

## Die isomeren Formen von Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylid)]<sup>1)</sup>

Hans Heinz Karsch und Hubert Schmidbaur \*

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

Eingegangen am 28. Mai 1974

Durch die Reaktion von Bis(trimethylphosphin)nickel-dichlorid mit Trimethylmethylenphosphoran werden über die faßbare salzartige Zwischenstufe **3** zwei isomere Formen eines Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylids)] erhalten. Während der ersteren (**4a**) nach den analytischen und spektroskopischen Daten eine Käfigstruktur mit vier äquivalenten  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -Brücken zwischen zwei Nickelatomen zuzuschreiben ist, wird für die zweite eine tricyclische Struktur gefunden, in der dieser neue Ligand an jedem Nickelatom auch als Chelatgruppe auftaucht (**4c**). Diese Konstitution ist von anderer Seite zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen worden. Die Massenspektren beider Formen und die leichte Umwandlung der dimeren Isomeren lassen auch auf die Existenz eines Monomeren **4b** zumindest als Zwischenprodukt schließen.

### The Isomeric Forms of Dinickel-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylide)]<sup>1)</sup>

Bis(trimethylphosphine)nickel dichloride reacts with trimethylmethylenephosphorane to yield two isomeric forms of the title compound *via* the salt-like intermediate **3** which can be isolated. To the first of the isomers is ascribed a cage-type structure **4a**, containing four equivalent  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -bridges between two nickel atoms, on the basis of analytical and spectral data. The second isomer was found to be a tricyclic molecule by the same techniques, and this structure was verified elsewhere, by a threedimensional X-ray diffraction study. The new ligand in this case is both in a bridging and a chelate position at each of the two nickel atoms. The mass spectra of both isomers and the ease of their interconversion suggest that there is at least a transitory existence of a monomer **4b**.

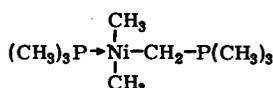
Im Rahmen umfangreicher Arbeiten über Ylid-Verbindungen<sup>2)</sup> von Metallen wurde kürzlich in den hiesigen Laboratorien auch eine Reihe neuartiger nickelorganischer Verbindungen aufgefunden, in denen sowohl Trimethylphosphonium-methylid- als auch Dimethylphosphonium-bis(methylid)-Funktionen auftreten<sup>3a,b)</sup>. Die Formeln **1** und **2** geben dafür typische Beispiele:

\*) Neue Anschrift: Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

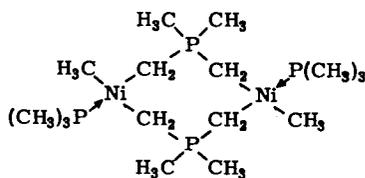
1) Metallverbindungen von Yliden, V; IV. Mitteil.: H. Schmidbaur und H.-J. Füller, Chem. Ber. 107, 3674 (1974).

2) H. Schmidbaur, Vortrag 6. Internat. Conf. Organometallic Chemistry, Amherst, Mass. USA 1973. Abstr. of Papers, P 5.

3) <sup>3a)</sup> H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 93 (1973). — <sup>3b)</sup> H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Angew. Chem. 85, 910 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 853 (1973).



1



2

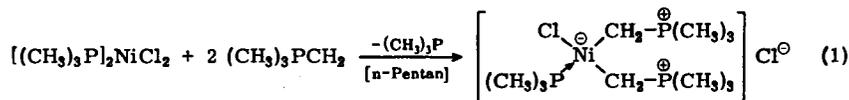
Daneben wurde über eine Substanz berichtet, in der offenbar die  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^\ominus$ -Brücke als alleiniger Ligand des zweiwertigen Nickels auftritt. Dieser dimeren Verbindung wurde auf Grund analytischer und spektroskopischer Daten eine neuartige Käfigstruktur zugeordnet (s. u.), in der jedes Nickelatom vier kovalente Ni-C- $\sigma$ -Bindungen betätigt<sup>3b)</sup>.

