

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), II¹⁾

Methylenetriorganylphosphoran-Komplexe von Nickel(0)

*Klaus-Richard Pörschke**, *Günther Wilke* und *Richard Mynott**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 18. Juli 1983

Methylenetriorganylphosphorane $R_3P=CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) reagieren mit $Ni(CDT)$ und $Ni(C_2H_4)_3$ zu den (Methylenetriorganylphosphoran)(alken)nickel(0)-Komplexen $(R_3PCH_2)Ni(CDT)$ ($R = CH_3, 2$) und $(R_3PCH_2)Ni(C_2H_4)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5, 4, 5$). Die Ethen-Komplexe ergeben mit CO die bereits bekannten Carbonyl-Komplexe $(R_3PCH_2)Ni(CO)_3$ ($R = CH_3, C_6H_5, 9, 10$) in reiner Form. **2** und **4** gehen bei Raumtemperatur in $Me_3PNi(CDT)$ und $Me_3PNi(C_2H_4)_2$ über, wobei sich in Gegenwart von Ethen Cyclopropan bildet. – Die Stabilität der CH_2-Ni^0 -Bindung in den Methylenetriorganylphosphoran-Komplexen verringert sich mit der in der Reihe $Ni(CO)_3 > Ni(C_2H_4)_2 > Ni(CDT)$ abfallenden Lewis-Acidität des Nickels. Aus den ¹³C-NMR-Spektren ist ableitbar, daß sich in gleicher Sequenz auch die $P-CH_2$ -Bindungsordnung vermindert. Die thermisch induzierte Methylen-Abspaltung läßt auf einen carbenoiden Charakter der an Nickel(0) gebundenen Methylengruppen schließen.

On the Lewis Acidity of Nickel(0), II¹⁾

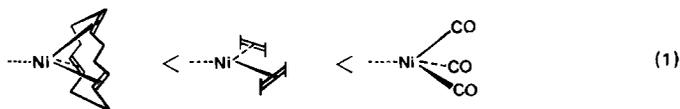
Methylenetriorganylphosphorane Complexes of Nickel(0)

Methylenetriorganylphosphoranes $R_3P=CH_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) react with $Ni(CDT)$ and $Ni(C_2H_4)_3$ to form the (methylenetriorganylphosphorane)(alkene)nickel(0) complexes $(R_3PCH_2)Ni(CDT)$ ($R = CH_3, 2$) and $(R_3PCH_2)Ni(C_2H_4)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5, 4, 5$). On treatment with CO the ethene complexes give the known carbonyl complexes $(R_3PCH_2)Ni(CO)_3$ ($R = CH_3, C_6H_5, 9, 10$) in pure form. **2** and **4** decompose at room temperature to give $Me_3PNi(CDT)$ and $Me_3PNi(C_2H_4)_2$; cyclopropane is produced in the presence of ethene. – The stability of the CH_2-Ni^0 bond in the methylenetriorganylphosphorane complexes falls in the series $Ni(CO)_3 > Ni(C_2H_4)_2 > Ni(CDT)$, corresponding to declining Lewis acidity of the nickel atom. ¹³C NMR evidence indicates that in the same sequence the $P-CH_2$ bond also becomes weakened. The thermally induced elimination of methylene shows that the nickel bonded methylene group has appreciable carbenoid character.

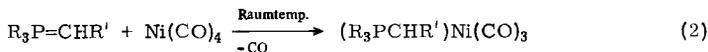
In den Niccolat(0)-Komplexen des Typs $(n\text{-Donor})_m(LiCH_3)Ni^0(\pi\text{-Ligand})_n$ ¹⁾ mit *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT), Ethen oder CO als π -Akzeptorligand ist ein Carbanion als besonders starker σ -Donor an ein Nickel(0)-Atom gebunden, dessen Akzeptoreigenschaften durch die π -Liganden modifiziert werden. In Abhängigkeit vom jeweiligen π -Liganden ist eine unterschiedliche Stabilität und Polarität der CH_3-Ni^0 - σ -Bindung zu verzeichnen. Die Befunde stehen mit einer gemäß Gl. (1) ansteigenden

* ¹³C-NMR-Spektren.

Akzeptorstärke des Nickels(0) in Einklang. In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, wie sich die Abstufung nach Gl. (1) auf die Komplexbildung mit Liganden kleinerer σ -Donorstärke als der eines Carbanions auswirkt.



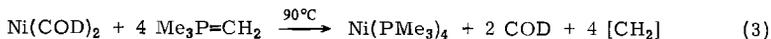
Im Vergleich zu Carbanionen von Alkyl lithium-Verbindungen ist die σ -Donorstärke von Methyltriorganylphosphoranen, die ebenfalls über ein leicht polarisierbares „freies“ Elektronen-paar verfügen, deutlich geringer. Bereits früher²⁾ sind bei der Reaktion von Methylphosphoranen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'\text{R}''$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{H, Me}$) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Freisetzung eines Äquivalents CO Komplexverbindungen der Zusammensetzung $(\text{R}_3\text{PCR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$ als zumeist rote, ölig viskose, für sperrige Gruppen R, R' oder R'' als gelbe kristalline Substanzen isoliert worden [Gl. (2)].



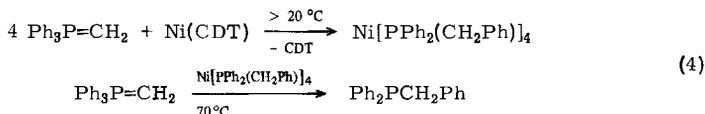
$\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}' = \text{H, Me}$

Die Röntgenstrukturanalyse³⁾ von $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCH}(\text{CH}_3)]\text{Ni}(\text{CO})_3$ bestätigte die auch aus NMR-spektroskopischen Daten^{2b, 4a)} zu folgender annähernde sp^3 -Hybridisierung des Methylkohlenstoffatoms. Nachfolgend konnten analoge, carbonylhaltige Phosphoran-Komplexe auch mit anderen Übergangsmetallen⁵⁾ hergestellt werden. Carbonylfreie Phosphoran-Übergangsmetall(0)-Komplexe sind unseres Wissens bislang nicht bekannt.

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ ⁶⁾ reagiert mit Trialkylmethylphosphoranen bis 70°C nicht^{2b)}. Oberhalb dieser Temperatur entsteht mit Trimethylmethylphosphoran Tetrakis(trimethylphosphoran)nickel(0) [Gl. (3)].



Triarylphosphorane unterliegen bei der Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5$ -Cyclooctadien) oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ ⁶⁾ einer stöchiometrisch bzw. bei 70°C katalytisch verlaufenden, Stevens-analogen Umlagerung^{2b)}. So bildet sich aus Methyltriarylphosphoran nach Gl. (4) Benzyl-diphenylphosphan.

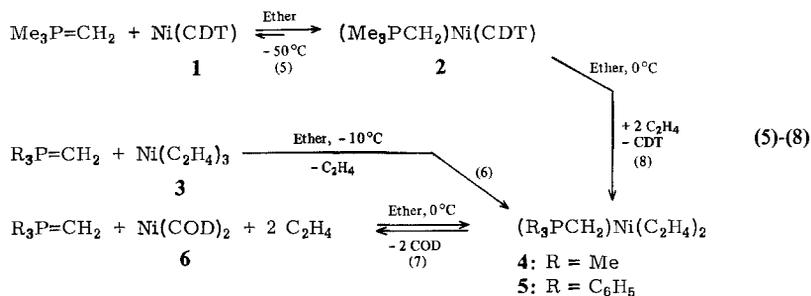


Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen zur Lewis-Acidität von Nickel(0) die Reaktion von (Alken)nickel(0)-Komplexen mit Phosphoranen erneut aufgegriffen und berichten über die bei tiefer Temperatur isolierbaren Verbindungen.

