

Stabile Methylnickelverbindungen, III¹⁾**Methyl(trimethylphosphin)nickel-amid und -fluorid**

Hans-Friedrich Klein* und Hans H. Karsch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 5. April 1973

Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Methylnickelkomplexe $[\text{L}(\text{CH}_3)\text{NiX}]_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{NH}_2$, $p\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F) werden mitgeteilt. Kovalenter Charakter und Diamagnetismus ermöglichen spektroskopische Untersuchungen in Lösung. Dimeres Methyl(trimethylphosphin)nickelamid kristallisiert in der *trans*-Form, steht in Lösung aber wie das entsprechende isoelektronische Hydroxid im solvensabhängigen Gleichgewicht mit seinem *cis*-Isomeren. Dagegen tritt das Fluorid ($\text{X} = \text{F}$) nur in der *trans*-Form auf.

Zweikernige Methylnickelkomplexe mit ungleichen anionischen Liganden $\text{L}(\text{CH}_3)\text{NiXYNi}(\text{CH}_3)\text{L}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Y} = \text{OCH}_3$, F , Cl ; $\text{X} = \text{F}$, $\text{Y} = \text{OCH}_3$, Cl ; $\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Y} = \text{Cl}$) nehmen nur die *cis*-Konfiguration an. In diesen Molekülen wird durch den unterschiedlichen *trans*-Einfluß jeweils zweier Liganden eine spezifische Orientierung wirksam, die das schwächere Nucleophil gegenüber von zwei NiCH_3 -Gruppen und das stärkere in *trans*-Position zu zwei Phosphinliganden eintreten läßt. Bei 35°C macht ein rascher Ligandenaustausch, der durch Zusatz von Trimethylphosphin beschleunigt wird, die NMR-Spektren der meisten Komplexe täuschend einfach. Erst bei tieferen Temperaturen werden alle erwarteten Kopplungen gefunden.

In Molekülen mit Fluoridbrücken werden durch Kerndoppelresonanz erstmals die Vorzeichen der Kopplungskonstanten $trans^2J(\text{PF})$ (>0), $cis^2J(\text{PF})$ (>0), $cis^3J(\text{PH})$ (>0), $trans^3J(\text{FH})$ (<0), $cis^3J(\text{FH})$ (>0) und $^4J(\text{FH})$ (>0) gegen $^2J(\text{PH})$ (<0) bestimmt. Die ungewöhnlich niedrigen Frequenzen der ^{19}F -Resonanzen weisen diesen Verbindungen eine Sonderstellung innerhalb der Übergangsmetall-Fluoride zu.

Stable Methylnickel Compounds, III¹⁾**Methyl(trimethylphosphine)nickel Amide and Fluoride**

Syntheses and properties of the new dinuclear methylnickel complexes $[\text{L}(\text{CH}_3)\text{NiX}]_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{NH}_2$, $p\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F) are reported. Covalent character and diamagnetism render spectroscopic investigations in solution possible. Thereby the dimeric methyl(trimethylphosphine)nickelamide is shown to crystallize in the *trans*-form while in solution — similar as the corresponding hydroxide — solvent dependent equilibria with the *cis*-isomer are established. The fluoride ($\text{X} = \text{F}$) exists in the *trans*-form only.

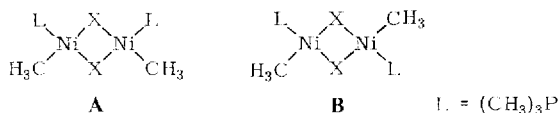
Dinuclear methylnickel complexes with different anionic ligands $\text{L}(\text{CH}_3)\text{NiXYNi}(\text{CH}_3)\text{L}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Y} = \text{OCH}_3$, F , Cl ; $\text{X} = \text{F}$, $\text{Y} = \text{OCH}_3$, Cl ; $\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{Y} = \text{Cl}$) assume the *cis*-configuration. In these molecules the different *trans*-influences of two and two ligands produce a specific orientation so that the weaker nucleophil is directed

¹⁾ II. Mitteil.: H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **106**, 1433 (1973).

in opposite position to two NiCH_3 -groups, while the stronger occupies the *trans* position to the phosphine ligands. At 35°C a rapid exchange of ligands which is enhanced by addition of trimethylphosphine gives rise to deceptively simple n.m.r. spectra. Only at low temperatures all expected couplings are observed.

In molecules containing fluoride bridges for the first time the signs of coupling constants $^{\text{trans}}J(\text{PF})$ (>0), $^{\text{cis}}J(\text{PF})$ (>0), $^{\text{cis}}J(\text{PH})$ (>0), $^{\text{trans}}J(\text{FH})$ (<0), $^{\text{cis}}J(\text{FH})$ (>0) and $^4J(\text{FH})$ (>0) relative to $^2J(\text{PH})$ (<0) are determined by means of nuclear double resonance. The unusually low frequencies of ^{19}F resonances assign an exceptional position to these compounds among the fluorides of transition metals.

Kürzlich beschrieben wir¹⁾ erstmals Methyl(trimethylphosphin)nickel-hydroxid und einige verwandte Verbindungen mit Ni_2O_2 -Vierringstruktur. Die einzelnen Vertreter dieser Reihe erscheinen in unterschiedlichem Verhältnis ihrer *cis*- und *trans*-Formen **A** und **B**.



Die Lage des Gleichgewichts $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ lässt sich durch das Lösungsmittel beeinflussen; möglicherweise unterscheiden sich die Strukturen der Moleküle in Lösung und im Kristall. **A** ist im Gleichgewicht begünstigt, wenn verschiedene Brückenköpfe **X** mit großen elektronischen Unterschieden den Vierring bilden. Dabei besetzt der schwächer nucleophile Ligand bevorzugt die Position *trans* zu zwei NiCH_3 -Gruppen. Solche gemischt verbrückten Komplexe ließen sich in Lösung zwar leicht ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht isolieren.

Deshalb lag es nahe, auch die zur OR-Gruppe isoelektronischen Liganden NR_2 und **F** als potentielle Brückenbildner zu testen. Dabei sollte sich erweisen, ob die dirigierende Wirkung so unterschiedlicher Liganden in Gemischen verbrückter Komplexe ausreicht, um die Gleichgewichte eindeutig zugunsten der *cis*-Form **A** zu verschieben und ihre Isolierung zu ermöglichen.

Quadratisch planare Metallkomplexe mit brückenbildenden *Amid*liganden sind in der ersten Reihe der Übergangsmetalle keine Seltenheit²⁾. Brauchbare Synthesen für derartige Verbindungen sind bekannt. Speziell Organonickelamide sind jedoch unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden.

Fluoridbrücken in Komplexen niederwertiger Übergangsmetalle sind hingegen nur in der 2. und 3. Übergangsreihe mit wenigen Beispielen (Pd^{2+} , Pt^{2+}) belegt^{3) *}. Ein Syntheseverfahren für die bisher unbekannten fluorverbrückten Ni^{2+} -Komplexe war daher neu zu entwickeln. Ein Studium von Alkyl(phosphin)nickelfluorid-Komplexen

²⁾ M. Kilner, *Advan. Organomet. Chem.* **10**, 115 (1972); W. D. McFadyen, R. Robson und H. Schaap, *Inorg. Chem.* **11**, 1777 (1972).

