

Stabile Methylnickelverbindungen, V¹⁾

Das Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kation

Hans-Friedrich Klein*, Hans H. Karsch und Wolfgang Buchner

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

Eingegangen am 27. September 1973

Methylnickelverbindungen des Typs $L_2(CH_3)NiX$ [$L = (CH_3)_3P$; $X = Cl, Br, J, NCS, O_2P(CH_3)_2$] nehmen zwei Äquivalente Trimethylphosphin auf und bilden Komplexe der Zusammensetzung $L_4(CH_3)NiX$. NMR-Spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zeigen die Existenz des Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kations in Lösung. Seine trigonal-bipyramidale Struktur mit axialer $NiCH_3$ -Gruppe ist beweglich. Durch Computersimulation der $NiCH_3$ -Protonenresonanz für den Bereich von -50 bis $-80^\circ C$ wird die Aktivierungsenergie der intramolekularen Bewegung zu 11.6 kcal/mol bestimmt. In verdünnten CH_2Cl_2 -Lösungen ist dieser Wert unabhängig vom Gegenion X^- . Trimethylphosphit substituiert nur einen Phosphinliganden und besetzt die zweite axiale Position im starren Komplexion.

Stable Methylnickel Compounds, V¹⁾

The Methyltetrakis(trimethylphosphine)nickel Cation

Methylnickel compounds of the type $L_2(CH_3)NiX$ take up two equivalents of trimethylphosphine to form complexes of the composition $L_4(CH_3)NiX$ [$L = (CH_3)_3P$; $X = Cl, Br, J, NCS, O_2P(CH_3)_2$]. N. m. r. spectroscopic investigations at low temperatures prove the existence of the methyltetrakis(trimethylphosphine)nickel cation in solution. Its trigonal bipyramidal structure with the $NiCH_3$ group in an axial position is fluxional. Computer simulation of the $NiCH_3$ proton resonance yields an activation energy of 11.6 kcal/mole for the intramolecular pseudorotation. In dilute CH_2Cl_2 solutions this value does not depend on the nature of the counter ion X^- . Only the phosphine in the second axial position of the complex cation is replaced by trimethyl phosphite.

Pentakoordinierte d^8 -Komplexe sind in der ersten Reihe der Übergangsmetalle für solche Fälle bekannt, wo ein starkes Ligandenfeld und eine geringe Raumerfüllung der Liganden ihre Entstehung erwarten lassen²⁾. So bilden sterisch anspruchslose Organophosphine L die Ni^{2+} -Komplexe der Formeln L_3NiX_2 , $[L_4NiX]Y$ und $[L_5Ni]Y_2$ ($X = \text{Halogen}$; $Y = NO_3, ClO_4$)^{3,4)}. Elektronenspektren und auch Untersuchungen

¹⁾ IV. Mitteil.: H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 93 (1974).

²⁾ J. S. Wood, Progr. Inorg. Chem. 16, 227 (1972).

³⁾ A. Merle, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, Bull. Soc. Chim. France 1972, 87, und dort zitierte Literatur.

⁴⁾ K. J. Coskran, T. J. Huttemann und J. G. Verkade, Advan. Chem. Ser. 62, 590 (1967).

der Kristallstruktur zeigen, daß am häufigsten eine trigonal bipyramidale Anordnung der Liganden um das zentrale Nickelatom verwirklicht ist. Für einige Vertreter wurde aber auch die tetragonal pyramidale Struktur wahrscheinlich gemacht^{3,5,6)}.

Aus den entsprechenden *trans*-quadratisch planaren Verbindungen $L_2(CH_3)NiX$ ⁷⁾ bilden sich in Gegenwart von überschüssigem Phosphinliganden die schon früher von uns beschriebenen Methylnickelkomplexe der Zusammensetzung $L_4(CH_3)NiX$ [$L = (CH_3)_3P$; $X = Cl, Br, J$]. Für diese in unpolaren Solventien schwerlöslichen Komplexe mit vier Phosphinliganden war sowohl eine stark ausgeprägte Tendenz zu raschen intermolekularen Ligandaustauschvorgängen als auch zu einer intramolekularen Fluktuation der Substituenten im Sinne einer Pseudorotation zu erwarten.

