

Journal of Organometallic Chemistry, 281 (1985) 379–388
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

STRUKTUREN UND EIGENSCHAFTEN NEUARTIGER CARBAMOYL-NICKEL-KOMPLEXE

H. HOBERG *, F.J. FAÑANÁS, K. ANGERMUND **, C. KRÜGER ** und M.J. ROMÃO **

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 101353, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. August 1984)

Summary

Nickel(II) iodide reacts with carbon monoxide and diethylamine to form different carbamoylnickel complexes, the structures of which depend on the ligands present. Thus in the presence of Et_2NH a trinuclear cluster compound is formed, while the addition of Et_3P produces a mononuclear complex. The structures were determined by X-ray crystallography. Some characteristic properties of these novel carbamoylnickel complexes are described.

Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom Liganden reagiert Nickel(II)-Iodid mit Kohlenmonoxid und Diethylamin zu unterschiedlichen Carbamoyl-Nickel-Komplexen. So entsteht in Gegenwart von Et_2NH ein dreikerniger Carbamoyl-Nickel-Cluster, unter Zusatz von Et_3P dagegen ein einkerniger Carbamoyl-Nickel-Komplex. Die Strukturzuordnungen erfolgten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse. Einige charakteristische Eigenschaften dieser neuartigen Carbamoyl-Nickel-Komplexe werden aufgezeigt.

Einleitung

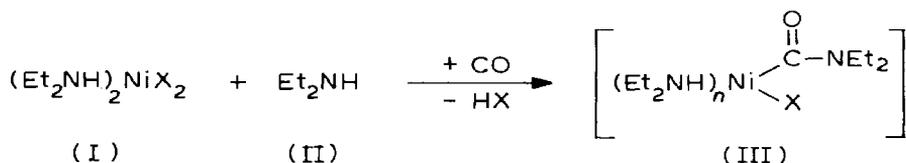
Nickel(II)-Komplexe reagieren unter basischen Bedingungen mit Kohlenmonoxid und sek.-Aminen zu Oxalsäurederivaten [1], in Gegenwart von mono-substituierten Alkinen oder Acetylen entweder zu Acetylcboxamiden [2] oder aber zu 1,2-dicarbonylierten Verbindungen [3], bei Zugabe von 1,3-Dienen zu Diencarboxamiden [4] und unter Zusatz von 1,2-Dienen zu entsprechenden Carbonylierungsprodukten [5].

* Korrespondenzautor.

** Röntgenstrukturanalyse.

Di-substituierte Alkine liefern in Abhängigkeit von Druck und der Temperatur entweder in einer stöchiometrischen Reaktion Doppelcarbonylierungs-Verbindungen, oder in einer katalytischen Reaktionsfolge Heterocyclen [6].

Als Intermediat bei diesen Carbonylierungsreaktionen wird ein Carbamoyl-Nickel(II)-Komplex vom Typ III postuliert.



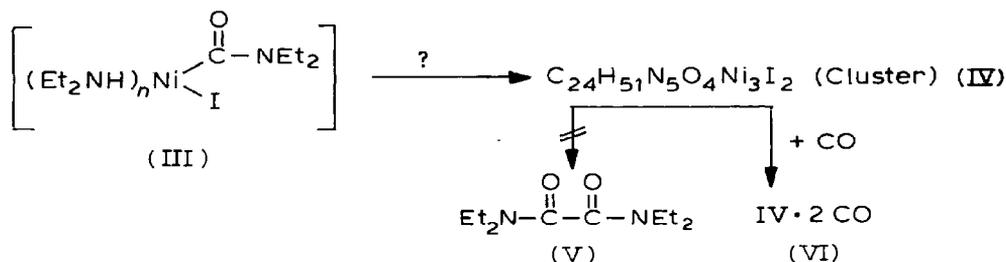
(X = Halogen)

Im folgenden berichten wir über Herstellung, Eigenschaften und Strukturen von Carbamoyl-Nickel-Komplexen, die bei Reaktionen von Nickel(II)-Salzen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart stabilisierender Liganden wie Et_2NH oder Et_3P erzielt wurden.

Ergebnisse

(A) Carbamoyl-Nickel-Cluster (IV)

Lässt man auf eine Suspension von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ (I) unter Zugabe von Et_2NH (II) (Molverhältnis: I/II = 1/2) in Tetrahydrofuran/Diethylether (2/1) bei 20°C die äquimolare Menge Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken, so erfolgt unter Farbänderung von dunkelgrün nach dunkelrot alsbald Abscheidung des Ammoniumsalzes $\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{I}^-$. Aus der roten Lösung lassen sich wohlausgebildete paramagnetische Kristalle (Fp. 153°C (Z.)) der elementaren Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_4\text{Ni}_3\text{I}_2$ (IV) in 62% Ausbeute isolieren. Schon die Analysenwerte widerlegen das Vorliegen der angestrebten Verbindung III, sie sprechen eher für einen Nickel-Cluster (IV).



