

## SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

### XXI \*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT STERISCH ANSPRUCHSVOLLEN PHOSPHAN-LIGANDEN

N. KUHN\*, N. HEUSER und M. WINTER

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

(Eingegangen den 23. Januar 1984)

#### Summary

Bulky phosphanes  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ ) stabilize complexes of type  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{S}$ ), from which  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]^+$  cations are obtained. Iodide replaces the sulfur ligands to yield neutral  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{I}$  compounds. No stable  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)]^+$  cations could be obtained by iodide abstraction, but  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{CO}]^+$  cations were formed in the presence of carbon monoxide.

#### Zusammenfassung

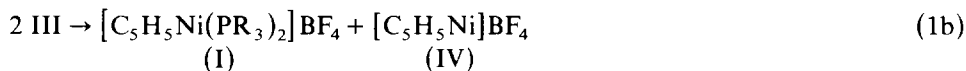
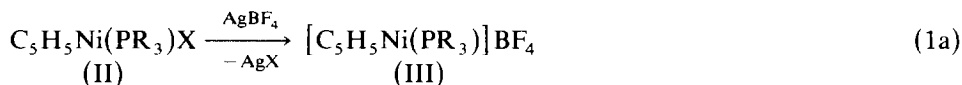
Sperrige Phosphane  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ ) stabilisieren Komplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{S}$ ), von welchen die Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]^+$  erhalten werden. Iodid ergibt unter Substitution der Schwefelliganden neutrale Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{I}$ . Keine stabilen Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)]^+$  konnten durch Iodidabspaltung erhalten werden, die Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{CO}]^+$  werden jedoch bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid gebildet.

#### Einleitung

Während Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$  (I) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{X}$  (II) seit langer Zeit bekannt und in beträchtlicher Zahl beschrieben worden sind [1,2], blieben Versuche zur Synthese von 16-Elektronenkomplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PR}_3)]\text{X}$  (III), die in letzter Zeit auch von Seiten der theoretischen Chemie Beachtung gefunden haben [3], bislang erfolglos. So konnte nach Umsetzung von II

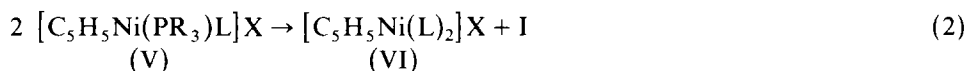
\* XX. Mitteilung: N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C5.

mit  $\text{AgBF}_4$  (Gl. 1) lediglich das Kation I isoliert werden; die Bildung der instabilen Zwischenstufe IV wurde durch Abfangreaktionen glaubhaft gemacht [4,5].



Ein ähnlicher Reaktionsverlauf lässt sich bei der Umsetzung von II mit den wenig koordinationsfähigen Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{OR}^-$  und  $\text{RCO}_2^-$  beobachten [5].

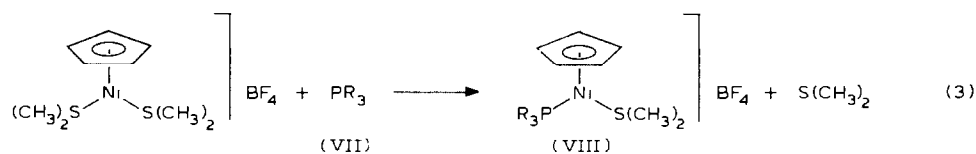
Die hohe Bildungstendenz des Kations I wird auch für die geringe kinetische Stabilität der "unsymmetrischen" Kationen V ( $\text{L} = \text{PR}'_3$ ) verantwortlich gemacht \* (Gl. 2).



Den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, dass durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Phosphane  $\text{PR}_3$  als Liganden die Bildung der Kationen I erschwert und somit eine kinetische Stabilisierung der Kationen III und V bewirkt werden könnte.

