

Die Struktur von *trans*-Acetylchlorobis(trimethylphosphin)nickel, $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ni}$

Gottfried Huttner*, Olli Orama und Vera Bejenke

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

Eingegangen am 11. Dezember 1975

Die Strukturanalyse der Titelverbindung gibt erstmals Einsicht in den Bau eines Acylnickel-Komplexes und damit eines Molekültyps, der für manche katalytische Reaktionen als Zwischenstufe postuliert wird. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Zelle; ihre Struktur wurde mit konventionellen Methoden bestimmt ($R_1 = 0.05$). Das Molekül ist idealisiert quadratisch eben gebaut. Die Ebene der $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -Gruppierung steht senkrecht auf der Koordinationsebene des Nickels. Der $\text{Ni}-\text{C}$ -Abstand beträgt 184 pm, die $\text{C}-\text{CH}_3$ -Bindung ist mit 157 pm bemerkenswert lang.

The Structure of *trans*-Acetylchlorobis(trimethylphosphine)nickel, $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ni}$

Structure analysis of the title compound gives a first insight into the geometry of an acylnickel complex, a type of molecule, that has been postulated as an intermediate for some catalytic reactions. The compound crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with four molecules per cell; its structure has been solved by conventional methods ($R_1 = 0.05$). The complex has an idealized square planar geometry. The $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -plane is vertical to the coordination plane of nickel. The $\text{Ni}-\text{C}$ distance is 184 pm, the $\text{C}-\text{CH}_3$ bond is remarkably long (157 pm).

Nickelorganische Verbindungen nehmen in der katalytischen Anwendung metallorganischer Moleküle einen hervorragenden Rang ein. Wenn daher auch die Strukturchemie von nickelorganischen Molekülen sehr gut untersucht ist¹⁾, so fehlen bislang doch Daten über Nickel-Acyl-Komplexe. Dies liegt an der Instabilität der meisten dieser Verbindungen, die zwar als Zwischenstufen bei Carbonylierungsreaktionen nachgewiesen werden können, sich einer Isolierung jedoch meist entziehen²⁾. Mit der Synthese von *trans*-Acetylchlorobis(trimethylphosphin)nickel, *trans*- $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Ni}$, (**1**), durch Klein³⁾ konnte erstmals eine bei Raumtemperatur beständige Acylnickel-Verbindung isoliert werden. Da **1** alle Eigenschaften besitzt, die man bisher entsprechenden Acyl-Zwischenstufen zugeschrieben hat, kann sie als Modellsubstanz für diese Zwischen-

¹⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickelorganische Verbindungen, Ergänzungs-
werk zur 8. Aufl., Bd. 16/17, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

²⁾ B. Corain und G. Favero, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 283.

³⁾ H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2524 (1976), vorstehend; wir danken Herrn
Dr. Klein für die Überlassung von Einkristallen.

stufen gelten und rechtfertigt so ihre eingehende strukturelle Charakterisierung. Im folgenden wird die Röntgenstrukturanalyse von **1** beschrieben.



Kristalldaten und Strukturanalyse

Die Zellkonstanten wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer „Syntex-P 2₁“ bestimmt (Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm): $a = 1862(1)$, $b = 1202(1)$, $c = 630.6(6)$ pm, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$. Im Bereich $2 < 2\theta \leq 43^\circ$ wurden auf demselben Gerät 1113 unabhängige, von Null verschiedene Reflexintensitäten gesammelt.

Die Lösung der Struktur mit konventionellen Methoden und die vollständig anisotrope Verfeinerung des erhaltenen Näherungsmodells wurden mit dem Strukturlösungs-System „Syntex-XTL“ durchgeführt.

Trotz des niedrigen R -Wertes von $R_1 = 0.05$ konnten in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese nicht alle Wasserstoffatome gefunden werden, was vermutlich auf eine ausgeprägte Rotation (bzw. Rotationsfehlordnung) der CH_3 -Gruppen im Gitter zurückzuführen ist. In die abschließenden Berechnungen wurden daher die Wasserstoffatome nicht mit einbezogen. Die Restelektronendichte betrug maximal $\pm 400 e \text{ nm}^{-3}$.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Abb. zeigt eine Ansicht des Moleküls. Die Tab. enthält die Strukturparameter sowie die wichtigsten Abstände und Winkel.