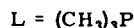
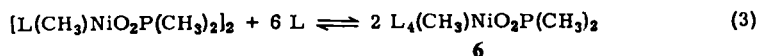
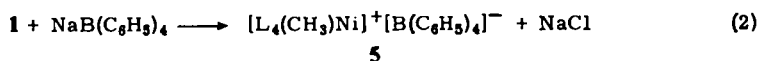
Wir fanden jetzt in verdünnten CH_2Cl_2 -Lösungen Bedingungen, unter denen diese inter- und intramolekularen Platzwechselforgänge so stark verlangsamt sind, daß sich die Struktur des Grundzustandes der Methylnickelkomplexe zu erkennen gibt.

Darstellung

Quadratisch planare Methylnickelverbindungen $L_2(CH_3)NiX$ nehmen in Lösung zwei weitere Äquivalente Trimethylphosphin auf und gehen in die $L_4(CH_3)NiX$ -Komplexe **1**–**4** über. Überschüssiger Ligand kann bei $-30^\circ C$ im Vakuum entfernt werden. Die Ausgangsstoffe bilden sich jedoch quantitativ zurück, wenn die Lösungen der Addukte in Toluol bei $20^\circ C$ im Vakuum eingeengt werden.



In wäßriger Lösung läßt sich nach Gl. (2) das schwerlösliche Tetraphenylborat **5** ausfällen, das Phosphinliganden erst bei höheren Temperaturen und unter vollständiger Zersetzung abgibt.



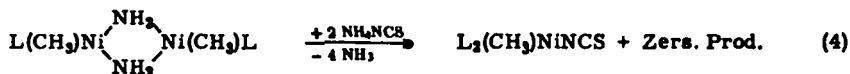
Bei $30^\circ C$ in Toluol bildet sich aus dem nach Gl. (3) erhältlichen **6** über die Stufe $L_2(CH_3)NiX$ hinaus in Umkehrung der Bildungsgleichung sogar der dimere Methylnickelkomplex mit Phosphinatbrücken¹⁾ zurück, wenn der Ligand im Vakuum aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

⁵⁾ P. Rigo und M. Bressan, *Inorg. Chem.* **11**, 1314 (1972); J. W. Dawson, H. B. Gray, J. E. Hix jr., J. R. Preer und L. M. Venanzi, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2979 (1972).

⁶⁾ J. K. Stalick und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8**, 1090 (1969).

⁷⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **105**, 2628 (1972).

Dagegen gibt z. B. **4** auch bei 80°C in Toluol nicht mehr als zwei seiner Phosphinliganden ab. Ein dimerer Methylnickelkomplex mit Thiocyanatbrücken entsteht dabei nicht. Dieser wird auch nicht erhalten, wenn die in anderen Fällen problemlose Substitution von Brückenliganden⁸⁾ nach Gl. (4) versucht wird.



7



Als einzige Methylnickelverbindung findet sich das monomere **7**, welches einfacher und in hohen Ausbeuten nach Gl. (5) zugänglich ist.

Eigenschaften

Bei sehr langsamem Abkühlen konzentrierter Lösungen der Komplexe **1–4** und **6** in Pentan wachsen große dunkelrote bis dunkelbraune Kristalle, die an der Luft Trimethylphosphin abgeben und sich innerhalb weniger Minuten zersetzen. Ihre Lösungen in wenig polaren Solventien sind bei 20°C je nach Anion rot bis violett gefärbt. Dagegen besitzen die Lösungen aller Komplexe in CH₂Cl₂ bei –78°C denselben orangefarbenen Farbton, den auch das Tetraphenylborat **5** im festen Zustand und in Lösung zwischen +30 und –80°C aufweist.

Die thermische Stabilität aller Substanzen ist groß genug, daß sie in kristalliner Form bei Raumtemperatur längere Zeit aufbewahrt werden können; allerdings müssen die lichtempfindlichen Verbindungen **2**, **3** und **4** im Dunkeln gelagert werden. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der ligandreichen Komplexe in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphin. Selbst bei 60°C in benzolischer Lösung wird nur die Abgabe von Phosphinligand beobachtet, aber keine Reaktion im Sinne einer reduktiven Eliminierung nach Gl. (6).



