

## Notizen

### Synthese und Struktur eines polyspirocyclischen Ylidkomplexes des Nickels mit vier chiralen Zentren

Hubert Schmidbauer\*, Albert Mörtl und Beate Zimmer-Gasser

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

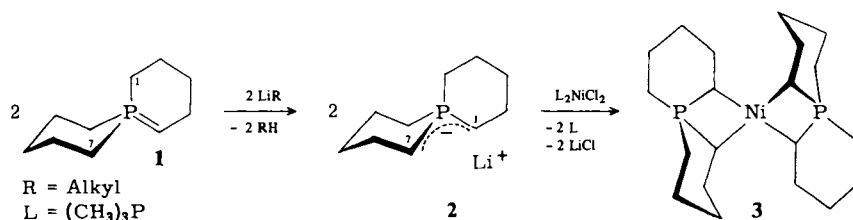
Eingegangen am 26. Januar 1981

#### Synthesis and Structure of a Polyspirocyclic Ylide Complex of Nickel with Four Chiral Centres

The bicyclic phosphorus ylide 6 $\lambda^5$ -phosphaspiro[5.5]undec-5-ene (**1**) is metalated with one equivalent of methyllithium to yield **2** which reacts with bis(trimethylphosphane)nickel dichloride in a molar ratio of 2:1 to form the polyspirocyclic nickel ylide complex **3**. X-ray diffraction analysis of the mononuclear complex **3** shows a centrosymmetric structure with an approximate square-planar coordination of nickel to four chiral carbon atoms; yet the total molecule is an achiral system.

Nickelorganische Verbindungen der Phosphor-Ylide haben in jüngster Zeit großes Interesse gefunden, da ihre mannigfaltigen Struktur- und Bindungsbeziehungen ein breites Reaktivitätsspektrum erwarten lassen<sup>1-3</sup>. In unseren eigenen Untersuchungen<sup>3</sup> haben wir uns u. a. auch der Synthese derartiger Komplexe mit chiralen Zentren und einer möglichst starken asymmetrischen Induktion bei chemischen Reaktionen zugewendet.

In Verfolgung dieses Ziels wurde kürzlich zunächst das spirobicyclische Ylid **1** dargestellt, das in Form prächtiger farbloser Kristalle isolierbar ist<sup>4</sup>. Dieses Ylid ist mit lithiumorganischen Reagentien metallierbar, wobei nach analytischen und NMR-spektroskopischen Daten die Monolithium-Verbindung **2** erhalten wird.



**2** besitzt an C-1 und C-7 Chiralitätszentren, deren Konfiguration aber in Lösung wegen der zu erwartenden Fluktuation der Lithiumkoordination und möglicher Assoziationen zu Oligomeren nicht festlegbar ist. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten zeigen aber, daß in Lösung im Gegensatz zu **1** die beiden Phosphorinane-Ringe in **2** bei Raumtemperatur äquivalent sind<sup>4</sup>.

Die weitere Umsetzung von **2** mit Bis(trimethylphosphan)nickel-dichlorid im Molverhältnis 2 : 1 liefert ein gelbbraunes Reaktionsgemisch, aus dem sich nach Einengen mit Dioxan in ca. 30% Ausbeute goldgelbes, kristallines **3** isolieren läßt. Dieses luftempfindliche Material ist unerwartet wenig löslich in fast allen gängigen Solventien, so daß seine eindeutige Charakterisierung nur über eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse möglich war.

**3** ( $C_{20}H_{36}NiP_2$ , Molmasse 397.17) kristallisiert monoklin, ca.  $0.30 \times 0.20 \times 0.25$  mm, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 5.748(3)$ ,  $b = 14.945(9)$ ,  $c = 12.257(7)$  Å,  $\beta = 110.83(4)^\circ$  ( $-20^\circ C$ ),  $V = 984.1$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.33$  gcm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ . Raumgruppenbedingt ist die Lage des Ni-Atoms in 0,0,0. Die mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen durchgeführte Strukturlösung ergab die Positionen aller Atome, einschließlich der H-Atome. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (1207 Strukturaktoren,  $F_o \geq 3.92\sigma$ ) konvergierte gegen  $R_1 = 0.047$  und  $R_2 = 0.048$ . Die Tabelle gibt die Atomkoordinaten von Ni, P und C sowie wichtige Atomabstände und Winkel wieder. In Abb. 1a, b ist die Molekülstruktur (mit/ohne H-Atome) dargestellt\*).

