

Chelatkomplexe LM/n von Übergangsmetallen mit Iminophosphin-säureamidato-Liganden $R_2P(NR')_2^- (= L)$

R. Boese^a, M. Düppmann^b, W. Kuchen*^b und W. Peters^b

^a Essen, Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH

^b Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1997.

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung von LLi mit Metallhalogeniden oder Metallhalogenidkomplexen ergibt Chelatkomplexe LM/n ($L = R_2P(NR')_2^-$; $M = Cr^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}$). Mit dem sperrigen Liganden $t-Bu_2P(NSiMe_3)_2^-$ und $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ oder $Ni(dme)Br_2$ ($dme = Dimethoxyethan$) konnten lediglich die halogenoverbrückten Komplexe $[LNiHal]_2$ ($Hal = Cl, Br$) mit tetraedrischen NiN_2Hal_2 -Chromophoren erhalten werden. Hauptsächlich untersucht wurden die Bischelate L_2Ni **2a** ($R = i-Pr, R' = Me$) und **2c** ($R = Ph, R' = Et$) sind planar, **2b** ($R = i-Pr, R' = Et$) und **2d–g** ($R, R' = i-Pr, i-Pr; Ph, i-Pr; Et, SiMe_3; Ph, SiMe_3$) hingegen tetraedrisch. In Lösungen von **2b** und **2c** liegt ein Konformerengleichgewicht planar (diamagnetisch) \rightleftharpoons tetraedrisch (paramagnetisch) vor, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt und in dem bei Raumtemperatur das tetraedrische (**2b**) bzw. das planare Konformer (**2c**) bei weitem überwiegt. Wie im Falle der isovalenzelektronischen

Verbindungen $[R_2P(S)NR']_2Ni$ begünstigen offensichtlich auch hier kleine Substituenten R' den planaren Zustand und im Gegensatz zu einigen Komplexen $[R_2P(O)NR']_2Ni$ beobachtet man bei **2** keine paramagnetischen planaren Spezies. Diese Befunde, die sich aus magnetischen Messungen und UV/VIS- sowie NMR spektroskopischen Untersuchungen ergaben, konnten durch Röntgenstrukturuntersuchungen erhärtet werden. Dabei erwies sich **2a** als planar (orthorhombisch; $a = 3382.8(11), b = 1124.0(4), c = 8874(3); P2_12_12; Z = 6$), **2g** als tetraedrisch (monoklin; $a = 1268.4(2), b = 1806.8(2), c = 1971.6(2), P2_1/n; Z = 4$). Der Bißwinkel $NNiN$ des Chelatliganden in **2a** (ca. 77.0°) ist von ähnlicher Größe wie in den paramagnetischen planaren Komplexen $[R_2P(O)NR']_2Ni$ ($NNiO$ $74–77^\circ$) und zeigt somit, daß ein kleiner „Biß“ des Chelatliganden bei planaren $Ni(II)$ -Komplexen nicht notwendigerweise Paramagnetismus zur Folge hat.

Chelate Complexes LM/n of Transition Metals with Phosphinoimidic Amidato Ligands $R_2P(NR')_2^- (= L)$

Abstract. Reaction of LLi with metal halides or metal halide complexes affords chelate complexes LM/n ($L = R_2P(NR')_2^-$; $M = Cr^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}$). With the bulky ligand $t-Bu_2P(NSiMe_3)_2^-$ and $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ or $Ni(dme)Br_2$ ($dme = dimethoxyethane$) only halide bridged chelates $[LNiHal]_2$ ($Hal = Cl, Br$) containing tetrahedral chromophores NiN_2Hal_2 were obtained. Main objects of investigation were the bischelates L_2Ni **2a** ($R = i-Pr, R' = Me$) and **2c** ($R = Ph, R' = Et$) are planar, **2b** ($R = i-Pr, R' = Et$) and **2d–g** ($R, R' = i-Pr, i-Pr; Ph, i-Pr; Et, SiMe_3; Ph, SiMe_3$) tetrahedral. In solutions of **2b** and **2c** a conformational equilibrium planar (diamagnetic) \rightleftharpoons tetrahedral (paramagnetic) exists that is shifted to the right with increasing temperature and is

dominated by the tetrahedral (**2b**) or planar conformer (**2c**) at room temperature. As is the case with the isovalence electronic compounds $[R_2P(S)NR']_2Ni$ small substituents R' apparently favour the planar state and in contrast to some complexes $[R_2P(O)NR']_2Ni$ no paramagnetic planar species **2** have yet been observed. These findings that are derived from the results of magnetic measurements and of UV/VIS as well as NMR spectroscopy are confirmed by crystal structure determinations: **2a** was found to be planar (orthorhombic; $a = 3382.8(11), b = 1124.0(4), c = 8874(3); P2_12_12; Z = 6$), and **2g** to be tetrahedral (monocline; $a = 1268.4(2), b = 1806.8(2), c = 1971.6(2), P2_1/n; Z = 4$). The bite angle $NNiN$ of the chelate ligand in **2a** (ca. 77°) is similar to those in paramagnetic planar complexes $[R_2P(O)NR']_2Ni$ ($NNiO$ $74–77^\circ$) and shows that a small chelate bite does not necessarily imply paramagnetism of planar $Ni(II)$ complexes.

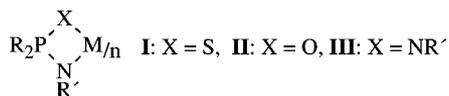
* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. W. Kuchen
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstr. 1
D-40225 Düsseldorf

Keywords: Chromium(III), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) phosphinoimidic amidato chelates; magnetic measurements; UV/VIS data; NMR data ($^1H, ^{13}C, ^{29}Si, ^{31}P$); crystal structures

Einleitung

Thiophosphin- und Phosphinsäureamidato-Liganden $R_2P(X)NR'^-$ ($X = S, O$) reagieren als Li-Salze mit Metallhalogeniden zu Chelatkomplexen des allgemeinen Typs **I** bzw. **II** [1–6]:



Interessant sind hierbei vor allem die Ni^{II} -Bischelate: Diese zeigen nämlich in Abhängigkeit von R, R' und X ($X = S, O$) eine Vielfalt struktureller, magnetischer und spektroskopischer Eigenschaften.

So sind Ni^{II} -Komplexe des Typs **I** entweder planar oder tetraedrisch. Einige von ihnen liegen in Lösung als Gleichgewicht beider Konformeren vor [1–3]. Die Zuordnung der Koordinationsgeometrie stützte sich auf die Ergebnisse magnetischer und elektronenspektroskopischer Messungen, die in einigen Fällen durch Kristallstrukturuntersuchungen erhärtet wurden. Hierbei wurde die Erfahrung bestätigt, daß planare Ni^{II} -Komplexe diamagnetisch sind und in ihren Elektronenspektren Ligandenfeldbanden bei Wellenlängen $< 10000 \text{ cm}^{-1}$ fehlen.

Umso überraschender war daher unsere Feststellung, daß einige Ni^{II} -Komplexe des Typs **II** im Festzustand zwar planar jedoch *paramagnetisch* sind und d-d-Übergänge bei ca. 7500 cm^{-1} aufweisen [4–6]. Diamagnetismus und das Fehlen derartiger Absorptionsbanden sind somit nicht länger mehr unverzichtbare Merkmale planarer Ni^{II} -Komplexe. Eine theoretische Deutung dieser Befunde ist Gegenstand verschiedener jüngst erschienener Arbeiten [7–11].

Uns interessierte nun die Frage, wie sich der Ersatz von $X = S, O$ durch die isovalenzelektronische Gruppe NR' sowie der Einfluß von R und R' auf die Komplexbildungseigenschaften analoger Liganden $R_2P(NR')_2^-$ auswirkt und ob mit diesen Chelatkomplexe des Typs **III** erhältlich sind. Zwar sind Komplexe, die derartige Chelatliganden enthalten, bekannt [12–22], auch über Metallkomplexe mit Liganden $R_2P(X)NR'^-$ ($X = Se, Te$) wurde berichtet [23], Übergangsmetallchelate **III** wurden unseres Wissens jedoch noch nicht beschrieben.