Synthese von Methyltriorganylphosphoran-Komplexen des Nickels(0)

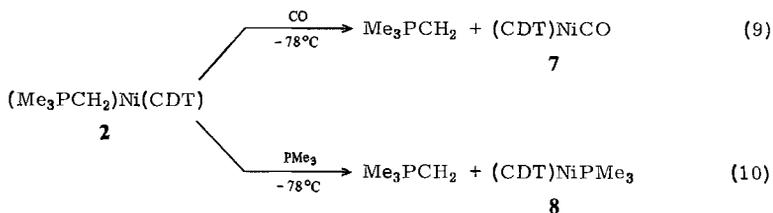
Trimethylmethylphosphoran, Me_3PCH_2 , reagiert mit $\text{Ni}(\text{CDT})$ (1) und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (3)⁷⁾ in etherischer Lösung unterhalb von -50°C (1) bzw. 0°C (3) zu den Methylphosphoran-Komplexen $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CDT})$ (2) und $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (4). Zwischen Ph_3PCH_2 und 1 konnte bei -78 bis -20°C keine Komplexbildung nachgewie-

sen werden^{2b}). Bei der Umsetzung von Ph_3PCH_2 mit **3** bei -20°C wird das zu **4** analoge **5** erhalten [Gl. (5, 6)]. Die Ethen-Komplexe **4** und **5** sind zudem ausgehend von **1** bzw. $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (**6**) und Ethen [Gl. (7)] sowie **4** auch aus **2** und Ethen [Gl. (8)] mit geringerer Ausbeute zugänglich.



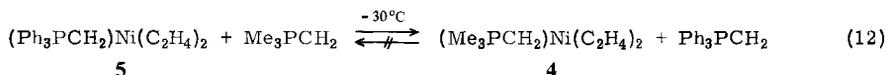
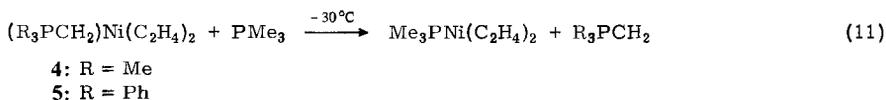
2, **4**, **5** sind thermisch wenig stabil (s. u.) und müssen unterhalb von 0°C gehandhabt werden, können jedoch längere Zeit bei -78°C aufbewahrt werden. Als polare Substanzen sind sie in Pentan nahezu unlöslich, in kaltem Ether und Toluol mäßig und in THF gut löslich. Elementaranalysen und NMR-Spektren dienen zur Charakterisierung. Das in **4** und **5** gebundene Ethen läßt sich mit Cyclooctatetraen (COT) quantitativ freisetzen.

Laut NMR-Spektren (s. u.) liegt **2** in Lösung in Umkehrung der Komplexbildungsreaktion [Gl. (5)] auch bei tiefer Temperatur teilweise dissoziiert vor und sollte sich deshalb chemisch wie eine Mischung von **1** und Me_3PCH_2 verhalten. Hiermit vereinbar nimmt **2** bereits bei -78°C rasch genau ein Äquivalent CO auf, und in der Reaktionslösung können nebeneinander $(\text{CDT})\text{NiCO}$ (**7**)^{6,8} und freies Me_3PCH_2 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [Gl. (9)]. Setzt man der etherischen Lösung von **2** bei -78°C PMe_3 zu, so nimmt die Reaktionslösung die rein gelbe Farbe von $(\text{CDT})\text{NiPMe}_3$ (**8**) an [Gl. (10)]. Durch Kondensation im Vakuum kann Me_3PCH_2 von **8** abgetrennt werden. **2** ist gegenüber $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -78°C nicht beständig, und es wird CDT freigesetzt. Oberhalb -20°C wird ein Teil des Acetons in Isobuten übergeführt ($(\text{D}_3\text{C})_2\text{CCH}_2$; $\delta^1\text{H} = 4.58$)⁹.

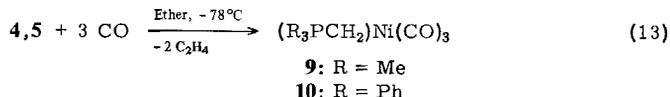


Die Bindung des Methylenephosphorans an Nickel ist in **4** und **5** stärker als in **2**. ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß mit überschüssigem Ethen oder Me_3PCH_2 bei 0°C , bezogen auf die NMR-Zeitskala, kein Ligandenaustausch stattfindet; danach liegen **4** und **5** in Lösung undissoziiert vor. In Gegenwart von Ethen sind **4** und **5** bei -30°C gegenüber Aceton einige Zeit ($\approx 1/2$ h) stabil.

Beide Phosphorane lassen sich aus ihren Komplexen mit PMe_3 verdrängen [Gl. (11)]. Zudem vermag Trimethylmethylenphosphoran das in **5** gebundene weniger basische Methyltriphenylphosphoran bei -30°C zu verdrängen [Gl. (12)], ohne daß die Rückreaktion zu beobachten wäre; d. h. **4** ist thermodynamisch stabiler als **5**.



4 und **5** reagieren bei -78°C mit CO unter Abspaltung von Ethen und Bildung von **9**^{2b)} bzw. **10**^{2b)} in 70–90proz. Ausbeute [Gl. (13)]. Das in **9** und **10** gebundene CO kann durch Oxidation mit ethanolischer $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ -Lösung bestimmt werden. In $[\text{D}_6]$ Aceton bei $+30^\circ\text{C}$ aufgenommene ^1H -NMR-Spektren lassen eine Wittig-Reaktion des Methylene phosphorans mit dem Lösungsmittel nicht erkennen. Das Ausbleiben einer Reaktion mit Ketonen wurde bereits zuvor^{2b)} auf eine besonders stabile Nickel-Methylen-Bindung zurückgeführt. Die nach Gl. (13) hergestellten kristallinen Komplexe **9** und **10** sind nahezu farblos und unterscheiden sich somit von den nach Gl. (2) bei Raumtemperatur erhaltenen roten, ölig viskosen Produkten. Oberhalb von 0°C färben sich **9** und **10** ebenso allmählich rot. Die Ursache dafür wurde nicht untersucht.



