

Darstellung und Charakterisierung von Halogeno(diethyldithiocarbamato)(triethylphosphin)- nickel(II)-Komplexen

Mahmoud Daneshi^{a,*} und Thorsten Bluhm^b

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg,
Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Düsseldorf, Bundesrepublik
Deutschland

(Eingegangen 15. Juni 1978. Angenommen 14. September 1978)

Preparation and Characterization of Halo(diethyldithiocarbamato)(triethyl- phosphine)nickel(II) Complexes

The complexes $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]X$ (**1**) and $\text{Ni}(\text{PEt}_3)X\text{dtc}$ (**2**) ($\text{dtc} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$, $X = \text{Cl, Br, I}$) have been prepared. As conductivity, susceptibility, UV and IR measurements show, the cations $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]^+$ of **1** and the complexes **2** at ambient temperature have square-planar structure. We suppose there might exist an equilibrium for **2** between square-planar and tetrahedral configuration.

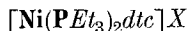
[*Keywords: Conductivity measurements; Ni(II) complexes, halogeno(diethyl-
dithiocarbamato)(triethylphosphin); Susceptibility measurements*]

Einleitung

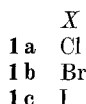
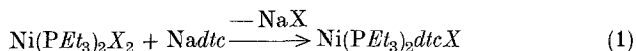
Untersuchungen über das Verhalten von Dithiocarbamato-Komplexen des Nickel(II) gegenüber Phosphinen führten zu verschiedenen unsymmetrisch quadratisch-planaren (Dithiocarbamato)-(phosphin)nickel(II)-Komplexen $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{PR}'_3)X$ ($R = \text{Alkyl}$, $R' = \text{Alkyl}$ oder Aryl, $X = \text{Hal, PF}_6, \text{SCN, SR}$)¹⁻⁴. Diese Verbindungsklasse ist insofern interessant, als sich hier sowohl durch Variation des Phosphins als auch des X die Elektronendichte am Nickel und die Ligandenfeldstärke beliebig verändern lassen.

* Neue Anschrift: Department of Chemistry, The National University of Iran, Teheran, Iran.

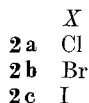
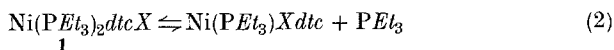
Wir berichten hier über die Darstellung und Eigenschaften der Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]X$ und $\text{Ni}(\text{PEt}_3)X\text{dtc}$ ($\text{dtc} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$, $X = \text{Cl, Br, I, BPh}_4$).



Tropft man bei Zimmertemperatur zu einer Acetonlösung von $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2X_2$ eine Acetonlösung von Nadtc bis zum Molverhältnis 1 : 1, so erhält man die hellbraunen kristallinen Komplexe **1**:



Die Komplexe **1** zerfallen unter Abspaltung von Triethylphosphin. Während sich aber die Chloro- und Bromo-Verbindungen mit abnehmender Geschwindigkeit schon beim Stehenlassen an der Luft zersetzen, zersetzt sich die Iodoverbindung erst beim Erwärmen auf 45 °C im Hochvakuum. In allen Fällen entstehen dabei unter Abgabe von einem Triethylphosphin pro Nickel die luftstabilen, rot bis violetten kristallinen Komplexe **2**:



Die Komplexe **1** sind in Ether und Petrolether unlöslich, lösen sich aber in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran oder chlorierten Kohlenwasserstoffen mit rotbrauner bis violetter Farbe, da sich entsprechend Gl. (2) ein Gleichgewicht zwischen **1** und **2** einstellt. Durch Verdünnen läßt sich dieses Gleichgewicht weitgehend auf die Seite der Komplexe **2**, durch Zugabe von überschüssigem Triethylphosphin auf die Seite der Komplexe **1** verschieben.

