

Preliminary communication

Nickelkomplexe mit P_x-Liganden

Otto J. Scherer ^{*}, Trupti Dave, Jürgen Braun und Gotthelf Wolmershäuser ^{*}

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Mai 1988)

Abstract

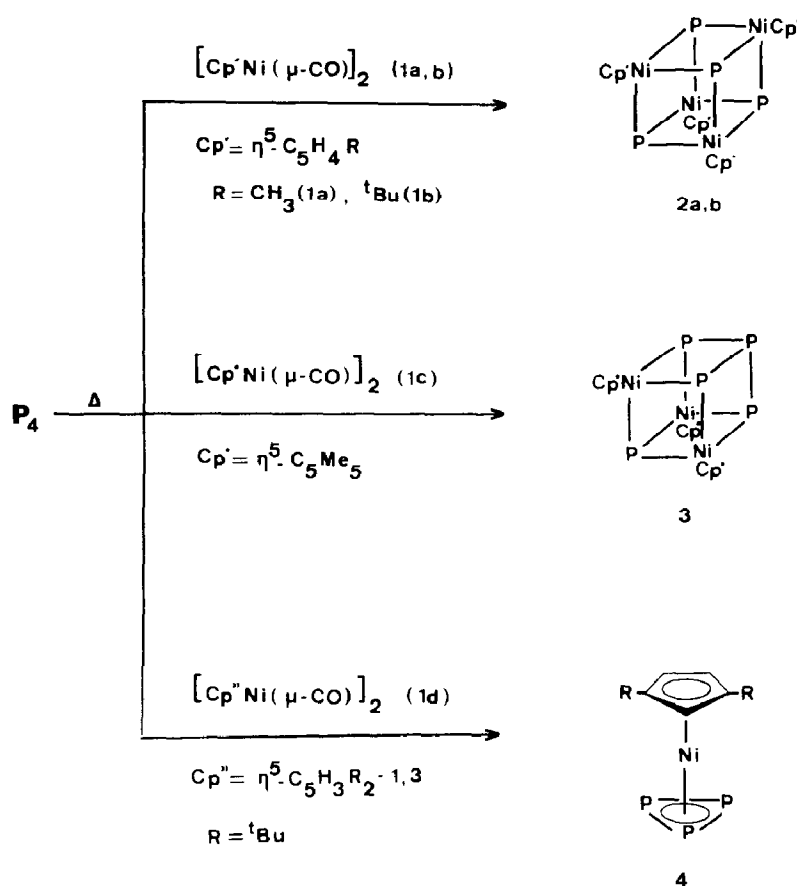
Thermolysis of [Cp'^{*}Ni(μ-CO)]₂ (**1**), Cp' = η⁵-C₅H₄R, R = CH₃ (**1a**), t-Bu (**1b**); [Cp^{*}Ni(μ-CO)]₂ (**1c**), Cp^{*} = η⁵-C₅Me₅ and [Cp''Ni(μ-CO)]₂ (**1d**), Cp'' = η⁵-C₅H₃R_{2-1,3}, R = t-Bu, with white phosphorus (P₄) gives the nickelaphosphacubanes [Cp'^{*}Ni(μ₃-P)]₄ (**2a**, **2b**), [(Cp^{*}Ni)₃P₅] (**3**) and the cyclo-P₃ sandwich [(η³-P₃)Ni{η⁵-C₅H₃(t-Bu)₂}] (**4**), the structure of which has been determined by X-ray crystallography.

Zur Stabilisierung neuer P_x-Einheiten in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen ist besonders der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (C₅Me₅) geeignet [1]. Beim Nickel hat sich jetzt erstmals gezeigt, dass bereits geringfügige Änderungen im Substitutionsmuster des Cp-Ringes den aus P₄ gebildeten Typus der nackten P_x-Einheiten (Schema 1) entscheidend beeinflussen können. **2a**, **2b** und **3** bilden schwarzgrüne, **4**, orangefarbene Kristalle, die kurzzeitig an der Luft handhabbar sind und sich in Benzol, Pentan und Dichlormethan gut lösen (NMR-spektroskopische Daten; siehe Tab. 1).

