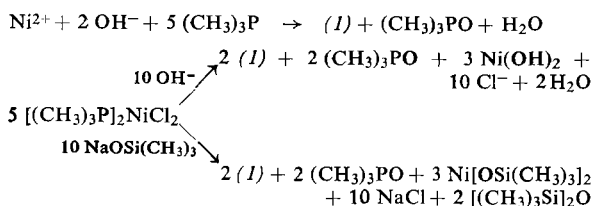


**Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) [1]**

Von *Hans-Friedrich Klein* und *Hubert Schmidbaur* [\*]

In einer derzeit gültigen Vorstellung vom Bindungszustand der Phosphan-Komplexe von Übergangsmetallen kommt der  $\pi$ -Acceptorwirkung der Liganden besondere Bedeutung zu. Über den  $\pi$ -Rückbindungseffekt soll danach die durch die  $\sigma$ -Donorwirkung der Liganden hervorgerufene starke Ladungshäufung am Zentralatom weitgehend wieder abgebaut werden. Die auffallend hohe Bildungstendenz und Stabilität von Trifluorphosphan- und Phosphit-Komplexen scheint diese These zu stützen, da der induktive Effekt der Fluor- bzw. Sauerstoffatome das Acceptorvermögen der Phosphoratome außerordentlich steigert. Entsprechend waren auch Metall(0)-Komplexe mit Trialkylphosphanliganden bisher so gut wie nicht bekannt [2, 3]. Wir berichten jetzt über Synthesen und Eigenschaften von Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0), die in diesem Zusammenhang unser Interesse beanspruchen.

Werden Nickel(II)-Salze in wäßriger Lösung bei  $\text{pH} > 7$  mit Trimethylphosphan im Überschuß reduziert, so bildet sich sofort der Komplex  $\text{Ni}[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4$ , (1). Er entsteht auch bei der Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$  mit alkoholischer Kalilauge sowie mit Natrium-trimethylsilanolat in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran.



Durch Extraktion mit Hexan oder durch Sublimation bei vermindertem Druck (80 °C/1 Torr) isoliertes (1) kristallisiert in hellgelben Nadeln (aus Alkohol), die sich unter Stickstoff erst bei 185–190 °C zersetzen. Die Kristalle sind pyrophor und verglühen bei Luftzutritt spontan. In Kohlenwasserstoffen, Äthern und Organosiliciumverbindungen wie Tetramethylsilan oder Hexamethyldisiloxan lösen sie sich gut; die gelben Lösungen werden beim Abkühlen auf –50 °C farblos. Die Verbindung erweist sich kryoskopisch in Benzol als monomer<sup>[4]</sup> und aufgrund von NMR-Messungen im gleichen Solvens als diamagnetisch. Das Massenspektrum von (1) zeigt bei 70 wie auch bei 20 eV nur das Fragmentierungsschema des Liganden:  $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{P}^+, (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2^+, \text{CH}_3\text{P}^+$  etc., nicht aber das des intakten Komplexes, welcher offenbar selbst unter den schonenderen Bedingungen vollkommen zerfällt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist bei 60 und 100 MHz ein einziges Protonensignal auf, dessen Halbwertsbreite von 4 Hz im Temperaturbereich  $-50$  bis  $+80^\circ\text{C}$  unverändert erhalten bleibt ( $\tau = 8.9$  ppm gegen TMS in Hexamethyl-disiloxan). Die Satellitensignale der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung, mit  $^1J(\text{HC}) = 125.5$  Hz, zeigen die gleiche Signalverbreiterung. Ebenso enthält das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur eine einzige verbreiterte Linie ( $\delta = +23.2$  ppm in Benzol gegen 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern). Diese Resonanz ist gegenüber der des freien  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  um 39 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschoben — ein Betrag nicht unähnlich der Differenz, die für das Paar  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4 - \text{PF}_3$  gefunden wird<sup>[5]</sup>. Die Signalformen sind als Resultat der vielfältigen Spin-Spin-Wechselwirkungen in einem  $[\text{A}_9\text{X}]_4\text{-T}_4$ -System zu verstehen<sup>[6]</sup>. A-Teil ( $^1\text{H}$ ) und X-Teil ( $^{31}\text{P}$ ) verlieren hier bei starker P-Ni-P-Wechselwirkung völlig ihre nach erster Ordnung zu erwartende Struktur. Eine Deutung der Spektren durch die Annahme von Austauschvorgängen scheint aufgrund der ergebnislosen Temperaturvariation ausgeschlossen.