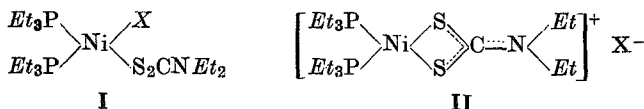
Die Zugabe von Triethylphosphin zur Lösung der Komplexe **2** läßt sich bei Temperaturniedrigung auf etwa 200 K auch präparativ zur Darstellung des jeweiligen Komplexes **1** ausnutzen.

Für die Komplexe **1** sind mehrere Strukturen denkbar:

1. Nickel mit der Koordinationszahl fünf und trigonalbipyrimidaler bzw. tetragonal-pyramidaler Anordnung der Liganden. Dabei sind jeweils vier geometrische Isomere konstruierbar, die sich dadurch

ergeben, daß die Liganden in äquatorialer oder axialer Stellung bzw. in der Pyramidengrundfläche oder in der Spitze stehen können.

2. Nickel mit der Koordinationszahl vier, wobei grundsätzlich planare oder tetraedrische Anordnung möglich ist:



Bei der Annahme der planaren Anordnung sind für die Struktur **I** weiterhin *cis-trans*-Isomere möglich. Nickel(II)-Komplexe der Koordinationszahl fünf sind in der letzten Zeit eingehend untersucht worden. Dabei wurden sowohl Komplexe mit trigonal-bipyramidaler als auch quadratisch-pyramidaler Struktur beschrieben⁵⁻⁸. Diese Verbindungen können sowohl paramagnetisch als auch, etwa bei der Koordination mehrzähliger Phosphine, diamagnetisch sein. Bei vierfach koordinierten Nickel(II)-Verbindungen können ebenfalls, abhängig von sterischen Verhältnissen und der Ligandenfeldstärke, sowohl quadratisch-planare diamagnetische als auch tetraedrische paramagnetische Komplexe auftreten. So haben z. B. die diamagnetischen Bis(triethylphosphin)nickel(II)halogenide^{9,10} quadratisch-planare Struktur mit *trans*-Anordnung¹¹ der Halogeno- bzw. Phosphin-Liganden, während die paramagnetischen Bis(triphenylphosphin)nickel(II)halogenide^{12,13} nach der Röntgenstrukturanalyse¹⁴ tetraedrisch gebaut sind. Auf Grund der Ligandenfeldstärke der Liganden in den Verbindungen **I** läßt sich sowohl bei der Annahme der Koordinationszahl fünf als auch vier Diamagnetismus erwarten. Der experimentell gefundene Diamagnetismus kann daher nicht zur Entscheidung zwischen fünffach und vierfach koordinierten Strukturen herangezogen werden.

Eine eindeutige Entscheidung zwischen den fünffach koordinierten Strukturen und der Struktur **I** einerseits sowie der Struktur **II** andererseits ist jedoch mit Leitfähigkeitsuntersuchungen möglich. Die Komplexe **I** zeigen in Nitromethan deutliche Leitfähigkeiten, die denen vergleichbarer 1,1-Elektrolyte entsprechen. Damit kann zumindest in diesem polaren Lösungsmittel auf das Vorliegen der Struktur **II** geschlossen werden.

Gegen Struktur **I**, in der der Dithiocarbamato-Ligand einzählig koordiniert ist, sprechen weiterhin IR-spektroskopische Befunde. Wie an einer Reihe von Dithiocarbamaten und Dithiocarbamato-Komplexen gezeigt wurde^{15,16} tritt bei Verbindungen mit unsymmetrischer R₂NCSS-Gruppierung bzw. bei einzählig koordinierten Dithiocarbamato-Liganden im Bereich um etwa 1000 cm⁻¹ eine um 20—40 cm⁻¹

aufgespaltene Doppelbande auf. Bei Verbindungen in denen der Dithiocarbamato-Ligand als Chelat mit symmetrischen CSS-Bindungen koordiniert ist tritt in diesem Bereich dagegen nur eine nicht aufgespaltene Bande auf. Die Komplexe **1** zeigen in Methylenchlorid im IR-Spektrum im Bereich um 1000 cm^{-1} nur eine Bande bei $996 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, die auf zweizählige Koordination des Dithiocarbamato-Liganden hinweist.

