

Ylid-Komplexe von Nickel-alkylen^{1,2)}

Hans Heinz Karsch, Hans-Friedrich Klein und Hubert Schmidbaur*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

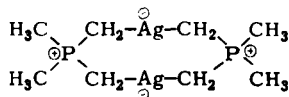
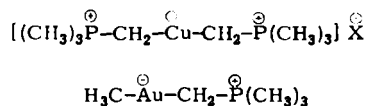
Eingegangen am 4. September 1973

Durch die Reaktion von Dimethyltris(trimethylphosphin)nickel und Methylbis(trimethylphosphin)nickel-chlorid mit Trimethylmethylenphosphoran werden molekulare (1) bzw. ionische (2) Ylid-Komplexe erhalten, in denen das quadratisch-planar konfigurierte Nickelatom jeweils drei kovalente Ni–C-σ-Bindungen ausbildet. Diese Bindungen werden durch das Onium-Zentrum der Ylide erheblich stabilisiert. 2 liefert mit überschüssigem Ylid unter Abspaltung von [(CH₃)₄P]Cl einen zweikernigen Komplex 3, dessen Metallatome durch Dimethylphosphonium-bis-methylid-Brücken verbunden sind. Hierzu existiert ein isoelektronischer Dimethylphosphinat-Komplex 4, der ebenfalls Achtringstruktur besitzt.

Nickelalkyl Ylid Complexes^{1,2)}

From reactions of [(CH₃)₃P]₃Ni(CH₃)₂ and [(CH₃)₃P]₂Ni(CH₃)Cl with the ylid (CH₃)₃PCH₂, molecular (1) and ionic complexes (2) are obtained, containing three covalent Ni–C-σ-bonds of square planar nickel atoms. These bonds are strongly stabilized by the proximity of the ylid onium center. Excess ylid converts 2 into a binuclear complex 3, where the metal atoms are bridged by dimethylphosphonium-bismethylid units, with formation of [(CH₃)₄P]Cl as a byproduct. An isoelectronic dimethylphosphinate complex, 4, containing a similar eight-membered ring structure, has also been prepared.

Ylide des Phosphors und Schwefels erwiesen sich in einer Reihe von Arbeiten aus der jüngsten Zeit als ein neuer Typ von Liganden, der mit Übergangsmetallatomen ungewöhnlich stabile Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen ausbildet. Beispiele, die dies eindrucksvoll belegen, finden sich bisher vor allem bei kupfer-³⁾, silber-³⁾ und goldorganischen¹⁾ Verbindungen, die im Gegensatz zu den einfachen Metallalkylen isolierbar und auch bei Normalbedingungen existenzfähig sind:



- 1) Übergangsmetall-Verbindungen von Yliden, III; II. Mittel.: H. Schmidbaur und R. Franke, *Angew. Chem.* **85**, 449 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 416 (1973).
- 2) Zugleich: Stabile Methylnickelverbindungen, IV; III. Mittel.: H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **106**, 2438 (1973).
- 3) H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

Die darin enthaltenen M—C-Bindungen werden in allen Fällen durch die benachbarte Onium-Ladung so kräftig stabilisiert, daß sie erst unter drastischeren Bedingungen der Thermolyse unterliegen, als sie sonst bei Metallorganylanen der Münzmetalle benötigt werden.

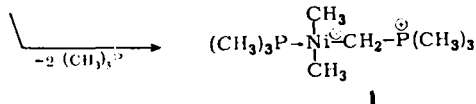
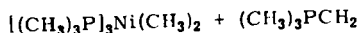
Wir berichten nun über einige *nickelorganische* Verbindungen, denen die gleichen ylidischen Strukturelemente zu Grunde liegen. Sie wurden u. a. ausgehend von einigen vor kurzem in anderem Zusammenhang erstmals beschriebenen einfachen Methyl-nickel-Komplexen erhalten⁴⁾.