Das Molekül besitzt idealisiert quadratisch ebenen Bau. Ohne daß die Lagesymmetrie dies verlangen würde, ist die Verbindung näherungsweise spiegelsymmetrisch gebaut: Das CH_3CO -Fragment steht annähernd senkrecht (91.5°) auf der Koordinationsebene des Nickels; die Rotationsstellung der beiden $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierungen entspricht der idealisierten Spiegelsymmetrie (Abb.).

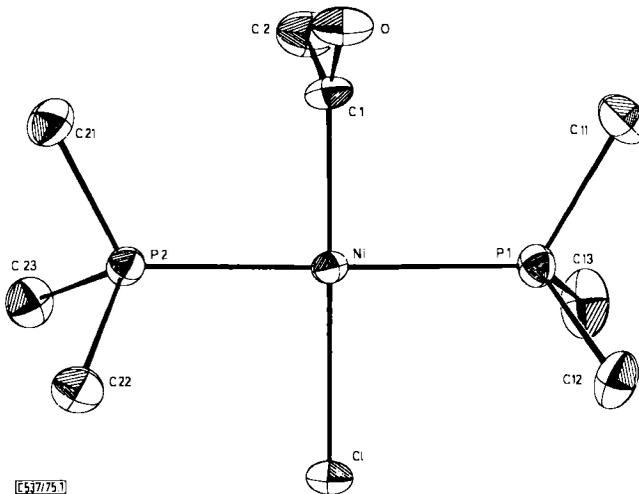


Abb.: Die Struktur von *trans*-Acetylchlorobis(trimethylphosphin)nickel (**1**)

In der Tabelle sind daher, soweit zutreffend, einander unter der idealisierten Spiegelsymmetrie entsprechende Abstände und Winkel nebeneinander angegeben.

Die Abweichungen einzelner Atome von der idealisierten streng ebenen Koordination des Nickels in Richtung auf ein tetraedrisches Strukturmodell sind gering: Von einer durch die fünf Atome Ni, P(1), P(2), Cl und C(1) gelegten besten Ebene weichen die einzelnen Atome wie folgt ab: Ni 1.3 pm, P(1) 10.7 pm, P(2) 10.8 pm, Cl - 10.2 pm und C(1) - 12.7 pm. Auch in diesen Abweichungen vom streng ebenen Bau des Komplexes findet sich die näherungsweise Spiegelsymmetrie wieder.

Die Ni-P-Abstände sind mit 220.0(3) pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang und liegen in dem Bereich, der bisher für Ni-P-Bindungslängen in quadratisch planaren Komplexen beobachtet wurde¹⁾.

