

Doppel-Ylide, VII¹⁾

Synthese, Eigenschaften und Strukturbestimmung der Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylid)-Komplexe des Nickels, Palladiums und Platins

Gerhard Müller, Ulrich Schubert, Olli Orama und Hubert Schmidbaur*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 22. Januar 1979

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{BH}_2^+\text{Br}^-$ wurde mit zwei Äquivalenten $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ metalliert und in situ mit einem halben Äquivalent eines $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{MCl}_2$ -Komplexes ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) weiter umgesetzt, wobei die Titelverbindungen 1–3 erhalten werden. Diese neuartigen homoleptischen metallorganischen Verbindungen haben die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2\text{BH}_2]$. Sie wurden durch chemische Analyse und infrarot-, massen- und ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten charakterisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur der Nickelverbindung 1 wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse gelöst. Die Moleküle sind centrosymmetrisch und besitzen eine quadratisch-planare Anordnung von CH_2 -Kohlenstoffatomen um das Metallatom. Die beiden sechsgliedrigen Chelatringe haben Sesselkonformation und sowohl die vier PB- als auch die vier PC- und NiC-Bindungen sind äquidistant.

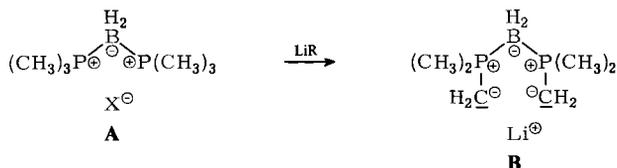
Double Ylides, VII¹⁾

Synthesis, Properties, and Structure Determination of the Boranato-bis(dimethylphosphonium methylide) Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{BH}_2^+\text{Br}^-$ has been metallated with two equivalents of $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ and treated in situ with $1/2$ equivalent of $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{MCl}_2$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, to form the title complexes 1–3. These products are novel homoleptic organometallic compounds of the composition $\text{H}_2\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2]_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2\text{BH}_2]$. They were characterized by chemical analysis, infrared, mass, and ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopic data. The crystal and molecular structure of the nickel compound 1 was elucidated by a single crystal X-ray diffraction study. It was found to be centro-symmetric, having a square-planar array of CH_2 -carbon atoms around the metal centre, and a chair conformation for both six-membered chelate rings. The four PB bonds are equidistant, as are the four NiC and PC bonds.

Boranato-bis(trialkylphosphonium)-Salze A sind von bemerkenswerter thermischer und chemischer Resistenz und z. B. unzersetzt wasserlöslich und beständig gegen Säuren und Laugen^{2–4)}. Nur ganz wenige Derivate dieser an sich so reizvollen Verbindungen, die enge isoelektronische Beziehung zu den entsprechenden Phosphin-alkylenen und -iminen aufweisen⁵⁾, sind bisher dargestellt worden, und insbesondere C-funktionelle Verbindungen waren bis vor kurzem unbekannt. Aufbauend auf Erfahrungen mit der

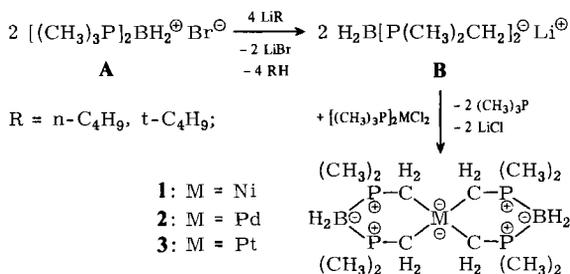
spezifischen Reaktionsweise von Phosphor-Yliden⁶⁾ haben wir nun kürzlich gefunden, daß die in **A** formulierten Kationen dehydrohalogenier- und metallierbar sind, wobei das neue Ligandsystem **B** gebildet wird⁷⁾.



Von diesem Doppel-Ylid lassen sich Chelatkomplexe mit Haupt- und Nebengruppenelementen erhalten, die einem neuen Typ metallorganischer Verbindungen angehören. Nach Berichten über Synthese und Kristallstruktur von Komplexen des Bors⁸⁾ und Aluminiums⁹⁾ sowie von Zink und Cadmium⁹⁾ werden hier die ersten Koordinationsverbindungen der d⁸-Metalle Nickel, Palladium und Platin beschrieben. Die Ni-Verbindung war Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung⁹⁾.

