

Stabile Methylnickelverbindungen, VII¹⁾

Reversible Überführung in Acetylnickelverbindungen

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

Die Reaktion der Methylnickelkomplexe $trans\text{-}L_2(\text{CH}_3)\text{NiX}$ und $L(\text{CH}_3)\text{Ni}(\text{acac})$ mit Kohlenmonoxid führt unter Normalbedingungen zu den gleichfalls quadratisch-planaren σ -Acetylnickelkomplexen $trans\text{-}L_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiX}$ und $L(\text{CH}_3\text{CO})\text{Ni}(\text{acac})$ ($L = (\text{CH}_3)_3\text{P}$; $X = \text{Cl, Br, J, O}_2\text{CCH}_3$). Tetrakis(trimethylphosphin)nickel mobilisiert und übernimmt CO aus der Acetylnickelfunktion, wodurch neben Carbonyltris(trimethylphosphin)nickel der entsprechende Methylnickelkomplex zurückgebildet wird. Die Geschwindigkeit der Decarbonylierung wächst in der Reihe $\text{acac} < \text{O}_2\text{CCH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Beim Angriff starker Protonensäuren auf die NiCOCH_3 -Gruppe entstehen CO und CH_4 , nicht aber Acetaldehyd. Die oxidative Addition von Acetylchlorid an Trimethylphosphinkomplexe des nullwertigen Nickels wird so modifiziert, daß nur $L_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiCl}$ entsteht.

Stable Methylnickel Compounds, VII¹⁾

Reversible Transformation into Acetylnickel Compounds

Reaction of the methylnickel complexes $trans\text{-}L_2(\text{CH}_3)\text{NiX}$ and $L(\text{CH}_3)\text{Ni}(\text{acac})$ with carbon monoxide under normal conditions leads to the likewise square-planar σ -acetylnickel complexes $trans\text{-}L_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiX}$ and $L(\text{CH}_3\text{CO})\text{Ni}(\text{acac})$, resp. ($L = (\text{CH}_3)_3\text{P}$; $X = \text{Cl, Br, J, O}_2\text{CCH}_3$). Tetrakis(trimethylphosphine)nickel mobilizes and abstracts CO from the acetylnickel function with formation of carbonyltris(trimethylphosphine)nickel leading back to the corresponding methylnickel complexes. The rate of decarbonylation increases in the order $\text{acac} < \text{O}_2\text{CCH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Strong protic acids liberate CO and CH_4 from the NiCOCH_3 group, but not acetaldehyde. The oxidative addition of acetyl chloride to trimethylphosphine complexes of zero-valent nickel is modified to give exclusively $L_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiCl}$.

In der Chemie der Übergangsmetalle sind Einschleibsreaktionen von Kohlenmonoxid in $M-C-\sigma$ -Bindungen ein wesentlicher Teilschritt in vielen katalytischen Prozessen²⁾. Beim Nickel lassen sich intermediär gebildete Acylkomplexe nur selten isolieren, da sie entweder sofort weiterreagieren^{3, 4)} oder CO unter Rückbildung der ursprünglichen $M-C$ -Bindung reversibel abgeben⁵⁾.

¹⁾ VI. Mittel.: H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2515 (1976), vorstehend.

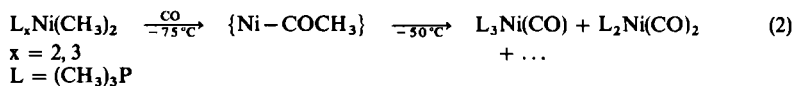
²⁾ G. P. Chiusoli und L. Cassar, Angew. Chem. 79, 177 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 124 (1967); G. W. Parshall und J. J. Mrowca, Adv. Organomet. Chem. 7, 157 (1968); G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Bd. II, S. 203 ff.; Methuen, London 1968; D. R. Fahey, Organomet. Chem. Rev. 7, 270 (1972).