2a [2], **2b** ergänzen die Serie der M₄P₄-Metallaphosphacubane um den neuen Vertreter **2b**, deren Prototyp [(η⁵-C₅H₅)Co(μ₃-P)]₄ bereits 1973 von Dahl et al. hergestellt wurde [3]. **3**, das erste Beispiel eines M₃P₅-Cubans (vgl. [14 **]) stellt gleichzeitig das fehlende Zwischenglied in der Reihe der M_xP_y-Cubane (für x = 2, y = 6 siehe (Cp^{*}Ti)₂P₆ [4], Cp^{*} = η⁵-C₅Me₅) dar. Unter massenspektroskopischen Bedingungen (Tab. 1) zerfällt **3** u. a. in die beiden Metalltetrahedran-Bausteine Cp^{*}NiP₃ und Cp^{*}₂Ni₂P₂. Bemerkenswert ist, dass bei den bislang synthetisierten Metallaphosphacubanen die Metallfragmente im verzerrten Würfel [2,3,4] so angeordnet sind, dass keine parallelen P–P-Bindungen, die teilweise für die Instabilität von cubischem P₈ [5] verantwortlich gemacht werden, vorliegen.

^{*} Röntgenstrukturanalyse.

** Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1

Tabelle 1

¹H-, ³¹P{¹H}-NMR- und MS-Daten von 2-4

Verb.	2a	2b	3	4
¹ H ^a	$\delta(\text{CH}_3)$ 2.09s $\delta(\text{CH}_r)$ 5.15br.s	1.40s 5.36br.s		1.07s 5.29t, 4.90d ⁴ J(¹ H ¹ H) 2.0 Hz
³¹ P{ ¹ H} ^b	$\delta(\text{P})$ 120.8s	97.2s	199.1q(P _x), -12.3dd (P _A), -30.3q(P _B) ² J(³¹ P _A ³¹ P _x) 16 Hz ¹ J(³¹ P _A ³¹ P _B) 123 Hz	-161.3s
MS ^{c,d}	674(11%, M ⁺) 337(10%, M ⁺ /2) 124(25%, P ₄ ⁺) 62(6%, P ₂ ⁺)	842(43%, M ⁺) 421(58%, M ⁺ /2) 124(5%, P ₄ ⁺) 62(10%, P ₂ ⁺)	450(2%, Cp ₂ [*] Ni ₂ P ₂ ⁺) 287(1.3%, Cp [*] NiP ₃ ⁺) 124(26%, P ₄ ⁺) 62(5%, P ₂ ⁺)	328(22%, M ⁺) 313(28%, M - CH ₃ ⁺) 124(35%, P ₄ ⁺) 62(18%, P ₂ ⁺)

^a Solvens (¹H, ³¹P): C₆D₆ für 2a, 2b, 4; CD₂Cl₂ für 3; 200 MHz, TMS int. ^b 80.82 MHz, 85 proz. H₃PO₄ ext., P_x = P(Ni₃), P_A = P₃(Ni₃), P_B = P(P₃). ^c EI-MS (70 eV); m/z. für 3 wurde M⁺ im FD-Spektrum gefunden; wir danken Herrn Dr. K. Veith, Institut für Organische Chemie, TU Darmstadt, für dieses, Herrn Prof. Dr. J. Müller, TU Berlin, für das Spektrum von 2b. ^d Sowie weitere Linien.

