

## NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN

### XXXXIII \*. METHYLENPHOSPHANE UND PHOSPHINOMETHYLENPHOSPHANE ALS $\eta^2$ -LIGANDEN IN NICKEL(0)-KOMPLEXEN

R. APPEL\*, C. CASSER und F. KNOCH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Juni 1985)

#### Summary

The complex  $(\eta^2\text{-CIP=CTms}_2)_2\text{NiCO}$  (II) has been prepared and its structure was determined by X-ray analysis. With  $\text{Ni(CO)}_4$  the 1,2-diphosphapropenes (IVa,b) form the  $\eta^1$  complexes (Va,b), which could be identified by NMR spectroscopy. At room temperature Va,b dimerize to the novel complexes VIa,b, in which the phosphine atom of IVa,b acts as a  $\eta^1$  and the P=C bond as a  $\eta^2$  ligand towards the Ni atom. The structure of VIa was also determined by X-ray analysis.

#### Zusammenfassung

Der Komplex  $(\eta^2\text{-CIP=CTms}_2)_2\text{NiCO}$  (II) wurde dargestellt und seine Struktur durch Röntgenanalyse bestimmt. Mit  $\text{Ni(CO)}_4$  bilden die 1,2-Diphosphapropene (IVa,b) die  $\eta^1$ -Komplexe (Va,b), welche durch NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Bei Raumtemperatur dimerisieren Va,b zu den neuen Komplexen VIa,b, in welchen das Phosphinatatom von IVa,b als  $\eta^1$ - und die P=C-Bindung als  $\eta^2$ -Ligand gegenüber dem Ni-Atom wirken. Die Struktur von VIa wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse festgelegt.

---

Zahlreiche Publikationen der jüngsten Zeit belegen, dass dem Komplexverhalten von Phosphaalkenen ein steigendes Interesse entgegengebracht wird. Generell können Phosphaalkene sowohl als  $\eta^1$  (P-Donator)- [1–3] oder  $\eta^2$  (P=C $\pi$ -Donator)-Liganden [4–6] an das Metallatom koordiniert werden. Auch die Möglichkeit, als 4-Elektronendonator zu fungieren, konnte bei einigen Liganden mit PC-Doppelbin-

\* XXXXII. Mitteilung: R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, eingereicht.

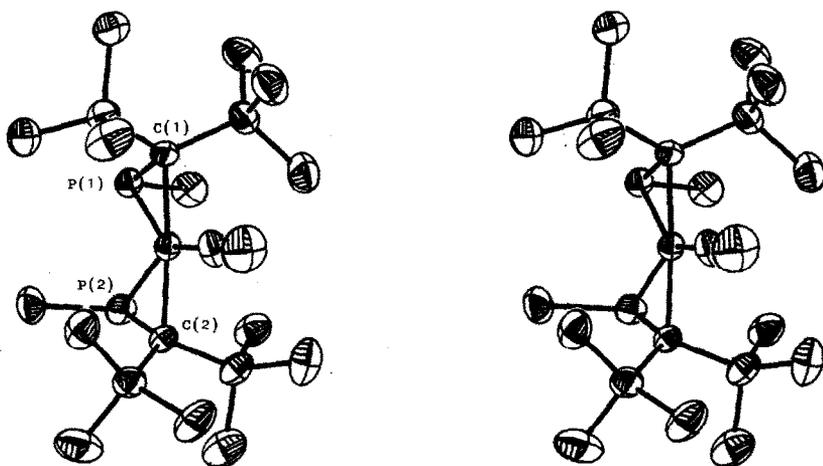
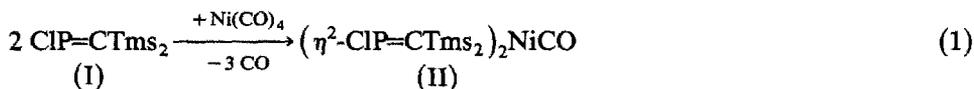


Fig. 1. Stereobild von II.

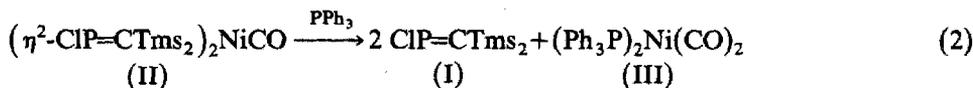
dung realisiert werden [7,8]. Die vorhergesagte geringe Energiedifferenz beider Bindungsformen konnte von Bickelhaupt et al. am Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{MesP}=\text{CPh}_2)$  eindrucksvoll demonstriert werden.

