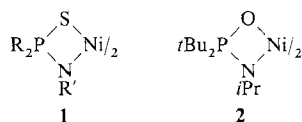


- [15] J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 683–691; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 928–929.
- [16] Ähnliche Abstände wurden in Boratiränen beobachtet: M. A. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2155–2163, zit. Lit.
- [17] Der relativ kurze B2-C1-Abstand (152.8(5)) zeigt zusammen mit dem im Vergleich zu C2-B1 (158.7(4)) langen C1-B1-Abstand (162.6(4)) C-B-Hyperkonjugation der C-B-Bindung des gespannten Dreirings mit dem leeren p-Orbital an B2 an, vgl. [18].
- [18] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 186–187.
- [19] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680.
- [20] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 369–370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369–370.
- [21] **9b** ist analog zu **9a** aus 2-Butin und dem in Lit. [10] beschriebenen Borandiyboriran (dort **6**) zugänglich.
- [22] Nur für C1 kann $\delta(^{13}\text{C})$ von **5a** nicht als Grenzwert für $\delta(^{13}\text{C})$ von **5b** übernommen werden.

Bis(*P,P*-di-*tert*-butylphosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,O*)nickel(II), ein paramagnetischer planarer Komplex

Von Thomas Frömmel, Wilfried Peters,
Hartmut Wunderlich und Wilhelm Kuchen*

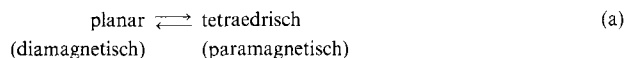
Nickelkomplexe des allgemeinen Typs **1** liegen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln zumeist monomer vor, und die Ni-Zentren sind tetrakoordiniert. Je nach R und R' sind sie entweder dia- oder paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} \approx 3.1\text{--}3.3$ B.M. bei Raumtemperatur)^[1]. Das Elektronenspektrum der diamagnetischen Verbindungen dieser Reihe zeigt keine Absorptionsbanden bei Wellenzahlen $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$, während in den Spektren der paramagnetischen Komplexe eine Absorptionsbande bei ca. 6500 cm^{-1} sowie eine breite Bande relativ hoher Intensität mit einem Maximum bei ca. $16\,500\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Die Spektren der paramagnetischen Komplexe ließen sich unter der vereinfachenden Annahme einer T_d -Symmetrie (statt C_2 -Symmetrie) mit der Ligandenfeldtheorie erklären. Aufgrund dieser magnetischen und spektroskopischen Kriterien ordneten wir den verschiedenen Komplexen **1** eine planare oder tetraedrische Koordinationsgeometrie zu. Daß diese im Falle von **1** zutreffen, konnte durch röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen werden, die für **1a** einen planaren *trans*-NiN₂S₂-Chromophor und für **1c** eine verzerrt-tetraedrische Struktur ergaben^[1c].



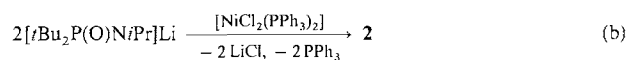
a, R = *t*Bu, R' = Et; **b**, R = Me, R' = *cyclo*-C₆H₁₁;
c, R = *t*Bu, R' = *cyclo*-C₆H₁₁

Einige Verbindungen **1** zeigen allerdings anormale magnetische Momente ($\mu_{\text{eff}} < 2.8$ B.M., spin-only-Wert für zwei ungepaarte Elektronen), die bei den gelösten Komplexen stark mit der Temperatur variieren. So ist z.B. **1a** im Festzustand diamagnetisch und zeigt im Remissionsspektrum keine Absorptionsbande $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$. In Lösung ist dieser Komplex jedoch paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 1.52$ (353 K)–

0.98 B.M. (273 K)) und zeigt eine schwache Absorption bei ca. 6500 cm^{-1} . **1b** hingegen zeichnet sich sowohl im Festzustand ($\mu_{\text{eff}} = 1.18$ B.M. (280 K), Curie-Weiss-Verhalten zwischen 290–90 K), als auch in Lösung ($\mu_{\text{eff}} = 2.56$ (343 K)–0.65 B.M. (233 K)) durch anormales magnetisches Verhalten aus und zeigt in beiden Fällen die für tetraedrische Komplexe des Typs **1** charakteristischen Absorptionen, hier unter anderem bei 6600 cm^{-1} . Wir erklärten diese Befunde mit dem Vorliegen eines Konglomerats der beiden Isomere in festem **1b** und mit einem Isomerengleichgewicht (a) in den Lösungen von **1a** und **1b**, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verlagert^[1d].



