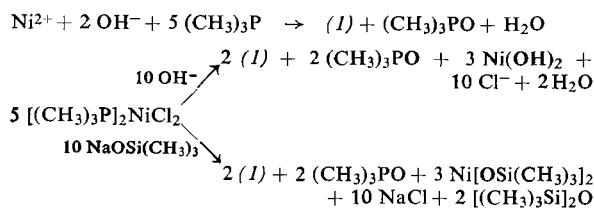


### Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) [1]

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 Trifluorophosphan- 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 *Trialkylphosphan*-liganden 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  $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ , (1). Er entsteht auch bei der Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$  mit alkoholischer Kalilauge sowie mit Natrium-trimethylsilylanolat in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran.



Durch Extraktion mit Hexan oder durch Sublimation bei verminderter 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 verglühren 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  $^{1\text{J}}(\text{HC}) = 125.5$  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  $[\text{A}_9\text{X}]_4\text{-T}_d$ -System zu verstehen<sup>[6]</sup>. A-Teil ( $^1\text{H}$ ) und X-Teil ( $^{31}\text{P}$ ) verlieren hier bei starker  $\text{P-Ni-P}$ -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  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ <sup>17</sup> einer Valenzschwingung des  $\text{NiP}_4$ -Tetraeders zuzuordnen ist.

Dazu kommen im Bereich 200 bis 4000 cm<sup>-1</sup> 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. Bogdanović, 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 (1) 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 -dihydridoeisen(II)

Von Hans-Friedrich Klein [\*]

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  $[(CH_3)_3P]_4CoH$  (I) 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.