Das Vorliegen des Kations $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]^+$ konnte weiterhin präparativ durch Isolierung als Tetraphenylborat $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]\text{BPh}_4$ (**3**) aus dem Bromid-Komplex **1b** nachgewiesen werden: **3** zeigt erwartungsgemäß deutliche Leitfähigkeit.

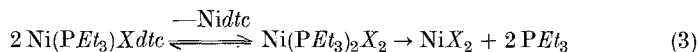
Von den instabilen Komplexen **1a** und **1b** ließen sich keine Elektronenanregungsspektren aufnehmen. Dagegen erhält man von **1c** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur — unter Zusatz von Triethylphosphin, um den Zerfall entsprechend Gl. (2) zu verhindern — unterhalb von $40\,000\text{ cm}^{-1}$ ein unstrukturiertes Spektrum mit einer intensiven Bande um $33\,250\text{ cm}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4,4$) deren Intensität für einen Charge-Transfer-Übergang spricht. Diesem Übergang ist um $21\,000\text{ cm}^{-1}$ eine Schulter vorgelagert bei der es sich auf Grund der Intensität ($\lg \epsilon = 2,3$) um einen d—d-Übergang handeln könnte. Eine genaue Abgrenzung dieses Überganges zum Charge-Transfer-Übergang ist nicht möglich. Aus dem Elektronenanregungsspektrum der Verbindung **1c** allein läßt sich daher nicht entscheiden, ob das Nickel vierfach oder fünffach koordiniert ist, da eine solche Unterscheidung zwar prinzipiell möglich ist, aber nur, wenn sich die d—d-Übergänge deutlich erkennen lassen¹⁷. Das Elektronenanregungsspektrum des ionischen Tetraphenylborats **3** in Methylenchlorid stimmt aber besonders im langwelligen Teil weitgehend mit dem der Iodoverbindung **1c** überein. Damit werden die Schlußfolgerungen aus den IR- und Leitfähigkeitsdaten über einen ionischen Aufbau mit vierfacher Koordination um das Nickel zumindest für **1c** bestätigt.

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}$

Die Komplexe **2** lösen sich sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen, weniger gut in Ether und sind in Petrolether unlöslich. Alle Komplexe sind diamagnetisch und besitzen in Nitromethan nur sehr geringe Leitfähigkeiten, so daß eine nichtionische Struktur angenommen werden kann.

Bei Aufnahme der Elektronenanregungsspektren zeigt sich, daß die Komplexe bei Raumtemperatur mit zunehmender Verdünnung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zerfallen. Das Ausmaß des Zerfalls läßt sich an der Größe der Extinktion der charakteristischen längstwelligen Absorptionsbande abschätzen. In Tetrahydrofuran läßt sich

schon bei Verdünnungen ab $10^{-3} M$, in Methylenchlorid erst ab $10^{-4} M$ ein deutlicher Zerfall beobachten. Der Zerfall ist entsprechend Gl. (3) denkbar.



In den Elektronenanregungsspektren erscheint im langwelligen Bereich eine breite Bande deren Maximum für **2 a**, **2 b** und **2 c** bei 20 000 ($\lg \epsilon = 2,7$), 19 600 ($\lg \epsilon = 2,7$) bzw. 19 300 cm^{-1} ($\lg \epsilon = 2,6$) liegt. Auf Grund der Frequenzlage und der Intensität könnte es sich hier um d—d-Übergänge handeln. Aus der Frequenzlage dieser Banden kann auf planare Anordnung um das Nickelatom geschlossen werden, da bei tetraedrischer Anordnung Banden zwischen 10 000 und 16 000 cm^{-1} zu erwarten wären¹⁸. Die langwellige Flanke dieser Bande wird von **2 a** nach **2 b** zunehmend asymmetrisch und führt für **2 c** zu einer Schulter um 15 500 cm^{-1} . Noch deutlicher ist die Schulter in den Reflexionspektren ausgeprägt. Sie ist bei allen Komplexen um 16 000 cm^{-1} deutlich zu erkennen und wird vermutlich durch weitere d—d-Übergänge verursacht, die bei quadratisch-planaren Komplexen zu erwarten sind.

