

Beiträge zur Komplexchemie der Phosphine und Phosphinoxide, XXVII [1]

Übergangsmetall-aminoalkylphosphin-Komplexe

Teil 1: Nickelkomplexe

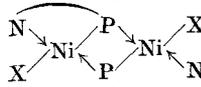
Von K. ISSLEIB, A. KIPKE [2] und V. HAHNFELD [3]

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Professor Ernst Otto Fischer zum 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet

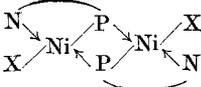
Inhaltsübersicht. Aminoalkylphosphine — $C_6H_5HP-CH_2 \cdot CH_2-X$ ($X = NH_2, N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2, \text{---} \text{N}$); $(C_6H_5)_2P-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-X$ ($X = NH_2, N = CHC_6H_5, NH-C(S)-$

NHC_6H_5) — reagieren unter geeigneten Bedingungen mit Nickelsalzen zu Koordinationsverbindungen des Typs NiX_2PN und $NiX_2(PN)_2$. Im Falle der PH-funktionellen $P\widehat{H}N$ -Liganden bilden sich unter

Abspaltung von HX auch Phosphid-amininnerkomplexe . Chelataktivität der $\widehat{P}N$ -Liganden sowie Struktur und Eigenschaften der Koordinationsverbindungen werden diskutiert

On the Coordination Chemistry of Phosphines and Phosphine Oxides. XXVII. Transition Metal Aminoalkylphosphine Complexes. Part I. Nickel Complexes

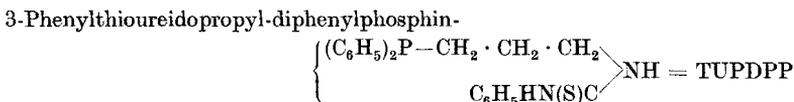
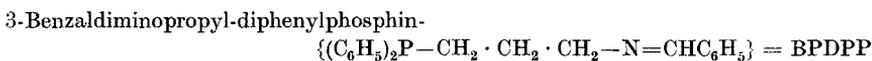
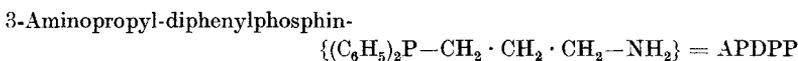
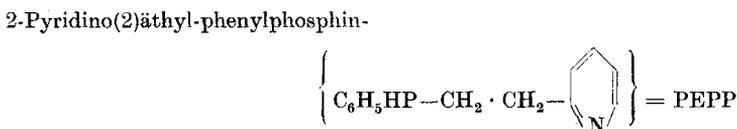
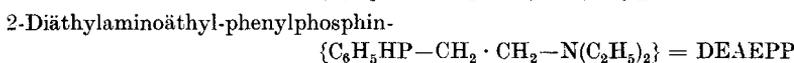
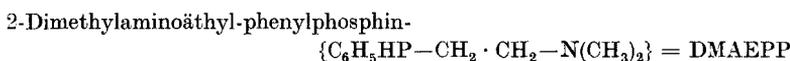
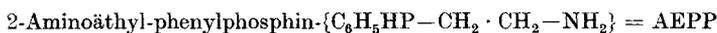
Abstract. Aminoalkylphosphines — $C_6H_5HP-CH_2 \cdot CH_2-X$ ($X = NH_2, N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2, \text{---} \text{N}$); $(C_6H_5)_2P-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-X$ ($X = NH_2, N = CH \cdot C_6H_5, NH-C(S)-$

NHC_6H_5) react under suitable conditions with nickel salts to give coordination of the type NiX_2PN and $NiX_2(PN)_2$. Phosphido amine innercomplexes  are obtained in the

case of PH-functionally $\widehat{P}N$ -ligands. The chelating activity of the $P\widehat{H}N$ ligands and the structure and properties of the metal derivatives are discussed.

Aminoorganylphosphine zeigen angesichts der unterschiedlichen Donorfunktion von P und N als „weiche bzw. harte“ Basen [4] im Vergleich zu P,P- bzw. P,S-Chelatliganden ein teils analoges teils unterschiedliches Komplexverhalten gegenüber Übergangsmetallen [5]. Obwohl hierüber umfassende Untersuchungen existieren, so reichen doch die bisher zur Verfügung stehenden experimentellen

Ergebnisse zur Festlegung des Einflusses der Substituenten der Donoratome auf die Komplexizität, wie „hart-weich“-Verhalten, sterische Hinderung und Einfluß der Chelatringgröße, zu einer umfassenden Beurteilung nicht aus. Dies trifft z.B. für PH-funktionelle Aminoalkylphosphine [6] zu, deren Komplexverhalten u. W. noch nicht untersucht wurde, da die PH-Gruppierung im Vergleich zu tert. Analoga mit stärker p-Charakter tragenden Orbitalen an Übergangsmetallionen koordinieren, wie dies aus Betrachtungen der Tolmanschen Kegelöffnungswinkel [7] in Abhängigkeit vom Hybridisierungszustand des Phosphors folgt [8]. Auch für die N-Koordination, die gegenüber der kovalenteren Metall-Phosphorbindung allgemein durch eine Ionen-Dipolwechselwirkung des harten Stickstoffs gekennzeichnet ist, spielen Substituenteneinflüsse oder die Beteiligung aromatisch gebundenen Stickstoffs für die Komplexbildung eine Rolle. Im folgenden soll über die Chelataktivität vor allem PH-funktioneller Aminoalkylphosphine, aber auch einiger Chelatsechsringliganden mit tert. Phosphinphosphor, worüber relativ wenige Daten bekannt sind, zunächst gegenüber Nickelsalzen berichtet werden. Die für die Umsetzung verwendeten PN-Liganden werden nach üblichen Darstellungsmöglichkeiten hergestellt und wie folgt entsprechend der Nomenklatur abgekürzt:



Die $\widehat{P}N$ -Chelatliganden, die man allgemein als Hybridliganden bezeichnet [9], reagieren mit Nickel(II)-Halogeniden bzw. -Pseudohalogeniden in den Molverhältnissen 1:1 oder 1:2, wobei in den meisten Fällen eine deutliche Abhängigkeit der ausgebildeten Koordinationspolyeder von der Donorstärke der Anionen festzustellen ist. Mit PH-funktionellen Aminoalkylphosphinen resultieren unter geeigneten Bedingungen auch Phosphid-amin-Chelatkomplexe.