³⁾ B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

⁴⁾ B. Corain und G. Favero, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 283.

⁵⁾ J. Ashley-Smith, M. Green und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3019.

Bei der Carbonylierung von Dimethylnickelverbindungen¹²⁾ (in gesättigter Pentanlösung bei tiefen Temperaturen) fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch auch bei vorsichtigem Aufarbeiten ab -50°C zersetzt. Unter den zahlreichen Reaktionsprodukten ließen sich IR-spektroskopisch $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$ und $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ anhand ihrer charakteristischen νCO -Banden¹⁴⁾ nachweisen. Immerhin deutet eine mittelstarke Bande bei 1590 cm^{-1} , die bei 20°C rasch an Intensität verliert, auf eine kurzlebige Acetylnickelverbindung (Gl. (2)), deren Zusammensetzung sich nicht ermitteln ließ.



Wie bei den Methylnickelhalogeniden¹²⁾ sind 2 und 3 auch durch Umhalogenierung von 1 mit LiBr bzw. NaJ erhältlich.

Eigenschaften der Acetylnickelkomplexe

Die durch Trimethylphosphinliganden stabilisierten Acetylnickelverbindungen 1–5 sind wegen ihrer guten Löslichkeit in wenig polaren Solventien als kovalent anzusehen. Sie besitzen eine erstaunliche thermische Stabilität, sind aber in Lösung stark luftempfindlich. Kristalle von 1–3 bleiben an trockener Luft länger als 1 h unverändert. Bei ihrer thermischen Zersetzung (1 at N_2) geben sie nur geringe Mengen an CO ab, jedoch lassen sich dabei die entsprechenden Methylnickelkomplexe nicht nachweisen. Als Vertreter geringster Molekülmasse kann 1 bei $80^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr zum großen Teil unzersetzt sublimiert werden. Erst unter diesen Bedingungen bilden sich auch kleinere Mengen an komplexem Methylnickelchlorid¹²⁾ und Dichlorobis(trimethylphosphin)nickel¹⁵⁾.

Protonensäuren spalten aus der Acetylnickelfunktion keinen Acetaldehyd ab. So wird aus 1 in wäßriger Lösung (pH 1 bei 20°C) zunächst CO freigesetzt, das sich durch Reaktion mit L_4Ni zu $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$ aus der Gasphase absorbieren läßt. Die wäßrige Reaktionslösung ist noch nach 1 h gelb gefärbt und enthält vermutlich ein hydratisiertes (und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -stabilisiertes) Methylnickel-Kation. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Reaktion mit HCl auch im nichtwäßrigen Medium (Gl. (5)).

Infrarotspektren

Charakteristisch für die Komplexe 1–5 sind sehr starke, breite Carbonylbanden im Bereich $1650-1620\text{ cm}^{-1}$, wo sie für NiCOCH_3 -Gruppen erwartet werden. Wie bei den vergleichbaren Acetylpladium- und -platinkomplexen¹⁶⁾ verschiebt der in der Reihe $\text{O}_2\text{CCH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ wachsende *trans*-Effekt der anionischen Liganden diese Bande nach höheren Wellenzahlen, während parallel dazu die $\nu\text{Ni}-\text{C}$ -Frequenzen absinken (Tab. 1). Die zuletzt genannten sind gegenüber denen der korrespondierenden Methylnickelkomplexe^{12, 13)} geringfügig (etwa 10 cm^{-1}) nach höheren Frequenzen verschoben. Sie spiegeln damit nur schwach die röntgenographisch¹⁷⁾ ermittelte, relativ kurze Ni–C-Bindungslänge wider. Beide Beobachtungen sprechen aber übereinstimmend für eine

¹⁴⁾ C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970).

¹⁵⁾ O. Dahl, Acta Chem. Scand. **23**, 2342 (1969).