Das Infrarotspektrum zeigt im C-O-Doppelbindungsbereich zwei Absorptionsmaxima bei 1530 und 1490 cm^{-1} . Im Massenspektrum lassen sich lediglich Thermo-lyseprodukte nachweisen, die auf σ -gebundene Carbamoylreste, Et_2NCO , hindeuten. Der Komplex IV reagiert jedoch nicht mit Alkinen, Alkenen, 1,2- oder 1,3-Dienen im Sinne einer Carbamoylierung.

Der in IV vorliegende Carbamoylrest liefert weder beim Erwärmen auf ca. 80°C , noch unter dem Einfluss von weiterem CO das entsprechende Oxalsäurederivat V.

IV nimmt allerdings in THF schon bei 20°C zwei Moläquivalente CO auf, wobei der Komplex VI gebildet wird. Die CO-Aufnahme zeigt, dass von den drei im

Komplex vorliegenden Nickel-Atomen zwei elektronisch ungesättigt sind. Das IR-Spektrum liefert bei 2050 cm^{-1} eine für fixiertes CO typische Absorptionsbande. Das Auftreten nur einer CO-Bande belegt, dass die beiden zur CO-Fixierung befähigten Nickel-Atome gleichartig konfiguriert sind. Auch dieser CO-Cluster VI verhält sich gegenüber C–C-Mehrfachbindungssystemen inaktiv. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass der isolierte Komplex IV offensichtlich kein Intermediat bei Carbonylierungsreaktionen sein kann. Der molekulare Aufbau des unseres Wissens ersten kristallin erhaltenen Carbamoyl-Nickel-Clusters IV wurde durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Röntgenstrukturanalyse von IV

Der molekulare Aufbau der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{I}_2\text{N}_5\text{Ni}_3$ (IV) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Fig. 1). Die Tabellen 2 und 3 enthalten ausgewählte Bindungsabstände und -winkel; experimentelle Angaben sind im experimentellen Teil und in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vernachlässigt man die Diethylaminogruppen, so handelt es sich bei der Verbindung IV um ein Nickelcluster, in dem die Ni-Atome durch Iod und CO-Reste verbrückt sind. Dieses Grundgerüst besitzt annähernd die Symmetrie mm (C_{2v}), wobei zwei nicht-kristallographische Spiegelebenen jeweils die O–Ni(3)–O-Winkel halbieren. Die beiden Nickelatome Ni(1) und Ni(2) sind annähernd quadratisch-planar von je zwei Kohlenstoff- und zwei Iodatomen umgeben. Berücksichtigt man die Diethylaminogruppen, so ist das Ni(3)-Atom quadratisch-pyramidal von vier Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Hierdurch reduziert sich die Symmetrie des Moleküls auf 1 (C_1). Eine ähnliche Koordinationsgeometrie der Metallatome wurde auch in einem durch Schwefel überbrückten Nickelcluster gefunden [7].

Aus geometrischen Gründen ergibt sich nur zwischen Ni(1) und Ni(2) eine bindende Wechselwirkung ($2.670(1)\text{ \AA}$), während das Ni(3) durch die verbrückenden CO-Reste auf einen Abstand von $2.883(1)\text{ \AA}$ zu Ni(1) bzw. $2.865(1)\text{ \AA}$ zu Ni(2) gehalten wird. (Ni–Ni Wechselwirkungen werden im allgemeinen in Clustern mit trigonal planaren oder tetraedrischen Nickelatomen nur in einem Bereich von 2.3 bis 2.7 \AA diskutiert [8–10].

Durch die Verbrückung durch vier CO-Reste entstehen zwei nickela-Sechsringe (Ring 1: Ni(2)–C(3)–O(3)–Ni(3)–O(1)–C(1), Ring 2: Ni(1)–C(4)–O(4)–Ni(3)–O(2)–C(2)), die in der Wannenförmigkeit vorliegen. Der mittlere Ni–I-Abstand beträgt $2.618(8)\text{ \AA}$ und ähnelt damit dem für eine linear-polymere Nickelverbindung mit Ni–I–Ni-Brücken gefundenen Wert von 2.66 \AA [11]. Der mittlere Ni–C- und Ni–O-Abstand ($1.886(8)$ bzw. $2.039(7)\text{ \AA}$) entsprechen den üblichen Werten [9]. Die Stickstoffatome der verbrückenden Carbamid-Liganden sind exakt sp^2 -hybridisiert; der mittlere N–C-Abstand beträgt $1.35(1)\text{ \AA}$.

