

Weitere Kristallisationen ergeben keine Verbesserung des C-Gehaltes. Der Beweis für **8** ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum.

Tabelle. NMR.-Spektren der Verbindungen **7** und **8**

	3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol ( <b>7</b> )	3,5-Dimethyl-1-(2-isonicotinoyl-phenyl)-pyrazol ( <b>8</b> )
	Chem. Verschiebungen $\delta$ (ppm)	
Phenyl-H	7,18–7,60 (scheinbares s), 5 H	7,19–7,91 (stark aufgespaltenes m), 4 H + 2 Pyridin- $\beta$ H
Pyridin- $\alpha$ H	keine	8,57 (q), 2 H
CH <sub>3</sub> -Gruppen	2,20 (s) und 2,27 (s), 2 $\times$ 3 H	1,94 (s) und 2,21 (s), 2 $\times$ 3 H
H(4) (Pyrazol)	5,98 (s), 1 H	5,60 (s), 1 H

IR.: C=O Signal bei 1700 cm<sup>-1</sup>.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 7. Mitt.: *A. Marxer*, *Helv.* **55**, 430 (1972).
- [2] Aus der Dissertation *M. Siegrist*, Bern 1971. Gegenwärtige Adresse: Entwicklungsabteilung der Division FC, *Ciba-Geigy*, Basel.
- [3] *P. W. Alley & D. A. Shirley*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6271 (1958).
- [4] *F. N. Jones, R. L. Vaulx & C. R. Hauser*, *J. org. Chemistry* **28**, 3461 (1963).
- [5] *D. A. Shirley, B. H. Gross & P. A. Roussel*, *J. org. Chemistry* **20**, 225 (1955).
- [6] *K. v. Auwers & W. Schmidt*, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **58**, 537 (1925).
- [7] *D. A. Shirley & P. W. Alley*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4922 (1957).
- [8] *R. G. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3997 (1949).
- [9] *N. Elming & N. Clauson-Kaas*, *Acta chem. scand.* **6**, 867 (1952).
- [10] *H. Suhr*, Anwendung der NMR.-Spektroskopie in der organischen Chemie (Organische Chemie in Einzeldarstellungen), Band 8, Springer Verlag, Berlin 1965.
- [11] *T. J. Batterham*, NMR.-Spectra of Simple Heterocycles, S. 178, John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sidney-Toronto 1973.

## 216. Darstellung und Bildungsmechanismus von $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel-(tert.-phosphit)-dialkylphosphonat-Komplexen – eine metallorganische Variante der *Michaelis-Arbuzov-Reaktion*<sup>1) 2)</sup>

von **John Clemens, Heinrich Neukomm und Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(10. VI. 74)

*Summary.* Synthetic routes for complexes of the type  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OR)<sub>3</sub>]X have been developed. Nickelocene reacts with tertiary phosphites P(OR)<sub>3</sub> in the presence of CX<sub>4</sub> to give the complexes for which R = Me, Ph; X = Cl, and R = Ph; X = Br.  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(CO)I reacts with P(OR)<sub>3</sub> to give the complexes for which R = Me, Et, Ph. [ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl is also formed in the preparation of  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]Cl from nickelocene; the corresponding [ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni-

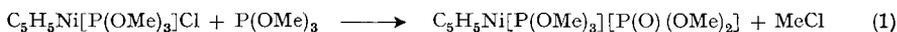
<sup>1)</sup> 14. Mitt. der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen»; 13. Mitt. siehe [1].

<sup>2)</sup> Verwendete Abkürzungen: Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

$(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{I}$  is obtained from  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{I}$  and  $\text{P}(\text{OEt})_3$ .  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) react with  $\text{P}(\text{OMe})_3$  to give  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  in quantitative yields, but with  $\text{P}(\text{OEt})_3$  and  $\text{P}(\text{OPh})_3$   $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  respectively  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  are obtained as the main products. The complex  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  can be synthesized by the same route.

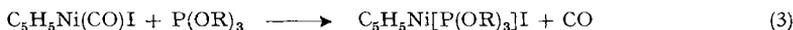
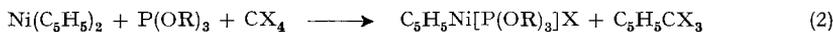
The course of the reactions of  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{X}$  and  $\text{P}(\text{OR}')_3$  has been investigated in some detail. Intermediate compounds  $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3][\text{P}(\text{OR}')_3]\text{X}\}$  with a  $\pi$ -bonded cyclopentadienyl ligand have been detected at low temperatures by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy. They are stable up to about  $-10^\circ$  and react at higher temperatures smoothly to  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2]$  and  $\text{R}'\text{X}$ . The structure proposed for the intermediates suggests that the mechanism of formation of the nickel phosphonate complexes is quite similar to that of the *Michaelis-Arbuzov* reaction.

**1. Einleitung.** - Im Rahmen von Untersuchungen über *Ringligandenverdrängungsreaktionen* von Dicyclopentadienylmetall-Komplexen [2] hatten wir kürzlich über die Isolierung von  $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel-trialkylphosphit-dialkylphosphonaten,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$  (I:  $\text{R} = \text{Me}$ ; II:  $\text{R} = \text{Et}$ ), berichtet [3]. I entsteht z.B. (allerdings nur in mässiger Ausbeute) bei der Thermolyse von  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$  (III) im Vakuum. Wir hatten die Vermutung geäussert [3], dass bei dieser Reaktion zunächst durch thermische Zersetzung von III freies Trimethylphosphit entsteht, das dann mit noch vorhandenem Ausgangskomplex gemäss Gl. 1 reagiert.

