

$[(C_6H_5)_nPCl_{4-n}]X$		$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
(1)	Fp (°C) (Zers.)	95	[a]	117	189
	$\delta^{31}P$ (ppm) [b]	-87,1	-103,0	-93,2	-65,7 [c]
(2)	$\delta^{31}P$ (ppm)	[7] -87,9	-102,9	-93,2	-65,0
X = $SbCl_5$					

[a] Zersetzt sich bei 70 °C explosionsartig.

[b]  $^{31}P$ -Verschiebungen in Nitromethan oder -äthan gegenüber 85-proz.  $H_3PO_4$ . [c] In Methylenechlorid.

Die Produkte sind farblose kristalline Verbindungen und bei -20 °C, nicht aber bei Zimmertemperatur, längere Zeit beständig. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mehr oder weniger heftig, die Phenylverbindungen verpuffen mit starker Rußbildung.

Die  $^{31}P$ -NMR-Signale der Verbindungen (1) sind gegenüber denen der entsprechenden Chlorphosphorane zu kleinen Feldstärken verschoben. Gegen die Zahl n der Phenylreste aufgetragen, liegen die Werte in guter Näherung auf einer Parabel mit dem Minimum bei  $n \approx 1,2$ . Sie stimmen überein mit denen der zum Vergleich dargestellten Hexachloroantimonate  $[(C_6H_5)_nPCl_{4-n}]SbCl_5$  (2). Mit dem  $^{31}P$ -Signal einer Lösung von  $PCl_4ClO_4$  in Nitromethan in der Lage vergleichbar [3] sind die Signale des  $[PCl_4]AlCl_4$  (-86,5 ppm) [4] und des  $[PCl_4]^+$  im kristallisierten  $PCl_5$  (-96, -92 ppm) [5,6] sowie des  $PCl_2F_3$  (-95 ppm) [6]. Die Verbindungen (1) sind demzufolge mit Sicherheit als Chlorphosphonium-perchlorate anzusprechen.

#### Chlorphosphonium-perchlorate:

In die Lösung oder Suspension eines Chlorphosphorans  $(C_6H_5)_nPCl_{5-n}$ , n = 0 bis 3, in  $CH_2Cl_2$  wird bei 20 °C die äquimolare Menge einer etwa 1 M Lösung von wasserfreier  $HClO_4$  in  $CH_2Cl_2$  eingerührt. Die Perchlorate kristallisieren spontan oder nach vorsichtigem Einengen aus. Ihre Löslichkeit nimmt mit n stark zu.

#### Chlorphosphonium-hexachloroantimonate:

Äquimolare Mengen des Chlorphosphorans und  $SbCl_5$ , beide in  $CH_2Cl_2$ , werden vereinigt und die Lösung nötigenfalls eingeelegt.

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 484]

[\*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. H. Brecht  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] W.L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 596 (1956).

[2] Für die Mitwirkung bei der Herstellung und Analyse der Verbindungen danken wir den Herren W. Wäßle und G. Wandinger.

[3] Die chemische Verschiebung von  $PCl_5$  in Nitromethan beträgt dagegen nur -9,3 ppm: M. Becke-Goehring u. A. Slawisch, Z. Naturforsch. 21b, 589 (1966).

[4] J. R. van Wazer, persönliche Mitteilung.

[5] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades u. G. J. Jenks, Nature (London) 188, 1096 (1960).

[6] W. Wieker u. A. R. Grimmer, Z. Naturforsch. 21b, 1103 (1966).

[7] W. L. Groeneveld u. A. P. Zuur, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1152 (1952).

## Reaktion von Phosphin-nickelhalogeniden mit Stickstoffmonoxid

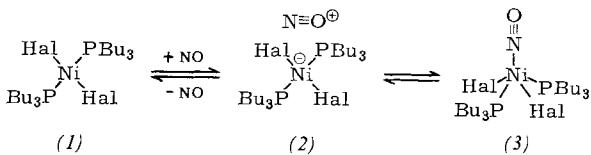
Von H. Brunner [\*]

Stickstoffmonoxid reagiert mit Tri-n-butylphosphin-nickelhalogeniden (1) je nach Art des Halogens verschieden.