Synthese und Eigenschaften

Alle drei Verbindungen **1**–**3** können nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden. Es ist dazu nicht nötig, die Lithiumvorstufe **B** zu isolieren, sondern auch die Durchführung als Eintopfreaktion ergibt zufriedenstellende Resultate. Dazu wird **A** in Tetrahydrofuran mit 2 Äquivalenten *n*- oder *tert*-Butyllithium metalliert und die entstehende klare Reaktionslösung direkt mit der entsprechenden Menge des Bis(trimethylphosphan)-Komplexes von NiCl₂, PdCl₂ oder PtCl₂ versetzt. Diese Folgereaktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Sie ist nach 12 h praktisch vollständig abgelaufen.



Die Nickelverbindung **1** bildet hellgelbe, monokline Nadeln, die sich ab 90°C zersetzen. Sie ist luftempfindlich und verfärbt sich langsam außerhalb der Schutzgasatmosphäre. **1** ist gut löslich in Benzol, Toluol, Pentan, Tetrahydrofuran und Diethylether, sowie auch (unzersetzt!) in CH₂Cl₂.

2 und **3** sind dagegen farblose luftstabile Feststoffe, die in den genannten Lösungsmitteln gut löslich sind und aus Pentan gut kristallisieren. **2** zersetzt sich ab 135°C, **3** erst ab 187°C.

Spektren

In den Elektronenstoßionisations-Massenspektren (70 eV, 120°C) werden für die Komplexe die Molekül-Ionen mit der erwarteten Isotopenverteilung beobachtet. Ionen größerer Masse fehlen, so daß für den Gaszustand eine monomere Struktur mit einfachem Formelgewicht gesichert ist. Häufigste Fragmentierung ist die Abspaltung von CH_3 -Gruppen zur Ionenmasse $M^+ - 15$. Als Basispeak wird der metallfreie Ligand registriert (1: $m/e = 163$, 100%, für ^{11}B) oder die Masse $m/e = 177$, die noch nicht sicher zugeordnet werden konnte (2, 3).

In den IR-Spektren der Komplexe (aufgenommen in Nujollösung) werden enge strukturelle Analogien sichtbar, was in Abb. 1 demonstriert wird. Die charakteristischen Banden der BH_2 -Gruppe im Bereich um 2400 und 1015–1115 cm^{-1} sind nahezu deckungsgleich und sogar die $\nu(\text{M}-\text{C})$ -Absorptionen zeigen kaum Metallabhängigkeit. Diese Übereinstimmung läßt nicht nur auf gleiche Grundstruktur, sondern sogar auf gleiche Population der Konformationen schließen. Die Kristallstruktur von 1 (s. u.) zeigt, daß eine zweifache Sesselkonformation bevorzugt ist und Centrosymmetrie vorliegt.