Wir synthetisierten daher eine Reihe solcher Liganden mit sehr unterschiedlichen Substituenten R und R' [24, 25] und versuchten mit ihnen Chelatkomplexe des Typs **III** darzustellen. Hierbei galt unser Hauptinteresse aus den erwähnten Gründen den entsprechenden Ni^{II} -Komplexen.

Synthese von Chelatkomplexen des Typs III

Durch eine metathetische Reaktion von in situ erzeugten Salzen $[R_2P(NR')_2]Li$ [24, 25] mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge Metallhalogenid bzw. Metallhalogenidkomplex erhielten wir die Komplexe

1–3. Der Zink(II)-Komplex läßt sich einfacher noch durch Umsetzung des Iminophosphinsäureamids $Ph_2P(NR')NHR'$ ($R' = SiMe_3$) mit $ZnEt_2$ unter Freisetzung von Ethan herstellen.

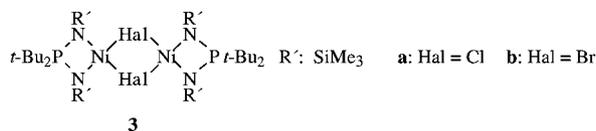
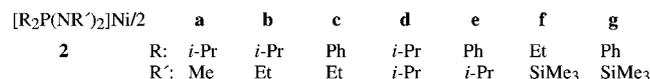
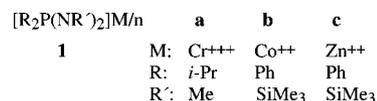


Tabelle 1 Einige physikalische Daten der Komplexe **1–3** (n. b. = nicht beobachtbar, ^a unter Zersetzung; ^b in $CDCl_3$, ^c in C_6D_6 , ^d in Toluol- d_8 (jeweils bei Raumtemperatur); ^e Festsubstanz bei 280 K bzw. ^f 297 K, ^g μ_{eff} -Wert pro Ni^{++} -Ion)

	Farbe	Schmp. [°C] ^a	$\delta^{31}P$ [ppm]	μ_{eff} [B. M.] ^e
1a	blau-grün	78	n. b.	3.81 ^f
1b	dunkelviolet	248	-831.1 ^b	4.41
1c	farblos	249	27.8 ^b	diamagn.
2a	blau	81	73.6 ^c	diamagn.
2b	dunkelblau	66	-1080.9 ^c	3.13
2c	blau	182	-59.4 ^b	diamagn.
2d	blau violett	159	-1426.8 ^c	3.26
2e	blau violett	221	-1400.5 ^b	3.20
2f	dunkelblau	215	-1607.0 ^b	3.23
2g	tintenblau	217	-1596.0 ^c	3.21
3a	hellblau	196	-1868.5 ^c	3.44 ^g
3b	blau	200–202	-1987.1 ^d	3.36 ^g

Tabelle 2 Kryoskopisch in Benzol (^a osmometrisch in Chloroform) ermittelte Molmasse $M_{exp.}$ und mittlerer Assoziationsgrad A ($= M_{exp.}/M_{ber.}$) der Komplexe **1–3**

	$M_{ber.}$ [g/mol]	c [mol/kg]	$M_{exp.}$ [g/mol]	A
1a	577.7	0.018	558	0.97
		0.042	615	1.06
1b ^a	778.1	0.020	747	0.96
		0.071	755	0.97
1c ^a	784.5	0.045	730	0.93
		0.085	769	0.98
2a	409.2	0.030	417	1.02
		0.082	420	1.03
2b	465.3	0.040	467	1.00
		0.141	485	1.04
2c ^a	601.4	0.005	580	0.96
		0.151	585	0.97
2d	521.4	0.087	542	1.04
		0.146	553	1.06
2e	657.5	0.030	644	0.98
		0.051	638	0.97
2f	585.7	0.016	577	0.98
		0.029	573	0.98
2g ^a	777.9	0.010	760	0.98
		0.015	767	0.99
3a	827.5	0.019	811	0.98
		0.072	794	0.96
3b	916.4	0.020	871	0.95
		0.094	889	0.97

Alle Verbindungen sind mehr oder weniger hydrolyseempfindlich. Sie lösen sich zumeist gut in Chlorkohlenwasserstoffen, weniger gut hingegen in Benzol oder Toluol. Einige physikalische Daten der Komplexe **1–3** sind in Tab. 1 aufgeführt. Kryoskopischen bzw. osmotrischen Molmassenbestimmungen zufolge liegen sie in Benzol oder Chloroform als Monomere vor (Tab. 2).

Cr^{III}-, Co^{II}- und Zn^{II}-Komplexe **1a–c**

Der Chrom(III)-Komplex **1a** bildet blau-grüne Nadeln. Dem Elektronenspektrum und μ_{eff} -Wert (3.81 B.M., 297 K) zufolge ist er oktaedrisch. Die Darstellung weiterer Chrom(III)-Komplexe mit sperrigen Substituenten gelang nicht.

Die Kristalle des Co^{II}-Komplexes **1b** sind dunkelviolett. Elektronenspektren und Magnetisches Moment ($\mu_{\text{eff}} = 4.41$ B.M., 280 K) lassen auf eine tetraedrische Struktur schließen.

Eine solche postulieren wir auch für den Zink(II)-Komplex **1c**, der in farblosen Nadeln kristallisiert.

Ni^{II}-Komplexe **2 und 3**

Bei der Umsetzung von $[R_2P(NR')_2]Li$ mit wasserfreiem $NiCl_2$ bzw. mit $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ oder $Ni(dme)Br_2$ (dme = Dimethoxyethan) bilden sich zumeist die Bischelate **2**. Nur im Falle des Liganden $t\text{-Bu}_2P(NSiMe_3)_2^-$, bei dem sowohl R als auch R' stark raumerfüllend sind, erhielten wir unter analogen Reaktionsbedingungen nur die halogenoverbrückten Chelate **3**.

Allgemein reagiert bei der Darstellung von **2** $NiCl_2$ sehr viel langsamer als die genannten Nickelhalogenidkomplexe, wie ³¹P-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde. Dies ist vor allem der Fall bei sperrigen Substituenten. So bilden sich bei Verwendung von $NiCl_2$ praktisch keine Komplexe **3**. Verwendet man statt dessen bei der Metathese $Ni(PPh_3)_2Cl_2$, so findet stets eine wesentlich schnellere Reaktion statt. Nachteilig ist jedoch die Verunreinigung des Rohprodukts durch das bei der Metathese in Freiheit gesetzte Phosphan. Wegen ähnlicher Löslichkeiten läßt es sich von den entstandenen Komplexen oft nur durch mehrfache Umkristallisation abtrennen, was zur Verminderung der Ausbeute führt. Dieser Nachteil entfällt jedoch, wie wir später fanden, bei den Umsetzungen mit $Ni(dme)Br_2$, da sich 1,2-Dimethoxyethan durch Erwärmen des Reaktionsgemisches im Vakuum leicht entfernen läßt. Allerdings enthält das Rohprodukt dann noch P-haltige Nebenprodukte, die sich jedoch zumeist durch einmalige Umkristallisation entfernen lassen.

Sie sind, wie bereits erwähnt, in Benzol bzw. Chloroform monomer und damit tetrakoordiniert, also planar oder tetraedrisch.