Leitet man NO bei Raumtemperatur in eine Lösung von  $(Bu_3P)_2NiCl_2$  [1] in Petroläther, Benzol oder Methylenechlorid, so tritt im IR-Spektrum dieser Lösung eine Bande bei 2220  $cm^{-1}$ , also im Absorptionsbereich des freien  $NO^+$ -

Kations, auf. Wir formulieren das Produkt, das sich auch im nicht solvatisierenden Hexan bildet, als (2). Der geringen Intensität der  $NO^+$ -Bande nach liegt das Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) weit auf der Seite von (1). Beim Durchleiten von  $N_2$  wird mit dem gelösten NO auch das komplexgebundene NO entfernt und man erhält das Ausgangsmaterial (1) zurück.

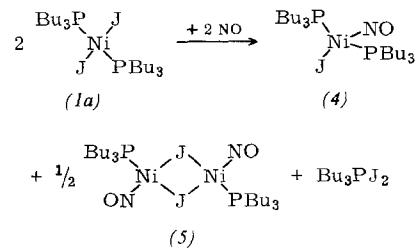
Das IR-Spektrum einer mit NO behandelten Lösung von  $(Bu_3P)_2NiBr_2$  [2] in Hexan enthält neben der Bande bei 2215  $cm^{-1}$  noch eine Bande bei 1720  $cm^{-1}$ , die einer koordinativ gebundenen NO-Gruppe entspricht. Dem raschen reversiblen Elektronenübergang folgt also im Falle des Bromids die Addition des  $NO^+$ -Kations zu (3).



Das nach der NMR-Methode [3] für (3) in Cyclohexan gemessene magnetische Moment von 2,0 B.M. beweist, daß in (3) die Edelgaskonfiguration des Ni um ein Elektron überschritten wird. Beim Versuch, (3) in Substanz zu isolieren, wird NO abgespalten und es entsteht wieder (1).

Die Komplexe (1), Hal = Cl, Br, sind nicht unbegrenzt zur reversiblen NO-Aufnahme fähig, da sie bei längerer NO-Einwirkung in die Oxidationsprodukte  $(Bu_3PO)_2NiHal_2$  übergehen [4].

Bei der Reaktion von  $(Bu_3P)_2NiJ_2$  [2] mit NO lassen sich die Zwischenstufen (2) und (3) nicht nachweisen, obwohl sie, wie die Produkte (4) und (5) zeigen, wahrscheinlich durchlaufen werden.



Führt man die Reaktion in Hexan durch, so fällt  $Bu_3PJ_2$  aus und kann abgetrennt werden. Das Gemisch von (4) und (5) zeigt im IR-Spektrum drei NO-Banden, von denen eine (4), die beiden anderen den *cis-trans*-Isomeren [5] von (5) zuzuordnen sind. Die Analysen- und Molgewichtswerte für das Gemisch liegen zwischen denen für (4) und (5). Eine chromatographische Trennung von (4) und (5) gelang wegen der Zersetzungskontinuität von (5) nicht. Dagegen läßt sich (5) leicht in (4) umwandeln: Versetzt man das Gemisch von (4) und (5) mit  $PBu_3$ , so werden die J-Brücken in (5) gespalten und man erhält nach Abdestillieren des überschüssigen  $PBu_3$  im Hochvakuum bei 90 °C (4) analysenrein mit 95 % Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte  $(Bu_3P)_2NiJ_2$  (1a). Nitrosyl-bis-(tri-n-butylphosphin)nickeljodid (4) ist eine violette, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die sich monomer in Benzol löst. Sie schließt sich in ihren Eigenschaften eng an die auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen  $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(NO)NO_3$  [4] und  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(NO)J$  [5] an.

Eingegangen am 21. März und 13. April 1967 [Z 490]

[\*] Dr. H. Brunner  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 229, 265 (1936).

[2] K. A. Jensen, P. H. Nielsen u. C. T. Pedersen, Acta chem. scand. 17, 1115 (1963).

[3] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1959, 2003.

[4] G. Booth u. J. Chatt, J. chem. Soc. (London) 1962, 2099.

[5] W. Hieber u. I. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 321, 107 (1963).