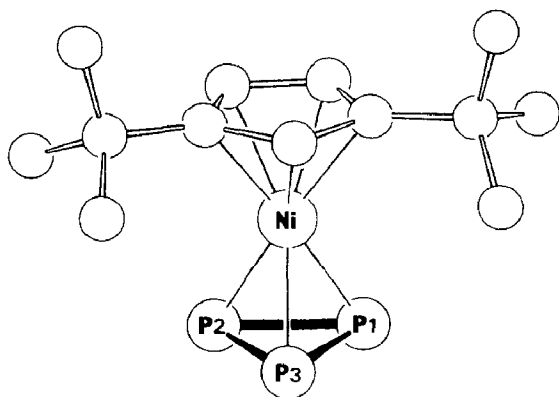


Fig. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). Ni–P(1) 2.237(1), Ni–P(2) 2.233(1), Ni–P(3) 2.225(1), P(1)–P(2) 2.093(2), P(1)–P(3) 2.110(2), P(2)–P(3) 2.090(2), Ni–C 2.078–2.095 (3), C_(r)–C_(r) 1.418–1.433(4), Ni–P_{3(centr.)} 1.874, Ni–Cp_(centr.) 1.699; P(3)–P(1)–P(2) 59.7(1), P(3)–P(2)–P(1) 60.6, P(2)–P(3)–P(1) 59.8, P–Ni–P^a 56.0, P–P–Ni^a 62.0, Cp_(centr.)–Ni–P_{3(centr.)} 178.6. (r) = Ring, ^a Mittelwert.

Die Röntgenstrukturanalyse [6*] zeigt, dass beim Sandwich **4** mit cyclo-P₃-Deck beide Ringe parallel zueinander stehen und P₃ nahezu ecliptisch zu einem C-Atom des ebenen Fünfringes angeordnet ist (Fig. 1). Beim Vergleich mit **5** [7], [(triphos)Ni(η³-P₃)]BF₄ (triphos = MeC(CH₂PPh₂)₃), und **6** [8], [(η⁵-C₅H₅)Ni(η³-C₃Ph₃)], fällt auf, dass bei **4** die Ni–P-Abstände (Mittelwert 2.232 Å) deutlich, die P–P-Abstände (Mittelwert 2.098, ein Wert, der mit dem bei den Pentaphosphametalloenen **7** [9] [(η⁵-C₅Me₄Et)M(η⁵-P₅)] (M = Fe, Ru) nahezu identisch ist) etwas kürzer als bei **5** (\bar{d} (Ni–P) 2.306, \bar{d} (P–P) 2.122 Å [7]) sind. Die Ni–C- und Fünfring–C–C-Abstände von **4** (Mittelwerte: 2.086, 1.424 Å) entsprechen denen von **6** (Mittelwerte: 2.100, 1.405 Å [8]). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weist der kationische Komplex **5** (δ –155.7 [7]) gegenüber **4** (δ –161.3, Tab. 1) nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung auf. Die Wade–Mingos-Zählregeln [10] für Polyedergerüστεlektronenpaare ergeben für **4**, das mit P₄ isolobal [11] ist (CpNi ↔ P), den zu erwartenden *nido*-Dreieckspolyeder-Typ ($n + 2 = 6$, trigonale Bipyramide minus eine Ecke).

Denkt man sich in der Reihe der klassischen Sandwichkomplexe CpMn(C₆H₆), CpFe(C₅H₅), CpCo(C₄R₄) und CpNi(C₃R₃), (Cp = η⁵-C₅H₅) den zum Erreichen der 18-Valenzelektronen notwendigen carbocyclischen π-Liganden C_nH(R)_n ($n = 6, 5, 4, 3$) durch dessen isoelektronisches cyclo-P_x-Analogon (vgl. dazu Lit. 1a, b) ersetzt, dann konnte jetzt, ergänzend zu den Pentaphosphametalloenen **7** [9], mit **4** ein weiterer Vertreter der neuen Klasse von "Mischbrot-Sandwichen" [12] hergestellt werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Nickelaphosfacubane 2b und 3. **2b** [3]: 1.27 g (3.06 mmol) **1b** [13a] [0.75 g (1.69 mmol) **1c** [13b]] und 0.49 g (3.96 mmol) P₄ [0.21 g (1.69 mmol)] werden in ca. 100 [60] ml Toluol 15 h unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel der braungrünen

Lösung wird im Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand solange mit Pentan extrahiert bis dieses nahezu farblos ist. Nach dem Entfernen des Pentans erhält man einen dunkelgrünen [grauschwarzen] Rückstand, aus dem durch Sublimation (RT, ca. 10^{-6} mbar) [oder Waschen mit wenigen ml kaltem Pentan (ca. -70°C)] geringe Mengen Nickelocen [unumgesetzten Edukts **1c**] entfernt werden. Umkristallisieren aus Essigsäure-Ethylester [Pentan] ergibt 284 mg (22%) dunkelgrüne Kristalle **2b**. Gef.: C, 50.9; H, 6.15. $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Ni}_4\text{P}_4$ (843.6) ber.: C, 51.25; H, 6.21% [410 mg (49%) schwarzes, pulverförmiges **3**. Gef. C, 49.10; H, 6.27. $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Ni}_3\text{P}_5$ (736.7) ber.: C, 48.91; H, 6.16%].