Tab.: Atomkoordinaten der schweren Atome im Komplex **3** sowie Atomabstände [pm] und Winkel [°] im Komplex **3** (mittlerer CH-Abstand 106.5(6) pm; \* bezeichnet ein Atom aus der Symmetrioperation  $-x, -y, -z$ )

	G	X	Y	Z				
					Ni-P	252.1(1)	P-Ni-P*	180.0
Ni	0.5	0	0	0	Ni-C1	203.2(5)	C1-Ni-C2	81.4(2)
P	1.0	-0.2069(3)	-0.0907(1)	-0.1823(1)	Ni-C2	203.1(5)	C1-Ni-C2*	98.6(2)
C1	1.0	-0.121(1)	0.0225(3)	-0.1749(4)	P-C1	175.7(5)	C1-P-C2	98.7(3)
C11	1.0	-0.354(1)	0.0815(4)	-0.2309(5)	P-C2	173.6(5)	C1-P-C14	111.6(3)
C12	1.0	-0.515(1)	0.0519(4)	-0.3547(4)	P-C14	182.8(5)	C1-P-C24	114.8(3)
C13	1.0	-0.641(1)	-0.0395(4)	-0.3564(5)	P-C24	181.0(6)	C2-P-C14	120.8(3)
C14	1.0	-0.452(1)	-0.1174(3)	-0.3214(4)	C1-C11	154.6(8)	C2-P-C24	105.9(3)
C2	1.0	-0.2619(9)	-0.0977(3)	-0.0522(4)	C11-C12	153.4(8)	C14-P-C24	105.4(3)
C21	1.0	-0.246(1)	-0.1904(3)	0.0079(5)	C12-C13	154.2(8)	Ni-C1-P	83.1(2)
C22	1.0	-0.017(1)	-0.2447(3)	0.0066(5)	C13-C14	154.5(8)	C11-C1-Ni	118.7(4)
C23	1.0	-0.008(1)	-0.2580(3)	-0.1166(5)	C2-C21	155.6(7)	C11-C1-P	109.9(4)
C24	1.0	0.042(1)	-0.1691(3)	-0.1689(4)	C21-C22	154.9(9)	C12-C11-C1	113.4(5)
					C22-C23	154.2(8)	C13-C12-C11	112.6(5)
					C23-C24	154.6(7)	C14-C13-C12	112.6(5)
							C13-C14-P	109.1(4)
							Ni-C2-P	83.7(2)
							C21-C2-Ni	125.3(4)
							C21-C2-P	119.3(4)
							C22-C21-C2	111.7(5)
							C23-C22-C21	113.7(5)
							C24-C23-C22	111.8(5)
							C23-C24-P	109.7(4)

Komplex **3** ist im Kristall zentrosymmetrisch. Das Nickelatom ist von vier C-Atomen näherungsweise quadratisch-planar umgeben und besitzt äquivalente Bindungsbeziehungen zu den vier Chiralitätszentren C1, C1', C2 und C2'. Damit ist eine Konfiguration verwirklicht, die insgesamt ein achirales System ergibt (Konfiguration DD, LL). Andere denkbare Formen waren bisher nicht isolierbar (Ausbeute!).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50034, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