Hierbei liess sich erstmals nachweisen, dass in Lösung  $\eta^2$ -Koordination besteht, im kristallinen Zustand das Phosphaalken jedoch  $\eta^1$ -gebunden ist [9,10]. Bei der Umsetzung des Chlorphosphaalkens (I) [11] mit Nickeltetra-carbonyl konnten wir nun erstmals den Phosphaalkenkomplex II isolieren, bei dem zwei PC-Doppelbindungen über das  $\pi$ -System an das Metallatom koordiniert sind (Gl. 1). Derartige Komplexe liessen sich bisher nur mit  $\eta^1$ -koordinierten Phosphaalkenen realisieren [5,6,12].

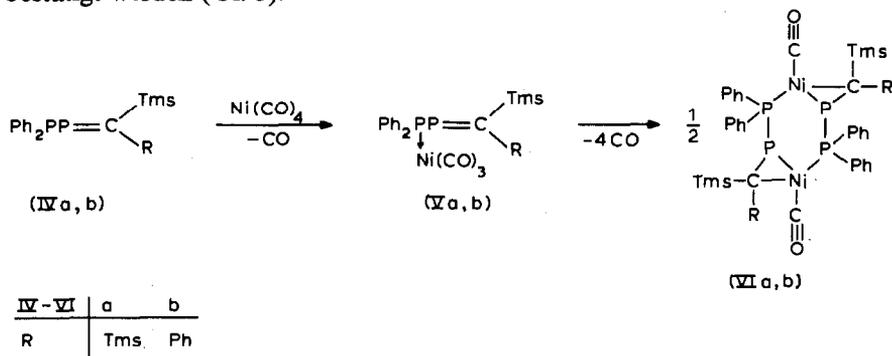


Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von II ist mit 119.6 ppm für Monochlorphosphane charakteristisch. Gegenüber I ist in II das  $^{31}\text{P}$ -Signal deutlich zu höherem Feld verschoben ( $\Delta\delta$  221 ppm).

Wie das Stereobild von II zeigt, liegen die vier Atome der PC-Doppelbindung und die Nickelcarbonylgruppe in einer Ebene. Zu dieser Ebene sind die Chloratome *trans*-ständig angeordnet. Der P-C-Bindungsabstand beträgt im Mittel 171.5 pm. Dieser Wert unterscheidet sich nur geringfügig von denen, die für isolierte PC-Doppelbindungen (167 pm) gemessen wurden. Die Ni-C- (im Mittel: 205.9 pm) und die Ni-P-Abstände (im Mittel: 228.9 pm) von II sind gegenüber Komplexen vergleichbarer Struktur [4,5] deutlich länger, hingegen sind die P-C-Abstände kürzer. Das bedeutet, dass die Doppelbindung in II nur ein schwacher  $\pi$ -Akzeptor ist. Dieser Befund wird auch durch die leichte Substituierbarkeit der  $\eta^2$ -koordinierten Phosphaalkene in II durch Triphenylphosphan belegt.



Unsere Untersuchungen über das Komplexverhalten von Phosphaalkenen haben wir jetzt auch auf solche Doppelbindungen ausgedehnt, die neben der P=C-Sequenz noch über weitere Donatoratome verfügen. Als geeignet erschienen uns die 1,2-Diphosphopropene IV [13], bei denen der direkt am Methylenphosphor gebundene Phosphanphosphor ebenfalls als  $\eta^1$ -Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren kann. Diese Erwartung konnte bei der Umsetzung von IV mit Nickeltetracarbonyl bestätigt werden (Gl. 3).



Aufgrund der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten nehmen wir an, dass sich hierbei im ersten Schritt die Nickelkomplexe Va,b bilden, bei denen nur der Phosphanphosphor an ein Nickelatom koordiniert ist. In Va,b ist der Phosphanphosphor um ca. 40 ppm gegenüber IVa,b zu tieferem Feld verschoben, was für  $\eta^1$ -koordinierte Phosphane charakteristisch ist. Hingegen wird die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des Methylenphosphors gegenüber IV nur geringfügig bei höherem Feld gefunden. Eine Isolierung der Komplexe Va,b gelang nicht. Bei ca. 15°C dimerisieren Va,b unter CO-Eliminierung zu den Nickelkomplexen VIa,b, die aus Ether in Form dunkelgelber Kristalle in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten.

