

Stabile Methylnickelverbindungen, VI¹⁾

Darstellung durch kationische Methylierung

Hans-Friedrich Klein* und Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 11. Dezember 1975

Komplexe Methylnickelverbindungen werden durch kationische Methylierung von L_4Ni ($L = (CH_3)_3P$) dargestellt. Die oxidative Addition von Methyljodid an L_4Ni , die in weniger polaren Lösungsmitteln zu L_3NiI_2 führt, bleibt in Acetonitril auf der Stufe des Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kations stehen. Methylnickelkomplexe entstehen auch bei der Reaktion von L_4Ni mit Acetylverbindungen. Dabei decarbonyliert ein Teil des L_4Ni die primär gebildete Acetylnickelverbindung. Aus der Reaktion von $L_3Ni(CO)$ mit Acetylchlorid kann komplexes Acetylnickelchlorid erhalten werden. Für die bekannten Ni^0 -Komplexe L_4Ni , $L_3Ni(CO)$ und $L_2Ni(CO)_2$ ($L = (CH_3)_3P$) werden einfache, ergiebige Synthesen angegeben.

Stable Methylnickel Compounds, VI¹⁾

Syntheses via Cationic Methylation

Methylnickel complexes are synthesized via cationic methylation of L_4Ni ($L = (CH_3)_3P$). Oxidative addition of methyl iodide to L_4Ni , which leads to L_3NiI_2 in less polar solvents, affords only the methyltetrakis(trimethylphosphine)nickel cation as a first product in acetonitrile. Methylnickel complexes are also obtained by the reaction of L_4Ni with acetyl compounds whereby part of the L_4Ni decarbonylates the acetylnickel complexes initially formed. From the reaction of $L_3Ni(CO)$ with acetyl chloride acetylnickel compounds can be obtained. Convenient high yield syntheses for the complexes L_4Ni , $L_3Ni(CO)$, and $L_2Ni(CO)_2$ ($L = (CH_3)_3P$) are described.

Die bisher beschriebenen Alkylnickelverbindungen mit einzähnigen Organophosphinliganden sind vorwiegend durch anionische Alkylierung komplexer Ni^{II} -Salze mittels Grignard-Verbindungen oder über Aluminium- bzw. Lithiumorganyle erhalten worden²⁾. Oxidative Additionsreaktionen von Alkylhalogeniden an Ni^0 -Komplexe, ein beim Palladium und Platin bewährtes Syntheseprinzip^{3,4)}, sind nur mit wenigen Beispielen beschrieben worden^{2,5,6)}.

¹⁾ V. Mitteil.: H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 107, 537 (1974).

²⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 16, Teil 1, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

³⁾ P. Fitton, M. P. Johnson und J. E. McKeon, Chem. Commun. 1968, 6.

⁴⁾ K. S. Y. Lau, R. W. Fries und J. K. Stille, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4983 (1974), und dort angegebene Literatur.

⁵⁾ K. Jacob und B. Niebur, Z. Chem. 15, 32 (1975).

⁶⁾ E. Bartsch, E. Dinjus und E. Uhlig, Z. Chem. 15, 317 (1975).

In diesem Zusammenhang sind weiter einzelne Berichte über oxidative Alkylierungen von Ni⁰-Komplexen durch Acylverbindungen bedeutsam, in deren Verlauf eine Decarbonylierung der Acylnickelstufen beobachtet wurde⁷⁻⁹⁾.

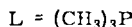
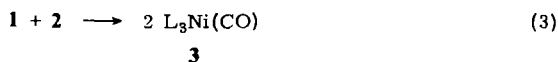
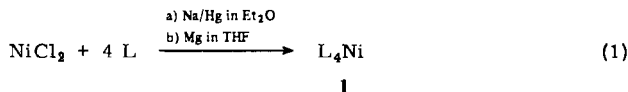
Das in jüngster Zeit wachsende Interesse an Alkylnickelverbindungen^{10, 11)} führte uns zu der Frage, inwieweit die genannten Reaktionsprinzipien für eine einfache Darstellung von Methylnickelkomplexen nutzbar gemacht werden können.

Wir fanden, ausgehend von Alkyl- oder Acylverbindungen und Ni⁰-Komplexen, bequeme und ergiebige Synthesen von Methylnickelkomplexen mit dem sterisch anspruchslosen Trimethylphosphin-Liganden, der sich in guten Ausbeuten im Laboratorium^{12, 13)} und seit einiger Zeit auch im technischen Maßstab¹⁴⁾ darstellen läßt.