Die ersten Nickelkomplexe von Yliden wurden erst in den letzten Jahren von *Zinkgräf*⁵⁾ sowie von *Wilke* et al.⁶⁾ synthetisiert und eingehend untersucht. In beiden Fällen handelte es sich um Substitutionsprodukte des Tetracarbonylnickels, das mit Yliden unter CO-Abspaltung reagiert. Dabei bilden sich stabile $(\text{CO})_3\overset{\ominus}{\text{Ni}}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{R}_3$ -Moleküle, von denen ein Vertreter inzwischen auch einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurde⁷⁾. In den hier referierten eigenen Untersuchungen galt das Interesse vor allem den Ylid-Verbindungen des zweiwertigen Nickels, dessen d^8 -Konfiguration im Gegensatz zu diesen bereits bekannten, tetraedrisch konfigurierten Ni^0 -Komplexen eine quadratisch-planare Ligandenanordnung erwarten ließ. Als Ylid-Komponente wurde ausschließlich Trimethylmethylenphosphoran⁸⁾ verwendet.

I. Umsetzungen und Produkte

1. Trimethylmethylenphosphoran und Dimethyltris(trimethylphosphin)nickel

Durch den hohen Carbanion-Charakter der Methylengruppe⁹⁾ in $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ ist dieses Ylid stark nucleophil und vermag selbst Phosphinliganden von niedrigerwertigen Metallatomen zu verdrängen^{1, 3)}. Dies bestätigt sich auch in der Umsetzung mit $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ ^{4a)}, die in Pentan bei Raumtemperatur in diesem Sinne verläuft. Dabei erniedrigt sich auch bezeichnenderweise die Koordinationszahl des Metalls von fünf auf vier:



Nebenprodukt ist durch Äthanabspaltung entstehendes Tetrakis(trimethylphosphin)-nickel¹⁰⁾. (Letzteres reagiert, wie Kontrollversuche zeigten, nicht mit Ylid.)

4) 4a) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972). — 4b) **106**, 1433 (1973).

5) *K. Zinkgräf*, Dissertation Univ. Heidelberg 1968.

6) *F. Heydenreich*, *A. Mollbach*, *G. Wilke*, *H. Dreeskamp*, *E. G. Hoffmann*, *G. Schroth*, *K. Seevogel* und *W. Stempfle*, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).

7) *C. Krüger*, Angew. Chem. **84**, 412 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 387 (1972).

8) *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

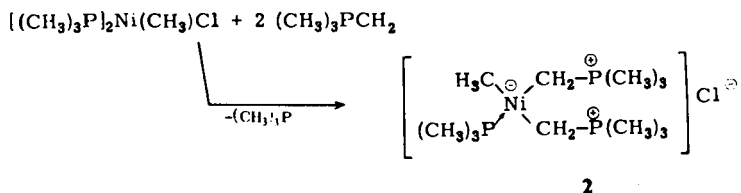
9) *H. Schmidbaur*, *W. Buchner* und *D. Scheutzow*, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

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

Der Ylid-Komplex **1**, dessen *trans*-Struktur spektroskopisch leicht beweisbar ist (s. u.), ist deshalb bemerkenswert, weil in ihm das d^8 -konfigurierte Nickelatom nicht weniger als drei echte σ -Bindungen zu einfachen Alkyl-C-Atomen betätigt. Trotzdem liegt die Zersetzungstemperatur erst bei ca. 70°C . Die orangefarbenen, pentan-löslichen Kristalle von **1** sind auch weniger oxidationsempfindlich als das Ausgangsmaterial.

2. $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und Methylbis(trimethylphosphin)nickel-chlorid