Wie die Röntgenstrukturanalyse von VIa zeigt, erfolgt die Dimerisierung unter "Kopf-Schwanz-Verknüpfung". Jedes Nickelatom ist von zwei Phosphaalkenen (IVa) koordiniert, wobei ein Phosphaalken über den Phosphanphosphor als  $\eta^1$ -Ligand gebunden ist, hingegen das zweite Phosphaalken über das  $\pi$ -System der PC-Doppelbindung an das Nickelatom koordiniert ist. Der gebildete  $\text{P}_4\text{Ni}_2$ -Sechsring liegt in

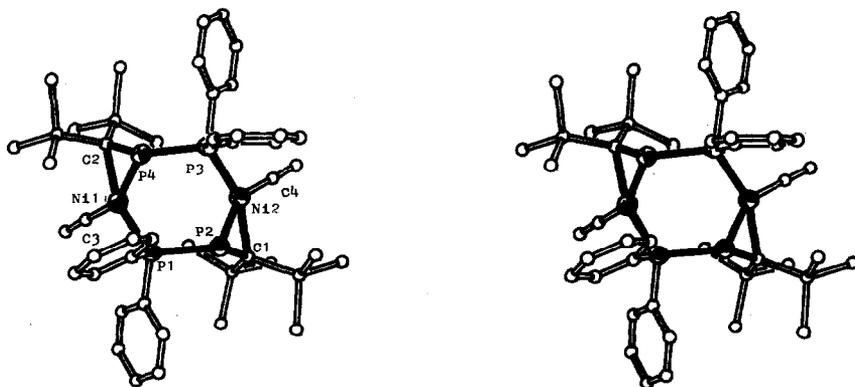


Fig. 2. Stereobild von VIa.

der Wannenform vor, wobei jedoch die vier P-Atome nicht in einer Ebene liegen (Twist-Form). Die Atomabstände im Sechsring sind annähernd gleich lang und betragen im Mittel 222.9 pm. Der PP-Bindungsabstand in VIa (im Mittel 225.1 pm) ist vergleichbar mit den Werten, die für isolierte 1,2-Diphosphpropene der Struktur IV gefunden wurden [13]. Im Vergleich zu II ist der P-C-Bindungsabstand in VIa (im Mittel 177.2 pm) länger, hingegen sind die Ni-P- (im Mittel 223.6 pm) und Ni-C-Abstände (im Mittel 202.0 pm) kürzer als in II. Daraus ist zu schliessen, dass die Doppelbindung in VIa ein stärkerer  $\pi$ -Akzeptor ist. Im Einklang mit der Struktur der Komplexe VIa,b stehen die spektroskopischen Daten. Wie erwartet zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Charakteristika eines  $AA'BB'$ -Vierspinsystems, wobei jedoch im Falle von VIa eine exakte Auswertung aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich ist. In VIa,b ist die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des Methylenphosphoratoms gegenüber IVa,b um ca. 320 ppm zu höherem Feld verschoben, während das Signal des Phosphanphosphors um ca. 20 ppm bei tieferem Feld erscheint. Dies zeigt, dass in den Komplexen VIa,b neben der Koordination des Phosphanphosphors auch die PC-Doppelbindung  $\eta^2$ -koordiniert ist. Die  $\eta^2$ -Koordination der PC-Doppelbindung wird auch durch die Verschiebungen der Methylenkohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dokumentiert. Sie erscheinen als komplexe Linienmuster bei 76.5 (IVa) bzw. 88.9 ppm (VIb) und sind somit gegenüber IVa,b deutlich zu höherem Feld verschoben.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren:  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian FT 80A, 32.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 400, 100 MHz,  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WM 400, Bruker WH 90. IR: Perkin-Elmer Typ 457. Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

#### *Carbonyl[bis( $\eta^2$ -bis(trimethylsilyl)methylenchlorphosphan)]nickel(0) (II)*

Zu einer Lösung von 5.6 g (25 mmol) I in 50 ml Ether werden bei 0°C 3.0 g (17 mmol) Nickeltetracarbonyl gegeben. Man lässt bei 0°C 20 min rühren, filtriert bei dieser Temperatur vom unlöslichen Rückstand ab und kristallisiert das Filtrat aus wenig Ether um. Ausb. 1.5 g (22.4%), Schmp. 80°C (Zersetzung).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  119.6 (s).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.08 (s, 18H, SiCH), 0.35 (s, 18H, SiCH). Analysen: Gef.: C, 33.76; H, 6.80; Cl, 13.10; O, 2.59; Ni, 10.70; P, 11.60; Si, 21.20.  $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{ONiPSi}_4$  (536.4) ber.: C, 33.69; H, 6.76; Cl, 13.22; O, 2.98; Ni, 10.95; P, 11.55; Si, 20.95%.