Es war zunächst wünschenswert, daß sich die für diese Synthesen erforderlichen Trimethylphosphinkomplexe des nullwertigen Nickels mit leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien (NiCl₂, Reduktionsmittel, 1 at CO) gewinnen lassen. Daher wird vorweg über die einfache Herstellung von L₄Ni^{15, 16)}, L₃Ni(CO)¹⁶⁾ und L₂Ni(CO)₂¹⁶⁾ (L = (CH₃)₃P) berichtet.

Einfache Synthesen von (Trimethylphosphin)nickel(0)-Komplexen

Die Reduktion von Ni²⁺ mit Trimethylphosphin zum Ni⁰-Komplex **1** läßt sich in alkalischer wäßriger Lösung oder in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durch Trimethyl-



⁷⁾ J. Ashley-Smith, M. Green und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1969**, 3019.

⁸⁾ B. Corain und M. Martelli, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 39 (1972).

⁹⁾ S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3180 (1973).

¹⁰⁾ D. R. Fahey, Organomet. Chem. Rev. **7**, 270 (1972).

¹¹⁾ P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Bd. I, S. 139ff., Academic Press, New York und London 1974.

¹²⁾ R. T. Markham, E. A. Dietz und R. D. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 2659 (1973).

¹³⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem. **4**, 149 (1974).

¹⁴⁾ Knapsack A. G. (Erf. H. Ständeke) D. O. S. 2 116439 (3. April 1971) [C. A. **78**, 16309d (1973)] und D. O. S. 2 116355 (19. Oktober 1972) [C. A. **78**, 43 704k (1973)].

¹⁵⁾ H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970).

¹⁶⁾ C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970).

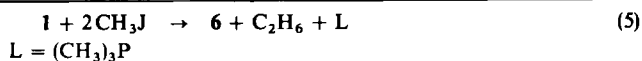
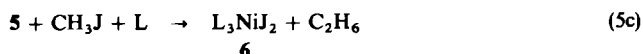
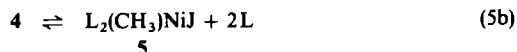
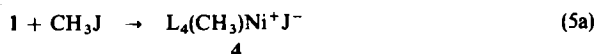
silanolat erreichen, wobei Trimethylphosphinoxid gebildet wird^{15,17}). Ohne Verlust von Phosphinligand und ebenso glatt reduzieren Natriumamalgam oder Magnesium in Äthern nach Gl. (1).

In CO-gesättigter Lösung (1 at CO, 20 °C) wird **1** nach Gl. (2) in den Dicarbonylkomplex **2** übergeführt, der dann mit moläquivalenten Mengen von **1** nach Gl. (3) zum Monocarbonylkomplex **3** umgesetzt werden kann. Die Reaktion nach Gl. (2) ist durch Zusammenwirken je zweier CO-Liganden mit starkem π -Akzeptorvermögen und je zweier Phosphinliganden mit starker σ -Donorwirkung in **2** begünstigt. Bei geeigneter Arbeitsweise (s. exp. Teil) läßt sich das spektroskopisch nachgewiesene Gleichgewicht (**4**)¹⁶) so verschieben, daß **2** in hohen Ausbeuten erhalten wird.

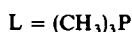
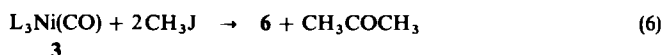
Reaktionen mit Methyljodid in unpolaren Solventien

Von den Methylhalogeniden reagiert nur das Jodid mit **1** und **3** unter Bedingungen, die eine für die Isolierung ausreichende Lebensdauer einer Methylnickelverbindung erwarten lassen, bevor diese ihrerseits mit dem Agens unter Äthanbildung weiterreagiert¹⁸).

Unter den Tetrakis(organophosphin)nickel(0)-Verbindungen besitzt diejenige mit vier sterisch anspruchslosen Trimethylphosphin-Liganden¹⁶) eine Sonderstellung, weil sie als starkes Nucleophil¹⁹) Methyljodid direkt angreifen kann, ohne daß vorher eine Dissoziation von Liganden notwendig wäre.