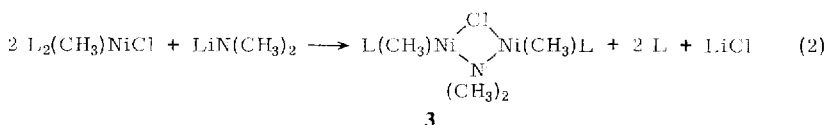
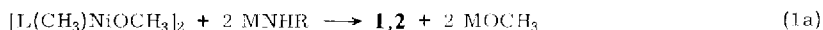
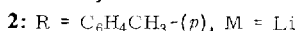
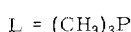
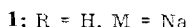
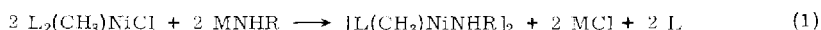
³⁾ R. D. W. Kemmit, R. D. Peacock und J. Stocks, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 846, und dort angegebene Lit.

^{*}) Assoziation über Fluorid-Brücken wurde kürzlich als Strukturprinzip eines dimeren Ti^{III} -Komplexes angenommen. R. S. P. Coutts, P. C. Wailes und R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **47**, 375 (1973).

erschien darüber hinaus auch besonders lohnend im Hinblick auf NMR-spektroskopische Information, die sich aus der Fülle der möglichen Spin-Spin-Wechselwirkungen der drei Kernsorten ^1H , ^{19}F und ^{31}P ergeben mußte.

Darstellung

Die zur Darstellung O-verbrückter Methylnickelkomplexe angegebenen Methoden¹⁾ lassen sich mit entsprechenden Abwandlungen auch für die Synthese von Methyl(trimethylphosphin)nickelamiden verwenden. So reagiert Methylbis(trimethylphosphin)nickelchlorid⁴⁾ mit NaNH_2 in Äther oder THF nach Gl. (1) und bildet **1** in hohen Ausbeuten:



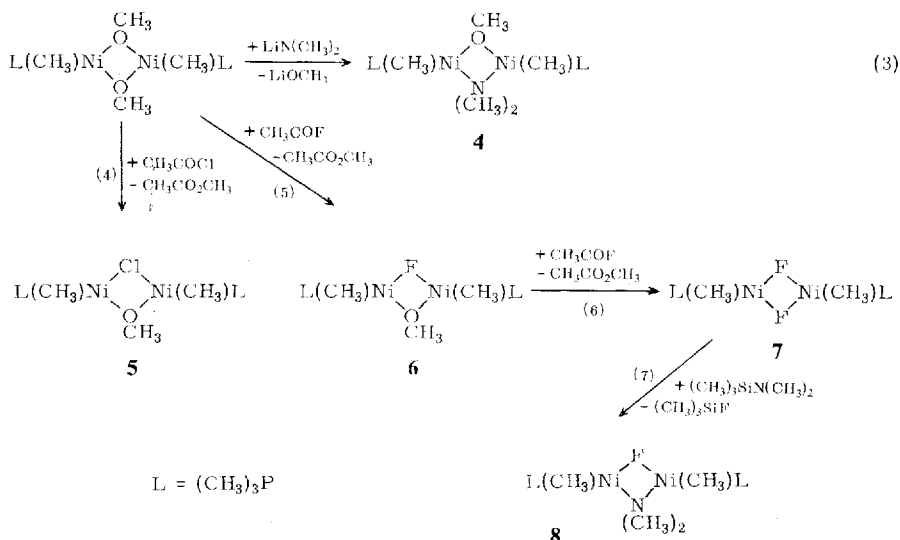
Ein intermediär auftretendes monomeres Methylbis(trimethylphosphin)nickelamid entzieht sich der Beobachtung offenbar dadurch, daß es rasch unter Phosphinabgabe dimerisiert. Ebenso liefert diese Reaktion mit dem Li-Salz des *p*-Toluidins das Methyl(trimethylphosphin)nickel-*p*-toluidid (**2**). Allerdings schließt sich hier bei 20°C und längeren Reaktionszeiten eine Zersetzung an. In ebenfalls glatter Reaktion substituieren Alkaliamide nach Gl. (1a) beide Brücken im dimeren Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat¹⁾ und bilden **1** und **2** neben Alkalimethylat. Mit Dimethylbis- oder -tris(trimethylphosphin)nickel reagiert NH_3 im Unterschied zu primären Alkoholen¹⁾ nicht.

Vollständige Zersetzung tritt ein, wenn statt des Natriumamids nach (1) stöchiometrische Mengen an $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ verwendet werden. Dagegen gelingt die Synthese eines gemischt verbrückten Komplexes **3** mit der Gl. (2) entsprechenden Menge an Metallamid.

Auch aus Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat und $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ wird bei stöchiometrischem Ansatz nach (3) ein gemischt verbrücktes Produkt **4** erhalten. Ein weiterer Zusatz von Lithiumsalz bewirkt aber auch hier bei der notwendigen Reaktionstemperatur von 0°C rasche Zersetzung.

Die Vielzahl der an einer NiOR-Funktion möglichen Substitutionsreaktionen eröffnet auch einen Zugang zu der neuen Verbindungsklasse der Organonickelfluoride. So substituiert schon wasserfreie Flußsäure die Methylatbrücken im Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat, jedoch verringern dabei die in Glasgefäßen unvermeidlichen Nebenreaktionen die Ausbeuten.

⁴⁾ H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).



Vorversuche hatten aber auch gezeigt, daß Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat in der Lage ist, mit Acylhalogeniden unter Esterbildung zu reagieren, wobei die Halogenid-Ionen als brückenbildende Elemente an das Metallatom treten. Acetylchlorid substituiert z. B. bei 20°C in Äther nach (4) nur eine Brücke und liefert das Chlorid-methylat **5**.

Ein Überschuß an Acetylchlorid greift die zweite Methylatbrücke nicht mehr an. Dimeres Methyl(trimethylphosphin)nickelchlorid¹⁾ kann daher auf diesem Wege nicht erhalten werden. Eine Reaktion an der NiCH₃-Funktion⁴⁾ wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Überraschenderweise bewirkt das sonst weniger reaktive Acetylfluorid in der analogen Reaktion sowohl eine einfache als auch eine doppelte Substitution der OCH₃-Brücken nach den Gleichungen (5) und (6).

Dabei läuft die erste Reaktion deutlich rascher ab, denn **6** wird nach kurzen Reaktionszeiten auch bei einem Überschuß von Acetylfluorid als Hauptprodukt erhalten. In Pentan als Lösungsmittel kristallisiert nämlich **6** schon nach wenigen Minuten aus und wird dann nur geringfügig mit weiterem Acetylfluorid nach (6) umgesetzt. In Methylcyclohexan reagiert der Methylnickelmethylat-Komplex mit zwei Äquivalenten Acetylfluorid in beiden Schritten, wobei sich schließlich nur **7** in Form brauner, blättriger Kristalle abscheidet. Daneben läßt sich Essigsäure-methylester als niedrigsiedende Komponente abtrennen.

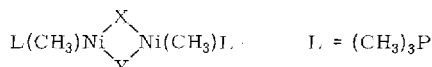
Geeignete Reaktionspartner mit hoher Affinität zum Fluorid-Ion können in **7** die Fluoridbrücken ersetzen. So überträgt etwa Dimethyl(trimethylsilyl)amin die Dimethylaminogruppe in glatter Reaktion auf den Nickelkomplex (**8**) und bildet Trimethylfluorsilan, Gl. (7).

Allerdings bleibt die Reaktion auch in Gegenwart von überschüssigem SiN-Reagens auf der ersten Stufe stehen. Eine Substitution der zweiten Fluoridbrücke tritt auch bei höheren Temperaturen nicht ein.