Magnetische Messungen: Wie Tab. 1 zeigt, sind **2a** und **2c** im Festzustand diamagnetisch und damit pla-

Tabelle 3 Magnetische Momente μ_{eff} [B.M.] von **2** und **3** in Toluol-d₈ bzw. ^a in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur; ^b durchschnittl. Wert pro Ni⁺⁺-Ion; **2a** ist im genannten Temperaturbereich diamagnetisch

T [K]	2b	2c ^a	2d	2e ^a	2f	2g ^a	3a ^b	3b ^b
353	3.01		3.22		3.10			3.12
343	3.02							
333	3.04	1.21	3.24		3.11		3.28	3.14
323	3.05	1.16		3.14				
313	3.06	1.14	3.27	3.17	3.16	3.20	3.29	3.15
303	3.04	1.10		3.21		3.22		
293	3.02	0.94	3.33	3.25	3.24	3.23	3.32	3.28
283	2.96			3.32		3.26		
273	2.85	0.85	3.40	3.30	3.32	3.30	3.33	3.32
263	2.71					3.34		
253	2.49	0.79	3.47		3.44	3.37	3.35	3.35
243	2.26					3.40		
233	2.02	0.72	3.54		3.54	3.43	3.38	3.42
223	1.72							
213	1.43	0.65	3.69		3.72		3.40	3.56

nar. Der Paramagnetismus der übrigen Komplexe entspricht mit μ_{eff} -Werten von ca. 3.1–3.4 B.M. den magnetischen Momenten, die man üblicherweise bei tetraedrischen Ni^{II}-Komplexen findet und neuerdings in einigen Fällen auch bei deren planaren Konformeren beobachtet hat [4–6]. Eine Zuordnung der Koordinationsgeometrie aufgrund der μ_{eff} -Werte allein ist demnach nicht möglich. Weiterführende Untersuchungen (vgl. die folgenden Abschnitte) haben jedoch gezeigt, daß es sich bei **2b**, **d–g** und **3** um tetraedrische Komplexe handelt. Temperaturabhängige Messungen der Molsuszeptibilität der Festsubstanzen ergeben, daß **2a** und **2c** im Bereich von ca. 100–300 K ihren Diamagnetismus beibehalten, während die paramagnetischen Komplexe Curie-Weiss-Verhalten aufweisen.

Eine lineare Abhängigkeit der Molsuszeptibilität von der reziproken Temperatur zeigt sich auch bei den gelösten Komplexen **2d–g** und **3** [25] (s. auch Tab. 3), während **2a** auch in Lösung diamagnetisch bleibt.

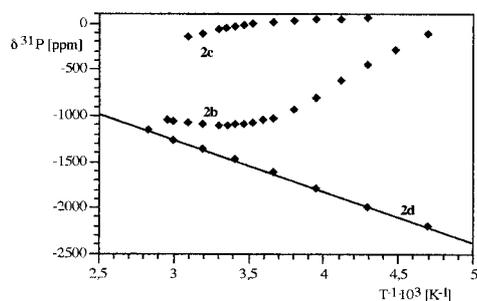
Bei **2b** und **2c** hingegen beobachtet man eine Abweichung von der Linearität, die wir auf einen mit der Temperatur zunehmenden Anteil des tetraedrischen Konformeren im Konformerengleichgewicht planar \rightleftharpoons tetraedrisch zurückführen.

NMR-Spektroskopie: Den Ergebnissen der magnetischen Messungen entsprechen naturgemäß auch die isotropen Shifts der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Resonanzen der gelösten Komplexe [25]. Insbesondere $\delta^{31}P$ erweist sich hier als empfindlicher Indikator für Änderungen der magnetischen Suszeptibilität wegen des hier auftretenden extremen Hochfeldshifts. Betrachtet man in Tab. 4 und Abb. 1 die Temperaturabhängigkeit von $\delta^{31}P$, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Resonanz des diamagnetischen Komplexes **2a** liegt bei ca. 75 ppm und bleibt bis ca. 300 K lagekon-

Tabelle 4 Temperaturabhängigkeit von $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] der Komplexe **2** und **3** (in Toluol- d_8 bzw. ^a in CDCl_3)

T [K]	2a	2b	2c ^a	2d	2e ^a	2f	2g	3a	3b
373	45								
353	56			-1161		-1347	-1336	-1498	-1645
343									
333	64	-1058		-1277		-1432	-1425	-1639	-1762
323		-1078	-154						
313	70	-1093	-109	-1368	-1315	-1529	-1538	-1760	-1892
303		-1105	-66						
293	72	-1104	-28	-1480	-1441	-1667	-1650	-1932	-2045
283		-1083	-1						
273	75	-1039	18	-1619	-1595	-1792	-1772	-2137	-2225
263		-933	32						
253	76	-816	41	-1791		-1982	-1927	-2379	-2431
243		-618	47						
233	77	-444	51	-1992	-2013	-2182	-2109	-2657	-2636
223		-288							
213		-116		-2209	-2279	-2406	-2314	-2910	-2925
193							-2549		

**Abb. 1** Temperaturabhängigkeit von $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) der Komplexe **2b–d** (in Toluol- d_8 ; **2c** in CDCl_3)

stant. Bei höheren Temperaturen tritt ein sehr geringer doch stetig zunehmender Hochfeldshift auf, der vermutlich mit der Entstehung geringer Anteile an tetraedrischen Konformeren zusammenhängt. Denn diese Isomerisierung hat sich bei den Komplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}'_2]\text{Ni}$ als endotherm und entropisch begün-

stigt erwiesen [3]. Während bei den tetraedrischen Komplexen **2d–g** sowie **3** infolge ihres Curie-Weiss-Verhaltens $\delta^{31}\text{P}$ linear gegen $1/T$ abnimmt ist dies bei **2b** und **2c**, die in Lösung einem Konformerengleichgewicht unterliegen, nicht der Fall (Abb. 1). In ihren Spektren beobachtet man nämlich nur eine ^{31}P -Resonanz, was auf einen gegenüber der NMR-Zeitskala schnellen Konformationswechsel der gelösten Komplexe im untersuchten Temperaturbereich schließen läßt. Bei **2b** nimmt der Hochfeldshift bis ca. 290 K zunächst stark zu. Oberhalb dieser Temperatur nähert sich **2b** sodann in seiner Temperaturabhängigkeit allmählich dem bei dem tetraedrischen Komplex **2d** beobachteten Kurvenverlauf. Bei **2c** hingegen beobachtet man erst oberhalb 300 K einen allmählichen Hochfeldshift. Hier findet demnach die Isomerisierung bei höherer Temperatur als bei **2b**, jedoch bei wesentlich niedriger Temperatur als bei **2a** statt. Bei Zimmertemperatur liegt somit **2b** überwiegend tetraedrisch, **2c** hingegen weitgehend planar vor. Daraus erklärt sich auch der Befund, daß festes **2b** rein tetraedrisch und festes **2c** planar ist (Tab. 1). Offenbar kristallisiert unter den von uns gewählten Darstellungsbedingungen das jeweils im Überschuß vorliegende Konformer aus der Reaktionslösung bevorzugt aus.

