

**Preliminary communication**

---

**FUNKTIONELLE TRIMETHYLPHOSPHINDERIVATE**

**XXV \*. EIN TRI-SPIROCYCLISCHER  
 ORGANOALUMINIUMPHOSPHANNICKEL(0)-KOMPLEX**

HANS HEINZ KARSCH\* und ARMIN APPELT

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Juli 1986)

**Summary**

The preparation of  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)]_2$ , which is a tri-spirocyclic dimer, is reported. In solution the complex is in equilibrium with  $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ni}$  and  $\{\text{Ni}[(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2\}_x$  ( $x$  unknown) and represents the first example of an organoaluminumphosphinenickel(0) complex.

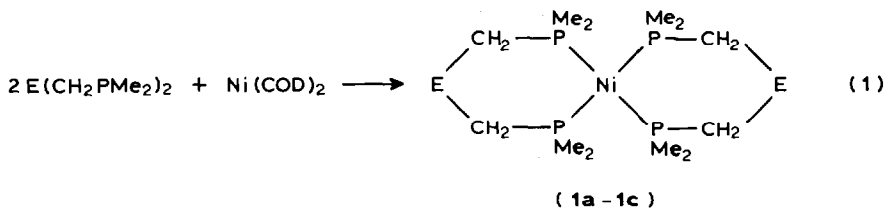
---

Die Kombination zweier verschieden katalytisch aktiver Metallzentren in einem Molekül ("bizentrierte Systeme") ist für die Homogenkatalyse von besonderer Bedeutung. Organoaluminiumverbindungen sind bei Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ heute nicht mehr wegzudenken. Ebenso sind Phosphan-Nickel-Komplexe bei vielen homogenkatalytischen Prozessen eingesetzt. Auch der Kombination beider Systeme verdankt die Homogenkatalyse viele wichtige Anwendungsbereiche [1]. Eine gezielte Verbindungsbildung aus einer Organoaluminium- und einer Phosphan-nickelkomponente ist demnach als Modell für das Zusammenspiel dieser Verbindungen bei Katalysevorgängen von grossem Interesse. Um den katalytisch wirksamen Systemen näherzukommen, sollte das Nickel in einem solchen Molekül in der Oxidationsstufe Null vorliegen und darüberhinaus leicht Substitutionsreaktionen eingehen.

Ein mögliches Konzept zur Darstellung solcher bizentrierter Systeme sieht vor, die zur Komplexierung von Nickel(0) benötigten Phosphanliganden als organoelementgebundene Funktionsgruppen in das System einzuführen. Mit Phosphinomethyl-Heteroelementkombinationen gelang kürzlich der Nachweis, dass dies ein prinzipiell gangbarer Weg ist [2].

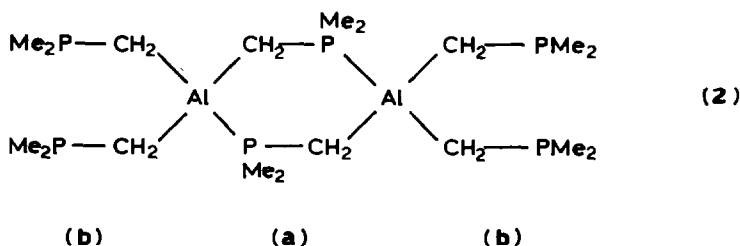
---

\* XXIV. Mitteilung: H.H. Karsch, A. Appelt, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, im Druck.



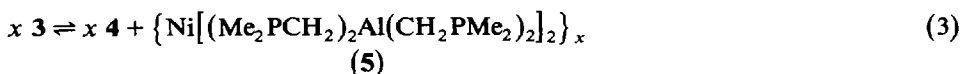
( a : E = PMe[2a] , b : E = SiMe<sub>2</sub>[2b] , c : E = Cp<sub>2</sub>Zr[2c] )

Nach Gl. 1 werden tetraedrische, heteroatomverbrückte Nickel(0)-Chelatphosphankomplexe gebildet. Entsprechende aluminiumverbrückte Komplexe sollten dann darstellbar sein, wenn es gelingt, ein geeignetes Organoaluminiumsystem als Brückenelementfragment E bereitzustellen. Vor kurzem haben wir über die Darstellung von Phosphinomethylaluminiumverbindungen berichtet. Dabei liess sich auch eine dimere, den  $\overline{\text{AlCPAlCP}}$ -Sechsring enthaltende Verbindung **2** erhalten [3].

