

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), VI<sup>1)</sup>

## Dimethylmethylenoxosulfuran-Komplexe von Nickel(0)

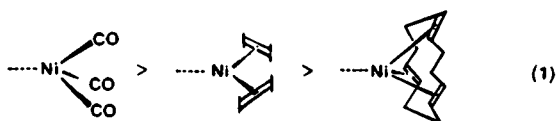
Klaus-Richard Pörschke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 15. Oktober 1986

Aus Tris(ethen)nickel(0) und Dimethylmethylenoxosulfuran,  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ , entsteht in Ether unterhalb  $0^\circ\text{C}$   $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (1). Bei  $0^\circ\text{C}$  zersetzt sich 1 explosionsartig unter Freisetzung von Ethen, Cyclopropan und Methan. Umsetzung von 1 mit CO bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zu  $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{CO})_3$  (2), das bis  $20^\circ\text{C}$  stabil ist. Die Methylensulfuran-Komplexe wurden durch ihre IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Im zweiten Beitrag dieser Publikationsfolge haben wir über Methylentriorganylphosphoran-Komplexe von Nickel(0) berichtet<sup>2)</sup>.  $\text{Ni}(\text{CDT})^{3)}$  bildet mit  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  die thermolabile Verbindung  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CDT})$ ; mit dem weniger basischen  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  konnte kein analoger Komplex hergestellt werden. Tris(ethen)nickel(0)<sup>4)</sup> reagiert mit  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  in Ether unterhalb  $0^\circ\text{C}$  zu Komplexen vom Typ  $(\text{R}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . Aus diesen entstehen mit CO bei  $-78^\circ\text{C}$  die fast farblosen, kristallinen Carbonyl-Derivate  $(\text{R}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ , welche aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nur als Öle zugänglich sind<sup>5)</sup>. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der (Phosphoran)nickel(0)-Alken-Komplexe beobachtet man für die Methylen-C-Atome der  $\text{P}-\text{CH}_2$ -Bindungen besonders kleine Kopplungen  $^1J(\text{PC})$ , die Bindungsordnungen kleiner 1 erwarten lassen. Bei  $20^\circ\text{C}$  wandeln sich die Komplexe unter Abspaltung der Methylen-Gruppen in die entsprechenden Phosphan-Komplexe um. Die Bindungsverhältnisse zwischen Phosphoran und Nickelatom sind im Sinne einer  $\text{CH}_2-\text{Ni}-\sigma$ -Bindung mit einer Wechselwirkung zwischen der Nickel(0)-Gruppe und dem Phosphonium-Zentrum erklärt worden<sup>2)</sup>. Chemische und spektroskopische Eigenschaften der Methylentriorganylphosphoran-Komplexe von Nickel(0) lassen sich mit der nach Gl. (1) abgeschwächten Akzeptorstärke und ansteigenden Ladungsdichte am Nickel(0)<sup>6)</sup> korrelieren.



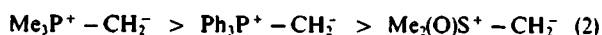
Wir haben nun Schwefel-Ylide<sup>7)</sup> in unsere Untersuchungen einbezogen. Dimethylmethylenoxosulfuran,  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ <sup>8,9)</sup>, zeigt eine noch geringere Basizität<sup>10)</sup> als  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$ .

<sup>1)</sup> Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = 1,5-Cyclooctadien; COT = Cyclooctatetraen.

On the Lewis Acidity of Nickel(0), VI<sup>1)</sup>. — Dimethylmethylenoxosulfurane Complexes of Nickel(0)

Tris(ethene)nickel(0) reacts with dimethylmethylenoxosulfurane,  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ , in ether below  $0^\circ\text{C}$  to yield  $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (1). At  $0^\circ\text{C}$  1 decomposes violently to liberate ethene, cyclopropane, and methane. The reaction of 1 with CO at  $-78^\circ\text{C}$  yields  $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{CO})_3$  (2), which is stable to about  $20^\circ\text{C}$ . The methylenesulfurane complexes are characterized by their IR and NMR spectra.

