

- [21] *A. W. Potts, T. A. Williams, W. C. Price*, to be published in *Farad. Disc.*
 [22] *D. R. Stull, E. F. Westrum & G. C. Sinke*, 'The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds', Wiley, New York (1969); *J. D. Cox & G. Pilcher*, 'Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds', Academic Press, New York (1970).
 [23] *S. W. Benson, Fr. Cruickshank, P. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh*, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
 [24] *A. C. Hopkinson, K. Yates & I. G. Csizmadia*, *Theor. chim. Acta* **23**, 369 (1972).
 [25] *T. Koopmans*, *Physica* **7**, 104 (1934).
 [26] *W. G. Richards*, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).

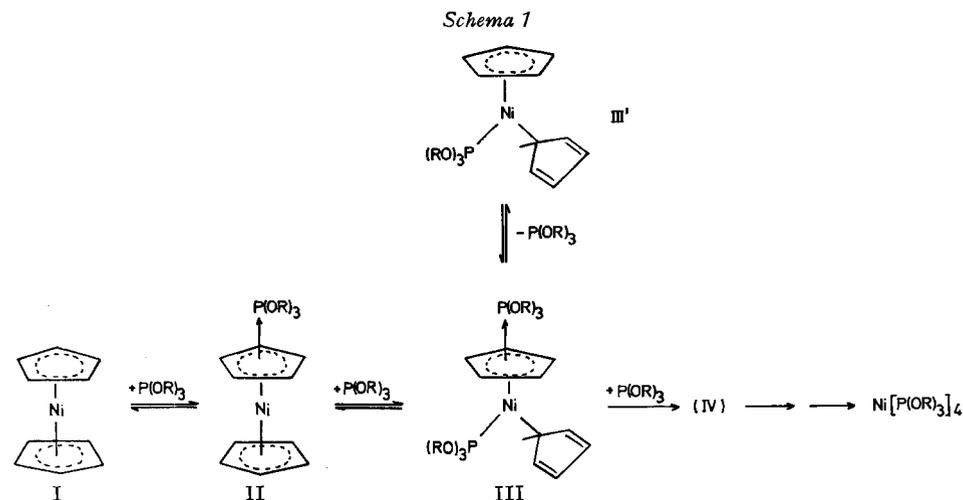
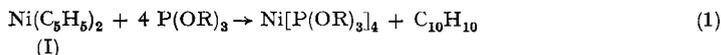
158. Synthese und Eigenschaften einiger neuer Mono(π -cyclopentadienyl)-Nickel-Komplexe¹⁾

von **Viktor Harder²⁾** und **Helmut Werner**
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(16. IV. 73)

Summary. During studies on the mechanism of ligand displacement reactions of nickelocene, non-ionic monocyclopentadienylnickel complexes of the type π -C₅H₅Ni[P(OR)₃]X with X = Cl and P(O)(OR)₂ have been obtained. The new compounds have been characterised by means of their IR., UV., NMR. and Mass spectroscopic data. The phosphonate ligands are bonded with the phosphorus atom to the transition metal.

1. Einleitung. – Nickelocen (I) reagiert mit tertiären Phosphiten unter relativ milden Bedingungen zu den Nickel(O)-Komplexen Ni[P(OR)₃]₄ (1).

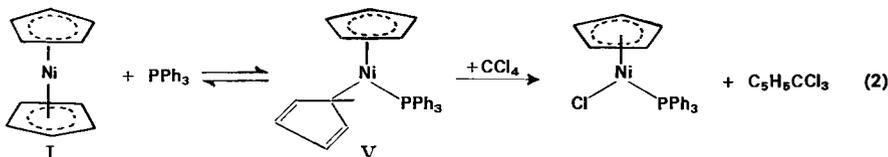


¹⁾ 9. Mitt. der Reihe «Untersuchungen über die Reaktivität von Metall- π -Komplexen»; 8. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation *V. Harder*, Univ. Zürich, 1972.

Wir hatten uns für den Mechanismus dieser Umsetzung – die als Prototyp einer *Ringligandenverdrängungsreaktion* [2] angesehen werden kann – interessiert und auf Grund von kinetischen Untersuchungen [3] einen Mehrstufenprozess gemäss Schema 1 postuliert [4]. Unsere weiteren Bemühungen konzentrierten sich darauf, diesen Vorschlag durch unabhängige Untersuchungen zu stützen. Es ging vor allem darum, zusätzliche Hinweise auf die Existenz einer Zwischenverbindung III (oder III') mit einem π - und einem σ -gebundenen Cyclopentadienylring zu erhalten.

