

Preliminary communication**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN****IV*. VERBINDUNGEN DES TYPES $C_5H_5Ni(R_2PX)X$**

N. KUHN* und M. WINTER

*Fachbereich 6, Chemie, der Universität-Gesamthochschule, Duisburg, Bismarckstr. 90,
D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

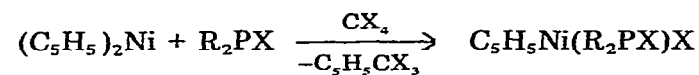
(Eingegangen den 4. März 1982)

Summary

Nickelocene reacts with R_2PX/CX_4 to give the complexes $C_5H_5Ni(R_2PX)X$ ($R = t-C_4H_9$, $X = Cl, Br$). Y^- ($Y = Br, I$) substitutes the halogen attached to the nickel atom.

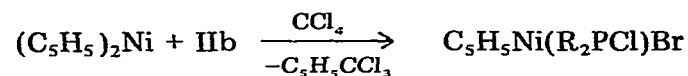
Über Verbindungen des Typs C_5H_5NiLX (I) ist in der Literatur ausführlich berichtet worden [1]. Hierbei fanden als phosphorhaltige Liganden L bislang fast ausschliesslich Phosphane PR_3 und Phosphite $P(OR)_3$ Verwendung.

Unsere Versuche, Neutralliganden mit Phosphor-Halogen-Bindung in die Substanzklasse I einzubauen, führten im Falle der Di-t-butylphosphinigsäurehalogenide II zum Erfolg. So lassen sich die Komplexe $C_5H_5Ni(R_2PX)X$ (III) analog zu anderen Verbindungen des Typs I [2] durch Reaktion von Nickelocen mit II in Gegenwart von CX_4 herstellen. Die Umsetzung von III mit den jeweils schwereren Halogeniden Br^- und I^- führt zu einem selektiven Halogen-austausch am metallischen Zentrum und eröffnet somit einen Weg zur Synthese der gemischt-substituierten Komplexe IV und V. IV wird auch durch Umsetzung von Nickelocen mit IIb in CCl_4 erhalten; ein Hinweis auf die Existenz des Isomeren $C_5H_5Ni(R_2PBr)Cl$ als Zwischenstufe liegt nicht vor.



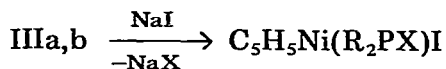
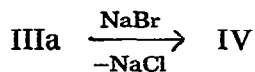
(IIa,b)

(IIIa,b)



(IV)

*III. Mitteilung: N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) C33.



(Va,b)

(R = *t*-C₄H₉; X = Cl (a), X = Br (b))

Bei Versuchen zur Darstellung von Komplexen I mit den Liganden R₂PCL (R = CH₃, *i*-C₃H₇, C₆H₅), R₂PCl₂ (R = CH₃, *t*-C₄H₉, C₆H₅) und PCl₃ konnten bislang keine Verbindungen mit C₅H₅Ni-Gruppierungen nachgewiesen werden. Vermutlich verhindert die sterische Abschirmung des Phosphoratoms in III, IV und V eine Zersetzung unter Spaltung der Phosphor-Halogen-Bindung.

TABELLE 1

SYNTHESE UND DATEN DER VERBINDUNGEN III, IV UND V

Verbindung	Synthese ^a (Ausbeute (%))	Farbe	Schmp. (°C)	¹ H-NMR-Spektren ^b	Analysen (Gef. (ber.) (%))	
					C	H
IIIa	A (87)	rot	90	R 1.48(d) J(P,H) 15.4 Hz Cp 5.00(s)	45.86 (45.92)	7.03 (6.83)
IIIb	A (69)	weinrot	102	R 1.50(d) J(P,H) 15.7 Hz Cp 5.06(s)	36.41 (36.40)	5.82 (5.41)
IV	A (52) B (90)	weinrot	105	R 1.48(d) J(P,H) 15.6 Hz Cp 5.07(s)	40.36 (40.61)	5.92 (6.04)
Va	B (87)	schwarzviolett	90 ^c	R 1.45(d) J(P,H) 15.7 Hz Cp 5.15(s)	36.40 (36.19)	5.67 (5.38)
Vb	B (70)	schwarzviolett	100 ^c	R 1.50(d) J(P,H) 15.8 Hz Cp 5.15(s)	32.76 (32.81)	4.93 (4.88)

^a S. Experimenteller Teil. ^b C₆H₆, TMS int., R = *t*-C₄H₉, Cp = C₅H₅. ^c Zersetzung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in Argon unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Nickelocen [3] und R₂PCL (IIa) [4] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. R₂PBr (IIb) wurde analog zu IIa durch Umsetzung von PBr₃ mit *t*-C₄H₉MgBr dargestellt.

Die Titelverbindungen III, IV und V wurden nach folgenden Methoden erhalten: Methode A: Je 10 mmol Nickelocen, R₂PX (II) und CX₄ werden in 100 ml Ether bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der verbliebene Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Komplexe kristallisieren aus der filtrierten Lösung bei -78°C. Zur Synthese von IIIa und IV kann auch CCl₄ als Lösungsmittel verwendet werden, Methode B: 10 mmol der Komplexe IIIa bzw. IIIb werden in 10 ml Aceton gelöst und mit 20 mmol NaBr bzw. NaI versetzt. Nach 1 h

Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen. Die Komplexe kristallisieren aus der filtrierten Lösung bei -78°C .

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie Bd. 17, Nickelorganische Verbindungen, Teil 2, Berlin 1974; P.W. Jolly und G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel, Bd. 2, New York, 1974.
- 2 Y.A. Ustynyuk, T.E. Voevodskaya, N.A. Zharikova und N.A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 181 (1968) 372; V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1600; N. Kuhn und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 8 (1978) 249.
- 3 N. Kuhn, Chemiker-Ztg., im Druck.
- 4 W. Voskuil und J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 82 (1963) 302.