

Preliminary communication

NOUVEAUX COMPLEXES π -ALLYLIQUES CATIONIQUES DU NICKEL(II)

B. CASTRO et D. NEIBECKER

Laboratoire de Chimie Organique II, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy-Cédex (France)

(Reçu le 26 novembre 1974)

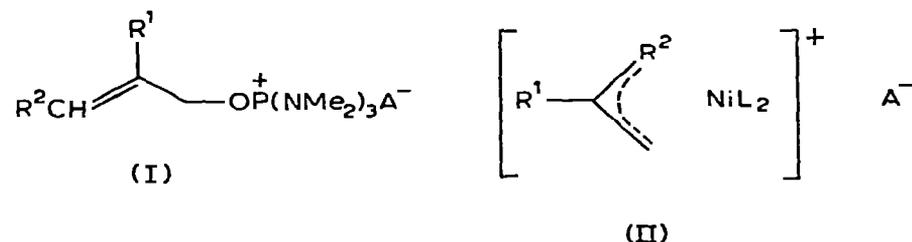
Summary

The air stable complexes $\left[\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^1 \end{array} \text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \right]^+ \text{A}^-$ ($\text{A} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) are readily obtained in high yields by reaction of tetracarbonylnickel and allyloxytris-(dimethylamino)phosphonium salts, $\text{R}^2\text{CH}=\text{CR}^1\text{CH}_2\text{OP}(\text{NMe}_2)_3\text{A}^-$, in acetonitrile, followed by addition of triphenylphosphine.

Alors que les complexes π -allyliques cationiques du fer et du cobalt sont bien décrits [1], ceux des autres métaux du groupe VIII n'ont été l'objet que de rares publications.

Le palladium est le métal le plus étudié, notamment avec les travaux de Vrieze et Shaw [2] qui ont isolé ou mis en évidence des complexes de ce type. Une application en catalyse des complexes π -allyliques cationiques de ce métal a été récemment mise au point et brevetée [3]. Concernant le platine, un complexe isoleptique aux complexes II, est implicitement mis en cause dans une récente publication [4].

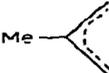
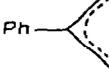
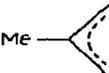
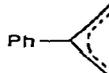
A ce jour, une seule série de complexes π -allyliques cationiques du nickel(II) a été isolée et décrite par Tolman [5]. Nous décrivons ici la préparation de nouveaux sels du type II.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{L} = \text{AN}, \text{PPh}_3$; $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$

La réaction du nickel carbonyle sur les sels d'allyloxytris(diméthylamino)-phosphonium (I) [6] dans l'acétonitrile (AN) est aisée à température ambiante. On observe un dégagement de CO et il se forme une solution rouge sombre. Après évaporation de l'excès de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et d'une partie du solvant, l'addition d'une solution de triphénylphosphine en excès dans l'éther anhydre induit la précipitation de complexes jaunes dont l'isolement peut être effectué à l'air. Seuls deux équivalents de triphénylphosphine réagissent sur la solution rouge.

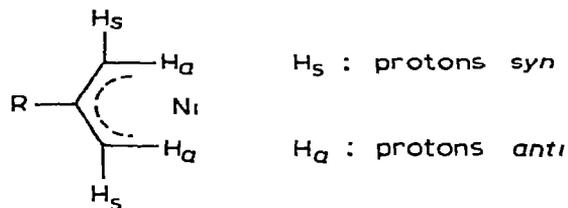
TABLEAU I
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ^a DES COMPLEXES ISOLES

Complexes	Couleur	Rendement (%)	Point de fusion ^b (°C)	RMN du proton
IIa  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{ClO}_4$	jaune	62	F 140 (expl.)	^c
IIb  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{ClO}_4$	jaune	88	F 180 (expl.)	Me 1.87s, H_α 2.96s, H_β 3.46 s, PPh_3 massif entre 7 et 8
IIc  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{ClO}_4$	jaune	88	F 180	H_α 3.06s, H_β 3.87s, PPh_3 et Ph massif entre 7 et 8
IIId  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{ClO}_4$	orange	70	F 150 (expl.)	^c
IIe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{PF}_6$	jaune-orange	70	F 250 (dec.)	^c
IIIf  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{PF}_6$	jaune	94	F 230 (dec.)	Me 1.86s, H_α 2.87s, H_β 3.42s, PPh_3 massif entre 7 et 8
IIIg  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{PF}_6$	jaune	83	F 150	H_α 3.04s, H_β 3.87s, PPh_3 et Ph 3.87s, massif entre 7 et 8
IIIf  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{PF}_6$	orange	75	F 232 (dec.)	^c