Für die Identität der Carbonylkomplexe **9** und **10** mit den nach Gl. (2) erhaltenen Produkten^{2b)} sprechen die übereinstimmenden ^1H -NMR- und IR-Spektren. Die Lage des Signals des Methylene Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** weicht allerdings von der ab, die für das nach Gl. (2) hergestellte Produkt bekannt wurde^{4a, b)}. Im übrigen haben **9** und **10** dieselben chemischen Eigenschaften wie die nach Gl. (2) hergestellten Produkte, reagieren z. B. weder mit überschüssigem Methylene phosphoran noch mit COT.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Methylene phosphoran-Komplexe

Die NMR-Daten der Komplexe **2**, **4**, **5**, **9** und **10** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die bei -100°C aufgenommenen 400-MHz- ^1H - und 25.2- bzw. 100.6-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **2** stehen mit der erwarteten tetraedrischen Koordinierung des Nickelatoms durch die drei Doppelbindungen des CDT und die Methylene gruppe des Phosphorans im Einklang. Oberhalb der Koaleszenztemperatur von $T_c \approx -70^\circ\text{C}$ (^1H) bzw. -90°C (^{13}C , 100.6 MHz) ist in den Spektren eine bis 0°C reversible Dissoziation von **2** in $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Me_3PCH_2 gemäß Gl. (5) zu erkennen¹⁾. Die temperaturabhängige Verschiebung der Koaleszenzsignale in Richtung der für die freien Komponenten erwarteten Lagen läßt auf eine ca. 50proz. Dissoziation von **2** in THF bei 0°C schließen. Setzt man **1** zu, so geht es in das Dissoziationsgleichgewicht ein. Aus der Koaleszenztemperatur und dem Frequenzabstand der Signale der vinylichen Protonen errechnet sich für den Dissoziationsprozeß eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger \approx 38.5 \text{ kJ/mol}$, die noch niedriger ist als die von $[\text{Li}(\text{THF})_x]^+ [\text{CH}_3\text{Ni}(\text{CDT})]^-$ (**22**) ($\approx 42 \text{ kJ/mol}$)¹⁾. Die Methylene protonen des

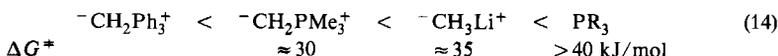
Tab. 1. Charakteristische ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von Me_3PCH_2 , Ph_3PCH_2 und den (Phosphoran)(π -Ligand)Nickel(0)-Komplexen **2**, **4**, **5**, **9**, **10**. Lösungsmittel [D_8]THF; ^1H - und ^{13}C -NMR: TMS interner Standard; ^{31}P -NMR: 85proz. wäßrige H_3PO_4 -Lösung externer Standard

| | $\delta^1\text{H}$ π -Ligand (ppm) | $\delta^1\text{H}$ NiCH_2P (ppm) | $\delta^{13}\text{C}$ π -Ligand (ppm) | $\delta^{13}\text{C}$ NiCH_2P (ppm) | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | $J(^{13}\text{CH}_2^{31}\text{P})$ (Hz) |
|---|---|--|---|---|--------------------------------|--|
| $\text{Me}_3\text{P} = \text{CH}_2^{\text{g}}$ | — | (-0.61) | — | (-3.35) | -2.8 | 93.6 |
| $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CDT})$ 2 ^{b)} | 3.77, 3.48 (vin.) 2.02, 1.98 (äq. all.) 1.68, 1.14 (ax. all.) | +0.31, -0.02 | 86.8, 85.5 (vin.) 39.6, 39.0 (all.) | -3.4 | 28.1 | 19.7 |
| $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 4 | 1.97 ^{c,d)} (Koaleszenzsignal) | 0.78 ^{c,d)} | 47.1, 45.1 ^{a)} | -5.5 ^{a)} | 20.9 ^{d)} | 25.1 ^{a)} |
| $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ 9 ^{g)} | — | 0.26 | 201.7 | -13.5 | 27.0 | 33.1 |
| $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CH}_2^{\text{g}}$ | — | (0.11) | — | (-5.21) | 19.9 | 100.7 |
| $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 5 | 1.81 ^{c,e)} (Koaleszenzsignal) | 1.63 ^{c,e)} | 47.55 ^{c)} (Koaleszenzsignal) | -10.35 ^{c)} | 33.0 ^{e)} | 19.3 ^{c)} |
| $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ 10 | — | 1.14 ^{f)} | 200.3 ^{d)} | -18.68 ^{d)} | 33.9 ^{g)} | 26.1 ^{d)} |

Mess Temperaturen: a) -120 °C. b) -100 °C. c) -80 °C. d) -30 °C. e) 0 °C. f) 20 °C. g) 35 °C.

komplexgebundenen Me_3PCH_2 liefern im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zwei Signale, da sie aufgrund der Chiralität des CDT (Rechts- bzw. Linksschraube) diastereotop sind.

Bis(ethen)nickel(0)-Ligand-Komplexe sind allgemein trigonal-planar, wobei die Kohlenstoffatome der Ethenliganden in der Komplexebene liegen^{1,10,11}). Ihre Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ lassen für die Ethen-Kohlenstoffatome zwei unterschiedliche Resonanzen erwarten. Diese wurden für den Trimethylmethylphenosphoran-Komplex **4** in dessen 25.2-MHz-Spektrum bei -123°C auch erhalten. Bei höheren Temperaturen rotieren die Ethenliganden um die Bindungsachse zum Nickelatom und das Koaleszenzsignal wird beobachtet. Die freie Aktivierungsenthalpie dieser Rotation beträgt bei **4** $\Delta G^* \approx 30 \text{ kJ/mol}$ und liegt damit niedriger als bei $[\text{Li}(\text{THF})_x]^+[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ (**23**) ($\approx 35 \text{ kJ/mol}$)¹¹). Das 100.6-MHz- $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ des Methylentriphenylphosphoran-Komplexes **5** zeigt bei -80°C für die Ethen-Kohlenstoffatome nur ein Signal ohne erkennbare Verbreiterung. Obwohl nicht auszuschließen ist, daß die Signale der Ethen-Kohlenstoffe fast isochron sind und die Barriere hoch ist, ist es wahrscheinlicher, daß die Energiebarriere von **5** noch niedriger ist als die von **4**. Diese Vermutung stünde mit der geringeren Basizität des Methylentriphenylphosphorans im Vergleich zu Trimethylmethylphenosphoran in Einklang, und die freie Aktivierungsenthalpie der Ethen-Rotation in $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NiL}$ -Komplexen stiege demnach in Abhängigkeit von L wie folgt an:



Die $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Resonanzen}$ der Carbonylkomplexe **9** und **10** sind zwischen -80 und $+20^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig.

Die $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-chemischen}$ Verschiebungen der zwischen Nickel und Phosphor angeordneten Methylengruppe ist abhängig vom jeweiligen π -Akzeptorliganden [Gl. (1)] und ändert sich in der bereits für die Methylithium-Komplexe¹⁾ gefundenen Weise. Besonderes Interesse kommt bei Phosphoran-Komplexen der Kopplungskonstante $^1J(\text{PC})$ zwischen Methylenkohlenstoff und Phosphor zu, da diese den Charakter der $\text{CH}_2\text{-P}$ -Bindung widerspiegelt.