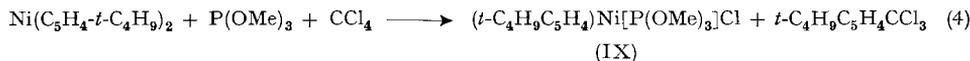


Zur Überprüfung dieses Vorschlages haben wir eine Reihe von  $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel-(tert.-phosphit)-halogenid-Komplexen,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{X}$ , dargestellt und ihre Umsetzungen mit tertiären Phosphiten untersucht. Dabei gelang es, weitere Vertreter des Typs  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2]$  - erstmals auch mit  $\text{R} \neq \text{R}'$  - zu synthetisieren. Darüberhinaus haben wir durch NMR.-Messungen bei verschiedenen Temperaturen Hinweise über den Bildungsmechanismus der Phosphit-phosphonat-Komplexe erhalten und auch die Zusammensetzung sowie die wahrscheinliche Struktur der Zwischenverbindungen ermitteln können.

**2. Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{X}$ .** - Von den in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden für Verbindungen des Typs  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L})\text{X}$  (L vor allem  $\text{PPh}_3$ ) haben wir die in Gl. 2 [4] [5] und Gl. 3 [6] [7] angegebenen Reaktionen für die Synthese der entsprechenden Phosphit-Komplexe benutzt.

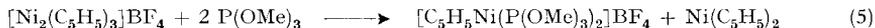


Nach Gl. 2 sind die Chloro- und Bromo-Verbindungen III, VI und VII (siehe Tab. 1) in guter bis sehr guter Ausbeute zugänglich. Auch der *t*-Butyl-substituierte Komplex IX kann auf diesem Wege (gemäss Gl. 4) dargestellt werden.



Bei der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit Trimethylphosphit und  $\text{CCl}_4$  entsteht neben III auch das Komplexsalz  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{Cl}$  (X), das im Gegensatz zu der analogen Triäthylphosphin-Verbindung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PET}_3)_2]\text{Cl}$  [8] ausreichend

stabil ist und in Form grüner Kristalle isoliert werden kann. Die Reaktion von X mit  $\text{AgBF}_4$  führt zu  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{BF}_4$ , das wir kürzlich ausgehend von dem Tripeldeckersandwich-Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  gemäss Gl. 5 erhalten hatten [9].



Es erscheint bemerkenswert, dass auch bei Reaktion *stöchiometrischer* Mengen  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  in  $\text{CCl}_4$  X – neben III – gebildet wird. Die Einwirkung von weiterem Trimethylphosphit auf III führt *nicht* zu X sondern ausschliesslich zu  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$ .

Die Synthese der Jodo-Verbindungen IV, V und VIII gelingt durch Ligandenverdrängung nach Gl. 3. Da der Ausgangskomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$  nach Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  mit  $\text{I}_2$  nur in mässiger Ausbeute isoliert werden kann [10], haben wir für die Darstellung von IV und VIII jeweils eine frisch bereitete Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$  in THF verwendet. Im Fall von V erwies es sich als notwendig, sorgfältig gereinigtes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$  mit Triäthylphosphit umzusetzen.

Zu den Eigenschaften der Komplexe III–IX ist zu bemerken, dass sie in fester Form weitgehend luftstabil sind, die Lösungen sich jedoch beim Stehen ohne Schutzgas langsam zersetzen. Bei den NMR.-Daten (Tab. 1) fällt auf, dass im Fall der Chloro- und Bromo-Verbindungen III, VI und VII das Signal der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Protonen lediglich als breites Singulett erscheint, während die Spektren der Jodide IV, V und VIII das aufgrund der PH-Kopplung erwartete Dublett zeigen. Dieser Befund steht mit einer Zunahme der Bindungsstärke Ni-P in der Reihe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{Cl} < \text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{Br} < \text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]\text{I}$  in Einklang.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel-(tert.-phosphit)-halogenid-Komplexe, in  $d_6$ -Aceton [chemische Verschiebung in  $\tau$ , J in Hz, Multiplizität: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit]

Verbindung	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	$\text{P}(\text{OR})_3$
(III) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$	4,67 (s)	6,17 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 11,4$ )
(IV) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{I}$	4,57 (d, $J_{\text{PH}} = 1,1$ )	6,25 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 12,4$ )
(V) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{I}$	4,65 (d, $J_{\text{PH}} = 1,2$ )	5,82 (6H, d $\times$ q, $J_{\text{PH}} = 8,0$ , $J_{\text{HH}} = 7,05$ ) 8,70 (9H, t, $J_{\text{HH}} = 7,05$ )
(VI) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{Cl}$	5,04 (s)	2,5–2,9 (15H, m)
(VII) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{Br}$	4,85 (s, br)	2,4–2,8 (15H, m)
(VIII) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$	4,87 (d, $J_{\text{PH}} = 1,4$ )	2,6–2,9 (15H, m)
(IX) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$ a)		6,18 (9H, d, $J_{\text{PH}} = 12,0$ )
(X) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{Cl}$	4,02 (s, br)	5,70 (18H, virtual t, $ J_{\text{PCH}}  = 12,0$ )
(XI) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]\text{I}$	4,20 (t, $J_{\text{PH}} = 0,9$ )	5,80 (12H, t $\times$ q, $J_{\text{PH}} = 7,2$ , $J_{\text{HH}} = 7,0$ ) 8,64 (18H, t, $J_{\text{HH}} = 7,0$ )

a) 3 Signale bei 4,50  $\tau$  (2H, m), 5,18  $\tau$  (2H, m) und 8,72  $\tau$  (9H, s).

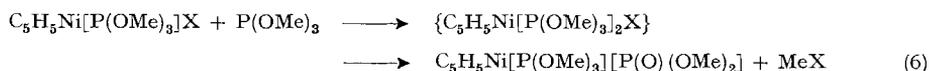
**3. Reaktionen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{X}$  mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$ .** – Wie aufgrund unserer früheren Befunde vermutet worden war [3], reagiert III mit einer äquivalenten Menge Trimethylphosphit bei Raumtemperatur in THF bereitwillig unter Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  (I). Die NMR.-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an I und  $\text{MeCl}$  (siehe Gl. 1) ist quantitativ. I entsteht ebenfalls glatt aus IV

und  $P(O\text{Me})_3$ ; in diesem Fall ist  $\text{MeI}$  das einzig nachweisbare, weitere Reaktionsprodukt. Die Isolierung und Reindarstellung von **I** erfolgt durch Vakuumdestillation. Die NMR.-Daten des Komplexes sind in Tab. 2 angegeben.