Tab.: Strukturparameter von **1**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Ni	0.14566(5)	0.23385(8)	0.2244(2)	2.02(3)	4.10(6)	19.9(3)	-0.29(4)	0.00(8)	0.4 (1)
Cl	0.1119 (1)	0.0635 (2)	0.3414(5)	4.12(9)	5.8 (2)	38.7(9)	-1.4 (1)	-2.3 (3)	5.4 (4)
P(1)	0.2519 (1)	0.2169 (2)	0.3735(4)	2.14(7)	5.2 (2)	23.8(7)	0.2 (1)	0.0 (2)	-2.0 (3)
P(2)	0.0442 (1)	0.2487 (2)	0.0479(4)	1.95(6)	7.4 (2)	24.5(7)	0.2 (1)	0.1 (1)	1.2 (4)
C(11)	0.3215 (5)	0.3213 (9)	0.316 (2)	2.6 (3)	9.3 (9)	47 (5)	-1.0 (5)	-1 (1)	1 (2)
C(12)	0.2952 (5)	0.0827 (8)	0.314 (2)	3.8 (4)	5.6 (7)	45 (4)	1.8 (4)	0 (1)	-5 (1)
C(13)	0.2488 (6)	0.2165 (8)	0.665 (2)	4.1 (4)	9.3 (9)	22 (3)	0.3 (5)	0 (1)	-3 (1)
C(21)	0.0298 (7)	0.3695 (9)	-0.125 (3)	4.7 (5)	11 (1)	36 (6)	-0.1 (5)	-5 (2)	12 (2)
C(22)	0.0250 (5)	0.1317 (9)	-0.119 (2)	3.1 (4)	11 (1)	36 (4)	0.0 (5)	-2 (1)	-7 (2)
C(23)	-0.0329 (5)	0.2584(11)	0.228 (2)	2.3 (3)	20 (1)	35 (3)	0.7 (6)	2.9 (8)	1 (2)
C(1)	0.1672 (5)	0.3804 (6)	0.158 (2)	2.8 (3)	3.9 (6)	31 (3)	-0.4 (3)	2.1 (8)	-1 (1)
C(2)	0.1426 (6)	0.4621 (8)	0.339 (2)	5.3 (5)	6.2 (8)	40 (4)	0.7 (5)	1 (1)	-4 (1)
O(1)	0.1964 (4)	0.4152 (5)	0.002 (1)	5.0 (3)	6.3 (5)	35 (2)	-0.6 (3)	4.2 (7)	2 (1)

Atome	Abstand(pm)	Atome	Abstand(pm)	Atome	Winkel(°)	Atome	Winkel(°)
Ni -Cl	226.5(3)	Ni -C(1)	184 (1)	P(1)-Ni -P(2)	174.9(1)	O(1)-Ni -Cl	172.7(3)
Ni -P(1)	219.9(3)	Ni -P(2)	220.0(2)	P(1)-Ni -O(1)	89.4(3)	P(2)-Ni -C(1)	89.7(3)
P(1)-C(11)	184 (1)	P(2)-C(21)	184 (1)	P(1)-Ni -Cl	91.5(1)	P(2)-Ni -Cl	90.0(1)
P(1)-C(12)	184 (1)	P(2)-C(22)	180 (1)	Ni 1-P(1)-C(11)	119.2(4)	Ni -P(2)-C(21)	119.3(5)
P(1)-C(13)	182 (1)	P(2)-C(23)	183 (1)	Ni -P(1)-C(12)	112.8(4)	Ni -P(2)-C(22)	113.9(4)
C(1)-C(2)	157 (2)	C(1)-O(1)	120 (1)	Ni -P(1)-C(13)	113.5(5)	Ni -P(2)-C(23)	111.3(4)
P-Mittel	183 (1)	Ni-P-Mittel	220.0(3)	Ni -C(1)-O(1)	127.8(7)	Ni -C(1)-C(2)	111.5(7)
				O(1)-C(1)-C(2)	120.6(9)	C-P-C	101.8(5) - 105.0(5)
				C-P-C-Mittel	103.3		

[C537775]

^{a)} In Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale.

Der Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$T = \exp(-[h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hib_{13} + 2klb_{23}]) \cdot 10^{-3}$$

Der Ni-Cl-Abstand ist mit 226.5(3) pm dagegen länger, als man aus der Summe der kovalenten Radien von Ni in quadratisch planarer Umgebung (115 pm) und Cl (99 pm)⁴⁾ berechnen würde. Die so abgeschätzte Ni-Cl-Bindungslänge entspricht mit 214 pm den bisher beobachteten Abständen. So findet man für $[(C_6H_{11})_3P]_2NiCl_2$ einen Ni-Cl-Abstand von 218 pm in guter Übereinstimmung mit dem Wert der Radiensumme⁵⁾.

Es liegt nahe, den langen Ni-Cl-Abstand in **1** auf den *trans*-Effekt der Acetyl-Gruppierung zurückzuführen, der sich im übrigen auch in einer deutlichen langwelligen Verschiebung der Ni-Cl-Valenzfrequenz äußert³⁾.