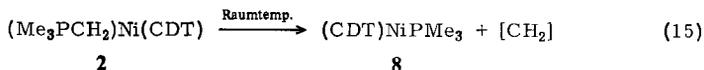
Die in THF gelösten Ylide¹²⁾ zeigen Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ von 93.6 Hz (Me_3PCH_2) und 100.7 Hz (Ph_3PCH_2). Die Koordination der Phosphorane mit Elektrophilen bewirkt eine Verringerung dieser Kopplungskonstanten. So wurde für das sich in exothermer Reaktion bildende Lithiumbromid-Addukt $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-LiBr}$ $^1J(\text{PC})$ zu 44 Hz gefunden¹³⁾. Eine weitere schrittweise Verringerung der Kopplungskonstanten ist bei Komplexen innerhalb der dritten Hauptgruppe beim Übergang von $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-TlMe}_3$ ($^1J(\text{PC}) = 41.6 \text{ Hz}$) zu $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-InMe}_3$ (36.6 Hz) und $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-GaMe}_3$ (33.8 Hz) zu verzeichnen¹⁴⁾. Für $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-BH}_3$, für das eine „unzweifelhaft Kovalenz“ der Methylene-Bor-Bindung angenommen wird¹⁵⁾, wurde $^1J(\text{PC})$ zu 35.3 Hz gemessen¹⁶⁾. Von gleicher Größenordnung sind die für einige carbonylhaltige Übergangsmetall-Phosphoran-Komplexe $[(\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-Ni}(\text{CO})_3, ^1J(\text{PC}) = 32.5 \pm 3 \text{ Hz}^{13a}); \text{Me}_3\text{PCH}_2\text{-Mo}(\text{CO})_5, 32 \text{ Hz}^{13})]$ mitgeteilten Kopplungen. Diese Daten legen den Schluß nahe, daß mit zunehmender Akzeptorstärke der Koordinationszentren der Doppelbindungscharakter der P-CH_2 -Bindung abnimmt und die Bindung der Methylengruppe zum Akzeptoratom an Kovalenz zunimmt, und daß für die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ ein unterer Grenzwert von 30–35 Hz bei weitgehend kovalenten Metall- CH_2 -Bindungen erwartet werden kann.

Im Unterschied hierzu haben wir für die Phosphoran(Alken)Nickel(0)-Komplexe wesentlich kleinere Kopplungskonstanten gefunden, wobei von den Trimethylmethylphenosphoran-Komplexen der CDT-Komplex **2**, dem gemäß chemischen und spektroskopischen Befunden die schwächste Methylphenosphoran-Nickel-Bildung zukommt, mit

19.7 Hz gerade die niedrigste Kopplungskonstante aufweist. Die *Verringerung der Kopplungskonstante* $^1J(PC)$ beim Übergang von den carbonylhaltigen Nickel(0)-Methylenphosphoran-Komplexen **9** und **10** zu den ethenhaltigen Komplexen **4** und **5** und zum CDT-Nickel(0)-Phosphoran-Komplex **2** erfolgt *parallel zu der Abnahme der Akzeptorstärke* der π -Akzeptor/Nickel(0)-Komplexfragmente nach Gl. (1) *sowie der Erhöhung der Elektronendichte am Nickel*.

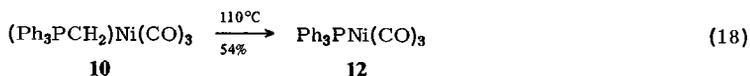
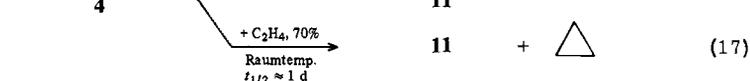
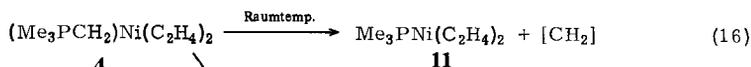
Thermische Umwandlung der (Methylen-triorganylphosphoran)(alken)-nickel(0)-Komplexe

Die Titel-Komplexe zersetzen sich oberhalb von 0°C unter Schwarzfärbung (teilweise Nickelausscheidung), wobei die Komplexe des Trimethylmethylenphosphorans in die entsprechenden (Trimethylphosphan)(alken)nickel(0)-Komplexe als Hauptkomponente umgewandelt werden. So kann bei der thermischen Zersetzung von festem **2** gelbes **8** neben geringen Mengen CDT und Ni(CDT) (**1**) durch Sublimation im Hochvakuum bei 60°C abgetrennt werden [Gl. (15)].

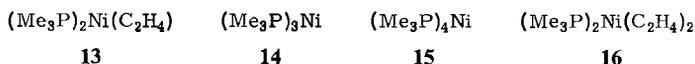


Einfacher ist **8** durch direkte Umsetzung von **1** mit PMe_3 zugänglich.

Der feste Ethenkomplex **4** liefert bei Raumtemperatur in wenigen Stunden unter Schwarzfärbung ein Öl, aus dem das gelbe Bis(ethen)(trimethylphosphan)nickel(0) (**11**) in ca. 70% Ausbeute im Hochvakuum abgetrennt werden kann [Gl. (16)]. Gemäß den in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren (-80°C) liegt **11** ($\delta = -6.8$) in ca. 85% Reinheit vor.



Als Beimengungen werden 7% **13**¹⁷⁾ ($\delta = -15.3$), 3% **14**¹⁷⁾ ($\delta = -17.9$) und 5% **15**¹⁸⁾ ($\delta = -20.4$) nachgewiesen. Bei Zusatz von Ethen erscheint anstelle des Signals von **13** bei $\delta = -15.3$ ein weiteres Signal bei $\delta = -2.2$, das wir **16** zuordnen. Die Bildung der Nebenprodukte **13**–**16** wird vermutlich durch die mit der Abscheidung metallischen Nickels verbundene Anreicherung des Phosphans hervorgerufen.

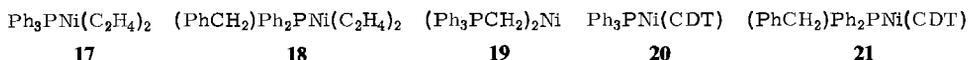


4 wird durch Ethen erheblich stabilisiert. So kann die gelbe, kristalline Festsubstanz in einer Ethen-Atmosphäre mehrere Tage bei Raumtemperatur nahezu unverändert aufbewahrt werden. In ethenhaltiger THF-Lösung wird die Umwandlung in den Phos-

phankomplex mit zunehmender Ethenkonzentration gehemmt und die Nickelabscheidung deutlich verringert. NMR-spektroskopisch läßt sich neben dem allmählichen Übergang von **4** in **11** die Bildung von Cyclopropan ($\delta^1\text{H} = 0.2$, $\delta^{13}\text{C} = -2.3$; $^1J(\text{CH}) = 161.2$ Hz) erkennen [Gl. (17)], welches auch gaschromatographisch nachgewiesen werden kann.

Für den Carbonyl-Komplex **10** wurde eine zu Gl. (15) und (16) analoge thermische Umwandlung [Gl. (18)] bereits früher nachgewiesen^{2b}.

$(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**5**) konnte thermisch bislang in kein definiertes Produkt übergeführt werden. Die unterhalb von 0°C gelbe Lösung von **5** färbt sich bei 0°C intensiv rotbraun, und bei Raumtemperatur wird langsam elementares Nickel abgeschieden. Eine Stabilisierung der Lösung durch Ethen war nicht zu erkennen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ist Cyclopropan nachzuweisen; im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum werden neben dem bei $\delta = 33.0$ auftretenden Restsignal von **5** neue Signale bei $\delta = 39.1$, 31.1 und 21.5 beobachtet, die bisher keinem phosphorhaltigen Nickelkomplex mit Sicherheit zugeordnet werden können. Dabei sind die Phosphankomplexe **17**¹⁹ ($\delta = 37.9$) und **18** ($\delta = 34.4$) als denkbare Umwandlungsprodukte auszuschließen.