¹⁶⁾ D. M. Adams und G. Booth, J. Chem. Soc. **1962**, 1112.

¹⁷⁾ G. Huttner, O. Orama und V. Bejenke, Chem. Ber. **109**, 2533 (1976), nachstehend.

¹H-NMR-Spektren

Bei Temperaturen oberhalb von +10°C weisen CH₂Cl₂-Lösungen der Komplexe 1–4 zwei Singuletts auf: COCH₃ τ = 7.6–7.8 (3H) und PCH₃ 8.6–9.0 (18H). Bei –60°C zeigen beide Signale eine Triplettaufspaltung, die im Falle der PCH₃-Resonanzen als typisch für virtuelle Kopplung im H₉PP'H₉-Spinsystem zueinander *trans*-ständiger Trimethylphosphinliganden anzusehen ist, während sie bei den Protonen der Acetylgruppe eine weitreichende Kopplung mit zwei magnetisch äquivalenten ³¹P-Kernen anzeigt. Als Erklärung für die scheinbare Auslöschung der Kopplungen bei Raumtemperatur bietet sich wie bei den Methylnickelkomplexen¹²⁾ ein rascher Austausch von Trimethylphosphinliganden an, der unter den gegebenen Voraussetzungen [²J(PP') ≫ ²J(PH)] und bei geeigneter Austauschrate eine Singulettstruktur erwarten läßt^{12, 19)}.

5 weist unter diesen Bedingungen ein PCH₃-Dublett auf. Hier zeigen die ringständigen CH₃-Gruppen (nur ein Singulett, s. Abb. 1) einen Platzwechsel der Liganden an. Wie beim komplexen Methylnickelacetylacetonat¹³⁾ wird die erwartete Aufspaltung erst bei tiefen Temperaturen gefunden (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (100 MHz) der Acetylnickelkomplexe 1–5 (CH₂Cl₂, –60°C)

	τCOCH ₃	τPCH ₃	⁴ J(PH) [Hz]	N ^{a)} [Hz] (² J(PH))
1	7.71 t	8.79 t'	1.4	7.8
2	7.68 t	8.71 t'	1.5	7.8
3	7.68 t	8.63 t'	1.7	7.8
4 ^{b)}	7.79 s (br)	8.93 t'	<1.2	7.6
5 ^{c)}	7.59 s (br)	9.14 d	<1.2	(9.8)

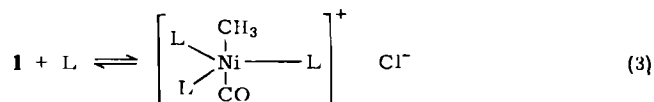
a) Abstand der äußeren Linien im H₉PP'H₉-Pseudotriplett t'.

b) τO₂CCH₃ = 8.31 s.

c) In Chlorbenzol, –40°C; τCCH₃ = 8.29 s und 8.39 s, τCH = 4.87 s.

Erwartungsgemäß besitzt ²J(PH) auch in den Acetylnickelkomplexen negatives Vorzeichen, was durch schrittweisen Aufbau der Konzentration an freiem Ligand in Lösungen von 1 überprüft wurde^{12, 20)}.

Proben aus dieser Versuchsreihe ergaben beim Abkühlen auf –80°C keinen Hinweis auf die Existenz von Acetylnickelkomplexen mit mehr als zwei Trimethylphosphinliganden. Auch ein Gleichgewicht im Sinne von Gl. (3) ließ sich nicht nachweisen, in welchem ein carbonyliertes Methylnickel-Kation¹⁾ gebildet werden könnte, das im Neutralmolekül L₃(CO)CoCH₃ sein isoelektronisches Pendant^{b)} besitzt.



¹⁹⁾ J. P. Fackler, J. A. Felkin, J. Mayfew, C. W. Seidel, T. J. Swift und M. Weeks, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1941 (1969).

²⁰⁾ A. Shiotani, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1555 (1971).