Die Übergänge um 19 600 cm^{-1} sowie die vorgelagerten Schultern verschieben sich von der Chloro- zur Iodoverbindung zu kleineren Wellenzahlen. Diese Verschiebung stimmt mit der in gleicher Richtung abnehmenden Ligandenfeldstärke der Halogenliganden¹⁹ überein. Entsprechend der geringeren Ligandenfeldstärke des Triphenylphosphins gegenüber dem Triethylphosphin²⁰ ist das Absorptionsmaximum bei den entsprechenden Phenylkomplexen^{2,3} gegenüber den Ethylkomplexen **2** um 300—800 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Bei allen Verbindungen tritt um 30 000 cm^{-1} eine weitere sehr intensive Bande ($\lg \epsilon \approx 5,2$) auf, die bei **2 c** nur als Schulter angedeutet ist. Der Übergang verschiebt sich von **2 a** nach **2 c** um etwa 1 000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, wobei die Intensität in dieser Richtung etwas abnimmt. Da beim Nidtc_2 bei 30 500 cm^{-1} eine Bande vergleichbarer Intensität gefunden wird, die auf Grund semiempirischer MO-Berechnungen einem Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang zuzuordnen ist²¹, läßt sich diese Absorptionsbande einem Charge-Transfer-Übergang Nickel \rightarrow dtc-Ligand zuordnen. Dafür spricht auch die geringe Frequenzverschiebung bei Variation des Halogens und Phosphins².

Um 36 000 cm^{-1} liegt eine weitere intensive Bande, die sich von **2 a** nach **2 c** um etwa 4 000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. In gleicher Richtung nimmt die Intensität von $\lg \epsilon = 3,9$ bis 5,2 zu. Die Variation des Phosphins hat nur geringen Einfluß auf Lage und

Intensität^{2,3}, so daß ein Molekülorbital mit deutlichem Halogencharakter beteiligt sein dürfte.

Aus dem Diamagnetismus, dem Nichtelektrolytecharakter und den Elektronenanregungsspektren (jeweils bei Raumtemperatur) folgt, daß die Triethylverbindungen **2** bei Raumtemperatur planare Struktur aufweisen wobei Nickel die Koordinationszahl vier ausbildet. Der Dithiocarbamato-Ligand müßte dabei als zweizähliger Chelat-Ligand mit symmetrischen CS-Bindungen koordinieren. Dafür sprechen auch die IR-Spektren in Methylenchlorid: Es tritt jeweils eine Bande bei $996 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ auf, was — wie schon bei den Komplexen **1** erwähnt — auf das Vorliegen eines symmetrisch gebundenen Dithiocarbamato-Liganden hinweist.

Für eine Reihe von vierfach koordinierten Nickel(II)-Komplexen existiert ein Gleichgewicht zwischen quadratisch-planarer (diamagnetisch) und tetraedrischer (paramagnetisch) Konfiguration²². Da die Suszeptibilitäten der Komplexe **2** mit abnehmender Temperatur zunehmend positiver werden, liegt hier möglicherweise ein entsprechendes Gleichgewicht vor, das sich mit abnehmender Temperatur auf die Seite der paramagnetischen Struktur verschiebt.