Weitere Untersuchungen am  $\text{Ni}^{2+}/(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ -System haben jetzt ergeben, daß zusätzlich zu dem genannten Produkt auch noch ein weiteres Isomeres existiert, dessen Identität erst durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte<sup>4)</sup>. Über Darstellung, Eigenschaften und die Strukturbeziehungen zwischen den einzelnen Species wird hier berichtet.

### Das System $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2/(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$

Während Dimethyl-bis(trimethylphosphin)nickel<sup>5)</sup> und Methyl-bis(trimethylphosphin)nickel-chlorid<sup>5)</sup> mit Trimethylmethylenphosphoran nur unter teilweiser Verdrängung des Phosphins reagieren, nämlich zu **1** bzw. **2**, erfolgt mit Bis(trimethylphosphin)nickel-dichlorid bei geeigneter Reaktionsführung eine vollständige Substitution unter zweimaliger Umyldierung<sup>3b)</sup>. In unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Pentan, ist jedoch eine salzartige Vorstufe faßbar, die den stufenweisen Reaktionsverlauf verdeutlicht.

Ein Ansatz der Reaktanden im Molverhältnis 1:2 liefert demnach in diesem Lösungsmittel den Komplex **3**, der als gelbes unlösliches Pulver sofort ausfällt und einer möglichen weiteren Umsetzung entzogen wird.



3

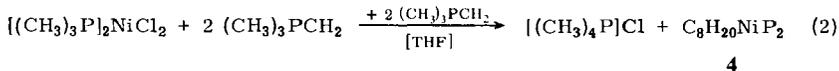
Die allgemeinen Eigenschaften und die spektroskopischen und analytischen Daten belegen eine salzartige *cis*-Struktur (s. u.). **3** ist zwar oxidations- und hydrolyseempfindlich, jedoch bis 125°C thermisch stabil.

Auch in Tetrahydrofuran wird sofort die Bildung des gelben Niederschlags von **3** beobachtet, die Umsetzung läuft aber rasch unter Vermehrung und Aufhellung des Niederschlags weiter. Filtration und Waschen des Rückstandes mit THF zeigen, daß dieser schon nach 2 h rein weiß geworden ist. Er ist leicht als Tetramethylphosphoniumchlorid zu identifizieren.

<sup>4)</sup> D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **107**, 3706 (1974).

<sup>5)</sup> H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).

In der gelben klaren Lösung findet sich das freigesetzte  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  und ein tiefgelbes Produkt **4** der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NiP}_2$  oder eines Vielfachen davon (C, H, Ni-Bestimmung). Diese Zusammensetzung wird unabhängig von der Art der Aufarbeitung und Isolierung festgestellt.



4

Die Erscheinungsform des Produkts **4** wechselt demgegenüber stark mit dem für die Abtrennung vom Lösungsmittel und von den Nebenprodukten angewendeten Verfahren. Eine wiederholte Variation der Bedingungen ließ erkennen, daß zwei isomere Produkte erhalten werden können.

### 1. Das Isomere **4a**

Bei raschem Abkühlen von Lösungen des Rohprodukts in Toluol, Benzol, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, aber auch beim Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur erscheint ein feiner hellgelber Niederschlag, der in den genannten Solventien auch wieder gut löslich ist. Die Präparate sind überdies bei  $45^\circ\text{C}/0.1$  Torr sublimierbar und erscheinen dabei als gelber mikrokristalliner Belag. Die Zersetzungstemperatur liegt im zugeschmolzenen Rohr bei  $87^\circ\text{C}$ . Keine der so gewonnenen Proben ist von ausreichender Kristallinität.

Kryoskopische Mol.-Masse-Bestimmungen ergaben für vier verschiedene Präparate bei je zwei oder drei Messungen an benzolischen Lösungen Werte, die sich dicht um den Mittelwert 464 gruppieren. Die Übereinstimmung mit der für  $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NiP}_2)_2$  berechneten Mol.-Masse von 473.8 ist damit zufriedenstellend, und **4a** ist als Dimeres der oben genannten Bruttoformel aufzufassen.