## Ergebnisse

Zur Synthese der Kationen V bieten sich zwei Wege an: die Addition von  $\text{PR}_3$  an  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L})\text{X}$  sowie die Substitution eines Neutralliganden in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L})_2]\text{X}$ . Frühere Versuche hatten ergeben, dass die Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$  mit  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ) im Verhältnis 1/1 entsprechend Gl. 2 zum Gemisch der "symmetrischen" Kationen I und VI ( $\text{L} = \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ) führt [8]. Es zeigte sich, dass bei Verwendung der sterisch anspruchsvollen Phosphane  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ ) die stabilen Kationen VIII erhalten werden (Gl. 3).

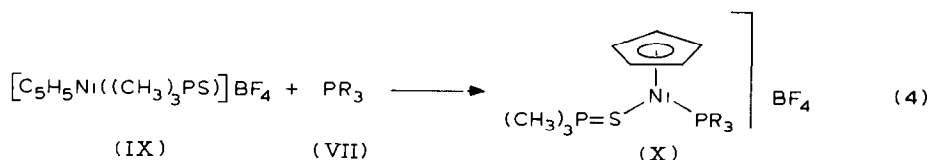


(a  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ , b  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , c  $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ , d  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ )

Zur vollständigen Abreaktion von VIIId ist hierbei ein fünffacher Überschuss des Liganden erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese "unsymmetrischer Kationen des Typs V" bietet die Addition von VIIa und VIIb an den Thiophosphoran-Komplex IX (Gl. 4) [9].

\* Mit C-Donorliganden sind isolierbare Kationen V ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  [6],  $\text{CNR}$  [7]) erhalten worden.

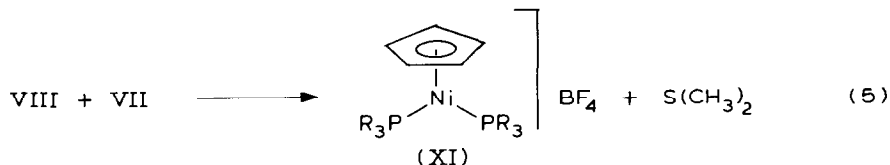


( a R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, b R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> )

VIIc und VIId lassen sich gemäss Gl. 4 nicht zur Reaktion bringen.

Die Komplexe VIII und X sind in festem Zustand luftstabil und zeigen in Lösung selbst bei längerer Lagerung keine Reaktion gemäss Gl. 2.

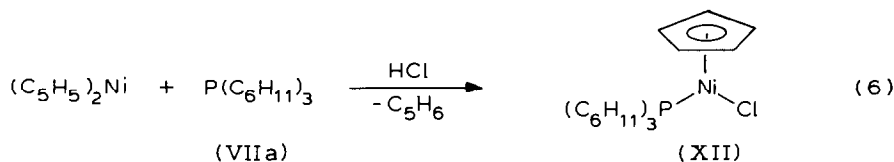
Durch Umsetzung von VIIIA–VIIIC mit PR<sub>3</sub> gelangt man zu den Kationen XI (Gl. 5). Die Synthese von XIa und XIb lässt sich hierbei durch stöchiometrische Umsetzung bewirken. Die Darstellung von XIc hingegen erfordert einen mehrfachen Überschuss des Phosphans bei 24 h Reaktionsdauer. P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-o)<sub>3</sub> (VIId) lässt sich selbst bei weiterer Verschärfung der Reaktionsbedingungen nicht mehr gemäss Gl. 5 zur Reaktion bringen.



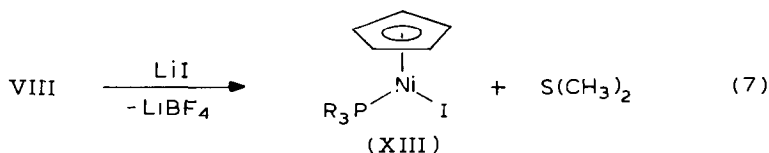
( a : R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, b : R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c. R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> )

Die Synthese von XIa und XIb gelingt auch durch Substitution des Dienliganden in [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(dien)]BF<sub>4</sub> (dien = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> [10], C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> [11]).