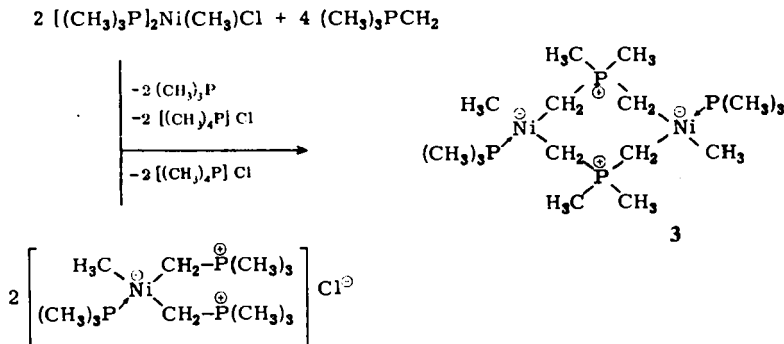
Bei der Verwendung von $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{Cl}^{4a)}$ anstelle der Dimethylverbindung wird ebenfalls eines der beiden Phosphine abgespalten, es kommt aber auch bei Ylid-Unterschub zu Substitution des Halogens. Dadurch entsteht in Pentan die Komplexation von **2**, in dem aber wieder drei Ni-C- σ -Bindungen vorliegen:



Dieses Produkt besitzt *cis*-Struktur (s. u.). Der bei tiefen Temperaturen ohne Zersetzung in Methylchlorid lösliche gelbe Festkörper ist zwar sehr luftempfindlich, aber thermisch bis oberhalb 95°C stabil.

Wird die Reaktion nicht in Pentan, sondern in *Diäthyläther* durchgeführt, so bleibt sie nicht auf der Stufe von **2** stehen, sondern läuft unter Abscheidung von Tetramethylphosphoniumchlorid und Bildung eines ausgezeichnet ätherlöslichen, zweikernigen Nickelkomplexes weiter. Die gleiche Produktverteilung erhält man, wenn man **2** mit katalytischen Mengen an überschüssigem Ylid in Äther bei 0°C rührt.

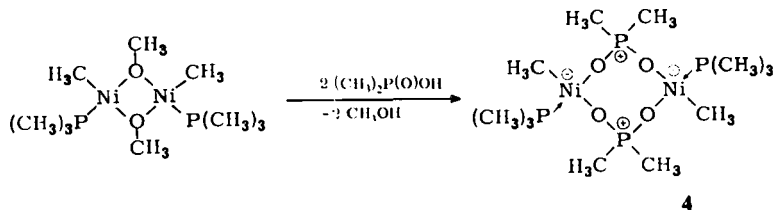
Wie schon früher bei den analogen Kupfer-, Silber- und Goldkomplexen beobachtet^{1,3)}, tritt bei dieser Versuchsführung offenbar eine Deprotonierung von bereits komplex gebundenem Ylid an einer der drei Methylgruppen ein. Das neu gebildete ylidische Carbanion ist damit zur Ausbildung einer Dimethylphosphonium-bis-methylid-Brücke zwischen zwei Nickelatomen befähigt.



Der organgefarbene Komplex **3** vom Schmp. -5°C zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam. Die idealen Lösungseigenschaften in unpolaren Lösungsmitteln erlauben eine erschöpfende NMR-spektroskopische Charakterisierung auch bei tiefen Temperaturen. Die Verbindung besitzt danach *trans*-Struktur (s. u.). Im Massenspektrum erscheinen nur Fragmente.

3. Dimeres Methyl(trimethylphosphin)nickel-dimethylphosphinat (4)

Zur weiteren Sicherung der Struktur **3** wurde versucht, ein isoelektronisches Dimethylphosphinat **4** darzustellen. Dies gelang, ausgehend vom dimeren Methyl(trimethylphosphin)nickel-methylat^{4b)}, durch Umsetzung mit Dimethylphosphinsäure in Pentan bei Raumtemperatur:



4 wird als thermisch stabile, gelbe kristalline Verbindung erhalten, die in unpolaren Lösungsmitteln etwas weniger löslich ist als **3**. Sie zeigt im *Massenspektrum* deutlich das Molekülion des Dimeren. Dieses Ergebnis unterstreicht die Formulierung von **3** und **4**. Die NMR-Spektren sind wie bei **3** nur mit einer *trans*-Struktur der Dimeren vereinbar.

4 addiert im Gegensatz zu **3** noch weiteres Trimethylphosphin, wobei unter Lösung der Brücken einkernige Komplexe entstehen¹¹⁾. Der $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2^-$ -Ligand ist offenbar im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^-$ ein schlechterer Donator für zweiwertiges Nickel als $(\text{CH}_3)_3\text{P}$.