Das *Massenspektrum* zeigt dementsprechend ein Molekül-Ion für  $(\text{C}_{16}\text{H}_{40}^{58}\text{Ni}_2\text{P}_4)^{\oplus}$  bei  $m/e = 472$ . Allerdings wird dieses Ion nur bei einer erhöhten Tiegeltemperatur von  $85^\circ\text{C}$  und einer Ionisationsenergie von nur 18 eV erhalten. Bei  $30^\circ\text{C}$  und 70 eV tritt dagegen das Molekül-Ion des Monomeren bei  $m/e = 236$  auf.

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  toluolischer Lösungen weist im Temperaturbereich von  $+80$  bis  $-80^\circ\text{C}$  nur zwei 1:1-Dublettsignale im Flächenverhältnis 3:2 auf. Durch die Entkopplung der Phosphoratome werden die Dubletts zu Singulettresonanzen (3:2) vereinfacht. Verfeinerte Doppelresonanzexperimente zeigten, daß die beiden Kopplungskonstanten  $J(\text{H}_3\text{CP})$  und  $J(\text{H}_2\text{CP})$  gleiches Vorzeichen haben (Tab.).

Im protonenentkoppelten  $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$  erscheint für **4a** nur ein Singulett, was die Strukturäquivalenz aller im Molekül vorhandenen Ylidgruppierungen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$  ebenso belegt wie die Befunde der  $^1\text{H-Spektren}$ . Die Werte der chemischen Verschiebung entsprechen denen anderer Ylidkomplexe mit diesem Liganden<sup>3a,6,7)</sup>.

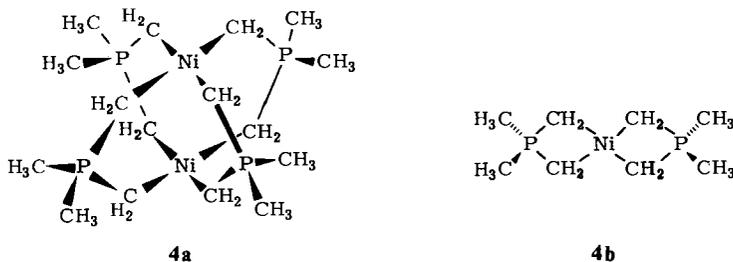
Schließlich erscheinen im  $^{13}\text{C-FT-NMR-Spektrum}$  die erwarteten zwei Dubletts für C-Atome in den  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Bei Aufhebung der Protonenentkopplung und bei „Off-resonance“-Experimenten entstehen verdoppelte Quartett- bzw. Triplett-

<sup>6)</sup> H. Schmidbaur und R. Franke, *Angew. Chem.* **85**, 449 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 416 (1973).

<sup>7)</sup> H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

strukturen, die eine zweifelsfreie Zuordnung gestatten. Auch damit wird die Äquivalenz aller  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -Einheiten nachgewiesen, jedoch ergaben sich hieraus keine zusätzlichen Anhaltspunkte hinsichtlich der Oligomerie dieses Isomeren (Tab.).

Die Daten sind ad hoc nur vereinbar entweder mit der Käfigstruktur **4a**<sup>3)</sup> eines Dimeren oder mit der Chelatstruktur **4b** eines Monomeren<sup>3)</sup>. Eine Entscheidung ist aber auf der Basis der NMR-Spektren nicht möglich. (Die Werte des zweiten Isomeren **4c** können hier insofern nicht weiterhelfen, als auch dort die Zuordnung der Signale zu den beiden Strukturelementen nicht schlüssig getroffen werden kann (s. u.). Ein Vergleich mit den Daten analoger Verbindungen anderer Metalle verbietet sich, da der spezifische Einfluß der Zentralatome nicht abschätzbar ist. Es zeigen sich nämlich deutliche strukturelle Unterschiede<sup>4)</sup>.)