Eigenschaften

Die in Tab. 1 aufgeführten dimeren Methylnickelkomplexe sind gelbe bis braune kristalline Substanzen, die sich durch ihre Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln als kovalente Verbindungen erweisen. Die Methylnickel-Funktion macht sie allesamt luftempfindlich. Die meisten brückenbildenden Liganden werden bei Zutritt von Feuchtigkeit durch OH-Brücken ersetzt¹⁾. Trotz ihrer relativ hohen Zersetzungstemperaturen sind kristalline Proben mit Ausnahme der Verbindungen **6**–**8** auch unter N₂-Schutzgas bei Raumtemperatur in der Regel nicht länger als einige Tage stabil. Für längere Zeit werden sie deshalb besser bei –30°C aufbewahrt.

Tab. 1. Eigenschaften der dimeren Methylnickelkomplexe **1**–**9**



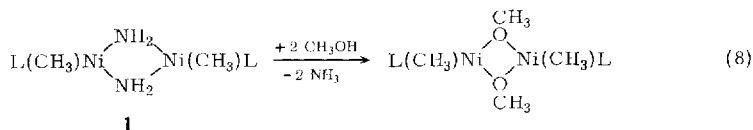
	Komplex		Farbe	Zers.-Temp. (Schmp.)	Löslichkeit ^{a)}	
	X	Y			n-Pentan	Toluol, Äther
1	NH ₂	NH ₂	hellbraun	>75°C (40–42°C)	+++	+++
2	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	NHC ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	gelb	>41°C	+++	+++
3	Cl	N(CH ₃) ₂	orangerot	>80°C	+++	+++
4	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	braun	>75°C	+++	+++
5	Cl	OCH ₃	hellbraun	>58°C	++–	+++
6	F	OCH ₃	hellbraun	>88°C	++	+++
7	F	F	dunkelbraun	>85°C	–	++
8	F	N(CH ₃) ₂	hellbraun	>100°C	+++	+++
9	Cl	F	rotbraun	>82°C	–	++

^{a)} Löslichkeit in 10 ml Lösungsmittel bei 20°C: – = < 1 mg, + = 1–10 mg, ++ = 10–100 mg, +++ = > 100 mg.

Reaktionen

Alle hier untersuchten Reaktionen der zweikernigen Methylnickelkomplexe beruhen auf einer Substitution der brückenbildenden Liganden. Ein Angriff an der Methylnickel-Funktion ließ sich dabei in keinem Falle nachweisen.

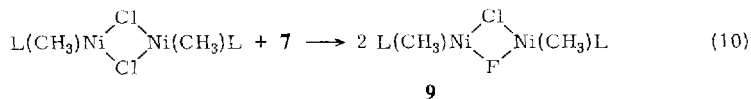
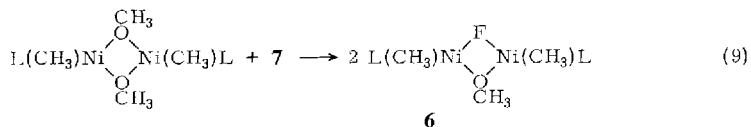
Besonders in der Reihe der Amide wird wiederum festgestellt¹⁾, daß stärker acide Verbindungen HX den Amidliganden protonieren und durch den Säurerest X ersetzen. Zum Beispiel entbindet Methanol nach (**8**) aus **1** bei 20°C zwei Äquivalente Ammoniak:



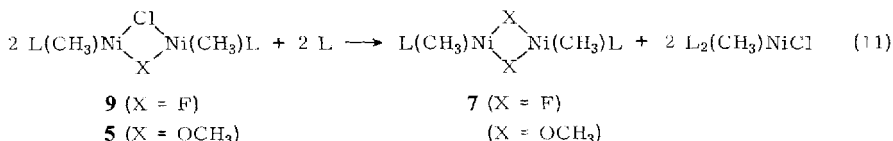
Monosubstitution wird nicht beobachtet, auch sind Gemische von Ausgangskomplex und Reaktionsprodukt in Lösung nebeneinander stabil.

Dagegen ist Methanol nicht zu einer Substitution des Dimethylamid-Liganden in **8** fähig. Offenbar bewirkt F[–] als Gegenbrücke eine zusätzliche Stabilisierung des Moleküls.

Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat und -chlorid tauschen mit dem dimeren Fluorid **7** in Lösung nach (9) und (10) Ligandbrücken aus und bilden die gemischt verbrückten Komplexe **6** und **9**.



Die gelben bis braunen Lösungen der dimeren Komplexe in Pentan oder Äther lassen bei Zusatz von Trimethylphosphin, z. T. erst beim Abkühlen, einen Farbumschlag nach Dunkelrot erkennen, wie er durch das Auftreten ligandreicherer monomerer Methylnickelverbindungen regelmäßig beobachtet wird⁴⁾. Der zugesetzte Phosphinligand ist aber im Vakuum meist schon bei tiefen Temperaturen zusammen mit dem Lösungsmittel quantitativ entfernenbar. Es bleibt die reine Ausgangsverbindung zurück. Lediglich aus **5** und **9** entsteht bei dieser Umsetzung monomeres Methylbis(trimethylphosphin)nickelchlorid und ein halbes Äquivalent der symmetrischen dimeren Komplexe entsprechend Gl. (11).



Bei Umsetzungen des Fluorids **7** mit Trimethylphosphin wurde bei tiefen Temperaturen ein orangefarbener, in Pentan leichtlöslicher Komplex beobachtet, von dem wir annehmen, daß er monomeres Methylbis(trimethylphosphin)nickelfluorid darstellt. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird bei -10°C ein erster Teil des Phosphinliganden entfernt, bei 20°C ein weiterer, bis schließlich wieder **7** erhalten wird, das sich seinerseits in Pentan nicht löst.

Infrarotspektren

In Nujol-Suspension sind die NH₂-Brücken des Methyl(trimethylphosphin)nickelamids (**1**) durch ein Paar scharfer Valenzschwingungsbanden (ν_{as} 3359 und ν_{s} 3258 cm⁻¹) als teilweise nicht H-brückegebunden charakterisiert. Allerdings erscheint zusätzlich bei 3190 cm⁻¹ eine breite Absorption, die auch auf eine teilweise Assoziation zu benachbarten basischen Zentren schließen läßt. Während die offenbar sehr breite NH₂-Deformationsschwingung nicht gefunden wird, liegt die NH₂-Rockingschwingung im erwarteten Bereich (808 cm⁻¹).

Zwischen 1400 und 250 cm⁻¹ lassen sich die wenigen und recht lagekonstanten Schwingungen des Trimethylphosphinliganden sofort aussondern. Sie werden ergänzt durch zwei ebenfalls in einem kleinen Intervall auftretende Banden der NiCH₃-Gruppe (Tab. 2).