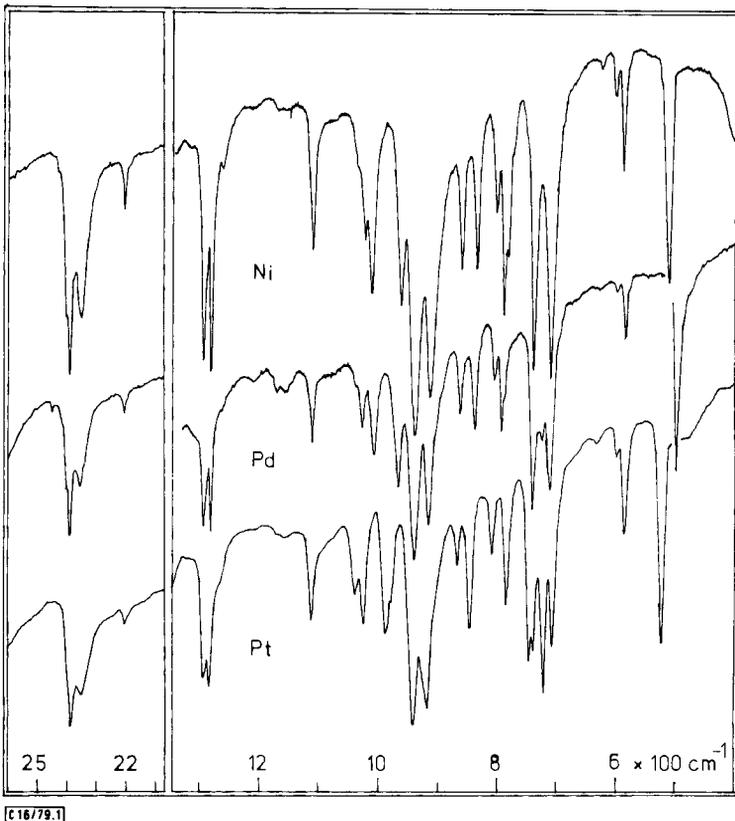


Abb. 1. Infrarotspektren der Komplexe 1–3 (Nujol)

Von den drei Titelverbindungen wurden ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 1). Die Zuordnungen wurden, soweit nötig, durch $\{^{31}\text{P}\}$ - oder $\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -Entkopplungsexperimente sichergestellt. Die Daten bestätigen die Symmetrie der Chelatkomplexe durch die Äquivalenz aller acht Methylgruppen (δH , δC) sowie aller vier PCH_2 -Einheiten (δH , δC , δP). Die beiden äquivalenten Boratome (δB) zeigen jeweils gleiche Bindungsbeziehung zu beiden Phosphoratomen. Offenbar kommt es in Lösung (Benzol) zu rascher Inversion der Sesselkonformation (s. u.), da eine Unterscheidung von axialen und äquatorialen H-Atomen der CH_2 -Gruppen oder axialen und äquatorialen CH_3 -Gruppen der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Einheiten nicht möglich ist. Die ^{13}C -Signale der CH_3 -Gruppen zeigen bei hoher Auflösung eine weitere Aufspaltung mit $^3J(\text{PC}) \approx 5\text{ Hz}$.

Tab. 1. NMR-Spektren der Komplexe 1–3^{a)}

		1	2	3
^1H	$\delta(\text{CH}_3)$	1.46	1.28	1.38
	$^2J(\text{PH})$	10.5	10.5	11.25
	$\delta(\text{CH}_2)$	-0.36	0.39	0.93
	$^2J(\text{PH})$	15.8	13.9	13.5
	$^2J(\text{PtH})$	–	–	67.5
	$\delta(\text{BH}_2)$	breit	breit	breit
^{11}B	$\delta(\text{B})$	-31.92	-31.5	-32.0
	$^1J(\text{PB})$	91.6	96.7	97
	$^1J(\text{BH})$	91.6	97	97
^{13}C	$\delta(\text{CH}_3)$	17.97	18.1	17.0
	$^1J(\text{PC})$	39.06	39.1	38.1 ^{b)}
	$\delta(\text{CH}_2)$	7.45	6.9	3.8
	$^1J(\text{PC})$	12.2	19.5	20.5 ^{c)}
^{31}P	$\delta(\text{P})$	-6.33	-4.75	-3.99
	$^1J(\text{PB})$	94.54	96.58	97.60
	$^2J(\text{PtP})$	–	–	67.1

^{a)} In ppm gegen ext. TMS (^1H , ^{13}C), $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (^{11}B) und H_3PO_4 (^{31}P); Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 30°C ; J in Hz. ^1H -Spektren wurden auch $\{^{31}\text{P}\}$ -entkoppelt aufgenommen, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektren $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt.

^{b)} $^3J(\text{PtC}) = 53.2\text{ Hz}$. – ^{c)} $^1J(\text{PtC}) = 481.5\text{ Hz}$.

Die absoluten Werte der Kopplungskonstanten entsprechen gut den Literaturdaten für offenkettige Salze des Typs A¹⁰⁾. Daraus ist auf nahezu spannungsfreie Geometrie der Sechsringe zu schließen. Die Platinverbindung 3 zeigt darüber hinaus die ^{195}Pt - ^1H -, ^{-13}C -, ^{-31}P -Kopplungen, die eine direkte kovalente Beziehung zwischen Ligand und Zentralatom nachweisen. Die Kopplungskonstanten sind vergleichbar denen der isoelektronischen Komplexe der Doppel-Ylide $\text{HC}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2^\ominus$ und $\text{N}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2^\ominus$ ^{11, 12)}.