II. Diskussion der Ergebnisse

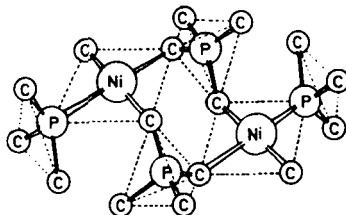
Unter den beschriebenen Resultaten sind folgende Punkte bemerkenswert, da sie einige bisher unbekannte Ligeigenschaften von Yliden erkennen lassen:

1. Die durch Ylid-Koordination gebildeten Ni—C- σ -Bindungen sind auffallend beständig und lassen sich an ein und demselben Nickelatom *mehrfach* verifizieren. Ihre Stabilität dürfte im induktiven Effekt des Onium-Zentrums begründet sein.
2. Die Stellung des Substituenten am quadratisch-planar konfigurierten Nickelatom deutet dementsprechend an, daß der *trans*-Einfluß des Ylids dahin geht, daß z. B. in **1** der Phosphinligand in *trans*-Stellung vor einer Methylgruppe bevorzugt wird. In **2** ist diese Alternative nicht gegeben, aber in **3** steht jeder Ylid-Brücke wenigstens ein Phosphin gegenüber. Der Ylid-Ligand ist vermutlich als „härter“ zu klassifizieren als eine Methylgruppe. Dies entspricht den Befunden bei Gold-ylid-Komplexen¹⁾.

¹¹⁾ H.-F. Klein, H. H. Karsch und W. Buchner, in Vorbereitung.

3. Die Deprotonierung komplex gebundener Ylide durch Ylid-Überschuß (im Sinne einer Um-ylidierung) tritt nicht an der Ni-CH₂-P[⊖]-Brücke ein, sondern in der Seitenkette, und führt zur Ausbildung von Onium-bis-methylid-Brücken zwischen Metallatomen. Bekanntlich trifft für Ylid-Komplexe von Hauptgruppenmetallen (z. B. Si, Ge, Sn etc.) das Umgekehrte zu¹²⁾.

4. Das bei der Ylid-Verbrückung entstehende Achtringsystem ist insofern von Interesse, als in ihm zwei tetraedrische Onium- und zwei quadratische Metallzentren vorliegen. Ein Modell zeigt, daß dies weitgehend spannungsfrei möglich ist und für Ringinversionen Raum läßt. (In einer zweiten möglichen Konformation kommen die beiden quadratischen Einheiten übereinander zu liegen. Diese Anordnung ist im Dinickel-tetrakis(μ-dimethylphosphonium-bis-methylid), Ni₂[(CH₂)₂P(CH₃)₂]₄¹³⁾ verifiziert.)



Das gleiche Strukturprinzip findet sich bei einigen Gold(III)-ylid-Komplexen¹⁴⁾. Das Phosphinat **4** besitzt vermutlich die gleiche Struktur und unterscheidet sich nur durch den Ersatz von O gegen CH₂. Über weitere Ylid-Komplexe des Nickels wird an anderer Stelle berichtet¹³⁾.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*. Wir danken auch den Firmen *Bayer AG*, Leverkusen, und *Knapsack AG*, Köln, für Chemikalienspenden. Den Herren Dr. *W. Buchner* und *C. P. Kneis* sei für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren gedankt, Frau *E. Ullrich* und Fräulein *H. Rößner* für die Ausführung der Analysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt, Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

trans-Dimethyl(trimethylphosphin)(trimethylphosphinmethyl)nickel (**1**): Zu 1600 mg [(CH₃)₃P]₃Ni(CH₃)₂⁴⁾ (5.05 mmol) in 90 ml Pentan werden bei -20°C 455 mg (CH₃)₃P=CH₂ (5.05 mmol) pipettiert. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt 6 h. Anschließend wird filtriert und durch Kühlen auskristallisiert. Ausb. 566 mg (44%). Orangefarbene Kristalle, Zers.-Temp. 70°C, mäßig löslich in Pentan, gut in Toluol und sehr gut in Methylchlorid (in der Kälte; bei Raumtemp. Zers.).