Elektronenspektren: Die Absorptionsmaxima in den bei Raumtemperatur aufgenommenen Transmissions- und Remissionspektren der Komplexe **2** und **3** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß Transmissions- und Remissionspektren in allen Fällen weitgehend übereinstimmen und somit in beiden Phasen die gleiche Koordinationsgeometrie vorliegt. Dies ist insofern bemerkenswert, als im Festzustand planare paramagnetische Komplexe $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'_2]\text{Ni}$ in Lösung tetraedrisch sind [4–6]. Bei dem planaren Komplex **2a** und auch

Tabelle 5 Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in den bei Raumtemperatur aufgenommenen Elektronenspektren der Komplexe **2** und **3**. T = gemessen in Transmission (Toluol bzw. ^a CH_2Cl_2), Extinktionskoeffizient ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] in Klammern; R = gemessen in Remission (BaSO_4 als Standard), Intensität willkürlich

		$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$
2a	T:	15220(120)	19610(36)			
	R:	15150	19230			
2b	T:	7400(31)	14640(52)	16965(84)	18690(88)	22620(29)
	R:	7450	14495	16695	18450	22470
2c	T:	14870(125)	19030(36)			
	R:	14705	19050			
2d	T:	7200(49)	14285(15)	17330(147)	18620(160)	22525(32)
	R:	7350	13985	16950	18020	22405
2e ^a	T:	6900(44)	14085(30)	16835(158)	18180(165)	22990(16)
	R:	6920	13985	16750	17860	22225
2f	T:	6490(38)	12985(20)	16610(166)	17890(204)	22575(19)
	R:	6485	12820	16445	17860	22475
2g	T:	6490(38)	12975(28)	16475(168)	17730(216)	22370(35)
	R:	6475	13110	17140	18080	23145
3a	T:	5850(75)	11300(50)	15175(223)	16665(402)	20350(70)
	R:	5895	11360	14170	15875	18975
3b	T:	5800(51)	11000(41)	14795(241)	16474(362)	19530(81)
	R:	5800	11050	14595	16315	19305

bei **2c** fehlen Ligandenfeldbanden bei Wellenzahlen $< 10000 \text{ cm}^{-1}$, obwohl **2c** den magnetischen Messungen zufolge in Lösung als Konformerengleichgewicht vorliegt. Allerdings überwiegt in letzterem bei Raumtemperatur die planare Form weitgehend. Nur in sehr konzentrierten Lösungen von **2c** wird eine Bande unterhalb 10000 cm^{-1} sichtbar, die auf den geringen Anteil an tetraedrischen Konformeren hinweist. Umgekehrt zeigt der gelöste Komplex **2b** das typische Spektrenbild der rein tetraedrischen Komplexe **2d–g**, das durch eine relativ intensive und breite Bande mit Maxima bei $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_4$ gekennzeichnet ist. Eine solche dominiert auch die Spektren der tetraedrischen Ni^{II} -Komplexe des Typs **I** und **II** [1, 3–6].

Kristallstruktur von **2a** und **2g**

In der orthorhombischen Kristallstruktur von **2a** finden sich sechs Moleküle in der Zelle, ein Molekül (I) besetzt eine allgemeine Lage (Abb. 2.1) und eines die spezielle Lage in $0,0,z$, wodurch eine lokale C_2 Symmetrie des Moleküls (II) bedingt ist (Abb. 2.2); hierbei verläuft die C_2 -Achse durch Positionen des Nickelatoms, senkrecht zu seiner planaren Koordinationssphäre. Beide Moleküle I und II sind planar koordiniert, die maximalen Abweichungen von der besten Ebene der N-Atome betragen 0.032 \AA (Molekül I) und 0.02 \AA (Molekül II). Die Phosphoratome sind in derselben Richtung aus den Ebenen herausgehoben (0.27 \AA für P1 und 0.32 \AA für P2 in Molekül I, 0.25 \AA für P3 bzw. P3a in Molekül II), wodurch sich eine bootförmige Konformation für beide Moleküle ergibt. Die Interplanarwinkel der besten Ebene der Stickstoffatome und der Dreiecksebene aus den Phosphoratomen mit den beiden gebundenen Stickstoffatomen beträgt an P1 15° , an P2 18° und an P3 bzw. P3a 13.5° . Die wichtigsten Abstände und Winkel für **2a** sind in den Abbildungsunterschriften aufgeführt und weisen keine besonderen Abweichungen zu anderen stickstoffkoordinierten Ni-Komplexen auf. Der mittlere Ni–N-Abstand beträgt $1.922(4)$ bzw. $1.933(3) \text{ \AA}$ (Molekül I bzw. Molekül II). Die Stickstoffatome sind im Ring jeweils gegenüberliegend einmal trigonal planar und einmal tetraedrisch koordiniert, die Winkelsumme beträgt an N1 348.8° , an N2 359.1° , an N3 359.7° und an N4 345.3° (Molekül I) bzw. an N5 357.9° und an N6 347.0° .

In der monoklinen Kristallstruktur von **2g** befinden sich vier Moleküle in der Zelle in jeweils allgemeiner Lage; der Interplanarwinkel der Ebenen $Ni, N1, N2$ und $Ni, N3, N4$ beträgt 90.5° , was die tetraedrische Koordination belegt (Abb. 3). Der mittlere Ni–N-Abstand beträgt $2.023(6) \text{ \AA}$ und ist damit signifikant länger als in der planaren Konformation von **2a**, was allgemein für tetraedrisch stickstoffkoordiniertes Nickel gilt: Eine Recherche im CSD [26] ergibt für 447 Komplexe mit NiN_4 -Chromophoren und Torsionswinkeln $N..N..N..N < 45^\circ$ als mittlere Ni–N-Bin-

dungslänge $1.900(2)$. Bei 29 entsprechenden Komplexen mit Torsionswinkeln $> 45^\circ$ beträgt sie hingegen $1.944(6) \text{ \AA}$.

Die Phosphoratome in **2g** sind in geringerem Maße aus den NiN_2 -Ebenen herausgehoben als in **2a**, der Interplanarwinkel P1N1N2 zu $NiN1N2$ beträgt 0.7° und für P2N3N4 zu $NiN3N4$ 6.5° , wobei der Unterschied als Folge der unterschiedlichen Verdrillung der Phenylgruppen zu sehen ist; der Interplanarwinkel der Ebenen von C13–C18 und C19–C24 zur Ebene P1N1N2 beträgt 76.7 und 67.0° und der der Ebenen von C25–C30 und C31–C36 zur Ebene P2N3N4 beträgt 71.6 und 67.2° . Auch an **2g** finden sich Abweichungen von der trigonal planaren Koordination der Stickstoffatome, obgleich sie insgesamt nicht so ausgeprägt sind wie die in **2a**: Die Winkelsumme beträgt an N1 359.3° , an N2 353.9° , an N3 356.1° und an N4 356.5° .

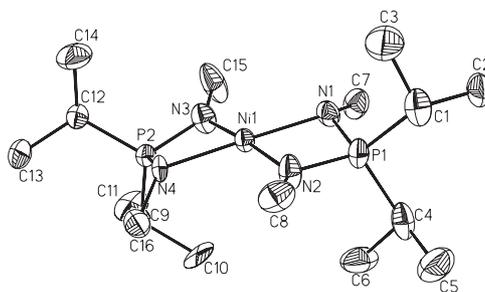


Abb. 2.1 Molekülstruktur von **2a**, Molekül I als Ellipsoiddarstellung (50%), die Wasserstoffatome sind weggelassen. Die ausgewählten Abstände und Winkel (\AA , $^\circ$): Ni1–N1 $1.929(6)$, Ni1–N2 $1.912(6)$, Ni1–N3 $1.921(6)$, Ni1–N4 $1.926(5)$, P1–N1 $1.610(5)$, P1–N2 $1.608(6)$, P2–N3 $1.590(6)$, P2–N4 $1.594(5)$, N1–C7 $1.455(8)$, N2–C8 $1.442(8)$, N3–C15 $1.418(9)$, N4–C16 $1.449(8)$; Ni1–Ni1–N2 $77.7(2)$, N3–Ni1–N4 $76.7(2)$, N1–P1–N2 $97.0(3)$, N3–P2–N4 $97.1(3)$, Ni1–N1–P1 $91.5(2)$, Ni1–N2–P1 $92.3(3)$, Ni1–N3–P2 $92.1(3)$, Ni1–N4–P2 $91.8(2)$, Ni1–N1–C7 $131.1(5)$, Ni1–N2–C8 $138.6(5)$, Ni1–N3–C15 $138.2(6)$, Ni1–N4–C16 $127.2(4)$, C1–P1–C4 $105.2(4)$, C9–P2–C12 $104.8(3)$