Tab. NMR-Daten der Isomeren **4a** und **4c**<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	Kern	Chem. Verschiebung [ppm] Multipl., Intens.	Kopplungs- konstante [Hz]	
<b>4a</b> [D <sub>8</sub> ]Toluol	<sup>1</sup> H <sup>b)</sup>	$\tau\text{CH}_3$ 8.77, d, 3 H	$J(\text{HCP}) - 11.9^{\text{c)}$	
		$\tau\text{CH}_2$ 11.90, d, 2 H	$J(\text{HCP}) - 4.8$	
	<sup>13</sup> C	$\delta\text{CH}_3 - 23.5, \text{d}^{\text{d)}$ , 2 C $\delta\text{CH}_2 + 17.7, \text{d}^{\text{e)}$ , 2 C	$J(\text{CP}) 29.3$ $J(\text{CP}) 46.4$	
[D <sub>8</sub> ]Toluol	<sup>31</sup> P	$\delta\text{P} + 1.7, \text{s}$		
<b>4c</b> <sup>f)</sup> [D <sub>8</sub> ]Toluol	<sup>1</sup> H	$\tau\text{CH}_3^{\text{A}}$ 8.64, d, 3 H	$J(\text{HCP}) 11.7$	
		$\tau\text{CH}_2^{\text{A}}$ 10.87, d, 2 H	$J(\text{HCP}) 6.3$	
		$\tau\text{CH}_3^{\text{B}}$ 8.81, d, 3 H	$J(\text{HCP}) 11.3$	
		$\tau\text{CH}_2^{\text{B}}$ 9.74, d, 2 H	$J(\text{HCP}) 14.4$	
	[D <sub>6</sub> ]Benzol	<sup>13</sup> C	$\delta\text{CH}_3^{\text{A}}$ -23.8, d, 2 C	$J(\text{CP}) 31.7$
			$\delta\text{CH}_2^{\text{A}}$ +13.7, d, 2 C	$J(\text{CP}) 45.3$
			$\delta\text{CH}_3^{\text{B}}$ -20.0, d, 2 C $\delta\text{CH}_2^{\text{B}}$ -3.3, d, 2 C	$J(\text{CP}) 46.8$ $J(\text{CP}) 33.0$
[D <sub>8</sub> ]Toluol	<sup>31</sup> P	$\delta\text{P}^{\text{A}}$ + 6.2, s, 1 P $\delta\text{P}^{\text{B}}$ -26.8, s, 1 P		

a) Varian XL 100-15 (CW) für <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P, Bruker HX 90 (FI) für <sup>13</sup>C. Temperatur  $30 \pm 3^\circ\text{C}$ . <sup>1</sup>H-Entkopplung für <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-Spektren. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-Entkopplung zur Feststellung der Kopplungsbeziehung und der Vorzeichen von  $J$ . TMS als interner,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard.

b) Von +80 bis -80°C kaum temperaturabhängig.

c) Vorzeichenbestimmung durch partielle Entkopplung <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P. Vgl. I. c.<sup>2)</sup>

d) Bei Aufhebung der <sup>1</sup>H-Entkopplung oder „off-resonance“: Dublett von Quartetts.

e) Wie bei d); Dublett von Triplets.

f) A und B wie in der unten gezeigten Formel für **4c**.

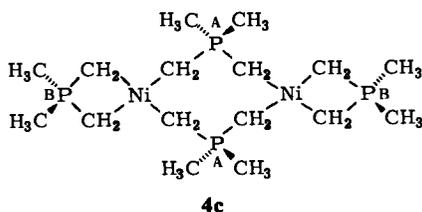
Gerade deshalb kommt den Mol.-Masse-Bestimmungen so große Bedeutung zu, da sie ebenso wie die NMR-Spektren den Lösungszustand beschreiben. Die Massenspektren weisen demgegenüber für den Gasraum im Hochvakuum Dimere und Monomere nach. Ein gewisser Gleichgewichtsanteil an **4b** ist auch für die Lösung nicht auszuschließen, doch sollte man dann in den NMR-Spektren möglicherweise Austauschphänomene beobachten, was nicht der Fall ist.

*Dipolmomentmessungen* lassen keine Entscheidung erwarten, da **4a** und **4b** zentrosymmetrisch sein sollten. (Auch **4c** ist zentrosymmetrisch! (s. u.)). Möglicherweise kann erst eine Untersuchung der Kristallstruktur eine endgültige Klärung der Struktur des festen Zustands bringen.