Zur Klärung des Bildungsmechanismus von **I** aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]\text{Cl} + P(O\text{Me})_3$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]\text{I} + P(O\text{Me})_3$  wurden NMR.-Spektren im Temperaturbereich von  $-78^\circ$  bis  $+25^\circ$  aufgenommen. Bei Zugabe von freiem Trimethylphosphit zu einer Lösung von **III** in  $d_6$ -Aceton bei  $-78^\circ$  beobachtet man zunächst im NMR.-Spektrum nur die Signale der beiden Ausgangsverbindungen. Bereits bei geringem Erwärmen auf  $\sim -60^\circ$  beginnt jedoch das Signal der  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen bei  $4,67 \tau$  rasch an Intensität zu verlieren und es erscheint ein neues Signal bei  $\sim 4.0 \tau$ . Nach wenigen Minuten ist die Bildung der neuen Verbindung **XV** abgeschlossen und kein Ausgangskomplex **III** mehr nachweisbar. Der Verlauf der Umsetzung von **IV** und  $P(O\text{Me})_3$  ist ganz analog; die chemische Verschiebung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonensignals der dabei entstehenden Spezies **XVI** (siehe Tab. 3) entspricht genau derjenigen der aus **III** und  $P(O\text{Me})_3$  gebildeten Verbindung.

Bei weiterem Aufwärmen der  $d_6$ -Aceton-Lösungen zeigen die NMR.-Spektren zunächst keine Veränderungen. Im System **III**/ $P(O\text{Me})_3$  beginnen oberhalb  $-10^\circ$  die Signale des primären Reaktionsproduktes **XV** zu verschwinden und es erscheinen die Signale der  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{CH}_3$ -Protonen von **I**. Ausserdem entsteht  $\text{MeCl}$ . Die Weiterreaktionen der aus **IV** und  $P(O\text{Me})_3$  erhaltenen Verbindung **XVI** verläuft deutlich langsamer; erst bei  $+10^\circ$  beginnt die Bildung von **I** und  $\text{MeI}$ .

Die Zusammensetzung der intermediär nachgewiesenen Verbindungen **XV** und **XVI** kann aus den NMR.-Daten abgeleitet werden. Das Signal der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen ist ein symmetrisches *Triplet*, was darauf hinweist, dass *zwei*, vermutlich äquivalent gebundene Phosphoratome vorliegen. Das Verhältnis  $1 \text{ C}_5\text{H}_5 : 2 \text{ P(O\text{Me})}_3$  wird zudem durch die relative Intensität der entsprechenden Signale von  $5:18$  belegt. Die Methylprotonen von **XV** und **XVI** ergeben – ebenfalls in  $d_8$ -Toluol als Lösungsmittel – ein einziges *Triplet*, was die Annahme einer Äquivalenz der beiden Phosphit-Liganden und eine Zusammensetzung gemäss  $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]_2\text{X}\}$  (**XV**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **XVI**:  $\text{X} = \text{I}$ ) bestätigt. Mit diesem Vorschlag stimmt auch die Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(O\text{Me})_3][P(O)(\text{OMe})_2]$  und  $\text{MeX}$  im Molverhältnis  $1:1$  bei der Umsetzung von **III** und  $P(O\text{Me})_3$  bzw. **IV** und  $P(O\text{Me})_3$  (siehe Gl. 6) überein.



Die Reaktion des *t*-Butylcyclopentadienyl-Komplexes  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]\text{Cl}$  (**IX**) mit Trimethylphosphit verläuft analog. Bereits bei  $-60^\circ$  entsteht eine Zwischenverbindung  $\{t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]_2\text{Cl}\}$  (**XXI**), deren NMR.-Daten aus Tab. 3 zu entnehmen sind. Ab  $\sim 0^\circ$  reagiert **XXI** zu  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}[P(O\text{Me})_3][P(O)(\text{OMe})_2]$  (**XIV**) und  $\text{MeCl}$ ; auch in diesem Fall tritt kein weiteres Reaktionsprodukt auf.

**4. Reaktionen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(O\text{Me})_3]\text{X}$  mit  $P(\text{OEt})_3$  und  $P(\text{OPh})_3$ .** – Sowohl **III** als auch **IV** reagieren mit Triäthylphosphit in THF oder Aceton bei Raumtemperatur unter Bildung eines Reaktionsgemisches von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OEt})_3][P(O)(\text{OMe})_2]$  (**XII**),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(\text{OMe})_3][P(O)(\text{OMe})_2]$  (**I**) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(P(\text{OEt})_3)_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ , **I**). **XII** und **I** können von der salzartigen Verbindung durch Vakuumdestillation ab-

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel-(tert.-phosphit)-dimethylphosphonat-Komplexe, in  $d_6$ -Aceton<sup>a)</sup>

Verbindung	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	$\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{P}'(\text{O})(\text{OMe})_2$
(I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_2][\text{P}'(\text{O})(\text{OMe})_2]$	4,64 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 0,6$ , $J_{\text{P'H}} = 0,9$ )	6,32 (9H, $d$ , $J_{\text{PH}} = 12,0$ )	6,57 (6H, $d$ , $J_{\text{P'H}} = 11,7$ )
(XII) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3][\text{P}'(\text{O})(\text{OMe})_2]$	4,70 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 0,7$ , $J_{\text{P'H}} = 0,9$ )	5,90 (6H, $d \times q$ , $J_{\text{PH}} = 8,0$ , $J_{\text{HH}} = 7,1$ )	6,60 (6H, $d$ , $J_{\text{P'H}} = 11,3$ )
(XIII) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3][\text{P}'(\text{O})(\text{OMe})_2]$	5,0 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 0,6$ , $J_{\text{P'H}} = 0,9$ )	8,73 (9H, $t$ , $J_{\text{HH}} = 7,1$ ) 2,4–3,0 (15H, $m$ )	6,64 (6H, $d$ , $J_{\text{P'H}} = 11,7$ )
(XIV) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{O})(\text{OMe})_2]$	b)	6,30 (9H, $d$ , $J_{\text{PH}} = 12,0$ )	6,58 (6H, $d$ , $J_{\text{P'H}} = 11,5$ )

a) Abkürzungen s. Tab. 1. b) 3 Signale bei 4,70  $\tau$  (2H,  $m$ ), 5,0  $\tau$  (2H,  $m$ ) und 8,72  $\tau$  (9H,  $s$ ).