Röntgenbeugungsanalyse der Nickelverbindung 1

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{NiP}_4$, Molmasse 384.7, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 2$), $a = 629.5(1)$, $b = 2036.7(2)$, $c = 960.5(2)\text{ pm}$, $\beta = 119.21(8)$, $V = 1075 \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $d(\text{ber.}) = 1.19\text{ g/cm}^3$.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P 2₁) wurden 1646 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$) vermessen (Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur 1218 Strukturparameter mit $F_o \geq 4.3 \sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur (Schweratommethode, Syntex-XTL) herangezogen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix (die Parameter der H-Atome der Methylgruppen wurden konstant gehalten, die übrigen H-Atome wurden isotrop, die schweren Atome anisotrop verfeinert) konvergierte gegen $R_w = 0.044$. Abb. 2 zeigt eine Ansicht von **1**. Tab. 2 enthält die Atomparameter, Tab. 3 die wichtigsten Abstände und Winkel, Tab. 4 einige Molekülebenen.

Tab. 2. Atomparameter von **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ni	0.0	0.0	0.0	3.83(5)	3.06(4)	3.06(4)	0.0	1.82(4)	0.0
P(1)	0.1566(3)	0.14373(6)	0.0700(2)	4.32(7)	3.33(7)	5.13(8)	-0.13(6)	2.60(6)	-0.37(6)
P(2)	-0.0811(3)	0.08930(7)	-0.2775(2)	4.06(8)	5.16(8)	3.89(7)	0.42(6)	2.22(6)	0.97(6)
B	0.0820(14)	0.1620(3)	-0.1446(5)	5.4(4)	3.7(3)	6.7(4)	0.7(3)	3.4(4)	1.4(3)
C(1)	0.2648(11)	0.0635(3)	0.1267(7)	4.9(3)	4.5(3)	4.1(3)	0.2(3)	2.7(3)	0.3(2)
C(2)	0.0509(12)	0.0144(3)	-0.1877(7)	4.9(3)	5.1(3)	4.1(3)	0.0(3)	2.7(3)	-0.4(2)
C(3)	0.3694(10)	0.2059(3)	0.1972(7)	5.8(3)	4.7(3)	8.1(4)	-1.0(3)	3.3(3)	-1.8(3)
C(4)	-0.1021(10)	0.1563(3)	0.1017(7)	5.7(3)	5.3(3)	7.5(4)	0.5(3)	3.9(3)	-1.2(3)
C(5)	-0.4001(10)	0.0888(3)	-0.3373(7)	4.4(3)	7.3(4)	6.1(3)	0.6(3)	2.6(3)	1.1(3)
C(6)	-0.0851(10)	0.1019(3)	-0.4657(6)	5.3(3)	10.0(4)	3.9(3)	0.5(3)	2.2(3)	1.5(3)
H(1)	0.275(9)	0.166(2)	-0.133(5)		7.0(14)				
H(2)	-0.013(8)	0.206(2)	-0.176(5)		5.1(12)				
H(11)	0.385(8)	0.062(2)	0.095(5)		3.5(11)				
H(12)	0.319(8)	0.057(2)	0.231(5)		4.7(13)				
H(21)	-0.024(8)	-0.015(2)	-0.269(5)		3.5(11)				
H(22)	0.236(10)	0.020(2)	-0.143(6)		7.7(16)				
H(31)	0.3000	0.2500	0.1667		6.0				
H(32)	0.4161	0.1997	0.3103		6.0				
H(33)	0.5232	0.2049	0.1972		6.0				
H(41)	-0.0922	0.1136	0.1489		6.0				
H(42)	-0.2515	0.1595	0.0000		6.0				
H(43)	-0.0779	0.1911	0.1716		6.0				
H(51)	-0.4801	0.0511	-0.4026		6.0				
H(52)	-0.4289	0.0883	-0.2473		6.0				
H(53)	-0.4831	0.1277	-0.3976		6.0				
H(61)	0.2735	0.1042	-0.4533		6.0				
H(62)	-0.1744	0.0672	-0.5426		6.0				
H(63)	-0.1724	0.1419	-0.5196		6.0				

anisotroper Temperaturfaktor: $T = \exp[-1/4(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm².