IR (Nujol): ν_{NiC} bei 510 und 488 cm⁻¹.

NMR: Die ¹H- und ³¹P-Spektren erlauben eine eindeutige Aussage zugunsten der oben formulierten *trans*-Struktur.

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

¹³⁾ H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **85**, 910 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 853 (1973).

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, unveröffentlicht.

Toluolische Lösungen zeigen bei $+30^{\circ}\text{C}$ und -40°C unter H-Entkopplung im ^{31}P -Spektrum (gegen 85proz. H_3PO_4 ext.) ein AB-System mit den Werten

$$\delta_{\text{A}} + 5.35, \delta_{\text{B}} - 14.7 \text{ ppm und } J(\text{P}_{\text{A}}\text{NiCP}_{\text{B}}) 13.5 \text{ Hz.}$$

Aus Vergleichsdaten ist anzunehmen, daß P_{A} dem Phosphin, P_{B} dem Phosphinmethylen zuzuordnen ist⁹⁾.

Die ^1H -Spektren weisen, unter gleichen Bedingungen, drei Signalgruppen auf. Von diesen liegt zu höchsten Feldstärken die Resonanz der nickelständigen Methylgruppen ($\tau = 10$ ppm für TMS int.):

$$\tau \text{ CH}_3\text{Ni } 10.63 \text{ ppm, d, } J(\text{HCNiP}_{\text{A}}) 9.4 \text{ Hz.}$$

Die ^{31}P -Entkopplung beweist die Richtigkeit der angegebenen Kopplung. Die CH_2 -Resonanz erscheint als Dublett von Dubletts:

$$\tau \text{ CH}_2 + 9.41 \text{ ppm, dd, } J(\text{HCNiP}_{\text{A}}) 4.9, J(\text{HCP}_{\text{B}}) 14.7 \text{ Hz.}$$

Die Größe von $J(\text{HCP}_{\text{B}})$ sichert die Zuordnung und beweist für das C-Atom von CH_2 den erwarteten sp^3 -Zustand^{6,7,9)}.

Die verbleibenden CH_3P -Resonanzen besitzen folgende Parameter:

$$\tau \text{ CH}_3\text{P}_{\text{A}} 8.90 \text{ ppm, d, } J(\text{HCP}_{\text{A}}) 7.1 \text{ Hz}$$

$$\tau \text{ CH}_3\text{P}_{\text{B}} 9.17 \text{ ppm, d, } J(\text{HCP}_{\text{B}}) 13.0 \text{ Hz.}$$

$$\text{C}_9\text{H}_{26}\text{NiP}_2 \text{ (255.0) Ber. C 42.39 H 10.28 Gef. C 42.65 H 10.18}$$

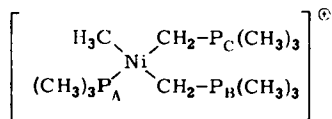
cis-Methyl(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphinmethylen)nickel-chlorid (**2**): Zu einer Lösung von 784 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{Cl})^{4a)}$ (3.0 mmol) in 90 ml Pentan werden 540 mg $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (6.0 mmol) in 25 ml Pentan langsam bei Raumtemp. unter Rühren zugegeben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird solange mit je 20 ml Pentan gewaschen, bis das Filtrat farblos wird. Trocknen erfolgt i. Vak. Ausb. 1.05 g (96%). Gelbes, sehr luftempfindliches Pulver, Zers.-Temp. 95°C ; wenig löslich in THF, gut in CH_2Cl_2 (bei tiefen Temperaturen!).

NMR (in CH_2Cl_2 bei -40°C): Das ^{31}P -Spektrum weist drei flächengleiche Signalgruppen auf, die wie folgt gedeutet werden:

$$\delta\text{P}_{\text{A}} + 9.0, \text{ d, } J(\text{P}_{\text{A}}\text{NiCP}_{\text{B}}) 13.6 \text{ Hz}$$

$$\delta\text{P}_{\text{B}} - 20.6, \text{ dd, } J(\text{P}_{\text{B}}\text{CNiCP}_{\text{C}}) 1.8$$

$$\delta\text{P}_{\text{C}} - 21.2, \text{ d, } J(\text{P}_{\text{A}}\text{NiCP}_{\text{C}}) 0$$



Diese Zuordnung wird gestützt durch partielle P-Entkopplung, über die die Wechselwirkung paarweise sicherzustellen war.

