

## NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN

### LIII \*. 1,3-DIPHOSPHAALLYL-NICKELKOMPLEXE

R. APPEL\*, W. SCHUHN und F. KNOCH

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

(Eingegangen den 31. Juli 1986)

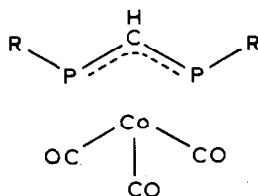
#### Summary

$[\text{CpNi}(\text{PR}=\text{CH}=\text{PR})]$  (R = 2,4,6-tri-t-butylphenyl) and  $[(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{RP}=\text{CH}=\text{PR})]_2$  (R = 2,4,6-tri-t-butylphenyl) are two new nickel complexes with a 1,3-diphosphaallyl ligand. Both structures have been determined by X-ray analysis.

#### Zusammenfassung

$[\text{CpNi}(\text{RP}=\text{CH}=\text{PR})]$  (R = 2,4,6-tri-t-butylphenyl) und  $[(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{RP}=\text{CH}=\text{PR})]_2$  (R = 2,4,6-tri-t-butylphenyl) sind zwei neue Nickelkomplexe mit dem 1,3-Diphosphaallyl-Liganden, deren Strukturen röntgenographisch bestimmt wurden.

Die Komplexierung von Phosphaalkenen an Übergangsmetalle wird zur Zeit intensiv untersucht. Dabei interessieren insbesondere auch phosphorsubstituierte Allylssysteme [1].



(I, R = 2,4,6-tri-t-butylphenyl)

\* Für LII. Mitteilung siehe Lit. 4.



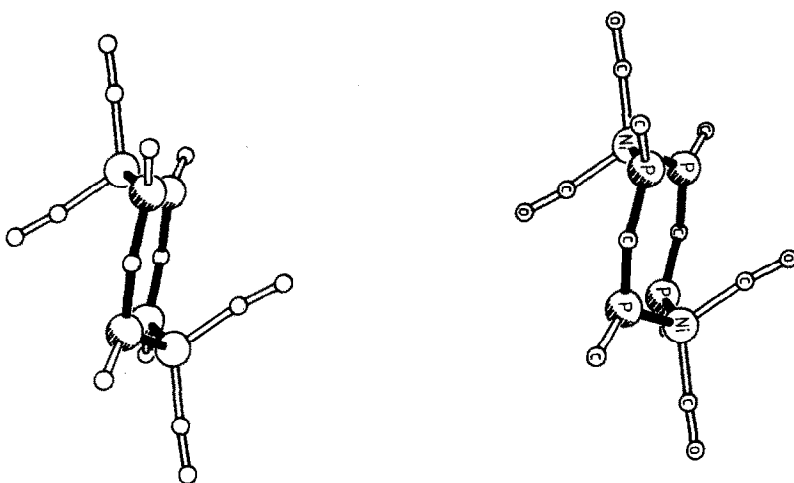
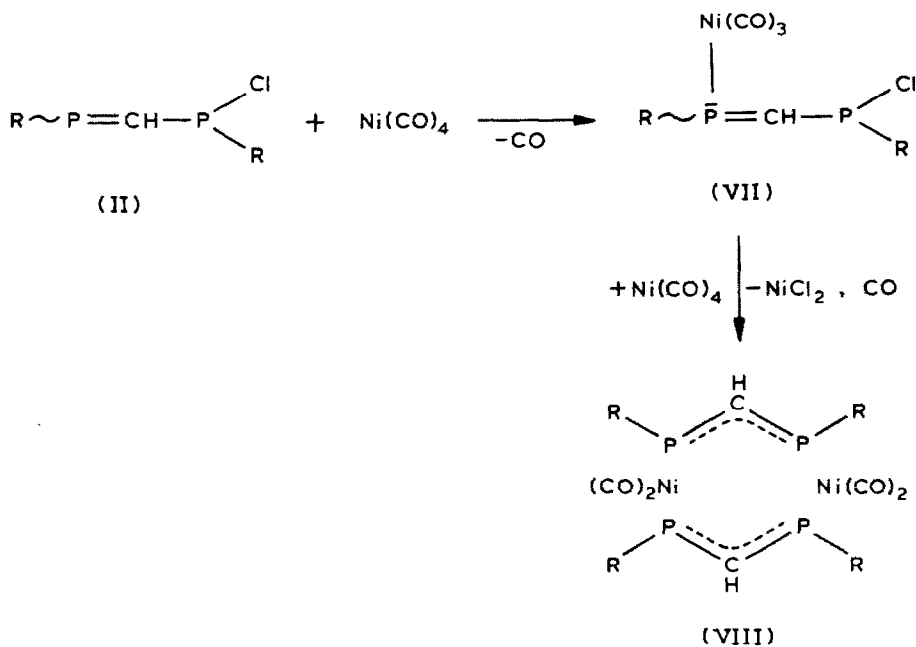