Wasserfreies $NiCl_2$ und $NiBr_2$ oder besser $NiBr_2 \cdot 2 \text{ THF}$ liefern mit den $\widehat{P}_H N$ -Liganden PEPP, AEPP, DMAEPP und DEAEPP in aprotischen Lösungs-

Nr.	Verbindung	Farbe $\mu_{\text{eff. corr.}}$	UV-VIS-Spektren $\tilde{\nu}_{\text{max.}}$ [kK] [ϵ_m]
1	NiCl ₂ · PEPP	olivgrün	fest — 5,90; 9,10; 14,50; 18,50 (sh); 23,55 Dimethylformamid — 25,00 [1 000]
2	NiBr ₂ · PEPP	helloliv 2,36 B.M.	fest — 6,00; 7,35; 8,20 (sh); 10,30 (sh); 11,80 (sh); 14,20; 16,40; 23,50 Dimethylformamid — 25,00 [800]
3	NiBr ₂ · AEPP	graugrün 2,00 B.M.	fest — 9,00; 11,91; 14,00; 19,81 (sh); 24,80
4	NiBr ₂ · DMAEPP	grünbraun 2,23 B.M.	fest — 6,20; 10,35; 11,80; 14,00; 18,10; 20,90; 23,30
5	NiBr ₂ · DEAEPP	rotbraun 3,51 B.M.	fest — 12,00 (sh); 14,20 (sh); 18,40 (sh); 20,40; 23,20; 24,30
6	Ni(NCS) ₂ · PEPP	gelb diamagn.	Chloroform — 24,80 [620]

mitteln wie THF, Aceton oder Benzol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1:1 schwerlösliche Chelatkomplexe der allgemeinen Formel NiX₂ · P_HN (1–6).

Da sich 1–6 nur in DMF, DMSO und protischen Lösungsmitteln unter Farbänderung und Zersetzung lösen, sind Aussagen über ihre Struktur in Lösung nicht zu treffen. Aufgrund der Reflexionsspektren sowie der magnetischen Eigenschaften ist für den Festzustand eine oktaedrische, rein tetraedrische oder rein quadratisch-planare Umgebung des Nickelions auszuschließen.

Während aus diesen Ergebnissen für 5 mit relativer Sicherheit auf die Existenz einer pentakoordinierten high-spin-Struktur zu schließen ist, wobei die Symmetrie sicher niedriger als C_{3v} oder D_{4h} liegt, ist für die übrigen Vertreter wegen des anomalen magnetischen Verhaltens eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Die experimentellen Befunde sind am besten durch Annahme des Vorliegens von planar-quadratischen und tetraedrischen (für 1 + 3) bzw. high-spin-pentakoordinierten Species (für 2 + 5) zu interpretieren. Derartige Interallögenien wurden für analoge Komplexe des Diäthylphosphino-methylpyridins-(2) [10] und P–P-Chelatliganden [11] bereits beschrieben. Gegen die für entsprechende Verbindungen mit 2(β -Diphenylphosphinomethyl)-6-methylpyridin [12] gefundene Struktur mit einer über Halogenobrücken erfolgenden Dimerisierung unter Bildung trigonal-bipyramidaler high-spin-Strukturen, die mit den Spektren in Übereinstimmung gebracht werden können, spricht das magnetische Verhalten. Weder eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung noch ein super-exchange-Mechanismus erscheinen als Ursache der Spinpaarung wahrscheinlich genug. Dennoch ist das alleinige Vorliegen dieser Struktur nicht mit Sicherheit auszuschließen. Nimmt man ein 1:1-Verhältnis zwischen para- und diamagnetischer Form für 2 an und verwendet als Basiswert der magnetisch normalen Form das magnetische Moment des Tris-(dimethylaminoäthyl)-amino-Nickel(II)-bromids von 3,42 B.M. an, so be-

rechnet sich gemäß

$$\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{\frac{(\mu_{\text{dia}})^2 + (\mu_{\text{para}})^2}{2}}$$

zu 2,42 B.M., was in befriedigender Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 2,36 B.M. für **2** steht. Die Absorptionsspektren frisch hergestellter Lösungen von **1** und **2** in DMF zeigen nur eine intensive Bande bei 25,00 kK ($\epsilon_m \cong 800-1100$), was für eine plan-quadratische Struktur in Lösung spricht. Offensichtlich erfolgt durch Aufbrechen der pentakoordinierten, dimeren Form ein Übergang in der Multiplizität des Spingrundzustandes. Aus den durch Umsetzung von NiCl_2 mit PEPP bei tiefen Temperaturen entstehenden dunkelbraunen bis dunkelroten Lösungen kristallisieren nach längerer Zeit bei tiefen Temperaturen wenig rotbraune Prismen, deren Absorptionsspektrum auf eine plan-quadratische Struktur hindeutet. Wegen der geringen Mengen dieser Kristalle war eine exaktere Charakterisierung nicht möglich. Werden die Komponenten aber oberhalb 20° in Alkohol umgesetzt, so bildet sich der Phosphidamin-Komplex **12**.

