

Thiophosphinsäure-organylaminato-Komplexe $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$, planar-tetraedrische Chelate mit Metall-Stickstoff-Schwefel-Chromophoren

Manfred Fuchs, Wilhelm Kuchen* und Wilfried Peters

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 28. Oktober 1985

Die Umsetzung von $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]^-\text{Li}^+$ mit NiHal_2 in inerten Lösungsmitteln ergab die extrem hydrolyseempfindlichen Komplexe $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, }i\text{Pr, }t\text{Bu, }c\text{Hex, Ph}$) 3a–f, die 4gliedrige Chelatringe und NiN_2S_2 -Chromophore enthalten. Durch magnetische Messungen, Elektronen- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie wird gezeigt, daß 3d ($\text{R} = t\text{Bu}$) innerhalb eines weiten Temperaturbereichs, sowohl in festem als auch gelöstem Zustand, ausschließlich tetraedrisch ist. In Lösungen der anderen Verbindungen 3 existiert ein Gleichgewicht planar = tetraedrisch, das sich mit steigender Temperatur und bei sperrigem R nach rechts verlagert. 3a und 3b ($\text{R} = \text{Me, Et}$) sind in Lösung bei Raumtemperatur fast ausschließlich planar. Im Festzustand ist 3a wahrscheinlich pentakoordiniert und 3c ein Gemisch beider Isomeren. 3e ist tetraedrisch und 3f planar.

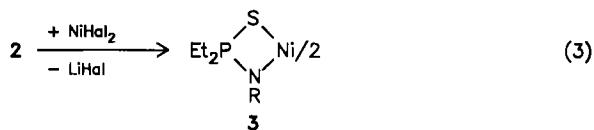
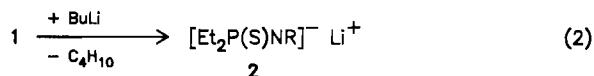
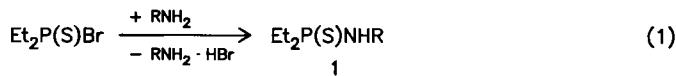
Phosphinothioic Organylaminato Complexes $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$, Planar-Tetrahedral Chelates with Metal-Nitrogen-Sulfur Chromophores

Reaction of $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]^-\text{Li}^+$ with NiHal_2 in inert solvents gave extremely hydrolyzable complexes $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{Ni}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, }i\text{Pr, }t\text{Bu, }c\text{Hex, Ph}$) 3a–f containing four-membered chelate rings and NiN_2S_2 chromophores. It is shown by magnetic measurements, electronic and ^{31}P NMR spectroscopy that 3d ($\text{R} = t\text{Bu}$) is purely tetrahedral over a wide range of temperature as well in the solid state as in solution. In solutions of the other compounds 3, there exists an equilibrium planar = tetrahedral, the latter isomer prevailing with larger R and with increasing temperature. 3a and 3b ($\text{R} = \text{Me, Et}$) are almost entirely planar at room temperature. In solid state 3a is most probably pentacoordinated and 3c a mixture of both isomers, while 3e is tetrahedral and 3f planar.

Kürzlich konnten wir erstmalig Übergangsmetallkomplexe des Typs $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_2\text{M}/n$ herstellen^{1,2)}. Sie enthalten den zweizähnig fungierenden Diethylthiophosphinsäure-organylaminato-Liganden $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]^-$ und damit Chelatvierringe mit Metall-Stickstoff-Schwefel-Chromophoren. Da die Koordinationsgeometrie der entsprechenden Nickel(II)-Komplexe 3 u.a. vom Substituenten R abzuhängen schien und die paramagnetischen Glieder dieser Reihe darüber hinaus infolge ausgeprägter Kontaktshifts gut aufgelöste und damit analysierbare ^1H -NMR-Spektren ergaben^{1,2)}, untersuchten wir diese Stoffklasse eingehender und berichten nachfolgend über die Ergebnisse.

Darstellung von Bis(diethylthiophosphinsäure-organylamidato-*S,N*)nickel(II) (3)

Hierzu bedienten wir uns der Reaktionsfolge gemäß Gln. (1) – (3).



1–3	a	b	c	d	e	f
R	Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	cHex	Ph

Zunächst wurden die Thiophosphinsäureamide **1** hergestellt und in die lithiierten Verbindungen **2** übergeführt. Letztere wurden dann entweder *in situ* oder nach vorheriger Isolierung mit wasserfreiem Nickelhalogenid mit 40 – 80% Ausbeute zu **3** umgesetzt.

Einige der Amide **1** wie auch die Verbindungen **2** werden hier erstmals beschrieben. Die Amide **1** sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten bzw. Kristalle (**1f**), die relativ hydrolysebeständig sind. Die Lithium-amide **2** sind extrem hydrolyseempfindliche farblose Festsubstanzen und einigermaßen gut löslich in aprotischen Lösungsmitteln. Unter trockenem Argon aufbewahrt sind sie ohne merkliche Zersetzung lange Zeit haltbar.

Die Komplexe **3** sind ebenfalls äußerst hydrolyseempfindlich und lösen sich in Benzol, Toluol oder Ligroin. Farbe und Magnetisches Moment der Festsubstanzen (Tab. 1) sowie der Assoziationsgrad der gelösten Komplexe hängen von R ab.