Versuche zur Synthese des Verbindungstyps II mit Phosphanliganden VII nach herkömmlichen Methoden [1] führten nur im Falle von VIIa nach dem von Van den Akker und Jellinek entwickelten Verfahren [12] zum Erfolg (Gl. 6).

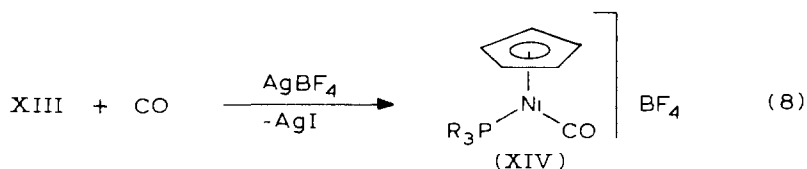


Die selektive Substitution des S-Donorliganden in VIIIA, VIIIB und VIIID bzw. X bietet jedoch eine gute präparative Möglichkeit zur Synthese der Iodokomplexe XIII (Gl. 7). Bei Umsetzung von VIIc gemäss Gl. 7 erfolgt Spaltung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni-Bindung.



( a R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, b R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, d : R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-o )

Die Komplexe XII und XIII stellen potentielle Ausgangsverbindungen zur Synthese der 16-Elektronenkomplexe III gemäss Gl. 1a dar. Bei Umsetzungen von XIIIa und XIIIb mit  $\text{AgBF}_4$  lässt sich jedoch die Folgereaktion (Gl. 1b) nicht unterdrücken, während XIIIc in Abwesenheit zusätzlicher Donorliganden nur Zersetzungsprodukte liefert, die keine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Fragment mehr enthalten. In Gegenwart von Kohlenmonoxid hingegen lässt sich die Bildung der Kationen XIV (Gl. 8) analytisch nachweisen.



(a  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ , b  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , d  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ )

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen weisen den Liganden  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ ) eine Sonderstellung innerhalb der Gruppe der Phosphan-Liganden zu, die sowohl in der Synthese als auch dem chemischen Verhalten ihrer Cyclopentadienylnickel-Komplexe zum Ausdruck kommt. Der von uns hier beobachtete steigende Platzbedarf der Liganden  $\text{PR}_3$  in der Reihenfolge  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11} \sim i\text{-C}_3\text{H}_7 \ll t\text{-C}_4\text{H}_9 < \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$  entspricht den von Tolman bei Untersuchung der Substanzklasse  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  gefundenen Verhältnissen [13]. Der sterische Einfluss der Liganden  $\text{PR}_3$  hat sich als hinreichend zur Stabilisierung "unsymmetrisch" substituierter Kationen V erwiesen. Die Stabilisierung von 16-Elektronen-Komplexen des Typs III hingegen gelingt hingegen auch durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Phosphan-Liganden nicht und muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen VIII und X–XIV sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

1.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)\text{SR}_2]\text{BF}_4$  (VIIIa,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ). 140 mg (0.42 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{SR}_2)_2]\text{BF}_4$  [8] werden in 5 ml Ether suspendiert und mit 120 mg (0.43 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird der resultierende Feststoff filtriert, mehrfach mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 214 mg (90% d. Th.). Gelbbrauner Feststoff. Gef.: C, 54.1; H, 7.9; Ni, 10.7.  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{BF}_4\text{NiPS}$  ber.: C, 54.29; H, 8.03; Ni, 10.61%.

2.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)\text{SR}_2]\text{BF}_4$  (VIIIb,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ). 140 mg (0.42 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{SR}_2)_2]\text{BF}_4$  [8], 69 mg (0.43 mmol)  $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ . Durchführung wie unter 1. Ausbeute: 156 mg (87% d. Th.). Gelbbrauner Feststoff. Gef.: C, 44.1; H, 7.1; Ni, 14.7.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{NiPS}$  ber.: C, 44.39; H, 7.47; Ni, 13.56%.