Während aus NiJ_2 und PEPP ein definierter 1:1-Komplex nicht zu erhalten war, gelingt ein derartiger mit $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zu **6** darzustellen. Das relativ unbeständig und sehr leicht weitere Liganden anlagernde **6** war nur schwer rein isolierbar und unterscheidet sich in allen Eigenschaften weitgehend von **1-5**. So sprechen Diamagnetismus und charakteristische Absorptionsspektren des gelben **6** mit einer intensiven Bande bei 22–27 kK eindeutig für eine plan-quadratische Struktur. Wie im Falle des entsprechenden β -Diphenylphosphino-äthylpyridin-(2)-Derivats liegt auch hier die C–N-Valenzschwingungsbande der Thiocyanatgruppen mit 2095 cm^{-1} weit über dem erwarteten Wert, was auch hier auf eine Koordination über N hinweist. Nach allem resultiert für die Bildungstendenz von **1-6** eine Abhängigkeit von Nickelanionen entsprechend folgender Sequenz: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{NCS} \gg \text{J}$. Eine entgegengesetzte Reihenfolge wird für Koordinationsverbindungen der allgemeinen Formel $\text{NiX}_2 \cdot \text{Lig}_2$, die aus Nickelsalzen und überschüssigen $\widehat{\text{P}}_{\text{H}}\text{N}$ -Liganden zugänglich sind, beobachtet. So ist das aus $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ in THF und PEPP darstellbare **7** instabiler als **2** und läßt sich in dieses umwandeln. Ein Chloridkomplex dieser Art ließ sich nicht isolieren. Im Falle der Rhodanokomplexe kehren sich diese Verhältnisse um und für NiJ_2 gelingt es nur, das NiJ_2 -(PEPP)₂ (**9**) darzustellen. Die Synthese von **8** verläuft bei Anwesenheit eines

Nr.	Verbindung	Farbe $\mu_{\text{eff. corr.}}$	UV-VIS-Spektren $\tilde{\nu}_{\text{max.}}$ [kK] [ϵ_m]
7	$\text{NiBr}_2(\text{PEPP})_2$	dunkelbraun 1,83 B.M. feld- stärkeabhängig	fest — 6,00; 7,00; 7,50; 7,85; 8,70; 9,65; 16,00; 19,50
8	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PEPP})_2$	orangerot diamagn.	Äthanol — 23,50 [525]
9	$\text{NiJ}_2(\text{PEPP})_2$	dunkelbraun diamagn.	Äthanol — 13,33 (sh); 14,90; 15,95; 23,55

Überschusses von PEPP in Abhängigkeit nicht bekannter Nebenbedingungen unter H_2S -Entwicklung sicher infolge der Reduktion des SCN -Ions.

Das nur in aprotischen Lösungsmitteln gebildete **7** zersetzt sich teilweise in organischen Lösungsmitteln, was eine spektroskopische Untersuchung nur im Festzustand zuläßt. Das anomale magnetische Verhalten sowie das Reflexionsspektrum von **7** charakterisieren diesen Komplex als Interallagon zwischen magnetisch normalen und anomalen pentakoordinierten Formen. Dabei ist offensichtlich der high-spin-Form eine trigonal-bipyramidale und der low-spin-Species eine tetragonal-pyramidale Umgebung des Nickels zuzuordnen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den von SACCONI [14] entwickelten Vorstellungen über die mögliche Korrelation der Summe der Allred-Rochow-Elektronegativitäten der am Zentralatom direkt gebundenen Donoratome mit der Multiplizität des Spingrundzustandes. So befinden sich sowohl eine N_2P_2Br -Koordination des Nickels als auch ein NP_2Br_2 -Donorsatz genau an der Grenze des Multiplizitätsüberganges. Da nach MADDEN und NELSON [15] die Koordination des Stickstoffs die Frequenz der ν_{8a} -Ringschwingung des Pyridins um $10-20\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschiebt (freier Ligand = 1597 cm^{-1} **7** = 1600 und 1612 cm^{-1}) ist auf ein Auftreten des Haftatomsatzes NP_2Br_2 zumindest in einer der beiden Formen zu schließen.

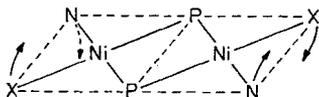
Das anhand des Absorptionsspektrums sehr wahrscheinlich trigonal-bipyramidal-konfigurierte **9** ist durch sein 1:1-Elektrolytverhalten gekennzeichnet. So gelang es auch, mit $NaB(C_6H_5)_4$ in Alkohol das hellbraune $[NiJ(PEPP)_2]B(C_6H_5)_4$ darzustellen, das jedoch relativ instabil ist und sich bei Versuchen der Umkristallisation zersetzt. Nimmt man für den Festzustand von **9** den gleichen Haftatomsatz N_2P_2J an, so folgt der gefundene Diamagnetismus der Regel von SACCONI. Das diamagnetische **8** wäre aufgrund des Absorptionsspektrums sowie des Nicht-elektrolytcharakters als plan-quadratisch-konfigurierter Komplex anzusehen, doch im infraroten Spektralbereich sind Anhaltspunkte für eine schwache N-Koordination sichtbar, so daß eine stark tetragonal gestörte Oktaederstruktur möglich erscheint.

Werden im Gegensatz zur Bildung von **1-6** die Komponenten in siedendem Alkohol und längeren Reaktionszeiten umgesetzt, so erfolgt Abspaltung von Halogenwasserstoff und aus den dunkelroten bis rotbraunen Reaktionslösungen kristallisieren Nickel-Phosphid-amin-Komplexe der allgemeinen Formel $[NiXP\widehat{N}]_2$ **10-13**. Letztere lassen sich auch in aprotischen Lösungsmitteln bei 110 bis $150^\circ C$ in Gegenwart tert. Amine als Protonenakzeptoren gut darstellen. Infolge der bei diesen Umsetzungen anfallenden, nicht näher identifizierbaren rotbraunen Öle als Nebenprodukte betragen die Ausbeuten etwa 30%. Sie betragen jedoch 90%, wenn man z. B. **1** und **2** in alkoholischen Lösungen erhitzt.

Die mit zunehmender Größe der Stickstoff-Substituenten und des Halogens abnehmende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln geht offenbar mit einer geringer werdenden Stabilität der Lösungen parallel. Anhand spektroskopischer Daten resultieren Halbwertszeiten der Zersetzung in $CHCl_3$ von **1** bis **5** Stunden.

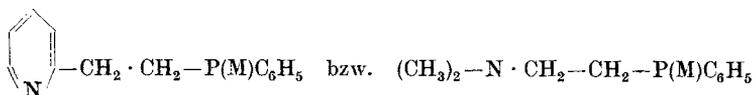
maximalen Koordinationszahl wegen der größer werdenden repulsiven Wechselwirkung zwischen den Liganden erschwert wird.

Das magnetische Verhalten von 12–13 läßt sich aber auch mit einer alternativen Struktur in Übereinstimmung bringen. So wäre aus sterischen Gründen eine relativ starke Störung des biplanaren Bindungssystems in Richtung auf 2, über eine gemeinsame Kante verknüpfte, stark verzerrte Tetraeder zu diskutieren.