*Röntgenstrukturdaten von II.* Monoklin  $P2_1/n$ ,  $a$  1041.4(3),  $b$  1565.3(4),  $c$  1747.0(5) pm,  $\beta$  103.37(2)°,  $V$  2770.5(13)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}}$  1.29 g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 2364 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R$  4.8% ( $R_w$  3.9%) verfeinert. Abstände: P(1)C(1) 171.6(6), P(1)Ni 229.7(2), C(1)Ni 206.4(6), P(2)C(2) 171.3(6), P(2)Ni 228.1(2), C(2)Ni 205.4(6), CNi 177.0(7), OC 113.9(9), CIP(1) 210.4(2), CIP(2) 211.1(2) pm. Winkel: P(1)C(1)Ni 74.2(2), C(1)NiP(1) 46.0(2), NiP(1)C(1) 59.8(2), P(2)NiC(2) 46.2(2), P(2)C(2)Ni 73.9(2), C(2)P(2)Ni 59.9(2), CNiP(1) 141.9(2), C(1)NiC(2) 170.8(2), P(2)NiC 139.2(2), CIP(1)Ni 102.4(1), CIP(1)C(1) 107.8(2), CIP(2)Ni 101.6(1), CIP(2)C(2) 107.8(2)°.

*1,1-Diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphapropen (IVa)*

Die Darstellung erfolgt analog zu IVb nach Lit. [13]. Spektroskopisch sauberes dunkelrotes Öl.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AX-System  $\delta(X)$  415.33,  $\delta(A)$  -18.36,  $J(\text{PP})$  225 Hz.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Auswahl):  $\delta$  1.73(d,  $J(\text{PCSiC})$  13.3 Hz, SiC), 3.93(dd,  $J(\text{PCSiC})$  9.7,  $J(\text{PPCSiC})$  2.6, SiC) 133.78(dd,  $J(\text{PC})$  17.2,  $J(\text{PPC})$  4.7, C(1)-Ph, 222.73(dd,  $J(\text{PC})$  97.0,  $J(\text{PPC})$  11.1, =C).

*Umsetzung der 1,2-Diphosphapropene (IVa,b) mit Nickeltetracarbonyl*

25 mmol (IVa,b) werden in 80 ml n-Pentan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei 0°C 5 g (29 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Nach Beendigung der Gasentwicklung lässt man die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur rühren. Bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung können die Nickelkomplexe (Va,b) eindeutig nachgewiesen werden.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (Va,  $\text{CDCl}_3$ ): AX-System:  $\delta(X)$  398.1,  $\delta(A)$  26.6,  $J(\text{PP})$  363 Hz. (Vb,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): AX-System:  $\delta(X)$  304.0,  $\delta(A)$  18.7,  $J(\text{PP})$  314.9 Hz.

Die Komplexe IVa,b werden säulenchromatographisch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivitätsstufe I, neutral, Laufmittel: n-Hexan) gereinigt und anschliessend aus Ether umkristallisiert.

*Bis[carbonyl( $\eta^1, \eta^2_{2,3}$ -1,1-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphapropen)nickel(0)] (VIa)*

Ausb. 5 g (43%), Schmp. 171°C (Zersetzung).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ): AA'BB'-System mit  $\delta(A)$  85.1 (PPC),  $\delta(B)$  10.1 (PPC),  $J(\text{PP}) \approx 335$  Hz.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.13(s, 18H, SiCH), 0.15(s, 18H, SiCH), 7.13–7.93(m, 20H, Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Auswahl):  $\delta$  4.50(d,  $J(\text{PCSiC})$  12.3 Hz, SiC), 5.65(s, SiC), 76.5(m,  $J(\text{PC})$  125, CTms<sub>2</sub>), 137.99(m, C(1)-Ph), 140.38(m; C(1)-Ph), 197.52(d,  $J(\text{CNiP})$  11.3; CO). IR (KBr): 1995 (br)  $\text{cm}^{-1}$  (C≡O). Analysen: Gef.: C, 51.62; H, 6.15; P, 13.10; O, 3.53; Ni, 12.50.  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Ni}_2\text{P}_4\text{Si}_4$  (922.5) ber.: C, 52.08; H, 6.12; P, 13.43; O, 3.47; Ni, 12.73%.