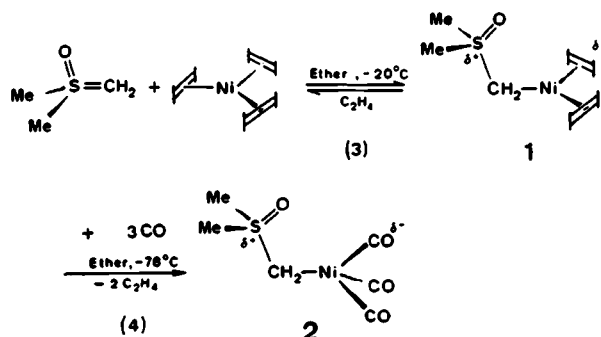
Somit steht dem nach Gl. (1) abgestuften Akzeptorvermögen von Nickel(0) eine sich nach Gl. (2) verringernde  $\sigma$ -Donorstärke der Liganden gegenüber.



## Ergebnisse

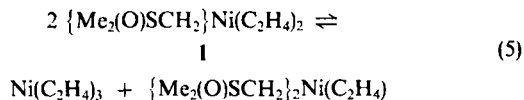
 $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (1)

Als relativ schwacher Akzeptor geht  $\text{Ni}(\text{CDT})$  mit dem schwachen  $\sigma$ -Donor<sup>6)</sup>  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  erwartungsgemäß<sup>2a)</sup> keine Additionsverbindung ein.  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  setzt sich mit  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  in Ether/THF bei  $-20^\circ\text{C}$  nur unvollständig um zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden 1 (72%). Neben 1 scheidet sich unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  nicht umgesetztes  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  in waffelförmigen Fasern ab.



Gl. (3) stellt offenbar ein Gleichgewicht dar. Hiermit ist auch der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch (80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) bei  $-20^\circ\text{C}$  erkennbare, jedoch langsame Austausch der Liganden von 1 mit ungebundenem Ethen oder  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  vereinbar. Die Umsetzung der Reaktionslösung von 1 mit CO bei  $-78^\circ\text{C}$  führt überwiegend zur Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Der Gleichgewichtscharakter von Gl. (3) läßt auf eine relativ schwache Bindung des Methylensulfurans an die  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Gruppe schließen.

In Abwesenheit von freiem Ethen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz) der Lösung von **1** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  neben den Signalen von **1** (s. u.) das Signal von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  sowie die Signale eines weiteren Komplexes, vermutlich  $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , beobachtet. Demnach unterliegt **1** in Lösung einem teilweisen Ligandenaustausch nach Gl. (5).



Der nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  beständige Komplex **1** ist bei  $-20^\circ\text{C}$  in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF gut löslich. Das Löslichkeitsverhalten von **1** entspricht damit dem von  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  und läßt auf einen ähnlich polaren Charakter der Verbindungen schließen. Das in **1** gebundene Ethen wird bei der Umsetzung mit COT freigesetzt und konnte zu 89% bestimmt werden. Durch COD wird Nickel(0) als  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  abgefangen.

In Lösung zersetzt sich **1** bei  $0^\circ\text{C}$  langsam unter Abscheidung von Nickel. Der Komplex kann im Unterschied zu  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ <sup>2)</sup> nicht mit Ethen stabilisiert werden und geht auch nicht in einen definierten Produkt-Komplex über. Festes **1** zerfällt bei  $0^\circ\text{C}$  in äußerst heftiger Reaktion. Dabei werden neben der Abscheidung von Nickel als gasförmige Zersetzungsprodukte Ethen, Cyclopropan und Methan freigesetzt. Für die  $\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ni}$ -Gruppe sind somit carbenoide Eigenschaften anzunehmen, wie sie auch für die Phosphoran-Nickel(0)-Komplexe festgestellt wurden.