Mobilisierung von CO

Aus den Eigenschaften und den Spektren der Acetylnickelverbindungen hatte sich kein Anhaltspunkt dafür ergeben, daß die Carbonylierung der Methylnickelkomplexe reversibel ist. Da aber Gleichgewichte von Acetylmethyl- und Carbonylmethylmetall-Komplexen an zahlreichen anderen Übergangselementen nachgewiesen wurden, sollten entsprechende Gleichgewichte (4a) auch bei den Komplexen 1–5 existieren und nach den bisherigen Beobachtungen weitgehend auf der linken Seite liegen. Für diese Vermutung spricht, daß CO als schlechter Ligand für Ni^{II}-Komplexe bekannt ist ²¹⁾.

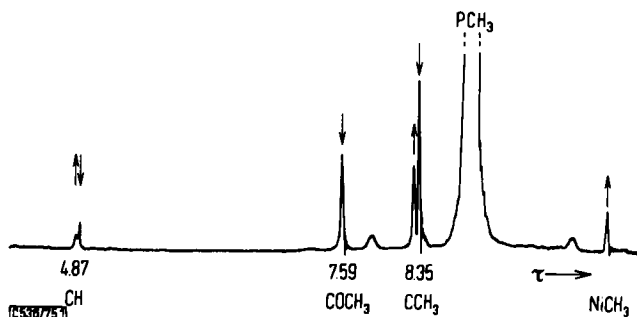
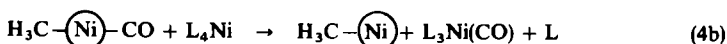
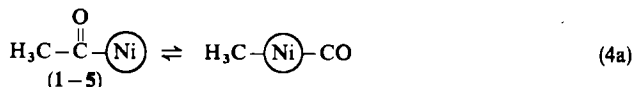


Abb.: ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) der Decarbonylierung von 5 gem. Gl. (4b) (nach 7 h, Benzol, 30°C), Zahlenwerte (τ) für die Signale von 5(↓)

Ein indirekter Nachweis für das Gleichgewicht (4a) konnte mit Hilfe der Abfangreaktion durch Tetrakis(trimethylphosphin)nickel ^{14, 22)} nach Gl. (4b) erbracht werden. Die Triebkraft der Reaktion ist wohl darin zu sehen, daß CO im Ni⁰-Komplex der bessere Ligand ist und bei gleichzeitiger Anwesenheit von drei Phosphinliganden am wirkungsvollsten Ladung übernimmt. Ein weniger starker CO-Akzeptor wie hier L₃Ni(CO) kann unter gleichen Bedingungen 1 nicht mehr decarbonylieren.

Die Reaktion nach Gl. (4b) läßt sich NMR-spektroskopisch bequem halbquantitativ verfolgen (Abb.). Ihre Geschwindigkeit bei 30°C hängt vom anionischen Liganden ab und wächst in der Reihe *acac* < O₂CCH₃ < Cl < Br < J. In dieser Reihenfolge sollten die anionischen Liganden noch am ehesten einen Einbau von CO in Ni^{II}-Komplexe ²³⁾ nach Gl. (4a) zulassen. Parallel dazu wächst auch die Bereitschaft der entstehenden

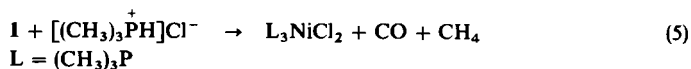
²¹⁾ G. Booth und J. Chatt, J. Chem. Soc. 1962, 2099.

²²⁾ H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970).

²³⁾ In der Reihe der komplexen Ni^{II}-Halogenide existiert bisher nur [(CH₃)₃P]₂Ni(CO)₂. M. Pankowski und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 35, 397 (1972).

Methylnickelkomplexe, zusätzliche Trimethylphosphinliganden aufzunehmen, was die Reaktion nach Gl. (4b) ebenfalls erleichtert.