Die ^1H -Spektren sind mit den folgenden Parametern nach erster Ordnung reproduzierbar:

$$\tau \text{ CH}_3\text{Ni } 10.93, \text{ d, } J(\text{HCNiP}_{\text{A}}) \pm 10.4 \text{ Hz}$$

$$\tau \text{ CH}_3\text{P}_{\text{A}} 8.87, \text{ d, } J(\text{HCP}_{\text{A}}) - 7.2$$

$$\tau \text{ CH}_3\text{P}_{\text{B}} 8.36, \text{ d, } J(\text{HCP}_{\text{B}}) - 13.3$$

$$\tau \text{ CH}_3\text{P}_{\text{C}} 8.33, \text{ d, } J(\text{HCP}_{\text{C}}) - 12.8$$

$$\tau \text{ CH}_2\text{P}_{\text{B}} 10.32, \text{ dd, } J(\text{HCP}_{\text{B}}) - 17.2, J(\text{HCNiP}_{\text{A}}) \pm 10.0$$

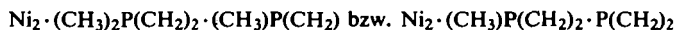
$$\tau \text{ CH}_2\text{P}_{\text{C}} 9.79, \text{ dd, } J(\text{HCP}_{\text{C}}) - 16.6, J(\text{HCNiP}_{\text{A}}) \pm 4.6$$

Die Zuordnung der jeweiligen Signale geschah wieder durch teilweise Entkopplung, woraus sich in den einfach gelagerten Kombinationen auch die Vorzeichen von J ergaben^{6,9)}, teilweise aber auch durch Vergleiche mit den Daten für **1**, die durchweg gute Übereinstim-

mung zeigen. Lediglich die Zuordnung für $\tau\text{CH}_3\text{P}_B$ und $\tau\text{CH}_3\text{P}_C$ ist willkürlich, für die Strukturbeziehung aber nicht relevant.

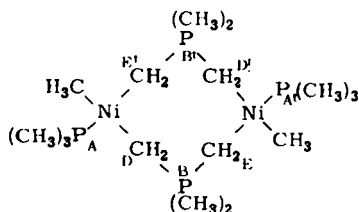
$[\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{NiP}_3]\text{Cl}$ (365.5) Ber. C 39.43 H 9.38 Ni 16.06 Gef. C 39.29 H 9.40 Ni 15.75

trans- μ, μ' -Bis(dimethylphosphin-bis-methylen)bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (3): Zu 784 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (3.0 mmol) in 40 ml Äther werden 560 mg $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (6.2 mmol) pipettiert und 30 min bei 0°C gerührt. Das Reaktionsmedium wird durch 25 ml kaltes Pentan ersetzt. Der nach dem Filtrieren und nochmaligen Waschen mit 15 ml kaltem Pentan verbleibende, weiße Rückstand wird als $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ identifiziert (IR, $^1\text{H-NMR}$, C,H-Analyse), Ausb. 371 mg (98%). Die vereinigten Filtrate werden auf 15 ml eingengt. Bei -78°C kristallisieren daraus orangefarbene Kristalle, die beim Wiedererwärmen schmelzen. Ausb. 530 mg (74%). Orangefarbene Flüssigkeit, Schmp. -5°C , Zers. ab Raumtemp. Sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln, extrem luftempfindlich. Das Massenspektrum zeigt als Ionen mit zwei Ni-Atomen aufgrund ihres Isotopenmusters nur $m/e = 265$ und 249, die den Fragmenten



zugeordnet werden könnten. Die Wahl dieser Strukturelemente ist aber willkürlich und unbefriedigend.

