

Leopold Horner und Horst Kunz¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, 68²⁾

Darstellung und Eigenschaften von Tetrakis(diphenylphosphin)-nickel(0)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. November 1970)

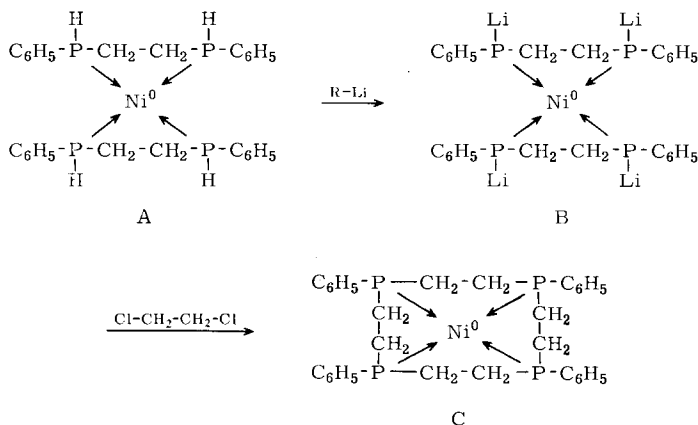
Die Titelsubstanz **1** wurde durch Einwirkung von Diphenylphosphin auf Bis- π -allyl-nickel, Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) (**2**), Nickelpulver oder Nickel(II)-bromid dargestellt. Ihre Struktur wurde durch Zerewitinoff-Bestimmung, IR- und NMR-Spektren abgesichert. Eine Alkylierung von metalliertem **1** gelang nicht.

Organic Phosphorus Compounds, 68²⁾

Preparation and Properties of Tetrakis(diphenylphosphine)nickel(0)

The title compound, **1**, was prepared by reacting of diphenylphosphine with bis(π -allyl)nickel, tetrakis(triphenylphosphine)nickel(0) (**2**), nickel-powder, or nickel(II) bromide. The structure of **1** was elucidated by Zerewitinoff method, i. r. and n. m. r. spectra. The alkylation of metalated **1** was not successful.

Bei den Versuchen zur Synthese eines 1.4.7.10-Tetraphospha-cyclododecan-Ringsystems C³⁾ sollten im Sinne der Reaktionsfolge A–C komplex gebundene Phosphinliganden durch Äthylenbrücken untereinander verknüpft werden. Das zentrale Metallatom sollte dabei als Matrize die Reaktionspartner in eine für den Ringschluß günstige Anordnung bringen.



¹⁾ Auszug aus der Dissertat. *H. Kunz*, Univ. Mainz 1969.

²⁾ 67. Mittel.: *L. Horner* und *H. Röder*, Chem. Ber. 103, 2984 (1970).

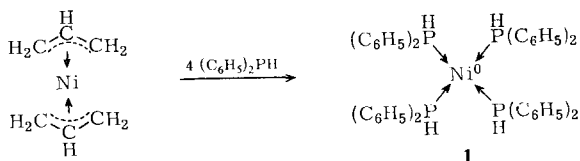
³⁾ Hierüber berichten wir an anderer Stelle.

Um die Metall-Phosphorbindungen während der Verknüpfungsreaktion zu erhalten, wurden sekundäre Phosphine als Liganden gewählt, die dann *P*-metalliert und mit Alkylen-dihalogeniden umgesetzt werden sollten. Da bei Metallwertigen Anionen jeder Art stören, mußten die beabsichtigten Reaktionen an Komplexen nullwertiger Metalle ausgeführt werden. Dabei schien uns Nickel als Zentralatom besonders geeignet.

Die Möglichkeit des Aufbaus von Nickel(0)-Komplexen sekundärer Phosphine und die Reaktionsfolge $A \rightarrow C$ wurden zunächst am einfacheren Modell des Tetrakis(diphenylphosphin)-nickels(0) (**1**) studiert.

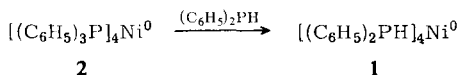
Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphin)-nickel(0) (**1**)

Versetzt man in der von *Wilke* und *Bogdanovic*⁴⁾ zur Synthese der Nickel(0)-Komplexe tertiärer Phosphine beschriebenen Weise eine ätherische Lösung von Bis- π -allylnickel mit Diphenylphosphin, so fällt **1** als gelber, kristalliner Niederschlag aus, der sich nur in Benzol, THF und Dioxan in der Wärme etwas löst.