Fig. 2. Plotterbild von VIII.

pm zwischen den Werten für Doppel- bzw. Einfachbindungen. Die Bindung Allyl-Kohlenstoff/Nickel ist mit 193.3 pm deutlich kürzer als der Abstand des Zentralatoms zu den Cyclopentadienyl-C-Atomen (207.2–216.2 pm).

Einen zweikernigen, zweifach 1,3-Diphosphaallyl-verbrückten Nickelkomplex konnten wir durch Umsetzung des Diphosphapropens II mit überschüssigem Nickeltetracarbonyl in siedendem 1,2-Dichlorethan erhalten:



Als Zwischenstufe konnte die  $\eta^1$ -koordinierte Verbindung VII isoliert werden, die sich in Lösung bei geringfügiger Erwärmung zu VIII und II zersetzt.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von VIII ergibt sich für die vier Phosphoratome ein bei Raumtemperatur etwas verbreitertes Signal bei 227.8 ppm, das für das Vorliegen zweier symmetrisch substituierter Diphosphaallylgruppen spricht. Die Lage der Absorptionsbanden der Carbonylgruppen im Infrarotspektrum, 2000 und 2040  $\text{cm}^{-1}$ , weist auf deren endständige Bindung an die Metallatome hin.

Der auf den spektroskopischen Daten basierende Strukturvorschlag wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse gesichert. Demnach liegt ein sesselförmiger Achtring vor, bei dem die Diphosphaallylgruppen eine Ebene bilden.

Die Phosphor–Kohlenstoff-Abstände zeigen mit 171 bzw. 172 pm einen relativ hohen Doppelbindungsanteil, was im Einklang mit der Tieffeldverschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum steht. Der Winkel PCP ist mit  $132^\circ$  stark aufgeweitet. Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen können aufgrund des Ni–Ni-Abstands von 431 pm ausgeschlossen werden.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren:  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian FT 80 A, 32.4 MHz,  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM 390, IR: Perkin–Elmer Typ 457. Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

#### *Cyclopentadienyl(1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphaallyl)nickel (V bzw. VI)*

In eine Suspension von 380 mg (2 mmol) III in 50 ml Tetrahydrofuran werden 1.2 g (2 mmol) II eingetragen. Man lässt die Reaktionslösung ca. 48 h bei Raumtemperatur rühren, wobei der Reaktionsverlauf  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Dabei kann der Nickelkomplex IV nachgewiesen werden.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): AX-System: (X) 264.8, (A)  $-7.4$  Hz,  $^2J(\text{PCP})$  179 Hz.

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

Ausbeute 380 mg (35%), Schmp. VI  $134^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): V: 34.5. VI: AB-System: (B) 52.9, (A) 47.5,  $^2J(\text{PCP})$  8 Hz.  $^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): VI: 1.20 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.34 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.55 (s, 18H, *o*-*t*-Bu), 1.68 und 1.77 (s, 9H, *o*-*t*-Bu), 4.9 (s, 5H, Cp-H), 6.81 (dd, 1H, CH,  $^2J(\text{HCP})$  39 und 5.3 Hz), 7.23 (s, 2H, Ar-H), 7.26 (m, 2H, Ar-H). Elementaranalyse (Gemisch von V und VI): Gef.: C, 72.82; H, 9.30; P, 8.87; Ni, 8.46.  $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{NiP}_2$  ber.: C, 73.14; H, 9.37; P, 8.98; Ni, 8.51%.