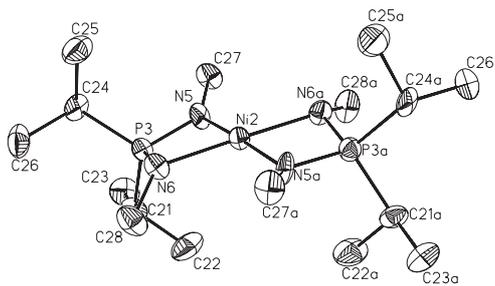


Abb. 2.2 Molekülstruktur von **2a**, Molekül II als Ellipsoiddarstellung (50%), die Wasserstoffatome sind weggelassen. Die ausgewählten Abstände und Winkel (\AA , $^\circ$): Ni2–N5 $1.930(5)$, Ni2–N6 $1.935(5)$, P3–N5 $1.592(6)$, P3–N6 $1.607(6)$, N5–C27 $1.435(9)$, N6–C28 $1.461(9)$; N5–Ni2–N6 $77.1(2)$, N5–P3–N6 $97.8(3)$, Ni2–N5–P3 $92.2(3)$, Ni2–N6–P3 $91.6(3)$, Ni2–N5–C27 $135.5(3)$, Ni2–N6–C28 $129.9(4)$, C21–P3–C24 $105.6(3)$

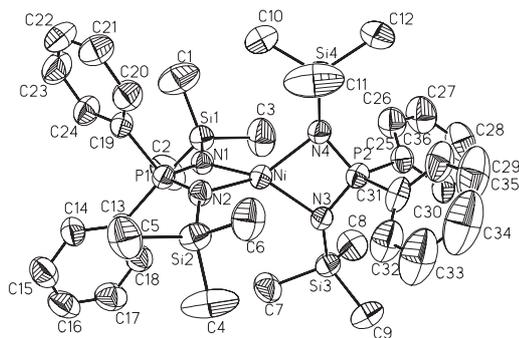


Abb. 3 Molekülstruktur von **2g**, als Ellipsoiddarstellung (50%), die Wasserstoffatome sind weggelassen. Die ausgewählten Abstände und Winkel (\AA , $^\circ$):

Ni–N1 2.006(4), Ni–N2 2.030(4), Ni–N3 2.035(3), Ni–N4 2.019(4), P1–N1 1.599(4), P1–N2 1.600(4), P2–N3 1.590(4), P2–N4 1.585(3), N1–Si1 1.715(8), N2–Si2 1.715(4), N3–Si3 1.722(4), N4–Si4 1.724(4); N1–Ni–N2 76.1(1), N3–Ni–N4 75.5(2), N1–P1–N2 102.1(2), N3–P2–N4 102.9(2), Ni–N1–P1 91.3(2), Ni–N2–P1 90.5(2), Ni–N3–P2 91.3(2), Ni–N4–P2 91.0(2), Ni–N1–Si1 129.2(2), Ni–N2–Si2 128.8(2), Ni–N3–Si3 130.4(2), Ni–N4–Si4 127.3(2), C13–P1–C19 103.9(2), C25–P2–C31 103.2(2)

Schlußfolgerungen

Wie die Darstellung der Komplexe **1** und **2** gezeigt hat, bilden Liganden $\text{R}_2\text{P}(\text{NR}')_2^-$ Chelatkomplexe des Typs **III** mit Cr^{+++} , Co^{++} , Zn^{++} und Ni^{++} . Mit $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2^-$ entstanden, offenbar weil R und R' hier beide stark raumerfüllend sind, keine Ni^{II} -Bischelate sondern die halogenoverbrückten Monochelate **3** mit tetraedrischen NiN_2Hal_2 -Chromophoren (Hal = Cl, Br). Die aus magnetischen Messungen und spektroskopischen Befunden gefolgerte planare Koordinationsgeometrie von **2a** ($\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}' = \text{Me}$) und festem **2c** ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Et}$) konnte durch eine Kristallstrukturuntersuchung von **2a** erhärtet werden, ebenso wie die tetraedrische Struktur der Komplexe **2b** ($\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}' = \text{Et}$) und **2d–g** ($\text{R}, \text{R}' = i\text{-Pr}, i\text{-Pr}; \text{Ph}, i\text{-Pr}; \text{Et}, \text{SiMe}_3; \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) durch Bestimmung der Kristallstruktur von **2g**. Der im Festzustand tetraedrische Komplex **2b** unterliegt, ebenso wie die planare Verbindung **2c**, in Lösung einem Konformerengleichgewicht planar (diamagnetisch) \rightleftharpoons tetraedrisch (paramagnetisch), das sich mit steigender Temperatur nach rechts verlagert. In diesem überwiegt bei Raumtemperatur im Falle von **2b** weitaus das tetraedrische, bei **2c** hingegen das planare Konformer.

Demnach dürfte hauptsächlich die Raumerfüllung von R' ausschlaggebend für die Koordinationsgeometrie sein. Wie bei den isovalenzelektronischen Komplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}']_2\text{Ni}$ bereits festgestellt, begünstigen kleine Substituenten R' den planaren Zustand.

Unsere Befunde lassen darauf schließen, daß bei der hier beschriebenen Stoffklasse weiterhin die „klassischen“ Zuordnungskriterien für tetrakoordinierte Ni^{II} -Komplexe gelten, nämlich Diamagnetismus und Abwesenheit von d-d-Banden bei Wellenzahlen $< 10000 \text{ cm}^{-1}$ bei planarer sowie Paramagne-

tismus mit μ_{eff} -Werten von ca. 3.1–3.4 B.M. bei tetraedrischer Koordinationsgeometrie. Im Gegensatz zu den ebenfalls isovalenzelektronischen Komplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}']_2\text{Ni}$ konnten im Falle von **2** bisher noch keine paramagnetischen planaren Verbindungen beobachtet werden.

Im planaren Komplex **2a** beträgt der Bißwinkel NNiN des Liganden ca. 77° und ist damit von ähnlicher Größe wie bei den paramagnetischen planaren Komplexen $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}']_2\text{Ni}$ (ca. $74\text{--}77^\circ$) [4–6]. Im Hinblick auf kürzlich publizierte Modellrechnungen [7–11] sei daher angemerkt, daß ein kleiner „Chelatbiß“ nicht notwendigerweise Paramagnetismus bei planaren Ni^{II} -Komplexen zur Folge hat.

Experimentelles

Darstellung und Handhabung der Substanzen erfolgte unter inerten Bedingungen.

Analysen: C, H, N: C,H,N-Analysator 240 C (Fa. Perkin-Elmer). Phosphor: Aufschluß mit konz. HNO_3 in Druckaufschlußbehältnissen (Fa. Berghof); photometrische Bestimmung als Molybdatovanadatophosphat [27]. Nickel, Cobalt, Zink: Aufschluß mit konz. HNO_3 ; Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Atomabsorptionsspektrometer 3100, Fa. Perkin-Elmer). Chrom: Aufschluß mit verd. H_2SO_4 ; Oxidation zu Cr^{+VI} mit Ammoniumperoxodisulfat [28]; iodometrische Titration [29]. Chlor, Brom: Aufschluß mit Isopropanol-KOH und H_2O_2 ; potentiometrische Bestimmung durch Titration mit 0.01 N AgNO_3 [29] (Titroprozessor 636, Fa. Metrohm).

Elektronenspektroskopie: UV/VIS-Spektrometer Lambda 5 mit Datenstation 3600 (Fa. Perkin-Elmer) und Spektrometer DMR 21 (Fa. Carl Zeiss). Die Aufnahme der Transmissionspektren erfolgte in Toluol bzw. CH_2Cl_2 .

Die Remissionsspektren wurden in Reinsubstanz gegen BaSO_4 als Weißstandard vermessen. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] in Klammern.