Tab. 1. Farbe, Schmelzpunkt und Magnetisches Moment von **3**

		Schmp. [°C]	μ_{eff} [B.M.]/Temp. [K]
3a	rot	96	3.24/295
3b	olivgrün	72	—
3c	grün	45	1.78/295
3d	violett	81	3.31/296
3e	blauviolett	138	3.14/298
3f	braunrot	160	diamagnet.

Kryoskopischen Molmassebestimmungen in Benzol zufolge ist **3a** konzentrations-abhängig assoziiert (Tab. 2).

Tab. 2. Gemittelte Molmassen \bar{M} und Assoziationsgrade \bar{P} von **3a**
(kryoskop. in Benzol; c = mol/l)

c	0.030	0.052	0.082	0.101	0.120	0.165
\bar{M}	352	418	679	882	1000	1346
\bar{P}	0.98	1.16	1.89	2.46	2.79	3.75

3c und **d** hingegen liegen im vergleichbaren Konzentrationsbereich ausschließlich monomer vor. Analoge Meßreihen scheitern im Falle der anderen Verbindungen **3** entweder an deren Zersetzung (3b) oder Schwerlöslichkeit (3e: $\bar{P} = 0.97$, $c = 0.088$; 3f: $\bar{P} = 1.05$, $c = 0.042$).

Nimmt man an, daß die Assoziation von **3a** wie bei Phosphinatokomplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_n\text{M}/n$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{O}$) über Ligandenbrücken erfolgt³⁾, so sollten die Assoziate 8gliedrige Ringsysteme enthalten.

Modellbetrachtungen zeigen, daß es, unabhängig von der Konformation, bei Anwesenheit sperriger Substituenten R in den Brückenliganden zu einer stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen R und den Ethylgruppen kommt als in den Chelatvierringen. Das Assoziationsverhalten der Komplexe **3** ist dann durch zwei entgegengesetzt gerichtete Bestrebungen bestimmt, nämlich zum einen durch die Tendenz zur Assoziation zwecks Verringerung der Spannung in den Chelatringen, zum anderen durch die Tendenz zur Erhaltung der Monomerenstruktur, da diese ausschließlich Chelatringe mit geringerer Abstoßung zwischen R und Et enthält. Letztere dominiert offensichtlich im Falle sperriger Substituenten R.

Untersuchungen zur Koordinationsgeometrie

Die Koordinationsgeometrie von Komplexen NiL_2 (L = zweizähniger Chelatbildner) kann sehr unterschiedlich sein. Neben planaren und tetraedrischen Verbindungen sind pentakoordinierte oder oktaedrische Vertreter bekannt, deren höhere Koordinationszahl aus einer Oligomerisierung resultiert. Darüber hinaus unterliegen die tetrakoordinierten Komplexe manchmal einem Gleichgewicht planar \rightleftharpoons tetraedrisch. Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß ihre Koordinationsgeometrie im Festkörper anders sein kann als in Lösung.

Vergleicht man Farbe und Magnetische Momente der Komplexe **3** (Tab. 1), so gibt sich auch hier eine Vielfalt zu erkennen. Planar sollte im Festzustand nur der diamagnetische Komplex **3f** sein, während die μ_{eff} -Werte der übrigen Verbindungen allein keinerlei Aussagen über die Koordinationsverhältnisse zulassen. Auffällig ist, daß der Wert von **3c** mit 1.78 B.M. deutlich unter dem „spin-only“-Wert der zwei ungepaarten Elektronen von „high-spin“-Ni(II)-Komplexen liegt. In Lösung ausschließlich monomer und damit tetrakoordiniert sind mit Sicherheit nur **3c** und **3d** (sowie wahrscheinlich auch **3e** und **f**).

Zur Klärung des Sachverhaltes untersuchten wir daher die Elektronenspektren und magnetischen Eigenschaften sowohl der festen als auch der gelösten Verbindungen **3**, von denen bisher in keinem Fall zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle erhalten werden konnten.

Elektronenspektren

In Abb. 1 und Tab. 3 sind die Lösungsspektren von **3** wiedergegeben.

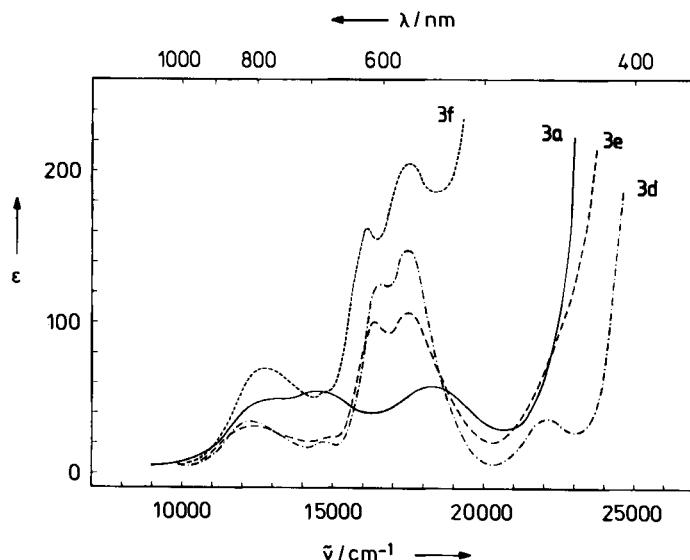


Abb. 1. Elektronenspektren von **3a, d, e, f** in Toluol (Ausschnitt). Die Spektren von **3b** und **3c** stimmen praktisch überein mit denen von **3a** bzw. **3e**