Die daraus resultierende Annäherung des high-spin- an den low-spin-Grundzustand könnte zu teilweiser Besetzung des ersteren führen. Da hierbei eine anomale Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments zu erwarten ist, sind alternative Entscheidungen der Struktur erst nach Messung der Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur möglich. Ob im Verlaufe der Phosphidbildung auch eine Reduktion zu Nickel(I)- und Oxydation des Liganden stattfindet, war nicht zu entscheiden.

Die Wechselwirkung der mit Lithiumbutyl oder Natrium in flüssigem Ammoniak metallierten Liganden mit löslichen Nickelhalogenidderivaten führt außerdem zu Nickelphosphiden der Formel $\text{Ni}(\text{Lig-H})_2$ (A, B). Sicher stellen diese Produkte keine einheitlichen Verbindungen dar. Die Umsetzung von



mit $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$ im Molverhältnis 2:1 führt in kaltem THF zu dunkelgrünbraunen bis schwarzbraunen Lösungen, aus denen amorphe Produkte zu isolieren waren, die sich unmittelbar nach der Herstellung relativ leicht, selbst in unpolaren Lösungsmitteln, mit grünbrauner Farbe lösen, aber nach einiger Zeit in Form dunkelbrauner Verbindungen ausfallen. Letztere lösen sich nur in stark koordinierenden Lösungsmitteln unter Zersetzung. Es ist zu vermuten, daß hier sich zunächst mono- oder oligomere bis-Phosphidkomplexe bilden, die sich unter Ausbildung von Phosphidbrücken zu polymeren Nickelphosphiden aggregieren. Die Konkurrenz des bereits gebundenen Phosphidphosphors mit dem N-Donor führt offenbar zu mindestens teilweiser Verdrängung des letzteren und zeigt somit stärkere Affinität des Nickels gegenüber Phosphor.

Während für PH-funktionelle Aminoalkylphosphine eine weitgehend vom Substitutionsgrad der Donoratome sowie der Größe der auszubildenden Ringe unabhängige Chelatbildungstendenz zu beobachten ist, spielen diese Faktoren für entsprechende Analoga mit tert. Phosphinphosphor eine viel stärkere Rolle. Für die hier eingesetzten potentiellen Sechsringchelatbildner (APDPP, BPDPP und TUPDPP) ist eine deutliche Abhängigkeit des Donorverhaltens von der Substitution und der Hybridisierung der N-Haftgruppe zu beobachten. Wie im Falle der β -Amino- bzw. γ -Aminoorganylphosphine mit sp^2 -hybridisiertem Koh-

lenstoff in der Organylbrücke, die in Anwesenheit stark oder mittelstark koordinierter Anionen bevorzugt 1:1-P—N-Chelatkomplexe [13, 17, 18] bilden, lassen sich in nur wenig koordinierten Lösungsmitteln aus $\text{NiBr}_2 \cdot \text{THF}$ und APDPP bzw. BPDPP **14** und **15** gewinnen. Letztere wandeln sich jedoch relativ leicht in die durch eine bedeutend größere Bildungstendenz charakterisierten 1:2-Komplexe, nämlich **16** und **19**, um. Für **14** und **15** resultiert anhand des Reflexionspektrums sowie des magnetischen Moments eine verzerrt tetraedrische Konfiguration. Das mit einem Mol THF kristallisierende **14** zeigt für die Lage der $\tilde{\nu}_{\text{N-H}^-}$ Valenzschwingung nur eine sehr geringe Verschiebung gegenüber dem freien Liganden, was nur einzähliges Verhalten von APDPP und damit auch den deutlichen Einfluß der N-Substituenten, verglichen mit BPDPP, anzeigt. THF läßt sich selbst nach längerem Erwärmen im Vakuum aus **14** nicht entfernen.

Nr.	Verbindung	Farbe $\mu_{\text{eff. corr.}}$	UV-VIS-Spektren $\tilde{\nu}_{\text{max.}}$ [kK] [ϵ_m]
14	$\text{NiBr}_2(\text{APDPP})\text{THF}$	grün 3,56 B.M.	fest — 4,80; 5,30; 6,00; 6,50; 8,85; 970; 10,80; 13,00; 14,30; 16,00; 19,50; 22,90
15	$\text{NiBr}_2\text{BPDPP}$	grau 3,42 B.M.	fest — 5,60; 6,30; 7,40; 9,00; 9,50; 10,30; 13,20; 14,50; 16,10; 20,30; 25,70
16	$\text{NiBr}_2(\text{APDPP})_2$	violett 0,65 B.M.	fest — 9,75 (sh); 18,20; 30,76; 8,30; 11,80; 16,09; 19,60; 24,30
17	$\text{NiJ}_2(\text{APDPP})_2$	gelb 3,12 B.M.	fest — 8,30; 11,11; 14,00; 19,81; 24,40
18	$\text{NiCl}_2(\text{BPDPP})_2$	gräuviolett 2,88 B.M.	Chloroform — 21,00 [757,5]; 26,95 [1556,5] Äthanol — 10,99 [34,66]; 16,67 [106,7]; 18,69 [186]; 21,50 [755]
19	$\text{NiBr}_2(\text{BPDPP})_2$	violettbraun —	Chloroform — 11,11 [10,0]; 17,55 [80,0]; 21,00 [597]
20	$\text{NiJ}_2(\text{BPDPP})_2$	dunkelbraun 2,72 B.M.	Chloroform — 14,30 [74,2]; 20,83 [498]; 25,00 [638]; 28,57 [1400]; 31,25 (sh)
21	$\text{NiBr}_2(\text{TUPDPP})_2$	hellgraubeige —	Aceton — 14,70 (66,5); 19,70 [659]; 22,00 (sh)
22	$\text{NiJ}_2(\text{TUPDPP})_2$	dunkelbraun —	Aceton — 19,05 [1337]; 21,82 (sh); 25,44 [2430]
23	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{TUPDPP})_2$	orange diamagn.	Aceton — 25,40 [1792]; 22,30 [1362]
24	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{APDPP})_2$	orange 2,77 B.M.	Aceton — 28,10 [1221]
25	$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{BPDPP})_2$	orangegelb 2,35 B.M.	Äthanol — 11,00 [16,4]; 16,72 [53,16]; 21,43 (sh); 25,70 [576]; 28,50 (sh); 34,60 (sg)