Kernresonanzspektroskopie: 200 MHz-Multikernresonanzspektrometer AM-200 mit Datenstation ASPECT 3000 (Fa. Bruker-Physik). Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren sind auf 85% H_3PO_4 als externen Standard, diejenigen in den ^1H -, ^{13}C - bzw. ^{29}Si -Spektren auf TMS als internen Standard bzw. externen Standard bezogen. Es gilt positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung. Kopplungskonstanten werden in Form ihrer Beträge angegeben. Die Signalstruktur wird mit folgenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, tr = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Chemische Verschiebungsbeträge δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) wurden durch First-Order-Analyse erhalten. Falls notwendig wurden Signalzuordnungen aus H,H- und C,H-COSY-Spektren abgeleitet.

Magnetische Messungen: In Festsubstanz: Die Suszeptibilität χ wurde nach der Faraday-Methode [30] mit einem Magneten B-E 10 C 8 (Fa. Bruker-Physik) und angeschlossener elektronischer Mikrowaage Modell 4107 (Fa. Sartorius) bestimmt. Eichsubstanz war $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Es gelten folgende Beziehungen: Einkernige Komplexe (**1**, **2**): $\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{g}} \cdot M$; zweikernige Komplexe (**3**): $\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{g}} \cdot M/2$. Pascal-Korrekturen erfolgten nach Lit. [30, 31]. In Lösung: Die Bestimmung

von μ_{eff} erfolgte mittels ^1H -Kernresonanzspektroskopie nach der Methode von Evans [32], modifiziert nach Löliger und Scheffold [33] unter Berücksichtigung von Lit. [34].

Massenspektrometrie: Doppelfokussierendes Massenspektrometer MAT 311 A (Fa. Varian). Aufgeführt sind die Molekülonen $[M]^+$ mit ihren relativen Intensitäten, bezogen auf den Basispeak (rel. Int. = 100%). Die Aufnahmebedingungen der Elektronenstoßionisationsspektren (70 eV) werden durch den Emissionsstrom in μA , die Proben temperatur (PT) sowie die Quelltemperatur (QT) in $^\circ\text{C}$ angegeben.

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol (Universal-Temperatur-Meßgerät und thermoelektrisches Kühlgerät der Fa. Knauer). Osmometrisch in Chloroform bei 37°C (Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer).

Röntgenstrukturanalysen: Die Kristallstrukturanalysen von **2a** und **2g** wurden an einem Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Details zur experimentellen Durchführung, zur Strukturbestimmung (SHELTL-Plus Vers. 4.2) und Verfeinerung nach F (Wasserstoffatome als starre Gruppen und isotrop, alle anderen Atome anisotrop) befinden sich in Tab. 6. In **2g** wurden die Phenylringe ebenfalls als starre Gruppen verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408402 (**2a**) und CSD-408403 (**2g**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsapparat 510 W (Fa. Büchi). Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Glaskapillaren unter Verwendung eines geeichten Thermometersatzes bestimmt und sind nicht korrigiert.

Tris[*N,N'*-dimethyl-*P,P*-diisopropyliminophosphinsäureamidato]chrom(III) **1a**. Zu einer Suspension von 8 mmol [*i*-Pr₂P(NHMe)₂]Br [24, 25] in 50 mL THF werden unter Rühren 16 mmol *n*-Butyllithium als Lösung in Hexan getropft und die Lösung für ca. 1 h auf 75°C erwärmt. Sodann gibt man 267 mmol CrCl₃(THF)₃ bei Raumtemperatur hinzu, rührt die Mischung während 1 h bei 50°C , verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 mL Toluol-CH₂Cl₂ (90:10 Vol.%) auf, und entfernt die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation. Die blau-grüne Lösung wird weitgehend im Vakuum eingeeengt. Nach einigen Tagen bei -30°C haben sich dunkelblau-grüne Nadeln abgeschieden, die sich in CHCl₃ oder CH₂Cl₂, jedoch nur spärlich in Toluol lösen. Ausbeute: 45%. Schmp.: 78°C (Zers.). C₂₄H₆₀N₆P₃Cr (577.7) C: 50.12 (ber. 49.90); H: 10.40 (10.47); N: 14.30 (14.55); P: 15.47 (16.08); Cr: 8.55 (9.00). ³¹P{¹H}-NMR: δ nicht beobachtbar. ¹H-NMR (CDCl₃): breites Signal (Halbwertsbreite 1600 Hz) bei 3 ppm. UV/VIS (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ 14250 (145), ~21000 sh (~115). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 100°C): $m/z = 577 [M]^+$ (15%).

Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*P,P*-diphenyliminophosphinsäureamidato]cobalt(II) **1b**. Zu einer Lösung von 8 mmol Ph₂P(NSiMe₃)NHSiMe₃ [12] in 50 mL THF werden unter Rühren 8 mmol *n*-Butyllithium in Hexan getropft und die Lösung während 1 h auf 75°C erwärmt. Sodann gibt man 4 mmol CoBr₂ bei Raumtemperatur hinzu, rührt die Mischung während 4 h, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 80 mL CH₂Cl₂ auf, und ent-

fernt unlöslichen Anteile durch Zentrifugation. Die blauviolette Lösung wird weitgehend im Vakuum eingeeengt. Nach einigen Tagen bei 0°C haben sich dunkelviolette Kristalle abgeschieden, die mäßig in CHCl₃ und nur spärlich in Toluol löslich sind. Ausbeute: 65%. Schmp.: 248°C (Zers.). C₃₆H₅₆N₄P₂Si₄Co (778.1) C: 54.87 (ber. 55.52); H: 7.18 (7.25); N: 7.12 (7.20); P: 7.77 (7.96); Co: 7.47 (7.50). ¹H-NMR (CDCl₃): δ -56.54 (s, CH₃); 22.15 (s, p-H); 35.31 (s, m-H); 84.00 (s, o-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 157.8 (d, ¹J_{CH} 147.3, m-C); 203.6 (d, ¹J_{CH} 155.4, p-C); 229.0 (s, CH₃); 362.5 (d, ¹J_{CH} 157.5, o-C); 615.0 (s, i-C). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 416.3. UV/VIS (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ 7810 (60), 17300 (225). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 160°C): m/z 778 (M^+ , 100%).

Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*P,P*-diphenyliminophosphinsäureamidato]zink(II) **1c**. Zu einer Lösung von 10 mmol Ph₂P(NSiMe₃)NHSiMe₃ [12] in 50 mL THF tropft man unter Rühren 5 mL einer 1 M Lösung von ZnEt₂ in Hexan, erwärmt während 1 h zunächst auf 75°C und rührt anschließend noch 6 h bei Raumtemperatur. Sodann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 50 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die farblose Lösung wird im Vakuum weitgehend eingeeengt. Nach einigen Stunden bei -30°C haben sich farblose Nadeln abgeschieden, die sich in CHCl₃ oder CH₂Cl₂, jedoch nur spärlich in Toluol lösen. Ausbeute: 77%. Schmp.: 249°C (Zers.). C₃₆H₅₆N₄P₂Si₄Zn (784.5) C: 54.65 (ber. 55.11); H: 7.28 (7.19); N: 7.06 (7.14); P: 7.66 (7.90); Zn: 8.22 (8.33). ¹H-NMR (CDCl₃): δ -0.12 (s, CH₃); 7.80 und 7.48 (jeweils m, Ph-H). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 3.5 (s, CH₃); 128.3 (d, ³J_{CP} 12.2, m-C); 132.5 (d, ⁴J_{CP} 2.6, p-C); 132.7 (d, ²J_{CP} 10.9, o-C); 137.2 (d, ¹J_{CP} 102.0, i-C). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ -7.8. EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 170°C): m/z 784 (M^+ , 100%).

Verbindungen 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: a) Zu einer Suspension von 8 mmol Phosphoniumsalz [$R_2P(NHR')_2$]Br [24, 25] in 50 mL THF tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 16 mmol *n*-Butyllithium in Hexan. b) Zu einer Lösung von 8 mmol Iminophosphinsäureamid $R_2P(NR')NHR'$ [24, 25] in 50 mL THF tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 8 mmol *n*-Butyllithium in Hexan.