Reaktionen zwischen L_2NiX_2 und $Nidtc_2$

Die Diethyldithiocarbamato-Liganden im $Nidtc_2$ sind relativ leicht Ligandenaustauschreaktionen zugänglich^{23–25}. Da die Komplexe **2** in Lösung nach Gl. (3) vermutlich teilweise in das jeweilige Bis(phosphin)-halogenid und $Nidtc_2$ zerfallen, lag es nahe in Umkehrung dieses Zerfalls die Reaktion äquimolarer Mengen von $Ni(PEt_3)_2X_2$ mit $Nidtc_2$ zu einer weiteren präparativen Darstellung der Verbindung **2** zu nutzen. Man erhält auf diese Weise in hohen Ausbeuten **2**. Bei der Iodo-Verbindung **2c** entstehen allerdings in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode zwei verschiedene Modifikationen. Für deren Existenz sprechen gleiche Summenformeln jedoch unterschiedliche IR-Spektren der Festsubstanzen unterhalb 450 cm^{-1} . Außerdem zeigen die nach beiden Methoden dargestellten Verbindungen verschiedene *Debye*-Diagramme. Die IR-Spektren der in Methylenchlorid gelösten Verbindungen sind jedoch identisch.

Unser Dank richtet sich an Herrn Dr. *R. Kramolowsky*, Hamburg, für vielfache Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $Ni(PEt_3)_2X_2$ ²⁶ und $Nidtc_2$ ²⁷ erfolgte nach Literaturvorschriften. — Schmelz-

punkte: Geschlossene Kapillaren, Apparatur nach Dr. *Tottlot*. — Leitfähigkeiten: Meßgerät der Fa. WTW, Typ LBr, mit Doppel-Platinelektroden bei 22 °C; Lösungsmittel Nitromethan. — Magnetische Messungen: Zylindermethode nach *Gouy*. — UV: Cary 14 R. — IR: Perkin-Elmer 225 und 337.

(Diethyldithiocarbamato)bis(triethylphosphin)nickel(II)chlorid (1a)

Verfahren 1: 3,66 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ wurden in 30 ml Aceton gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 2,25 g (10 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Aceton versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei von rot nach hellrot während gleichzeitig NaCl ausfiel, das nach zweistündigem Rühren abfiltriert wurde. Die klare Lösung wurde auf 10–15 ml eingengt und mit 100–150 ml Petrolether (50–70 °C) überschichtet. Nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank fielen hellbraune Kristalle aus, die aus Aceton/Petrolether umkristallisiert und nach Waschen mit wenig Petrolether kurze Zeit im Exsikkator bei Raumtemp. und Normaldruck über P_4O_{10} getrocknet wurden. Um eine Zersetzung der Substanz zu verhindern wurde die Gasphase im Exsikkator mit einigen Tropfen PEt_3 gesättigt und die getrocknete Substanz in einem kleinvolumigen Gefäß in der Kälte aufbewahrt. Ausb. 2,81 g (78%).

Verfahren 2: 0,90 g (2,5 mmol) $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ wurden in 10 ml Aceton gelöst, mit einem CO_2/MeOH -Gemisch gekühlt und unter Rühren mit 0,30 g (2,5 mmol) PEt_3 in 10 ml Aceton versetzt. Dabei wechselte die Farbe von rot nach dunkelbraun. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 0 °C erwärmt und weitere 15 min gerührt. Nach Einengen der Reaktionsmischung in der Kälte auf 10 ml wurde mit 100–150 ml kaltem Petrolether überschichtet und mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden schnell abfiltriert und kurze Zeit im Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1,14 g (95%); Schmp. 65 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{ClNNiP}_2\text{S}_2$ (487,8). Ber. Cl 7,26, Ni 12,03, P 6,35.
Gef. Cl 7,9, Ni 13,1, P 7,01.

(Diethyldithiocarbamato)bis(triethylphosphin)nickel(II)bromid (1b)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **1a** wurden 2,00 g (4,4 mmol) $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ mit 1,01 g (4,4 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt und aufgearbeitet. Die hellbraunen Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen, 10 min im Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet und in einem kleinvolumigen Gefäß in der Kälte aufbewahrt. Ausb. 1,40 g (79%).