Im Raman-Spektrum (He-Ne-Laser) von kristallinem (1) beobachtet man bei  $196\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande, die in Übereinstimmung mit Messungen am  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  (7) einer Valenzschwingung des  $\text{NiP}_4$ -Tetraeders zuzuordnen ist.

Dazu kommen im Bereich 200 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  für den Raman- und den IR-Effekt alle für den Liganden charakteristischen Schwingungen, die nach Maßgabe der tetraedrischen Molekülgeometrie alternierende Intensitäten aufweisen.

Die bemerkenswerten Eigenschaften von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$  machen deutlich, daß stark elektronegative Substituenten an den Phosphoratomen *keine* notwendige Bedingung für eine hohe Stabilität eines Metall(0)-Phosphan-Komplexes sind. Es überrascht so nicht, daß inzwischen auch verwandte Komplexe von Eisen und Kobalt dargestellt werden konnten<sup>[8] [\*\*]</sup>.

Eingegangen am 3. August 1970 [Z 283a]

[\*] Dr. H. F. Klein und Prof. Dr. H. Schmidbaur  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Ein Teil der Analysen und der hier beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen wurde am Department of Chemistry der University of Edinburgh mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie des Science Research Council ausgeführt. H. S. dankt Prof. E. A. V. Ebsworth für die dafür zur Verfügung gestellten experimentellen Möglichkeiten.

[2] J. Browning, C. S. Cundy, M. Green u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. A 1969, 20, berichteten über Reaktionen, bei denen das intermediäre Auftreten von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$  vermutet werden kann. Diese Verbindung war auch schon von G. Wilke u. B. Bogdanovič, Angew. Chem. 73, 756 (1961), erwähnt worden.

[3] R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 319 (1968).

[4] Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung  $C_{12}H_{36}P_4Ni$ .

[5] M. Grayson u. E. J. Griffith: Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, Interscience, New York 1967, S. 238, 248, 414.

[6] C. W. Haigh, *J. chem. Soc. A* 1970, 1682.

[7] L. A. Woodward u. J. R. Hall, Spectrochim. Acta 16, 654 (1960).

[8] H. F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (23. 10. 1970): Über (I) wurde inzwischen auch von anderer Seite berichtet (C. A. Tolman, J. Amer. chem. Soc. 92, 2956 (1970)). Die angegebenen Eigenschaften (Fp,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR) stimmen mit unseren Ergebnissen befriedigend überein. Das dort verwendete Darstellungsverfahren ist jedoch verschieden und entspricht dem von Wilke et al. für das Äthylhomologe erarbeiteten Syntheseprinzip [2].

**Tetrakis(trimethylphosphan)hydridokobalt(I)  
und -dihydrido-eisen(II)**

Von *Hans-Friedrich Klein*<sup>[\*]</sup>

Die unerwartete Stabilität von Tetrakis(trimethylphosphan)-nickel(0) <sup>[1]</sup> ließ Versuche zur Synthese analoger Tetrakis(trimethylphosphan)metallhydride vom Typ  $L_4CoH$  und  $L_4FeH_2$  erfolgversprechend erscheinen. Solche Verbindungen, die neuerdings wegen ihres Pseudorotationsverhaltens (stereochemical nonrigidity) besonderes Interesse finden <sup>[2, 3]</sup>, waren bisher nur mit Phosphanen L bekannt, in denen die Phosphoratome wenigstens einen elektronenanziehenden Substituenten aufweisen <sup>[2-5]</sup>.

Die Kobaltverbindung  $[(CH_3)_3P]_4CoH$  (1) kann in der Tat leicht erhalten werden, wenn  $Co^{2+}$  in alkalischer wäßriger Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Trimethylphosphan reduziert wird. Die Isolierung des Produkts durch Extraktion mit Petroläther und anschließende Sublimation entspricht im wesentlichen der beim  $Ni[P(CH_3)_3]_4$  angewendeten Methode<sup>(1)</sup>. Als eine zweite Möglichkeit zur Darstellung erwies sich die Reduktion von  $[(CH_3)_3P]_2CoCl_2$  mit  $LiAlH_4$  in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von  $(CH_3)_3P$ .