Tab. 2. Infrarotspektren der dimeren Methylnickelkomplexe **1** und **3–9** im Bereich 1400–250 cm⁻¹ (Nujol-Verreibung)

1	3	4	5	6	7	8	9	Zuordnung
1301 m 1283 st	1305 m 1286 st 1281 st	1304 st 1299 m 1289 Sch 1284 st	1304 m 1284 st 1280 Sch	1310 m 1306 m 1289 st	1309 m 1305 m 1287 st 1283 Sch	1308 m 1301 m 1292 st 1285 st	1313 m 1307 m 1292 st 1285 Sch	} $\delta_s \text{PCH}_3$
	1214 s	1215 s				1216 s		
1153 Sch 1148 m	1152 m	1156 st 1153 Sch	1160 m 1153 st	1164 st	1151 st	1162 m	1157 Sch 1150 st	
	1135 m 1023 m	1134 m 1041 st 1025 m	1078 st	1108 st		1136 m 1027 m		} $\delta_s \text{NCH}_3$ } $\delta_s \text{NiCH}_3$
947 sst 932 sst	955 sst 924 sst	953 sst 932 sst	951 sst 942 Sch	964 sst 943 sst	959 sst 939 sst	956 sst 938 sst	961 sst 944 sst	
	918 Sch	916 st				919 st		} $\nu \text{C}-\text{N}$ } $\nu \text{C}-\text{O}$
848 st	853 m 847 m	844 st 839 st	854 st 846 st	854 m 848 Sch	852 st	848 st 843 Sch	853 st	
808 m								} $\rho_1 \text{PCH}_3$ } ρNCH_3 } $\rho_2 \text{PCH}_3$
723 st	729 sst	725 sst	735 Sch 729 sst	739 sst	738 Sch 735 sst	733 sst	738 Sch 733 sst	
670 st	673 st 669 Sch	669 st 665 Sch	672 st	680 st	677 st	674 st 669 Sch	677 st	} $\delta_{as} \text{PC}_3$ } $\delta_s \text{PC}_3$
634 s								
536 m	536 m	554 sst	536 st	565 st	556 st	558 sst	540 s	} s. Text
518 m		464 m		528 st		529 m		
489 s						469 sst	466 st	
468 s		400 m		439 s 411 m		408 st 376 m		
370 st	384 s (b) 321 s	322 m	384 m 357 s (b)	388 st 367 m	407 st 370 sst		387 st 381 st	
283 m (b)	268 s (b)	290 m (b)	271 m	299 s (b)	285 m (b)	329 s 290 s (b)	303 s 273 s	

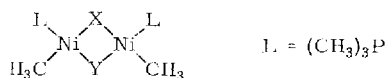
Die Dimerisierung monomerer Methylbis(trimethylphosphin)nickel-Verbindungen ist leicht auch dadurch zu erkennen, daß einige Schwingungsbanden des Phosphinliganden in charakteristischer Weise aufspalten. Am deutlichsten wird das an der sehr starken $\nu_1(\text{PCH}_3)$ -Bande (965 bis 920 cm^{-1}), die in allen monomeren Komplexen einfach und in allen dimeren doppelt auftritt^{1,4)}.

Im langwelligen Bereich wird die Ni—C-Valenzschwingung, die sonst als mittelstarke Bande bei 570 bis 520 cm^{-1} gefunden wird, in einigen Fällen durch Valenzschwingungen des Ni_2XY -Vierrings (X, Y = N, O, F) überlagert oder durch Schwingungskopplung verfälscht. Aus diesem Grunde wurde eine Zuordnung im Bereich 600 bis 250 cm^{-1} nicht versucht.

Beim Vergleich der Spektren von Komplexen, die eine $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Brücke enthalten (**3**, **4** und **8**), fällt ein trotz unterschiedlicher Gegenbrücken fast lagekonstantes Bandenpaar im Gebiet der symmetrischen C—H-Valenzschwingung auf (2810 — 2803 bzw. 2767 — 2751 cm^{-1}). Demgegenüber gibt es für die einfach auftretenden $\nu_s(\text{C—H})$ -Banden von OCH_3 -Brücken in den Komplexen **4**—**6** zwei enge Bereiche (2806 bis 2798 und 2777 — 2775 cm^{-1}), die z. B. im Spektrum des *cis*-konfigurierten dimeren Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylats¹⁾ mit je einer Bande besetzt sind. Dieser Befund läßt vermuten, daß jeder der Bereiche einer bestimmten Position der Brückenliganden in der *cis*-Form der Komplexe angehört. Die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Brücke sollte demnach in allen Komplexen dem *trans*-Einfluß gleicher Liganden ausgesetzt sein, während der OCH_3 -Brücke in **4** in den *trans*-Positionen ein Paar anderer Liganden gegenübersteht als in **5** und **6**. Tatsächlich beweist die NMR-Spektroskopie nicht nur die *cis*-Geometrie der Verbindungen, sondern sie bestätigt auch die Position der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und den Unterschied der OCH_3 -Brücken in **4** beim Vergleich mit **5** und **6**.

Damit wird auch eine analoge Zuordnung der C—O- und der C—N-Valenzschwingungen dieser beiden Brückenliganden möglich (Tab. 3). Beide Ergebnisse stützen

Tab. 3. Zuordnung charakteristischer Schwingungen der Brückenliganden OCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ der *cis*-konfigurierten Komplexe **3**—**6** und **8** sowie des Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylats¹⁾ (cm^{-1})



5 X = Cl Y = OCH_3	6 F OCH_3	OCH_3 OCH_3	4 OCH_3 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8 F $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3 Cl $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Zuordnung
2806 st	2799 st	2798 st 2777 st	2805 m 2775 st 2753 m	2810 m 2767 m	2803 m 2751 m	a) } b) } $\nu_s\text{CH}$ c) } a) }
1078 st	1108 st	1094 st 1032 st	1134 m 1041 st 1025 m	1136 m 1027 m	1135 m 1023 m	a) } b) } $\nu\text{C—N}$ c) } $\nu\text{C—O}$ a) }

a) $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Brücke in *trans*-Stellung zu zwei Phosphinliganden.

b) OCH_3 -Brücke in *trans*-Stellung zu zwei Phosphinliganden.

c) OCH_3 -Brücke in *trans*-Stellung zu zwei NiCH_3 -Gruppen.

die Vermutung¹⁾, daß die Aufspaltung der entsprechenden Schwingungsbanden des Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylats in der Nichtäquivalenz seiner OCH_3 -Brücken in der *cis*-Form ihre Erklärung findet.

Kernresonanzspektren

a) ^1H -NMR-Spektren der Methylnickelamide **1** und **2**

Frisch hergestellte Lösungen von **1** in Pyridin zeigen bei 30°C innerhalb der ersten Minuten ein einfaches Protonenresonanzspektrum, wie es für die *trans*-Form **B** erwartet wird, wenn ein rascher Austausch von Phosphinliganden alle durch $\text{P}-\text{Ni}$ -Bindungen vermittelten $\text{P}-\text{H}$ -Kopplungen löscht (Abb. 1a). Innerhalb kurzer Zeit wachsen aber dann neben den NiCH_3 - und den NH_2 -Resonanzen die Signale der *cis*-Form **A** (Abb. 1b), bis nach etwa 4 h die Gleichgewichtsverteilung ($\text{A}:\text{B} = 1:1.8$) erreicht ist (Abb. 1c). Die *trans*-Struktur der kristallinen Substanz bleibt also in Lösung nur teilweise erhalten. In Lösungsmitteln mit kleineren Dielektrizitätskonstanten besitzt sie, wie übrigens auch bei **2**, als die weniger polare einen größeren Gleichgewichtsanteil. In Toluol wird z. B. übereinstimmend im ^1H - und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Verhältnis $\text{A}:\text{B} = 1:4$ gefunden [$\delta\text{P}(\text{A}) = +6.86$ ppm, $\delta\text{P}(\text{B}) = +6.45$ ppm gegen 85proz. Phosphorsäure bei -40°C].