3.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3)\text{SR}_2]\text{BF}_4$  (VIIIc,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ). 140 mg (0.42 mmol)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{SR}_2)_2]\text{BF}_4$  [8], 87 mg (0.43 mmol)  $\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ . Reaktionszeit 24 h, sonst Durchführung wie unter 1. Ausbeute: 177 mg (89% d. Th.). Gelbbrauner Feststoff. Gef.: C, 47.9; H, 7.8; Ni, 12.4.  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{NiPS}$  ber.: C, 48.04; H, 8.08; Ni, 12.35%.

4.  $[C_5H_5Ni(P(C_6H_4CH_3-o)_3)SR_2]BF_4$  (VIII d,  $R = CH_3$ ). 140 mg (0.42 mmol)  $[C_5H_5Ni(SR_2)_2]BF_4$  [8], 654 mg (2.15 mmol)  $P(C_6H_4CH_3-o)_3$ . Reaktionszeit 24 h, sonst Durchführung wie unter 1. Ausbeute: 220 mg (91% d. Th.). Gelbbrauner Feststoff. Gef.: C, 58.6; H, 5.7; Ni, 10.8.  $C_{28}H_{32}BF_4NiPS$  ber.: C, 58.72; H, 5.60; Ni, 10.17%.

5.  $[C_5H_5Ni(P(C_6H_{11})_3)R_3PS]BF_4$  (Xa,  $R = CH_3$ ). 160 mg (0.5 mmol)  $[C_5H_5Ni(R_3PS)]BF_4$  [9] werden in 10 ml Ether suspendiert und mit 140 mg (0.5 mmol)  $P(C_6H_{11})_3$  versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 276 mg

TABELLE I

PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN VIII UND X–XIV

Verb.	Schmp. (°C)	$\Lambda_M^a$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ ppm, TMS int.)
VIIIa	135	19.1	$^b C_6H_{11}$ 1.0–2.0 (m), CH <sub>3</sub> 2.35 (s), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.6 (s)
VIIIb	130	25.0	$^b C_3H_7$ 1.33 (dd), 2.2 (m), CH <sub>3</sub> 2.4 (s), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.65 (s)
VIIIc	–	–	$^b C_4H_9$ 1.67 (d), $J$ 14.1 Hz, CH <sub>3</sub> 2.23 (s), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.5 (s, br)
VIII d	135	24.6	$^b C_6H_4CH_3$ 2.2 (s), 7.2 (m), CH <sub>3</sub> 2.2 (s), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.5 (s)
Xa	135	27.1	$^b C_6H_{11}$ 1.0–2.2 (m), CH <sub>3</sub> 2.0 (d), $J$ 12.2 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.23 (s)
Xb	155	24.6	$^b C_3H_7$ 1.35 (dd), 2.3 (m), CH <sub>3</sub> 1.9 (d), $J$ 12.4 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.26 (s)
XIa	90	20.4	$^c C_6H_{11}$ 1.2–2.2 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.23 (s)
XIb	105	17.9	$^c C_3H_7$ 0.67–2.0 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.43 (s)
XIc	140	24.3	$^c C_4H_9$ 1.66 (d), $J$ 15.2 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.5 (s, br)
XII	110	< 5	$^c C_6H_{11}$ 1.0–2.0 (m) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.1 (s)
XIIIa	150	< 5	$^c C_6H_{11}$ 1.0–2.0 (m) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.3 (s)
XIIIb	145	< 5	$^c C_3H_7$ 1.37 (dd), 2.1 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.3 (s)
XIII d	150	< 5	$^c C_6H_4CH_3$ 2.2 (s), 7.2 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.1 (s)
XIVa <sup>d</sup>	–	–	$^c C_6H_{11}$ 1.0–2.0 (m) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.85 (s)
XIVb <sup>d</sup>	–	–	$^b C_3H_7$ 1.33 (dd), 2.4 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.9 (s)
XIVd <sup>d</sup>	–	–	$^b C_6H_4CH_3$ 2.3 (s), 7.4 (m), C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.7 (s)