Wir synthetisierten nun nach Gleichung (b) den Phosphinsäureamidatokomplex **2**. Dieser bildet olivgrüne Kristalle, die in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und die sich bei Zutritt feuchter Luft allmählich zersetzen. In Benzol liegt der Komplex monomer vor.



Der Komplex **2** zeigt folgende Charakteristika: Magnetische Eigenschaften: $\mu_{\text{eff}} = 3.40$ B.M. (297 K), Curie-Weiss-Verhalten von 293 bis 90 K (Festzustand!); $\mu_{\text{eff}} = 3.49$ B.M. (293 K), Curie-Weiss-Verhalten von 293–190 K (Lösung in CD₂Cl₂!). Elektronenspektren ($\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$; $\epsilon [\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ in Klammern): 6800(77), 12 220(36), 16 780(152), 18 330(162) (in Toluol); 7300 (in Transmission, Einkristallaufnahme)^[2]; 7300, 17 300 (in Remission, Pulverspektrum, BaSO₄ als Standard). Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** zeigt eine Resonanz bei $\delta = -835$ (CD₂Cl₂, 293 K), die im Gegensatz zu der des thioanalogen Komplexes^[1c,9] ($\delta = +127$, 293 K, Toluol) außerordentlich stark zu hohem Feld verschoben ist^[1d]. Im Gegensatz zu **1b** zeigt also **2**, im festen und im gelösten Zustand, Curie-Weiss-Verhalten sowie ein magnetisches Moment, wie man es im allgemeinen bei tetraedrischen Ni^{II}-Komplexen beobachtet. Darüber hinaus findet sich in den Elektronenspektren beider Phasen eine ausgeprägte Absorptionsbande bei einer Wellenzahl $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$, die allerdings in den Spektren der Festsubstanz um 500 cm^{-1} zu höheren Werten verschoben ist. Aber auch sonst unterscheiden sich Festkörper- und Lösungsspektren von **2** im Habitus (im Gegensatz zu den entsprechenden Spektren von **1c**, die praktisch gleich sind^[1d]).

Legt man die eingangs angeführten Kriterien zugrunde, so sollte **2** sowohl im Festkörper als auch in Lösung tetraedrisch sein. Um so größer war daher unsere Überraschung, als die Kristallstrukturanalyse^[3] zeigte, daß das Ni^{II}-Zentrum zwar tetrakoordiniert ist, dieser Komplex aber den exakt planaren Chromophor *trans*-NiN₂O₂ enthält^[4] (Abb. 1). **2** ist demnach unseres Wissens der erste paramagnetische planare Ni^{II}-Komplex, dessen Koordinationsgeometrie röntgenographisch gesichert wurde.

Nach der einfachen Ligandenfeldtheorie ist für planare Ni^{II}-Komplexe sowohl eine low-spin- als auch eine high-spin-Form denkbar. Die bisherige Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß bei den planaren Komplexen die Spinpaarungsenergie stets kleiner ist als die durch die Feldstärke des Liganden und durch eine eventuelle Symmetrierniedrigung des Ligandenfeldes bedingte Ternaufspaltung. Im Gegensatz zu **1** ist dies

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. T. Frömmel, Dr. W. Peters,
Dr. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf

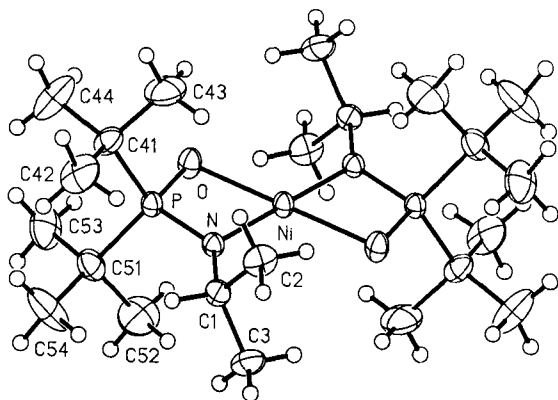


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** (Ellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Komplex hat die Eigensymmetrie $\bar{1}-C_1$. Eine höhere Koordinationszahl der Ni-Atome als vier kann ausgeschlossen werden, da sich folgende kürzeste Abstände zu Atomen benachbarter Moleküle errechnen: Ni-H 509, Ni-C 586 pm. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Ni-N 190.3(2), Ni-O 210.3(2), P-O 151.7(2), P-N 160.4(2), P-C41 184.9(3), P-C51 185.5(3), N-C1 148.0(3); N-Ni-O 74.2(1), Ni-N-P 94.5(1), N-P-O 101.7(1), P-O-Ni 89.6(1), Ni-N-C1 131.4(2), P-N-C1 134.0(2) [5].