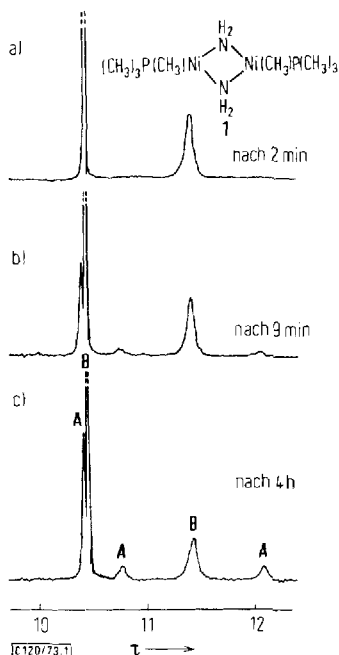
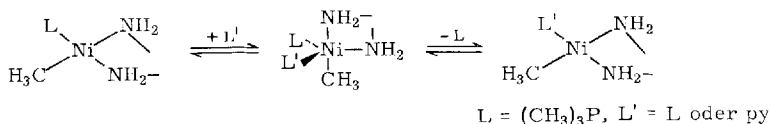


Abb. 1a–c. ^1H -NMR-Spektren (NiCH_3 - und NH_2 -Resonanzen) zum Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zwischen *trans*- und *cis*-Formen von **1** in Pyridin (35°C , 60 MHz)

In allen untersuchten Lösungsmitteln werden bei 35°C die NH_2 - und die NiCH_3 -Signale der *cis*-Form von denen der *trans*-Form getrennt beobachtet; und zwar selbst dann noch, wenn Trimethylphosphin im Überschuß zugegen ist und $^2J(\text{PH})$ sich als Mittelwert aus $^2J(\text{PH})_f$ und $^2J(\text{PH})_g$ für freies und gebundenes L darstellt. Wenn für

den raschen Phosphinaustausch ein S_N2 -Mechanismus angenommen wird, der zumindest in Pyridin (py) als koordinationsfähigem Solvens am wahrscheinlichsten ist, dann muß es überall auf der Reaktionskoordinate eine invariante Achse C—Ni—N geben, welche die Geometrie des zweikernigen Komplexes erhält. Der hier vorgeschlagene Mechanismus mit pentakoordiniertem Übergangszustand erfüllt diese Bedingung.



Demgegenüber ließe ein Dissoziieren von L nach S_N1 das Ni-Zentrum mit der -- wenig wahrscheinlichen -- Koordinationszahl 3 zurück, wobei dann noch anzunehmen wäre, daß die NiCH_3 -Gruppe ihre Position in einem T-förmigen intermediären Komplex nicht verläßt.

Bei -40°C ist der Austausch der Phosphinliganden in **1** so langsam, daß die Positionen aller Liganden in *cis*- und *trans*-Form unterschieden und die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PH})$ und $^3J(\text{PH})$ bestimmt werden können (Tab. 4).

Bei 35°C weisen alle Methylresonanzen der *cis*- und *trans*-Formen des Toluidids **2** in den bisher verwendeten Lösungsmitteln nur sehr geringe Unterschiede ihrer chemischen Verschiebungen auf. Von den erwarteten drei NH-Signalen wird nur die NH-Resonanz der *trans*-Form gefunden (Tab. 4). Beim Abkühlen der Lösungen geben hier die Aufspaltungen der PCH_3 - und der NiCH_3 -Resonanzen Auskunft über die Isomerenverteilung.

Tab. 4. ^1H -NMR-Spektren der dimeren Methylnickelkomplexe **1**–**5** in Toluol bzw. Toluol- D_8 (TMS als int. Standard: $\tau = 10$; 100 MHz)

Komplex	$t^a)$ ($^\circ\text{C}$)	NiCH_3 (τ)	$^3J(\text{PH})$ (Hz)	PCH_3 (τ)	$^2J(\text{PH})$ (Hz)	Brückenligand
1	<i>cis</i>	−40	10.53 d	8.7	9.22 d	7.8 $\tau \text{NH}_2 = 11.25 \text{ s}$ $\tau \text{NH}_2 = 13.75 \text{ s}$
	<i>trans</i>		10.62 d	8.2	9.23 d	7.8 $\tau \text{NH}_2 = 12.52 \text{ s}$
2	<i>cis</i>	−40	11.65 d	7.0	9.19 d	8.1 $\tau \text{CH}_3 = 6.40 \text{ s}$ $\tau \text{CH}_3 = 6.50 \text{ s}$
	<i>trans</i>		11.73 d	6.9	9.21 d	8.1 $\tau \text{CH}_3 = 6.50 \text{ s}$ $\tau \text{NH} = 9.98 \text{ s}$
3	<i>cis</i>	+10	10.47 d	8.1	9.23 d	8.5 $\tau \text{NCH}_3 = 7.63 \text{ t}$ $^{\text{trans}}J(\text{PH}) = 4.0 \text{ Hz}$
4	<i>cis</i>	+10	11.02 d	7.9	9.17 d	8.1 $\tau \text{OCH}_3 = 6.46 \text{ s}$ $\tau \text{NCH}_3 = 7.40 \text{ t}$ $^{\text{trans}}J(\text{PH}) = 4.0 \text{ Hz}$
5	<i>cis</i>	−10	10.37 d	6.1	9.32 d	9.7 $\tau \text{OCH}_3 = 6.90 \text{ t}$ $^{\text{trans}}J(\text{PH}) = 2.0 \text{ Hz}$

^{a)} Meßtemperatur 20°C unterhalb des Einflußbereiches der Ligandenaustauschprozesse.

b) ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren des dimeren Methyl(trimethylphosphin)nickelfluorids (**7**)

Die Protonenresonanz von **7** besteht unter den Bedingungen eines raschen Austausches von Phosphinliganden (Toluol, 35°C) aus einem Dublett des komplex gebundenen Trimethylphosphins ($2J(\text{PH}) = 8.8 \text{ Hz}$) und einer NiCH_3 -Resonanz mit 1:2:1-Triplettstruktur (Abb. 2a). Die Triplettaufspaltung beträgt 4.6 Hz. ^{19}F -Entkopplung erzeugt an dieser Stelle ein Singulett. Da kryoskopische Mol.-Massebestimmungen in Benzol eine Assoziation zu dimeren Moleküleinheiten nachweisen, repräsentiert das beobachtete Triplett ein $\text{H}_3\text{FF}'\text{H}_3'$ -Spinsystem mit starker FF' -Kopplung. Bei -40°C wird durch die zusätzliche Kopplung mit ^{31}P -Kernen eine komplizierte Signalform entwickelt, wie man sie für das Spinsystem $\text{H}_3\text{PFF}'\text{P}'\text{H}_3'$ vermuten darf (Abb. 2b). Die in ihr enthaltene H-P-Kopplung ($^3J(\text{PH}) = 4.8 \text{ Hz}$) wird erst bei ^{19}F -Entkopplung meßbar (Abb. 2d). Entkoppeln der ^{31}P -Kerne läßt abermals eine Triplettform übrig (Abb. 2c), die aber offenbar durch andere Kopplungsparameter charakterisiert ist als die in Abb. 2a gezeigte.