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen  $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{OR})_3]\text{X}\}$  in  $d_6$ -Aceton bei  $-20^\circ\text{C}$ 

Verbindung	$\text{C}_3\text{H}_5$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}'(\text{OR})_3$
(XV) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Cl}\}$	4,05 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,2 (virtual $t$ , $ J_{\text{PCH}}  = 12,0$ )	
(XVI) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{I}\}$	4,05 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,2 (virtual $t$ , $ J_{\text{PCH}}  = 12,0$ )	
(XVII) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{OEt})_3]\text{Cl}\}$	4,1 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,2 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 12,4$ , $J_{\text{P'H}} = 1,1$ )	5,80 (6H, $qui$ , $J_{\text{P'H}} = J_{\text{HH}} = 7,0$ ) 8,65 (9H, $t$ , $J_{\text{HH}} = 7,0$ )
(XVIII) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{OEt})_3]\text{I}\}$	4,1 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,2 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 12,5$ , $J_{\text{P'H}} = 1,1$ )	5,82 (6H, $qui$ , $J_{\text{P'H}} = J_{\text{HH}} = 7,0$ ) 8,65 (9H, $t$ , $J_{\text{HH}} = 7,0$ )
(XIX) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{OPh})_3]\text{Cl}\}$	4,1 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,6 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 11,4$ , $J_{\text{P'H}} = 1,5$ )	7,2–7,7 (15H, $m$ )
(XX) $\{\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}'(\text{OPh})_3]\text{I}\}$	4,15 ( $t$ , $J_{\text{PH}} = 0,8$ )	6,55 ( $d \times d$ , $J_{\text{PH}} = 11,1$ , $J_{\text{P'H}} = 1,5$ )	7,2–7,7 (15H, $m$ )
(XXI) $\{t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Cl}\}$	b)	6,15 (virtual $t$ , $ J_{\text{PCH}}  = 12,0$ )	

a) Abkürzungen s. Tab. 1,  $qui =$  quintett.

b) 3 Signale bei 4,05  $\tau$  (2H,  $m$ ,  $\beta$ -Ringprotonen bezogen auf  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 4,42  $\tau$  (2H,  $m$ ,  $\alpha$ -Ringprotonen bezogen auf  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) und 8,72  $\tau$  (9H,  $s$ ).

getrennt werden. Ihre Trennung und Reinigung erfolgt durch Dünnschichtchromatographie. Das Hauptprodukt der Umsetzungen, der «gemischte» Triäthylphosphitdimethylphosphonat-Komplex XII, ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften weitgehend den «reinen» Verbindungen I und II. Das NMR.-Spektrum (Tab. 2) zeigt neben den Signalen der  $C_5H_5$ - und  $POCH_3$ -Protonen 2 Signale für die Protonen des Triäthylphosphit-Liganden, und zwar mit einem ganz analogen Aufspaltungsmuster, wie es für freies  $P(OEt)_3$  charakteristisch ist.

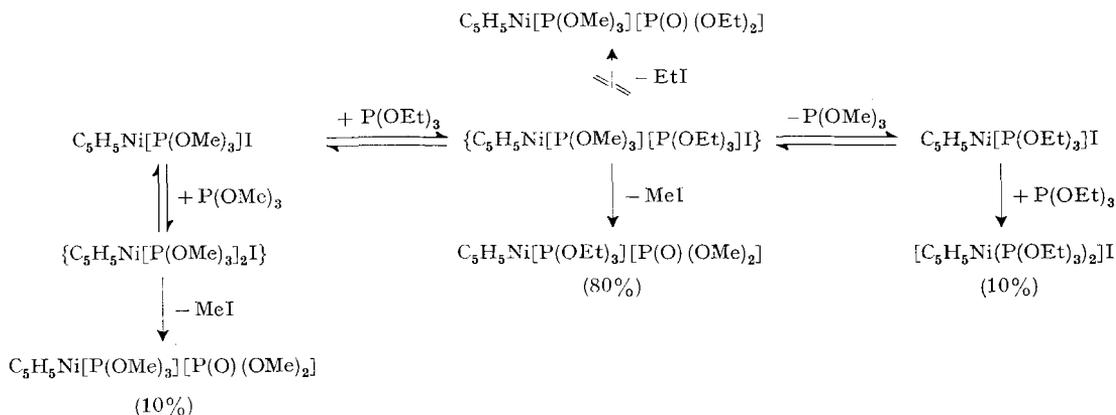
Die NMR.-Daten der aus III bzw. IV und  $P(OEt)_3$  primär entstehenden Zwischenverbindungen XVII und XVIII sind in Tab. 3 angegeben. Um die Bildung von jeweils 3 verschiedenen Reaktionsprodukten zu erklären, ist anzunehmen, dass z.B. XVIII sowohl mit der Ausgangsverbindung  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$  (IV), als auch mit  $C_5H_5Ni[P(OEt)_3]I$  (V) im Gleichgewicht steht. Neben der Weiterreaktion von XVIII zu XII (und MeI) kann IV auch mit dem bei der Bildung von V aus XVIII frei werdenden  $P(OMe)_3$  zu I (und MeI) und analog V mit dem vorhandenen  $P(OEt)_3$  zu XI reagieren. Wie die NMR.-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten zeigen (siehe *Schema 1*), ist der Schritt von XVIII zu XII offensichtlich die bevorzugte Reaktionsmöglichkeit der Zwischenverbindung. Eine Bildung von  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3][P(O)(OEt)_2]$  aus XVIII unter Eliminierung von EtI ist nicht nachweisbar.