(B) Carbamoyl-Nickel-Phosphankomplex (IX)

Bei der Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ (I) mit CO unter Zusatz von Et_2NH gelang es nicht, einen reaktiven Carbamoyl-Nickel-Komplex vom Typ III zu isolieren. Das Komplexierungsverhalten des Et_2NH -Liganden reicht offensichtlich nicht aus, die Mono-carbamoylierungsstufe zu stabilisieren. Aus dem zunächst entstandenen Komplex III wird offenbar durch Umlagerung der thermodynamisch stabilere und weniger reaktive Cluster IV gebildet.

TABELLE 1
KRISTALLDATEN ^a

Verbindung	IV	IX
Formel	$C_{24}H_{51}O_4I_2N_5Ni_3$	$C_{17}H_{40}OINNiP_2$
Molekulargewicht ($g\ mol^{-1}$)	903.64	522.08
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	10.2445(8)	17.649(2)
b (Å)	11.2702(7)	14.641(1)
c (Å)	18.110(1)	20.698(1)
α (°)	71.515(7)	90.0
β (°)	80.497(7)	110.351(6)
γ (°)	62.992(5)	90.0
V (Å ³)	1766.26	5014.44
Z	2	8
d_{ber} ($g\ cm^{-3}$)	1.70	1.38
μ (cm^{-1})	33.5	21.3
T (°C)	20	20
Wellenlänge (Å)	0.71069	0.71069
Messmethode	$\Omega - 2\theta$	$\Omega - 2\theta$
θ -Bereich (°)	1.0–28.5	1.0–27.4
gemessene Reflexe	8884	12142
beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6128	6816
verfeinerte Parameter	343	415
R	0.038	0.044
R_w ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)	0.047	0.050

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51117, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

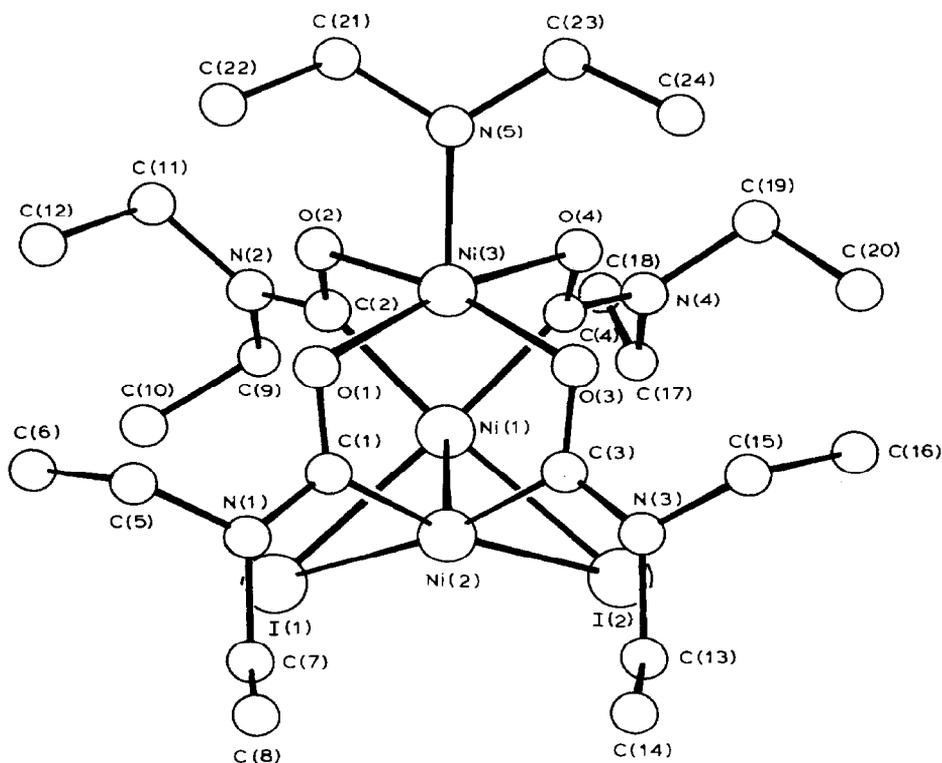


Fig. 1. Molekülstruktur von IV.