bei **2**, vermutlich als Folge des Austauschs von S durch O, nicht mehr der Fall. Dementsprechend finden sich im Elektronenspektrum von **2** Absorptionsbanden bei Energien, die mit denen der tetraedrischen Komplexe **1** vergleichbar sind. Eine Zuordnung der Koordinationsgeometrie auf der Basis magnetischer und spektroskopischer Kriterien allein ist also im Falle von **2** nicht möglich.

Ob die planare Struktur von **2** auch in Lösung beibehalten wird, ist noch unbestimmt. Magnetisch verhält sich der Komplex zwar in beiden Phasen weitgehend gleich, jedoch unterscheiden sich, wie erwähnt, die Elektronenspektren von festem und gelöstem **2**.

Experimentelles

Magnetische Messungen erfolgten nach Faraday (Festschmelze) und nach Evans (Lösung) [6]. ^{31}P -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 200 (81.026 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, 85proz. H_3PO_4).

2: 92 mmol $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPr}$ (farblose Nadeln aus Toluol, $F_p = 194^\circ\text{C}$, $\delta(^{31}\text{P}) = 57$ (Toluol), hergestellt aus $t\text{Bu}_2\text{PNHPr}$ [7] und 30proz. H_2O_2 in Toluol unter Anlehnung an Lit. [8]) werden in 20 mL THF mit 92 mmol n -Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan) versetzt, und es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wird langsam zu 46 mmol $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ getropft. Danach rührt man die entstandene klare Lösung weitere 2 h und entfernt anschließend bei Raumtemperatur die Lösungsmittel im Vakuum. Nach Aufnehmen des Rückstands in wenig Toluol zentrifugiert man die Suspension und beläßt die erhaltene klare Lösung einige Zeit im Kühlschrank. Hierbei scheidet sich **2** in olivgrünen hydrolyseempfindlichen Kristallen ab, die sich bis ca. 270°C nicht merklich verändern. Ausbeute ca. 45%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}_2$ ($M_r = 495.3$), korrekte Elementaranalyse, Molekülmasse (kryoskopisch in Benzol): 503 (0.207 molal), 507 (0.092 molal); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, TMS): $\delta_{\text{POCH}} = 0.5$, $\delta_{\text{PNCH}} = 199$, $\delta_{\text{NCH}} = 14.7$. Wegen der starken Verbreiterung der Signale wird keine Feinstruktur beobachtet.

Eingegangen am 21. November 1991 [Z 5033]

[1] a) W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 231–233; b) M. Fuchs, W. Kuchen, W. Peters, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1569–1580; c) A. Deeg, W. Kuchen, D. Langsch, D. Mootz, W. Peters, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 119–132; d) D. Langsch, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1989**.

[2] Die Einkristalltransmissionsspektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. J. Mink, Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf (Direktor Prof. Dr. H.-H. Schmidtke), mit einem IFS-113v-Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen. Beiden Herren gilt unser Dank.

[3] $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}_2$ ($M_r = 495.3$): Raumgruppe $P2_1/n$ (vollreduzierte Zelle, Ursprungswahl 2), $a = 901.1(1)$, $b = 1507.0(2)$, $c = 1062.2(1)$ pm, $\beta = 97.42(1)^\circ$, $V = 1.4303(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ mg mm}^{-3}$, $\mu = 0.81 \text{ mm}^{-1}$.