$\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ph_3PCH_2 , die bei tiefer Temperatur keine nachweisbare Komplexbildung eingehen, ergeben bei Raumtemperatur in Pentan einen hellbraunen amorphen Niederschlag der Zusammensetzung **19**, dessen Eigenschaften bislang nicht näher untersucht wurden. Die Bildung des bekannten **20**⁶ oder des zu Vergleichszwecken hergestellten **21** wurde nicht nachgewiesen.

Zu Bis(ethen)(trimethylphosphan)nickel(0) (**11**)

Das nach Gl. (16) auf einfache Weise herstellbare **11** ist auf anderen Wegen nur schwer zugänglich. So ist CDT in $\text{Me}_3\text{PNi}(\text{CDT})$ (**8**) nicht durch Ethen zu verdrängen. Bei der Umsetzung der etherischen Lösung von Tris(ethen)nickel(0) (**3**), das sich bei der Reaktion von **1** mit Ethen bildet, mit der stöchiometrischen Menge PMe_3 läßt sich in Lösung anfallendes **3** nicht von CDT abtrennen. Andererseits ist durch Kristallisation von CDT befreites **3** aufgrund seiner hohen thermischen Empfindlichkeit nur mit erheblichem experimentellem Aufwand in einem exakten stöchiometrischen Verhältnis einzusetzen.

11 ist eine bei Raumtemperatur flüssige, unterhalb von 0°C kristallisierende und im Hochvakuum bei Raumtemperatur flüchtige Substanz. In polaren wie unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Pentan ist es auch bei -78°C außerordentlich gut löslich und kann hieraus nicht kristallisiert werden. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich im Verlauf mehrerer Wochen unter Abscheidung von elementarem Nickel. Zugleich werden die (Trimethylphosphan)nickel(0)-Komplexe **13**–**16** gebildet, die ebenfalls in Gegenwart von überschüssigem PMe_3 anfallen. Das in **11** enthaltene Nickel(0) ist durch Zusatz von COD unter Freisetzung der Liganden als $\text{Ni}(\text{COD})_2$ teilweise abzufangen ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Nachweis). **11** ist als der einfachste Vertreter in der Reihe der Bis(ethen)(phosphan)nickel(0)-Komplexe für eine NMR-spektroskopische Untersuchung besonders geeignet.

Die für **11** in $[\text{D}_6]\text{THF}$ bei -80°C in den $400\text{-MHz-}^1\text{H-}$ und $25.2\text{-MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu beobachtenden Ethensignale sind in Abb. 1 wiedergegeben. Diese Spektren

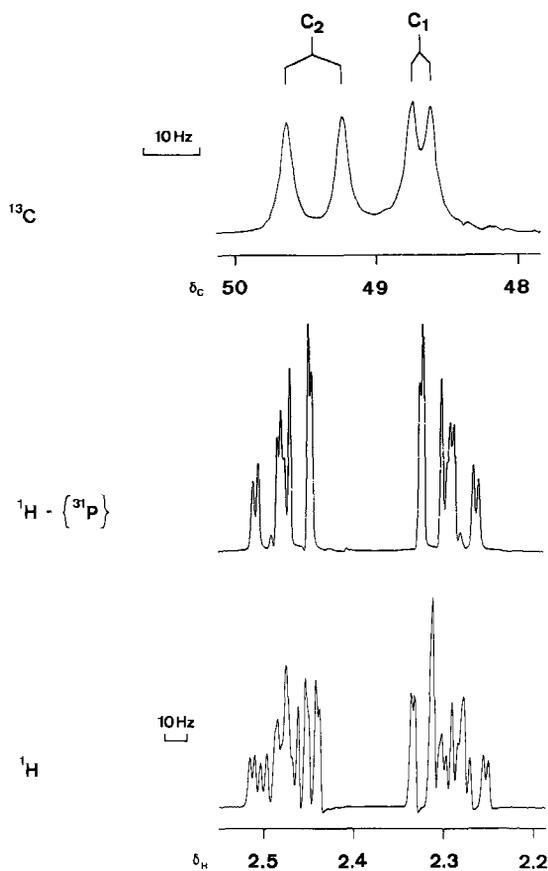
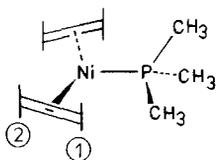


Abb. 1. Ethensignale von **11** in den 400-MHz- ^1H - und 25.2-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren bei -80°C . Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS interner Standard. Zum Vergleich mit $\text{Me}_3\text{PPt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ siehe Lit.²²⁾

stehen mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickelatoms in Einklang, wobei die Ethenkohlenstoffatome in der Komplexebene liegen.

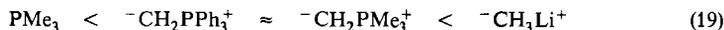


Im ^1H -NMR-Spektrum²⁰⁾ können die Signale bei $\delta = 2.31$ mit $|J(\text{PH})| = 8.4$ Hz den Ethenprotonen 1 in Nachbarschaft zu PMe_3 durch Kern-Overhauser-Effekt zugeordnet werden. Demnach liefern die zum Phosphanliganden quasi „trans“-ständigen Ethenprotonen 2 das Signal bei $\delta = 2.44$ ($|J(\text{PH})| = 4.8$ Hz).

Auf der Grundlage empirischer Daten²¹⁾ kann das ¹³C-NMR-Signal bei $\delta = 49.4$ mit der größeren Kopplung $J(\text{PC}) = 9.8$ Hz (Vorzeichenangabe in Anlehnung an Lit.²²⁾ den zum Phosphor quasi „trans“-ständigen Kohlenstoffatomen 2, das Signal bei $\delta = 48.7$ mit der kleineren Kopplung $J(\text{PC}) = -3.1$ Hz den zum Phosphor „cis“-ständigen Kohlenstoffatomen 1 zugeordnet werden.

Mit steigender Temperatur koaleszieren die Signale aufgrund rascher *Rotation der Ethenliganden* um die Bindungsachse zum Nickel. Die Koaleszenzsignale erscheinen bei -30°C im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 2.37$ und im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 49.4$ (Mittelwert $|J(\text{PC})| = 3.1$ Hz in Einklang mit unterschiedlichen Vorzeichen der Kopplungen). Durch Linienformanalyse ist die freie Aktivierungsenthalpie dieser Rotation zu $\Delta G^\ddagger = 42.6$ kJ/mol (¹H)²⁰⁾ bzw. 44.1 kJ/mol (¹³C) bestimmt worden. Diese Rotationsbarriere liegt im oberen Bereich der für (C₂H₄)₂NiL-Komplexe bisher ermittelten Werte [Gl. (14)].