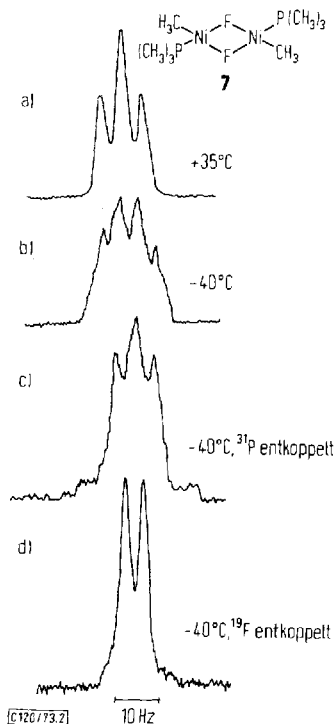


Abb. 2a—d. NiCH_3 -Resonanz des Methyl(trimethylphosphin)nickelfluorids (**7**) (in Toluol, 100 MHz)

Bei Entkopplung der Protonen besitzen ^{31}P -Resonanz und ^{19}F -Resonanz die Struktur eines $\text{PFF}'\text{P}'$ -Spinsystems (Abb. 3), dessen intensitätsschwache äußere Linien nicht beobachtet werden. Bei der Ermittlung der darin enthaltenen Kopplungskonstanten ergibt sich, daß $2J(\text{PF})$ und $2J(\text{PF}')$ gleiches Vorzeichen haben⁵⁾.

⁵⁾ J. W. Emsley, J. Feeny und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2. Aufl., Bd. II, S. 392, Pergamon Press, Oxford 1967.

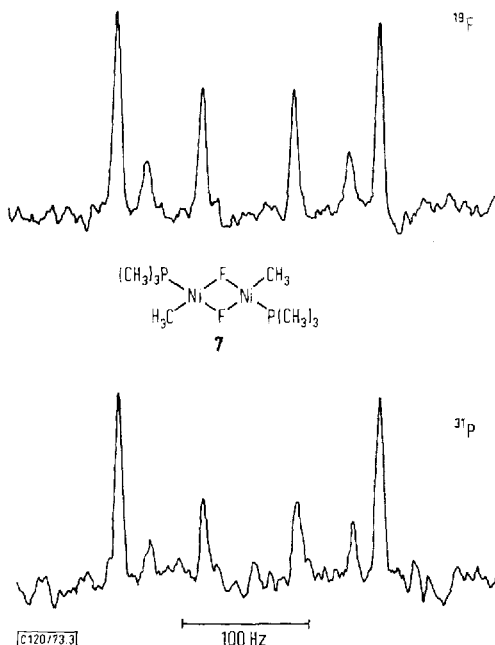


Abb. 3 a, b. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren von 7, ^1H entkoppelt
(-40°C , 94 bzw. 40.5 MHz)

Während die chemische Verschiebung der ^{31}P -Signalgruppe (+5.3 ppm gegen H_3PO_4) in dem Bereich liegt, der für komplex gebundene Phosphinliganden typisch ist, findet sich die Fluorresonanz bei ungewöhnlich tiefen Frequenzen⁶⁾. Ihre Lage wurde gegen das niederfrequente Seitenband (-40960 Hz am 100 MHz-Gerät) von CFCl_3 ausgemessen und errechnet sich zu +378 ppm gegen das Standardsignal. Die Nachbarstellung der Ni-Atome bewirkt also eine ähnlich hohe Abschirmung der ^{19}F -Kerne, wie sie bei der Protonenresonanz der an ein Übergangsmetall direkt gebundenen ^1H -Kerne gefunden wird⁷⁾.

^{31}P -Entkopplung reduziert die Fluorresonanzen auf eine einzige, durch Protonen-
kopplung etwas verbreiterte Linie. Damit ist eine *trans*-Struktur von 7 in Lösung gesichert. Die isomere *cis*-Verbindung sollte unter diesen Bedingungen ein AB-Spektrum aufweisen, was aber im überprüften Bereich von ± 200 ppm nicht gefunden wird.

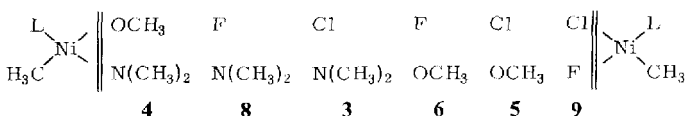
c) Zur Existenz von Komplexen mit zwei verschiedenen Brückenliganden

NMR-Spektroskopische Untersuchungen an 1:1-Gemischen der bisher dargestellten dimeren Methylnickelkomplexe ergaben ebenso wie die parallelen präparativen Versuche zunächst kein klares Bild. Im Zuge einer umfangreichen Versuchsreihe stellte sich dann heraus, daß nur Kombinationen aus der Ligandengruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , F und Cl die gewünschten Produkte liefern. Brückenliganden einer zweiten

⁶⁾ S. zum Vergleich: K. R. Dixon und J. J. McFarland, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1274.

⁷⁾ H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. **72**, 231 (1972); D. R. Fahey, Organomet. Chem. Rev. **7**, 245 (1972).

Gruppe NH_2 , OH , OC_6H_5 , $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ etc., von denen jeder den dimeren Komplex mit zwei gleichen Brücken in *cis*- und *trans*-Form bildet¹⁾, treten in gemischt verbrückten Komplexen weder dann auf, wenn sie eine Gegenbrücke aus ihrer eigenen Gruppe einbauen könnten, noch bilden sie definierte Verbindungen mit zwei verschiedenen Brücken, wenn Liganden der ersten Gruppe angeboten werden. In der Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , F , Cl lassen sich alle gemischten Produkte erhalten, die bei vorgegebener erster Brücke durch Variation der zweiten möglich sind.



d) Zuordnung von *cis*- und *trans*-Kopplungen in gemischt verbrückten Komplexen

Aus dem oben angegebenen Schema, das bereits die erwartete Orientierung¹⁾ der Substituenten in den *cis*-Formen der Komplexe impliziert, geht hervor, daß die – NMR-spektroskopisch besonders interessanten – Brückenliganden OCH_3 und F in dieser Reihe beide möglichen Positionen einnehmen: einmal in *trans*-Stellung zu zwei Ni-ständigen Methylgruppen und einmal in *trans*-Stellung zu zwei Phosphinliganden.

Im ersten Fall (**4**) besitzt die Protonenresonanz der OCH_3 -Gruppe Singulett-Struktur ($_{\text{cis}}^4J(\text{PNiOCH}) < 0.5$ Hz), im zweiten (**5** und **6**) wird ein durch Kopplung mit zwei äquivalenten ^{31}P -Kernen erzeugtes Triplett gefunden ($_{\text{trans}}^4J(\text{PNiOCH}) = 2$ bis 3 Hz). Eine Fluoridbrücke gegenüber zwei NiCH_3 -Gruppen weist sich durch ihre typischen Kopplungsparameteraus: $_{\text{trans}}^3J(\text{FNiCH}) = -2$ bis -3 Hz und $_{\text{cis}}^2J(\text{FNiP}) = 49$ bis 63 Hz. In *trans*-Position zu zwei Phosphinliganden (**9**) charakterisiert sie sich durch $_{\text{cis}}^3J(\text{FNiCH}) = +14$ Hz und $_{\text{trans}}^2J(\text{PNiF}) = 151$ Hz. Bemerkenswert ist das entgegengesetzte Vorzeichen der beiden $^3J(\text{FH})$ -Werte.