## 2. Das Isomere **4c**

Beim vorsichtigen und sehr langsamen Abkühlen von Lösungen des gelben Rohmaterials aus Reaktion (2) oder der mit **4a** bezeichneten Präparate in THF wird ein schön blättchenartig kristallisierendes Material erhalten, das sich nur sehr langsam und weit weniger als **4a** wieder in Benzol, Toluol oder Äther löst, erst ab 120–130°C bei 0.1 Torr unter starker Zersetzung sublimiert und im abgeschmolzenen Rohr sich ab 123°C unter Zersetzung verflüchtigt.

Die so gewonnenen Kristalle waren für röntgenographische Untersuchungen geeignet, und die Struktur von **4c** konnte auf diese Weise aufgeklärt werden<sup>4)</sup>. Sie enthält demnach die schon bei **2** vermuteten<sup>3b)</sup> brückenständigen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -Gruppen, daneben aber auch die gleichen Strukturelemente als Chelat-Liganden für ein und dasselbe Metallatom!



Auch **4c** ist damit ein Dimeres, für das aber Mol.-Masse-Bestimmungen in Lösung wegen der geringen Löslichkeit nicht ohne weiteres möglich sind.

Toluolische Lösungen von **4c** zeigten  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, die die genannte Struktur voll bestätigen. So treten vier  $^1\text{H}$ -Dublettresonanzen (3:3:2:2), vier  $^{13}\text{C}$ -Dubletts (1:1:1:1) und zwei  $^{31}\text{P}$ -Signale (1:1) auf. Ihre Zuordnung gelingt durch Vergleich der Kopplungskonstanten und der Verschiebungswerte mit denen von Verbindungen bekannter Struktur<sup>1-3,5-7)</sup>, aber auch durch Entkopplungsexperimente  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengefaßt.

Die Infrarotspektren von **4a** und **4c** sind erwartungsgemäß stark verschieden. Eine detaillierte Zuordnung der zahlreichen Banden verbietet sich aber wegen der komplexen Natur der Moleküle. Deshalb werden nur Spektrenbilder wiedergegeben (Abb. 1, 2).

Mit den drei Verbindungen **3**, **4a** und **4c** sind wichtige Beispiele für die drei grundlegenden Verknüpfungsmöglichkeiten von Yliden mit Metallatomen gefunden. Sie ergänzen und bestätigen damit frühere Annahmen und zeigen die Vielfalt der Bindungstypen in diesen Systemen mit ein und demselben Metall auf.

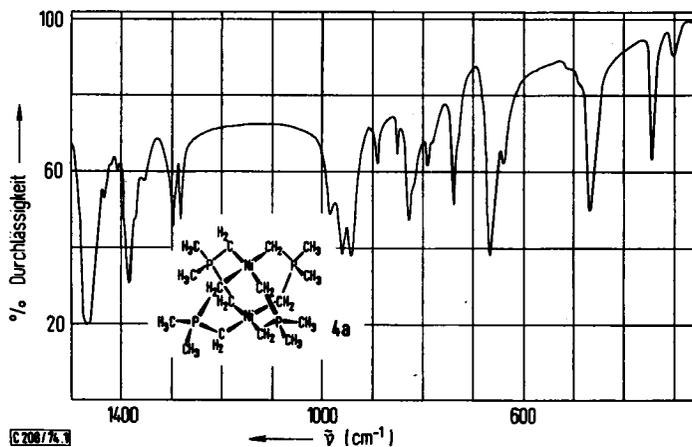


Abb. 1. IR-Spektrum von **4a** (in Nujol)

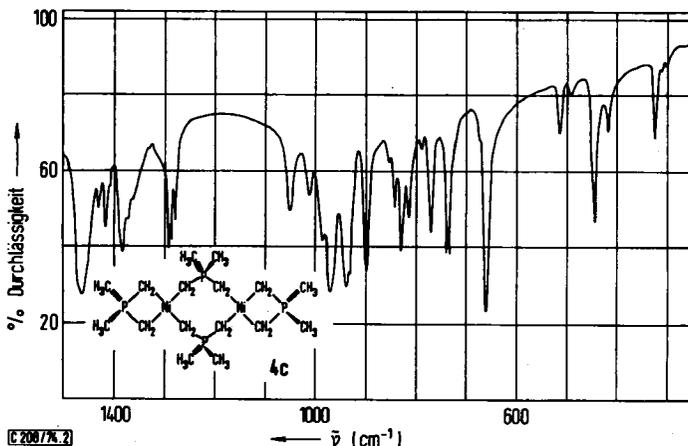


Abb. 2. IR-Spektrum von **4c** (in Nujol)

Ein zu **3** analoges Beispiel des nullwertigen Nickels stellen bekanntlich die  $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{CH}_2-\text{PR}_3$ -Verbindungen dar, wo ebenfalls das Ylid terminal einzähnig auftritt<sup>9, 10, 11</sup>).