1-4

Dieser Prozeß würde zum stabilen Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)⁹⁾ führen und wäre zusätzlich durch die irreversible Bildung von Tetramethylphosphoniumsalz begünstigt.

7 besitzt nach Auskunft der ¹H-NMR-Spektren (s. exp. Teil) in Lösung quadratisch planaren Aufbau mit *trans*-ständigen Phosphinliganden und ordnet sich damit in die Reihe der übrigen Methylbis(trimethylphosphin)nickel-Verbindungen⁷⁾ ein. Die charakteristischen IR-Absorptionen seines Thiocyanatliganden (s. exp. Teil) liegen in einem Bereich, der eher für *N*-gebundenes als für *S*-gebundenes Thiocyanat spricht.

⁸⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **106**, 2438 (1973).

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

Strukturbestimmung durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur

a) Protonenresonanzen

Bei 35°C bestehen die Protonenresonanzspektren der Komplexe 1–4 (10% in CH₂Cl₂) aus zwei *Singulett*s im Flächenverhältnis PCH₃:NiCH₃ = 12:1. **6** weist außer dem NiCH₃-Singulett und dem verbreiterten *Dublett* der Phosphinliganden ($^2J(\text{PH}) = 5.2$ Hz) auch ein Dublett des Dimethylphosphinat-Anions auf ($^2J(\text{PH}) = -13.1$ Hz). Die Multiplizitäten der Signale zeigen, daß die Phosphinliganden bei 1–4 gerade noch lange genug am Nickelzentrum verweilen, um über eine starke PP-Kopplung die rasche T₁-Relaxation der ³¹P-Spins zu bewirken. Dieser Mechanismus ist offenbar bei **6** weniger wirksam. Die kürzere Verweilzeit im Komplex führt hier bereits bei 35°C zur Dublettaufspaltung in den Signalen der voneinander unabhängigen und im zeitlichen Mittel äquivalenten Trimethylphosphinliganden. Ein Absenken der Meßtemperatur um 20°C erzeugt dann auch bei **6** die nur wenig verbreiterte *Singulett*-resonanz der PCH₃-Protonen. Ganz ähnlich verhalten sich in dieser Hinsicht die Dimethylnickelverbindungen mit zwei und drei Trimethylphosphinliganden⁷⁾. Der aus diesen Spektren ersichtliche *intermolekulare* Austausch von Phosphinliganden kommt in Lösungen von 1–6 — auf der NMR-Zeitskala — zwischen –20 und –40°C zur Ruhe. Bei noch weiterer Abkühlung laufen alle weiteren Veränderungen in den Spektren der Substanzen bis zum Tieftemperaturlimit exakt parallel.

Bei –50°C nimmt das NiCH₃-Signal Quintettstruktur an ($^3J(\text{PNiCH}) = 9.3$ Hz) und weist *vier* magnetisch äquivalente ³¹P-Kerne aus. Die PCH₃-Resonanz stellt sich unter diesen Bedingungen als breites Singulett dar. Beim Absenken der Temperatur auf –80°C geht das Quintett in ein Quartett ($^3J_e(\text{PNiCH}) = 12.5$ Hz) über, das jetzt nur noch auf die Äquivalenz *dreier* Phosphinliganden hinweist¹⁰⁾. Bereits dadurch wird die trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden des Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kations wahrscheinlich gemacht.



In Übereinstimmung damit erscheint im Bereich der PCH₃-Resonanzen neben dem breiten Singulett der äquatorialen Phosphinliganden ein Viertel der gesamten Intensität als separiertes Dublett (Tab.). Voraussetzung für eine solche Interpretation der Spektren ist die Annahme, daß $^3J_a(\text{PNiCH})$ sehr klein ist und nur zur Linienbreite beiträgt. Tatsächlich ergibt eine sorgfältige Analyse der Signalform (s. u.) einen Wert von 0.7 Hz mit entgegengesetztem Vorzeichen relativ zu $^3J_e(\text{PNiCH})$.