Sehr ähnlich wie die Umsetzungen von III und IV mit  $P(OEt)_3$  verlaufen auch die entsprechenden Reaktionen mit  $P(OPh)_3$ . Wie aus *Schema 2* zu ersehen ist, entstehen im Fall von  $X = I$  als Reaktionsprodukte  $C_5H_5Ni[P(OPh)_3][P(O)(OMe)_2]$  (XIII),  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]$  (I) und  $C_5H_5Ni[P(OPh)_3]I$  (VIII). In Tab. 3 sind die NMR.-Daten der Zwischenverbindungen XIX und XX und in Tab. 2 diejenigen des vorher noch nicht beschriebenen Triphenylphosphit-dimethylphosphonat-Komplexes XIII zusammengestellt.

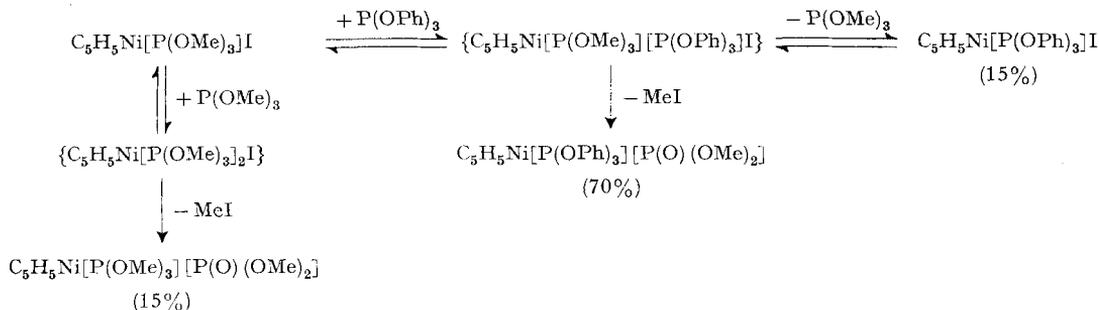
**5. Reaktionen von  $C_5H_5Ni[P(OEt)_3]I$  mit  $P(OR)_3$ .** – Der Verlauf der NMR.-spektroskopisch verfolgten Reaktionen von  $C_5H_5Ni[P(OEt)_3]I$  (V) mit Trimethyl-, Triäthyl- und Triphenylphosphit ist in *Schema 3* wiedergegeben. Aus V und  $P(OMe)_3$  entsteht erwartungsgemäss die gleiche Zwischenverbindung XVIII, die auch primär aus  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$  (IV) und  $P(OEt)_3$  erhalten wird. Mit Triäthylphosphit reagiert V (und zwar bereits bei  $-50^\circ$ ) zu  $[C_5H_5Ni(P(OEt)_3)_2]I$  (XI); die Bildung einer zu XVI oder XVIII analogen Verbindung  $\{C_5H_5Ni[P(OEt)_3]_2I\}$  wird hierbei nicht beobachtet. XI entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von  $C_5H_5Ni(CO)I$  (*in situ* hergestellt aus  $[C_5H_5NiCO]_2$  und  $I_2$ ) mit  $P(OEt)_3$  in Diäthyläther. Die Weiterreaktion des salzartigen, luftstabilen Komplexes XI zu  $C_5H_5Ni[P(OEt)_3][P(O)(OEt)_2]$  (II) und EtI erfolgt im Gegensatz zu der Umsetzung von  $\{C_5H_5Ni[P(OMe)_3][P(OEt)_3]I\}$  (XVIII) zu XII und MeI ausserordentlich langsam. Nach 5tägigem Rühren in Aceton bei  $25^\circ$  beträgt die Ausbeute an II und EtI  $\sim 50\%$ . Ähnlich wie XI verhält sich auch  $[C_5H_5Ni(P(OMe)_3)_2]Cl$  (X); hier ist nach 24 Std. in Aceton bei  $25^\circ$  höchstens eine spurenweise Bildung des Phosphonatkomplexes I nachweisbar.

Bei der Umsetzung von V mit  $P(OPh)_3$  entsteht neben  $C_5H_5Ni[P(OPh)_3]I$  (VIII) und  $C_5H_5Ni[P(OPh)_3][P(O)(OEt)_2]$  ebenfalls XI, und zwar wahrscheinlich aus V und dem bei der Bildung von VIII aus der Zwischenverbindung  $\{C_5H_5Ni[P(OPh)_3][P(OEt)_3]I\}$  frei werdenden Triäthylphosphit. XI (das in Aceton bei Raumtemperatur stabil ist) reagiert mit  $C_5H_5Ni[P(OPh)_3]I$  (VIII) unter diesen Bedingungen zu

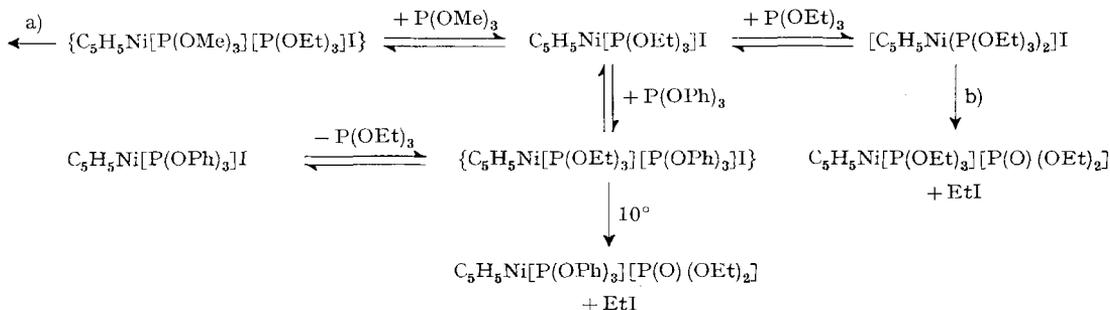
Schema 1. *Verlauf der Reaktion von  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$  und  $P(OEt)_3$*  (in Klammern: NMR.-spektroskopisch bestimmte Ausbeute. Bedingungen: 15°, Aceton, Molverhältnis  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$ :  $P(OEt)_3 = 1:1$ )



Schema 2. *Verlauf der Reaktion von  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$  und  $P(OPh)_3$*  (in Klammern: NMR.-spektroskopisch bestimmte Ausbeute. Bedingungen: 15°, Aceton, Molverhältnis  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]I$ :  $P(OPh)_3 = 1:1$ )



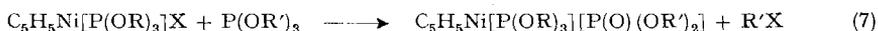
Schema 3. *Übersicht über den Verlauf der Reaktionen von  $C_5H_5Ni[P(OEt)_3]I$  und  $P(OR)_3$ , in Aceton*



a) Vgl. Schema 1. b) Bei 25° sehr langsam, siehe Text.