NMR (in Toluol bei -40°C): Das ^{31}P -Spektrum stellt ein scheinbar einfaches Dublett von Dubletts dar, muß in Wirklichkeit aber wohl als AA'XX'-System¹⁵⁾ verstanden werden.



Die Doppelsignale sind deutlich verbreitert und zwischen den Maxima geht die Intensität nicht auf Null zurück. Der Abstand der beiden Maxima beträgt für jedes Dublett nur wenig mehr als 2 Hz, so daß sich eine weitere Auflösung verbietet. Nach den theoretischen Ansätzen für AA'XX'-Systeme entspricht diese Aufspaltung der Beziehung

$$N = |J(\text{P}_A\text{P}_B) + J(\text{P}_{A'}\text{P}_B)| = 2.3 \text{ Hz.}$$

$$\delta \text{P}_{A/A'} + 8.82, \text{ „d“}; \delta \text{P}_{B/B'} - 2.17, \text{ „d“};$$

Im ^1H -Spektrum findet man entsprechend zwar je ein einfaches Dublettsignal für die Trimethyl- bzw. Dimethylphosphin-Gruppen, sowie ein Dublett von Dubletts für die Nickel-methylgruppen, aber kompliziertere Aufspaltungen für die beiden Typen von CH_2 -Einheiten. Während die Parameter für die ersteren noch nach erster Ordnung leicht anzugeben sind:

$$\tau\text{CH}_3\text{Ni} \quad 10.20, \text{ dd}, J(\text{HCNiP}_{A/A'}) \quad 10.2; J(\text{HCNiP}_{B/B'}) \quad 0.8 \text{ Hz};$$

$$\tau\text{CH}_3\text{P}_{A,A'} \quad 9.10, \text{ d}, J(\text{HCP}_{A/A'}) \quad 7.3;$$

$$\tau\text{CH}_3\text{P}_{B,B'} \quad 8.92, \text{ d}, J(\text{HCP}_{B/B'}) \quad 11.7;$$

¹⁵⁾ R. A. Hoffmann, S. Forsén und B. Gestblom, Analysis of NMR Spectra in NMR, Grundlagen und Fortschritte (P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Herausg.), Bd. 5, Springer-Verlag, Berlin 1971.

ist die Analyse der CH_2 -Signale nur nach höherer Ordnung möglich ($\text{XX}'\text{A}_2\text{A}'_2\text{B}_2\text{B}'_2\text{YY}'$). Die folgenden Werte dürften eine gute Näherung darstellen, eine Bestätigung durch eine Simulierung ist wegen der großen Zahl von 12 Kernen hier nicht durchführbar, zumal weitreichende Wechselwirkungen zu den Methylgruppen zusätzlich zu Signalverbreiterungen führen.

$\tau\text{CH}_2^{\text{D,D}'}$ 11.1, m, $^2J(\text{HCP}_{\text{B/B}'})$ 7.5 Hz; $^3J(\text{HCNiP}_{\text{A/A}'})$ 5.3; $^4J(\text{HCNiCP}_{\text{B/B}'})$ 2.2;

$\tau\text{CH}_2^{\text{E,E}'}$ 10.0, m, $^2J(\text{HCP}_{\text{B/B}'})$ 6.6; $^3J(\text{HCNiP}_{\text{A/A}'})$ 4.5; $^4J(\text{HCNiCP}_{\text{B/B}'})$ 2.4.

Unabhängig davon sind einige für die Strukturbestimmung wichtige Punkte gesichert: Die zwei NiCH_3 -, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ - und $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen sind untereinander jeweils chemisch äquivalent, ebenso je ein Paar von CH_2 -Gruppen. Eine *cis*-Form ist damit ausgeschlossen. Die Integrale entsprechen mit 18:12:6:4:4 der Erwartung.