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **1a** wurden 1,23 g (3,0 mmol) $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ mit 0,36 g (3,0 mmol) PEt_3 umgesetzt und das Reaktionsgemisch nach dem Erwärmen auf 0 °C weitere 30 min gerührt. Ausb. 1,5 g (95%); Schmp.: 68–72 °C (Zers.). — IR(CH_2Cl_2): 1526 cm^{-1} (CN). — Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 90,8, 72,1; 11,4, 81,6; 1,42, 95,4. — Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 298, — 227; 196, — 296; 77, — 230.

$\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{BrNNiP}_2\text{S}_2$ (523,2).

Ber. C 37,82, H 7,96, Br 15,27, N 2,68, Ni 11,22, P 11,84, S 12,26.
Gef. C 39,02, H 7,71, Br 14,95, N 2,79, Ni 10,96, P 11,58, S 12,00.

(Diethyldithiocarbamato)bis(triethylphosphin)nickel(II)iodid (1c)

Verfahren 1: 2,52 g (4,6 mmol) $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{I}_2$ in 40 ml Aceton wurden tropfenweise unter Rühren mit 1,04 g (4,6 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Aceton versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei von grün nach braun. Nach dreistündi-

gem Rühren wurde die Lösung in der Kälte auf 10 ml eingengt und mit 50 ml Petrolether überschichtet. Die durch Bildung von **2c** entsprechend Gl. (2) nunmehr violett gefärbte Lösung wurde nach Zugabe einiger Tropfen PEt_3 mehrere h im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei fiel ein goldgelber Nd aus **1c** und NaI aus der abfiltriert und zur Abtrennung des NaI mit kaltem $CHCl_3$ behandelt wurde. Die NaI-freie Lösung wurde eingengt wobei ein gelborangefarbenes Öl ausfiel, das in 8 ml Aceton gelöst und mit 50 ml Petrolether versetzt wurde. Im Kühlschrank ergaben sich goldgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen und 1 h im Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet wurden. Ausb. 1,97 g (75%).

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **1b** wurden 1,13 g (2,5 mmol) $Ni(PEt_3)Idtc$ (**2c**) mit 0,30 g (2,5 mmol) PEt_3 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1,38 g (96%); Schmp.: 80 °C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): 1527 cm^{-1} (CN). — Leitfähigkeit ($c/10^{-4} mol l^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$): 60,0, 67,0; 15,0, 76,3; 1,87, 93,5. — Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} cm^3 mol^{-1}$): 289, —212; 196, —210; 77, —205.

$C_{17}H_{40}INNiP_2S_2$ (570,2).

Ber. C 35,81, H 7,07, I 22,25, N 2,46, Ni 10,30, P 10,86, S 11,25.

Gef. C 36,39, H 7,40, I 21,80, N 2,43, Ni 10,25, P 10,53, S 10,91.

Chloro(diethyldithiocarbamato)(triethylphosphin)nickel(II) (2a)

Verfahren 1: 2,40 g (5,0 mmol) fein pulverisiertes **1a** wurden 10 h im Hochvak. bei 45 °C abgepumpt. Die Farbe änderte sich dabei von hellbraun nach rosarot. Nach Lösen in Aceton und Zugabe von Petrolether ergaben sich rote Kristalle. Ausb. 1,8 g (100%).

Verfahren 2: 3,66 g (10 mmol) $Ni(PEt_3)_2Cl_2$ wurden in 40 ml Aceton gelöst, mit 3,55 g (10 mmol) $Nidtc_2$ versetzt und 3 h gerührt. Dabei vertiefte sich die rote Farbe der Lösung. Anschließend wurde filtriert, um nicht umgesetzte Reste zu entfernen, in der Kälte stark eingengt und mit 150–200 ml Petrolether überschichtet. Nach einigen h fielen große, tiefrote Kristalle aus, die mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet wurden. Ausb. 6,31 g (85%); Schmp.: 88 °C. — IR (CH_2Cl_2): 1516 cm^{-1} (CN). — Leitfähigkeit ($c/10^{-4} mol l^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$): 232, 073; 116, 1,1. — Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} cm^3 mol^{-1}$): 299, —122; 196, —95,1; 77, +43,9.