Alle Versuche, die nickelständige Acetylgruppe in **1** durch starke Säuren als Acetaldehyd abzuspalten, waren erfolglos. So resultiert z. B. nach Gl. (5) nur CO-Eliminierung und Entwicklung von Methan.

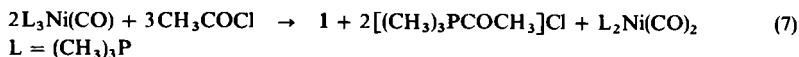


Darstellung durch oxidative Addition

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, daß die oxidative Addition von Acetylchlorid an Tetrakis(trimethylphosphin)nickel im Mol-Verhältnis < 3 : 1 stets unter Decarbonylierung des primär gebildeten Acetylnickelkomplexes verläuft. Das so entstandene Methylnickelchlorid ist empfindlich gegen Acetylchlorid und wird unter Acetonbildung in L_2NiCl_2 übergeführt¹²⁾.

Dies führt speziell bei einer 2.5 : 1-Stöchiometrie dazu, daß **1** im Gemisch mit komplexem Nickeldichlorid erhalten wird. Lösungen dieser beiden Komponenten aber – das ließ sich durch geeignete direkte Kombinationen zeigen – ergeben beim Abkühlen Mischkristalle der Zusammensetzung $x\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{NiCl} \cdot y\text{L}_2\text{NiCl}_2$, von denen ein definiertes Produkt ($x = 2, y = 1$) isoliert wurde. Anders als beim analog zusammengesetzten komplexen Methylnickelchlorid¹²⁾ bilden sich beim Acetylnickelchlorid in Pentan/Äther (2 : 1) mehrere Fraktionen in ihrer Form verschiedener Kristalle mit höherem Gehalt an L_2NiCl_2 ($x = 1, y = 1, 2, \dots$), die nicht näher untersucht wurden.

Die Decarbonylierungsreaktion sollte sich unterdrücken lassen, wenn ausreichende Mengen an Acetylchlorid für die oxidative Addition angeboten werden. Tatsächlich läßt sich **1** in einfacher Weise darstellen, wenn nach Gl. (6) drei Moläquivalente Acetylchlorid verwendet werden. In dieser Stöchiometrie bleibt kein freier Ligand übrig, der das Reagenz durch Quartärisierung desaktivieren könnte.



Beim Monocarbonylkomplex fordert Gl. (7) eine 3 : 2-Stöchiometrie, da dieser zur Hälfte durch Aufnahme des freiwerdenden CO-Liganden verbraucht wird, während der Dicarbonylkomplex¹⁴⁾ für eine oxidative Addition unter diesen Bedingungen nicht zur Verfügung steht.

Beide Wege eröffnen einen einfachen Zugang zu Acetylnickelkomplexen mit Trimethylphosphinliganden. Weitere Untersuchungen mit einer Reihe von Carbonsäurehalogeniden sollen die Anwendungsbreite dieses Synthesprinzips feststellen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Einzelheiten der Arbeitsweise finden sich in Lit.^{1,8)}

*Acetyl*bis(trimethylphosphin)nickel-chlorid (1), -bromid (2) und -jodid (3): Über gesättigten Lösungen von Methylbis(trimethylphosphin)nickel-chlorid¹²⁾ und -bromid¹²⁾ in Pentan und von -jodid¹²⁾ in Äther bei 20°C wird die N₂-Schutzgasatmosphäre gegen 1 at CO ausgetauscht. Im Verlauf von 1 h kristallisieren die Komplexe 1–3 zum großen Teil aus. Die Abscheidung wird durch Kühlen auf –50°C vervollständigt, das farblose Lösungsmittel dekantiert und das Produkt i. Vak. getrocknet, Ausb. quantitativ.

1: Orangegelbe Nadeln, Schmp. 98–99°C, Zers. >108°C.