#### $\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Ni}(\text{CO})_3$ (**2**)

Eine Suspension von zuvor isoliertem **1** in Ether nimmt bei  $-78^\circ\text{C}$  drei Moläquivalente CO auf. Dabei resultiert eine gelbe Lösung, aus der nach Versetzen mit Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  blaßgelbe Nadeln von **2** in ca. 70proz. Ausbeute kristallisieren [Gl. (4)]. Die Kristalle von **2** werden bei  $20^\circ\text{C}$  langsam braun und klebrig und zersetzen sich im Verlauf eines Tages. Ein braunes Öl wird auch bei der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  erhalten<sup>10)</sup>, die Synthese von reinem **2** ist auf diesem Wege offenbar nicht möglich. **2** ist in wenig polaren Lösungsmitteln (Ether) deutlich besser als **1** löslich.

#### $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektren

Die NMR-Daten des ungebundenen Sulfurans und der Komplexe **1**, **2** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der Sulfuran- $\text{CH}_2$ -Gruppe wird durch Komplexierung des Sulfurans an Nickel(0) nur wenig zu höherem Feld verschoben; gleichzeitig beobachtet man eine Abnahme der Kopplungskonstanten  $J(\text{CH})$  von 158 auf 130–133 Hz. Die Abschirmung der Ethen-C-Atome von **1** ist mit  $\delta_{\text{C}} = 48.9$  (Koaleszenzsignal) geringer als die der Phosphoran-Komplexe  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  ( $\delta_{\text{C}} = 47.1, 45.1$ ) und  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  ( $\delta_{\text{C}} = 47.6$ , Koaleszenzsignal). Wie für letzteren Komplex konnte für **1** die Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel bis  $-100^\circ\text{C}$  nicht ausgefroren werden. Für **2** ist die Entschirmung der

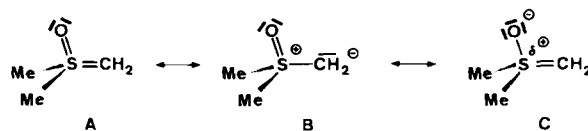
Carbonyl-C-Atome mit  $\delta_{\text{C}} = 199.9$  geringer als die von  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$  ( $\delta_{\text{C}} = 201.7$ ) und  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$  ( $\delta_{\text{C}} = 200.3$ ). Die CO-Valenzschwingungsbanden von **2** liegen mit  $\nu_{\text{A}_1}(\text{CO}) = 2049 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{E}}(\text{CO}) = 1944, 1936$  bei größeren Wellenzahlen als die der Phosphoran-Komplexe<sup>11)</sup>; die Aufspaltung der Carbonyl(E)-Bande ist auf eine Störung der  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Struktureinheit durch den Ylid-Liganden zurückzuführen. In den diskutierten  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Daten der Komplexe **1**, **2** kommt die nach Gl. (2) relativ geringe  $\sigma$ -Donorstärke des Sulfuran-Liganden zum Ausdruck.

Tab. 1. 80-MHz- $^1\text{H}$ - und 75.5-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $35^\circ\text{C}$ )<sup>9b)</sup>, **1** und **2**. Lösungsmittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Meßtemperaturen  $-60^\circ\text{C}$  (**1**) und  $-40^\circ\text{C}$  (**2**).  $\delta$ -Werte, TMS als interner Standard

	$\text{SCH}_3$	$\text{SCH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	CO
$\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$				
$\delta_{\text{H}}$	2.95	1.92	—	—
$\delta_{\text{C}}$	44.7	32.8	—	—
$J(\text{CH})$ [Hz]	138.7	158.1	—	—
$\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ( <b>1</b> )				
$\delta_{\text{H}}$	3.30	2.80	2.11 <sup>a)</sup>	—
$\delta_{\text{C}}$	42.8	32.6	48.9 <sup>a)</sup>	—
$J(\text{CH})$ [Hz]	140	130	154	—
$\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Ni}(\text{CO})_3$ ( <b>2</b> )				
$\delta_{\text{H}}$	3.33	2.39	—	—
$\delta_{\text{C}}$	41.1	25.5	—	199.9
$J(\text{CH})$ [Hz]	140.4	133.4	—	—

<sup>a)</sup> Koaleszenzsignal.