*Bis[carbonyl( $\eta^1, \eta^2_{2,3}$ -1,1,3-triphenyl-3-trimethylsilyl-1,2-diphosphapropen)nickel(0)] (VIb)*

Ausb. 6 g (52%), Schmp. 185°C (Zersetzung).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AA'BB'-System mit  $\delta(A)$  10.14 (PPC),  $\delta(B)$  -4.24 (PPC),  $J(\text{AB})$  267.4,  $J(\text{AB}')$  -10.6,  $J(\text{BB}')$  3.5,  $J(\text{AA}')$  28.0 Hz. Diese Zuordnung wurde durch Simulation des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums bestätigt.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.91 (d,  $J(\text{PCSiC})$  7.1 Hz, SiC), 88.96(m,  $J(\text{PC})$  109.8 Hz CTms), 124.34(s, C-Ph), 127.22(s, C-Ph), 127.81(d,  $J$  8.8 Hz, C-Ph), 128.16(d,  $J$  8.9 Hz, C-Ph), 128.29(s, C-Ph), 128.85(s, C-Ph), 131.47(s, C-Ph), 132.18(d,  $J$  11.1 Hz, C-Ph), 133.56(pt,  $J$  8.3 Hz, C-Ph), 138.54(d,  $J(\text{PC})$  18.0 Hz, C(1)-Ph), 139.66(dd,  $J(\text{PC})$  34.6,  $J$  14.9 Hz, C(1)-Ph), 146.06(m, C(1)-Ph), 195.16(d,  $J(\text{CNiP})$  9.1 Hz, CO).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.05(s, 18H, SiCH), 6.82–7.73(m, 30H, Ph). IR (KBr): 2020, 2030  $\text{cm}^{-1}$  (C≡O).

Röntgenstrukturdaten von VIa. Monoklin  $P2_1/c$ ,  $a$  1139.3(3),  $b$  1876.4(5),  $c$  2267.9(7) pm,  $\beta$  96.18(2)°,  $V$  4820.1(23)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}}$  1.27 g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 4658 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R$  6.3% ( $R_w$  4.4%) verfeinert.

Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturen II und VIa können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik (Eggenstein) unter der Registrier-Nr. CSD-51471 abgefragt werden.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE ABSTÄNDE UND WINKEL VON VIa (Standardabweichungen in Klammern)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Ni(1)P(1)	219.4(2)	P(4)Ni(1)P(1)	96.5(1)
Ni(1)P(4)	223.3(2)	Ni(1)P(1)P(2)	119.3(1)
P(4)P(3)	225.3(3)	P(1)P(2)Ni(2)	107.0(1)
P(3)Ni(2)	221.1(2)	P(2)Ni(2)P(3)	97.8(1)
Ni(2)P(2)	223.8(2)	Ni(2)P(3)P(4)	118.6(1)
P(2)P(1)	224.9(3)	P(3)P(4)Ni(1)	106.7(1)
P(2)C(1)	176.6(8)	C(2)Ni(1)P(4)	49.2(2)
Ni(2)C(1)	203.0(7)	Ni(1)P(4)C(2)	58.9(2)
Ni(1)C(2)	201.0(7)	Ni(1)C(2)P(4)	71.9(3)
C(2)P(4)	177.8(7)	C(2)P(4)P(3)	117.2(3)
C(3)Ni(1)	172.6(10)	P(1)P(2)C(1)	114.9(3)
OC(3)	113.4(12)	Ni(2)P(2)C(1)	59.5(2)
Ni(2)C(4)	175.6(9)	C(1)Ni(2)P(2)	48.6(2)
OC(4)	113.5(12)	P(2)C(1)Ni(2)	71.9(3)

## Literatur

- 1 T.A. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211.
- 2 H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Taylor, A.A. Frew und F.W. Muir, *Polyhedron*, 1 (1982) 89.
- 3 R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 96 905 (1984).
- 4 A.H. Cowley, R.A. Jones, L.A. Stewart und A.L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3737.
- 5 T.A. van der Knaap, L.W. Jenneskens, H.J. Meeuwissen und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C33.
- 6 Saud I. Al-Resayes, S.I. Klein, H.W. Kroto, M.F. Meidine und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 930.
- 7 S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 826.
- 8 R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 213.
- 9 T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1756.
- 10 H.W. Kroto, S.I. Klein, M.F. Meidine, J.F. Nixon, R.K. Harris, K.J. Packer und P. Reams, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 281.
- 11 R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 2159.
- 12 E. Eshitagh-Hosseini, H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah, M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199.
- 13 R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1352.