Ustynyuk et al. hatten 1968 – etwa gleichzeitig mit uns [3] – die Reaktion von Nickelocen mit tertiären *Phosphinen* untersucht und dabei ebenfalls die Bildung einer Zwischenverbindung (π -C₅H₅)Ni(σ -C₅H₅)(PR₃) (V) vermutet [5]. Die genannten Autoren hatten als wichtiges Indiz für die Richtigkeit ihres Vorschlages gewertet, dass Ni(C₅H₅)₂ mit Triphenylphosphin (PPh₃) *in Gegenwart von CCl₄* zu (π -C₅H₅)Ni(PPh₃)Cl reagiert. Die Bildung dieses Komplexes wurde gemäss (2) formuliert⁸⁾:



Wir wollten nun prüfen, a) ob auch bei der Umsetzung von Ni(C₅H₅)₂ mit tertiären *Phosphiten* und CCl₄ Komplexe des Typs (π -C₅H₅)Ni[P(OR)₃]Cl entstehen, und b) ob es gelingt, eine Zwischenverbindung wie z. B. III (oder III'), die als ein substituiertes Cyclopentadienderivat angesehen werden kann, als *Diels-Alder-Addukt*, z. B. mit Maleinsäureanhydrid, abzufangen.

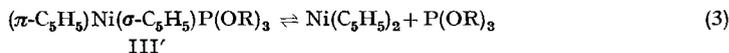
2. π -Cyclopentadienyl-nickel-(tert.-phosphit)-chloride. – Ni(C₅H₅)₂ reagiert mit P(OCH₃)₃ bzw. P(OC₆H₅)₃ und CCl₄ in Diäthyläther erwartungsgemäss zu den Komplexen C₅H₅Ni[P(OCH₃)₃]Cl (VI) bzw. C₅H₅Ni[P(OC₆H₅)₃]Cl (VII). VI bildet goldbraune, VII rotbraune diamagnetische Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol, Äther, Methylenchlorid gut löslich und relativ luftstabil sind.

Es gelang uns überraschenderweise nicht, einen analogen Komplex mit Triäthylphosphit darzustellen. Bei Zugabe von P(OC₂H₅)₃ zu einer Lösung von Nickelocen in CCl₄ oder CCl₄/Äther trat zwar intermediär die für die Verbindungen des Typs C₅H₅Ni[P(OR)₃]Cl charakteristische rotbraune Farbe auf, doch konnte nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol/Hexan lediglich ein grünes Öl isoliert werden. Die Elementaranalysen der leicht zersetzlichen und schwer zu reinigenden Substanz deuten auf eine Zusammensetzung C₅H₅Ni[P(OC₂H₅)₃]₂Cl. Es ist bekannt, dass z. B. C₅H₅Ni[P(*n*-C₄H₉)₃]Cl mit überschüssigem Tri-*n*-butylphosphin zu grüngelbem, salzartig aufgebautem [C₅H₅Ni(P(*n*-C₄H₉)₃)₂]Cl reagiert [7]. Ausserdem sind stabile Verbindungen des Typs [C₅H₅Ni(P(OR)₃)₂]BF₄ mit R = CH₃, C₂H₅ und C₆H₅ kürzlich in unserem Arbeitskreis, ausgehend von dem Tripeldeckersandwich-Komplex [Ni₂(C₅H₅)₃]BF₄, dargestellt worden [8].

Alle bisher durchgeführten Versuche, durch Umsetzung von VI oder VII mit NaC₅H₅ in Tetrahydrofuran oder mit TIC₅H₅ in Toluol einen Nickel-Komplex mit je

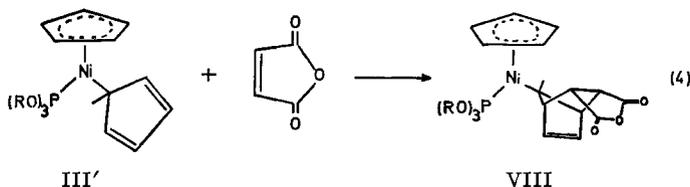
⁸⁾ Die Isolierung des in (2) angegebenen Cyclopentadienderivates C₅H₅CCl₃ ist kürzlich gelungen (s. [6]).

einem π - und einem σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ligand zu erhalten, schlugen fehl. Auch unter sehr schonenden Bedingungen konnte nur $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ isoliert werden, was wiederum mit Untersuchungen von *Ustynyuk et al.* [5] und *van den Acker* [9] über die Reaktivität der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ übereinstimmt. Wir vermuten, dass das Gleichgewicht (3)



sehr stark auf der rechten Seite liegt, wofür auch die Ergebnisse unserer kinetischen Arbeiten sprechen.

3. π -Cyclopentadienyl-nickel-trialkylphosphit-dialkylphosphonate. – Cyclopentadien C_5H_6 und dessen Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ (z. B. auch mit $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [10]) ergeben mit Dienophilen wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäuredimethylester bereitwillig das entsprechende *Diels-Alder*-Addukt [11]. Wir hofften, dass auch die Zwischenverbindung III bzw. die möglicherweise im Gleichgewicht damit vorliegende Verbindung III' mit Maleinsäureanhydrid analog, d. h. gemäss (4), reagieren würde.



Experimentell gingen wir so vor, dass entweder ein äquimolares Gemisch von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5) und Maleinsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ oder das 1:1-Addukt $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ [12] mit $\text{P}(\text{OR})_3$ in Äther zur Umsetzung gebracht wurde. In jedem Fall verfärbte sich das Reaktionsgemisch sehr rasch braun, und es schied sich nach wenigen Minuten an der Gefässwand ein rotbraunes Öl ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein filmähnlicher Rückstand, der sich weder durch Umkristallisieren aus Methanol/Äther oder Methylenchlorid/Pentan noch durch Chromatographie an Aluminiumoxid oder Sephadex in reine Fraktionen trennen liess.