Das Produkt **4**¹⁾ der Teilreaktion (5a) gibt in wenig polarem Medium nach Gl. (5b) zwei Neutralliganden ab¹⁸). Die anschließende Bildung von komplexem Nickeljodid **6** nach Gl. (5c) ist offenbar rascher als die vorhergehenden Schritte (5a) und (5b), denn **5**¹⁸) wird nicht als Zwischenprodukt beobachtet. Damit ergibt sich eine 1:2-Stöchiometrie der Gesamtreaktion (5), wobei zusätzlich etwas CH₃J durch die relativ langsame Quartärisierung des freiwerdenden Trimethylphosphins verbraucht wird. Der gleichen Stöchiometrie folgt die Umsetzung von **3** nach Gl. (6).



¹⁷⁾ Nach allen Umsetzungen werden Rückstände und Lösungsmittel, die Trimethylphosphin enthalten, einem Recycling unterworfen (s. exp. Teil).

¹⁸⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).

¹⁹⁾ C. A. Tolman, Inorg. Chem. **11**, 3128 (1972).

Die Reaktion unterscheidet sich bereits äußerlich von derjenigen nach Gl. (5) dadurch, daß die Lösung durch keinen Niederschlag von Phosphoniumsalz getrübt wird, da kein Phosphinligand frei wird. Erst nach 36 h (Benzol, 25 °C) ist alles CH_3J verbraucht und zu Aceton umgesetzt, wahrscheinlich durch Angriff von Methyljodid auf das intermediär gebildete komplexe Acetylnickeljodid^{20, 21}.

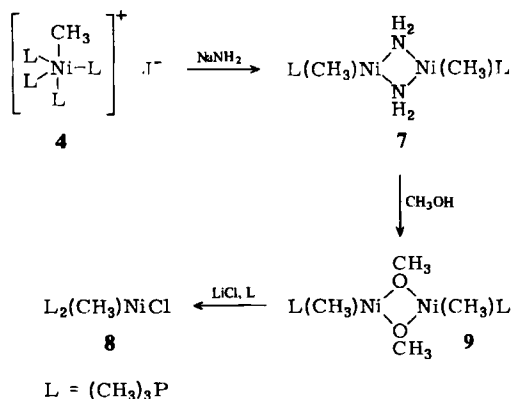
Kationische Methylierung in Acetonitril

Das Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kation zeigt in Lösungsmitteln, die auch sein Gegenion gut solvatisieren, nur eine geringe Dissoziation von Phosphinliganden¹⁾. Seine Methylnickelfunktion ist damit dem Angriff elektrophiler Zentren aus sterischen Gründen weit weniger ausgesetzt als diejenige quadratisch planarer Methylnickelverbindungen. Tatsächlich reagiert Methyljodid als kationisches Methylierungsmittel²²⁾ mit **1** in Acetonitril und ergibt analog Gl. (5a) glatt und in hohen Ausbeuten das Komplexsalz **4**^{1, 18)}.

Zusätzlich zur Abschirmung der Methylnickelgruppe im komplexen Kation von **4** durch drei äquatoriale Phosphinliganden verhindert offenbar auch die Ionenladung einen Angriff des Methyljodids. Das zeigt sich im Vergleich mit dem isoelektronischen Neutralkomplex Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt²⁴⁾. Dieser neigt nach spektroskopischen Befunden zwar noch weniger zur Abgabe von Phosphinliganden als **4**, reagiert aber mit Methyljodid sehr rasch²⁵⁾.

Ausgehend von **4** werden die wichtigsten Schlüsselsubstanzen der bisher beschriebenen Methylnickelverbindungen: **7**²⁶⁾, **8**²⁷⁾ und **9**²⁶⁾ durch Substitutionsreaktionen (Schema I) in einfacher Weise erhältlich.

Schema I: Einfacher Zugang zu Methylnickelkomplexen aus **4**



²⁰⁾ H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **85**, 403 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 402 (1973).

²¹⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **109**, 2524 (1976), nachstehend.

²²⁾ Die Aktivierungsenergie für die oxidative Addition von Methyltosylat²³⁾ liegt so hoch, daß hier eine Reaktion (60–70 °C) entsprechend Gl. (5a) von starker Zersetzung begleitet ist.

²³⁾ J. P. Collman und M. R. MacLaury, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3019 (1974).

²⁴⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **108**, 944 (1975).