Die NiCH₃-Resonanz im Bereich des Übergangs zwischen Quintett und Quartett wurde unter folgenden Voraussetzungen simuliert: Wie das ³¹P-Spektrum (Abb. 2) zeigt, kann nach erster Ordnung gerechnet werden, d. h. ohne Berücksichtigung von PP-Kopplungen. Plausibel ist weiterhin die Annahme, daß die longitudinale Relaxation der ³¹P-Spins gegenüber dem Platzwechsel der Liganden vernachlässigbar langsam ist.

Wird die über alle vier ³¹P-Spins summierte magnetische Quantenzahl mit *m*, die des axialen Phosphors mit *m_a* bezeichnet, so ist die NiCH₃-Resonanz relativ zur Mitte des Multipletts gegeben durch $m \cdot J_e + m_a(J_a - J_e)$, wobei *J_a* und *J_e* die Kopplungskon-

¹⁰⁾ Eine solche Quartettstruktur besitzt bei dieser Temperatur auch die NiCH₃-Resonanz des Dimethyltris(trimethylphosphin)nickels [$^3J_e(\text{PNiCH}) = 12.8$ Hz]⁷⁾.

NMR-Daten der komplexen Methylnickel-Kationen (CH_2Cl_2 , -80°C ; 100 bzw. 40.5 MHz)

$L = (\text{CH}_3)_3\text{P}$		
$\tau\text{NiCH}_3^{\text{a)}}$	10.3 q	10.3 qd
$^3J(\text{P}_{\text{ax}}\text{H})$	0.7 Hz	3.8 Hz
$^3J(\text{P}_{\text{eq}}\text{H})$	12.5 Hz	12.4 Hz
$\tau\text{P}_{\text{ax}}\text{CH}_3^{\text{a)}}$	8.7 d	6.5 d
$^2J(\text{PCH}), ^3J(\text{POCH})$	8.0 Hz	11.1 Hz
$\tau\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_3^{\text{a)}}$	8.8 s(b)	8.9 s(b)
$\delta\text{P}_{\text{ax}}$ ppm ^{b)}	-62.2 q	-213.0 q
$\delta\text{P}_{\text{eq}}$ ppm ^{b)}	-37.8 d	-42.9 d
$^2J(\text{PP})$	51.0 Hz	75.0 Hz

a) TMS als int. Standard: $\tau = 10$.b) L als int. Standard: $\delta = 0$ ppm.

stanten $^3J(\text{PNiCH})$ des axialen bzw. des äquatorialen ^{31}P -Kerns sind. Die Beiträge der verschiedenen Werte von m zum NiCH_3 -Multipllett werden nun getrennt berechnet. Für $m = \pm 2$ liegt m_a fest, der Austausch hat keine Wirkung, und es kann eine einfache Lorentz-Linie eingesetzt werden. Für $m = 0$ oder $m = \pm 1$ bewirkt der intramolekulare Austausch einen Wechsel von m_a zwischen den Werten $+1/2$ und $-1/2$. Für den Beitrag eines festen Wertes von m (0 oder ± 1) zur Protonenresonanz wirkt sich dies ebenso aus wie ein Austausch zwischen nichtäquivalenten Positionen. Dementsprechend erfolgt die Berechnung auf Grund der für Austauschvorgänge gültigen Formeln¹¹⁾, wobei anstelle der chemischen Verschiebungen die jeweils entsprechenden Kombinationen der Kopplungskonstanten eingesetzt werden. Die Austauschzeit τ ist unabhängig von m und ist gleich der Hälfte der mittleren Lebensdauer des Zustandes $m = 0$, $m_a = 1/2$ vor dem Übergang nach $m_a = -1/2$. Die mittlere Verweilzeit eines Phosphinliganden in äquatorialer Position ist gegeben durch $t_m = 4\tau$. Aus der Geschwindigkeitskonstanten des Platzwechsels $k = \frac{1}{4\tau}$ ergibt sich mit $\tau = 0.08$ s bei -65°C nach der Eyring-Gleichung eine freie Aktivierungsenthalpie

$$\Delta G^\ddagger = 11.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$$

unter der Annahme eines Potentials ohne Zwischenminima. Die simulierten Spektren in Abb. 1 wurden mit folgenden Parametern berechnet: $^3J_e(\text{PNiCH}) = 12.5$ Hz, $^3J_a(\text{PNiCH}) = -0.7$ Hz, $T_2 = 0.5$ s. Dabei schließt T_2 die durch das Spektrometer bedingte Linienbreite ein¹²⁾.

b) ^{31}P -Resonanzen: Die Rolle der Gegenionen

Bei allen Komplexen 1–6 läßt die vollständige Entkopplung der Protonen bei -80°C für die ^{31}P -Resonanz ein Quartett und ein Dublett mit dem Flächenverhältnis 1:3 übrig, welche die gleiche Kopplungskonstante ($^2J(\text{PNiP}) = 51$ Hz) enthalten.