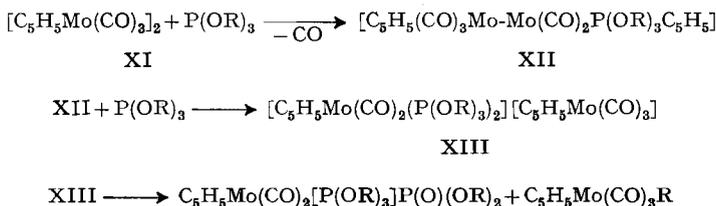
Die C, H-Analysen der Produkte verschiedener Ansätze mit dem gleichen Phosphit ergaben keine übereinstimmenden Werte, was darauf hinwies, dass auch keine einheitlichen Verbindungen vorlagen. Während in den IR.-Spektren die für tertiäre Phosphite und Anhydridgruppierungen typischen Banden, z. B. bei 2980, 1480, 1390, 1160, 1095 und 1040 cm^{-1} (charakteristisch für $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) und bei 1811 und 1742 cm^{-1} (charakteristisch für $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$) zu erkennen waren (was eine Zusammensetzung entsprechend VIII stützen könnte), zeigten die NMR.-Spektren lediglich stark verbreiterte Signale, die entweder auf das Vorliegen paramagnetischer Verunreinigungen (z. B. $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) oder auf eine Radikalnatur des Reaktionsproduktes schliessen liessen.

Der Versuch, die bei den oben angeführten Reaktionen gebildeten Verbindungen durch Hochvakuumsublimation zu reinigen, führte schliesslich zu einem interessanten Resultat. Beim Erhitzen auf $\sim 130^\circ$ destillierten sowohl aus den mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ als

auch aus den mit $P(OC_2H_5)_3$ erhaltenen Produkten Nickel-haltige Öle an den Kühlfinger des Sublimationsgefässes, die von anhaftenden organischen Verunreinigungen dünn-schichtchromatographisch getrennt werden konnten. Elementaranalysen und Massenspektren belegten in beiden Fällen die zunächst nicht erwartete Zusammensetzung $C_5H_5Ni[P(OR)_3]P(O)(OR)_2$ (IX: R = CH_3 ; X: R = C_2H_5). Die Verbindung IX entsteht auch – allerdings nur in mässigen Ausbeuten – beim Erhitzen von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]Cl$ (VI) im Hochvakuum auf $\sim 120^\circ$.

Übergangsmetallkomplexe, in denen neben einem π -Cyclopentadienylring auch Phosphonatliganden $-P(O)(OR)_2$ gebunden vorliegen, waren kürzlich erstmals von *Haines et al.* beschrieben worden [13]. Diese Autoren hatten gefunden, dass bei der Umsetzung von zweikernigem $[C_5H_5Mo(CO)_2]_2$ mit Trialkylphosphiten neben Verbindungen wie z. B. $[C_5H_5Mo(CO)_2P(OR)_3]_2$ und $[C_5H_5Mo(CO)_2(P(OR)_3)_2][C_5H_5Mo(CO)_3]$ auch einkernige Neutralkomplexe des Typs $C_5H_5Mo(CO)_2[P(OR)_3]P(O)(OR)_2$ entstehen.

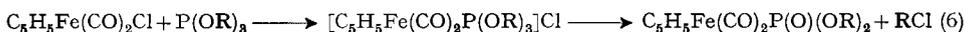
Für ihre Bildung wurde folgender Mechanismus postuliert:



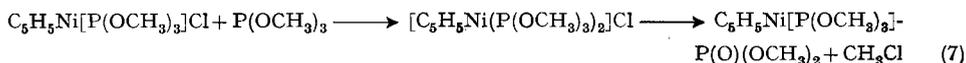
Der letzte Reaktionsschritt wurde dabei in enger Analogie zur *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion [14] formuliert (5).



Als Stütze für ihren Vorschlag werteten *Haines et al.* das Ergebnis der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ mit tertiären Phosphiten, bei der – vermutlich gemäss (6) – π -Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-phosphonate (R = CH_3 , C_2H_5 , $n-C_4H_9$, C_3H_5) entstehen [15].



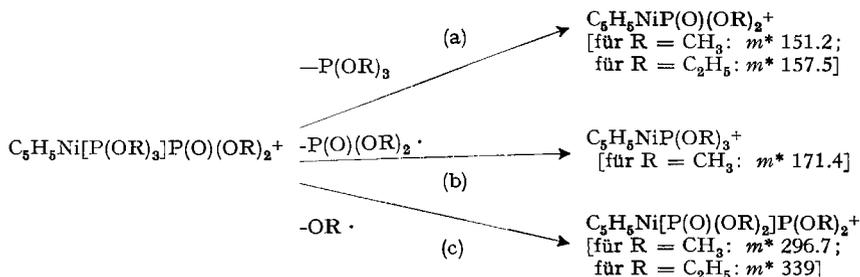
Es wäre denkbar, dass auch die Bildung der π -Cyclopentadienylnickel-(tert.-phosphit)-phosphonat-Komplexe IX und X auf eine ähnliche Weise erfolgt. Dies erscheint besonders naheliegend für die Darstellung von IX aus VI, wobei das im ersten Reaktionsschritt benötigte freie Trimethylphosphit durch thermische Zersetzung von VI erhalten werden könnte.