1 ähnelt in seinem Verhalten so auffällig dem von *Issleib* und *Wenschuh*⁵⁾ aus Nickel(II)-bromid und Diphenylphosphin dargestellten „Bis(diphenylphosphino)-nickel(II)-bis-diphenylphosphid“, daß dessen Synthese wiederholt wurde. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als identisch.

Letzte Zweifel an der Struktur der Verbindung **1** werden durch eine dritte Synthese beseitigt, nämlich Verdrängung von Triphenylphosphin aus Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) (**2**) durch überschüssiges Diphenylphosphin. Den Diphenylphosphin-nickel(0)-Komplex **1** erhält man so quantitativ und in hoher Reinheit.



Der Nickel(II)-phosphido-phosphinkomplex⁵⁾ könnte bei dieser Synthese nur dann gebildet werden, wenn das starke Reduktionsmittel Diphenylphosphin entgegen allen Erwartungen den Nickel(0)-Komplex **2** oxydieren würde. Außerdem müßte in diesem Falle Wasserstoff entstehen, was die Wiederholung des Versuchs in einem an eine Mikrogasbürette angeschlossenen Reaktionsgefäß widerlegte.

1 entsteht auch direkt aus Nickelpulver und Diphenylphosphin. Auf einige wenige analoge Direktsynthesen sei in diesem Zusammenhang hingewiesen⁶⁾.

⁴⁾ G. Wilke und B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **73**, 756 (1961).

⁵⁾ K. Issleib und E. Wenschuh, *Z. anorg. Chem.* **305**, 15 (1960).

⁶⁾ Th. Kruck, K. Baur und W. Lang, *Chem. Ber.* **101**, 138 (1968), s. dort auch weitere Literatur.

Struktur von 1

Obwohl bereits die Darstellung von **1** aus Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) und Diphenylphosphin ein starkes Argument für die angegebene Struktur ist, wurden weitere Beweise für deren Richtigkeit erbracht.

1. Die Zerewitinoff-Bestimmung von **1** in Anisol ergab etwa vier aktive Wasserstoffatome pro Molekül. Es ist unwahrscheinlich, daß der aktive Wasserstoff unmittelbar an das zentrale Nickelatom gebunden ist; denn dann müßte im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 1910–1920/cm erscheinen^{7,8)}, die jedoch nicht beobachtet wird.

2. Im IR-Spektrum tritt die P–H-Streckschwingung als scharfe Bande bei 2235/cm auf. Sie liegt damit bei einer um etwa 40/cm niedrigeren Wellenzahl als die des Diphenylphosphins. Hierdurch wird eine Schwächung der P–H-Bindung durch die Komplexbildung angedeutet.

3. Im Protonenresonanzspektrum⁹⁾ erscheint das komplexe Multiplett der aromatischen Protonen zwischen δ 7.2 und 8.0; bei 2.35 tritt ein scharfes Einzelsignal auf, das offensichtlich die eine Hälfte des P–H-Dubletts ist. Da im Frequenzbereich +2000 Hz bis –2000 Hz, bezogen auf TMS, kein weiteres Signal erscheint, muß der andere Teil des Dubletts Bestandteil des Multipletts der Phenylprotonen sein. Die Kopplungskonstante J_{P-H} dieser Verbindung läge daher im Bereich 440–500 Hz und hätte damit eine ähnliche Größe wie in tertiären Phosphinhydrobromiden¹⁰⁾. Das bedeutet, daß in **1** der Phosphor im sp^3 -Zustand vorliegt. Hierdurch wird auch die überraschende Stabilität der Substanz gegenüber Luftsauerstoff verständlich.

Beim Versuch, die Verbindung **1** zur Aufnahme eines 60-MHz-Protonen-Resonanzspektrums in Trifluoressigsäure zu lösen, trat Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ein. Die starke Säure überführt den Nickel(0)-Komplex unter Wasserstoffentwicklung in eine Nickel(II)-Verbindung; mit zunehmender Zersetzung ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Gelb. Auch Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) (**2**) entwickelt mit Trifluoressigsäure Wasserstoff, wobei sich die Lösung intensiv violett färbt.