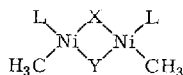
Mit diesen Informationen läßt sich jetzt auch eine Zuordnung der beiden P-F-Kopplungen im dimeren Methylnickelfluorid **7** treffen: Die größere von ihnen (156 Hz) ist die *trans*-Kopplung, die kleinere (49 Hz) die *cis*-Kopplung. Obwohl ihre direkte Korrelierung mit $^2J(\text{PH})$ nicht möglich war (Tab. 6), sollten beide positives Vorzeichen haben, wie es in **6**, **8** und **9** sicher nachgewiesen ist. In Übereinstimmung damit besitzen sie dasselbe Vorzeichen wie $_{\text{cis}}^3J(\text{PNiCH})$, das in allen Experimenten als positiv ermittelt wird.

Eine Inspektion aller Kopplungskonstanten, die durch Spin-Wechselwirkungen mit ^{31}P -Kernen verursacht werden, läßt deutliche Unterschiede immer dann erkennen, wenn der Brückenligand in *trans*-Stellung zum Trimethylphosphin-Liganden variiert wird. Dabei wird $_{\text{cis}}^3J(\text{PNiCH})$ umso größer, je stärker nucleophil dieser ist. Im gleichen Sinne nimmt auch $_{\text{cis}}^2J(\text{FNiP})$ zu, während sich z. B. $_{\text{trans}}^3J(\text{FNiCH})$ nicht ändert. Dagegen hat eine Variation der zum Phosphinligand *cis*-ständigen Brücke bei konstanter Gegenbrücke nur einen geringen Einfluß auf diese Parameter, wie ein Vergleich von **6** mit **5** und Methyl(trimethylphosphin)nickelmethylat oder von **8** mit **3** und **4** zeigt. Auch die weitreichende Kopplung $^4J(\text{PNiYCH})$ ist unabhängig vom zweiten Brückenliganden.

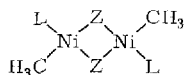
Parallel dazu reagiert $^2J(PCH)$ stark auf Veränderungen in *trans*-Stellung, während ein Auswechseln *cis*-ständiger Brückenliganden fast keinen Einfluß hat. Mit wachsendem Elektronendruck aus der *trans*-Position nimmt $|^2J(PCH)|$ ab und weist damit auf eine Übernahme negativer Ladung durch den Phosphinliganden hin. Dadurch wird aber die Festigkeit der Ni—P-Bindung keineswegs geringer; denn gerade in Komplexen mit $N(CH_3)_2$ -Brücken ist der Austausch von Phosphinliganden am langsamsten.

Tab. 5. 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Methylnickelkomplexe mit Fluoridbrücken 6–9 (100, 94 bzw. 40.5 MHz) in Toluol- D_8 (Standardisierung bei 1H : TMS int. $\tau = 10$, bei ^{19}F : $CFCl_3$ ext. = 0 ppm

und bei ^{31}P : 85proz. Phosphorsäure ext. = 0 ppm)



cis (6, 8 und 9)



trans (7)

X =	Cl	F	F	F
Z =			OCH ₃	N(CH ₃) ₂
Y =	F			

	<i>ra</i>)	–40°C	–40°C	–30°C	–10°C
$^2J(PCH)$		–10.3 Hz	–10.2 Hz	–9.6 Hz	–8.5 Hz
$^3J(PNiCH)$		+5.2 Hz	+4.8 Hz	+5.8 Hz	+7.7 Hz
$^3J(FNiCH)$		+14.1 Hz	^{b)}	–2.7 Hz	–2.6 Hz
$^4J(FNiPCH)$		< +0.8 Hz	< 0.5 Hz	+1.0 Hz	+0.8 Hz
$^4J(PNiYCH)$		—	—	2.1 Hz	3.8 Hz
<i>trans</i> $^2J(PNiF)$		+151 Hz	+156 Hz	—	—
<i>cis</i> $^2J(PNiF)$		—	+49 Hz	+55 Hz	+63 Hz
<i>cis</i> $^2J(FNiF)$		—	43 Hz	—	—
$\tau NiCH_3$		10.24 d·d	10.82 mc ^{b)}	10.93 d·d	11.15 d·d
τPCH_3		9.44 d·d	9.50 d	9.45 d·d	9.30 d·d
τYCH_3		—	—	6.93 t	7.53 t
δP (ppm)		+6.42 d	+5.30 mc ^{c)}	+7.17 d	+11.10 d
δF (ppm)		–394 t	+378 mc ^{c)}	+422 t	+467 t

^{a)} Siehe Tab. 4.

^{b)} Siehe Abb. 2.

^{c)} Siehe Abb. 3.

Die für Ni—F—Ni-Brücken charakteristischen großen chemischen Verschiebungen δF nach niedrigen Frequenzen fallen umso größer aus, je stärker nucleophil der anionische Ligand in der Gegenbrücke ist (Tab. 5).

e) Bestimmung relativer Vorzeichen von Kopplungskonstanten

In den untersuchten Molekülen sind alle Kerne 1H , ^{19}F und ^{31}P miteinander mehr oder weniger stark gekoppelt. Die dadurch entstehenden Multiplett-Resonanzen eignen sich jeweils für eine Bestimmung der relativen Vorzeichen durch Kerndoppel-

resonanz. Aus früheren Arbeiten ist gesichert, daß $^2J(PCH)$ negativ ist^{1,4,8)}. Tab. 6 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Entkopplungsexperimente, deren Ergebnisse Tab. 5 zu entnehmen sind.

Tab. 6. Kerndoppelresonanz-Experimente zur Bestimmung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten

Experiment	relative Vorzeichen	durchgeführt an Komplex
$NiCH_3 - \{^{31}P\}$	$^2J(FP)$ und $^3J(FH)$	6, 8 und 9
$NiCH_3 - \{^{19}F\}$	$^2J(FP)$ und $^3J(PH)$	6—9
$PCH_3 - \{^{31}P\}$	$^2J(FP)$ und $^4J(FH)$	6, 8 und 9
$PCH_3 - \{^{19}F\}$	$^2J(FP)$ und $^2J(PH)$	6, 8 und 9

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Anregungen und durch die Bereitstellung von Institutsmitteln sowie Herrn Dr. W. Buchner für die Durchführung der Kerndoppelresonanz-Experimente.

Experimenteller Teil

Alle Substanzen wurden unter trockenem Stickstoff gehandhabt. Die IR-Spektren im Bereich $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ wurden an kapillaren Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin-Elmer erhalten. Für 1H -NMR-Messungen standen die Varian 60 MHz-Geräte A 60 und T 60 zur Verfügung. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen sowie eine Reihe von Aufnahmen bei tiefer Temperatur führte Herr C. Kneis am Varian 100 MHz-Gerät, XL 100, durch, wobei zur Eichung der Tieftemperatur-Einheit eine Methanolprobe diente. Kryoskopische Bestimmungen der Molekülmassen in Benzol sind mit einem Fehler von max. 10% behaftet. Die C,H,N-Analysen (Verbrennung) führte Frau B. Ullrich, die Ni-Analysen (komplexometr.) Fräulein H. Rößner am hiesigen Institut durch.

Methyl(trimethylphosphin)nickelamid (1)

a) 2.00 g Methylbis(trimethylphosphin)nickelchlorid¹⁾ (7.65 mmol) und 3.00 g $NaNH_2$ (77 mmol) werden in 60 ml Äther, der 0.1 ml Methanol enthält, bis zum Farbumschlag von rot nach gelbbraun gerührt (ca. 30 min). Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen. Aus dem gelbbraunen Filtrat scheiden sich beim Abkühlen auf $-60^\circ C$ hellbraune Nadeln ab, Ausb. 950 mg (75%).

b) Aus 362 mg $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ ¹⁾ (1.00 mmol) lassen sich bei analoger Arbeitsweise (Reaktionsdauer 1 h bei $20^\circ C$) 300 mg **1** erhalten (91%), Zers.-P. $>75^\circ C$, Schmp. $40\text{--}42^\circ C$.