Einen Hinweis darauf, dass möglicherweise auch das bei der Umsetzung von $Ni(C_5H_5)_2$, Maleinsäureanhydrid und Trimethyl- bzw. Triäthylphosphit primär entstehende hochviskose Produkt ionischer Natur ist, kann man darin sehen, dass sich bei Zugabe grossvolumiger Kationen, wie z. B. $[P(C_6H_5)_4]^+$, oder grossvolumiger

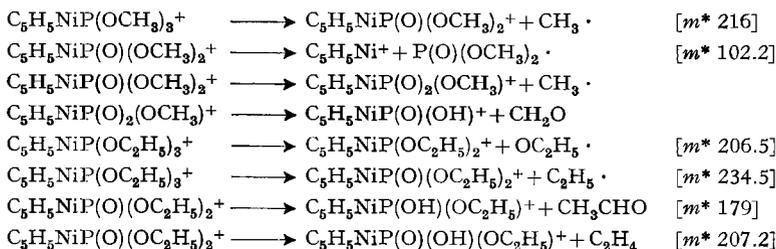
Anionen, wie z. B. $[B(C_6H_5)_4]^-$, zu der Lösung der Substanz in CH_2Cl_2 schwerlösliche Niederschläge bilden, die sich allerdings wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit einer näheren Charakterisierung bisher widersetzen.

4. Massenspektrometrische Untersuchungen. – Die Hauptzerfallswege des Molekelions der Komplexe IX und X bestehen in der parallel verlaufenden Abspaltung der Phosphit- und der Phosphonatgruppen. Ausserdem ist ein Abbau dieser Liganden durch die Abtrennung eines OR·-Radikals zu beobachten.



Das Auftreten der metastabilen Pike (m^*) bei (a) und (b) zeigt, dass die bei diesen Zerfallsreaktionen abgespaltenen Liganden bereits vorhanden und nicht erst im Massenspektrometer entstanden sind.

Die Bildung der weiteren Bruchstückionen kann durch Abspaltungen von R^{\cdot} , OR^{\cdot} und $P(O)(OR)_2^{\cdot}$ -Radikalen sowie von Olefin- und Aldehydmolekeln aus den Primärzerfallsprodukten erklärt werden. Die genannten Prozesse sind zum Teil durch metastabile Pike belegt, die hinter den Reaktionsgleichungen in Klammern angeführt sind.



Die Massenzahlen und die relativen Intensitäten der Bruchstücke werden im experimentellen Teil angegeben.

5. NMR.-Spektren. – Die ^1H -NMR.-Daten der Phosphit-phosphonat-Komplexe IX und X sowie diejenigen der Phosphit-chlorid-Komplexe VI und VII sind in Tab. 1 zusammengestellt.

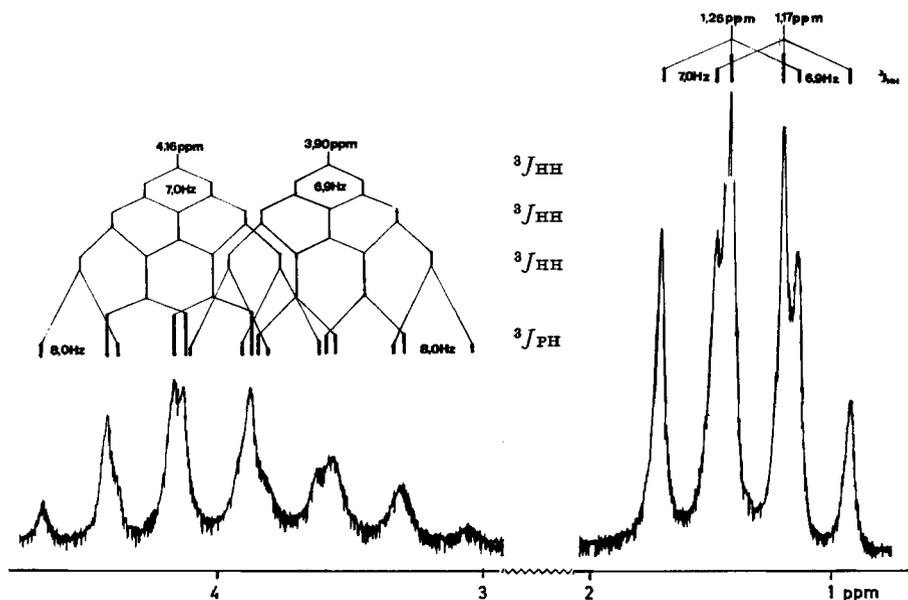
Die Signale der Cyclopentadienylprotonen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{X}$ erscheinen für $\text{R} = \text{Alkyl}$ stets bei ~ 5.35 ppm, und zwar unabhängig davon, ob $\text{X} = \text{Cl}$ oder $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ist. Dies deutet darauf hin, dass die Ladungsdichte im C_5H_5 -Ring in den betreffenden Verbindungen etwa gleich gross ist, was zugleich auf ähnliche Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden Cl und $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) schliessen lässt. Nicht überraschend ist der Befund, dass die C_5H_5 -Protonen des *Triphenyl*phosphit-