²⁵⁾ L. c.²⁴⁾, S. 956.

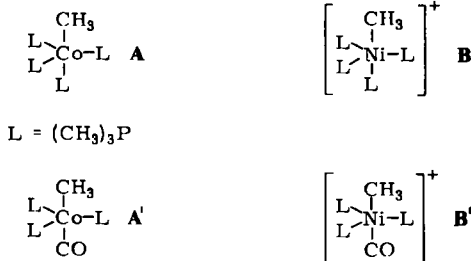
²⁶⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **106**, 2438 (1973).

²⁷⁾ L. c.²⁶⁾, S. 1433.

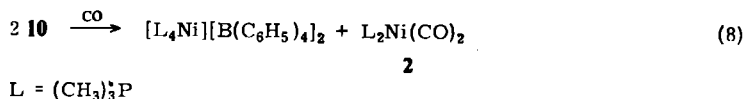
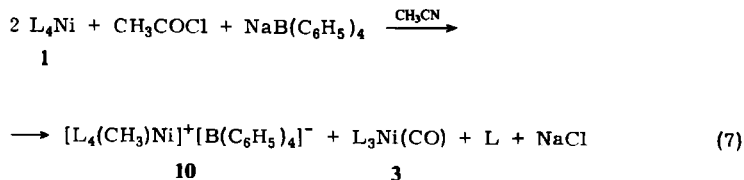
Reaktionen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid

Das komplexe Methylnickelkation **B** (Schema II) besitzt im neutralen Methylkobaltkomplex **A**²⁴⁾ sein isoelektronisches Gegenüber. Es lag daher nahe, nach einem der Carbonylmethylkobaltverbindung **A'**²⁴⁾ entsprechenden Carbonylmethylnickel-Kation **B'** zu suchen.

Schema II. Isoelektronische Methylkobalt- und -nickelkomplexe



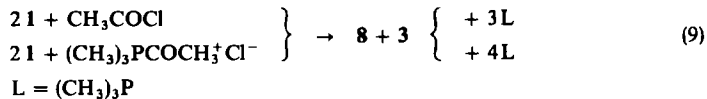
Die Umsetzung von **1** mit Acetylchlorid verläuft jedoch nur in der 2:1-Stöchiometrie nach Gl. (7) eindeutig. Sie liefert in Gegenwart von $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ -Anionen glatt das schon früher auf anderem Weg dargestellte Tetraphenylborat **10**¹⁾.



Der aus einer Acetylnickelfunktion mobilisierte CO-Ligand bewirkt ausschließlich Substitution in **1** zu **3**. Auch der aussichtsreichere Versuch, den labilen Phosphinliganden¹⁾ in **10** durch CO zu ersetzen, führte nicht zum gesuchten Komplex **B'**. Es wird reduktive Eliminierung und Bildung eines L_4Ni^{2+} -Salzes²⁸⁾ beobachtet, ohne daß der Verbleib der Methylreste geklärt werden konnte. Aceton ließ sich bei dieser Reaktion nicht nachweisen.

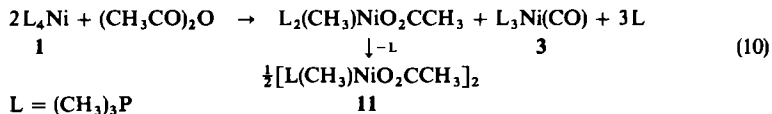
Die Reaktion nach Gl. (7) läßt sich in Abwesenheit von Tetraphenylborat zur Darstellung neutraler Methylnickelkomplexe führen. Die Wahl wenig oder stark polarer Lösungsmittel hat dann wenig Einfluß auf das Ergebnis. Da gleich zu Beginn der Reaktion nach Gl. (9) Phosphinligand frei wird, ist Acetylchlorid nur anfangs das Acylierungsmittel, während Acetyltrimethylphosphoniumchlorid die Umsetzung zu Ende führt und daher ebensogut anstelle von CH_3COCl verwendet werden kann.

²⁸⁾ E. J. Lukosius und K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **14**, 1922 (1975).



