

Nickel und Methylradikale zerfällt. Das koordinativ ungesättigte (1) reagiert mit Phosphinen und Phosphiten zu definierten, kristallisierten 1:1-Addukten (4). Es konnten Addukte mit R = Äthyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenoxy und o-Phenyl-phenoxy isoliert werden; mit Ausnahme des (C₆H₅O)₃P-Addukts sind sie bei Zimmertemperatur stabil. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man durch Umsetzung der 1:1-Addukte (3) von Phosphinen bzw. Phosphiten an π-Allyl-nickelbromid mit Methylmagnesiumchlorid. Mit HBr entsteht unter Methanabspaltung aus (4) wiederum π-Allyl-nickelbromid-PR₃ (3). Überschüssiges Triphenylphosphit führt durch Verknüpfung der π-Allyl- und Methylreste in (4) zu Butenen und z. B. Ni[P(OC₆H₅)₃]₄.

Das ¹H-NMR-Spektrum des π-Allyl-methylnickels (bei -60 °C in Tetramethylsilan als Lösungsmittel) zeigt vier Signale (Intensitätsverhältnis 1:2:2:3). Die im Intensitätsverhältnis 1:2:2 stehenden Signale bei τ = 4,67, 7,24 und 7,75 sind typisch für die π-Allylgruppe. Das Singulett bei τ = 12,1 stammt von den Methyl-Protonen. Deren ungewöhnlich hohe Abschirmung ist sehr wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung mit nichtbindenden d-Elektronen des Nickels zurückzuführen. Damit hängt offensichtlich auch die geringe Stabilität der Verbindung (1) zusammen^[4]. Durch den Einfluß von Phosphinen wird diese Wechselwirkung vermindert. Die Signale der CH₃-Protonen in den stabilen Phosphin-Addukten (4) liegen tatsächlich bei niedrigeren Feldstärken (τ = 9,7). Im Spektrum des Triphenylphosphin-Adduktes erkennt man, daß die syn- und anti-Protonen der π-Allylgruppe nicht mehr paarweise äquivalent sind^[5]; vier Signale [τ = 6,39 und 7,12 (syn), sowie τ = 7,29 und 8,09 (anti)]. Die π-Allylgruppe ist demnach nicht symmetrisch an das Zentralatom gebunden. Das Signal des mittleren Allyl-Protons liegt bei τ = 5,00^[*].

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 185b]

[1] Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in Leipzig, Dezember 1965.

[2] H. Bönnemann Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[3] G. Wilke u. B. Bogdanovič, Angew. Chem. 73, 756 (1961).

[4] I. Chatt u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1959, 705.

[5] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 79; R. Mason u. D. R. Russell, ibid. 1966, 26.

[*] Herrn Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme und Diskussion der ¹H-NMR-Spektren.

Bis(trityl)nickel und Trityl-nickelchlorid

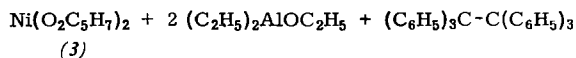
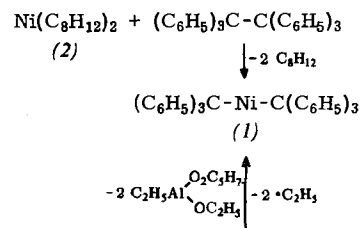
Von Prof. Dr. G. Wilke und Dr. H. Schott^[1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Nickelalkyle oder -aryle sind nach allem bisher Bekanntem nur stabil, sofern sie durch weitere an das Metallatom gebundene Liganden stabilisiert werden^[2]. Setzt man z. B. Nickel-acetylacetonat mit Triäthylaluminium in Toluol bei

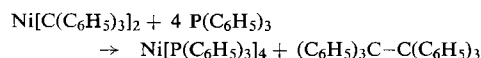
-78 °C um, so entsteht intermediär Diäthylnickel, das rasch unter Bildung von atomarem Nickel zerfällt. Die Nickelatome können z. B. mit 1,5-Cyclooctadien als Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)^[3] abgefangen werden.

Wir haben gefunden, daß z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(0) (2) bei 20 bis 70 °C mit Hexaphenyläthan reagiert und unter Abspaltung von 1,5-Cyclooctadien stabiles Bis(trityl)nickel (1) in Form tiefvioletter Kristalle liefert, die aus Benzol umkristallisiert werden können (Löslichkeit ≈ 1 g/l bei 20 °C). Das Bis(trityl)nickel (1) erhält man in Ausbeuten von über 90 %, wenn Nickel-acetylacetonat in Benzol in Gegenwart von überschüssigem Hexaphenyläthan mit

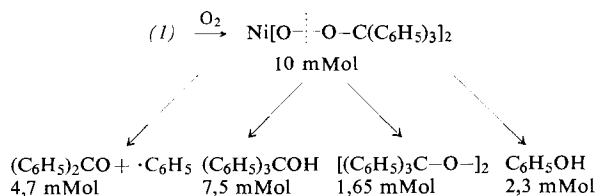


(C₂H₅)₂AlOC₂H₅ bei etwa 0 °C reduziert wird. (1) erhält man ebenfalls durch Reaktion von NiBr₂ mit Tritylnatrium bei -78 °C in Äther (Ausb. ≥ 40 %).

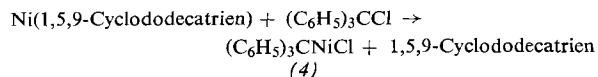
Reines (1) zersetzt sich unter Argon bei etwa 120 °C. Trägt man es bei 80 °C in eine Schmelze von Triphenylphosphin ein, so färbt sich diese nach wenigen Minuten tiefrot; bei Zugabe von Benzol fällt Ni[P(C₆H₅)₃]₄ aus (Ausb. 89 %):



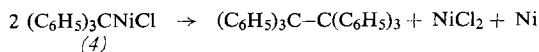
An der Luft verändert sich Bis(trityl)nickel (1) bei 20 °C selbst im Verlauf von mehreren Tagen nicht sichtbar, in Lösung dagegen tritt langsam Oxidation ein. Bei der Umsetzung mit reinem Sauerstoff werden pro Mol (1) genau 2 Mol O₂ aufgenommen. Der Zerfall des Oxidationsproduktes ist etwa nach dem folgenden Schema zu beschreiben:



Unter Argon reagiert Bis(trityl)nickel mit nicht oxidierenden Säuren sogar in Lösung nur sehr langsam; selbst in konz. HCl entsteht erst nach ca. 20 Std. Trityl-nickelchlorid als blaues, unlösliches Produkt. Reines Trityl-nickelchlorid (4) erhält man bei der Umsetzung von 1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0) mit Tritylchlorid in Äther bei -78 °C:



(4) ist wesentlich weniger stabil als (1); Suspensionen in Benzol zerfallen in wenigen Stunden:



Eingegangen am 21. März 1966 [Z 185c]

[1] H. Schott, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[2] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 78, 591 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

[3] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960); M. Kröner, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.