C₈H₂₁ClNiOP₂ (289.4) Ber. C 33.21 H 7.32 Ni 20.29 Gef. C 32.85 H 7.43 Ni 19.83

2: Orangefarbene Nadeln, Zers. >88°C.

C₈H₂₁BrNiOP₂ (333.8) Ber. C 28.78 H 6.34 Ni 17.59 Gef. C 28.10 H 6.27 Ni 17.20

3: Ziegelrote Kristalle, Zers. >95°C.

C₈H₂₁JNiOP₂ (380.8) Ber. C 25.23 H 5.57 Ni 15.42 Gef. C 25.62 H 5.97 Ni 15.23

*Carbonylierung von Dimethylbis(trimethylphosphin)nickel*¹²⁾: 740 mg L₂Ni(CH₃)₂¹²⁾ (3.07 mmol) in 40 ml Pentan werden bei –78°C unter 1 at CO 3 h gerührt. Dabei scheidet sich ein feiner gelber Niederschlag ab. Bei 0.1 Torr werden die flüchtigen Bestandteile durch sehr langsames Erwärmen auf –50°C abgezogen, wobei ein orangegelber Feststoff erhalten wird, der sich bei weiterem Erwärmen unter Braunfärbung zersetzt. Dieser weist im IR-Spektrum nach raschem Präparieren (Nujol, 20°C) im νC=O-Bereich eine Bande bei 1590 cm⁻¹ auf, die rasch an Intensität verliert. Daneben zeigen sich die Carbonylbanden von L₃Ni(CO) und L₂Ni(CO)₂^{1,14)} neben weiteren nicht zugeordneten CO-Banden. (Es gelang nicht, das Reaktionsgemisch ohne Zersetzung in Kristallfraktionen aufzutrennen. Am Ende der Zersetzung war L₄Ni der Hauptbestandteil.)

Überführung von 1 in 2 und 3: 700 mg 1 (2.42 mmol) in 25 ml THF werden mit 1 g LiBr bzw. 1.5 g NaJ 40 bzw. 3 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 30 ml Äther ersetzt, die Lösung filtriert und zum Kristallisieren auf –70°C abgekühlt, Ausb. 680 mg 2 (84%) bzw. 840 mg 3 (91%).

*Acetyl*bis(trimethylphosphin)nickel-acetat (4) und *Acetyl*(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonat (5): Lösungen von Methylbis(trimethylphosphin)nickel-acetat¹³⁾ und Methyl(trimethylphosphin)nickel-acetylacetonat¹³⁾ in Pentan werden bei 20°C 3 h unter 1 at CO gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt 4 bzw. 5 in reiner Form zurück, Ausb. quantitativ. Umkristallisieren aus Pentan ist verlustreich.

4: Orangegelbe Nadeln (aus Pentan), Schmp. 44–45°C, Zers. >95°C.

C₁₀H₂₄NiO₃P₂ (313.0) Ber. C 38.38 H 7.73 Ni 18.76
Gef. C 38.34 H 8.08 Ni 18.62 Mol.-Masse 301 (kryoskop. in Benzol)

5: Gelbe Kristalle (aus Pentan), Schmp. 61–62°C, Zers. >130°C.

C₁₀H₁₉NiO₃P (276.9) Ber. C 43.37 H 6.92 Ni 21.20
Gef. C 43.11 H 7.02 Ni 20.88 Mol.-Masse 288 (kryoskop. in Benzol)

Decarbonylierung von 1–5 mit L₄Ni: 50–100 mg-Proben der Komplexe 1–5 werden in NMR-Röhrchen (Ø 5 mm) eingewogen und in soviel ml einer 1 M Lösung von L₄Ni in Benzol gelöst, daß die molare Konzentration an L₄Ni doppelt so hoch ist wie die des eingewogenen Komplexes. Dann wird mit reinem Benzol bis zur 1 ml-Marke aufgefüllt, bei 30 ± 1°C thermostatisiert und in Abständen vermessen (60 MHz, 30°C). Der Verlauf der Reaktion wird durch Inte-

gration über die NiCOCH_3 - und die NiCH_3 -Signale verfolgt. 1: $\tau_{1/2} = 5$ min; 2: $\tau_{1/2} = \text{ca. } 2$ min; 3: $\tau_{1/2} < 1$ min; 4: $\tau_{1/2} = 5$ h; 5: $\tau_{1/2} = 12$ h.