<sup>8</sup>) H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **107**, 3692 (1974), nachstehend.

<sup>9</sup>) K. Zinkgräf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968.

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

<sup>11</sup>) C. Krüger, Angew. Chem. **84**, 412 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 387 (1972).

Ylid-Brücken wurden außer bei **2**<sup>3a</sup>) u. a. auch bei den Elementen Cu, Ag<sup>7</sup>), Au<sup>6</sup>), Pd, Pt<sup>12</sup>), Zn, Cd<sup>13</sup>), Al<sup>14</sup>), Ga, In und Tl<sup>1</sup>) gefunden. Die Chelateinheit schließlich findet sich z. B. noch bei Cr<sup>15</sup>), Co<sup>8</sup>) und Pt<sup>12, 16</sup>). Für mehrere dieser Vertreter sind Röntgenstrukturanalysen im Gang. Über ihre Ergebnisse wird ebenso wie über die chemischen Reaktionen an anderer Stelle berichtet werden.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Für Chemikalienspenden danken wir den Firmen *Bayer AG* und *Knapsack AG*. — Herrn Doz. Dr. *H.-F. Klein* schulden wir Dank für zahlreiche Diskussionen, den Herren Doz. Dr. *C. G. Kreiter* und Dr. *W. Buchner* für die Ausführung der anspruchsvolleren NMR-Messungen und die Diskussion der Ergebnisse.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in entsprechend vorbereiteten Apparaturen und Lösungsmitteln vorgenommen.

*cis*-Chloro(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphinmethylen)nickel-chlorid (**3**): 1.00 g [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> (3.47 mmol) werden in 50 ml n-Pentan suspendiert und unter Kühlen langsam mit 1.68 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (1.26 g, 14 mmol) versetzt. Es bildet sich ein gelber, feiner Niederschlag. Nach Filtration, Auswaschen mit Äther und Trocknen i. Vak. Ausb. 1.20 g (93%), Zers.-Temp. 125°C. Unlöslich in n-Pentan, Äther, Benzol und Toluol, ohne Zersetzung löslich in auf -40°C vorgekühltem Methylenchlorid.

<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40°C, TMS ext.): CH<sub>3</sub>P<sub>A</sub> τ = 8.82 ppm, d, *J*(P<sub>A</sub>CH) = 8.1 Hz; CH<sub>3</sub>P<sub>B</sub> 8.10 ppm, d, *J*(P<sub>B</sub>CH) = 13.4; CH<sub>3</sub>P<sub>C</sub> 8.02 ppm, d, *J*(P<sub>C</sub>CH) = 13.5; CH<sub>2</sub>P<sub>B</sub> 9.60 ppm, dd, *J*(P<sub>B</sub>CH) = 16.1; *J*(P<sub>A</sub>NiCH) = 13.0; CH<sub>2</sub>P<sub>C</sub> 9.48 ppm, dd, *J*(P<sub>C</sub>CH) = 16.2; *J*(P<sub>A</sub>NiCH) = 6.2. — <sup>31</sup>P-NMR (wie oben, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., <sup>1</sup>H-entkoppelt): P<sub>A</sub> δ = +19.9 ppm, d, *J*(P<sub>A</sub>NiCP<sub>B</sub>) = 15.2 Hz; P<sub>B</sub> -23.6 ppm, dd, *J*(P<sub>B</sub>CNiCP<sub>C</sub>) = 3.4; P<sub>C</sub> -24.5 ppm, d, *J*(P<sub>C</sub>CNiP<sub>A</sub>) = 0. — Die Zuordnungen zu P<sub>B</sub> bzw. P<sub>C</sub> beruhen auf Analogieschlüssen<sup>3a</sup>). Die Entscheidung ist nicht zwingend und für die Festlegung der *cis*-Struktur nicht relevant. δCH<sub>2</sub>P<sub>B</sub> und δCH<sub>2</sub>P<sub>C</sub> sind zusätzlich durch weitreichende Kopplungen verbreitert.