$C_5H_5Ni[P(OEt)_3]I$  (V), was auf die Möglichkeit eines direkten Ligandentransfers hinweist.

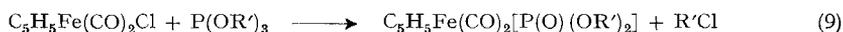
**6. Diskussion des Reaktionsmechanismus.** – Für die Diskussion des Bildungsmechanismus der Komplexe  $\pi-C_5H_5Ni[P(OR)_3][P(O)(OR')_2]$  ist die Beantwortung der Frage von entscheidender Bedeutung, welche Struktur die durch die NMR.-Spektren bei tiefen Temperaturen nachgewiesenen Zwischenverbindungen  $\{C_5H_5Ni[P(OR)_3][P(OR')_3]X\}$  besitzen. Wir hatten bereits in einer früheren Mitteilung darauf hingewiesen [3], dass man die Reaktion



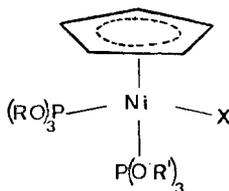
formal in eine direkte Analogie zur *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion setzen kann, bei der gemäss



aus Alkylhalogeniden und Trialkylphosphiten Alkylphosphonate entstehen [11]-*Haines et al.* [12] hatten unabhängig von uns die Vermutung geäussert, dass der Mechanismus der in Gl. 9 wiedergegebenen Reaktion ebenfalls *Michaelis-Arbuzov*-analog formuliert werden kann.



Wie durch *Hudson et al.* [13] kürzlich gezeigt wurde, entsteht bei der Umsetzung von  $RX$  und  $P(OR')_3$  (Gl. 8) primär ein Ionenpaar  $\{(R'O)_3PR^+, X^-\}$ . Eine entsprechende Struktur könnte auch für die Zwischenverbindungen  $\{C_5H_5Ni[P(OR)_3][P(OR')_3]X\}$  (siehe Tab. 2) zutreffen. Wir können mit Sicherheit sagen, dass z. B. für  $R = R' = CH_3$  und  $X = Cl$  das Intermediärprodukt *nicht* das von uns isolierte Salz  $[C_5H_5Ni[P(OMe)_3]_2]Cl$  (X) ist. Sowohl in den chemischen als auch in den physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich X von der aus  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3]Cl$  und  $P(OMe)_3$  unterhalb  $-10^\circ$  gebildeten Verbindung XV sehr deutlich. So ist X in Aceton-Lösung grün, XV dagegen rot; in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist X sehr wenig, XV jedoch gut löslich; X reagiert in  $CD_3COCD_3$  bei  $25^\circ$  extrem langsam, XV – auch bei noch tieferer Temperatur – sehr schnell zu  $C_5H_5Ni[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]$ . Schliesslich besteht auch ein Unterschied in der chemischen Verschiebung der Methylphosphitprotonen von X und XV von 0,5 ppm. Eine Alternative zum Vorschlag eines Ionenpaares wäre eine Formulierung gemäss



mit einer kovalenten (Ni–X)-Bindung. Das Lösungsverhalten, die NMR.-Daten (die z. B. für  $R = R' = CH_3$  eindeutig eine Äquivalenz der Phosphitliganden belegen)

sowie auch die durch Austauschversuche mit überschüssigem Phosphit<sup>3)</sup> bestätigte Labilität der Ni-P(OR)<sub>3</sub>-Bindungen stehen damit in Einklang.

Wir haben auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass in den Zwischenverbindungen {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OR)<sub>3</sub>][P(OR')<sub>3</sub>X]} eine  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Metall-Bindung vorliegt und die entsprechenden Spezies in dem für die NMR.-Spektren gewählten Temperaturbereich eine «fluktuierende» Struktur besitzen. Ein solcher Vorschlag wurde kürzlich von *Cross & Wardle* [14] für die von ihnen in Lösung untersuchten Komplexe {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)(L)X} (L = CO, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>; X = I, Ph) zur Diskussion gestellt und mit der Lage des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonensignals bei relativ tiefem Feld begründet.

Im Fall der Verbindungen {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OR)<sub>3</sub>][P(OR')<sub>3</sub>X]} halten wir das Vorliegen einer  $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Metall-Bindung für wenig wahrscheinlich. In den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Komplexe mit R = R' = CH<sub>3</sub> und X = Cl oder I ist selbst bei –80° (in den <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren bei –45°) kein Anzeichen einer Verbreiterung des entsprechenden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signals festzustellen und auch im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum des aus (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]Cl und P(OMe)<sub>3</sub> erhaltenen Komplexes XXI (siehe Tab. 3) ist die bei –80° eintretende Veränderung der Form der Ringprotonensignale bei 4,05  $\tau$  und 4,42  $\tau$  nur sehr gering. Gegen eine Struktur mit einer  $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ni-Bindung spricht auch die Grösse der aus den *nicht-protonenkoppelten* <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren bestimmten Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ . Diese beträgt sowohl in  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]Cl als auch in {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl} 180,5  $\pm$  0,5 Hz<sup>4)</sup>. Im Fall des Komplexes  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>- $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ist die Grösse  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  für den  $\pi$ -gebundenen Fünfring 180,8  $\pm$  0,5 Hz, für den  $\sigma$ -gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden dagegen 161,2  $\pm$  0,6 Hz [15]. *Ustynyuk et al.* haben nicht nur an diesem Beispiel sondern auch an einer Reihe anderer  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und  $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Metallverbindungen gezeigt, dass  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  bei Vorliegen eines  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Liganden stets  $\sim$ 175–180 Hz, bei Vorliegen eines  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Liganden jedoch  $\sim$ 160 Hz beträgt. Dass in der Zwischenverbindung {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl} (XV) vermutlich keine  $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ni-Bindung vorliegt, geht auch aus der Beobachtung hervor, dass XV nicht – wie zahlreiche andere Verbindungen des Typs  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(L)- $\sigma$ -R [4] – mit CCl<sub>4</sub> unter Spaltung der  $\sigma$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ni-Bindung reagiert.

Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen haben gezeigt, dass auch Dialkylphosphonat-Palladiumkomplexe, wie z. B.  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pd[P(OMe)<sub>3</sub>][P(O)(OMe)<sub>2</sub>], auf ganz analoge Weise wie die entsprechenden Nickelverbindungen zugänglich sind.

Herrn Prof. Dr. *W. von Philipsborn*, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, danken wir sehr herzlich für seine Unterstützung bei der Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren. Der *Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen. *J.C.* dankt der *Royal Society* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, gut getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphite («*purum*») waren Handelsprodukte der Fa.

- 3) Gibt man zu einer Lösung von  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]X (X = Cl oder I) in d<sub>6</sub>-Aceton bei –20° mehr als ein Äquivalent P(OMe)<sub>3</sub>, so resultiert für die POCH<sub>3</sub>-Protonen nicht ein Triplett sondern ein *Singulett*, und zwar von variierender Breite je nach zugegebener Menge Trimethylphosphit. Dieser Befund belegt, dass bei Einwirkung von überschüssigem P(OMe)<sub>3</sub> auf {C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>X} ein schneller Phosphitaustausch stattfindet.
- 4) Die Aufspaltung des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signals entspricht in beiden Fällen einem Dublett mit Multiplettstruktur.

*Fluka*; sie wurden vor ihrer Verwendung über Na destilliert.  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  [16],  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$  [10] und  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  [17] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein *JEOL*-Gerät Typ C-60-HL, für die der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ein Varian XL 100. Die Analysenwerte der erhaltenen Komplexe sind in Tab. 4 zusammengefasst.

a)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$  (III) und  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{Cl}$  (X). Zu einer Lösung von 1 g (5,28 mmol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 10 ml Äther und 10 ml  $\text{CCl}_4$  gibt man bei RT. langsam 0,63 ml (5,28 mmol) Trimethylphosphit. Es entsteht eine braune Lösung, aus der sich beim Stehenlassen eine geringe Menge eines grünen Öles abscheidet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rest mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach Zugabe von 20 ml Hexan und Abkühlen auf  $-30^\circ$  entstehen goldbraune Kristalle von III (Ausbeute: 0,9 g = 60% d. Th.), Smp. 63–64° (64–65° [3]). Der grüne ölige Rückstand der Toluolextraktion wird in 5 ml Propionsäureanhydrid gelöst und die filtrierte Lösung unter kräftigem Rühren zu 30 ml Äther getropft. Die gebildeten grünen Kristalle werden filtriert, mit Äther mehrmals gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an X: 0,33 g (16% d. Th.), Smp. 85–86° (Zers.).

b)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{I}$  (IV). 0,3 g (1 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  werden in 30 ml THF gelöst und die Lösung auf  $-30^\circ$  gekühlt. Man gibt 0,26 g (1 mmol) Jod zu und, nachdem dieses reagiert hat, 0,25 g (2 mmol) Trimethylphosphit. Die Lösung wird langsam auf RT. erwärmt, noch einige Min. kräftig gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Umkristallisation des öligen Rückstandes aus Toluol/Hexan bei  $-30^\circ$  ergibt braune Kristalle (0,41 g = 55% d. Th.), Smp. 68° (Zers.).

c)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{I}$  (V). 0,23 g (0,82 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$  werden bei  $0^\circ$  in 20 ml Äther gelöst und die Lösung mit 0,14 g (0,82 mmol) Triäthylphosphit in 10 ml Äther versetzt. Nach kurzem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende rote Öl mit 2 ml Hexan versetzt. Nach Kühlen auf  $-30^\circ$  entstehen rote Kristalle (0,12 g = 35% d. Th.), Smp. 19°.

d)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{Br}$  (VII). 0,57 g (3 mmol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und 1,99 g (6 mmol)  $\text{CBr}_4$  werden in 30 ml Äther gelöst und bei RT. sehr rasch mit 0,93 g (3 mmol) Triphenylphosphit versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand aus Toluol/Hexan 1:1 bei  $-30^\circ$  umkristallisiert. Man erhält braune Nadeln (1,05 g = 68% d. Th.), Smp. 114° (Zers.).

e)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$  (VIII). Darstellung analog zu derjenigen von IV, wie unter b) beschrieben. Aus 0,15 g (0,5 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ , 0,13 g (0,5 mmol) Jod und 0,31 g (1 mmol) Triphenylphosphit entstehen 0,51 g von VIII (91% d. Th.). Rotbraune Kristalle, Smp. 130° (Zers.) (132–133° [18]).

f)  $\pi\text{-}(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$  (IX). 0,9 g (3 mmol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  werden in 10 ml Äther und 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und die Lösung bei RT. mit 0,37 g (3 mmol) Trimethylphosphit versetzt. Nach kurzem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit wenig Hexan extrahiert. Nach Filtration und Abkühlen auf  $-78^\circ$  entstehen goldbraune Kristalle (0,52 g = 52% d. Th.), Smp. 25°.