Da nach den chemischen Befunden und den Spektren **1** als Tetrakis(diphenylphosphin)-nickel(0) aufzufassen ist, bedarf seine Bildung aus Nickel(II)-bromid und Diphenylphosphin⁵⁾ einer Erläuterung. Diphenylphosphin fungiert hier als Reduktionsmittel wie auch als Komplexbildner. Eine solche Doppelfunktion beobachteten *Kruck* und *Baur*¹¹⁾ beim Phosphortrifluorid gegenüber Palladium(II)- und Platin(IV)-Salzen. Analog dazu haben *Schott* und *Wilke*¹²⁾ die Bildung von Tetrakis(triphenylphosphit)-nickel(0) aus Nickel(II)-tert.-butylat und Triphenylphosphit beschrieben.

⁷⁾ M. L. H. Green und T. Saito, Chem. Commun. **1969**, 208.

⁸⁾ K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. **81**, 534 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 519 (1969).

⁹⁾ Wegen der geringen Löslichkeit von **1** in Deuteriochloroform wurden die Messungen in einem 90-MHz-Gerät durchgeführt.

¹⁰⁾ S. O. Grim und W. McFarlane, Canad. J. Chem. **46**, 2071 (1968).

¹¹⁾ Th. Kruck und K. Baur, Z. anorg. Chem. **364**, 192 (1969).

¹²⁾ H. Schott und G. Wilke, Angew. Chem. **81**, 896 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 877 (1969).

Metallierungsversuche an 1

Die Suspensionen des Komplexes **1** in Benzol, Toluol, Äther, THF, Dioxan oder Anisol geben mit Phenyllithium, n-Butyllithium oder Natriumamid dunkelrote Lösungen, aus denen nach Zugabe von Butylbromid oder -chlorid zwar Alkalihalogenuid ausfällt, ohne daß jedoch Tetrakis(butyl-diphenyl-phosphin)-nickel(0) isoliert werden konnte. Dieses kann dagegen leicht aus Butyl-diphenyl-phosphin und Bis- π -allyl-nickel dargestellt werden.

Beim Versuch, den metallierten Komplex **1** aus Diphenylphosphin-natrium und Bis- π -allyl-nickel beziehungsweise Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) (**2**) durch Verdrängung zu erhalten, wurde eine sehr luftempfindliche, dunkelbraune, grünlich schimmernde Substanz isoliert, deren Umsetzung mit Butylhalogenid jedoch nicht zu Tetrakis(butyl-diphenyl-phosphin)-nickel(0) führte.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für finanzielle Unterstützung. Den *Farbwerken Hoechst AG*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Degussa* sei für Chemikalienspenden gedankt.

Beschreibung der Versuche

*Bis- π -allyl-nickel*⁴⁾: In einem Schlenkgefäß stellt man aus 1.25 g (50 mg-Atom) *Magnesiumspänen* und 3.45 g (50 mMol) *Allylchlorid* in 60 ccm Äther bei 0° eine Grignard-Suspension her. I. Vak. werden Äther, restliches Allylchlorid sowie mitgebildetes Diallyl abgezogen und der Rückstand in 50 ccm frischem Äther unter sauerstoff-freiem Stickstoff erneut suspendiert. Bei -5 bis -10° gibt man nun 3.5 g (16 mMol) wasserfreies *Nickel(II)-bromid* in 30 ccm Äther langsam zu und läßt 24 Stdn. bei dieser Temp. rühren. Nach Zugabe von 30 ccm kaltem Petroläther (40–80°) filtriert man bei -5° über eine mit Asbestwolle beschickte Fritte in ein zweites Schlenkgefäß. Die orange gefärbte Lösung wird für die weiteren Präparationen verwendet. Sie enthält nach der Nickelbestimmung 1.10 g (49%) *Bis- π -allyl-nickel*.

Tetrakis(diphenylphosphin)-nickel(0) (1)

a) Der obigen Lösung von *Bis- π -allyl-nickel*⁴⁾ werden bei -35° unter Stickstoff 9.5 g (51 mMol) *Diphenylphosphin* in 30 ccm Petroläther langsam zugefügt. Die Farbe des Gemisches schlägt von Orange nach Grünlichgelb um, und ein gelber Niederschlag fällt aus. Er wird abfiltriert und mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausb. 6.4 g (50%, bezogen auf NiBr₂), Schmp. 166–169° (Zers.).