$[(\eta^3\text{-P}_3)\text{Ni}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{t-Bu})_2\}]$ (**4**). 1.42 g (2.69 mmol) **1d** [13c] und 0.67 g (5.38 mmol) P_4 , gelöst in 200 ml Xylol, werden ca. 16 h bei 140°C Ölbadtemp. gerührt. Die Reaktionslösung (^{31}P -NMR: nur Singulett von **4**), die geringe Mengen an Unlöslichem enthält, wird im Ölpumpenvak. auf 8–10 ml eingengt, mit 3 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 20×2.5 cm) eluiert man mit Pentan nacheinander überschüssiges P_4 als gelblichen Vorlauf, **4** als rot-orange Fraktion. Nach dem Entfernen des Pentans im Ölpumpenvak. bleibt **4** als rautenförmige, orangene Kristalle zurück. Ausb. 388 mg (22%). Gef.: C, 47.7; H, 6.32. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NiP}_3$ ber.: C, 47.47; H, 6.43%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- (a) O.J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.*, 6 (1987) 1; (b) O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 35 (1987) 1141; vgl. dazu auch; z. B. P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und M. Dartmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 919.
- R.E. Johnson, Dissertation, University of Wisconsin-Madison, U.S.A., 1981.
- G.L. Simon und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2175.
- O.J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim und S. Kohlmann, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1153.
- R. Ahlrichs, S. Brode und C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7260, zit. Lit.
- 4** kristallisiert triklin $\overline{P}1$, a 9.518(1), b 11.374(2), c 8.655(1) Å, α 106.88(2), β 115.04(1), γ 86.56(2)°, $Z = 2$, 2743 unabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu-K}\alpha$, $2^{\circ} < \theta < 65^{\circ}$), davon 2553 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0 \sigma(F_0^2)$. 200 Parameter. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen-Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76 Programm. Die Lage der H-Atome wurde berechnet, die CH_3 -Gruppen wurden als starre Körper (C-H 1.08 Å) mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert, $R = 0.048$, $R_w = 0.068$. Fig. 1 zeigt die zu 95% populierte Konformation eines Fehlordnungsmodells (5% Besetzung einer Konformation, bei welcher der P-Dreiring um 60° um die Achse $\text{Ni-P}_{3(\text{centr.})}$ verdreht ist). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53141, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- M. Di Vaira, L. Sacconi und P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 183.
- R.M. Tuggle und D.L. Weaver, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1504; vgl. dazu auch die theoretischen Untersuchungen über $[(\text{Ph}_3\text{C}_3)\text{M}(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{X}^-$ -Komplexe: C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, J. Silvestre und T.A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 95.
- O.J. Scherer und T. Brück, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 59; O.J. Scherer, T. Brück und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 935.

- 10 Z.B.K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1; D.M.P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 311; vgl. dazu auch A.J. Stone, *Polyhedron*, 3 (1984) 1299.
- 11 Z.B.R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711; vgl. dazu N.D. Epiotis, *Molec. Struct. (Theochem)*, 153 (1987) 1.
- 12 *New scientist*, 8. October 1987, S. 28.
- 13 (a) *Nickel-Organische Verbindungen: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 17* (1974), S. 215, 349; (b) T. Mise und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 391; (c) T. Dave und O.J. Scherer, unveröffentlicht.
- 14 Die Phosphor-Liganden von **3** können formal als P_4^{6-} und P^{3-} angesehen werden (d^6-Ni); sie weisen auf eine interessante Parallele zur Festkörperstruktur des $La_6Ni_6P_{17}$ ($4 \times P_4^{6-}$, $1 \times P^{3-}$) hin: D.J. Braun und W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 2069.