⁴⁾ K. W. Muir in *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. I, S. 580, The Chemical Society, London 1973.

⁵⁾ P. L. Bellon, V. Albano, V. D. Bianco, F. Pompa und V. Scatturin, *Ricerca Sci.* **33**, 1213 (1963).

In diese Interpretation paßt sich der vergleichsweise kurze Ni–C-Abstand von 184(1) pm gut ein, der um 5 pm kürzer ist, als der Radiensumme von Ni und C-sp² entsprechen würde. Ein Vergleich mit Literaturwerten¹⁾ zeigt, daß ähnliche kurze Ni–C-σ-Bindungen bisher nur beobachtet wurden, wenn der an das Nickel gebundene Kohlenstoff in ein π-System einbezogen war. Für Bis(phenylalkinyl)bis(triäthylphosphin)nickel wurde mit 184.7 pm ein ähnlich kurzer Ni–C-Abstand beobachtet⁶⁾, während die Ni–CH₃-Bindung in (Acetylacetonato)methyl(tricyclohexylphosphin)nickel⁷⁾ als Muster für eine unverfälschte Ni–C-σ-Bindung eine Länge von 194.4 pm aufweist. Es liegt daher nahe, für **1** eine durch π-Wechselwirkung verkürzte Ni–C-Bindung anzunehmen.

Die CO-Bindungslänge entspricht mit 120 pm den Werten, die man für ketonische CO-Gruppen beobachtet⁸⁾. Die C–CH₃-Bindung ist dagegen mit 157(2) pm möglicherweise signifikant länger als man für CH₃–C-Bindungen in Ketonen erwarten würde (151 pm)⁸⁾. Es könnte sein, daß sich damit bereits eine Lockerung der C–CH₃-Bindung in **1** andeutet, die mit der Reaktivität der Verbindung³⁾ gut in Einklang stünde. Abstandsänderungen für zum Metall α-ständige C–C-Bindungen wurden bereits früher beobachtet. So findet man in [(CO)₄FeC₃H₇]^{–9)} für die dem Eisen benachbarte C–C-Bindung den unerwartet kurzen Abstand von 137 pm. Die Untersuchung solcher ebenso überraschenden wie unverständlichen Effekte läßt die Strukturanalyse weiterer Alkyl- und Acyl-Komplexe sinnvoll erscheinen.

Die (CH₃)₃P-Liganden weisen den erwarteten Bau auf. Die P–C-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 180–184 pm, die C–P–C-Winkel variieren zwischen 101.8 und 105.0°. Die Ni–P–C-Winkel betragen für die Atome C(12), C(22) und C(13), C(23) im Mittel 112.9°. Für diese Atome, die 135 pm oberhalb bzw. 145 pm unterhalb der Koordinationsebene liegen (Abb.), sind die sterischen Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls klein.

Die Kohlenstoffatome C(11) und C(21) liegen dagegen nur 0.43 pm oberhalb der Koordinationsebene und kommen so der Acetylgruppe relativ nahe. Dementsprechend sind die Ni–P–C-Winkel für diese Atome mit 119.2° wesentlich größer als für die anderen Methyl-Kohlenstoffatome. Die Atome C(11) und C(21) weichen mit dieser Winkelaufweitung einem zu engen Kontakt mit der Methylgruppe aus.

Aufgrund dieser Beobachtung ist es nicht möglich, die Rotationsstellung der Acetylgruppe auf elektronische Effekte allein zurückzuführen, da die sterischen Bedingungen für sich die gefundene Rotationsstellung als die günstigste erkennen lassen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar. Einer von uns (O. O.) wurde durch ein Stipendium des *Deutschen Akademischen Austauschdienstes* gefördert.

⁶⁾ W. A. Spofford, P. D. Carfagna und E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **7**, 2677 (1968); G. R. Davies, R. H. B. Mais und P. G. Owston, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1750.

⁷⁾ B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **42**, 169 (1972).

⁸⁾ B. Beagley in *l. c.*⁴⁾, S. 59.

⁹⁾ G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **108**, 1373 (1975).