Kristallgröße $0.4 \times 0.45 \times 0.45 \text{ mm}^3$, Syntex/Siemens-Vierkreisdiffraktometer P_2/P^3 , 4568 Reflexe ($4 < 2\theta < 60^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, $\omega:2\theta$ -Scan, von 4185 symmetrieunabhängigen Reflexen 2675 beobachtet ($F > 3\sigma_F$). Lösung und Verfeinerung: SHELXTL-Plus, $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0009 F^2$, 133 Parameter, $R = 0.049$, $R_w = 0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55891, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] **2** bildet Kristalle mit Kantenlängen von ca. 0.4 mm bis ca. 2 mm, wobei die kleineren zur Kristallstrukturbestimmung und die größeren zu den magnetischen und spektroskopischen Messungen ausgewählt wurden. Um Inhomogenitäten des Materials auszuschließen, wurden an Spaltstücken eines großen Kristalls die kristallographischen Daten und das Einkristalltransmissionsspektrum nochmals bestimmt. Hier bestätigte sich der Verbund von *trans*-planarem Chromophor und der Absorptionsbande bei 7300 cm^{-1} .

[5] Der Ni-N-P-O-Vierling ist innerhalb von $\pm 0.5 \text{ pm}$ planar, die Bindungswinkel am N ($94.5(1)^\circ$), P ($101.7(1)^\circ$) und Ni ($74.2(1)^\circ$) sind signifikant kleiner als in **1c** ($100.5(1)$, $102.1(1)$ und $80.7(1)^\circ$), nur der Winkel am O ist hier mit $89.6(1)^\circ$ deutlich größer als der entsprechende Winkel am S in **1c** mit $76.6(1)^\circ$. Der Abstand Ni-N ist mit $190.3(2) \text{ pm}$ in **2** unerwartet kurz im Vergleich mit dem in **1c** ($194.7(1) \text{ pm}$).

[6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.

[7] W. Kuchen, D. Langsch, W. Peters, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1990**, *54*, 55–61.

[8] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2351–2355.

[9] **Anmerkung bei der Korrektur (27. März 1992)**: Eine Röntgenstrukturanalyse hat inzwischen für den zu **2** thioanalogen Komplex Bis(*P,P*-di-*tert*-butylthiophosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,S*)nickel(II) eine verzerrt tetraedrische Struktur ergeben.

Nachweis der katalytischen Aktivität eines nackten Metallclusters in der Gasphase**

Von Patrick Schnabel, Konrad G. Weil und Manfred P. Irion*

Nackte Metallcluster in der Gasphase sind im allgemeinen koordinativ stark ungesättigt. Sie eignen sich nicht nur als Modellsubstanzen für die heterogene Katalyse, sondern sollten selbst höchst selektive und effektive Katalysatoren sein. Daher wird die Erforschung ihres chemischen Verhaltens oft mit der Suche nach solchen neuen Katalysatoren begründet. Trotz zahlloser Anstrengungen^[1, 2] wurde unseres Wissens bisher jedoch noch keine durch einen Gasphasen-Metallcluster katalysierte Synthese entdeckt^[3].

Vor kurzem hatten wir beobachtet, daß von einer Verteilung von Eisencluster-Ionen Fe_n^+ ($n = 2-13$), die in der ICR-Zelle eines Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-(FT-ICR)-Massenspektrometers^[4] gespeichert und in dieser Zeit dem Reaktivgas NH_3 bei ca. 10^{-7} mbar ausgesetzt wurden, nur Fe_4^+ unter Dehydrierung von Ammoniak zu den Zwischenprodukten $[\text{Fe}_4(\text{NH})]^+$ und $[\text{Fe}_4(\text{NH})_2]^+$ abreagierte^[5]. Bei der Ammoniaksynthese wird die Bildung intermediärer Verbindungen von (NH) mit den Eisenatomen auf der Oberfläche des Festkörperkatalysators postuliert^[9], die den von uns beobachteten Ionen ähnlich sind. Trotzdem konnte auch diese Reaktion nicht als Beispiel einer Gasphasenkatalyse durch einen nackten Metallcluster gelten.

Erstmals haben sich nun klare Hinweise auf eine solche katalytische Aktivität ergeben^[10]. Werden in einer ICR-Zelle Fe_n^+ -Ionen gespeichert, daraus Fe_4^+ -Ionen durch Hochfrequenz(HF)-Ejektionspulse isoliert^[11] und den Kohlenwasserstoffen Ethen oder Cyclopropan (bei ca. 10^{-7} mbar)

[*] Dr. M. P. Irion, Dipl.-Ing. P. Schnabel, Prof. Dr. K. G. Weil, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 20, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Röhm-Stiftung gefördert. Sie ist Teil der Dissertation von P. Schnabel (Darmstadt, D17).