In Gegenwart von überschüssigem Ethen wird bei **11** ¹H-NMR-spektroskopisch ein bei Raumtemperatur rascher Austausch von komplexgebundenem und freiem Ethen beobachtet und hierfür mit $\Delta G^\ddagger \approx 40$ kJ/mol ein deutlich niedrigerer Wert als bei den Bis(ethen)(phosphoran)nickel(0)-Komplexen **4** und **5** ($\Delta G^\ddagger \geq 60$ kJ/mol; beginnende Linienverbreiterung bei 20°C) sowie bei Bis(ethen)(methylithium)nickel(0)¹⁾ ($\Delta G^\ddagger \gg 60$ kJ/mol; bei 30°C keine Linienverbreiterung erkennbar) gefunden. Damit steigt die Aktivierungsenthalpie des *Ethenaustausches* von (C₂H₄)₂NiL-Komplexen mit freiem Ethen mit zunehmender Basizität von L in folgender Sequenz an:



Diskussion

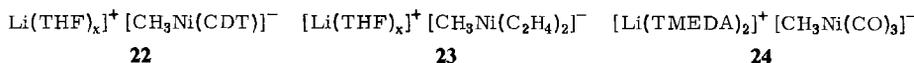
Die Abstufung der Akzeptorstärke der (π -Akzeptor)/Nickel(0)-Komplexfragmente nach Gl. (1), die bereits für Methylithium¹⁾ als Beispiel eines sehr starken σ -Donorliganden nachgewiesen wurde, gilt auch für Methylentriorganylphosphorane als Liganden geringerer σ -Donorstärke. Damit stehen den Koordinationszentren der Gl. (1) Liganden mit einer nach (20) abgestuften σ -Donorstärke gegenüber. Die Eigenschaften isolierbarer Verbindungen zeigen, wie unterschiedliche Donor- oder Akzeptoreigenschaften den Charakter der C–Ni⁰- σ -Bindung prägen.



Der nach Gl. (1) schwächste Akzeptor Ni(CDT) liefert mit Trimethylmethylene phosphoran eine bei tiefer Temperatur isolierbare, in Lösung mit steigender Temperatur jedoch dissoziierende Verbindung **2**. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen des in **2** gebundenen CDT sind, vereinbar mit einer geringeren Beladung des Nickels, weniger abgeschirmt als für den Methylithium-Komplex **22**. Die niedrigere Aktivierungsenergie des Dissoziationsprozesses von **2** im Vergleich zu dem von **22** läßt auf eine schwächere C–Ni⁰-Bindung schließen¹⁾. Für Methylentriphenylphosphoran, das nach Gl. (20) die geringste Basizität zeigt, wurde mit Ni(CDT) keine Komplexbildung beobachtet.

Mit den nach Gl. (1) stärker elektronenaffinen Ethen- und CO-haltigen Komplexfragmenten Ni(C₂H₄)₂ und Ni(CO)₃ bilden beide Phosphorane Verbindungen mit einer nach chemischen und spektroskopischen Befunden in Lösung beständigen Phosphoran-Nickel-Bindung. In den Bis(ethen)nickel(0)-Ligand-Komplexen bewirken die nach Gl. (20) zunehmende Basizität der Liganden und die sich hieraus ergebende Bela-

derung des Nickels in den ^{13}C -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung des Koaleszenzsignals des Ethens [$\delta = 47.6$ (5), 46.1 (4) und 41.1 (23)]. Mit der stärkeren Beladung des Nickels einher gehen ein Anstieg der Aktivierungsenthalpie der Ethen-Rotation um die Bindungsachse zum Nickel [Gl. (14); dort mitaufgeführte Phosphane nehmen eine Sonderstellung ein] und eine Erschwerung des Ethen-Austausches mit freiem Ethen [Gl. (19)]. In den Carbonyl-Komplexen spiegelt sich der gemäß Gl. (20) erfolgende stärkere Ladungsübergang zum Nickel in einer Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu größeren Wellenlängen [$\nu_{\text{A}_1}(\text{CO}) = 2040$ (10), 2030 (9) und 1997 cm^{-1} (24)] und in einer Tieffeldverschiebung der CO-Resonanzen in den ^{13}C -NMR-Spektren [$\delta = 200.3$ (10), 201.7 (9) und 209.5 (24)] wider.

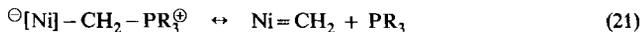


Die Stabilität der Bindungen sowie der Ladungsübergang zum Nickel hängt in den sich aus Gl. (1) und (20) ergebenden Donor-Akzeptor-Kombinationen sowohl von der Stärke der Akzeptoren als auch von der Stärke der σ -Donorliganden ab: Relativ schwache Akzeptoren und schwache Donorliganden gehen nach dem Säure-Base-Bindungskonzept erwartungsgemäß keine Verbindung ein. Schwache Akzeptoren erfordern zur Komplexbildung vergleichsweise starke Donorliganden und schwache Donorliganden vergleichsweise starke Akzeptoren. Umgekehrt können starke Akzeptoren bereits mit relativ schwachen Donorliganden und starke Donorliganden bereits mit relativ schwachen Akzeptoren (der Erwartung nach schwache) Bindungen bilden. Die Kombination starker Donorliganden und starker Akzeptoren sollte zu besonders stabilen σ -Bindungen führen. Überlegungen, nach denen zur Synthese stabiler σ -Komplexe starke Donorliganden mit starken Akzeptoren zur Übernahme der Ladung kombiniert werden müssen, sind in diesem Sinne zu präzisieren.

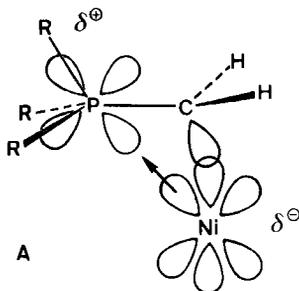
Die ^{13}C -NMR-Signale der Donor-Kohlenstoffatome der (Phosphoran)nickel(0)-Komplexe zeigen eine Hochfeldverschiebung (Tab. 1) mit der nach Gl. (1) ansteigenden Akzeptorstärke des Nickels. Eine erhöhte Abschirmung mit abnehmender Ladungsdichte ist bereits für die Methylithium-Komplexe festgestellt worden¹⁾. Besonders beachtenswert ist bei den Phosphoran-Komplexen die Abnahme der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ der P-CH₂-Bindung mit der nach Gl. (1) vom Ni(CO)₃- über das Ni(C₂H₄)₂- zum Ni(CDT)-Fragment hin abnehmenden Akzeptorstärke. Die bisherige Interpretation der Phosphor-Kohlenstoff-Spin-Spin-Kopplungskonstanten als Maß für den P-C-Bindungscharakter, die durch Berechnungen von *Albright*²³⁾ für Verbindungen mit vier- bzw. fünfbindigem Phosphor (einschließlich der Phosphorane) gestützt wird, läßt für die (Alken)(phosphoran)nickel(0)-Komplexe auf eine P-CH₂-Bindungsordnung kleiner 1 schließen, wobei diese für R = Me beim CDT-Komplex noch weiter als beim Ethen-Komplex herabgesetzt wäre. Hiermit ist vereinbar, daß die (Alken)(phosphoran)nickel(0)-Komplexe bereits unter milden Bedingungen thermisch induziert Methylen abspalten.

Der Befund einer besonders kleinen P-C-Bindungsordnung bei einer zugleich nur schwachen Bindung des Phosphorans an ein elektronenreiches Nickelatom läßt sich wie folgt deuten: Bei der Komplexbildung geht die Methylengruppe unter Herabsetzung des P-CH₂-Doppelbindungscharakters eine σ -Bindung mit dem Nickelatom ein, deren Stärke sich aus den Abstufungen der Gl. (1) und (20) regelt. Darüber hinaus führt eine

hohe Ladungsdichte am Nickel(0) offenbar zu einer Rückbindung vom Nickel zum Phosphoran und zu einer weiteren Verminderung der P – CH₂-Bindungsordnung. Dieser Ladungsübergang kann durch eine Mesomerie nach Gl. (21) nur unbefriedigend erklärt werden, da die Stabilität der CH₂ – Ni⁰-Bindungen mit der nach Gl. (1) ansteigenden Ladungsdichte am Nickel(0) nicht größer wird, sondern fällt.