<sup>a</sup>  $10^{-3} M$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei 25°C. <sup>b</sup> CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>c</sup> CDCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup> IR (Volltafel):  $\nu(\text{CO})$  bei 2070 (XIVa), 2080 (XIVb), 2055 (XIVd)  $\text{cm}^{-1}$ .

(92% d. Th.) Roter Feststoff. Gef.: C, 52.0; H, 7.4; Ni, 9.5.  $C_{26}H_{47}BF_4NiP_2S$  ber.: C, 52.12; H, 7.42; Ni, 9.80%.

6.  $[C_5H_5Ni(P(i-C_3H_7)_3)_2]R_3PS/BF_4$  (Xb,  $R = CH_3$ ). 160 mg (0.5 mmol)  $[C_5H_5Ni(R_3PS)]BF_4$  [9], 80 mg (0.5 mmol)  $P(i-C_3H_7)_3$ . Durchführung wie unter 5. Ausbeute: 215 mg (90% d. Th.). Roter Feststoff. Gef.: C, 42.6; H, 7.1; Ni, 12.0.  $C_{17}H_{35}BF_4NiP_2S$  ber.: C, 42.63; H, 7.38; Ni, 12.26%.

7.  $[C_5H_5Ni(P(C_6H_{11})_3)_2]BF_4$  (XIa). 167 mg (0.5 mmol)  $[C_5H_5Ni(SR_2)_2]BF_4$  ( $R = CH_3$ ) [8] werden in 10 ml Ether suspendiert und mit 280 mg (1 mmol)  $P(C_6H_{11})_3$  versetzt. Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 324 mg (84% d. Th.). Roter Feststoff. Gef.: C, 63.5; H, 9.2; Ni, 8.0.  $C_{41}H_{71}BF_4NiP_2$  ber.: C, 63.83; H, 9.30; Ni, 7.61%.

8.  $[C_5H_5Ni(P(i-C_3H_7)_3)_2]BF_4$  (XIb). 167 mg (0.5 mmol)  $[C_5H_5Ni(SR_2)_2]BF_4$  ( $R = CH_3$ ) [8], 160 mg (1 mmol)  $P(i-C_3H_7)_3$ . Durchführung wie unter 7. Ausbeute: 212 mg (80% d. Th.). Roter Feststoff. Gef.: C, 51.8; H, 8.9; Ni, 10.9.  $C_{23}H_{47}NiP_2$  ber.: C, 52.02; H, 8.94; Ni, 11.09%.

9.  $[C_5H_5Ni(P(t-C_4H_9)_3)_2]BF_4$  (XIc). 167 mg (0.5 mmol)  $[C_5H_5Ni(SR_2)_2]BF_4$  ( $R = CH_3$ ) [8], 607 mg (3 mmol)  $P(t-C_4H_9)_3$ . Reaktionszeit 24 h, sonst Durchführung wie unter 7. Ausbeute: 252 mg (82% d. Th.). Rotbrauner Feststoff. Gef.: C, 56.1; H, 9.4; Ni, 9.88.  $C_{29}H_{59}BF_4NiP_2$  ber.: C, 56.62; H, 9.69; Ni, 9.54%.

10.  $C_5H_5Ni(P(C_6H_{11})_3)Cl$  (XII). 190 mg (1 mmol) Nickelocen [14] werden in 5 ml Chloroform gelöst und mit 300 mg (0.95 mmol)  $P(C_6H_{11})_3 \cdot HCl$  versetzt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Petrolether bis zur Entfärbung des Filtrats gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 308 mg (70% d. Th.). Rotvioletter Feststoff. Gef.: C, 62.3; H, 8.6; Ni, 13.23.  $C_{23}H_{38}ClNiP$  ber.: C, 62.83; H, 8.73; Ni, 13.35%.