Tab. 3. Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] in den Lösungsspektren von **3**; Extinktionskoeffizienten ϵ [l · mol⁻¹ cm⁻¹] in Klammern

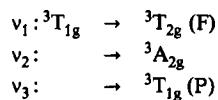
3a	3b	3c	3d	3e	3f
12900 (49)	12850 (40)	≈ 6200 (30)	≈ 6200 (53)	≈ 6200 (36)	≈ 6200 (38)
14650 (55)	14700 (56)	12450 (31)	12350 (34)	12400 (33)	12800 (73)
18350 (56)	18200 (56)	14850 (21, sh) 16450 (103) 17600 (105)	14900 (23) 16600 (134) 17500 (160) 22000 (37)	14850 (24, sh) 16450 (114) 17550 (119)	14700 (53, sh) 16100 (172) 17400 (172)

Aus Tab. 3 geht hervor, daß die Spektren von **3a** und **3b** unterhalb 10000 cm⁻¹ keine Absorptionsbanden aufweisen, was als Kriterium für das Vorliegen einer planaren Koordinationsgeometrie gilt⁴⁾. Die übrigen Verbindungen **3** zeigen sämtlich eine Absorption bei 6200 cm⁻¹ sowie eine für d-d-Übergänge beträchtliche Intensität der Absorptionsbanden bei 16000 – 18000 cm⁻¹.

Da, wie sich aus Molmassebestimmungen ergab, **3c** und **3d** monomer sind, liegt es nahe für diese beiden Komplexe, und aufgrund der ähnlichen Spektren auch für **3e** und **3f**, in Lösung eine tetraedrische Koordinationsgeometrie anzunehmen.

Weil nun die Spektren der oktaedrischen Chrom(III)-Komplexe $[\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}]_3\text{Cr}$ unter der stark vereinfachenden Annahme einer O_h -Symmetrie befriedigend interpretiert werden konnten¹⁾ (es ergab sich für diesen Ligandenotyp hierbei u. a. eine relativ geringe Ligandenfeldstärke und ein beträchtlicher nephelauxetischer Effekt⁵⁾), wurde versucht, die Spektren von **3c – f** auf der Basis einer T_{D^4} - (statt C_2 -)Symmetrie zu erklären.

Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm für ein d^8 -Ion im tetraedrischen Feld, das dem eines d^2 -Ions im oktaedrischen Feld entspricht, ergibt sich bei geringer Ligandenfeldstärke folgende Sequenz der energieniedrigsten spineraubten d - d -Übergänge:



Die beiden ersten wurden im Falle der tetraedrischen Komplexe $[\text{NiHal}_4]^{2-}$ bei ca. 4000 bzw. $7000 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, während v_3 im sichtbaren Bereich bei ca. $14000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$ mit der für tetraedrische Komplexe typischen hohen Intensität ($\epsilon = \text{ca. } 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auftrat. Die bei den Tetrahalogeno- und auch anderen tetraedrischen Ni(II)-Komplexen zu beobachtende Aufspaltung von v_3 wird sowohl auf eine Spin-Bahn-Kopplung, welche die Entartung des ${}^3\text{T}_1(\text{P})$ -Terms aufhebt, als auch auf eine Symmetrierniedrigung zurückgeführt^{4,6}. Ein ähnliches Spektrenbild zeigen nun auch **3c-f**, wobei die relativ intensiven Absorptionen bei ca. $16000 - 16500$ und ca. $17400 - 17600 \text{ cm}^{-1}$ wahrscheinlich dem aufgespaltenen Termübergang v_3 entsprechen. Eine weitere Absorption, die sich nur bei **3d** als Bande klar abhebt, tritt als Schulter bei ca. 14800 cm^{-1} auf. **3d** zeigt darüber hinaus eine Absorptionsbande bei ca. 22000 cm^{-1} , in einem Bereich also, in dem sonst eine CT-Bande dominiert.

Im vorliegenden Falle entspricht die Energiedifferenz $v_2 - v_1$ der Ligandenfeldstärke $\Delta_t = 10 Dq_t$ ⁶.

Aus Tab. 3 ergibt sich für **3c-f** demnach Δ_t zu ca. 6300 cm^{-1} . Die in Lit.⁴ angegebenen Vergleichswerte für tetraedrische Ni(II)-Komplexe sind mit $\Delta_t = \text{ca. } 4000$ bis 6000 cm^{-1} deutlich kleiner. Unter Zuhilfenahme des entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramms ergibt sich aus dem Verhältnis $v_2/v_1 \approx 2$ und mit $Dq_t = \Delta_t/10$ für **3c-f** B zu ca. 800 cm^{-1} und $\beta = 0.77$ (mit $B_0 = 1041 \text{ cm}^{-1}$).

Mit den so ermittelten Werten lässt sich nach

$$v_3 = (225 B^2 + 180 Dq B + 100 Dq^2)^{1/2}$$
⁶

die Energie des 3. spineraubten Übergangs zu ca. 16600 cm^{-1} berechnen, ein Wert, der gut mit der Energie der Absorptionsbanden übereinstimmt, die wir im vorliegenden Fall mit diesem Termübergang in Zusammenhang bringen.

Die lediglich bei **3d** beobachtbare Absorptionsbande bei 22000 cm^{-1} ist demnach trotz ihrer relativ hohen Intensität auf einen spin-verbotenen Übergang zurückzuführen, was möglicherweise auch für die im Falle von **3c-f** bei ca. 14800 cm^{-1} auftretende Absorption gilt.