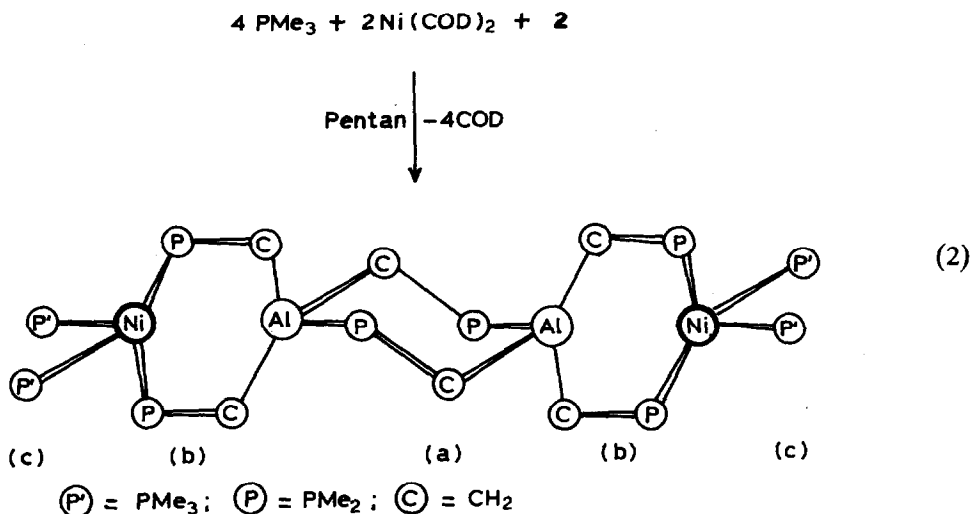


Verbindung **2** scheint geeignet, analog  $\text{E}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$  in Gl. 1 als Chelatphosphanligand für  $\text{Ni}^0$  fungieren zu können. Um eine Polymerbildung über Ligandbrücken durch **2** zu verhindern, wurde eine Stöchiometrie nach Gl. 2 gewählt.

Dabei konkurriert die Bildung von **3** mit der von  $(\text{PMe}_3)_4\text{Ni}$  (**4**) [4], das von **3** durch Vakuumsublimation abzutrennen ist. Das gelbe, wie **4** thermochrome und pentanlösliche **3** ist allerdings nicht vollständig rein zu erhalten, da sich in Lösung auf Grund der Schwerlöslichkeit des oligomeren oder polymeren **5** ( $x$  nicht bestimmt) ein Gleichgewicht (3) einstellt.



Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt genügend langsam, so dass frisch bereitete Lösungen von **3** ausreichend spektroskopisch zu charakterisieren sind. Hier ist insbesondere das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, das infolge kleiner Kopplungskonstanten nach 1. Ordnung interpretierbar ist, aussagekräftig: Die verbrückenden (a) und terminalen (b)  $\text{CH}_2\text{PMe}_2$ -Gruppen in "freiem", gelöstem **2** tauschen bei +30°C auf der NMR-Zeitskala rasch ihre Positionen und sind erst beim Kühlen als getrennte Signale zu beobachten [3]. Diese Situation ist im Komplex **3** praktisch "eingefroren", durch die Koordination der (b)- $\text{CH}_2\text{PMe}_2$ -Gruppen an das Nickelzentrum findet kein Austausch mehr statt. Damit ist, wie für **2** bei -80°C, eine Triplettaufspaltung für die (a)-Gruppen und eine Dublettaufspaltung für die (b)-Gruppen verbunden (<sup>3</sup>J(P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>) 24.4 Hz). Letztere Signale sind zusätzlich durch Kopplung mit den  $\text{PMe}_3$ -Phosphoratomen (c) zu einem Triplett aufgespalten, was dementsprechend auch für die (c)-Signale gilt (<sup>2</sup>J(P<sub>b</sub>P<sub>c</sub>) 24.4 Hz). Die chemischen Verschiebungen

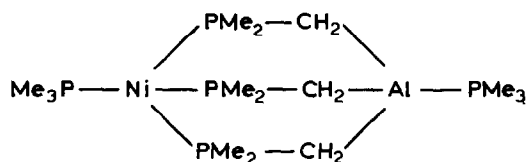


(3)

( $\delta(\text{P}_a)$   $-41.6$  t;  $\delta(\text{P}_b)$   $-13.77$  q;  $\delta(\text{P}_c)$   $-22.62$  t) stimmen dabei gut mit den entsprechenden Werten von **1b**, **4** und **2** überein [5] und belegen so das übereinstimmende Strukturprinzip.

