ml Toluol gelöst. Dann wird von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand löst sich in 30 ml Toluol und wird aus der filtrierten Lösung beim Abkühlen in kristalliner Form abgeschieden, Ausb. 887 mg (88%).

c) 1.0 g **9a** (3.83 mmol), 828 mg $NaOCH_3$ (15.32 mmol) und 1.44 g Phenol (15.35 mmol) werden in 50 ml Äther $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird danach durch 30 ml Toluol ersetzt, die Lösung filtriert und abgekühlt, woraus feine gelbe Kristalle wachsen, Ausb. 758 mg (62%), Schmp. 159–161°C.

$C_{13}H_{26}NiOP_2$ (319.0) Ber. C 48.95 H 8.22 Ni 18.40
Gef. C 48.65 H 8.44 Ni 17.93 Mol.-Masse 308

Methylbis(trimethylphosphin)nickel-p-kresolat (6a): Eine Lösung von **6** in Pentan wird mit etwas mehr (5–10%) als der berechneten Menge an Trimethylphosphin versetzt und zur Trockne evakuiert, Ausb. quantitativ. Umkristallisieren aus Pentan liefert gelbe Nadeln, Schmp. 138–140°C (Zers.).

$C_{14}H_{28}NiOP_2$ (333.0) Ber. C 50.49 H 8.47 Ni 17.63 Gef. C 50.50 H 8.67 Ni 17.92

Methylbis(trimethylphosphin)nickel-acetat (8a): 1.0 g **8** (2.39 mmol) werden in 40 ml Pentan gelöst, welches 0.46 ml Trimethylphosphin (4.84 mmol) enthält. Beim Abkühlen bilden sich gelbe Kristalle, Ausb. 1.28 g (94%), Schmp. 96–97°C.

$C_9H_{24}NiO_2P_2$ (285.0) Ber. C 37.93 H 8.49 Ni 20.60
Gef. C 37.62 H 8.72 Ni 20.06 Mol.-Masse 264

Methylbis(trimethylphosphin)nickel-chlorid (9a)

a) Zu 6.0 g L_2NiCl_2 (21.3 mmol) in 80 ml Äther werden bei -40°C unter Rühren langsam 25 ml 1 N LiCH_3 -Lösung in Äther getropft. Nach Erwärmen auf -5°C werden 2 ml Methanol zugegeben und bei 20°C 2 h gerührt. Filtrieren und Abkühlen der Lösung liefert orange-farbene Blättchen, Ausb. 5.3 g (95%). Auch bei größerem Überschuß an LiCH_3 werden Ausbeuten um 90% erzielt.

b) 2.0 g **2** (5.5 mmol) und 2.33 g LiCl (55 mmol) werden mit 1.05 ml Trimethylphosphin (11 mmol) in 50 ml Äther 3 h bei 20°C gerührt und anschließend wie oben aufgearbeitet, Ausb. 2.78 g (97%).

c) 1.0 g **9** (2.7 mmol) und 0.52 ml Trimethylphosphin (5.5 mmol) werden bei -10°C in 30 ml Äther gerührt, bis die Lösung klar ist. Dann wird filtriert und durch Abkühlen kristallisiert, Ausb. 1.28 mg (91%).

Reaktion von 7 mit Trimethylphosphin: Zu einer Lösung von 600 mg **7** (1.54 mmol) in 20 ml Benzol werden 1.0 ml Trimethylphosphin (10.52 mmol) pipettiert. Die Farbe der Lösung wechselt innerhalb weniger Sekunden von braun über dunkelrot nach hellgelb. Das gleichzeitig entwickelte Gas fällt aus wäßriger $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung BaCO_3 . Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. bleibt Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) zurück, Ausb. quantitativ.

Reaktion von 3 mit Trimethylphosphin: 800 mg **3** (2.05 mmol) in 40 ml Äther werden mit 1 ml Trimethylphosphin (10.52 mmol) versetzt. Das sich langsam entwickelnde Gas enthält neben etwas Diäthyläther Methan und Äthylen (GC). Nach 4 h werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand besteht nach Auskunft der IR- und ^1H -NMR-Spektren aus Trimethylphosphinoxid und Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) im Molverhältnis 1:1, Ausb. quantitativ.

Reaktion von 9a mit Na-tert-butylat: 1.6 g **9a** (6.19 mmol) und 817 mg $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ (8.5 mmol) werden in 60 ml Äther 4 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 20 ml Pentan ersetzt, die Lösung filtriert und ihr nichtflüchtiger Rückstand untersucht. Im IR-Spektrum finden sich nur die Banden der Produkte NiL_4 und $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$. Der violette, in Pentan unlösliche Rückstand erweist sich als $\text{Ni}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$, Ausb. 430 mg (68%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NiO}_2$ (204.9) Ber. Ni 28.65 Gef. Ni 27.84

[452/72]