Reflexions- und Lösungsspektren von **3d** und **3e** zeigen eine gute Übereinstimmung der Bandenlagen. Beide Komplexe liegen demzufolge sowohl in Lösung als auch im Festkörper tetraedrisch vor. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spektrenarten finden sich jedoch bei **3a** und **3f**.

Das Reflexionsspektrum von **3f** weist Maxima bei 14500 und 18500 cm^{-1} auf, die hinsichtlich ihrer Lage in etwa denen der planaren Dithiophosphinatokomplexe $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni}$ entsprechen⁷. Dieser Komplex ist also, und hierfür spricht auch sein Diamagnetismus (Tab. 1), im Festzustand planar, während sein Lösungsspektrum so-

wie der Paramagnetismus seiner Lösung (vide infra) auf eine tetraedrische Koordination des in Lösung befindlichen Komplexes schließen lassen.

Im Gegensatz zum Lösungsspektrum weist das Reflexionsspektrum von **3a** (Maxima bei 4500, 7300, 11000, 18300, 22500 cm^{-1}) Absorptionen unterhalb von 10000 cm^{-1} auf, was zusammen mit dem beobachteten Paramagnetismus (Tab. 1) dagegen spricht, daß **3a** im Festzustand planar ist. Da andererseits auch keine Übereinstimmung mit dem Reflexionsspektrum des tetraedrischen Komplexes **3d** besteht, ist anzunehmen, daß das Ni^{2+} im Festkörper penta- oder hexakoordiniert ist.

Von **3b** und **3c** konnten aus technischen Gründen keine Reflexionsspektren erhalten werden.

Magnetische Messungen

Die μ_{eff} -Werte der paramagnetischen Verbindungen **3** (Tab. 1) lassen keinerlei Schlüsse bezüglich der Koordinationsgeometrie zu, liegen sie doch in einem Bereich, der sowohl bei tetra- und oktaedrischen als auch pentakoordinierten $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexen gefunden wird. Der sehr niedrige Wert von **3c** ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß im Festkörper diamagnetische (planare) und paramagnetische (wahrscheinlich tetraedrische) Form nebeneinander vorliegen. Temperaturabhängige Messungen der Suszeptibilitäten von **3d** und **3e** ergeben darüber hinaus, daß im untersuchten Temperaturbereich das Curie-Weiss-Gesetz befolgt wird, mit Θ -Werten von -6 bzw. -8 K. Die μ_{eff} -Werte beider Komplexe variieren nur wenig mit der Temperatur und lassen einen nur geringen Bahnmomentbeitrag erkennen (**3d**: 3.31 B.M. (296 K) – 3.22 B.M. (100 K); **3e**: 3.14 B.M. (296 K) – 2.98 B.M. (100 K)), wie dies auch bei anderen symmetrierniedrigen tetraedrischen $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexen der Fall ist⁶⁾.

Aufschluß über eine evtl. unterschiedliche Koordinationsgeometrie von festem bzw. gelöstem **3** und auch über ein in Lösung möglicherweise vorliegendes Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form versuchten wir durch Messung der Magnetischen Momente nach der Methode von *Evans*⁸⁾ zu erhalten (Tab. 4).

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Magnetischen Momente μ_{eff} [B.M.] von **3** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

T [K]	3:	a	b	c	d	e	f
373		1.09	1.51	2.76	2.93	2.74	2.36
353		0.93	1.33	2.76	2.96	2.74	2.35
333		0.90	1.19	2.77	2.98	2.73	2.35
313		0.72	1.03	2.76	3.01	2.74	2.32
300		0.74	0.91	2.76	3.04	2.74	2.30
293		0.76	0.87	2.72	3.03	2.67	2.29
273		0.34	0.66	2.70	3.05	2.61	2.24
253	–	0.45	2.63	3.07	2.55	2.15	
233	–	0.26	2.50	3.09	2.36	2.08	
213	–	–	2.31	3.08	2.05	1.98	
193	–	–	2.02	3.09	1.67	1.86	
183	–	–	2.02	3.09	1.66	1.78	

Demnach sind in Lösung alle Komplexe **3**, also auch der in festem Zustand diamagnetische Komplex **3f**, paramagnetisch.

Des weiteren zeigt sich, daß mit Ausnahme von **3d** die μ_{eff} -Werte mit steigender Temperatur zunehmen. Bei voluminösen Substituenten R sind die Magnetischen Momente nicht nur größer, sondern im Bereich von ca. 270 – 370 K auch nahezu temperaturunabhängig. **3d**, der Komplex mit dem sperrigen *tert*-Butylsubstituenten, weist in dieser Reihe den größten μ_{eff} -Wert auf, der sich darüber hinaus im gesamten untersuchten Temperaturbereich nur wenig ändert. Festzuhalten ist also, daß sich das magnetische Verhalten der festen Verbindungen **3** von dem der gelösten Komplexe unterscheidet. Lediglich bei **3d** stimmen die μ_{eff} -Werte von fester und gelöster Substanz nahezu überein.

^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren der in Toluol gelösten Komplexe **3** zeigen sämtlich ein verbreitertes Singulett (ca. 50 – 600 Hz), das gegenüber der Resonanz der entsprechenden protonierten Liganden $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NHR}$ (δ = ca. 70) sehr weit tieffeldverschoben ist.