11) J. W. Emsley, J. Feeny und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 486, Pergamon Press, Oxford 1965.

12) Die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit von T_2 läßt eine Ermittlung zuverlässiger Werte für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger nicht zu.

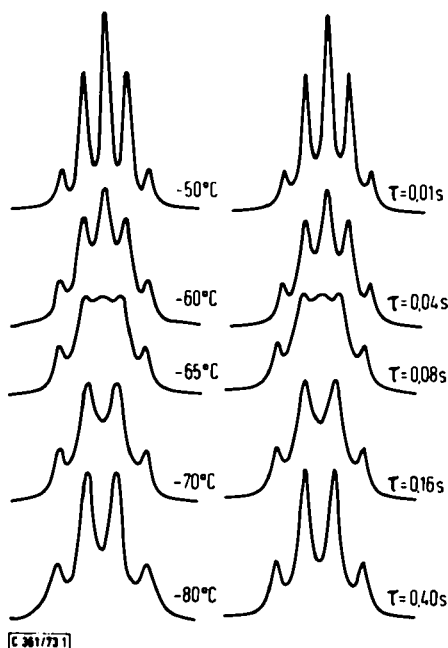


Abb. 1. ^1H -Resonanzen der NiCH_3 -Gruppe von **4** zwischen -50 und -80°C (10% in CH_2Cl_2 , 100 MHz), links: beobachtet, rechts: berechnet (s. Text)

Dieses Ergebnis unterstreicht die Annahme einer trigonal-bipyramidalen Geometrie. Die große Verschiebungsdifferenz von 24.4 ppm deutet auf einen großen elektronischen Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Positionen und gibt damit den ersten Hinweis darauf, warum die Barriere des *intramolekularen* Platzwechsels der Liganden so unerwartet hoch ist. Entsprechend läßt sich eine Koaleszenz im ^{31}P -Spektrum erst unter Bedingungen erreichen, unter welchen der *intermolekulare* Ligandenaustausch schon rasch geworden ist und eine zusätzliche starke Verbreiterung der Signale einführt.

Die ^{31}P -Resonanz des Dimethylphosphinat-Anions von **6** besitzt bei Temperaturen unterhalb von -50°C Singulettstruktur (H-entkoppelt) und zeigt an, daß der anionische Ligand nicht der ersten Koordinationssphäre angehört. Unter Bedingungen mit rascherem intermolekularem Austausch wird dieses Signal breit, da das Anion an diesem Prozeß beteiligt ist.

Gegen eine Präsenz der übrigen Anionen in den gelösten Komplexeinheiten spricht außer den bei tiefen Temperaturen nahezu identischen NMR-Spektren von **1–6** besonders die Beobachtung, daß beliebige Gemische dieser Substanzen nur einheitliche Resonanzen aufweisen, z. B. *ein* Quartett und *ein* Dublett im ^{31}P -Spektrum (Abb. 2).

c) Zur Existenz von Komplexen $\text{L}_3(\text{CH}_3)\text{NiX}$ in CH_2Cl_2 -Lösung

Die NMR-Spektroskopie sollte auch zeigen können, ob neben den Komplextypen $\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiX}^{7)}$ und $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{NiX}$ auch eine Methylnickelverbindung mit *drei* Phosphinliganden in Lösung vertreten ist. Solche Komplexe sind sowohl vom Di-