$C_{11}H_{25}ClNNiPS_2$ (360,6).

Ber. C 36,64, H 6,99, Cl 9,83, N 3,89, Ni 16,28, P 8,58, S 17,78.

Gef. C 36,42, H 7,50, Cl 9,97, N 3,81, Ni 16,15, P 8,42, S 17,80.

Molmasse 363 (kryoskopisch in Benzol).

Bromo(diethyldithiocarbamato)(triethylphosphin)nickel(II) (2b)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **2a** durch 20stdg. Abpumpen von 1,20 g (2,3 mmol) **1b** im Hochvak. Ausb. 0,93 g (100%) rote Kristalle.

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **2a** durch Umsetzung von 1,48 g (3,3 mmol) $Ni(PEt_3)_2Br_2$ in 50 ml Aceton mit 1,16 g (3,3 mmol) $Nidtc_2$. Ausb. 2,20 g (84%); Schmp.: 83 °C. — IR (CH_2Cl_2): 1516 cm^{-1} (CN). — Leitfähigkeit ($c/10^{-4} mol l^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$): 84, 1,6; 43, 2,9. — Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} cm^3 mol^{-1}$): 299, —161; 196, —149; 77, —64.

$C_{11}H_{25}BrNNiPS_2$ (405,1).

Ber. C 32,61, H 6,22, Br 19,72, N 3,45, Ni 14,49, P 7,64, S 15,83.

Gef. C 32,21, H 6,23, Br 19,16, N 3,50, Ni 14,25, P 7,48, S 15,51.

Molmasse 400 (kryoskopisch in Benzol).

Iodo(diethyldithiocarbamato)(triethylphosphin)nickel(II) (2c)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **2a** durch 30stdg. Abpumpen von 1,13 g (2,5 mmol) **1c** im Hochvak. Der verbleibende violette Rest wurde fünfmal mit 10 ml Ether behandelt, um von unverändertem **1c** abzutrennen. Da sich auch **1c** etwas in Ether löst, wurde die etherische Lösung auf die Hälfte eingeeengt. Das ausfallende **1c** wurde abfiltriert und die verbleibende Lösung langsam eingedampft. Es fielen violette Blättchen aus, die abfiltriert und mit wenig Petrolether gewaschen wurden. Ausb. 0,55 g (62%).

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **2a** durch Umsetzung von 1,60 g (2,9 mmol) Ni(PEt₃)₂I₂ in 50 ml Aceton mit 1,04 g (2,0 mmol) NiCl₂. Abweichend wurde 6 h gerührt, wobei die Farbe von grün nach violett umschlug. Ausb. 1,98 g (75%); Schmp.: 79 °C. — IR (CH₂Cl₂): 1516 cm⁻¹ (CN). — Leitfähigkeit (*c*/10⁻⁴ mol l⁻¹, Λ/Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 122, 2,1; 61, 3,2.

C₁₁H₂₅INNiPS₂ (452,1).

Ber. C 29,22, H 5,57, I 28,07, N 3,09, Ni 12,98, P 6,85, S 14,18.

Gef. C 29,05, H 5,59, I 27,62, N 3,01, Ni 13,05, P 6,51, S 14,31.

Molmasse 473 (kryoskopisch in Benzol).