Für die Umsetzungen von Nickelsalzen mit $\widehat{\text{P}}_{\text{R}}\text{N}$ -Liganden resultiert ein Umsetzungsverhältnis von 1:2 zu Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{NiX}_2(\widehat{\text{P}}_{\text{R}}\text{N})_2$ (**16**—**25**). Im Falle von NiCl_2 war weder mit APDPP oder TUPDPP in aprotischen Lösungsmitteln eine Reaktion zu erzielen, was den deutlichen Einfluß der N-Sub-

stituenten sowie des Anions auf das Komplexbildungsverhalten unterstreicht. Aus entsprechenden Umsetzungen ließen sich die Komponenten unverändert zurückgewinnen. In Alkoholen hingegen entstanden in geringer Menge nur ölige, nicht einheitliche Reaktionsprodukte. APDPP verhält sich gegenüber NiBr_2 und NiJ_2 als einzähnig über Phosphor koordinierender Ligand. **16** und **17** zeigen die schon für Komplexe mit tert. Phosphinen beobachtete Abhängigkeit des Koordinationspolyeders vom Anion [19]. Die UV-VIS-Spektren von **16** deuten auf ein Gleichgewicht zwischen grüner, tetraedrischer und violetter, plan-quadratischer Form hin. Im Festzustand jedoch dominiert die planare Form, das magnetische Moment jedoch weist auf die Anwesenheit von high-spin-Anteilen auch im Festzustand hin [20]. **16** verhält sich somit weitgehend z. B. analog $\text{NiBr}_2(\text{Ph}_2\text{PEt})_2$ [19]. Entsprechend dem dort gefundenen Übergang zur rein tetraedrischen Form des Jodanalogons zeigt anhand des Reflexionsspektrums auch für **17** einen tetraedrisch konfigurierten Komplex im Festzustand an. Das etwas reduzierte magnetische Moment von **17** steht damit in Übereinstimmung. Die koordinativ inaktive N-Funktion folgt aus der $\hat{\nu}_{\text{N-H}}$ -Valenzschwingung der Aminogruppe, die im Vergleich zum freien Liganden unverändert ist.

Die am Stickstoff substituierten $\widehat{\text{P}}_{\text{R}}\text{N}$ -Liganden wie BPDPP und TUPDPP zeigen eine viel stärker ausgeprägte Chelatbildungstendenz. Die Absorptionsspektren entsprechender Komplexe **18**–**22** lassen sich nur durch Annahme gleichzeitigen Vorliegens pentakoordinierter und plan-quadratischer Species befriedigend deuten. Da für die in einer Pentakoordination möglichen Donorsätze $\text{N}_2\text{P}_2\text{X}$ sowie NP_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [14], entsprechend einer bevorzugten Koordination des Phosphors gegenüber Nickel, low-spin-Verbindungen zu erwarten sind, ist als Ursache des paramagnetischen Verhaltens auch auf die Existenz von tetraedrischen Isomeren zu schließen. In polaren Lösungsmitteln zeigen **18**–**22** eine in Richtung $\text{Cl} \rightarrow \text{J}$ zunehmende Leitfähigkeit. Die Konzentrationsabhängigkeit deutet dabei ebenso wie der für 1:1-Elektrolyte zu erwartende Wert der Grenzleitfähigkeit auf teilweise Ionisation hin. Demzufolge lassen sich aus **18**–**22** auch die entsprechenden Tetraphenylborate ausfällen, jedoch waren diese Verbindungen nicht analysenrein erhältlich und zersetzten sich bei Versuchen der Umkristallisation. **19**, **20** und **21**, **22** lassen sich auch aus **16** und **17** durch Umsatz mit Benzaldehyd bzw. Phenylisothiocyanat gewinnen. Die auf diesem Weg hergestellten Komplexverbindungen erwiesen sich mit dem in einer Direktsynthese hergestellten identisch, d. h. es war eine Abhängigkeit des Komplexbildungsverhaltens von den Herstellungsbedingungen nicht zu beobachten.

Aus $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ und den $\widehat{\text{P}}_{\text{R}}\text{N}$ -Liganden lassen sich **23**–**25** auf gleiche Weise darstellen. Während aufgrund des Absorptionsspektrums sowie des magnetischen Verhaltens für **23** sowohl im Festzustand als auch in Lösung eine planare Struktur resultiert, ist für **24** und **25** sowohl fest als auch in Lösung eine Koordinationszahl > 4 anzunehmen, wobei einer stark gestörten tetragonal-pyramidalen Anordnung der Liganden die größte Wahrscheinlichkeit zukommt. Da eine Rhodanidverbrückung wegen der Lage der $\nu_{\text{N=C}}$ -Valenzschwingung bei 2090 cm^{-1}

sicher auszuschließen ist, sollte eine N-Haftgruppe die relativ weit entfernte apicale Position einnehmen. Eine derartige Struktur könnte leicht in eine planare Ligandenanordnung bei Abspaltung des N-Donors übergehen und somit ein

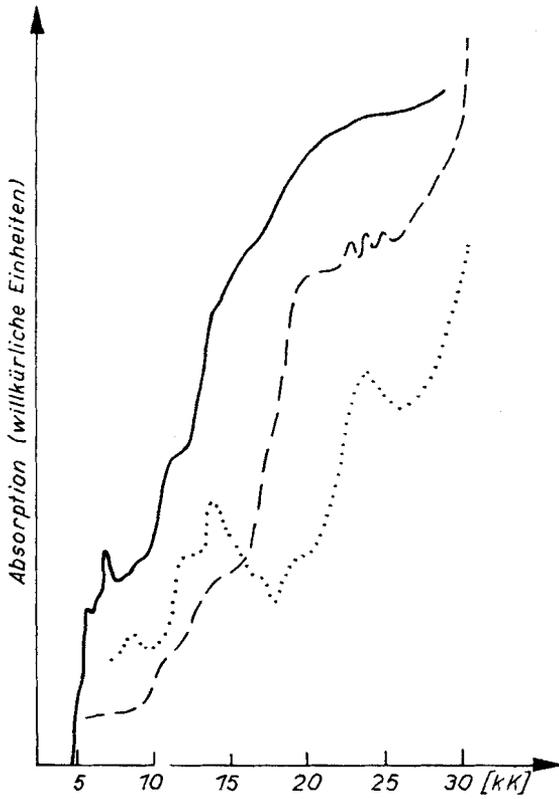


Abb. 1 Reflexionsspektren von NiBr_2PEPP —, NiBr_2AEPP und $\text{NiBr}_2\text{DEAEP}$ ---