[C<sub>11</sub>H<sub>31</sub>ClNiP<sub>3</sub>]Cl (385.9) Ber. C 34.24 H 8.10 Ni 15.21 Gef. C 33.84 H 8.07 Ni 14.98

Dinickel-μ,μ',μ'',μ'''-tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylid)] (**4a**): 1.00 g [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> (3.47 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und 1.68 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (1.26 g, 14 mmol) zupipettiert. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der sich im Laufe von 2 h unter Rühren und Erwärmen auf 50°C aufhellt und verändert. Es wird filtriert, der Niederschlag mit THF farblos gewaschen und i. Vak. getrocknet. 0.43 g (98%) [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]Cl, identifiziert durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Beim raschen Abkühlen des Filtrats auf -78°C wird nach vorherigem Einengen auf 30 ml ein gelber Niederschlag erhalten. Ausb. 770 mg, 94%. Zers.-Temp. 87°C, löslich in THF, Äther, Toluol und Benzol. Subl. ab 45°C/0.1 Torr.

<sup>12</sup>) *J. Adlkofer*, Dissertation, Univ. Würzburg 1973.

<sup>13</sup>) *H. Schmidbaur* und *J. Eberlein*, unveröffentlicht.

<sup>14</sup>) *H. Schmidbaur* und *H. Füller*, unveröffentlicht.

<sup>15</sup>) *E. Kurras*, *U. Rosenthal*, *H. Mennenga* und *G. Ohme*, *Angew. Chem.* **85**, 913 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 911 (1973).

<sup>16</sup>) Die hier auszugsweise angeführte Literaturzusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Weitere Literatur in den Zitaten selbst sowie bei <sup>2</sup>).

Mol.-Masse (kryoskop. in Benzol): 473; 473; 440; 480; 473; 478; 432. Mittelwert: 464. — Massenspektrum: Molekül-Ion für  $C_{16}H_{40}Ni_2P_4$  bei  $m/e = 472$  (berechnet für  $^{58}Ni$ ) und methylärmere Fragmente bei einer Tiegeltemp. von  $80^\circ C$  und einer Ionisationsenergie von 17 eV. — Molekül-Ion für  $C_8H_{20}NiP_2$  bei  $m/e = 236$  und methylärmere Fragmente bei  $30^\circ C/70$  eV. —  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren gibt die Tab., das Infrarotspektrum die Abb. 1.

$C_{16}H_{40}Ni_2P_4$  (473.8) Ber. C 40.56 H 8.51 Ni 24.78 Gef. C 39.36 H 8.71 Ni 25.14

*Dinickel- $\mu, \mu', \omega, \omega'$ -tetrakis[dimethylphosphonium-bis(methylid)] (4c)*: Werden die bei obigem Ansatz erhaltenen, heiß gesättigten Lösungen vorsichtig und langsam abgekühlt, so kristallisiert ein gelbes Material aus, das nach der Isolierung eine Zers.-Temp. von  $123^\circ C$  zeigt (Ausb. nicht bestimmt). Schwerlöslich in Benzol, Toluol und Äther, löslich in THF und in  $CH_2Cl_2$  (bei tiefen Temperaturen!). Subl. ab  $120^\circ C/0.1$  Torr. An ausgewählten Kristallen ergibt die Röntgenstrukturanalyse die Formel **4c**.  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -Spektren gibt die Tab., das Infrarotspektrum die Abb. 2.

**4c** wird auch erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von **4a** über einem Bodenkörper von **4a** oder **4c** bei  $20^\circ C$  einige Tage stehen läßt. Ohne Bodenkörper sind Lösungen von **4a** längere Zeit ohne Isomerisierung haltbar. Lösungen von **4c** ohne Kristallat wandeln sich dagegen langsam wieder in solche von **4a** um. Offenbar ist also in Lösung **4a**, im Kristall aber **4c** bevorzugt.

[208/74]