(Diethyldithiocarbamato)bis(triethylphosphin)nickel(II)tetraphenylborat (3)

1,31 g (2,5 mmol) **1b** in 30 ml Aceton wurden mit zwei Tropfen PEt₃ versetzt [um das Zerfallsgleichgewicht entsprechend Gl. (2) zugunsten von **1b** zu verschieben] und tropfenweise mit 0,86 g (2,5 mmol) NaBPh₄ in Ether/Aceton umgesetzt. Die letzte Lösung wurde erhalten, indem NaBPh₄ in 20 ml Ether suspendiert und solange tropfenweise mit Aceton versetzt wurde bis sich eine klare Lösung ergab. Da sich aus der Reaktion ergebende Niederschlagsgemisch wurde mit wenig Aceton aufgenommen und das unlösliche NaBr abfiltriert. Nach Überschichten des Filtrats mit 200 ml Ether fielen rotorangefarbene Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 1,65 g (86%); Schmp.: 121—122 °C (Zers.). — Leitfähigkeit (*c*/10⁻⁴ mol l⁻¹, Λ/Ω⁻¹ cm² mol⁻¹): 91,8, 41,3; 11,5, 73,8; 5,74, 81,4. — Suszeptibilität (*T*/K, χ/10⁻⁶ cm³ mol⁻¹): 297, — 276; 196, — 271; 77, — 245.

C₄₁H₆₀BNNiP₂S₂ (762,6).

Ber. C 64,54, H 7,93, N 1,83, Ni 7,69, P 8,12, S 8,40.

Gef. C 64,83, H 8,15, N 1,94, Ni 7,94, P 7,80, S 8,12.

Molmasse 671 (kryoskopisch in Benzol).

Literatur

- 1 P. L. Maxfield, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 693 (1970).
- 2 M. Daneshi, Dissertation, Universität Hamburg, 1973.
- 3 J. A. McCleverty und N. J. Morrison, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 541.
- 4 J. P. Fackler, jr., I. J. B. Lin und J. Andrews, Inorg. Chem. **16**, 450 (1977).
- 5 P. L. Orioli, Coord. Chem. Ref. **6**, 285 (1971).
- 6 R. Morassi und A. Dei, Inorg. Chim. Acta **6**, 314 (1972).
- 7 C. Furlani, Coord. Chem. Rev. **3**, 141 (1968).
- 8 E. L. Muetterties und R. A. Schunn, Quart. Rev. **20**, 245 (1966).
- 9 R. W. Asmussen, Studies in Magnetochemistry of Inorganic Complex Compounds, S. 223. Kopenhagen: Gjellerup, 1944.
- 10 R. W. Asmussen, A. Jensen und H. Solting, Acta Chem. Scand. **9**, 1391 (1955).

- ¹¹ V. Scatturin und A. Turco, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 447 (1958).
- ¹² L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1958**, 719.
- ¹³ L. M. Venanzi, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 137 (1958).
- ¹⁴ J. A. Jarvis, R. H. B. Mais und P. G. Owston, J. Chem. Soc. **A 1968**, 1473.
- ¹⁵ F. Bonati und R. Ugo, J. Organomet. Chem. **10**, 257 (1967).
- ¹⁶ H. C. Brinkhoff und A. M. Grotens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 252 (1971).
- ¹⁷ M. Ciampolini, Struct. Bonding (Berlin) **6**, 85 (1969).
- ¹⁸ G. Maki, J. Chem. Phys. **29**, 162 (1958).
- ¹⁹ H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt a. Main: Akademische Verlagsgesellschaft. 1967.
- ²⁰ A. B. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. 1968.
- ²¹ D. V. Sokol'skii, L. M. Kurashvili, I. B. Bersuker, S. S. Budnikov und I. A. Zavorokhina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **198**, 126 (1971); Chem. Abstr. **75**, 55 604 d (1971).
- ²² G. N. LaMar, W. DeW. Horrocks, jr., und R. H. Holm, NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications, Chapters 7 und 8. New York-London: Academic Press. 1973.
- ²³ I. V. Khodzhaeva und Y. V. Kissin, Zh. Fiz. Khim. **37**, 791 (1963); Chem. Abstr. **59**, 6224 f (1963).
- ²⁴ J. G. M. van der Linden und H. G. J. van de Roer, Inorg. Chim. Acta **5**, 254 (1971).
- ²⁵ J. G. M. van der Linden, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 1645 (1972).
- ²⁶ K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 273 (1936).
- ²⁷ C. K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1571 (1962).