Anschließend wird jeweils auf 75°C erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist (ca. 1 h). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden zu den so hergestellten *N*-Lithiumiminophosphinsäureamidaten 4 mmol einer der folgenden Nickel-Verbindungen gegeben: (i) NiCl₂ (wasserfrei) bzw. (ii) Ni(PPh₃)₂Cl₂ [35] bzw. (iii) Ni(dme)Br₂ [36]. Die weitere Aufarbeitung erfolgt individuell und ist für den Einzelfall beschrieben. Es ist jeweils die Reaktion mit der größten Produktausbeute angegeben. Ausbeuten: 50–60%, falls nicht anders vermerkt.

Bis[*N,N'*-dimethyl-*P,P*-diisopropyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2a**. Zu der nach a) aus [*i*-Pr₂P(NHMe)₂]Br [24] hergestellten Lösung des Li-Salzes werden 4 mmol wasserfreies NiCl₂ gegeben und die Suspension während 1 h auf 40°C erwärmt und die Mischung anschließend während 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in 25 mL Pentan aufgenommen und die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die blaue Lösung wird im Vakuum einge-

engt und auf -30°C abgekühlt. Nach einigen Tagen haben sich Kristalle abgeschieden, die aus Pentan bei -30°C umkristallisiert werden. Blaue Kristalle, löslich in CHCl_3 , Benzol oder Toluol, mäßig löslich in Pentan. Ausbeute: 35%. Schmp.: 81°C (Zers.). $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ (409.2) C: 47.00 (ber. 46.97); H: 9.84 (9.85); N: 13.49 (13.69); P: 14.96 (15.14); Ni: 14.28 (14.35). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.56 (dd, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13.4, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.7, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 1.84 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 2.55 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 17.2, CH_3NP). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 16.8 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 2.6, CCP); 27.1 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 51.9, CP); 31.2 (s, CNP). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 110°C): m/z 409 (M^+ , 100%).

Bis[*N,N'*-diethyl-*P,P*-diisopropyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2b**. Darstellung analog **2a** unter Verwendung von $[\text{i-Pr}_2\text{P}(\text{NH}(\text{Et})_2)_2]\text{Br}$ [24]. Nach Zugabe des NiCl_2 wird jedoch während 24 h auf 80°C erwärmt und die Mischung während 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Dunkelblaue Kristalle, löslich in CHCl_3 , Toluol oder Pentan. Schmp.: 66°C (Zers.). $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ (465.3) C: 51.47 (ber. 51.63); H: 10.52 (10.40); N: 11.88 (12.04); P: 12.89 (13.31); Ni: 12.49 (12.62). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -3.55 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 14.03 (s, CH_3CH_2); 29.83 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 175.59 (s, CH_3CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 30.8 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 126.6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 280.5 (tr, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125.8, CH_3CH_2); 293.3 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 124.2, CH_3CH_2); 308.2 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 123.7, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 50°C): m/z 465 (M^+ , 32%).

Bis[*N,N'*-diethyl-*P,P*-diphenyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2c**. Darstellung analog **2a** unter Verwendung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}(\text{Et})_2)_2]\text{Br}$ [24]. Der Rückstand wird jedoch in 100 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, und die Suspension durch Zentrifugation von unlöslichen Anteilen abgetrennt. Die blau-grüne Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Nach einigen Tagen bei -30°C haben sich blaßblau-grüne Kristalle abgeschieden, die sich nur mäßig in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 und nur wenig in Toluol lösen. Schmp.: 182°C (Zers.). $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ (601.35) C: 63.64 (ber. 63.92); H: 6.69 (6.70); N: 9.35 (9.32); Ni: 9.70 (9.76). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 bei 303 K): δ 2.27 (s, CH_3); 6.86 (s, o-H); 7.05 (s, p-H); 7.60 (s, m-H); 19.75 (s, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 45.7 (s, CCN); 56.9 (s, CN); 128.1 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 7.8, m-C); 133.0 (s, o-C); 136.0 (s, p-C); 156.2 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 118.7, i-C). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 150°C): m/z 601 (M^+ , 100%).

Bis[*N,N'*-diisopropyl-*P,P*-diisopropyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2d**. Darstellung analog **2a** unter Verwendung von $[\text{i-Pr}_2\text{P}(\text{NH}(\text{i-Pr})_2)_2]\text{Br}$ [24] und $\text{Ni}(\text{dme})\text{Br}_2$. Blau-violette Kristalle, löslich in CH_2Cl_2 , Toluol oder Pentan. Schmp.: 159°C (Zers.). $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ (521.4) C: 55.59 (ber. 55.29); H: 11.19 (10.83); N: 11.00 (10.75); Ni: 11.34 (11.26). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -4.70 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 17.06 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); 34.54 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 237.96 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 28.1 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125.0, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 352.9 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 121.0, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$); 397.5 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}$); 465.8 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 120°C): m/z 521 (M^+ , 100%).

Bis[*N,N'*-diisopropyl-*P,P*-diphenyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2e**. Darstellung analog **2a** unter Verwendung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}(\text{i-Pr})_2)_2]\text{Br}$ [37] und NiCl_2 . Jedoch wird während 96 h auf 85°C erwärmt. Dunkelblau-violette Kristalle, die sich in THF, weniger gut in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 und nur spärlich in Toluol lösen. Schmp.: 221°C (Zers.). $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ (657.45) C: 65.01 (ber. 65.77); H: 7.42 (7.36); N: 8.34 (8.52); P:

9.31 (9.42); Ni: 8.81 (8.93). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -5.06 (s, o-H); 1.00 (m, p-H); 8.38 (m, m-H); 18.43 (s, CH_3); 217.08 (s, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 116.9 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 157.5, m-C); 153.1 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 156.3, p-C); 186.7 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 154.5, o-C); 371.4 (s, i-C); 382.6 (s, CH_3); 496.8 (s, CH_2); EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 200°C): m/z 658 (M^+ , 100%).

Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*P,P*-diethyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2f**. Zu der nach b) aus $\text{Et}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{NHSiMe}_3$ [24] hergestellten Lösung des Li-Salzes werden 4 mmol NiCl_2 gegeben und die Mischung während 5 Tage auf 90°C erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL Pentan aufgenommen, die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation abgetrennt und die dunkelblaue Lösung im Vakuum weitgehend eingeeengt. Nach einigen Stunden bei -30°C haben sich dunkelblaue Kristalle abgeschieden, die sich in CHCl_3 , Toluol oder Pentan lösen. Schmp.: 215°C (Zers.). $\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4\text{Ni}$ (585.7) C: 40.90 (ber. 41.01); H: 9.66 (9.64); N: 9.13 (9.57); P: 10.30 (10.58); Ni: 9.94 (10.02). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -4.86 (s, CH_3CH_2); 14.18 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$); 23.63 (s, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 30.0 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 127.9, CH_3); 257.6 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 113.9, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$); 285.1 (tr, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 115.5, CH_2). EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 90°C): m/z 586 (M^+ , 41%).

Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*P,P*-diphenyliminophosphinsäureamidato]nickel(II) **2g**. Darstellung analog **2f** unter Verwendung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{NHSiMe}_3$ [12] und $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, jedoch wird während 1 h auf 40° erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 mL Toluol aufgenommen und die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die so erhaltene dunkelblaue Lösung versetzt man mit 8 mmol Iodmethan und rührt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur. Sodann filtriert man das entstandene $[\text{Ph}_3\text{PMe}]$ ab. Die blaue Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Nach einigen Stunden bei -30°C haben sich tintenblaue Kristalle abgeschieden, die sich nur mäßig in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 , noch weniger in Toluol lösen. Schmp.: 217°C (Zers.). $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4\text{Ni}$ (777.9) C: 55.62 (ber. 55.59); H: 7.13 (7.26); N: 7.21 (7.20); P: 7.88 (7.96); Ni: 7.48 (7.55). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.86 (s, o-H); 0.10 (m, p-H); 7.42 (m, m-H); 13.60 (s, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 108.4 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 160.3, m-C); 157.4 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 159.4, p-C); 190.7 (d, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 157.5, o-C); 244.9 (q, $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 116.0, CH_3); 345.4 (s, i-C). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ 533.1. EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180°C , PT: 170°C): m/z 778 (M^+ , 100%).