Elementaranalytisch macht sich das Gleichgewicht **3** nicht störend bemerkbar, da die Gesamtzusammensetzung gleich bleibt und somit korrekte Werte (C, H, Ni) erhalten werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird dabei jedoch das  $\text{PMe}_3$ -Signal (c) von dem entsprechenden Signal für **4** überlagert, während gleichzeitig **5** als schwerlöslicher Niederschlag auftritt. Umgekehrt lässt sich **5** durch Zusatz von **4** (1/1) in Lösung bringen (NMR). Nach Einstellung des Gleichgewichts (24 h,  $+30^\circ\text{C}$ , Toluol) enthält die Mischung ca. 80% **3** und 20% **4**. Die leichte Liganddissoziation und -reorganisation bei **3** und **5** deuten im übrigen an, dass auch Substitutionsreaktionen leicht möglich sein sollten. Der Komplex **3** und das strukturell nicht zu sichernde, vermutlich als Koordinationspolymeres vorliegende **5** [6], stellen somit erste Beispiele für isolierbare Organoaluminium-Phosphannickel(0)komplexe dar. Allerdings kann deren katalytische Wirksamkeit vermutlich nicht direkt mit "echten" Katalysatoren korreliert werden, da deren Al/Ni-Verhältnis meist erheblich grösser als 1/1 ist. Unabhängig davon stellt die Verknüpfung je zweier Haupt- und Nebengruppenmetalle über 3 Sechsringsysteme unter Einbeziehung der beiden Aluminiumatome als tetraedische Spirozentren eine koordinationschemisch neuartige Anordnung dar und bestätigt gleichzeitig die besondere Stabilität des Al-CPAICP-Sechsrings [3]. Eine Anordnung der Art **6**, wie sie in Analogie zu vergleichbaren Ni<sup>0</sup>-Komplexen mit  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ -Liganden [7] denkbar wäre, ist damit auszuschliessen.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) weist die konstituierenden Bausteine  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}$  und  $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]_2$  mit  $m/e = 211$  und 504 sowie deren Fragmentierungsprodukte nach, jedoch tritt der Molpeak nicht auf.



(6)

Im Gegensatz zur offensichtlich labilen Ni-P-Bindung ist die Al-P-Bindung im Sechsring von 3 substitutionsstabil: eine Ringöffnung mit Donoren wie THF oder  $\text{NEt}_3$  gelingt nicht (vgl. Lit. [3]). Diese und weitergehende Untersuchungen mit anderen Übergangsmetallzentren sprechen dafür, dass 2 ganz allgemein als doppelt zweizähniger Chelatphosphanligand zur Darstellung von bi- bzw. multizentrierten Metallkomplexen, die Organoaluminiumeinheiten enthalten, geeignet ist.

### Präparative Vorschrift

Alle Arbeitsoperationen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas ausgeführt. Näheres zu Geräten, Ausgangsverbindungen und Arbeitsmethoden siehe Lit. [3].

*Bis[bis(trimethylphosphan)-tris(dimethylphosphinomethyl)aluminium]-nickel (3)*. Eine Lösung von 820 mg  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (2.98 mmol) in 30 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 750 mg  $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$  (2.98 mmol) und 453 mg (5.96 mmol)  $\text{PMe}_3$  in 20 ml Pentan versetzt. Man lässt unter Rühren auf  $-20^\circ\text{C}$  kommen und filtriert die kalte Lösung. Nach erneutem Kühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert ein gelber Feststoff, der zweimal mit je 20 ml kaltem Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird. Bei  $40^\circ\text{C}/0.1$  Torr wird  $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Ni}$  durch Sublimation entfernt. Es verbleiben 1.19 g (2.56 mmol, 86%) eines gelben, thermochromen Feststoffs, Schmp.  $142^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 38.56; H, 9.01; Ni, 11.84;  $\text{C}_{30}\text{H}_{84}\text{Al}_2\text{Ni}_2\text{P}_{10}$  ber.: C, 38.91; H, 9.14; Ni, 12.68%; Mol-Gew., 926.10).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, und Herrn Dr. W. Jolly, Müllheim, für die Überlassung von  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ .

### Literatur

- 1 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. I und II, Academic Press, New York und London, 1974.
- 2 (a) H.H. Karsch, A. Appelt, *Phosphorus Sulfur*, 8 (1983) 287; (b) *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1399; (c) H.H. Karsch, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 195.
- 3 H.H. Karsch, A. Appelt, F.H. Köhler und G. Müller, *Organometallics*, 4 (1985) 231.
- 4 (a) H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 903; (b) C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 5  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4:  $\delta(\text{P}) -22.7$ ; 1b:  $\delta(\text{P}) -15.5$ ; 2 ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{P}_a) -40.6$  t,  $\delta(\text{P}_b) -52.0$  d ( $^3J(\text{P}_a\text{P}_b)$  12.2 Hz).
- 6 Auch für 5 werden korrekte Analysenwerte entsprechend der angegebenen Zusammensetzung erhalten.
- 7 M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330, zit. Lit.