Beschreibung der Struktur: Die Konformation des Komplexes **1** entspricht weitgehend der des bereits früher kristallographisch untersuchten isoelektronischen Nickel-nitrido-bis(dimethylphosphoniummethylid)-Komplexes (**1**, N statt BH₂)¹¹. So werden die dort beobachtete ideal quadratisch planare Koordination des Nickel-Atoms, die Sessel-Konformation der beiden über das Metallatom verknüpften Sechsringe sowie die zusätzlich zur kristallographischen Inversionssymmetrie vorhandene nichtkristallographische Spiegelebene durch Ni, N(B) und N*(B*) (s. Tab. 3) auch in **1** gefunden. Ni-C-

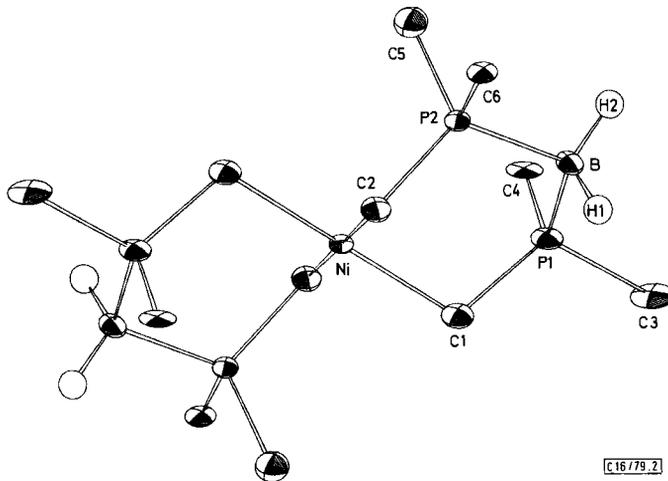


Abb. 2. Eine Ansicht von 1. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome an den Methyl- und Methylen-Gruppen weggelassen. Das Molekül besitzt kristallographische Zentrosymmetrie mit dem Ni-Atom im Inversionszentrum

Tab. 3. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) für 1.
Die sich entsprechenden Werte der beiden Molekülhälften sind gegenübergestellt

Ni–C(1)	198.8 (6)	Ni–C(2)	200.1 (7)
P(1)–C(1)	175.2 (6)	P(2)–C(2)	175.0 (6)
P(1)–C(3)	181.4 (6)	P(2)–C(6)	181.3 (6)
P(1)–C(4)	181.5 (7)	P(2)–C(5)	179.9 (7)
P(1)–B	191.3 (8)	P(2)–B	189.6 (7)
	P(1)····P(2)	312.0 (2)	
	B–H	117 (6), 105 (5)	
C(1)–Ni–C(2)	90.1 (3)	C(1)–Ni–C(2)*	89.9 (3)
Ni–C(1)–P(1)	109.5 (3)	Ni–C(2)–P(2)	109.0 (3)
C(1)–P(1)–B	111.7 (3)	C(2)–P(2)–B	112.2 (3)
C(1)–P(1)–C(3)	113.2 (3)	C(2)–P(2)–C(6)	112.7 (3)
C(1)–P(1)–C(4)	108.9 (3)	C(2)–P(2)–C(5)	109.9 (3)
C(3)–P(1)–C(4)	102.5 (5)	C(5)–P(2)–C(6)	102.2 (3)
C(3)–P(1)–B	107.6 (3)	C(6)–P(2)–B	107.5 (3)
C(4)–P(1)–B	112.6 (3)	C(5)–P(2)–B	111.9 (3)
	P(1)–B–P(2)	110.0 (4)	

und P–C-Bindungslängen sind in beiden Komplexen innerhalb der Standardabweichungen gleich und wurden bereits in Lit.¹¹⁾ diskutiert.

Mit durchschnittlich 190.5 pm sind die P–B-Abstände in 1 etwas kürzer als in Heterocyclen mit $-(\text{PMe}_2\text{BH}_2)_n$ -Gruppierungen¹³⁾ (194 (1)–208 (5) pm) oder in $\text{H}_3\text{B}-\text{PMe}_2-\text{PMe}_2-\text{BH}_3$ ¹⁴⁾ (195 (2) pm). Zusammen mit der erwartungsgemäß annähernd tetraedrischen Konfiguration des Bor-Atoms bewirken die P–B-Bindungslängen in 1 einen P(1)····P(2)-Abstand von 312 pm. Im isoelektronischen Nitrido-Ylid-Komplex 1, N statt BH_2 , ist wegen der kürzeren P–N-Abstände (160 pm) und trotz des