Die Reduktion von  $\text{FeCl}_2$  durch  $\text{LiAlH}_4$  in THF bei gleichzeitiger Anwesenheit von Trimethylphosphan ergibt analog  $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4\text{FeH}_2$  (2), das sich nach Extraktion der vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsmischung mit Petroläther im Vakuum sublimieren läßt.

(1) und (2) bilden bei Raumtemperatur gelbe bzw. gelbbraune Kristalle, die bei 70 bzw. 80–90 °C/1 Torr unzerlegt sublimieren und sich unter Stickstoff erst bei 180 bis 190 °C zersetzen. Beide Verbindungen sind in unpolaren Solventien gut löslich und werden im gelösten sowie im kristallinen Zustand durch Luftsauerstoff nur langsam oxidiert. Sie haben somit nicht mehr den pyrophoren Charakter des  $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[1]</sup>. NMR-Messungen zeigen wiederum Diamagnetismus an.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[6]</sup> treten neben den Resonanzen der  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Protonen die vielfach aufgespaltenen Signale der Hydridliganden auf. (1) zeigt hierfür bei 20 °C das symmetrische 1:4:6:4:1-Quintett mit  $|\text{J}(\text{HCoP}_4)| = 32 \text{ Hz}$  und  $\tau = 26.5 \text{ ppm}$  gegen TMS. Der rasche Platzwechsel der axialen und äquatorialen Phosphanliganden führt offenbar schon bei Raumtemperatur zur völligen NMR-Äquilibrierung der Phosphoratome an der trigonalen Bipyramide.

Bei (2) stellt sich die  $\text{H}_2\text{Fe}$ -Resonanz wenig unterhalb Raumtemperatur noch als Dublett von Triplets dar, das erst beim Erwärmen auf > 30 °C zu kollabieren beginnt. Für die somit bei 10 °C noch nicht äquivalenten Paare axialer und äquatorialer Phosphoratome einer *cis*-oktaedrischen Konfiguration wurden die Werte  $|\text{J}(\text{H}_2\text{FeP}_{\text{cis}})| = 72$  und  $|\text{J}(\text{H}_2\text{FeP}_{\text{trans}})| = 26 \text{ Hz}$  gemessen ( $\tau = 23.3 \text{ ppm}$ ). In (2) ist somit der Ligandenplatzwechsel nicht nur gegenüber der Kobaltverbindung (1), sondern auch gegenüber analogen oktaedrischen Hydriden vom Typ  $\text{L}_4\text{FeH}_2$  stark verlangsamt<sup>[2–3]</sup>. Hierfür dürften vor allem sterische Gründe verantwortlich sein. Es ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz eines *trans*-oktaedrischen Isomeren.

Die IR-Spektren von (1) und (2) enthalten jeweils starke Absorptionen im Metallhydrid-Bereich, die mit  $\nu\text{CoH} = 1885$  und mit  $\nu\text{FeH}_2 = 1795 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den entspre-

chenden Banden der analogen  $\text{PF}_3$ -Komplexe<sup>[5]</sup> nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Hydridwasserstoffatome in (1) und (2) im Gegensatz zu denen analoger Carbonyl- oder Trifluorophosphanmetallhydride *keinen sauren Charakter* mehr zeigen. Weder mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Laugen noch mit der außerordentlich starken Base Trimethylmethylenphosphoran<sup>[7]</sup> kann eine Deprotonierung zum Anion  $[\text{Co}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]^-$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]^{2-}$  erreicht werden. Selbst längeres Erwärmen eines Gemisches aus  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  und (1) auf 80 °C bewirkt keinen Protonentransfer. Diese Beobachtungen unterstreichen die Bedeutung des induktiven Effekts der phosphorständigen Liganden für die Reaktivität der Metallhydridfunktion.

Eingegangen am 3. August 1970 [Z 283b]

[\*] Dr. H. F. Klein

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 82, 885 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 11 (1970).

[2] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1068 (1970).

[3] P. Meakin, L. J. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3482 (1970).