g)  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]\text{I}$  (XI). 0,53 g (1,74 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  werden in 20 ml Äther gelöst und die Lösung auf  $-30^\circ$  gekühlt. Nach Zugabe von 0,44 g (1,74 mmol) Jod entsteht eine braune Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$ , die sehr rasch mit 1,16 g (6,96 mmol) Triäthylphosphit versetzt wird. Es scheidet sich ein roter Feststoff ab. Dieser wird bei RT. filtriert und aus einem Gemisch von 3 ml Aceton und 15 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält hellbraune Kristalle (1,44 g = 71% d. Th.), Smp. 82° (Zers.). XI entsteht auch in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Reaktion von V mit Triäthylphosphit bei RT.

h)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  (I). Eine Lösung von 0,32 g (1,13 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$  (III) in 30 ml THF wird bei  $25^\circ$  mit 0,16 g (1,3 mmol) Trimethylphosphit versetzt und einige Min. kräftig gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das verbleibende rote Öl bei  $130^\circ$  und  $10^{-4}$  Torr destilliert. Die weitere Reinigung wurde bereits früher [3] beschrieben. Ausbeute: 0,33 g = 82% d. Th. Charakterisierung aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums [3].

i)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]$  (XII). Die Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Cl}$  (0,37 g, 1,31 mmol) mit Triäthylphosphit (0,15 g, 1,31 mmol) in THF erfolgt analog wie unter h) beschrieben. Das nach der Hochvakuumdestillation erhaltene rote Öl besteht laut NMR-Spektrum (in  $d_6$ -Aceton) zu ca. 20% aus I und zu ca. 80% aus XII. Es wird in wenig Äther gelöst, auf eine

Alox-Platte (PSC-Fertigplatten, Aluminiumoxid F 254, Typ T, Merck) aufgetragen und mit Äther/Pentan 1:3 eluiert. Die entstehende rote Zone wird gesammelt und die entsprechende Verbindung mit Methanol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein rotes, viskoses Öl (0,27 g = 20% d.Th.).

k)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(OPh)_3][P(O)(OMe)_2]$  (XIII). 0,7 g (1,87 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[P(OMe)_3]\text{I}$  werden in 20 ml Aceton gelöst und bei  $-20^\circ$  mit 0,5 ml (1,9 mmol) Triphenylphosphit versetzt. Die Lösung wird langsam auf  $25^\circ$  erwärmt und bei dieser Temperatur 4 Std. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein braunes Öl, das zu ca. 70% aus XIII, zu ca. 15% aus I und zu ca. 15% aus VIII besteht. Das Öl wird in 10 ml Äther gelöst, die Lösung auf  $-30^\circ$  gekühlt und danach filtriert. Das Filtrat wird chromatographiert wie unter i) beschrieben. Eluieren mit Äther/Hexan 4:1 ergibt zwei rote Zonen, von denen die schneller wandernde den gewünschten Komplex XIII enthält. Nach Auswaschen mit Methanol, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum erhält man ein rotes, viskoses Öl (0,26 g = 26% d.Th.).

l)  $\pi\text{-(t-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]$  (XIV). Darstellung analog zu derjenigen von I, wie unter h) beschrieben. Aus 0,36 g (1 mmol) von IX und 0,15 g (1,2 mmol) Trimethylphosphit entstehen 0,21 g von XIV (51% d.Th.). Rotes, viskoses Öl mit ganz ähnlichen Lösungseigenschaften wie I.

Tabelle 4. Analysenwerte der erhaltenen Cyclopentadienyl-Nickelkomplexe (in %; berechnete Werte in [ ]; Mol.-Gew. in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bestimmt)

Verbindung	C	H	Ni	P	Mol.-Gew.
IV	25,62 [25,64]	3,79 [3,77]	15,81 [15,66]	8,04 [8,26]	
V	31,42 [31,70]	4,75 [4,84]	13,71 [14,08]		
VII	53,89 [53,75]	4,00 [3,92]	11,26 [11,42]		362 [374,8]
IX	42,68 [42,46]	6,40 [6,53]	16,87 [17,29]		354 [339,4]
X	31,94 [32,43]	5,85 [5,69]	14,72 [14,41]		
XI	34,78 [35,02]	6,04 [6,05]	10,20 [10,07]		
XII	39,41 [39,13]	6,90 [6,57]	14,32 [14,71]		394 [399,0]
XIII	55,21 [55,29]	4,77 [4,83]	10,66 [10,81]	11,28 [11,41]	557 [543,1]
XIV	40,24 [40,71]	6,54 [6,83]			402 [413,0]

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Kläui & H. Werner, J. organometal. Chemistry 60, C19 (1973).
- [2] H. Werner, Fortschritte der chemischen Forschung 28, 141 (1972).
- [3] V. Harder & H. Werner, Helv. 56, 1620 (1973).
- [4] Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova & N. A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 181, 372 (1968).
- [5] Ch. Moberg & M. Nilsson, J. organometal. Chemistry 49, 243 (1973).
- [6] W. K. Schropp, J. inorg. nucl. Chem. 24, 1690 (1962).
- [7] D. W. McBride, E. Dudek & F. G. A. Stone, J. chem. Soc. 1964, 1752.
- [8] M. van den Acher, Dissertation Universität Groningen, 1970.
- [9] A. Salzer & H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chemistry 2, 249 (1972).
- [10] E. O. Fischer & C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958).
- [11] R. G. Harvey & E. R. De Sombre in 'Topics in Phosphorus Chemistry', Vol. I, John Wiley u. Sons, Inc., New York, 1964, S. 57.
- [12] R. J. Haines, A. L. Du Preez & I. L. Marais, J. organometal. Chemistry 28, 405 (1971).
- [13] H. R. Hudson, R. G. Rees & J. E. Weekes, Chem. Commun. 1971, 1297.
- [14] R. J. Cross & R. Wardle, J. chem. Soc. (A), 1971, 2000.
- [15] Yu. K. Grishin, N. M. Sergejev & Yu. A. Ustynyuk, J. organometal. Chemistry 34, 105 (1972).
- [16] J. J. Eisch & R. B. King, Organometallic Synthesis, Vol. 1, 70 (1965).
- [17] F. H. Köhler, Dissertation Technische Universität München, 1970.
- [18] H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida & N. Hagihara, J. organometal. Chemistry 6, 86 (1966).