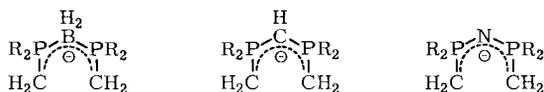
größeren Winkels am Stickstoffatom (124.2°) der P(1)···P(2)-Abstand ca. 28 pm kürzer. Die Tendenz zu einer größeren „Öffnungsweite“ (C(1)···C(2)-Abstand) des Boranato- gegenüber dem Nitridobis(phosphoniummethylid)-Liganden wird noch durch den größeren Winkel zwischen den Ebenen C(1), C(2), P(1), P(2) und P(1), P(2), B von 39° (gegenüber 25° des entsprechenden Winkels in **1**, N statt BH₂) verstärkt (s. Tab. 4). Zur Kompensation beider Effekte, d. h. zur Reduzierung des C(1)···C(2)-Abstandes auf den zur Chelatisierung des Nickel-Atoms notwendigen Wert, genügt offensichtlich im wesentlichen eine Verkleinerung des Winkels C_{ring}-P-N(B) von 115° in **1** (N statt BH₂) auf 112° in **1**. Eine Konsequenz des größeren P(1)···P(2)-Abstandes in **1** ist trotz Abstumpfung der Winkel Ni-C-P von 106° in **1** (N statt BH₂) auf 190° in **1** eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Ebenen C(1), C(2), P(1), P(2) und Ni, C(1), C(2) von 67.5° in **1** (N statt BH₂) auf 83° in **1** (s. Tab. 4).

Tab. 4. Molekülebenen von **1**

a) Definition der Ebenen (in Klammern: Abweichung der Atome in pm von den durch sie definierten besten Ebenen)	
Ebene 1: $(-0.1201 x + 0.9262 y - 0.3573 z = 0.6899)$ Ni, C(1), C(2)	
Ebene 2: $(0.9707 x + 0.2362 y - 0.0452 z = 1.3024)$ P(1) (0.0 (2)), P(2) (0.0 (2)), C(1) (0.4 (8)), C(2) (0.5 (9))	
Ebene 3: $(-0.9024 x + 0.3875 y - 0.1886 z = 0.4301)$ B, P(1), P(2)	
b) Winkel zwischen den Ebenen-Normalen (in Grad)	
Ebenen 1/2	83.2
Ebenen 2/3	140.9
Ebenen 1/3	57.7

Bereits früher hatte eine vergleichende Untersuchung von Dimethylgold-methanido- und -nitrido-bis(dimethylphosphoniummethylid)¹⁵⁾ gezeigt, daß beide Komplexe fast isostrukturell sind, die beiden Doppel-Ylid-Liganden also sehr ähnliche Koordinations-Eigenschaften besitzen. In diese Reihe muß nach dem Vergleich von **1** mit **1** (N statt BH₂) nun auch Boranato-bis(dimethylphosphoniummethylid) aufgenommen werden. Es ist zu erwarten, daß die oben diskutierten kleinen geometrischen Unterschiede nur in Extremfällen entscheidende Bedeutung haben werden, wobei bei besonders großen Öffnungsweiten der Boranato-, bei besonders kleinen der Nitrido-Ylid-Ligand leichte Vorteile als Chelat-Ligand besitzen sollte. Der Methanido-Ylid-Ligand nimmt nach dem Vergleich der beiden Komplex-Paare eine Mittelstellung ein, wobei seine Ähnlichkeit zum Boranato-Liganden etwas ausgeprägter ist als zum Nitrido-Liganden.