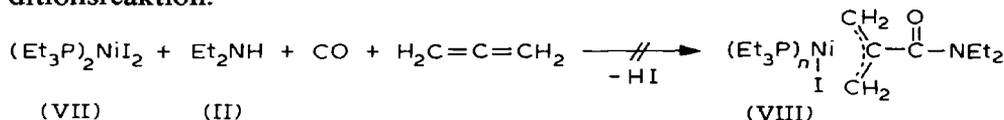
TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) VON IV (Standardabweichungen in Klammern)

Ni(1)–Ni(2)	2.670(1)	Ni(3)–O(1)	2.045(4)
Ni(1)–Ni(3)	2.883(1)	Ni(3)–O(2)	2.039(3)
Ni(2)–Ni(3)	2.865(1)	Ni(3)–O(3)	2.030(3)
Ni(1)–I(1)	2.607(1)	Ni(3)–O(4)	2.043(4)
Ni(1)–I(2)	2.618(1)	Ni(3)–N(5)	2.104(4)
Ni(2)–I(1)	2.626(1)	N(5)–C(21)	1.481(8)
Ni(2)–I(2)	2.620(1)	N(5)–C(23)	1.503(8)
Ni(1)–C(2)	1.893(5)	C(21)–C(22)	1.49(1)
Ni(1)–C(4)	1.875(6)	C(23)–C(24)	1.50(1)
Ni(2)–C(1)	1.890(6)		
Ni(2)–C(3)	1.887(5)		
O(1)–C(1)	1.260(6)	O(3)–C(3)	1.261(6)
C(1)–N(1)	1.343(8)	C(3)–N(3)	1.333(7)
N(1)–C(5)	1.476(8)	N(3)–C(13)	1.462(9)
N(1)–C(7)	1.463(8)	N(3)–C(15)	1.479(9)
C(5)–C(6)	1.50(1)	C(13)–C(14)	1.49(1)
C(7)–C(8)	1.50(1)	C(15)–C(16)	1.49(2)
O(2)–C(2)	1.250(6)	O(4)–C(4)	1.260(6)
C(2)–N(2)	1.343(7)	C(4)–N(4)	1.366(8)
N(2)–C(9)	1.469(8)	N(4)–C(17)	1.449(7)
N(2)–C(11)	1.466(8)	N(4)–C(19)	1.470(7)
C(11)–C(12)	1.52(1)	C(17)–C(18)	1.504(9)
C(9)–C(10)	1.52(1)	C(19)–C(20)	1.50(1)

Wir haben nun versucht, unter Einsatz von Phosphanen wie Et_3P die postulierte Carbamoyl-Zwischenstufe III in Form eines Phosphan-Komplexes abzufangen.

In Vorversuchen mussten wir jedoch feststellen, dass die Umsetzung von $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiI}_2$ (VII) mit CO und Et_2NH unter Zugabe des als sehr reaktionsfreudig bekannten Propadiens, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, nicht zum erwarteten Carbamoylierungsprodukt VIII führte. Ganz offensichtlich inaktiviert das Et_3P die angestrebte Additionsreaktion.



Dennoch haben wir diese Versuche, einen phosphanstabilisierten Carbamoyl-Nickel-Komplex kristallin abzufangen, durchgeführt, da unabhängig von uns schon ein solcher Komplex hergestellt wurde, dessen Strukturabsicherung bisher allerdings nur spektroskopisch erfolgte [12].

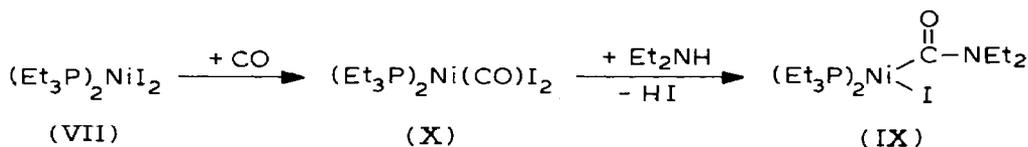
Bei Umsetzung von $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiI}_2$ (VII) mit Et_2NH (II) Molverhältnis: VII/II = 1/4 und CO (1 bar) in Diethylether bei 20°C wird rasch ein Moläquivalent CO aufgenommen. Im Verlauf von ca. 15 h erfolgt eine Farbänderung von dunkelrot über dunkelbraun nach hellrot, wobei das Ammoniumsalz $\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{I}^-$ ausfällt.

Aus dem Filtrat lässt sich der diamagnetische Carbamoyl-Nickel-Komplex IX (Fp. 76°C (Z.)) in ca. 80% Ausbeute isolieren. Der Reaktionsverlauf zur Bildung von IX stellt sich folgendermassen dar: Zuerst entsteht aus VII mit CO das pentakoordinierte X [13], welches nun mit dem Nucleophil Et_2NH unter Abspaltung von HI den Carbamoyl-Nickel-Komplex IX liefert.