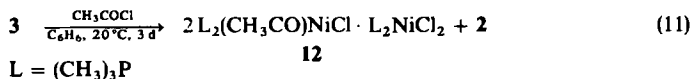
In geringem Maße greift Acetyltrimethylphosphoniumchlorid auch die Methylnickelfunktion an, da sich im Gemisch der Reaktionsprodukte kleine Mengen der Additionsverbindung $2\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiCl} \cdot \text{L}_2\text{NiCl}_2$ ¹⁸⁾ finden. Die dadurch bedingte spurenweise Bildung von Aceton ließ sich nicht eindeutig nachweisen.

Erst Acetanhydrid ist unter geeigneten Bedingungen nach Gl. (10) zu einer glatten oxidativen Addition in der Lage, ohne das freie Trimethylphosphin zu quartärisieren.



Bei geeigneter Aufarbeitung wird so das zweikernige Methylnickelacetat **11**²⁷⁾ erhalten; allerdings liegen die Ausbeuten, bezogen auf nutzbaren Ni⁰-Komplex, bei 30% (ber. 50%). Ein großer Teil des Phosphins geht in Form des reaktionsträgen **3** verloren. Die Reaktion nach Gl. (10) ist eines der wenigen Beispiele²⁴⁾ einer oxidativen Addition von Carbonsäureanhydriden an Übergangsmetallkomplexe.

Bei erhöhter Temperatur läßt sich endlich auch **3** mit Acetylchlorid zur Reaktion bringen. Nach Gl. (11) wird neben größeren Mengen an L_2NiCl_2 diesmal jedoch komplexes Acetylnickelchlorid^{20, 21)} in Form von **12** erhalten.



3, das selbst gegenüber Acetylnickelverbindungen inaktiv ist, übernimmt hier den CO-Liganden, der durch die Oxidation verfügbar wird, und geht in **2** über. Lediglich die Mischkristallbildung mit komplexem Nickeldichlorid^{18, 21)} vereitelt bei dieser Reaktion die Isolierung des Acetylnickelchlorids $\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiCl}$.

Der prinzipiell gleichartige Verlauf der oxidativen Additionsreaktionen von Acetylverbindungen an Ni⁰-Komplexe (Gl. 7, 9, 10) läßt folgende Schlüsse zu:

1. Zuerst wird stets der Acetylnickelkomplex gebildet.

2. Bei zu geringer Aktivität des Acylierungsmittels (Acetanhydrid; Bildung von Acetylphosphoniumsalz) wird CO mobilisiert und auf den Ni⁰-Komplex übertragen, wodurch dieser deaktiviert wird.

3. Weiterhin geht aus dem Verlauf der Reaktion nach Gl. (11) hervor, daß komplexes Acetylnickelchlorid gegen freies Acetylchlorid wenig empfindlich ist.

4. Demnach sollte ein ausreichendes Angebot an Acylierungsmittel, das über die Quartärisierung des freiwerdenden Phosphins hinaus einen direkten Angriff am Ni⁰-Komplexzentrum garantiert, die Decarbonylierungsreaktion unterbinden können.

Tatsächlich läßt sich der Acetylnickelkomplex durch eine entsprechend modifizierte Reaktion aus **1** bequem erhalten²¹⁾.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Ein Teil dieser Arbeiten wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Arbeitstechnik sowie analytische und spektroskopische Methoden wurden an anderer Stelle beschrieben²⁴⁾.

Im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München standen für IR-spektroskopische Messungen ein Gitterspektrometer, Typ 577, der Firma Perkin-Elmer, für ¹H-NMR-Untersuchungen die 60 MHz-Geräte EM 360 der Firma Varian und HL 60 der Firma Jeol zur Verfügung. Die Tieftemperatureinheit des HL 60 war mit einer Methanolprobe geeicht. – Gaschromatographische Analytik: Gerät Fractovap 2300 der Firma Carlo Erba, ausgerüstet mit WLD und FID. Für niedrigere Kohlenwasserstoffe (C₁, C₂) wurde eine Molekularsiebsäule (Porasil C, 500 cm), für leichtsiedende Flüssigkeiten (z. B. Aceton) eine GLC-Säule (15% Siliconöl DC 200 auf Gaschrom Q, 250 cm) verwendet. Bei einer Probenmenge von 1 µl Lösung bzw. 10 µl Gas wurde der FID gewählt.