Reaktion von 1 mit Trimethylphosphoniumchlorid: In einem gebogenen Zweischenkel-Frittengefäß werden im linken Schenkel 300 mg **1** (1.04 mmol) und 120 mg Trimethylphosphoniumchlorid (1.07 mmol) und im rechten 400 mg L_4Ni (1.10 mmol) vorgelegt. Auf der linken Seite werden i. Vak. 10 ml Äther einkondensiert, das Gefäß wird verschlossen und die Mischung bei 20°C unter vermindertem Druck 2 h gerührt. Dabei fällt blaues L_3NiCl_2 aus. Der Druck wird durch N_2 -Einlaß ausgeglichen und eine 10 μl -Probe aus der Gasphase entnommen. Sie enthält CH_4 (GC). Beim Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird rotes L_2NiCl_2 ¹⁵⁾ erhalten. Das vorgelegte L_4Ni ist zu 70–80% in $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$ ¹⁴⁾ übergeführt worden (IR).

Darstellung von 1 aus L_4Ni und CH_3COCl : Zu 1.45 g L_4Ni ¹¹⁾ (4.00 mmol) in 50 ml Äther werden bei -70°C 0.86 ml CH_3COCl (12.1 mmol) pipettiert. Beim Erwärmen auf 20°C bildet sich ein voluminöser Niederschlag von Phosphoniumsalz. Nach 1 h wird filtriert und mit Äther gewaschen, bis der Salzurückstand farblos ist. Aus 30 ml Äther kristallisieren beim Abkühlen orangegelbe Nadeln, Ausb. 980 mg **1** (84%).

Darstellung von 1 aus $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$ und CH_3COCl : Zu 3.80 g $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$ ¹¹⁾ (12.1 mmol) in 30 ml Benzol werden unter Eiskühlung im Verlauf von 15 min 1.3 ml CH_3COCl (18.2 mmol) in 10 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 60°C gerührt. Dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 50 ml Äther extrahiert. Langsames Abkühlen liefert orangegelbe Nadeln, Ausb. 1.60 g **1** (91%, bezogen auf Gl. (7)). Nach Aufarbeiten der Mutterlauge erhält man durch Kristallisieren aus Pentan 1.43 g $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ ¹¹⁾ (87%, bezogen auf Gl. (7)).

Ergänzung zu Tab. 1

4: IR (O_2CCH_3 -Banden, cm^{-1}): 1605 sst(b) $\nu_{\text{as}}\text{OCO}$; 1332 st, 1302 m $\delta_{\text{C}}\text{CCH}_3$; 1012 m ρCCH_3 ; 921 Sch νCC ; 620 m δCCO_2 ; 501 s νNiO (?); 450 s(b), 308 s ohne Zuordnung.

5: IR (acac-Banden, cm^{-1}): 1572 sst, 1522 sst, 1464 m(br) $\nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}=\text{O}$; 1284 st $\nu\text{C}-\text{C}$; 1197 m δCH ; 1021 st ρCH_3 ; 927 m $\nu\text{C}-\text{CH}_3 + \nu\text{C}-\text{O}$; 800 st δCH oder νRing ; 662 m $\nu\text{NiO} + \delta\text{Ring}$; 600 s δRing ; 451 st νNiO ; 422 s δRing ; 316 s $\nu\text{NiO} + \delta\text{Ring}$.

[536/75]