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE WINKEL (°) VON IV (Standardabweichungen in Klammern)

Ni(2)–I(1)–Ni(1)	61.4(1)	C(1)–O(1)–Ni(3)	111.0(4)
Ni(2)–I(2)–Ni(1)	61.3(1)	C(2)–O(2)–Ni(3)	112.3(3)
I(1)–Ni(1)–I(2)	90.1(1)	C(3)–O(3)–Ni(3)	112.0(3)
I(1)–Ni(1)–Ni(2)	59.7(1)	C(4)–O(4)–Ni(3)	111.0(4)
Ni(2)–Ni(1)–I(2)	59.4(1)	C(5)–N(1)–C(1)	118.7(5)
C(2)–Ni(1)–C(4)	85.0(2)	C(5)–N(1)–C(7)	117.3(5)
C(4)–Ni(1)–Ni(2)	111.4(2)	C(7)–N(1)–C(1)	121.9(5)
C(4)–Ni(1)–I(2)	90.6(2)	C(11)–N(2)–C(2)	119.8(5)
C(4)–Ni(1)–I(1)	168.6(2)	C(11)–N(2)–C(9)	118.7(5)
C(2)–Ni(1)–Ni(2)	112.0(2)	C(9)–N(2)–C(2)	121.5(5)
C(2)–Ni(1)–I(2)	168.0(2)	C(15)–N(3)–C(3)	119.4(5)
C(2)–Ni(1)–I(1)	92.0(2)	C(15)–N(3)–C(13)	117.6(5)
I(1)–Ni(2)–I(2)	89.6(1)	C(13)–N(3)–C(3)	121.6(5)
I(1)–Ni(2)–Ni(1)	59.0(1)	C(19)–N(4)–C(4)	118.9(4)
I(2)–Ni(2)–Ni(1)	59.3(1)	C(19)–N(4)–C(17)	118.1(5)
C(3)–Ni(2)–C(1)	84.6(2)	C(17)–N(4)–C(4)	121.6(5)
C(3)–Ni(2)–Ni(1)	113.4(2)	C(21)–N(5)–C(23)	109.9(5)
C(3)–Ni(2)–I(2)	92.4(2)	C(21)–N(5)–Ni(3)	112.6(3)
C(3)–Ni(2)–I(1)	169.2(2)	C(23)–N(5)–Ni(3)	113.3(3)
C(1)–Ni(2)–Ni(1)	111.8(2)	O(1)–C(1)–I(1)	118.5(5)
C(1)–Ni(2)–I(2)	168.6(2)	O(1)–C(1)–Ni(2)	117.1(4)
C(1)–Ni(2)–I(1)	91.3(2)	N(1)–C(1)–Ni(2)	124.1(4)
N(5)–Ni(3)–O(4)	96.1(2)	O(2)–C(2)–N(2)	118.6(5)
N(5)–Ni(3)–O(3)	96.8(2)	O(2)–C(2)–Ni(1)	116.6(4)
N(5)–Ni(3)–O(2)	96.3(2)	N(2)–C(2)–Ni(1)	124.7(4)
N(5)–Ni(3)–O(1)	97.9(2)	O(3)–C(3)–N(3)	118.7(5)
O(4)–Ni(3)–O(3)	92.4(2)	O(3)–C(3)–Ni(2)	116.3(4)
O(4)–Ni(3)–O(2)	86.9(2)	N(3)–C(3)–Ni(2)	124.8(4)
O(4)–Ni(3)–O(1)	166.0(1)	O(4)–C(4)–N(4)	117.5(5)
O(3)–Ni(3)–O(2)	166.9(1)	O(4)–C(4)–Ni(1)	117.7(4)
O(3)–Ni(3)–O(1)	85.9(2)	N(4)–C(4)–Ni(1)	124.6(4)
O(2)–Ni(3)–O(1)	91.6(2)		



In Übereinstimmung hiermit bildet das auf unabhängigem Wege hergestellte X nach Zugabe von Et_2NH ebenfalls IX. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande im C–O-Doppelbindungsgebiet bei 1560 cm^{-1} . Jedoch auch der Komplex IX, obschon ein Mono-carbamoyl-Nickel-Komplex, zeigt gegenüber C–C-Mehrfachbindungssystemen keinerlei Reaktionsverhalten im Sinne einer Carbamoylierung.

Offenbar bewirkt der Ligand Et_3P einerseits die Stabilisierung der NiCONEt_2 -Gruppe, andererseits wird aber dadurch auch die Insertion des C–C-Mehrfachbindungssystems erschwert.

Weitere Versuche müssen zeigen, auf welchem Wege es möglich sein wird, eine reaktive Zwischenstufe vom Typ III zu isolieren.