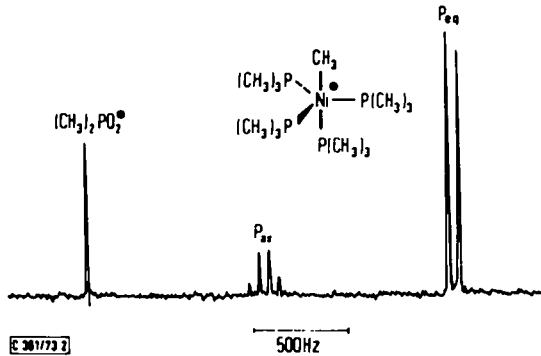


Abb. 2. ^{31}P -Spektrum eines 1:1-Gemisches von **1** und **6** bei -50°C (10% in CH_2Cl_2 , 40.5 MHz)

methylnickel^{7,13)} als auch von den Nickeldihalogeniden bekannt geworden. Allerdings werden Untersuchungen an den Methylnickelverbindungen erst nach Abklingen des intermolekularen Ligandenaustausches möglich.

Kühlt man ein $\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiX}/\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{NiX}$ -Gemisch ab, so werden bei -40°C zwei breite NiCH_3 -Resonanzen erkennbar, von denen bei -50°C die eine zum Quintett aufspaltet, während die andere noch ein breites Singulett bleibt. Bei -70°C besitzt die erste bereits die Quartettstruktur des starren Methyltetrakis(trimethylphosphin)-nickel-Kations. Erst jetzt spaltet die zweite zum Triplet auf und identifiziert den dazugehörigen Methylnickelkomplex als quadratisch planares $\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiX}$ (Abb. 3).

Im Grenzfall tiefer Temperaturen zeigen sich also nur die Signale der Ausgangsverbindungen in einem Flächenverhältnis, das dem Molverhältnis ihrer Mischung entspricht. Ein Methylnickelkomplex mit drei Trimethylphosphinliganden wird in Gegenwart der Komplexe **1**–**6** nicht beobachtet.

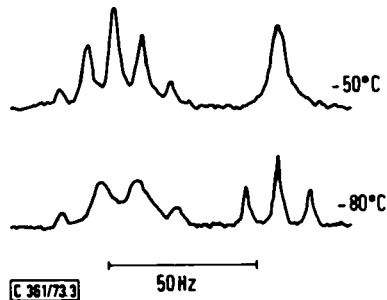


Abb. 3. ^1H -Resonanzen im NiCH_3 -Bereich einer Lösung von $\text{L}_4(\text{CH}_3)\text{NiBr}$ und $\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiBr}$ im molaren Verhältnis 2:1 (10% in CH_2Cl_2 , 100 MHz)

d) Substitution mit Trimethylphosphit

Qualitativ ließ sich leicht nachweisen, daß Trimethylphosphit schon bei -30°C eine gewisse Menge an Trimethylphosphin aus dem Methyltetrakis(trimethylphosphin)-nickel-Kation verdrängt. Am deutlichsten wird der Substitutionsgrad und zugleich

¹³⁾ E. A. Jeffery, Austr. J. Chem. **26**, 219 (1973).

auch der Ort des Austausches des Liganden erkannt, wenn eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 mit einem Zusatz von 1.1 Äquivalenten an Trimethylphosphit NMR-spektroskopisch untersucht wird:

Bei -50°C findet man übereinstimmend in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die Resonanzen des freigesetzten Trimethylphosphins und die des im Überschuß vorhandenen Phosphits im Flächenverhältnis 10:1. Es tritt also genau ein Äquivalent $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in den Methylnickelkomplex ein. Die übrigen Signale gehören dem Substitutionsprodukt an. Dessen ^{31}P -Spektrum besteht wie das von **1** aus Dublett und Quartett mit dem Flächenverhältnis 3:1, weist aber andere chemische Verschiebungen und eine größere PP-Kopplungskonstante auf (Tab.). Der Phosphitligand tritt also selektiv in die zweite axiale Position des komplexen Methylnickel-Kations ein.

Die Protonenresonanz der NiCH_3 -Gruppe, bei 35°C ein Singulett, besitzt nach Abklingen des intermolekularen Ligandenaustausches zwischen -30 und -80°C dieselbe Struktur: Die Quartettaufspaltung ($^3J_c(\text{PNiCH}) = 12.4 \text{ Hz}$) gegen drei ^{31}P -Kerne äquatorialer Trimethylphosphinliganden entspricht der des Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kations. Sie ist im Unterschied zu diesem durch eine klar erkennbare Kopplung zum axialen Trimethylphosphit ($^3J_a(\text{PNiCH}) = 3.8 \text{ Hz}$) dublettisiert (Abb. 4).