11.  $C_5H_5Ni(P(C_6H_{11})_3)I$  (XIIIa). 277 mg (0.5 mmol) VIIIa werden in 5 ml Ether suspendiert und mit 67 mg (0.5 mmol) LiI (wfr.) versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Benzol extrahiert. Nach erneutem Filtrieren wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Ausbeute: 228 mg (86% d. Th.). Violetter Feststoff. Gef.: C, 51.8; H, 7.0; Ni, 11.3.  $C_{23}H_{38}INiP$  ber.: C, 52.01; H, 7.23; Ni, 11.05%.

12.  $C_5H_5Ni(P(i-C_3H_7)_3)I$  (XIIIb). 216 mg (0.5 mmol) VIIIb, 67 mg (0.5 mmol) LiI (wfr.). Durchführung wie unter 11. Ausbeute: 181 mg (88% d. Th.). Violetter Feststoff. Gef.: C, 40.8; H, 6.1; Ni, 14.7.  $C_{14}H_{26}INiP$  ber.: C, 40.92; H, 6.39; Ni, 14.28%.

13.  $C_5H_5Ni(P(C_6H_4CH_3-o)_3)I$  (XIIIc). 289 mg (0.5 mmol) VIIIc, 67 mg (0.5 mmol) LiI (wfr.). Extraktion mit Petrolether, sonst Durchführung wie unter 11. Ausbeute: 217 mg (78% d. Th.). Violetter Feststoff. Gef.: C, 57.3; H, 4.4; Ni, 10.9.  $C_{26}H_{26}INiP$  ber.: C, 57.30; H, 4.74; Ni, 10.57%.

14.  $[C_5H_5Ni(P(C_6H_{11})_3)CO]BF_4$  (XIVa). In einem 50 ml-Kolben werden 39 mg (0.2 mmol)  $AgBF_4$  in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre vorgelegt und unter Rühren mit 106 mg (0.2 mmol) XIIIa in 5 ml Nitromethan versetzt. Die so erhaltene Lösung wird unter Filtration in 30 ml Ether eingetropf. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und nach mehrmaligem Waschen mit Ether im Hochvakuum getrocknet. Der Reinheitsgrad beträgt bei nahezu quantitativer Ausbeute ca. 90%.

15.  $[C_5H_5Ni(P(i-C_3H_7)_3)CO]BF_4$  (XIVb). 39 mg (0.2 mmol)  $AgBF_4$ , 82 mg (0.2

mmol) XIIIb. Durchführung und Ergebnis wie unter 14.

16.  $[C_5H_5Ni(P(C_6H_4CH_3-o)_3)CO]BF_4$  (XIVd). 39 mg (0.2 mmol)  $AgBF_4$ , 111 mg (0.2 mmol) XIIIId. Durchführung und Ergebnis wie unter 14.

## 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.
- 2 P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Bd 1, New York 1974.
- 3 P. Hofmann und M. Padmanabhan, Organometallics, 2 (1983) 1273.
- 4 P.M. Treichel und R.L. Shubkin, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 485.
- 5 N. Kuhn und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 8 (1978) 249; N. Kuhn und H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 T. Majima und H. Kurosawa, J. Organomet. Chem., 134 (1977) C45.
- 7 Y. Yamamoto, H. Yamazaki und N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 18 (1969) 189.
- 8 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 73.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 239 (1982) C31.
- 10 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 14.
- 11 A. Salzer, T. Court und H. Werner, J. Organomet. Chem., 54 (1973) 325.
- 12 M. Van den Akker und F. Jellinek, Rec. Trav. Chim., 86 (1967) 897.
- 13 C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- 14 N. Kuhn, Chemiker-Ztg., 106 (1982) 146.