Tetrakis(trimethylphosphin)nickel^{15, 16)} (1)

a) Zu 2.50 g NiCl₂ · 6 H₂O (10.5 mmol) und 3.80 g (CH₃)₃P (50.0 mmol) in 50 ml O₂-freiem Wasser werden unter kräftigem Rühren bei 40°C langsam 25 ml 1 N NaOH getropft. Die anfangs blaue Lösung entfärbt sich dabei und enthält am Ende das überschüssige Ni²⁺ als Ni(OH)₂, das zusammen mit 1 suspendiert ist. Nach Extraktion mit Pentan wird die Pentanlösung eingedampft und der Rückstand i. Vak. getrocknet, Rohausb. 3.34 g 1 (92%, bezogen auf 40 mmol (CH₃)₃P¹⁵⁾). Bei rigorosem Ausschluß von Sauerstoff während der Extraktion ist eine weitere Reinigung dieses Materials für die meisten Zwecke nicht erforderlich, Zers.-P. > 185°C¹⁵⁾ (Lit.¹⁶⁾ > 160°C).

b) 2.82 g [(CH₃)₃P]₂NiCl₂^{29, 30)} (10.0 mmol) und 3.04 g (CH₃)₃P (40.0 mmol) in 70 ml THF werden mit 20 g eines 3proz. Natriumamalgams bis zur Entfärbung der blauen Lösung (ca. 1 h) gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne evakuiert, mit Pentan extrahiert und der Rückstand der Lösung bei 70°C/0.1 Torr sublimiert, Ausb. 3.16 g (87%).

c) Zu 2.82 g [(CH₃)₃P]₂NiCl₂^{29, 30)} (10.0 mmol) und 2.30 g (CH₃)₃P (30.3 mmol) in 50 ml THF wird bei 60°C langsam eine Lösung von 2.30 g Natrium-trimethylsilanolat³¹⁾ (20.5 mmol) in 20 ml THF getropft. Nach 3 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei gegen Ende die letzten Reste i. Vak. entfernt werden. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgenommen, Unlösliches abfiltriert und die hellgelbe Lösung bei 30°C i. Vak. eingedampft. Bei 0.1 Torr sublimieren schließlich Reste von Trimethylphosphinoxid ab, und zurück bleibt 1 in etwa gleicher Reinheit wie bei Methode a), Ausb. 3.38 g (93%).

d) 600 mg Magnesiumspäne werden i. Vak. 2 h trocken gerührt, bis ein schwarzer Abrieb erhalten wird. Unter N₂-Schutzgas wird dann die Lösung von 2.82 g [(CH₃)₃P]₂NiCl₂^{29, 30)} (10.0 mmol) und 2.30 g (CH₃)₃P (30.3 mmol) in 50 ml THF zugegeben und der Ansatz bis zum Verschwinden der blauen Farbe (ca. 5 h) gerührt. Die hellrote Lösung wird danach wie unter b) aufgearbeitet, Ausb. 3.09 g 1 (85%) nach Sublimation.

C₁₂H₃₆NiP₄ (363.0) Ber. C 39.70 H 10.00 Ni 16.17

Gef. C 39.72 H 9.83 Ni 16.08 Mol.-Masse 344 (kryoskop. in Benzol)

²⁹⁾ Anstelle von [(CH₃)₃P]₂NiCl₂³⁰⁾ lassen sich ebenso gut wasserfreies NiCl₂ und zwei Mol-äquivalente (CH₃)₃P in die Reaktion einsetzen.

³⁰⁾ O. Dahl, Acta Chem. Scand. **23**, 2342 (1969).

³¹⁾ W. S. Tatlock und E. G. Rochow, J. Org. Chem. **17**, 1555 (1952).

*Dicarbonylbis(trimethylphosphin)nickel*¹⁶⁾ (2): Durch eine Lösung von 2.72 g 1 (7.50 mmol) in 50 ml Toluol wird bei 50°C 2 h aus einem G3-Frittenboden ein mittelstarker CO-Strom geperlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in 20 ml Pentan aufgenommen, filtriert, eingeeengt und zweimal bei tiefen Temperaturen umkristallisiert: farblose, wachsweiche Kristalle, Ausb. 1.56 g (78%), Schmp. 18–20°C, Subl. 30°C/0.1 Torr. — IR (Toluol, cm⁻¹): 1990 sst, 1925 sst(b) vCO, in Übereinstimmung mit Lit.¹⁶⁾.