Die selektive Entkopplung von $\text{P}_{\text{A/A}'}$ und $\text{P}_{\text{B/B}'}$ sowie die Breitband-P-Entkopplung brachten in den Spektren den Wegfall aller betroffenen Dublettstrukturen. Auch dann verblieben aber die auf die weitreichenden ^1H - ^1H -Wechselwirkungen zurückgehenden Signalverbreiterungen. Diese Effekte stützen die oben getroffenen Zuordnungen. Mit Temperaturerhöhung vereinfachen sich die Spektren durch den beschleunigten Austausch von Phosphinliganden. Dabei verbleiben in den Resonanzen der CH_2 -Gruppen Kopplungen zu P_{B} und $\text{P}_{\text{B}'}$, während jene zu P_{A} entfallen. Bei längeren Meßzeiten setzt jedoch bei 20°C rasche Zersetzung der Proben ein, die anfangs zu Signalverbreiterungen, später zu Niederschlagsbildung Anlaß gibt.

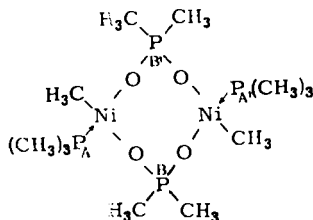
$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Ni}_2\text{P}_4$ (477.8) Ber. Ni 24.57 Gef. Ni 23.83

(Eine C,H-Analyse war wegen der Eigenschaften der Substanz nicht möglich.)

trans- μ,μ' -Bis(dimethylphosphinato-O,O')bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (4): Auf 975 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3)_2]^{4b}$ (2.7 mmol) und 507 mg $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (5.4 mmol) werden bei -78°C 50 ml Äther aufkondensiert. Unter Rühren läßt man langsam auf Raumtemp. kommen. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und durch Abkühlen kristallisiert. Ausb. 1000 mg (78%). Braungelbe Kristalle, Zers.-Temp. $>63^\circ\text{C}$, löslich in Pentan, Benzol und Äther.

MS: Molekülion bei m/e 484 ($^{58}\text{Ni}_2$).

NMR (in Toluol bei -40°C):



Wegen der größeren Verschiebungsdifferenz und der größeren Kopplungskonstanten läßt sich das ^{31}P -Spektrum leichter nach erster Ordnung behandeln als bei 3. In dem $\text{AA}'\text{BB}'$ -System¹⁵⁾ scheinen sowohl $J(\text{P}_{\text{A}}\text{P}_{\text{A}'})$ als auch $J(\text{P}_{\text{B}}\text{P}_{\text{B}'})$ sehr klein zu sein. Für die beiden gefundenen Dubletts gilt dann näherungsweise:

$\delta\text{P}_{\text{A/A}'}$ +8.6, dd; $J(\text{P}_{\text{A}}\text{NiOP}_{\text{B}})$ 3.5 Hz; $J(\text{P}_{\text{A}}\text{NiOP}_{\text{B}'})$ 9.0.

$\delta\text{P}_{\text{B/B}'}$ -44.3, dd; (^1H -entkoppelt)

Das ^1H -Spektrum ist ebenfalls fast ein reines First-order-Bild mit

$\delta\text{CH}_3\text{Ni}$	10.69, d, $J(\text{HCNiP}_{\text{A,A}'})$	6.7 Hz;
$\delta\text{CH}_3\text{P}_{\text{A,A}'}$	9.31, d, $J(\text{HCP}_{\text{A,A}'})$	9.85;
$\delta\text{CH}_3\text{P}_{\text{B,B}'}$	8.67, d, $J(\text{HCP}_{\text{B,B}'})$	13.7.

Die jeweils gleiche chemische Verschiebung von $\delta\text{CH}_3\text{P}_{\text{B,B}'}$ sichert die *trans*-Struktur.

Die Spektren bei Raumtemp. werden durch den dann wesentlich rascheren Austausch von Phosphin vereinfacht, indem alle Kopplungen mit $\text{P}_{\text{A,A}'}$ zum Rest des Moleküls gelöscht werden. ^{31}P -Entkopplungsexperimente zeigen den gleichen Effekt, auch für $\text{P}_{\text{B,B}'}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ni}_2\text{P}_4$ (485.7) Ber. C 29.67 H 7.47 Ni 24.17 Gef. C 29.44 H 7.62 Ni 24.33

[337/73]