Von besonderem Interesse ist in Oxosulfuran-Metall-Komplexen<sup>12)</sup> die  $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingung<sup>13)</sup>, da diese Rückschlüsse auf die Ladung am Schwefel bzw. an der Methylen-Gruppe zuläßt. Die Struktur der Methylenoxosulfurane wird durch die Grenzstrukturen A–C beschrieben; dabei ist C von kleinerem Gewicht. Mit zunehmendem s-Anteil in den Hybridorbitalen am Schwefel erwartet man eine Zunahme der  $\text{S}=\text{O}$ -Kraftkonstanten<sup>13)</sup>. Während unkomplexiertes  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  eine  $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung bei  $1135 \text{ cm}^{-1}$  (Film) aufweist<sup>9b)</sup>, wird diese bei Komplexbildung der Methylen-Gruppe mit einer Lewis-Säure (Grenzstruktur B) infolge eines verstärkten  $\text{S}=\text{O}$ -Doppelbindungscharakters zu höheren Frequenzen verschoben.



So beobachtet man z. B. für  $\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Cr}(\text{CO})_5$  die entsprechende Bande bei  $1194 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol)<sup>10)</sup> und für das Oxosulfonium-Kation in  $[\text{O}=\text{SMe}_3]^+ \text{I}^-$  bei  $1228 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol)<sup>9b,10)</sup>. Die  $\text{S}=\text{O}$ -Bande von  $\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (**1**) liegt dagegen bei  $1157 \text{ cm}^{-1}$  (KBr,  $-40^\circ\text{C}$ ) und ist, bezogen auf die des ungebundenen Sulfurans, nur um  $22 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die  $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingung von  $\{ \text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2 \} \text{Ni}(\text{CO})_3$  (**2**) wird bei  $1176 \text{ cm}^{-1}$  und damit ebenfalls bei kleinerer Frequenz als

die des Chrom-Carbonyl-Komplexes gefunden. Durch die relative Lage der S=O-Valenzschwingungen von **1** und **2** wird erneut die vergleichsweise geringe Lewis-Acidität von Nickel(0) und die Abstufung der Akzeptorgruppen [Gl. (1)] in Abhängigkeit von den  $\pi$ -Liganden deutlich.

Mein Dank gilt Frau A. Manhart für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche, Herrn Dr. R. Mynott für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Herrn Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektrometer wie in Lit.<sup>2)</sup> angegeben.  $\text{Ni}(\text{CDT})^3)$  (95proz., Rest kokristallisiertes CDT),  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3^4)$  und  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2^8)$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Freigesetzte Gase wurden massenspektroskopisch bestimmt.

(Dimethylmethylenoxosulfuran)bis(ethen)nickel(0) (**1**): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{CDT})$  und Ethen in 60 ml Ether hergestellte Lösung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  wird bei  $-20^\circ\text{C}$  auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt. Hierzu gibt man eine  $-10^\circ\text{C}$  kalte Lösung von 920 mg (10.0 mmol)  $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$  in 20 ml THF. Man filtriert schnell von eventuellen schwerlöslichen Verunreinigungen ab. Aus dem klaren, gelborangefarbenen Filtrat kristallisieren bei  $-20/-30^\circ\text{C}$  in wenigen min lange gelbe, verwachsene Nadeln, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  trocknet. Ausb. 1.50 g (72%). Der Komplex ist in kaltem Ether wenig, dagegen gut in THF löslich. Die Festsubstanz zerfällt bei  $0^\circ\text{C}$  explosionsartig; zu ihrer Handhabung sind alle mit ihr in Berührung kommenden Apparateile gekühlt zu halten. — IR (KBr,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1481\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1157$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NiOS}$  (207.0) Ber. C 40.62 H 7.79 Ni 28.37 S 15.49  
Gef. C 40.73 H 7.80 Ni 28.26 S 15.34