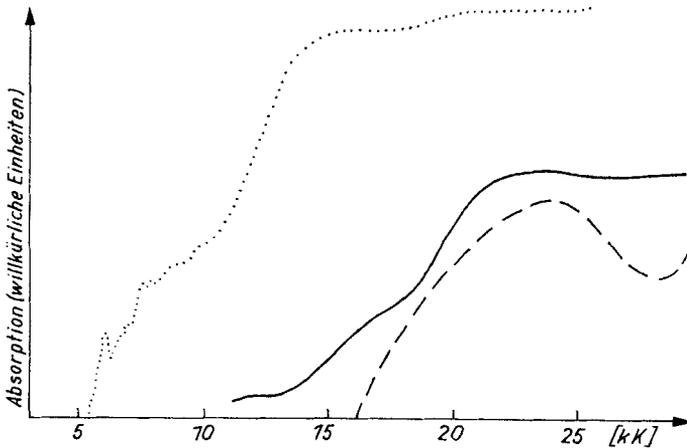


Abb. 2 Reflexionsspektren von $[\text{NiBr}(\text{AEPP}-\text{H})]_2$ ---, $[\text{NiCl}(\text{PEPP}-\text{H})]_2$ — und $\text{NiBr}_2(\text{PEPP})_2$

reduziert magnetisches Moment erklären. Aus den Spektren lassen sich Anhaltspunkte für das Vorliegen tetraedrischer neben planarer Formen nicht gewinnen

Experimentelles

Alle Arbeiten werden in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme erfolgt unter den üblichen Bedingungen [21]: IR = UR 20 und IR-Specord; Reflexion = VSU 2-P (VEB Carl Zeiss Jena); Absorption = Beckman DK 2A und NMR = Varian HA 100 und Magnetische Messungen bei 293 K.

2-Aminoäthyl-phenylphosphin (AEPP) [6].

2-Dimethylaminoäthyl-phenylphosphin (DMAEPP). Analog AEPP läßt man zu KPHC_6H_5 , hergestellt aus 55,0 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ und 11,5 g Natrium in 350 ml flüssigem Ammoniak, die äquivalente Menge 2-Chloräthyl-dimethylamin tropfen. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man DMAEPP durch Destillation i. Vak. als farbloses Öl. Ausb. 80,5 g (89,0% d. Th.); Sdp., 112°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NP}$, 181,2; P: 16,85 (ber. 17,09)%.

2-Diäthylaminoäthyl-phenylphosphin (DEAEPP) wie zuvor [3].

2-Pyridino(2)äthyl-phenylphosphin (PEPP). Zu einer Lösung von 55,0 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ und 0,5 g Natrium in 250 ml THF läßt man unter Rühren 52,5 g 2-Vinylpyridin im Verlauf von 2 bis 2,5 Stunden tropfen. Nach Hydrolyse wird PEPP durch fraktionierte Destillation i. Vak. als farbloses bis hellgelbes Öl isoliert. Ausb. 89,7 g (83,4% d. Th.); Sdp.₁₀ 192°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NP}$, 215,2, P: 14,52 (ber. 14,39)%; $\bar{\nu}_{\text{PH}} = 2290 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{8a} = 1597 \text{ cm}^{-1}$.

3-Aminopropyl-diphenylphosphin (APDPP). Aus 104,0 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$, 35,0 g Allylamin und AIBN erhält man nach üblicher Aufarbeitung 55 g (40,4% d. Th.) APDPP in Form eines farblosen, viskosen Öles, Sdp.₃ 162°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NP}$, 243,3, P: 12,67 (ber. 12,73)%.

3-Benzaldiminopropyl-diphenylphosphin (BPDPP). 55 g APDPP werden in 50 ml Äthanol mit 24,0 g Benzaldehyd 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man läßt über Nacht stehen, filtriert BPDPP ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 70,0 g (93,0% d. Th.) in Form weißer Kristalle; Schmp. 79–80°C (Korr.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NP}$, 331,4, P: 9,55 (ber. 9,35)%.

3-Phenylthiourediopropyl-diphenylphosphin (TUPDPP). Durch Addition von 4,5 g Phenylisothiocyanat an 8,0 g APDPP in 30 ml Äthanol erhält man nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad und Einengen hellgelbe Nadeln, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 11,5 g (93,5% d. Th.); Schmp. 111°C (Korr.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PS}$, 378,4, P: 8,32 (ber. 8,18); S: 8,38 (8,47)%.

Die Aminoalkylphosphin-Nickelkomplexe (1–25) werden nach folgender allgemeiner Vorschrift hergestellt:

Das Nickelsalz wird in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert, die entsprechende Menge P-N-Ligand zugegeben, das Reaktionsgemisch unter Rückfluß gekocht und der Komplex nach verschiedenen Methoden isoliert.

Methode A. Der direkt während der Darstellung oder nach Einengen der Lösung ausfallende Komplex wird abfiltriert, mit Lösungsmittel gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Methode B. Der in Lösung befindliche Komplex wird durch Zugabe eines Fällungsmittels (FM) gefällt, abfiltriert, mit FM gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Methode C. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe eines höher siedenden Fällungsmittels (FM) i. Vak. eingengt, wobei der Komplex auskristallisiert; er wird nach B isoliert.

Methode D. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Trockene i. Vak. eingengt, der Rückstand mit einem geeigneten Lösungsmittel gekocht und die filtrierte Lösung nach A–C zu dem Komplex aufgearbeitet.