Andererseits weisen Berechnungen²⁴⁾ für die bevorzugte Geometrie der ebenfalls relativ schwachen Lithiumhalogenid-Addukte an Phosphorane kleinere Winkel P – CH₂ – Li aus, als sie bei einer sp³-Hybridisierung des Methylen-Kohlenstoffs zu erwarten wären. In Anlehnung hieran nehmen wir auch für die (Alken)(phosphoran)-nickel(0)-Komplexe relativ kleine Winkel P – CH₂ – Ni an. In einer „side-on“-ähnlichen Bindung des Phosphorans an Nickel(0) gemäß Strukturelement A kann sich möglicherweise eine Wechselwirkung besetzter d-Orbitale des Nickels mit unbesetzten Phosphor-d-Orbitalen ergeben, durch die sich die experimentellen Ergebnisse zwanglos erklären.



Die Autoren danken Frau A. Manhart für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Experimente und Herrn Dr. R. Benn für die ¹H-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Zum absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die Herstellung von Ni(CDT)⁶⁾ (1), Ni(C₂H₄)₃⁷⁾ (3), PMe₃²⁵⁾, Me₃PCH₂²⁶⁾ und (C₆H₅)₃PCH₂²⁷⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. Lösungsmittel wurden über NaAlEt₄ getrocknet und vor Gebrauch frisch umkondensiert. – 400-MHz-¹H-NMR, 100.6-MHz-¹³C-NMR: Bruker 400 WH; 25.2-MHz-¹³C-NMR: Varian XL 100 FT; 80-MHz-¹H-NMR und 32.37-MHz-³¹P-NMR: Bruker WP 80. – Impfkristalle lassen sich durch Einengen eines Tropfens der Reaktionslösungen i. Vak. erzeugen.

(*all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien*)(trimethylmethylenphosphoran)nickel (2): Eine Lösung von 495 mg (5.5 mmol) Me₃P = CH₂ in 150 ml Ether wird bei –78 °C auf einer D4-Kühlmantelfritte durch Argon-Gegendruck am Durchlauf gehindert. In diese Lösung leitet man unter Rühren eine Lösung von 1.165 g (5.0 mmol) 95proz. Ni(CDT) (1) in 15 ml Ether; dabei soll die Innentemperatur möglichst nicht über –65 °C ansteigen. Aus der filtrierten gelborangefarbenen Lösung kristallisieren alsbald bei –78 °C Kuben gleicher Farbe, die nach Beendigung der Kristallisation von der Mutterlauge mit einem Kapillarheber befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im

Ölpumpenvak. bei -40°C getrocknet werden. Ausb. 1.2 g (77%). – **2** ist als Festsubstanz und in Lösung nur unterhalb -30°C beständig und ist in der Kälte in Ether mäßig, in THF gut löslich.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NiP}$ (311.1) Ber. C 61.78 H 9.40 Ni 18.87 P 9.96
Gef. C 61.80 H 9.35 Ni 18.72 P 10.05

Bis(ethen)(trimethylmethylenphosphoran)nickel (**4**): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol) 95proz. Ni(CDT) in 25 ml Ether hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) (**3**) wird unterhalb von 0°C mit 900 mg (10.0 mmol) Me_3PCH_2 versetzt, wobei eine gelborangefarbene Lösung mit wenig flockigem Niederschlag entsteht. Durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte werden schwerlösliche Verunreinigungen abgetrennt; beim langsamen Abkühlen und nach Zugabe eines Impfkristalls wird **4** unterhalb -20°C in Form großer gelber Kristalle erhalten. Nach Vervollständigung der Kristallisation (-78°C) werden die Kristalle durch Abhebern von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvak. bei -30°C getrocknet. Ausb. 1.5 g (73%). – **4** geht bei Raumtemp. in $\text{Me}_3\text{PNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ über und ist deshalb gekühlt aufzubewahren. Die Substanz ist in Pentan nahezu unlöslich; in Ether und Toluol in der Kälte mäßig, oberhalb von -20°C sowie in THF auch bei -78°C gut löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NiP}$ (204.9) Ber. C 46.89 H 9.35 Ni 28.65 P 15.11
Gef. C 47.51 H 8.04 Ni 29.03 P 15.38

Bis(ethen)(methylen triphenylphosphoran)nickel (**5**): Eine Lösung von 2.76 g (10.0 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$ in 20 ml Ether wird portionsweise so zu einer aus 2.56 g (11.0 mmol) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Ether hergestellten Lösung von **3** gegeben, daß die Innentemp. nicht über -20°C ansteigt. Schwerlösliche Verunreinigungen werden durch Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte abgetrennt. Aus der gelbroten Lösung scheiden sich nach Zugabe eines Impfkristalls bei -20°C verwachsene gelbbraune Nadeln ab. Diese werden nach Beendigung der Kristallisation (-78°C) von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei -30°C im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 3.8 g (97%). – Die Festsubstanz ist bei Raumtemp. einige Stunden stabil; in Lösung zersetzt **5** sich bei ca. 10°C . **5** ist in Pentan bei 0°C nahezu unlöslich und in Ether nur gering löslich; in Toluol und THF löst es sich auch in der Kälte gut.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NiP}$ (391.1) Ber. C 70.63 H 6.44 Ni 15.01 P 7.92
Gef. C 70.12 H 6.15 Ni 15.51 P 8.13

Tricarbonyl(trimethylmethylenphosphoran)nickel (**9**): 1.025 g (5.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) werden bei -30°C in ca. 20 ml Ether suspendiert und an der Gasbürette mit CO umgesetzt. Unter Aufnahme von ca. 350 ml CO (2.85 CO/Ni) entsteht eine hellgelbe Lösung mit einem flockigen Niederschlag. Man erwärmt auf 0°C , versetzt mit dem gleichen Volumen Pentan und filtriert von dem jetzt vermehrt abgeschiedenen Niederschlag ab. Aus der nun blaßgelben Lösung scheiden sich unterhalb -20°C nahezu farblose Kristalle ab, die nach Vervollständigung der Kristallisation (-78°C) und Abhebern der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -20°C im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. 1.07 g (92%). – Die Substanz ist bei Raumtemp. nur begrenzte Zeit beständig (Rotverfärbung) und ist in der Kälte aufzubewahren.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NiO}_3\text{P}$ (232.85) Ber. C 36.11 H 4.76 Ni 25.21 P 13.30
Gef. C 36.15 H 4.86 Ni 25.10 P 13.38

Tricarbonyl(methylen triphenylphosphoran)nickel (**10**): Bei gleicher Reaktionsdurchführung wie für **9** werden aus 1.955 g (5.0 mmol) $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**5**) unter Aufnahme von ca. 300 ml CO (2.5 CO/Ni) 1.68 g **10** (80%) in Form blaßgelber Kristalle erhalten. Animpfen erforderlich. Thermische Stabilität und Löslichkeit von **10** wie für **9** angegeben.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NiO}_3\text{P}$ (419.1) Ber. C 63.06 H 4.09 Ni 14.01 P 7.39
Gef. C 62.98 H 4.04 Ni 13.82 P 7.42

Bis(ethen)(trimethylphosphan)nickel (11): 2.05 g (10.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) zerlaufen bei 20 °C innerhalb weniger Stunden zu einem schwarzen Öl. Bei der Kondensation i. Vak. (10^{-4} Torr) wird in der Kühlfalle (–78 °C) ein gelbes Kristallinat aufgefangen, das bei ca. 0 °C schmilzt. Ausb. 1.33 g (70% Ni). Reinheit 85%; Charakterisierung durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wie im allg. Teil angegeben. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NiP}$ (190.9).