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OR})_3]P(\text{O})(\text{OR})_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OR})_3]\text{Cl}$ in d_6 -Aceton (chemische Verschiebung δ in ppm; Kopplungskonstanten in Hz; TMS als interner Standard)

Komplex	C_5H_5	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OCH}_3)_3]P(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	5,36	3,685 d ($^3J_{\text{PH}} = 12,6$)	3,435 d ($^3J_{\text{PH}} = 11,4$)		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OCH}_3)_3]\text{Cl}$	5,33	3,835 d ($^3J_{\text{PH}} = 11,4$)			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	4,96	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$			
		7,32 m			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]P(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	5,34	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$		$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
		CH_2	CH_3	CH_2	CH_3
		4,16 ($J_{\text{HH}} = 7,0$)		1,26 ($J_{\text{HH}} = 7,0$)	
		$(^3J_{\text{PH}} = 8,0)$		$(^3J_{\text{PH}} = 8,0)$	

Komplex VII eine geringere chemische Verschiebung δ als die entsprechenden Protonen der Trialkylphosphit-Komplexe zeigen, da dies auch in anderen Fällen, z. B. bei den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[P(\text{OR})_3]_2$ [16] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(P(\text{OR})_3)_3]\text{BF}_4$ [8], beobachtet wird. Eine mögliche Kopplung zwischen den Phosphoratomen und den Protonen der Cyclopentadienylringe ist nicht nachweisbar; sie dürfte – wie auch bei den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$) [17] – unter 1 Hz liegen.

In den Trimethylphosphit-Komplexen VI und IX sind die Signale der Methylprotonen, und zwar sowohl diejenigen der $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ - als auch die des $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ -Liganden, durch PH-Kopplung in ein Dublett aufgespalten. Die Signale der Phosphit-


 Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]P(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ im Bereich der Methylen- und Methylprotonen, in d_6 -Aceton (Referenz: internes TMS = 0 ppm)

gruppen erscheinen bei tieferem Feld als die des Phosphonat-Liganden. Ein etwas verwirrendes Bild bietet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von X. Hier tritt sowohl eine Kopplung der Methylenprotonen mit den Methylprotonen als auch eine Kopplung der Methylenprotonen mit dem ^{31}P -Kern ein. Zusätzlich findet eine Überlagerung der Signale der $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ - und $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Liganden mit $\Delta(\delta\text{CH}_2) = 15.6$ Hz statt. Durch Spinentkopplungsexperimente gelang es, die chemische Verschiebung sowie die Grösse der Kopplungskonstanten zu bestimmen. In Fig. 1 sind 2 Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von X wiedergegeben.

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von X zeigt in d_6 -Aceton zwei Signale bei $-85,8$ und $-147,5$ ppm, die in dieser Reihenfolge charakteristisch für P-gebundene Phosphonat- und Phosphit-Liganden sind [18]. Damit ist zugleich ausgeschlossen, dass eine Verknüpfung der Phosphonatgruppen mit dem Nickel gemäss $\text{Ni-O-P}(\text{OR})_2$ vorliegt. Die beiden ^{31}P -Resonanzsignale sind durch PP-Kopplung ($^2J_{\text{PP}} = 151$ Hz) und PH-Kopplung ($^3J_{\text{PH}} = 8,0$ Hz) aufgespalten, wobei die Grösse der PP-Kopplungskonstanten derjenigen von *cis*-konfigurierten Bis(tert.-phosphit)-Komplexen entspricht [18].

Die Feinaufspaltung durch Kopplung mit den Methylenprotonen ist in dem Signal der $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe nicht mehr nachweisbar, während in dem Signal des $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -Liganden 5 der 7 theoretisch zu erwartenden Linien zu erkennen sind (siehe Fig. 2).

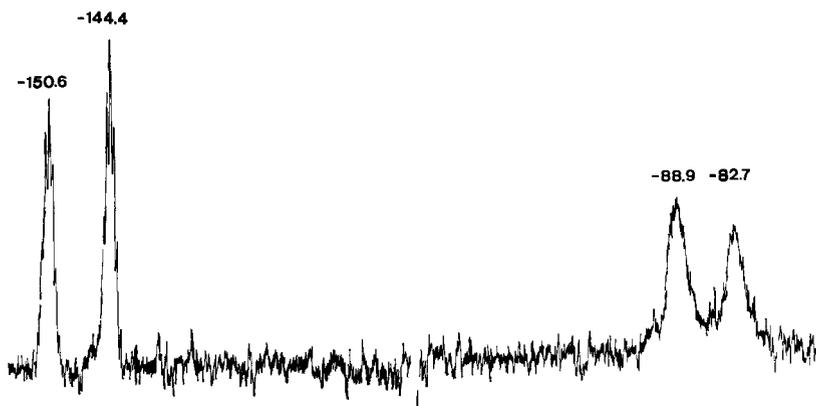


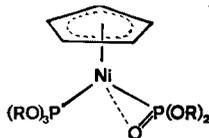
Fig. 2. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, in d_6 -Aceton (Referenz: externes $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$ ppm)