[*t*-Bu₂P(NSiMe₃)₂Hal]₂Ni₂ (Hal = Cl, Br) **3**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 8 mmol *t*-Bu₂P(NSiMe₃)₂NHSiMe₃ [38] in 50 mL THF tropft man 8 mmol *n*-Butyllithium als Lösung in Hexan. Anschließend erwärmt man während 1 h auf 75°C . Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird zu dem so hergestellten *N*-Lithiumiminophosphinsäureamidat 4 mmol $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (**3a**) bzw. $\text{Ni}(\text{dme})\text{Br}_2$ (**3b**) gegeben. Die weitere Aufarbeitung ist für den Einzelfall beschrieben.

Di- μ -chloro-bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*P,P*-di-*tert*-butyliminophosphinsäureamidato]dinickel(II) **3a**. Nach Zugabe von $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ wird während 1 h auf 90°C erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 60 mL CH_2Cl_2 -Pentan (50:50) aufgenommen und die unlöslichen Anteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die so

erhaltene blau-grüne Lösung versetzt man zwecks Quaternierung des in Freiheit gesetzten Ph_3P mit 4 mmol Benzylbromid und rührt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur. Sodann filtriert man das entstandene Phosphoniumsalz ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird wiederholt aus einem CH_2Cl_2 - CCl_4 -Gemisch (85:15 Vol.%) zur Entfernung von noch vorhandenen Ph_3P umkristallisiert. Die Ausbeute ist aufgrund der aufwendigen Isolierungsmethode <10%. Hellblaue Kristalle, löslich in $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 , nicht merklich löslich in Pentan. Schmp.: 196 °C (Zers.). $C_{28}H_{72}N_4P_2Si_4Ni_2Cl_2$ (827.5) C: 40.89 (ber. 40.64); H: 8.78 (8.77); N: 6.68 (6.77); P: 7.38 (7.49); Ni: 14.15 (14.19); Cl: 8.22 (8.57). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ -12.61 (s, $(CH_3)_3C$); 41.19 (s, $(CH_3)_3Si$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 78.2 (s, $(CH_3)_3C$); 365.2 (s, $(CH_3)_3Si$); 412.4 (s, $(CH_3)_3C$). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ 256.1. EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180 °C, PT: 200 °C): m/z 827 (M^+ , 15%).

Di- μ -bromo-bis[N,N' -bis(trimethylsilyl)- P,P -di-tert-butyliminophosphinsäure-amidato]dinickel(II) 3b. Nach Zugabe von $Ni(dme)Br_2$ wird das Reaktionsgemisch während 1 h auf 50 °C erwärmt und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Sodann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 80 mL Pentan auf und zentrifugiert. Die blaue Lösung wird im Vakuum eingeeengt und auf -30 °C abgekühlt. Nach einigen Tagen haben sich blaue Kristalle abgeschieden. Das Kristallisat wird nochmals aus wenig Pentan bei -30 °C umkristallisiert. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit in Pentan (und anderen aprotischen Lösungsmitteln) ist die Ausbeute <10%. Schmp.: 200–202 °C (Zers.). $C_{28}H_{72}N_4P_2Si_4Ni_2Br_2$ (916.4) C: 36.87 (ber. 36.70); H: 7.98 (7.92); N: 6.04 (6.11); P: 6.58 (6.76); Ni: 12.76 (12.81); Br: 17.28 (17.44). 1H -NMR (Toluol- d_8): δ -7.34 (s, $(CH_3)_3C$); 20.94 (s, $(CH_3)_3Si$). ^{13}C -NMR (Toluol- d_8): δ 73.0 (s, $(CH_3)_3C$); 361.4 (s, $(CH_3)_3Si$); 409.1 (s, $(CH_3)_3C$). ^{29}Si -NMR (Toluol- d_8): δ 274.2. EI-MS (70 eV, 60 μA , QT: 180 °C, PT: 180 °C): m/z 916 (M^+ , 14%).

Tabelle 6 Kristallographische Daten für **2 a** und **2 g**

	2 a	2 g
Formel	$C_{16}H_{40}N_4P_2Ni$	$C_{36}H_{56}N_4P_2Si_4Ni$
Kristallfarbe/habitus	blau/Quader	blau/Platte
Kristallgröße (mm)	0.73 · 0.69 · 0.61	0.38 · 0.29 · 0.15
Meßtemperatur (K)	190	297
Zelldimensionen:		
a (Å)	33.828(11)	12.684(2)
b (Å)	11.240(4)	18.068(2)
c (Å)	8.874(3)	19.716(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	106.55(1)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3374.2(17)	4331.0(11)
Z	6	4
Dichte, ber. ($Mgcm^{-3}$)	1.611	1.288
: (mm^{-1})	1.35	0.74
Raumgruppe	$P2_12_12$	$P2_1/c$
	3–45	3–50
Absorptionskorrektur, empirisch:		keine
max/min Transmission	0.81/0.71	
R(Merg) vor/nach Korrektur	0.0409/0.0333	
Zahl unabh. Intensitäten	2735	7618
Zahl beob. Intensitäten ($F_o \geq 4\sigma(F)$)	2594	4900
verf. Parameter	320	378
R	0.0467	0.0556
R_w	0.0516	0.0570
max Restelektronendichte ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.44	0.74

Literatur

- [1] M. Fuchs, W. Kuchen, W. Peters, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1569.
- [2] M. Fuchs, W. Kuchen, W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 75.
- [3] A. Deeg, W. Kuchen, D. Langsch, D. Mootz, W. Peters, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 119.
- [4] T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 612.
- [5] T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 907.
- [6] A. Brück, U. Englert, W. Kuchen, W. Peters, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 551.
- [7] H. J. Mink, H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 235.
- [8] A. J. Bridgeman, M. Gerloch, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 304.
- [9] H. J. Mink, H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 310.
- [10] C. E. Schäffer, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 581.
- [11] H. J. Mink, H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 663.
- [12] H. Schmidbaur, K. Schwirten, H. H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 564.
- [13] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 38.
- [14] O. J. Scherer, A. Nahrstedt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 234.
- [15] N. Kuhn, A. Kuhn, P. Sartori, *Chem. Ztg.* **1988**, *112*, 251.
- [16] M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 403.
- [17] A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327.
- [18] M. Witt, D. Stalke, T. Henkel, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 663.
- [19] T. Shivers, M. N. Sudheendra Rao, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1992**, *69*, 197.
- [20] U. Kilimann, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 35.
- [21] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977.
- [22] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. Ekkehardt-Hahn, P. Reich, K. W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 395.
- [23] M. Bochmann, G. C. Bwembya, M. B. Hursthouse, S. J. Colles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2813.
- [24] M. Düppmann, W. Kuchen, W. Peters, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998** (im Druck).
- [25] M. Düppmann, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**.
- [26] F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, *8*, 31.
- [27] G. Wünsch, *Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe*, 1. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1976**.
- [28] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 7. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **1983**.
- [29] G. O. Müller, *Lehrbuch der angewandten Chemie*, Band III, 7. Aufl., Hirzel, Leipzig, **1992**.
- [30] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [31] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [32] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [33] J. Löliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646.
- [34] S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169.
- [35] L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- [36] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 77.
- [37] H. J. Cristau, C. Garcia, *Synthesis* **1990**, 315.
- [38] O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4184.