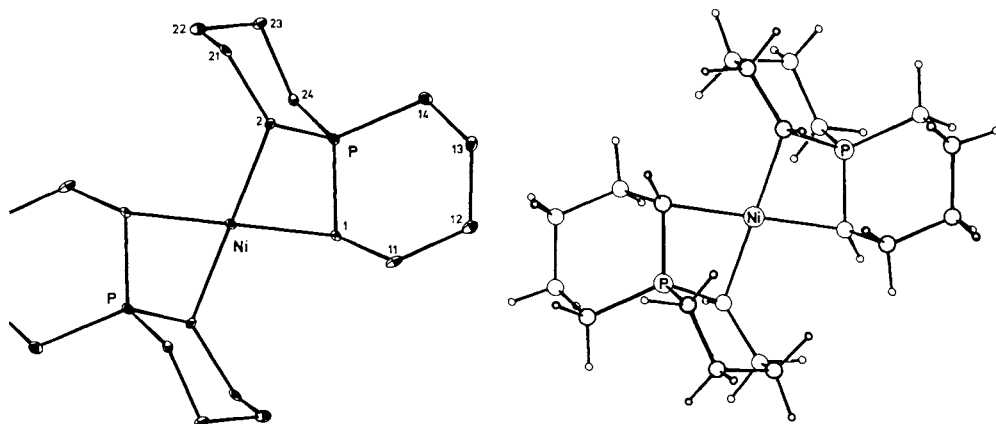


Abb. 1. Strukturbild des Nickelkomplexes 3  
a) mit Atomnumerierung, ohne Wasserstoffatome; b) mit Wasserstoffatomen

Die Atomabstände Ni – C1, Ni – C2, P – C1 und P – C2 entsprechen den in anderen Ylidkomplexen gefundenen Werten<sup>5)</sup>. Sie lassen den Rest-Ylidcharakter der Einheiten C1 – P – C2 erkennen, auf deren  $\pi$ -allyl-ähnliche Bindungsbeziehung zum Metall schon früher hingewiesen wurde<sup>5)</sup>. Der Abstand Ni – P beträgt entsprechend nur 2.521(1) Å.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalienspenden – von der *Hoechst AG, Werk Knapsack*.

## Experimenteller Teil

Die Experimente wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Darstellung des *6 $\lambda^5$ -Phosphaspiro[5,5]undec-5-ens* (**1**) erfolgte nach Lit.<sup>4)</sup>.

[*Bis[6-phosphoniaspiro[5.5]undec-1,7-diy]*]nickel(II) (**3**): 0.56 g (3.29 mmol) **1** werden bei 0 °C in 10 ml Diethylether mit 2.0 ml 1.74 M CH<sub>3</sub>Li im gleichen Solvens versetzt (5% Überschuß). Unter Gasentwicklung und leichter Gelbfärbung entsteht eine Lösung von **2**, zu der bei gleicher Temperatur eine Lösung von 0.46 g (1.63 mmol) Bis(trimethylphosphan)nickel-dichlorid in 25 ml Diethylether gegeben wird (Unterschuß). Es bildet sich eine gelbbraune Lösung, von der der Ether i. Vak. abgezogen wird. Extraktion des Rückstandes mit 20 ml Dioxan und Filtration dieses Extrakts ergibt wieder eine gelbbraune Lösung, aus der beim Einengen das Produkt kristallisiert. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird zwei Wochen bei +10 °C stehengelassen. Goldgelbe, nadelförmige Kristalle, Zers.-Temp. 280 – 285 °C, Ausb. 0.18 g (28%); nur in Dioxan und Tetrahydrofuran wenig löslich, unlöslich in Benzol, Toluol, Pentan, Ether; bei –30 °C lange lagerfähig.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>NiP<sub>2</sub> (397.2) Ber. C 60.48 H 9.14 Gef. C 59.24 H 9.08

Weitere Unterlagen zur Strukturanalyse sind bei den Autoren erhältlich.

Chem. Ber. 114 (1981)

- 1) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975); *Pure Appl. Chem.* **50**, 19 (1978); **52**, 1057 (1980); *J. Organomet. Chem.* **200**, 287 (1980).
- 2) K. Zinkgräf, Dissertation Univ. Heidelberg 1968; F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10**, 293 (1972); C. Krüger, *Angew. Chem.* **84**, 412 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 387 (1972); W. C. Kaska, D. K. Mitchell und R. F. Reichelderfer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974); B. L. Booth und K. G. Smith, *J. Organomet. Chem.* **178**, 361 (1979).
- 3) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **107**, 93 (1974); H. H. Karsch und H. Schmidbaur, ebenda **107**, 3684 (1974); H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, ebenda **110**, 3517 (1977); H. Schmidbaur, H. J. Füller, V. Bejenke, A. Franck und G. Huttner, ebenda **110**, 3536 (1977); H. Schmidbaur, G. Blaschke und H. P. Scherm, ebenda **112**, 3311 (1979); G. Müller, U. Schubert und H. Schmidbaur, ebenda **112**, 3302 (1979); J. M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbaur, ebenda **113**, 1145 (1980); H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 4) H. Schmidbaur und A. Mörtl, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 990 (1980).
- 5) D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **107**, 3706 (1974).

[23/81]