6. IR.-Spektren. – Die wichtigste, aus den IR.-Spektren erhaltene Information betrifft die Lage der P–O-Valenzschwingung. Wie Tab. 2 (in der die charakteristischen IR.-Schwingungen der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ angegeben sind) zeigt, erscheint für $\text{R} = \text{CH}_3$ eine entsprechende Bande bei 1150 cm^{-1} und für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ eine solche bei 1121 cm^{-1} . Aus dem Vergleich dieser Werte mit den IR.-Daten anderer Phosphonat-Verbindungen [19] folgt – in voller Übereinstimmung mit den NMR.-Spektren –, dass die $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ -Liganden über das Phosphoratom an das Metall gebunden sind.

Tabelle 2. Charakteristische IR.-Schwingungen der Verbindungen $C_5H_5Ni[P(OR)_3]P(O)(OR)_2$ und $HP(O)(OR)_2$, in CCl_4 (cm^{-1})

$C_5H_5Ni[P(OR)_3]P(O)(OR)_2$ R = CH_3		$HP(O)(OR)_2$ R = CH_3		Zuordnung
R = C_2H_5		R = C_2H_5		
3115	3120			$\nu_{CH}(C_5H_5)$
2990	2982	2990	2980	ν_{CH} (Alkyl)
1178		1185		δ_{CH_3}
1150	1121	1285	1260	$\nu_{P=O}$
1090	1030	1062	1040	ν_{P-O-C}
758	765	745	740	ν_{O-C}

Gegenüber dem freien Ester der entsprechenden Phosphonsäure $HP(O)(OR)_2$ sind die $\nu_{P=O}$ -Banden der Komplexe IX und X um 135 bzw. 139 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Eine ähnliche, wenn auch im Ausmass weniger starke Verschiebung wurde auch im Fall der Cyclopentadienyl-molybdän- und Cyclopentadienyl-eisen-dialkylphosphonat-Komplexe, $C_5H_5Mo(CO)_2[P(OR)_3]P(O)(OR)_2$ und $C_5H_5Fe(CO)_2P(O)(OR)_2$, festgestellt [13] [15]. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass in IX und X neben der Ni-P(O)(OR)₂-Bindung eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen dem formal in der Oxydationsstufe +2 vorliegenden Metall und dem Sauerstoffatom der P=O-Bindung besteht. Der nachstehend skizzierte Strukturvorschlag würde dem entsprechen.



Über die Darstellung und die Struktur neuartiger π -Cyclopentadienyl-kobalt-dialkylphosphonat-Komplexe werden wir demnächst ausführlich berichten.

Herrn Prof. Dr. M. Hesse und seinen Mitarbeitern vom Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren. Weiterhin gilt unser Dank den Herren Dr. T. L. Court, Dr. J. Clemens und A. Salzer für zahlreiche wertvolle Ratschläge sowie Frau Monika Mahrer für ihre geschickte experimentelle Mitarbeit. Herrn Prof. Dr. F. Jellinek sind wir für die Überlassung einer Kopie der Dissertation von M. van den Acker sehr verbunden. – Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über CaH_2 getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphite («purum») waren Handelsprodukte der Fa. Fluka. Vor Gebrauch wurden sie zur Entfernung eventuell vorhandener Dialkylphosphite über Na destilliert. Die Reinheit wurde durch die Abwesenheit der $\nu_{P=O}$ -Bande im IR.-Spektrum geprüft. Nickelocen wurde nach Literaturangaben [20] dargestellt.

Für die Aufnahme der IR.-Spektren diente ein Spektrometer Beckman IR-12, für die der UV.-Spektren ein Gerät Beckman DK-2 und für die der NMR.-Spektren ein Jeol-Gerät, Typ JNM-C-60 HL. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer CEC, Typ 21-111B, erhalten.

a) π -Cyclopentadienyl-nickel-trimethylphosphit-chlorid. 1 g $Ni(C_5H_5)_2$ (5,28 mmol) wird in 10 ml Diäthyläther und 10 ml CCl_4 gelöst und tropfenweise mit 0,65 ml (5,5 mmol) Trimethylphosphit

versetzt. Es tritt sehr rasch eine Reaktion ein, was am Farbwechsel von Grün nach Braunrot zu erkennen ist. Nach 10 Min. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphit im Vakuum abgezogen, wobei gegen Ende der Destillation auch noch ein hellgelbes Nebenprodukt ($C_5H_5CCl_3$?) übergeht. Es empfiehlt sich, den Kolbeninhalt während des Abziehens nicht über 25° zu erwärmen. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol gelöst und die Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Nach Zugabe von 20 ml Hexan und Abkühlen der Lösung auf -30° entstehen goldbraune Kristalle, die mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,9 g (60% d. Th. bezogen auf $Ni(C_5H_5)_2$). Smp. $64-65^\circ$.