Aus Tab. 5 geht die außerordentliche Spannweite der Chemischen Verschiebung hervor, sowohl was ihre Abhängigkeit von der Temperatur als auch vom Substituenten R betrifft.

Trägt man $\delta(^{31}\text{P})$ gegen die inverse Temperatur auf, so zeigt nur **3d** im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit beider Größen (Abb. 2).

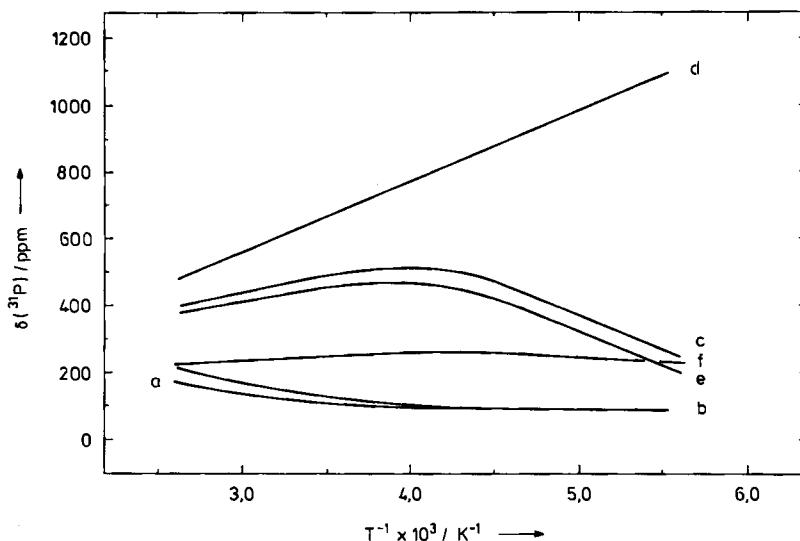


Abb. 2. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ von **3a – f** in Abhängigkeit von der inversen Temperatur (0.1 M in Toluol)

Bei **3c, e** und **f** hingegen treten Abweichungen von der Linearität unterhalb von ca. 260 K auf. Im Vergleich zu den anderen Verbindungen **3** ist $\delta(^{31}\text{P})$ bei **3a** und **b** relativ klein und bei $T <$ ca. 240 K praktisch konstant.

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Chemischen Verschiebungen $\delta(^3\text{P})$ von **3** (0.1 M in Toluol)

T [K]	3:	a	b	c	d	e	f
373		164	208	396	482	376	224
353		151	188	416	515	394	231
333		138	170	439	547	413	239
313		127	151	463	587	432	246
293		116	132	486	633	450	252
273		107	116	509	699	466	258
253		100	104	518	779	469	261
233		95	95	505	847	445	262
213		91	90	437	944	386	257
193		90	88	335	1031	287	244
183		90	87	267	1066	219	232

Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die mit den diversen Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse lassen sich nun zu folgenden Aussagen zusammenfassen: **3d** ($\text{R} = t\text{Bu}$) ist sowohl im festen als auch gelösten Zustand ausschließlich tetraedrisch. Hierfür sprechen sowohl die übereinstimmenden Elektronenspektren von fester und gelöster Substanz, die sich auf der Basis einer T_d -Symmetrie interpretieren lassen, als auch die magnetischen Eigenschaften beider Phasen. Sowohl χ_M als auch $\delta(^3\text{P})$ erweisen sich als linear abhängig von $1/T$ (Curie-Verhalten). Im untersuchten Temperaturbereich erfolgt demnach keine grundlegende Änderung der magnetischen Eigenschaften, wie dies beim Übergang



der Fall wäre.

Da die übrigen Komplexe **3** im spektroskopisch und in bezug auf das magnetische Verhalten untersuchten Konzentrationsbereich (ca. 10^{-3} M) ebenfalls monomer vorliegen, ist auch für sie in Lösung eine Tetrakoordination anzunehmen. Das Absinken der μ_{eff} -Werte bis weit unter den spin-only-Wert von 2.83 B.M. läßt sich nun damit erklären, daß in den Lösungen dieser Komplexe ein Gleichgewicht beider Isomeren vorliegt. **3a** ($\text{R} = \text{Me}$) und **3b** ($\text{R} = \text{Et}$) liegen bei Raumtemperatur demnach überwiegend planar vor, und die Zunahme dieser Form mit fallender Temperatur ist, wie Tab. 4 zeigt, hier besonders markant. Bei sperrigeren Substituenten R hingegen nimmt der planare Anteil in den Lösungen erst unterhalb Raumtemperatur deutlich zu. Letztere begünstigen mithin klar die tetraedrische Form von **3**, deren Anteil mit steigender Temperatur, entsprechend einem positiven ΔH für obiges Gleichgewicht, zunimmt.

Daß bei Raumtemperatur in den Lösungen von **3a** und **3b** die planare, in den anderen Fällen jedoch die tetraedrische Form dominiert, geht auch aus ihren Elektronenspektren hervor, die sich ja, wie gezeigt, von denen der anderen Verbindungen **3** deutlich unterscheiden.

Der Befund, daß die Lösungsspektren jeweils nur die Charakteristika eines der beiden Isomeren zeigen, ist bei **3a** und **3b** auf den nur geringen Anteil des anderen zurückzuführen, während in den übrigen Fällen die Absorptionen der planaren Form von den wesentlich intensiveren Banden des tetraedrischen Isomeren verdeckt werden.