Die vorstehend beschriebenen Resultate zeigen, daß der neue Boranato-bis(dialkylphosphoniummethylid)-Ligand auch bei den quadratisch-planar konfigurierten d⁸-Übergangselementen als leistungsfähiges Chelatsystem fungieren kann. Selbst in Abwesenheit anderer stabilisierender Liganden werden beständige Komplexe erhalten, die ausschließlich Bindungen zwischen den Metallen und gesättigten aliphatischen C-Atome enthalten (homoleptisch¹⁶⁾). Die folgende isostere Reihe^{6, 11, 12)} der Doppel-Ylid-Chelate ist damit vermutlich auch für zahlreiche andere Metalle eine Basis für eine ausgedehnte Familie metallorganischer Verbindungen:



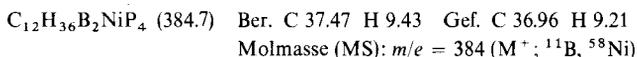
Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* sowie – durch Chemikalienspenden – von der Fa. *Hoechst AG, Werk Knapsack*. G. Müller dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium. Herrn Dr. B. *Wrackmeyer*, Univ. München, danken wir für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

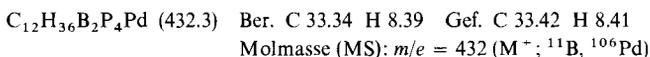
Geräte: Varian EM 360, Jeol C-60 HL, Bruker XL 90, Perkin Elmer 577; Atlas CH 4.

Bis[boranato-bis(dimethylphosphoniummethylido)]nickel(II), -palladium(II) und -platin(II) (1–3)

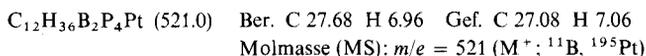
1: Zu 2.45 g (10 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{BH}_2^+\text{Br}^-$, suspendiert in 50 ml Tetrahydrofuran, tropft man bei -20°C unter Rühren 20 mmol $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Pentan oder Hexan. Es bildet sich eine klare Lösung, zu der nach 30 min bei 20°C 1.41 g (5 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ gegeben werden. Es wird 12 h weitergerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und vom LiBr filtriert. Das Produkt wird nach Abziehen des Solvens vom Filtrat in Pentan aufgenommen und durch Abkühlen kristallisiert, Ausb. 3.0 g (78%). Hellgelbe, luftempfindliche Nadeln, Zers. ab 90°C . Gut löslich in Benzol, Toluol, Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 .



2: Es wird wie oben verfahren, jedoch weniger Tetrahydrofuran verwendet (25 ml). Nach Abziehen des Solvens wird sofort in Pentan aufgenommen, filtriert und kristallisiert. Aus 1.47 g des Boranato-bromids und 1.00 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ (6 bzw. 3 mmol) entstehen 1.1 g Produkt (84%). Farblose, luftstabile Kristalle, Zers. ab 135°C , Löslichkeit wie bei 1.



3: Aus 0.68 g des Boranato-bromids und 0.60 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$ (2.8 bzw. 1.4 mmol) entstehen wie bei 2 0.54 g Produkt (74%). Farblose, luftstabile Kristalle, Schmp. 193°C (Zers. ab 187°C). Löslichkeit wie bei 1.



Literatur

- VI. Mitteilung: H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979).
- Gmelin Handbuch der Anorg. Chem., Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 19, Teil 3, S. 93ff., Springer, Berlin, Heidelberg 1975.
- G. E. Ryschkewitsch in E. L. Muetterties, Boron Hydride Chemistry, Kap. 6, Acad. Press, New York 1975.
- G. W. Parshall in E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, Kap. 9, Wiley, New York 1967.
- H. Schmidbaur, Fortschr. Chem. Forsch. **13**, 167 (1969); Adv. Organomet. Chem. **9**, 260 (1970).
- H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975); Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978).
- G. Müller, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1977.
- H. Schmidbaur, H.-J. Füller, G. Müller und A. Frank, Chem. Ber. **112**, 1448 (1979).

- ⁹⁾ H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und O. Orama, *Angew. Chem.* **90**, 126 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 126 (1978).
- ¹⁰⁾ N. E. Miller und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1033 (1964); N. E. Miller, *Inorg. Synth.* **12**, 135 (1970).
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, H. J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 3536 (1977).
- ¹²⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977).
- ¹³⁾ P. Goldstein und R. A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2457 (1962); W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **8**, 199 (1955); G. R. Clark und G. J. Palenik, *Aust. J. Chem.* **28**, 1187 (1975).
- ¹⁴⁾ H. L. Carrell und J. Donohue, *Acta Crystallogr., Sect B* **24**, 699 (1968).
- ¹⁵⁾ C. Krüger, J. C. Sekutowski, R. Goddard, H. J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.* **15**, 149 (1976/77).
- ¹⁶⁾ P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **76**, 219 (1976).

[16/79]