*Röntgenstrukturdaten von VI.* Monoklin  $P2_1/c$ ,  $a$  2340.7(7),  $b$  1030.3(3),  $c$  1726.0(5) pm,  $\beta$   $96.06(2)^\circ$ ,  $V$   $4139.0(19) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}}$  1.11 g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 11359 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R$  6.8% ( $R_w$  5.8%) verfeinert. Abstände: NiP(1) 225.8(2), NiP(2) 230.3(2), NiC(1) 193.5(5), NiC(2) 216.2(9), NiC(3) 210.1(8), NiC(4) 208.7(10), NiC(5) 207.2(8), NiC(6) 214.4(8), P(1)C(1) 176.8(6), P(2)C(1) 175.0(6) pm. Winkel P(1)C(1)P(2)  $115.1(3)^\circ$ .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nummer CSD-52063 hinterlegt und können dort unter der Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*Tricarbonyl(1,3-(di-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl))-3-chlor-1,3-diphosphapropen)nickel(0)*  
(VII)

Zu einer Lösung von 3.0 g (5 mmol) II in 50 ml Ether werden bei 0°C 1.7 g (10 mmol) Nickeltetracarbonyl getropft. Unter Kohlenmonoxidentwicklung färbt sich dabei die anfangs gelbe Lösung braun. Nach 10 min Rühren wird auf etwa halbes Volumen eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Der als gelbes Pulver anfallende Nickelkomplex VII wird abgetrennt und im Hochvakuum bei -30°C von Lösungsmittelresten befreit.

Ausbeute 3.50 g (94%), Schmp. 232°C (Zers.).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): AX-System: (X) 304.6, (A) 52.4,  $^2\text{J}(\text{PCP})$  313 Hz.  $^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.30–1.70 (54H, *t*-Bu, n. zugeordnet), 7.35 (br., 4H, Ar-H), 8.60 (dd, 1H, C-H,  $J(\text{HCP})$  11 und 22 Hz). IR: (KBr):  $\nu(\text{CO})$ : 2010, 2090  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 64.03; H, 7.98; P, 8.14; O, 6.46; Cl, 5.15; Ni, 7.70.  $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{NiClO}_3\text{P}_2$  ber.: C, 64.56; H, 7.93; P, 8.33; O, 6.46; Cl, 4.77; Ni, 7.90%.

*Tetracarbonyl- $\mu, \mu'$ -(1,3-di(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphaallyl)dinickel* (VIII)

1.2 g (2 mmol) II werden in 50 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 1.7 g (10 mmol) Nickeltetracarbonyl und erhitzt anschliessend 24 h auf 65°C, wobei die anfangs gelbe Lösung einen rot-schwarzen Farbton annimmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat unter Erwärmen auf etwa halbes Volumen eingeeengt. Die nach mehrtägigem Stehen ausfallenden schwarzen Kristalle werden abgetrennt, mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Die Aufbewahrung sollte unter Lichtausschluss erfolgen.

Ausbeute 270 mg (ca. 10%), Schmp. 245°C (Zers.).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$ ): 227.8. IR (KBr): 2040, 2000  $\text{cm}^{-1}$  (CO). Gef.: C, 69.39; H, 8.74.  $\text{C}_{78}\text{H}_{118}\text{O}_4\text{P}_4\text{Ni}_2$  (1360.1) ber.: C, 68.83; H, 8.56%.

*Röntgenstrukturdaten von VIII.* Monoklin  $P2_1/n$ ,  $a$  1107.7(3),  $b$  2312.0(11),  $c$  1736.6(4) pm,  $\beta$  101.99°(2),  $V$  4350.4(27)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}}$  1.04 g cm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 12489 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis  $R$  8.1% ( $R_w$  9.5%) verfeinert. Abstände: Ni(1)P(1) 221.4(3), Ni(1)P(2a) 221.2(3), Ni(1a)P(2) 221.2(3), P(1)C(1) 171.3(9), C(1)P(2) 172.2(10) pm. Winkel P(1)C(1)P(2) 132.1(6), Ni(1)P(1)C(1) 121.5(4), C(1)P(2)Ni(1a) 120.8(3), Ni(1)P(1)C(10) 133.5(3), Ni(1a)P(2)C(20) 134.5(3)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nummer CSD-52063 hinterlegt und können dort unter der Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 (a) O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905; (b) R. Appel, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 421; (c) F. Mathey, F. Mercier und J. Fischer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 347.

- 2 (a) V. Barth, Dissertation, Universität Bonn, 1983; (b) H.H. Karsch, F.H. Koehler und H.U. Riesacher, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 3687.
- 3 D.W. McBride, E. Dudek und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1752.
- 4 R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn und F. Knoch, *Angew. Chem.*, eingereicht.