$C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]Cl$ Ber. C 33,91 H 4,98 Ni 20,71 P 10,93%
Gef. ,, 33,69 ,, 4,81 ,, 20,95 ,, 10,65%

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]Cl$, in CCl_4 (w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark): 3090 w, 3015 m, 2954 s, 2900 w, 2842 m, 1458 m, 1437 m, 1404 m, 1350 m, 1183 m, 1052 s, 1032 ss, 972 w, 830 m, 790 ss, 765 ss, 538 m.

UV.-Spektrum (λ_{max} in nm; in Klammern $\log \epsilon$) von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]Cl$, in CH_3OH : 468 (2,86), 301 (3,6), 270 (3,97), 211 (4,09).

b) π -Cyclopentadienyl-nickel-triphenylphosphit-chlorid. Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]Cl$ wie unter a) beschrieben. Ausbeute 88% bezogen auf $Ni(C_5H_5)_2$. Rotbraune, luftstabile Kristalle, Smp. $120-21^\circ$.

$C_5H_5Ni[P(OC_6H_5)_3]Cl$ Ber. C 58,84 H 4,29 Ni 12,50 P 6,60% Mol.-Gew. 469,55
Gef. ,, 59,22 ,, 4,39 ,, 12,71 ,, 6,74% ,, 468 (in C_6H_6)

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $C_5H_5Ni[P(OC_6H_5)_3]Cl$, in CCl_4 : 3065 w, 2955 w, 2925 m, 2858 w, 1589 m, 1488 s, 1457 m, 1400 w, 1290 w, 1228 m, 1183 ss, 1160 s, 1069 w, 1020 m, 1000 w, 962 w, 940 m, 917 s, 905 s, 897 s, 835 w, 797 m, 782 s, 765 s, 742 w, 720 w, 690 m, 618 m, 595 m, 568 w, 536 w, 503 m, 483 m, 438 w, 310 m.

UV.-Spektrum (λ_{max} in nm; in Klammern $\log \epsilon$) von $C_5H_5Ni[P(OC_6H_5)_3]Cl$, in CH_3OH : 475 (2,88), 320 (3,12), 262 (3,63).

c) π -Cyclopentadienyl-nickel-trimethylphosphit-dimethylphosphonat. 1,45 g (C_5H_5)₂Ni · $C_4H_2O_3$ (5 mmol), dargestellt aus $Ni(C_5H_5)_2$ und Maleinsäureanhydrid in Äther bei -30° [12], und 2 ml Trimethylphosphit (16 mmol) werden bei Raumtemp. in 70 ml Äther gelöst. Nach 2-stdg. intensiven Rühren scheidet sich aus der zunächst grünen, später braunroten Lösung ein braunes Öl an der Gefäßwand ab. Lösungsmittel und überschüssiges Phosphit werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit je 10 ml Äther gewaschen. Das verbliebene Öl wird in wenig Methylchlorid gelöst, in ein Kugelrohr übergeführt, vom Lösungsmittel befreit und schliesslich bei 130° und 10^{-4} Torr destilliert. Es resultiert ein rotes Öl, das in 2 ml Hexan gelöst und auf eine Alox-Platte (PSC-Fertigplatten, Aluminiumoxid F 254, Typ T, Merck) aufgetragen wird. Diese Arbeit erfolgt an Luft. Eluiert wird mit Äther/Hexan 80:20, wobei eine schnell laufende, UV.-aktive Zone und eine rote Zone entstehen. Die letztere wird abgekratzt und mit Methanol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum bei 40° verbleibt ein rotes, viskoses Öl, das in den meisten organischen Solventien gut löslich ist. Ausbeute: 0,43 g (24% d. Th. bezogen auf $(C_5H_5)_2Ni \cdot C_4H_2O_3$).

$C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]P(O)(OCH_3)_2$ Ber. C 33,65 H 5,65 Ni 16,44% Mol.-Gew. 356,93
Gef. ,, 34,37 ,, 6,28 ,, 16,13% ,, 356 (MS)

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]P(O)(OCH_3)_2$, in CCl_4 : 3115 w, 2990 m, 2952 s, 2900 m, 2842 m, 1490 m, 1407 m, 1353 m, 1178 m, 1150 s, 1099 ss, 1018 ss, 804 s, 758 s, 721 s, 575 m, 547 m.

UV.-Spektrum (λ_{max} in nm; in Klammern $\log \epsilon$) von $C_5H_5Ni[P(OCH_3)_3]P(O)(OCH_3)_2$, in CH_3OH : 506 (1,74), 371 (3,03), 295 (3,83), 250 (4,35).

MS. (70 eV): $C_5H_5Ni[P(OR)_3]P(O)(OR)_2^+$, 356 (87,8); $C_5H_5Ni[P(O)(OR)_2]P(OR)_2^+$, 325 (7,9); $C_5H_5NiP(OR)_3^+$, 247 (30,4); $C_5H_5NiP(O)(OR)_2^+$, 232 (100); $C_5H_5NiP(O)(OH)(OR)^+$, 218 (3,1); $C_5H_5NiP(O)_2(OR)^+$, 217 (9,2); $C_5H_5NiP(O)(H)(OR)^+$, 202 (14,5); $C_5H_5NiP^+$, 154 (39,5); $C_5H_5Ni^+$, 123 (75⁴).