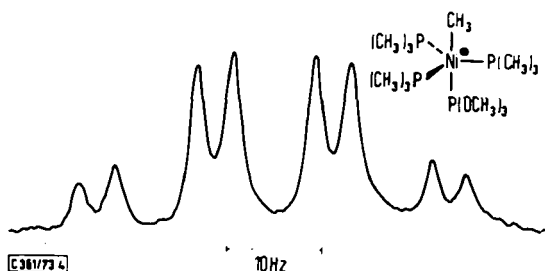
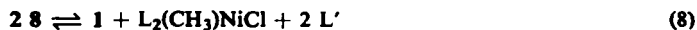


Abb. 4. Protonenresonanz der NiCH_3 -Gruppe von **8** bei -30°C (10% in CH_2Cl_2 , 100 MHz)

Bei exakt stöchiometrischem Ansatz nach Gl. (7) entsteht aus **1** nur **8**. Analysenreine kristalline Proben von **8** weisen, in CH_2Cl_2 gelöst, NMR-Spektren auf, die mit den oben beschriebenen identisch sind, in denen aber die Signale der freien Liganden L und L' fehlen.



Der bei Temperaturen oberhalb von -30°C beobachtete intermolekulare Ligandenaustausch kommt also beim Abkühlen zur Ruhe, ohne daß sich Gleichgewichtsanteile von Spezies finden, wie sie etwa nach Gl. (8) entstehen könnten. Auch die Substitution von L durch L' nach Gl. (7) läßt sich durch Zugabe von ein bis zwei Äquivalenten Trimethylphosphin zu CH_2Cl_2 -Lösungen von **8** nicht rückgängig machen. Es läßt sich in ihnen kein freies Trimethylphosphit beobachten.

Der bevorzugte Einbau der „härteren“ Base Trimethylphosphit in *trans*-Stellung zur NiCH₃-Gruppe fügt sich in den Rahmen der Erwartungen, ohne daß eine Berücksichtigung sterischer Einflüsse nötig wird. Ein zu großer Raumbedarf¹⁴⁾ muß aber als Ursache dafür angesehen werden, daß nicht nur Triphenyl- und Triäthylphosphin, sondern auch Triphenylphosphit unter gleichen Bedingungen Trimethylphosphin nicht im Sinne von Gl. (7) substituieren können.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbauer für wertvolle Diskussionen sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Eine Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff wurde während aller Arbeiten aufrechterhalten. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Infrarotspektren im Bereich 4000–250 cm⁻¹ wurden von kapillaren Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Fa. Perkin-Elmer erhalten. Für ¹H- und ³¹P-NMR-Messungen stand ein 100 MHz-Gerät XL 100 der Fa. Varian Ass. zur Verfügung, dessen Tieftemperatureinheit mit einer Methanolprobe geeicht wurde. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug ±2°C. Die Berechnung der Protonenresonanzspektren wurde am Rechenzentrum der Universität Würzburg vorgenommen. Die C,H,N-Analysen (Verbrennung) wurden von Frau B. Ullrich, die Ni-Analysen (komplexometr.) von Fräulein H. Rößner am hiesigen Institut durchgeführt.

Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-chlorid (1), *-bromid* (2) und *-jodid* (3): Die an anderer Stelle⁷⁾ beschriebene Darstellung dieser Komplexe ergibt besonders große und damit gegen Verwitterung recht beständige Kristalle, wenn konzentrierte Lösungen in Pentan von 20°C im Verlauf von 6 h langsam auf -50°C abgekühlt werden. 1 bildet rotbraune Kristalle vom Zers.-P. > 58°C.

Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-thiocyanat (4): Die Lösung von 480 mg [(CH₃)₃P]₂(CH₃)NiNCS (1.69 mmol) und 0.4 ml Trimethylphosphin (4.2 mmol) in 40 ml Äther wird sehr langsam auf -50°C abgekühlt. Die dunkelroten Kristalle isoliert man durch Dekantieren der Lösung und Trocknen bei -30°C/0.1 Torr, Ausb. 685 mg (93%); Schmp. 94–98°C (Zers.).