[4] W. Kruse u. R. H. Atalla, *Chem. Commun.* 1968, 921.

[5] Th. Kruck, *Angew. Chem.* 79, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 53 (1967).

[6] Ich danke Herrn Dr. D. Scheutzw, Würzburg, für die Aufnahme zahlreicher Spektren im Hochfeldbereich  $\tau > 10 \text{ ppm}$ .

[7] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

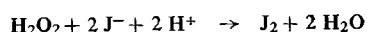
### Katalysierte Reaktionen in der analytischen Chemie

Von Dieter Klockow[\*]

Kinetische Analysenverfahren unter Anwendung katalysierter Reaktionen sind heute zu einem äußerst wichtigen Teilgebiet der Spurenanalytik geworden. Mit zum Teil ausgeprägter Selektivität (besonders bei enzymatischen Reaktionen) können katalytisch aktive Substanzen im Konzentrationsbereich von einigen ppm bis herunter zu Bruchteilen von ppb erfaßt werden.

Die Methoden zur Bestimmung von Katalysatorkonzentrationen aus kinetischen Daten lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen, in differentielle Methoden (differentielle Form der Geschwindigkeitsgleichung) und integrale Methoden (integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung). Die erstgenannten Methoden sind auf einen relativ kurzen Abschnitt des Reaktionsablaufes begrenzt, in welchem die Konzentrationen der Reaktionspartner und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch konstant bleiben.

Als Variante dieser differentiellen Methoden ist ein kürzlich beschriebenes Bestimmungsverfahren für Molybdänspuren (0.01–0.2 ppm) anzusehen, bei dem man mit einem Potentiostaten arbeitet<sup>[1]</sup>. Hierbei wird der Ablauf der durch Molybdän katalysierten Reaktion



messend verfolgt. Ein Reaktionspartner (Wasserstoffperoxid) wird im Überschuß vorgegeben und der andere (Jodid) in Form einer Standardlösung aus einer automatischen Bürette in dem Maße zum Reaktionsgemisch zugeetzt, wie dies zum Aufrechterhalten eines definierten, vorgegebenen elektrochemischen Potentials erforderlich ist.

Die registrierte Zugabegeschwindigkeit der Bürette ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die Katalysatorkonzentration.

Mit der gleichen Arbeitstechnik wurde auch die durch Zirkonium katalysierte Reaktion zwischen Perborat und Jodid untersucht. Unter geeigneten Bedingungen wirkt Fluorid in diesem System stark inhibierend und kann dementsprechend in sehr geringen Konzentrationen (0.4–4 ppb) bestimmt werden<sup>[2]</sup>.

Eine interessante neue Anwendung haben katalysierte Reaktionen bei der Endpunktsindikation in der Maßanalyse gefunden. Wird ein Katalysator K, der die Reaktion zwischen zwei Stoffen A und B beschleunigt, durch eine schnelle Reaktion mit einem Inhibitor R stöchiometrisch blockiert, so kann bei einer Titration von R mit einer Lösung von K in Anwesenheit von A und B als Indikatorgemisch der Endpunkt am Ablauf der Reaktion zwischen A und B erkannt werden. Als Beispiel diene die Titration von  $\text{Ag}^+$ -Ionen (R) mit Jodidmaßlösung (K) unter Verwen-

[\*] Dr. D. Klockow

Chemisches Laboratorium der Universität,  
Lehrstuhl für Analytische Chemie  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Weisz, D. Klockow u. H. Ludwig, *Talanta* 16, 921 (1969).

[2] D. Klockow, H. Ludwig u. M. A. Giraudo, *Anal. Chem.*, im Druck.

[3] H. Weisz u. U. Muschelknautz, *Z. Anal. Chem.* 215, 17 (1966).

[4] H. Weisz u. T. Janjič, *Z. Anal. Chem.* 227, 1 (1967).

[5] H. Weisz u. D. Klockow, *Z. Anal. Chem.* 232, 321 (1967).

[6] H. Weisz, T. Kiss u. D. Klockow, *Z. Anal. Chem.* 247, 244 (1969); H. Weisz u. T. Kiss, *ibid.* 249, 302 (1970).

[7] D. Klockow u. L. García Beltrán, *Z. Anal. Chem.* 249, 304 (1970).