Eine Abschätzung des Isomerenanteils ist mit den Werten aus Tab. 4 nach $\mu_{\text{eff}}^2/\mu_{\text{eff}(\text{t})}^2 = N_{\text{t}}^9$ ⁹⁾ möglich. So ergeben sich mit $\mu_{\text{eff}(\text{t})} = 3.03$ B.M., dem Magnetischen Moment des rein tetraedrischen Komplexes **3d** als Bezugswert, folgende Molenbrüche N_{t} für die tetraedrische Form bei Raumtemperatur: **3a** 0.06; **3b** 0.08; **3c** 0.81; **3d** 1.00; **3e** 0.78; **3f** 0.57.

Andererseits reicht dieser geringe tetraedrische Anteil aus, den Lösungen von **3a** und **3b** bei Raumtemperatur einen deutlichen Paramagnetismus zu verleihen.

Die Abhängigkeit des in Lösung vorhandenen Isomerengleichgewichts von der Temperatur und vom Substituenten R lässt sich, wie Abb. 2 zeigt, auch an Hand der $\delta^{(31)\text{P}}$ -Werte ($\delta_{\text{exp}} = N_{\text{t}} \cdot \delta_{\text{t}} + N_{\text{p}} \cdot \delta_{\text{p}}$) eindrucksvoll demonstrieren: Bei **3c** (R = iPr), **3e** (R = cHex) und **3f** (R = Ph) macht sich unterhalb von ca. 300 K die Zunahme des planaren Isomeren bemerkbar, erkenntlich an der Abweichung vom Curie-Verhalten. Die wesentlich geringeren $\delta^{(31)\text{P}}$ -Werte bei **3a** und **3b** und deren Konstanz bei $T < 240$ K lassen in diesen beiden Fällen auf ein nahezu ausschließliches Vorliegen des planaren Isomeren unterhalb dieser Temperatur schließen und auf wachsende, wenn auch nur geringe Anteile der tetraedrischen Form mit zunehmender Temperatur.

Das mit dem von **3d** identische Reflexionsspektrum von **3e** sowie die μ_{eff} -Werte zeigen, daß auch letzterer Komplex im Festzustand tetraedrisch ist. Den niedrigen μ_{eff} -Wert des Komplexes **3c** (Tab. 1), von dem leider kein auswertbares Reflexionsspektrum erhalten werden konnte, führen wir, wie bereits erwähnt, auf das Vorliegen beider Isomeren auch im Festkörper zurück, wie dies im Falle von $\text{Ni}(\text{R}_2\text{R}'\text{P})_2\text{Br}_2$ (R = Ph, R' = C₆H₅CH₂) nachgewiesen wurde¹⁰⁾.

Kristallisiertes **3a** (R = Me) ist als einziger der paramagnetischen Komplexe **3** von roter Farbe. Möglicherweise ist das Ni²⁺-Ion im Festkörper pentakoordiniert, ähnlich wie dies im Falle des dimeren Bis(*N*-methylsalicylaldiminato)nickel(II) postuliert wurde¹¹⁾.

Während die Koordinationsverhältnisse des gelösten **3b** (R = Et) weitgehend analog denen von **3a** sind, kann über die feste Phase in dieser Hinsicht keine nähere Aussage gemacht werden. Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit dieses Komplexes konnten nämlich weder auswertbare Reflexionsspektren noch reproduzierbare Meßergebnisse bei magnetischen Messungen an der Festsubstanz erhalten werden.

Im Gegensatz zum gelösten Komplex ist festes **3f** (R = Ph), wie sein Diamagnetismus und Reflexionsspektrum zeigt, ausschließlich planar.

Die hier erstmalig vorgestellte Klasse von Übergangsmetallkomplexen mit Chelatvierringen einerseits und NiN₂S₂-Chromophoren andererseits beinhaltet demnach Vertreter, die zu denjenigen Ni(II)-Komplexen gehören, welche in Lösung einem Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form unterliegen^{6,9)}. Der Einfluß der Temperatur sowie des Substituenten R auf das Gleichgewicht lässt sich durch ³¹P-NMR-Spektroskopie besonders gut verfolgen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von **2** und **3** erfolgte ihre Herstellung, Handhabung und die Probenbereitung unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß in einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre.

Molmassenbestimmung: Kryoskopiegerät (Knauer), in Benzol. – Elektronenspektren: DMR 21 (Zeiss). – ^{31}P -NMR: HX-90 R (Bruker). – Massenspektren: MAT 311 A (Varian). – Magnetische Messungen: B-M 4 (Bruker) in Verbindung mit einer elektronischen Mikrowaage 4411 (Sartorius) und dem Verdampferkryostat NK 3-300 nebst Temperaturregelgerät ER 3 (Leybold). – Messungen nach Faraday; Pascal-Konstanten¹²⁾. – Analysen: C, H, N: Analyzer 263 (Perkin-Elmer); P, S: Gravimetrisch als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. BaSO_4 nach Aufschluß in Parr-Bombe; Ni: Komplexometrisch nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure.