⁴) Die aus den Phosphit- und Phosphonatliganden entstehenden Zerfallsprodukte sind nicht aufgeführt, da hierüber in der Literatur bereits Angaben zu finden sind [21].

d) π -Cyclopentadienyl-nickel-triäthylphosphit-diäthylphosphonat. Die Darstellung erfolgte analog zu derjenigen von $C_5H_5Ni[P(O)(OCH_3)_3]P(O)(OCH_3)_2$ wie unter c) beschrieben. Ausbeute: 16% bezogen auf $(C_5H_5)_2Ni \cdot C_4H_2O_3$.

$C_5H_5Ni[P(O)(OC_2H_5)_3]P(O)(OC_2H_5)_2$ Ber. C 42,19 H 7,08 Ni 13,74% Mol.-Gew. 427,06
Gef. „ 42,72 „ 7,32 „ 13,26% „ 426 (MS)

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $C_5H_5Ni[P(O)(OC_2H_5)_3]P(O)(OC_2H_5)_2$, in CCl_4 : 3120 w, 2982 ss, 2932 s, 2900 m, 2870 m, 1478 m, 1469 m, 1442 s, 1388 ss, 1179 ss, 1121 m, 1095 ss, 1030 ss, 950 s, 930 s, 819 m, 798 s, 765 s, 732 s, 580 m, 533 m, 480 w.

UV.-Spektrum (λ_{max} in nm; in Klammern log ϵ) von $C_5H_5Ni[P(O)(OC_2H_5)_3]P(O)(OC_2H_5)_2$, in CH_3OH : 507 (1,75), 374 (3,04), 295 (3,87), 249 (4,27).

MS. (70 eV): $C_5H_5Ni[P(OR)_3]P(O)(OR)_2^+$, 426 (100); $C_5H_5Ni[P(O)(OR)_3]P(OR)_2^+$, 381 (6,8); $C_5H_5NiP(OR)_3^+$, 289 (8,4); $C_5H_5NiP(O)(OR)_2^+$, 260 (42); $C_5H_5NiP(O)(OH)(OR)^+$, 232 (6); $C_5H_5NiP(O)_2(OR)^+$, 231 (3); $C_5H_5NiP(O)(H)(OR)^+$, 216 (10,5); $C_5H_5NiP^+$, 154 (10); $C_5H_5Ni^+$, 123 (60).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Kläui & H. Werner, J. organometal. Chemistry (1973), im Druck.
- [2] H. Werner, Fortschritte der chemischen Forschung 28, 141 (1972).
- [3] H. Werner, V. Harder & E. Deckelmann, Helv. 52, 1081 (1969).
- [4] H. Werner & V. Harder, V. International Conference on Organometallic Chemistry, Moskau, 1971, Abstracts Vol. II, S. 463.
- [5] Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova & N. A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 181, 372 (1968).
- [6] Ch. Moberg & M. Nilsson, J. organometal. Chemistry 49, 243 (1973).
- [7] M. Sato, F. Sato & T. Yoshida, J. organometal. Chemistry 26, C49 (1971).
- [8] A. Salzer & H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 249 (1972).
- [9] M. van den Acker, Dissertation Univ. Groningen, 1970.
- [10] C. S. Kraihanzel & M. L. Losee, J. Amer. chem. Soc. 90, 4701 (1968); A. J. Ashe III, J. Amer. chem. Soc. 92, 1233 (1970); E. W. Abel & M. O. Dunster, J. organometal. Chemistry 33, 161 (1971).
- [11] M. C. Kloetzel in «Organic Reactions», Vol. IV, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1948, Kap. 1 und 2.
- [12] V. Harder & H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [13] R. J. Haines & C. R. Nolte, J. organometal. Chemistry 24, 725 (1970); R. J. Haines, A. L. DuPrez & I. L. Marais, J. organometal. Chemistry 28, 97 (1971).
- [14] R. G. Harvey & E. R. De Sombre in «Topics in Phosphorus Chemistry», Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964, S. 57.
- [15] R. J. Haines, A. L. DuPrez & I. L. Marais, J. organometal. Chemistry 28, 405 (1971).
- [16] V. Harder, J. Müller & H. Werner, Helv. 54, 1 (1971).
- [17] M. D. Rausch, Y. F. Chang & H. B. Gordon, Inorg. Chemistry 8, 1355 (1969); R. J. Cross & R. Wardle, J. organometal. Chemistry 23, C4 (1970).
- [18] J. F. Nixon & A. Pidcock, Annual Review of NMR. Spectroscopy (Ed. E. F. Mooney), Vol. 2, S. 353 und 377 (1969).
- [19] T. D. Smith, J. Inorg. Nucl. Chemistry 15, 95 (1960); F. K. Butcher, B. E. Deuters, W. Gervard, E. F. Mooney, R. A. Rothenbury & H. A. Willis, Spectrochim. Acta 20, 759 (1964).
- [20] J. J. Eisch & R. B. King, Organometallic Synthesis, Vol. 1, 70 (1965).
- [21] J. L. Occolowitz & G. L. White, Analytic. Chemistry 35, 1179 (1963).