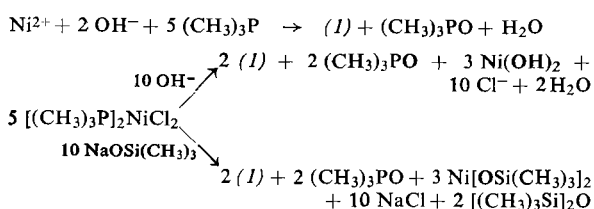


Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) [1]

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

In einer derzeit gültigen Vorstellung vom Bindungszustand der Phosphan-Komplexe von Übergangsmetallen kommt der π -Acceptorwirkung der Liganden besondere Bedeutung zu. Über den π -Rückbindungseffekt soll danach die durch die σ -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 vergl ühen 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^[4] 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 ^1H -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 Hexamethyldisiloxan). Die Satellitensignale der ^1H - ^{13}C -Kopplung, mit $^1J(\text{HC}) = 125.5$ Hz, zeigen die gleiche Signalverbreiterung. Ebenso enthält das ^{31}P -NMR-Spektrum nur eine einzige verbreiterte Linie ($\delta = +23.2$ ppm in Benzol gegen 85-proz. H_3PO_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^[5]. Die Signalformen sind als Resultat der vielfältigen Spin-Spin-Wechselwirkungen in einem $[\text{A}_9\text{X}]_4\text{-T}_4$ -System zu verstehen^[6]. A-Teil (^1H) und X-Teil (^{31}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 cm^{-1} eine starke Bande, die in Übereinstimmung mit Messungen am $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (7) einer Valenzschwingung des NiP_4 -Tetraeders zuzuordnen ist.

Dazu kommen im Bereich 200 bis 4000 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^{[8] [**]}.

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, ^1H - und ^{31}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*^[*]

Die unerwartete Stabilität von Tetrakis(trimethylphosphan)-nickel(0) ^[1] 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 ^[2, 3], waren bisher nur mit Phosphanen L bekannt, in denen die Phosphoratome wenigstens einen elektronenanziehenden Substituenten aufweisen ^[2-5].

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⁽¹⁾. 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 FeCl_2 durch 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.