Bei Angabe zweier Lösungsmittel wird im ersteren das Nickelsalz mit der Lösung des Liganden im zweiten versetzt. Für die Darstellung von A und B gibt man die Lösung des metallierten Liganden zum Nickelsalz. Da sich die Komplexe bei Erhitzen nur allmählich zersetzen, wird auf eine exakte Angabe dieser Daten verzichtet. (Einzeldaten s. Tab. 1).

Tabelle 1 Einzeldaten zur Darstellung der Koordinationsverbindungen des Nickels mit P--N-Liganden (1--25)

Nr.	Komplexverbindung	Ausgangssubstanzen NiX ₂ in g	Lösungs- mittel	P--N-Ligand in g	Reaktionsbedingungen		Methode	Ausbl. in g (% d. Th.)	Mol.-Gew.	Analyseendaten	
					Zeit in Stdn.	Temp. in °C				ber. %	gef. %
1	NiCl ₂ · PEPP	NiCl ₂ 1,2	Benzol	PEPP 2,0	8	80	A	1,9 (53,2)	844,8	Ni 17,03 P 8,98 Cl 20,56	17,03 8,92 20,33
2	NiBr ₂ · PEPP	NiBr ₂ · 2 THF 11,9	Toluol	PEPP 7,1	12	110	A	12,5 (87,9)	433,7	Ni 13,53 P 7,14 Br 36,84	13,23 7,09 33,60
3	NiBr ₂ · AEPP	NiBr ₂ 3,0	Aceton	AEPP 2,1	2	56	A	2,2 (44,0)	371,7	Ni 15,84 P 8,36 Br 43,12 N 3,78	15,90 8,20 43,03 3,56
4	NiBr ₂ · DMAEPP	NiBr ₂ 5,7	Benzol	DMAEPP 4,7	6	80	A	9,6 (93,0)	399,7	Ni 14,69 P 7,75 Br 39,98	14,73 7,69 33,83
5	NiBr ₂ · DEAEPP	NiBr ₂ 1,1	Aceton	DEAEPP 1,1	4	50	A	1,6 (73,2)	427,8	Ni 13,73 P 7,24 Br 37,37	13,80 7,24 37,30
6	Ni(SCN) ₂ · PEPP	Ni(SCN) ₂ 3,3	Äthanol/ Aceton	PEPP 4,1	12	40-60	Einengen B FM=Äther	6,2 (85,2)	390,1	Ni 15,05 P 7,94 S 8,22	15,23 8,03 8,23
7	NiBr ₂ (PEPP) ₂	NiBr ₂ · 2 THF 5,0	THF	PEPP 6,0	10	65	A	8,0 (88,3)	649,0	Ni 9,05 P 9,54 Br 24,63	8,85 9,53 25,10
8	Ni(SCN)(PEPP) ₂	Ni(SCN) ₂ 2,8	Äthanol/ H ₂ O Aceton	PEPP 7,0	10	40-60	analog 6	5,9 (59,9)	605,3	Ni 9,70 P 10,23 S 10,69	9,50 10,59 10,35
9	NiJ ₄ (PEPP) ₂	NiJ ₂ 6,2	i-Propanol	PEPP 8,5	8	20	analog 6	14,0 (95,3)	742,9	Ni 7,90 P 8,34 J 34,16	8,17 8,20 33,87

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Komplexverbindung	Ausgangsstoffen NiX ₂ in g	P-N-Ligand in g	Lösungs- mittel	Zeit in Stdn.	Reaktionsbedingungen		Ausb. in g (° d. Th.)	Mol.-Gew.	Analyse	
						Temp. in °C	Methode			ber. %	gef. %
10	NiBr ₂ (A-EPP-H) ₂	NiBr ₂ 0,9	A-EPP 1,2	Methanol +0,7 g HN(C ₂ H ₅) ₂	2	64	B FM=Äther	0,7 (30,6)	581,6	Ni 20,19 P 10,65 Br 27,47 N 4,81	20,15 10,51 27,80 4,55
11	NiBr ₂ (DMAEPP-H) ₂	NiBr ₂ 4,6	DMAEPP 3,8	Methanol +2,4 g N(C ₂ H ₅) ₂	8	64	B FM=Äther	1,7 (25,6)	318,8	Ni 18,41 P 9,82 Br 25,06	18,38 9,82 24,88
12	NiCl ₂ (PEPP-H) ₂	NiCl ₂ 5,5	PEPP 9,7	Äthanol/ Methanol	6	65-70	A	4,6 (33,1)	308,4	Ni 19,04 P 10,04 Cl 11,50	19,10 10,11 11,70
13	NiBr ₂ (PEPP-H) ₂	NiBr ₂ 6,5	PEPP 6,5	Äthanol	20	78	A	2,7 (25,5)	352,8	Ni 16,64 P 8,78 Br 22,65	16,70 8,93 22,50
14	NiBr ₂ (APDPP)·THF	2,2 g 2 NiBr ₂ ·2 THF 5,1	APDPP 3,5	Äthanol	30	78	A	1,6 (80,9)			
15	NiBr ₂ (BPDPP) ₂	NiBr ₂ ·2 THF 2,7	BPDPP 2,5	THF/ Toluol	12	70-80	A	5,0 (66,0)	533,9	Ni 10,99 P 5,80 Br 29,93	11,20 5,76 30,30
16	NiBr ₂ (APDPP) ₂	NiBr ₂ 2,5	BPDPP 2,5	Benzol/ THF	6	70	C FM=Benzol	2,7 (65,8)	549,9	Ni 10,68 P 5,63 Br 29,06	10,70 5,81 28,77
17	NiJ ₂ (APDPP) ₂	NiJ ₂ 0,9	APDPP 1,5	THF	12	65	A	0,4 (78,0)	705,1	Ni 8,32 P 8,79 Br 22,67 N 3,97	8,05 8,80 22,21 3,69
				THF	25	65	A	2,0 (87,0)	798,9	Ni 7,35 P 7,76 J 31,77 N 3,51	7,60 8,10 32,02 3,41