b) 0.6 g (10 mg-Atom) *Nickelpulver*¹³⁾ werden mit 7.0 g (38 mMol) *Diphenylphosphin* unter Stickstoff und gutem Rühren 7 Tage auf 180° erhitzt. Dann wird Äther zugefügt und der gelbe Komplex vom magnetisch festgehaltenen Nickel weggespült. Nach Filtrieren und Waschen mit Äthanol verbleiben 0.17 g (2.2%) **1**, Schmp. 165–169°.

c) Nach l. c.⁵⁾ werden 2.2 g (10 mMol) wasserfreies *Nickel(II)-bromid* in 80 ccm Äthanol unter Stickstoff und heftigem Rühren mit 10.5 g (56 mMol) *Diphenylphosphin* in 30 ccm Äthanol versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die ausfallenden schmutziggelben Kristalle werden abfiltriert und in heißem Dioxan unter Dunkelfärbung aufgelöst. Nach Einengen und Zusatz von Methanol fallen beim Abkühlen 2.8 g (35%) gelbes **1**, Schmp. 167 bis 172°.

d) 400 mg (0.38 mMol) *Tetrakis(triphenylphosphin)-nickel(0) (2)* werden mit 3.0 g (16 mMol) *Diphenylphosphin* 48 Stdn. unter Stickstoff stehengelassen. Nach vorübergehender

¹³⁾ 99.8%; Riedel-de Haën.

Dunkelgrünfärbung entsteht leuchtend gelbes **1**, das durch wiederholtes Waschen mit Äther, Aufschlänmen mit Äthanol und Filtrieren vom überschüssigen Phosphin befreit wird. Ausb. 300 mg (93%), Schmp. 180–182° (Zers.).

(C₁₂H₁₁P)₄Ni (803.5) Ber. C 71.75 H 5.52 Ni 7.31 Gef. C 71.70 H 5.59 Ni 7.36

Zerewitinoff-Bestimmung: Eine Suspension von 31.4 mg ($3.91 \cdot 10^{-5}$ Mol) **1** in einer Lösung von 1.5 g ($1.9 \cdot 10^{-3}$ Mol) *Methylmagnesiumjodid* in 3 ccm Anisol wird unter Stickstoff durch Erwärmen zur Reaktion gebracht: 4.05 ccm CH₄ (750 Torr, 25°), entsprechend 4.18 aktiven Wasserstoffatomen; in zwölf weiteren Versuchen lagen die Werte zwischen 3.84 und 4.4.

Tetrakis(n-butyl-diphenyl-phosphin)-nickel(0): Bei –20° werden unter Stickstoff zu einer wie oben hergestellten Lösung von *Bis-π-allyl-nickel* tropfenweise 16.55 g (70 mMol) *n-Butyl-diphenyl-phosphin* in 20 ccm Petroläther (40–80°) zugegeben. Die dunkelbraune Lösung wird auf $\frac{1}{3}$ eingengt und mehrere Tage im Kühlschrank stehengelassen. Dann werden die orangefarbenen Kristalle abgesaugt und mehrmals mit wenig Äthanol gewaschen: 4.3 g (26%, bezogen auf NiBr₂), Schmp. 96–98° unter Stickstoff. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, schlechter in Äthanol und Methanol.

(C₁₆H₁₉P)₄Ni (1027.9) Ber. Ni 5.71 Gef. Ni 5.65

Auf eine Bestimmung der C,H-Werte wurde wegen der Luftempfindlichkeit des Komplexes verzichtet.

Versuch zur Metallierung und Alkylierung von 1: 1.6 g (2 mMol) **1** werden in 30 ccm Benzol unter Stickstoff suspendiert und tropfenweise mit einer aus 0.21 g (0.03 g-Atom) *Lithium* und 1.89 g (12 mMol) *Brombenzol* in 30 ccm Äther hergestellten, filtrierten Lösung von Phenyllithium versetzt, wobei sich **1** unter intensiver Dunkelrotfärbung löst. Nach 2.5 Stdn. Rühren wird langsam mit 2.0 g (14.5 mMol) *Butylbromid* versetzt. Unter leichter Erwärmung scheidet sich aus der noch immer dunkel gefärbten Lösung *Lithiumbromid* ab, das unter Stickstoff abfiltriert wird. Aus dem Filtrat können keine definierten Verbindungen isoliert werden. — Zu ähnlichen Ergebnissen führen die Umsetzungen mit *Natriumamid*, *Natriumhydrid* und *Butyllithium*. Es werden nur dunkle Öle isoliert, die aber nicht die erwartete Menge Nickel enthalten.

[403/70]