1. Diethylthiophosphinsäure-organylamide 1

Allgemeine Darstellungsvorschrift: Zu einer Lösung von 100.0 g (0.50 mol) Diethylthiophosphinylbromid¹³⁾ in 500 ml Toluol gibt man allmählich unter Röhren bei Raumtemp. ca. 1.10 mol des entsprechenden Amins RNH_2 . (Im Falle von **1a** und **1b** wird das Amin unverdünnt bei -15°C in das Reaktionsgefäß kondensiert.) Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß, filtriert, engt ein und destilliert den Rückstand i. Vak. Bei **1f** wird die heiße Lösung filtriert und der Rückstand aus Toluol kristallisiert. Ausb. 85–95%.

*Diethylthiophosphinsäure-methylamid (1a)*¹⁴⁾: Sdp. $78^\circ\text{C}/0.05$ Torr. – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 74.6$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 151$ (54%, M^+).

Diethylthiophosphinsäure-ethylamid (1b): Sdp. $85^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 72.7$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 165$ (100%, M^+).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NPS}$ (165.2) Ber. P 18.75 S 19.40 Gef. P 18.63 S 19.35

Diethylthiophosphinsäure-isopropylamid (1c): Sdp. $112^\circ\text{C}/1.5$ Torr. – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 71.1$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 179$ (14%, M^+).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NPS}$ (179.3) Ber. P 17.28 S 17.88 Gef. P 17.15 S 17.95

Diethylthiophosphinsäure-tert-butylamid (1d): Sdp. $99^\circ\text{C}/0.03$ Torr. – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 66.8$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 193$ (100%, M^+).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NPS}$ (193.3) Ber. C 49.71 H 10.43 N 7.25 P 16.02 S 16.59
Gef. C 49.43 H 10.83 N 7.30 P 16.18 S 16.87

Diethylthiophosphinsäure-cyclohexylamid (1e): Sdp. $124^\circ\text{C}/0.03$ Torr. – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 71.1$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 219$ (47%, M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NPS}$ (219.3) Ber. P 14.12 S 14.62 Gef. P 14.05 S 14.60

*Diethylthiophosphinsäure-phenylamid (1f)*¹⁵⁾: Schmp. 91.5°C . – ^{31}P -NMR: $\delta = 71.1$ (s). – MS (70 eV): $m/z = 213$ (100%, M^+).

2. Lithium-diethylthiophosphinsäure-organylamide 2

Allgemeine Darstellungsvorschrift: Eine Lösung von **1** in Ligroin (120 – 140°C) versetzt man bei 0°C tropfenweise mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium, gelöst in Hexan. Sodann erhitzt man 1 h unter Rückfluß und filtriert den feinkristallinen Niederschlag ab, den man wiederholt mit wenig Ligroin (40 – 60°C) wäscht und i. Vak. trocknet. Ausb. ca. 75–85%.

Das Neutralisationsäquivalent wurde durch Titration des Hydrolysats von **2** mit 0.1 M HCl (Methylrot) bestimmt.

Lithium-diethylthiophosphinsäure-methylamidat (2a): ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 72.9$ (s).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{LiNPS}$ (157.1) Ber. P 19.71 S 20.40
Gef. P 19.65 S 20.35 Neutralisationsäquiv. 157.9

Lithium-diethylthiophosphinsäure-ethylamidat (2b)

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{LiNPS}$ (171.2) Ber. P 18.10 S 18.73
Gef. P 17.95 S 18.63 Neutralisationsäquiv. 171.9

Lithium-diethylthiophosphinsäure-tert-butylamidat (2d): ³¹P-NMR (Toluol): $\delta = 50.8$ (s).

C₈H₁₉LiNPS (199.2) Ber. P 15.55 S 16.09

Gef. P 15.47 S 16.15 Neutralisationsäquiv. 196.7

Lithium-diethylthiophosphinsäure-cyclohexylamidat (2e): ³¹P-NMR (Toluol): $\delta = 62.2$ ppm (s).

C₁₀H₂₁LiNPS (225.3) Ber. P 13.75 S 14.23

Gef. P 13.68 S 14.35 Neutralisationsäquiv. 226.5

Lithium-diethylthiophosphinsäure-phenylamidat (2f): ³¹P-NMR (Toluol): $\delta = 63.2$ (s).

C₁₀H₁₅LiNPS (219.2) Ber. P 14.13 S 14.63

Gef. P 14.21 S 14.72 Neutralisationsäquiv. 219.9

3. Bis(diethylthiophosphinsäure-organylamidato-S,N)nickel(II) (3a–f)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) *Aus 2 (in situ):* Zu 0.30 mol 1 in 300 ml Toluol gibt man bei 0 °C allmählich die äquimolare Menge *n*-Butyllithium in ca. 200 ml Hexan und erhitzt anschließend während 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man das Reaktionsgemisch mit 0.16 mol wasserfreiem NiCl₂ bzw. NiBr₂ und erhitzt erneut 6 h unter Rückfluß. Man filtriert die heiße Lösung zur Entfernung von LiHal. 3d, e bzw. f fallen bereits beim Abkühlen kristallin aus. Man filtriert, wäscht die Kristalle mit Ligroin (40–60 °C) und trocknet sie i. Vak. Im Falle von 3a und b wird das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ligroin (120–140 °C) umkristallisiert. Ausb. 50–60%.

b) *Aus 2 (Beispiel 3d):* 30.0 g (0.15 mol) 2d und 9.8 g (0.076 mol) wasserfreies NiCl₂ in 300 ml Ligroin (120–140 °C) werden unter Röhren während 6 h auf 80 °C erwärmt und die heiße Lösung zur Entfernung von LiCl filtriert. Beim Abkühlen fällt 3d in violetten Nadeln aus, die mit Ligroin (40–60 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 23.2 g (70%).