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Komplexverbindung	Ausgangssubstanzen NiX ₂ in g	P-N-Ligand in g	Lösungs- mittel	Reaktionsbedingungen			Mol.-Gew.	Analyselisten	
					Zeit in Stdn.	Temp. in °C	Methode		Ausb. in g (% d. Th.)	ber. %
18	NiCl ₂ (BPDP) ₂	NiCl ₂ 0,8	BPDP 4,3	THF/ Aceton	3,5	60	B FM=Äther	4,5 (87,5)	Ni 7,41 P 7,82 Cl 8,95	7,40 7,91 9,10
19	NiBr ₂ (BPDP) ₂	NiBr ₂ 1,1	BPDP 3,4	THF/ Aceton	5	60	analog 18	3,5 (77,3)	Ni 6,06 P 7,03 Br 18,13	6,67 7,15 17,87
20	NiI ₂ (BPDP) ₂	1 g 16 NiI ₂ 1,9	+0,3 g C ₄ H ₈ CHO BPDP 4,1	THF/ Aceton THF	8 6	65	0,23 (18,7) 3,9 FM=Äther	0,23 (18,7) 3,9 (67,1)	Ni 6,02 P 6,35 J 26,02	6,02 6,42 26,21
21	NiBr ₂ (TUPDP) ₂	NiBr ₂ 0,7	+0,3 g C ₄ H ₈ CHO TUPDP 2,3	THF Aceton	8 6	65	DB Äther A	0,25 (20,5) 2,8 (94,9)	Ni 6,02 P 6,35 S 6,57 Br 16,38	5,93 6,39 6,71 16,53
22	NiI ₂ (TUPDP) ₂	1 g 16 NiI ₂ 1,3	+0,3 g C ₄ H ₈ NCS TUPDP 3,3	Benzol THF/ Aceton	8 6	80	DA C FM=Benzol/ Äther	0,4 (28,9) 3,9 (83,3)	Ni 5,49 P 5,79 S 6,00 J 23,73	5,53 5,93 6,00 24,01
23	Ni(NCS) ₂ (TUPDP) ₂	1 g 17 Ni(NCS) ₂ 0,7	+0,3 g C ₄ H ₈ NCS TUPDP 3,3	Aceton THF/ Aceton	2 8	56	B FM=Äther analog 22	1,0 (75,5) 3,7 (93,1)	Ni 6,30 P 6,65 S 13,77 N 9,01	6,25 6,56 13,78 9,11
		1 g 24	+0,33 g C ₄ H ₈ NCS	Aceton	2	56	1,1 (78,1)			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Komplexverbindung	Ausgangssubstanzen NiX ₂ in g	P—N-Ligand in g	Lösungs- mittel	Reaktionsbedingungen Zeit in Stdh. in °C	Methode	Ausb. in g(°/o d.Th.)	Mol.-Gew.	bet. °/o	Analysendaten gef. °/o
24	Ni(NCS) ₂ (APDPP) ₂	Ni(SCN) ₂ 2,6	APDPP 7,3	THF	12 65	A	6,9 (70,2)	661,4	Ni 8,88 P 9,36 S 9,70	8,53 9,25 9,65
25	Ni(NCS) ₂ (BPDP) ₂	Ni(SCN) ₂ 1,7	BPDP 6,7	THF	6 65	A	8,3 (98,0)	837,6	Ni 7,01 P 7,40 S 7,66	7,12 7,28 7,65
		1 g 24	+0,3 g C ₆ H ₅ CHO	THF	5 65	A	1,1 (78,9)			
A	Ni(DMAEPP—H) ₂	NiBr ₂ · 2 THF 4,5	DMAEPP 4,5 +0,57 Na	THF	2	DA Raum- temp.	2,0 (38,3)	419,1	Ni 14,01 P 14,78 Br —	13,97 14,93 0,23
B	Ni(PEPP—H) ₂	NiBr ₂ · 2 THF 5,8	PHPP 6,9 +0,74 Na	THF	3	analog A Raum- temp.	4,1 (52,1)	487,1	Ni 12,05 P 12,71 Br —	12,10 12,83 0,11

Literatur

- [1] XXVI. Mitteilung: K. ISSLEIB u. W. BÖTTCHER, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 163 (1978).
- [2] A. KIPKE, Teil der Dissertation, Univ. Halle 1978.
- [3] V. HAHNFELD, Teil der Dissertation, Univ. Halle 1974.
- [4] R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3555 (1963).
- [5] K. ISSLEIB, *Pure Appl. Chem.* **44**, 256 (1975), daselbst weitere Lit.-Zit. über dieses Gebiet.
- [6] K. ISSLEIB, R. KÜMMEL, H. OEHME u. I. MEISSNER, *Chem. Ber.* **101**, 3612 (1968).
- [7] C. A. TOLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970); **96**, 53 (1974).
- [8] F. KRECH u. A. ZSCHUNKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **440**, 45 (1978); J. F. NIXON u. A. PIDCOCK, *Annu. Rev. NMR Spektrosc.* **2**, 345–422, 360 (1969).
- [9] L. SACCONI u. J. BERTINI, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5443 (1968).
- [10] M. SCHÄFER u. E. UHLIG, *Z. anorg. allg. Chem.* **407**, 23 (1974).
- [11] G. BOOTH u. J. CHATT, *J. Chem. Soc. A* **1965**, 3238.
- [12] W. V. DAHLHOFF, T. R. DICK, G. H. FORD u. M. NELSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 1799 (1971).
- [13] E. UHLIG u. M. MAASER, *Z. anorg. allg. Chem.* **344**, 205 (1966).
- [14] L. SACCONI, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 248.
- [15] D. P. MADDEN u. S. M. NELSON, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2342; M. M. DuMOTA, J. RODGERS u. S. M. NELSON, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2036.
- [16] R. G. HAYTER, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3046 (1962).
- [17] R. E. CHRISTOPHER, I. R. GORDON u. L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 205.
- [18] K. ISSLEIB u. K. HÖRNIG, *Z. anorg. allg. Chem.* **389**, 263 (1972).
- [19] R. G. HAYTER u. F. S. HUMIEC, *Inorg. Chem.* **4**, 1701 (1965).
- [20] PH. J. STONE u. Z. DORI, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 434 (1971).
- [21] K. ISSLEIB u. U. GIESDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **379**, 9 (1970).

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1978.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. ISSLEIB, Dr. A. KIPKE und Dr. V. HAHNFELD, Sektion Chemie d. Univ., DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16