Zu Vergleichszwecken wurden folgende (Alken)(phosphan)nickel(0)-Komplexe hergestellt:

(all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien)(trimethylphosphan)nickel (8)²⁸⁾: Zu der roten Lösung von 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 40 ml Pentan werden bei Raumtemp. 0.8 ml (ca. 10.0 mmol) PMe_3 gegeben, wobei der Ansatz eine gelbgrüne Farbe annimmt. Nach Filtrieren über eine D4-Glasfilterbodenfritte zur Abtrennung feinsten metallischer Anteile wird eine rein gelbe Reaktionslösung erhalten, aus der sich **8** beim langsamen Abkühlen auf –30 °C in Form feiner, zitronengelber Kristalle abscheidet. Die Substanz wird nach Entfernen der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2.5 g (84%). – **8** ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und bei Raumtemp. in fester und gelöster Form haltbar. Schmp. 110 °C; Sublimation im Hochvak. bei 60 °C Badtemperatur. – 400-MHz- ^1H -NMR: Vgl. Lit. 1); 25.2-MHz- ^{13}C -NMR: Vgl. Lit. 21,29).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NiP}$ (297.1) Ber. C 60.65 H 9.16 Ni 19.76 P 10.43
Gef. C 60.49 H 8.98 Ni 19.58 P 10.36

(all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien)(benzylidiphenylphosphan)nickel (21): Beim Versetzen einer Suspension von 1.38 g (5.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph}^{2b)}$ in 50 ml Pentan bei –20 °C mit einer Lösung von 1.165 g (5.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 20 ml Pentan fällt **21** als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Man rührt ca. 30 min bei 0 °C, damit sich das Phosphan nachlösen kann, läßt zur Vervollständigung der Niederschlagsbildung noch einige h bei –78 °C stehen und filtriert **21** über eine D3-Kühlmantelfritte von der hellroten Mutterlauge ab. Nach zweimaligem Waschen mit kaltem Pentan wird das Produkt bei 0 °C im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1.99 g (80%). – **21** ist im Festzustand bei Raumtemp. unbegrenzt haltbar, in Lösung jedoch leicht zersetzlich. In Pentan ist **21** oberhalb –20 °C mäßig löslich. Aufgrund der auch in der Kälte guten Löslichkeit in Ether und THF sind diese Lösungsmittel zur Herstellung weniger geeignet. – 80-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 0 °C): $\delta = 4.30$ (m, breit, –CH=), 2.0–1.0 (unaufgelöst, CH_2), 3.61 (PCH_2Ph), 6.4–7.8 (C_6H_5). – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –50 °C): $\delta = 38.4$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NiP}$ (497.3) Ber. C 74.87 H 7.09 Ni 11.81 P 6.23
Gef. C 75.10 H 7.76 Ni 12.32 P 6.43

(Benzylidiphenylphosphan)bis(ethen)nickel (18): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol Ni) 95proz. Ni(CDT) in 40 ml Ether hergestellte Lösung von **3** wird bei 0 °C zu 2.76 g (10.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph}^{2b)}$ gegeben. Die gelbe Lösung wird zur Abtrennung eventueller schwerlöslicher Verunreinungen über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und nach Zugabe eines Impfkristalls langsam abgekühlt, wobei sich **18** in Form blaßgelber Kristalle abscheidet. Nach Vervollständigung der Kristallisation (–78 °C) werden die mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreiten Kristalle zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei –30 °C an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 3.4 g (87%). – **18** ist als Festsubstanz bei Raumtemp. stabil, in Lösung jedoch leicht zersetzlich. – 80-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 20 °C): $\delta = 2.58$ (C_2H_4), 3.76 (d, $J(\text{PH}) = 7.5$ Hz, PCH_2Ph). – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, –30 °C): $\delta = 34.4$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NiP}$ (391.1) Ber. C 70.63 H 6.44 Ni 15.01 P 7.92
Gef. C 69.09 H 6.17 Ni 14.34 P 7.71

- 1) I. Mitteil.: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, Chem. Ber. **118**, 275 (1985), vorstehend.
- 2) ^{2a)} K. F. Zinkgräf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968. – ^{2b)} F. Heydenreich, Dissertation, Univ. Bochum 1971; F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).
- 3) B. L. Barnett und C. Krüger, J. Cryst. Mol. Struct. **2**, 271 (1972).
- 4) ^{4a)} K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 126 (1973). – ^{4b)} Möglicherweise liegt ein Übertragungsfehler vor; die Originalspektren sind nicht mehr vorhanden; K. Hildenbrand, persönliche Mitteilung.
- 5) ^{5a)} K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, J. Organomet. Chem. **42**, C35 (1972). – ^{5b)} L. Weber, J. Organomet. Chem. **131**, 49 (1977), und dort zitierte Literatur. – ^{5c)} L. Knoll, J. Organomet. Chem. **193**, 47 (1980), und vorausgegangene Veröffentlichungen.
- 6) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- 7) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **85**, 620 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 565 (1973).
- 8) K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber. **117**, 56 (1984).
- 9) Zur Reaktion von salzfreien Trialkylalylidenphosphoranen mit Carbonyl-Verbindungen siehe D. Simić, Dissertation, Univ. Bochum 1970, S. 25–32.
- 10) C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. **34**, 387 (1972).
- 11) N. Rösch und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **13**, 2656 (1974).
- 12) Für andere Lösungsmittel siehe H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973), sowie Lit.¹³⁾
- 13) K. A. O. Starzewski und H. tom Dieck, Phosphorus **6**, 177 (1976).
- 14) H. Schmidbaur, H.-J. Füller und F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **99**, 353 (1975).
- 15) H. Schmidbaur, G. Müller, B. Milewski-Mahrle und U. Schubert, Chem. Ber. **113**, 2575 (1980).
- 16) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, Chem. Ber. **113**, 1480 (1980).
- 17) K. R. Pörschke, T. R. Martin, P. Binger und G. Wilke, unveröffentlicht.
- 18) ^{18a)} H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970). – ^{18b)} C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970).
- 19) P. W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, Angew. Chem. **83**, 328 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 328 (1971).
- 20) Siehe auch: R. Benn, Org. Magn. Reson. **21**, 723 (1983).
- 21) P. W. Jolly und R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. **19**, 257 (1981).
- 22) N. C. Harrison, M. Murray, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1337.
- 23) T. A. Albright, Org. Magn. Reson. **8**, 489 (1976).
- 24) T. A. Albright und E. E. Schweizer, J. Org. Chem. **41**, 1168 (1976).
- 25) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. **4**, 149 (1974).
- 26) R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Inorg. Synth. **18**, 139 (1978) (Deproportionierung mit KH nach W. C. Kaska und J. C. Baldwin).
- 27) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).
- 28) Nach Lit.⁶⁾. Im hiesigen Institut zuerst von J. Neuffer erhalten; J. Neuffer, unveröffentlicht.
- 29) E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott und G. Wilke, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1712 (1976).

[243/83]