Bestimmung des in **1** gebundenen Ethens mit COT: Aus 392.2 mg (1.89 mmol) Substanz wurden mit 5 ml COT 3.36 mmol  $\text{C}_2\text{H}_4$  (89%) freigesetzt.

Thermische Zersetzung von **1**: 303.0 mg (1.46 mmol) Komplex ergaben bei  $0^\circ\text{C}$  unter spontaner Zersetzung 2.13 mmol Ethen (1.46/Ni), 0.24 mmol Cyclopropan (0.16/Ni) und 0.30 mmol Methan (0.20/Ni) sowie Spuren Ethan. Summe  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 2.37 mmol (81%).

Tricarbonyl(dimethylmethylenoxosulfuran)nickel(0) (**2**): 1.035 mg (5.0 mmol) **1** werden in 30 ml kaltem Ether suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit CO umgesetzt. Dabei werden langsam und gleichmäßig 355 ml (14.5 mmol) CO aufgenommen, und es entsteht eine gelbe trübe Lösung. Nach Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte wird die klare, rein gelbe Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  portionsweise mit insgesamt 40 ml kaltem Pentan versetzt, ohne daß bereits Produkt ausfällt. Beim langsamen Abkühlen bis auf  $-40^\circ\text{C}$  bilden sich große, blaßgelbe Nadeln, die man nach Abhebern der Mutterlauge mit einem Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei  $-30^\circ\text{C}$  trocknet. Ausb. 820 mg (70%). Die Substanz wird bei  $20^\circ\text{C}$  klebrig und muß gekühlt gehandhabt werden. — IR (KBr,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 2049\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), 1944, 1936 (E);  $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1176$ .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{NiO}_4\text{S}$  (234.9) Ber. C 30.68 H 3.43 Ni 24.99 S 13.65  
Gef. C 30.64 H 3.49 Ni 25.04 S 13.43

<sup>1)</sup> V. Mitteilung: K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 991.

<sup>2)</sup> II. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **118** (1985) 298. — <sup>2a)</sup> Lit.<sup>2)</sup>, S. 308.

<sup>3)</sup> B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

<sup>4)</sup> K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.

<sup>5)</sup> F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10** (1972) 293.

<sup>6)</sup> I. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.

<sup>7)</sup> B. M. Trost, L. S. Melvin jr., *Sulfur Ylides in Organic Chemistry* (A. T. Blomquist, H. H. Wassermann, Ed.), Bd. 31, Academic Press, New York 1975.

<sup>8)</sup> E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> H. Schmidbaur, W. Tronich, *Tetrahedron Lett.* **51** (1968) 5335. — <sup>9b)</sup> H. Schmidbaur, W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 222.

<sup>10)</sup> L. Weber, *Habilitationsschrift*, Universität Essen 1982.

<sup>11)</sup>  $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)_3\text{Ni}(\text{CO})_3$ :  $\nu_{A_1}(\text{CO}) = 2030\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_E(\text{CO}) = 1960, 1940$ ;  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_3\text{Ni}(\text{CO})_3$ :  $\nu_{A_1}(\text{CO}) = 2040$ ;  $\nu_E(\text{CO}) = 1955$ , Mittelwert, Aufspaltung ca.  $5\text{ cm}^{-1}$ ; in Cyclohexan<sup>9)</sup>.

<sup>12)</sup> L. Weber, *Angew. Chem.* **95** (1983) 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 516.

<sup>13)</sup> R. Steudel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 156.

[255/86]