Bis(diethylthiophosphinsäure-methylamidato-S,N)nickel(II) (3a): MS (70 eV): $m/z = 358$ (100%, M⁺).

C₁₀H₂₆N₂NiP₂S₂ (359.1) Ber. C 33.45 H 7.30 N 7.80 Ni 16.35 P 17.25 S 17.86
Gef. C 33.04 H 8.03 N 7.71 Ni 16.10 P 17.18 S 17.95

Bis(diethylthiophosphinsäure-ethylamidato-S,N)nickel(II) (3b): MS (70 eV): $m/z = 386$ (100%, M⁺).

C₁₂H₃₀N₂NiP₂S₂ (387.2) Ber. Ni 15.16 P 16.00 S 16.56 Gef. Ni 15.05 P 15.86 S 16.63

Bis(diethylthiophosphinsäure-isopropylamidato-S,N)nickel(II) (3c): MS (70 eV): $m/z = 414$ (100%, M⁺). – Molmasse 372 (0.048), 388 (0.077), 380 (0.109), 398 (0.185); c [mol · l⁻¹] in Klammern.

C₁₄H₃₄N₂NiP₂S₂ (415.2) Ber. Ni 14.14 P 14.92 S 15.44 Gef. Ni 14.12 P 14.83 S 15.49

Bis(diethylthiophosphinsäure-tert-butylamidato-S,N)nickel(II) (3d): MS (70 eV): $m/z = 442$ (50%, M⁺). – Molmasse 427 (0.044), 419 (0.051), 441 (0.098), 429 (0.114), 454 (0.147).

C₁₆H₃₈N₂NiP₂S₂ (443.3) Ber. Ni 13.24 P 13.98 S 14.47 Gef. Ni 13.18 P 13.88 S 14.19

Bis(diethylthiophosphinsäure-cyclohexylamidato-S,N)nickel(II) (3e): MS (70 eV): $m/z = 494$ (24%, M⁺).

C₂₀H₄₂NiP₂S₂ (495.4) Ber. Ni 11.85 P 12.51 S 12.94
Gef. Ni 11.80 P 12.42 S 12.99 Molmasse 479 (c = 0.088)

Bis(diethylthiophosphinsäure-phenylamidato-S,N)nickel(II) (3f): MS (70 eV): $m/z = 482$ (100%, M^+). $\chi_M = -267 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$C_{20}H_{30}N_2NiP_2S_2$ (483.3) Ber. Ni 12.15 P 12.82 S 13.27

Gef. Ni 12.09 P 12.95 S 13.23 Molmasse 509 ($c = 0.042$)

CAS-Registry-Nummern

1a: 55382-97-3 / **1b:** 100207-22-5 / **1c:** 100207-23-6 / **1d:** 100207-24-7 / **1e:** 100207-25-8 / **1f:** 42847-83-6 / **2a:** 100207-26-9 / **2b:** 100207-27-0 / **2c:** 100229-20-7 / **2d:** 100207-28-1 / **2e:** 100207-29-2 / **2f:** 100207-30-5 / **3a:** 100207-31-6 / **3b:** 100207-32-7 / **3c:** 100207-33-8 / **3d:** 100207-34-9 / **3e:** 100207-35-0 / **3f:** 100207-36-1 / $Et_2P(S)Br$: 3981-46-2

- ¹⁾ *M. Fuchs*, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1985.
- ²⁾ *W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius und W. Kuchen*, Angew. Chem. **97**, 217 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 231 (1985).
- ³⁾ *W. Kuchen und H. Hertel*, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 89 (1969).
- ⁴⁾ *A. B. P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984.
- ⁵⁾ Vgl. hierzu auch *H.-H. Schmidkne, Th. Schönherr, W. Kuchen und M. Fuchs*, Chem. Phys. Lett. (im Druck).
- ⁶⁾ *L. Sacconi* in Transition Metal Chemistry (*R. L. Carlin*) Bd. 4, S. 199, Marcel Dekker, Inc., New York 1968.
- ⁷⁾ *W. Kuchen und A. Judat*, Chem. Ber. **100**, 991 (1967).
- ⁸⁾ *D. F. Evans*, J. Chem. Soc. **1959**, 2003.
- ⁹⁾ *R. H. Holm und C. J. Hawkins* in NMR of Paramagnetic Molecules (*G. N. La Mar, W. D. Horrocks jr. und R. H. Holm*), S. 243, Academic Press, New York 1973.
- ¹⁰⁾ *B. T. Kilbourn, H. M. Powell und J. A. C. Derbyshire*, Proc. Chem. Soc. London **1963**, 207.
- ¹¹⁾ *L. Sacconi, M. Ciampolini und G. P. Speroni*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3102 (1965).
- ¹²⁾ *F. E. Mabbs und D. J. Machin*, Magnetism and Transition Metal Complexes, Chapman and Hall, London 1973.
- ¹³⁾ *W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strohnenberg und J. Metten*, Liebigs Ann. Chem. **652**, 28 (1962).
- ¹⁴⁾ *K. Urata, T. Yogo, K. Itoh und Y. Ishii*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2709 (1974).
- ¹⁵⁾ *Y. Kuramshin, N. R. Safiullina, A. A. Muratova, E. G. Yarkov und A. N. Pudovik*, Zh. Obshch. Khim. **45**, 1194 (1975).

[249/85]