*Carbonyltris(trimethylphosphin)nickel*¹⁶⁾ (3): Moläquivalente Mengen von 1 und 2 werden in wenig Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Pentan gelöst und bei -70°C kristallisiert: blaßgelbe Würfel, Ausb. 80–85%, Schmp. 41–42°C, Subl. 40°C/0.1 Torr. — IR (Toluol, cm⁻¹): 1900 st vCO, in Übereinstimmung mit Lit.¹⁶⁾.

Reaktion von 1 mit Methyljodid in Hexan: Zu 720 mg 1 (1.98 mmol) werden 50 ml Hexan und 582 mg CH₃J (4.10 mmol) bei -70°C i. Vak. kondensiert. Beim Erwärmen der blaßgelben Lösung beginnt ab -30°C eine Reaktion unter Grünfärbung. Im Eisbad scheiden sich aus der Lösung alsbald dunkelgrüne Kristalle ab, wobei langsam Gas entwickelt wird. Nach 2 h Rühren bei 20°C enthält der Gasraum über der Lösung Äthan (GC). Das Lösungsmittel wird durch 20 ml Benzol ersetzt und die Lösung von etwas (CH₃)₄PJ abfiltriert. Nach Zugabe von 70 ml Pentan scheiden sich 900 mg (84%) **6**³⁰⁾ ab.

Reaktion von 3 mit Methyljodid in Benzol: 2.00 g 3 (6.35 mmol) und 1.80 g CH₃J (12.70 mmol) in 50 ml Benzol reagieren bei 20°C im Verlauf von 20 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen; es enthält Aceton und etwas unumgesetztes CH₃J (¹H-NMR). Der Rückstand wird in 30 ml Benzol gelöst. Mit 70 ml Pentan werden 1.92 g (56%) **6**³⁰⁾ gefällt. Die Lösung enthält neben weiterem **6** nur noch etwas unumgesetztes **3** (IR).

Reaktion von 1 mit Methyljodid in Acetonitril: Zu 910 mg 1 (2.51 mmol) in 30 ml Acetonitril werden bei -40°C 360 mg CH₃J (2.53 mmol) kondensiert. Aus der Suspension wird nach 8 h Rühren bei 0°C eine orangerote Lösung, die nach Einengen bei 0°C i. Vak. und Ausfällen mit 70 ml Äther rote Kristalle liefert, Ausb. 1.03 g **4**^{1,18)} (81%).

Überführung von 4 in 7: Das Einengen der Acetonitril-Lösung von **4** (s. o.) wird bis zur Trockne durchgeführt und der Rückstand in 20 ml THF mit 200 mg NaNH₂ 2 h gerührt. Dann wird zur Trockne evakuiert und mit 20 ml Pentan extrahiert. Aus 5 ml Pentan kristallisieren 325 mg **7**²⁶⁾ (78%).

Versuche zur Darstellung von Carbonylmethyltris(trimethylphosphin)nickel-Salzen

a) Zu 1.03 g 1 (2.84 mmol) und 970 mg NaB(C₆H₅)₄ (2.83 mmol) in 20 ml Acetonitril werden bei -40°C 223 mg CH₃COCl (2.84 mmol) pipettiert. Beim langsamen Erwärmen geht 1 in Lösung, die sich orange färbt und NaCl abscheidet. Es wird 2 h bei 20°C nachgerührt, mit 30 ml Äther versetzt, sofort filtriert und mit weiteren 40 ml Äther gefällt. Bei Abkühlen auf -40°C kristallisieren 920 mg **10**¹⁾ (94%, bezogen auf Gl. (7)). Das Filtrat wird zur Trockne evakuiert und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Nach Filtrieren und Einengen auf 10 ml erhält man beim Abkühlen farblose Kristalle von **3**, Ausb. 300 mg (67%).

b) 1.38 g **10** (1.98 mmol) in 30 ml Acetonitril werden unter 1 at CO 13 h bei 20°C gerührt. Die blaue Lösung wird von den dunkelroten Kristallen dekantiert, das Produkt mit 20 ml Äther in kleinen Portionen gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 940 mg [(CH₃)₃P]₄Ni[B(C₆H₅)₄]₂ (95%). Die gefundenen Analysenwerte (C, H) liegen geringfügig höher als die nach der angegebenen Formel berechneten; eine IR-Bande bei 2058 cm⁻¹ deutet auf kleine Mengen komplex gebundenes Acetonitril (vgl. l. c.²⁸⁾).