C₁₄H₃₉NNiP₄S (436.1) Ber. C 38.56 H 9.01 N 3.21 Gef. C 38.44 H 8.92 N 3.32

IR (Nujol): 2090 sst (ν_{CN}), 804 cm⁻¹ m (ν_{CS}).

Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-tetraphenylborat (5): Eine Lösung von 820 mg 1 (1.98 mmol) in 20 ml Methanol wird bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 680 mg NaB(C₆H₅)₄ (1.98 mmol) in 30 ml Wasser getropft. Der orangerote Niederschlag wird abfiltriert und nacheinander mit 10 ml H₂O, 5 ml eiskaltem Methanol und 10 ml Äther gewaschen. Nach Umkristallisieren aus 40 ml Aceton/Methanol (2:1) wird bei 0°C i. Vak. getrocknet, Ausb. 1010 mg (73%), Zers.-P. > 100°C.

[C₁₃H₃₉NiP₄]B(C₆H₅)₄ (697.3) Ber. C 63.73 H 8.53 Ni 8.42 Gef. C 63.49 H 8.69 Ni 8.40

Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-dimethylphosphinat (6): Die Lösung von 350 mg [(CH₃)₃P(CH₃)NiO₂P(CH₃)₂]₂¹⁾ (0.72 mmol) und 0.5 ml Trimethylphosphin (5.3 mmol) in 60 ml Pentan wird von 20°C im Verlauf von 8 h auf -50°C abgekühlt. Die dunkelroten Kristalle werden wie bei 4 isoliert, Ausb. 610 mg (90%), Zers.-P. > 58°C.

C₁₅H₄₅NiO₂P₅ (471.1) Ber. C 38.24 H 9.63 Gef. C 37.74 H 9.48

¹⁴⁾ C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2953 (1970).

Methylbis(trimethylphosphin)nickel-thiocyanat (7)

a) Die Lösung von 670 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CH}_3)\text{NiNH}_2]_2$ (2.02 mmol) in 30 ml Äther wird nach Zusatz von 342 mg pulverisiertem und wasserfreiem NH_4SCN (4.5 mmol) bei 20°C 5 h gerührt. Nach Abfiltrieren von dunkelbraunen Zersetzungsprodukten wird zweimal aus 20 ml Äther umkristallisiert, Ausb. 390 mg (34%).

b) 2000 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CH}_3)\text{NiCl}$ (7.68 mmol) und 1000 mg pulverisiertes und wasserfreies KSCN (10.3 mmol) werden in 50 ml THF bei 50°C 8 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 60 ml Äther aufgenommen, filtriert und zur Kristallisation abgekühlt, Ausb. 1920 mg (88%) orangegelbe Kristalle, Zers.-P. $>93^\circ\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NNiP}_2\text{S}$ (284.0) Ber. C 33.84 H 7.46 N 4.93 Gef. C 33.50 H 7.63 N 4.81

IR (Nujol): 2094 sst (ν_{CN}), 818 cm^{-1} st (ν_{CS}). — $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , -80°C , 100 MHz, TMS int.): $\tau(\text{NiCH}_3) = 10.97$ t, $^3J(\text{PH}) = 10.7$ Hz; $\tau(\text{PCH}_3) = 8.82$ t', $\text{N}^7) = 7.0$ Hz.

Methyltris(trimethylphosphin)(trimethylphosphit)nickel-chlorid (8): 1250 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CH}_3)\text{NiCl}$ (4.79 mmol) in 50 ml Pentan werden bei 0°C mit 1.0 ml Trimethylphosphin (10.3 mmol) und 0.565 ml Trimethylphosphit (4.79 mmol) versetzt. Von etwas dunklem Niederschlag wird sofort abfiltriert und die klare Lösung langsam auf -50°C abgekühlt. Die orangefarbenen Kristalle werden durch Dekantieren der Lösung isoliert und bei $-40^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet, Ausb. 1650 mg (75%), Schmp. $51 - 53^\circ\text{C}$, Zers. $>100^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{ClNiO}_3\text{P}_4$ (461.4) Ber. C 33.82 H 8.52 Ni 12.72 Gef. C 33.60 H 8.31 Ni 12.50

[361/73]