$C_8H_{28}N_2Ni_2P_2$ (331.7) Ber. C 28.97 H 8.51 N 8.45 Ni 35.40

Gef. C 28.98 H 8.50 N 8.23 Ni 34.95 Mol.-Masse 326

Methyl(trimethylphosphin)nickel-p-toluidid (2)

a) 267 mg $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ ¹⁾ (0.74 mmol) und 457 mg Li-p-NHC₆H₄CH₃ (4.14 mmol) in 50 ml Äther werden bei $0^\circ C$ 5 h gerührt. Aus 20 ml Pentan kristallisieren gelbe Nadeln, Ausb. 160 mg (42%).

⁸⁾ H. Elser und H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 619 (1969).

b) 852 mg $[(CH_3)_3P]_2(CH_3)NiCl$ (3.26 mmol) und 855 mg $Li-p-NHC_6H_4CH_3$ (7.56 mmol) in 80 ml Äther werden bei 0°C gerührt, bis die Farbe der Lösung von rot nach gelbbraun umschlägt (ca. 1 h). Aus 50 ml Pentan kristallisieren 520 mg (62%), Zers.-P. >41°C.

$C_{22}H_{42}N_2Ni_2P_2$ (514.0) Ber. C 51.41 H 8.24 Ni 22.85 Gef. C 51.12 H 7.98 Ni 22.56

μ -Chloro- μ -(dimethylamido)-bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (3): 261 mg $[(CH_3)_3P]_2 - (CH_3)NiCl$ (1.00 mmol) und 70 mg $LiN(CH_3)_2$ (1.37 mmol) in 30 ml Äther werden bei 0°C 5 h gerührt und dann bei derselben Temp. zur Trockne evakuiert. Extraktion mit 50 ml Pentan ergibt eine rote Lösung, aus der sich beim Abkühlen orangefarbene Kristalle abscheiden, Ausb. 110 mg (58%), Zers.-P. >80°C.

$C_{10}H_{30}ClNi_2P_2$ (379.2) Ber. C 31.68 H 7.97 Ni 30.97 Gef. C 31.26 H 8.18 Ni 30.22

μ - (Dimethylamido) - μ - methoxy - bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (4): 1.50 g $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ (4.15 mmol) und 210 mg $LiN(CH_3)_2$ (4.12 mmol) in 30 ml Pentan werden bei -10°C 5 h gerührt. Die Lösung wird kalt filtriert und zum Kristallisieren weiter abgekühlt: 1.10 g braune Kristalle (70%), Zers.-P. >75°C.

$C_{11}H_{33}NNi_2OP_2$ (374.8) Ber. C 35.26 H 8.88 N 3.74 Ni 31.33
Gef. C 35.10 H 8.53 N 3.68 Ni 30.90

μ -Chloro- μ -methoxy-bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (5): 260 mg $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ (0.72 mmol) in 40 ml Pentan werden mit 100 mg Acetylchlorid (1.27 mmol) in 10 ml Äther bei 0°C versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Nach Filtrieren der kalten Lösung erhält man durch weiteres Abkühlen hellbraune Nadeln, Ausb. 185 mg (70%), Zers.-P. >58°C. Die äther. Lösung enthält Essigsäure-methylester (GC).

$C_9H_{27}ClNi_2OP_2$ (366.1) Ber. C 29.52 H 7.43 Ni 32.07 Gef. C 29.30 H 7.32 Ni 31.83

μ -Fluoro- μ -methoxy-bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (6)

a) 1.50 g $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ (4.15 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 270 mg Acetylfluorid (4.35 mmol) versetzt. Bei 20°C scheiden sich im Verlauf von 7 h braune Kristalle ab, Ausb. 1.09 g (75%).

b) 1.00 g $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ (2.76 mmol) und 933 mg **7** (2.76 mmol) werden in 50 ml Äther gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren 1.62 g (84%), Zer.-P. >88°C.

$C_9H_{27}FNi_2OP_2$ (349.7) Ber. C 30.91 H 7.78 Gef. C 30.70 H 7.70

Methyl(trimethylphosphin)nickelfluorid (7): a) 1.50 g $[(CH_3)_3P(CH_3)NiOCH_3]_2$ (4.15 mmol) in 50 ml Äther (oder 70 ml Methylcyclohexan) werden bei 20°C mit 530 mg Acetylfluorid (8.60 mmol) versetzt. Gegebenenfalls wird sofort von etwas gelbem Niederschlag abfiltriert. Nach 8–10 h haben sich braune Kristalle abgeschieden. Abkühlen auf -40°C ergibt insgesamt 950 (980) mg (68 bzw. 70%), Zers.-P. >85°C. Die Lösung enthält Essigsäure-methylester (GC), der aus Methylcyclohexan auch destillativ abgetrennt und 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

b) 500 mg **9** (1.41 mmol) werden durch Zusatz von 0.5 ml Trimethylphosphin in 30 ml Pentan gelöst. Dann wird eingedampft und bei 30°C i. Vak. getrocknet. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 ml Pentan gewaschen und danach aus 20 ml Äther umkristallisiert, Ausb. 125 mg (52%). Aus den vereinigten Pentanlösungen lassen sich 268 mg $[(CH_3)_3P]_2Ni(CH_3)Cl$ (73%) gewinnen.

$C_8H_{24}F_2Ni_2P_2$ (337.7) Ber. C 28.46 H 7.17 Ni 34.78
Gef. C 28.16 H 7.30 Ni 34.48 Mol.-Masse 332

μ -(Dimethylamido)- μ -fluoro-bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (8): 1.00 g **7** (2.96 mmol) und 400 mg Dimethyl(trimethylsilyl)amin (3.41 mmol) in 50 ml Pentan werden bei 20°C 3 h

gerührt. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren beim Abkühlen hellbraune Nadeln, Ausb. 915 mg (85 %), Zers.-P. $> 100^{\circ}\text{C}$. Die Lösung enthält Trimethylfluorsilan ($^1\text{H-NMR}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{FNNi}_2\text{P}_2$ (362.7) Ber. C 33.11 H 8.34 N 3.86 Ni 32.37

Gef. C 32.98 H 8.23 N 3.75 Ni 31.89

μ -Chloro- μ -fluoro-bis[methyl(trimethylphosphin)nickel] (**9**): 210 mg $\{(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CH}_3)\text{NiCl}\}_2$ ¹⁾ (0.57 mmol) und 191 mg **7** (0.57 mmol) in 40 ml Äther werden bei 0°C 1 h gerührt. Aus der kalt filtrierten Lösung scheiden sich bei weiterem Abkühlen rotbraune Kristalle ab, Ausb. 290 mg (72 %), Zers.-P. $> 82^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{ClFNi}_2\text{P}_2$ (354.1) Ber. C 27.14 H 6.83 Gef. C 27.04 H 7.07

Reaktion von **1** mit Methanol: 332 mg **1** in 10 ml Äther und 2 ml absol. Methanol reagieren im Verlauf von 2 h. Das nicht flüchtige Produkt ist reines $\{(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CH}_3)\text{NiOCH}_3\}_2$, Ausb. quantit.

[120/73]