Die dekantierte Lösung wird zur Trockne evakuiert, ihr Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und die nichtflüchtigen Bestandteile des Extraktes IR-spektroskopisch untersucht: 270 mg blaues Öl, dessen Hauptbestandteil **2** ist.

Reaktion von 1 mit Acetylchlorid (2 : 1)

a) *In THF*: Zu 1.05 g **1** (2.89 mmol) in 30 ml THF werden bei -40°C 114 mg CH_3COCl (1.45 mmol) pipettiert. Die Reaktion beginnt bei 0°C und ist nach 5 h bei 40°C vollständig. Die rotbraune Lösung wird zur Trockne evakuiert und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Aus der roten Lösung kristallisieren beim langsamen Abkühlen lange rote Nadeln, Ausb. 215 mg $\text{L}_2\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiCl}^{18)}$ (27%, bezogen auf **1**). Nach Einengen der Lösung auf 20 ml wird in gleicher Weise kristallisiert: 220 mg **8**¹⁸⁾, mit etwas **3** verunreinigt (IR). Der Rückstand der Lösung (350 mg) besteht hauptsächlich aus **3**.

b) *In Acetonitril*: Zu 1.14 g **1** (3.14 mmol) und 485 mg $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{COCH}_3)\text{Cl}$ (3.14 mmol) (dargestellt durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von CH_3COCl in eine äther. Lösung mit überschüss. $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und Abziehen der flüchtigen Bestandteile) werden bei -50°C 30 ml Acetonitril kondensiert. Nach Erwärmen auf 20°C geht **1** in Lösung, die sich dabei rotbraun färbt. Abziehen der flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen in 50 ml Pentan und Kristallisieren wie unter a) liefert wiederum drei Kristallfraktionen: 160 mg $\text{L}_2\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{NiCl}$ (20%, bezogen auf **1**) und 450 mg **8**, mit wenig **3** verunreinigt, sowie einen Rückstand von fast reinem **3** (510 mg).

Reaktion von 1 mit Acetanhydrid: 2.45 g **1** (6.75 mmol) und 345 mg Acetanhydrid (3.38 mmol) in 30 ml Benzol werden 14 h bei 70°C gehalten. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 70°C unter vermindertem Druck abgezogen und der rotbraune Rückstand mit 40 ml Pentan erschöpfend extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung kristallisieren rotbraune Fächer von $[\text{L}(\text{CH}_3)\text{NiO}_2\text{CCH}_3]_2$ (**11**)²⁷⁾. Ausb. 440 mg (62%, bezogen auf Gl. (10)).

Der Rückstand der Lösung (1.06 g) besteht aus **3** mit weniger als 5% Verunreinigungen (IR).

Reaktion von 3 mit Acetylchlorid: 3.09 g **3** (9.81 mmol) und 770 mg CH_3COCl (9.81 mmol) in 30 ml Benzol werden 3 d bei 20°C stengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 30 ml Äther aufgenommen, filtriert und durch sehr langsames Abkühlen kristallisiert. Umkristallisieren dieser ersten Fraktion aus 25 ml Äther liefert 1.24 g $\text{L}_2\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiCl}$ (**12**)²¹⁾ (44%, bezogen auf **3**).

Recycling von Trimethylphosphin aus Rückständen und Lösungsmitteln: Alle Lösungsmittel aus Reaktionen, bei denen Trimethylphosphin frei wird, sowie alle Rückstände von Trimethylphosphinkomplexen des Nickels werden mit 2 N HCl in ein offenes Vorratsgefäß gespült, das eine ausreichende Menge an halbkonz. Salzsäure enthält.

Zur Aufarbeitung wird diese Lösung im Wasserstrahlvak. eingeeengt, bis sich die ersten Salzkristalle bilden. Jetzt wird auf das doppelte Volumen verdünnt, unter N_2 -Schutzgas mit 2 N NaOH versetzt, bis sich die Lösung blau färbt, und weiter wie bei der Darstellung von **1** (Methode a)) bei 40°C alkalisch gemacht. Das Rohprodukt der Pentanextraktion wird aus Äthanol umkristallisiert bzw. sublimiert. Das so gewonnene **1** enthält bei Verwendung der üblichen Lösungsmittel (Ausnahme: Pyridin und verwandte protonierbare Aromaten) bereits nach der Pentanextraktion kaum noch Verunreinigungen.