Die Strukturzuordnung von IX erfolgte wiederum mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

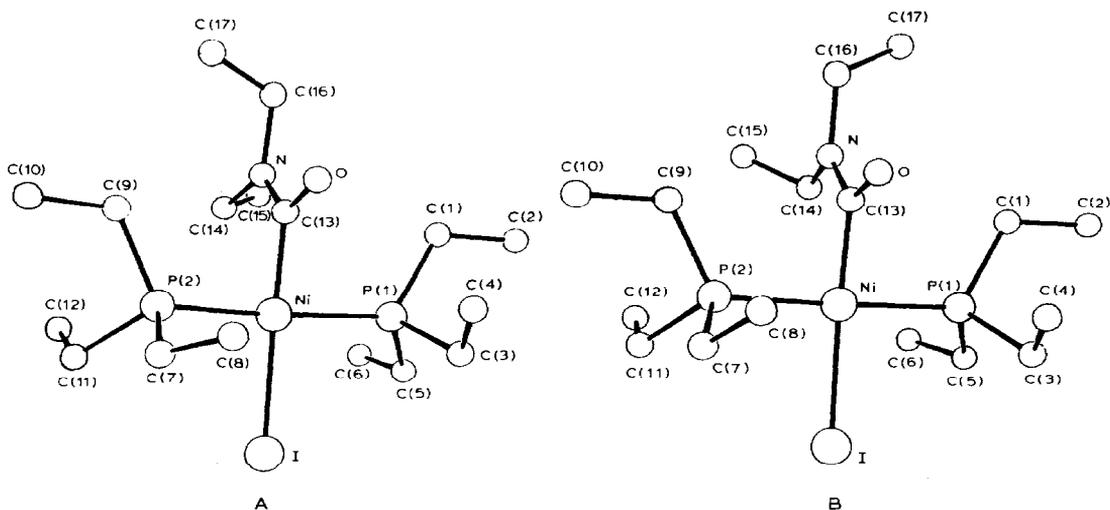


Fig. 2. Molekülstruktur von IX.

Röntgenstrukturanalyse von IX

Von der Verbindung $C_{17}H_{40}OINNiP_2$ (IX) wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die experimentellen Angaben sind im experimentellen Teil und in Tab. 1 zusammengestellt. In Verbindung IX liegen zwei unabhängige

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON IX ALS MITTELWERTE (Standardabweichungen in Klammern)

Ni–P(1)	2.219(5)	I–Ni–P(1)	91.3(6)	
Ni–P(2)	2.222(4)	I–Ni–P(2)	91.7(4)	
Ni–I	2.587(6)	I–Ni–C(13)	177.1(2)	173.5(2)
Ni–C(13)	1.882(7)	P(1)–Ni–C(13)	88(1)	
P(1)–C(1)	1.83(1)	P(1)–Ni–P(2)	169.2(1)	176.0(1)
P(1)–C(3)	1.84(1)	P(2)–Ni–C(13)	88.7(2)	
P(1)–C(5)	1.83(3)	C(1)–P(1)–Ni	119(1)	
P(2)–C(7)	1.83(1)	C(1)–P(1)–C(3)	103.1(3)	
P(2)–C(9)	1.828(8)	C(1)–P(1)–C(5)	104(1)	
P(2)–C(11)	1.827(8)	C(3)–P(1)–Ni	107.8(2)	111.3(2)
C(13)–O	1.237(4)	C(3)–P(1)–C(5)	103.1(4)	
C(13)–N	1.359(7)	C(5)–P(1)–Ni	117.4(3)	114.7(2)
N–C(14)	1.472(8)	C(7)–P(2)–Ni	110.5(3)	
N–C(16)	1.474(8)	C(7)–P(2)–C(9)	105(1)	
C(1)–C(2)	1.52(1)	C(7)–P(2)–C(11)	99.4(4)	102.7(4)
C(3)–C(4)	1.49(1)	C(9)–P(2)–Ni	118.0(6)	
C(5)–C(6)	1.49(2)	C(9)–P(2)–C(11)	103.6(5)	
C(7)–C(8)	1.45(6)	C(11)–P(2)–Ni	117(1)	
C(9)–C(10)	1.51(2)	O–C(13)–N	120.7(4)	
C(11)–C(12)	1.48(2)	O–C(13)–Ni	119.6(4)	117.6(4)
C(14)–C(15)	1.51(4)	N–C(13)–Ni	121(1)	
C(16)–C(17)	1.45(8)	C(13)–N–C(14)	122(1)	
		C(13)–N–C(16)	120(1)	
		C(14)–N–C(16)	118.6(5)	