^a Spectres enregistrés sur Bruker 90 MHz et Jeol C60 HL dans CD_3CN . Déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS. ^b Points de fusion (F) déterminés sur banc Kofler; (expl.), explosion; (dec.), décomposition et fusion. ^c Spectres compliqués, non descriptibles actuellement.

Le Tableau I résume les caractéristiques physiques des complexes isolés, notamment, les données spectrométriques. Les spectres de RMN du proton des complexes IIb et IIc d'une part, IIIf et IIg d'autre part, sont particulièrement

simples. Ils présentent en particulier deux singulets correspondant aux protons *syn* et *anti* ne présentant apparemment aucun couplage avec le phosphore.



Les spectres des autres complexes sont plus compliqués et font actuellement l'objet d'une étude plus détaillée.

Le complexe intermédiaire, précurseur de IIc, formé en solution avant l'introduction de la triphénylphosphine, peut être observé par RMN du proton dans l'acétonitrile deutérié. Le spectre analogue à celui des complexes isolés montre la présence de deux ligands identiques qui ne peuvent être que l'acétonitrile.

TABLEAU 2
ANALYSE DES COMPLEXES II (Trouvé (calc.) (%))

	Formule brute	C	H	Cl	Ni
IIa	$C_{39}H_{33}ClNiO_4P_2$	64.78 (64.71)	4.87 (4.84)	5.1 (4.91)	8.2 (8.12)
IIb	$C_{40}H_{37}ClNiO_4P_2$	65.09 (65.11)	4.83 (5.02)	5.1 (4.82)	8.2 (7.96)
IIc	$C_{45}H_{39}ClNiO_4P_2$	67.03 (67.57)	5.21 (4.88)	3.97 (4.44)	6.9 (7.34)
II d	$C_{40}H_{37}ClNiO_4P_2$	63.71 (65.11)	4.68 (5.02)	4.96 (4.82)	7.99 (7.96)
IIe	$C_{39}H_{35}F_6NiP_3$	60.92 (60.88)	4.42 (4.55)		7.77 (7.64)
II f	$C_{40}H_{37}F_6NiP_3$	61.03 (61.33)	4.80 (4.73)		7.78 (7.50)
II g	$C_{45}H_{39}F_6NiP_3$	64.04 (63.92)	4.55 (4.62)		7.13 (6.95)
II h	$C_{40}H_{37}F_6NiP_3$	60.36 (61.33)	4.76 (4.73)		7.43 (7.50)

Le Tableau 2 donne les résultats des analyses des complexes II. Les éléments carbone, hydrogène et chlore sont dosés par microanalyse tandis que le nickel est dosé par complexométrie à l'EDTA (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique).

Conclusion

L'intervention des formes π -allyliques cationiques du nickel(II) dans la réaction de carbonylation [7] ou comme précurseur de catalyseur de dimérisation, de cooligomérisation des oléfines [8] ou de télomérisation du butadiène [9] montre l'intérêt de cette étude qui est activement poursuivie.

Bibliographie

- 1 M.L.H. Green et P.L.L. Nagy, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 335.
- 2 F.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971, vol. 2, p. 175.
- 3 H. Seburo, *Chem. Abstr.*, 80 (1974) 132759r.
- 4 H. Kurosawa et R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C35.
- 5 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6777.
- 6 B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 4368.
- 7 L. Cassar, G.P. Chiusoli et F. Guerrieri, *Synthesis*, 9 (1973) 509.
- 8 B. Bogdanovic et al., *Ind. Eng. Chem.*, 62 (1970) 34.
- 9 D. Commereuc et Y. Chauvin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 652.