Moleküle im Kristallverband vor. In beiden Molekülen ist das zentrale Nickelatom quadratisch-planar koordiniert. Figur 2 zeigt beide Moleküle (A und B) zusammen mit dem zur Anwendung gelangten Numerierungsschema. Es ist ersichtlich, dass sich beide Moleküle lediglich in der Anordnung der Substituenten relativ zu den gleichartig angeordneten Ethylgruppen der in *trans*-Position befindlichen Triethylphosphine am Nickel unterscheiden. Das Halogenatom befindet sich in beiden Fällen in *trans*-Position zum Carbamid-Rest. Beide Moleküle zeigen somit unterschiedliche Chiralität. In ihren Bindungsgeometrien sind sie jedoch innerhalb der Standardabweichungen weitgehend identisch. In Tab. 4 sind die über beide Moleküle gemittelten Bindungsabstände und -winkel angegeben (Ausnahmen von der Mittelung sind angezeigt). Sie sind in allen Werten bekannten Daten vergleichbar. Der gemittelte Ni–C-Abstand Ni–C(13) entspricht mit 1.882 Å dem Erwartungswert für eine Nickel–Kohlenstoff- (sp^2) -Bindung. Beide Carbamid-Reste sind in ihrem zentralen Teil planar, wobei die Ligandebenen senkrecht zur Koordinationsebene der Metalle angeordnet sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

IR: Nicolet 7199 FT-IR. MS: MAT CH 5. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Fa. Dornis und Kolbe, Mülheim.

Herstellung des Carbamoyl-Nickel-Clusters (IV)

Zu einer Suspension von 9.6 g (20.9 mmol) $(Et_2NH)_2NiI_2$ (I) [14] in 150 ml THF/Diethylether (2/1) gibt man 3.0 g (4.3 ml, 41.8 mmol) Et_2NH (II) und lässt dann bei 20°C unter Rührung CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von ca. 10 Min werden ca. 500 ml (ca. 22 mmol) CO aufgenommen, wobei gleichzeitig das Ammoniumsalz, $Et_2NH_2^+I^-$, ausfällt. Das Ammoniumsalz wird abfiltriert. Erhalten: 2.92 g (14.5 mmol, 80%) $Et_2NH_2^+I^-$.

Das dunkelrote Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in ca. 50 ml Diethylether aufgenommen und vom unlöslichen Ammoniumsalz abfiltriert. Das Filtrat wird auf –78°C abgekühlt und die sich dabei bildenden Kristalle abfiltriert. Erhalten: 3.9 g (4.32 mmol, 62%) IV.

Fp. 153°C (Z.). Analyse: Gef.: C, 31.80; H, 5.76; N, 7.88; Ni, 19.54; I, 28.26. $C_{24}H_{51}N_5O_4Ni_3I_2$ (903.6) ber.: C, 31.90; H, 5.69; N, 7.75; Ni, 19.49; I, 28.09%. IR (KBr): 3280 $\nu(N-H)$; 1530, 1490 $\nu(C=O)$ cm^{-1} .

Umsetzung des Carbamoyl-Nickel-Clusters (IV) mit Kohlenmonoxid zu VI

Auf eine gerührte Lösung von 2.7 g (2.99 mmol) Cluster IV in 30 ml Diethylether lässt man bei 20°C CO (1 bar) einwirken. Nach ca. 15 Min werden ca. 130 ml (ca. 6 mmol) CO aufgenommen, wobei gleichzeitig ein gelber Feststoff ausfällt und abfiltriert wird.

Erhalten: 2.32 g (2.42 mmol, 81%) VI. Fp. 118°C (Z.). Analyse: Gef.: C, 32.23; H, 5.11; N, 6.84; Ni, 18.15; I, 27.04. $C_{26}H_{51}N_5O_6Ni_3I_2$ (959.6) ber.: C, 32.54; H, 5.36; N, 7.30; Ni, 18.53; I, 26.45%. IR (KBr): 3200 $\nu(N-H)$; 2050 $\nu(C=O)$; 1535, 1505 $\nu(C=O)$ cm^{-1} .

Herstellung von $(Et_3P)_2Ni(CONEt_2)I$ (IX)

(a) Aus $(Et_3P)_2NiI_2$ (VII). Zu einer Suspension von 15.24 g (27.8 mmol) $(Et_3P)_2NiI_2$ (VII) [15] in 100 ml Diethylether gibt man 8.1 g (11 ml, 110.8 mmol) Et_2NH und lässt unter Rühren bei 20°C CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von ca. 15 Min werden unter Farbänderung von dunkelrot nach dunkelbraun ca. 650 ml (ca. 29 mmol) CO aufgenommen. Es fällt dabei allmählich das Ammoniumsalz, $Et_2NH_2^+I^-$, aus, welches nach ca. 15 h abfiltriert wird. Erhalten: 5.5 g (27.3 mmol, 98%).

Das dunkelrote Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in ca. 75 ml Pentan gelöst und auf ca. -30°C abgekühlt, wobei Kristallisation einsetzt. Die Kristalle werden nach ca. 24 h abfiltriert.

Erhalten: 12.55 g (22.12 mmol, 80%) $(Et_3P)_2Ni(CONEt_2)I$ (IX) Fp. 76°C (Z.). Analyse: Gef.: C, 39.10; H, 7.65; N, 2.72; P, 11.78; Ni, 11.30; I, 24.22. $C_{17}H_{40}NP_2ONiI$ (522.1) ber.: C, 39.12; H, 7.72; N, 2.68; P, 11.87; Ni, 11.25; I, 24.30%. IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1560 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.01, 1.27 (2t, 6H, J 7 Hz, CH_3-CH_2N); 1.20 (m, 18H, CH_3-CH_2P); 1.76, 1.91 (m, 12H, CH_2-P); 3.20, 4.33 (2t, 4H, J 7 Hz, CH_2N). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 10.6.

(b) Aus $(Et_3P)_2Ni(CO)I_2$ (X). Zu einer Lösung von 2.73 g (4.96 mmol) $(Et_3P)_2Ni(CO)I_2$ (X) [13] in 40 ml Diethylether gibt man unter Rührung bei 20°C 1.45 g (2.0 ml, 19.85 mmol) Et_2NH . Unter Farbänderung von dunkelbraun nach rot fällt allmählich das Ammoniumsalz, $Et_2NH_2^+I^-$, aus, welches nach ca. 10 h abfiltriert wird. Erhalten: 0.96 g (4.73 mmol, 95%).

Das rote Filtrat wird vom Diethylether befreit und der Rückstand aus ca. 15 ml Pentan bei -30°C umkristallisiert. Erhalten: 1.97 g (3.77 mmol, 76%) $(Et_3P)_2Ni(CONEt_2)I$ (IX).

Röntgenstrukturanalyse

Ein Einkristall von IV (kristallisiert aus Diethylether) wurde in einer Glaskapillare unter Argonatmosphäre eingeschlossen. Die Bestimmung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten auf einem CAD4 Diffraktometer unter Verwendung von $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator). Unter Benutzung der $\omega-2\theta$ -Scan-Technik mit Abtastwinkeln $0.60 + 0.35 \tan \theta$ wurden 9163 Reflexe gemessen, von denen 6128 die Bedingung $I > 2\sigma(I)$ erfüllten und als beobachtete Reflexe zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen wurden. Weitere Angaben sind in Tab. 1 enthalten. Die Strukturlösung erfolgte mittels einer Patterson-Synthese und mehrerer Fourier-Synthesen, wobei jedoch letztlich die Wasserstoffpositionen berechnet werden mussten. Nach einer isotropen Verfeinerung mit konstanten Wasserstoffatomen erfolgte eine Absorptionskorrektur [16]; die abschliessende anisotrope Verfeinerung, die zur Vermeidung hoher Korrelationen bei den Atomparametern in zwei Blöcken (Schweratome und Leichtatome getrennt) erfolgte, konvergierte bei einem R -Wert von 0.038. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab lediglich in der Nähe der Schweratome eine maximale Restelektronendichte von $1.0 e \text{ \AA}^{-3}$.

Analog hierzu wurde Verbindung IX behandelt (siehe Tab. 1), wobei jedoch zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden wurden. Nach einer Absorptionskorrektur erfolgte eine anisotrope full-matrix-least-squares Verfeinerung, die bei einem R -Wert von 0.044 konvergierte. Auch in diesem Fall wurden die Wasserstoffpositionen berechnet und nicht verfeinert. Die Differenz-Fourier-Synthese ergab nur in der Nähe der Schweratome eine maximale Restelektronendichte von $0.7 e \text{ \AA}^{-3}$.

Dank

Wir danken Herrn T. Wenning für die zuverlässige Mitarbeit.

Literatur

- 1 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C53; H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 267.
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245.
- 3 F.J. Fañanás und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 135.
- 4 H.J. Riegel und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 121.
- 5 F.J. Fañanás und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 249.
- 6 H. Hoberg und F.J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C24.
- 7 C.A. Ghilandi, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, 31 (1978) L431.
- 8 M.G. Thomas, E.L. Muetterties, R.O. Day und V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4645.
- 9 J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 506.
- 10 J.C. Calabrese, L.F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni und S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2616.
- 11 N.A. Bailey, S.E. Hull, R.W. Jotham und S.F.A. Kettle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 282.
- 12 A. Sacco, P. Giannoccaro und G. Vasapollo, *Inorg. Chim. Acta*, 83 (1984) 125.
- 13 C. Saint-Joly, A. Mari, A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und J. Galy, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2403; G. Elzabe, F. Dahan, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *Inorg. Chim. Acta*, 85 (1984) L3.
- 14 E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 180.
- 15 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 229 (1936) 265.
- 16 Program DIFABS, N. Walker.