

## ÜBER DIE WECHSELWIRKUNG VON BISPHOSPHAN-NICKEL(0)-SYSTEMEN MIT AROMATEN BZW. MIT MOLEKULAREM WASSERSTOFF

KLAUS JONAS

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. April 1974)

### Summary

The reaction of the nickel(I) chlorides  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]NiCl$  and  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]NiCl$  with lithium powder in the presence of aromatic hydrocarbons (ArH) such as benzene, naphthalene or anthracene gives the nickel(0)–aromatic hydrocarbon complexes  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]Ni^0-ArH$  and  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]Ni^0-ArH$ . Polarographic studies of these new complexes were carried out.

The complexes  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]_2Ni^0 \cdot C_6H_6$  and  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]_2Ni^0 \cdot C_6H_6$  react with molecular hydrogen to give nickel hydride complexes in which a double hydrogen-bridged nickel–nickel bond is present.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung der Nickel(I)-chloride  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]NiCl$  bzw.  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]NiCl$  mit Lithiumsand in Gegenwart von Aromaten wie Benzol, Naphthalin oder Anthracen führt zu Nickel(0)–Aromaten Komplexen der Zusammensetzung  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]Ni^0-Aromat$  bzw.  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]Ni^0-Aromat$ . Die neuen Komplexe wurden polarographisch vermessen.

Die Komplexe  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2]_2Ni^0 \cdot C_6H_6$  und  $[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]_2Ni^0 \cdot C_6H_6$  reagieren mit molekularem Wasserstoff zu Hydridonickel-Komplexen, in denen als charakteristischer Bindungstyp eine Ni–Ni-Bindung mit doppelter Wasserstoffbrücke vorliegt.

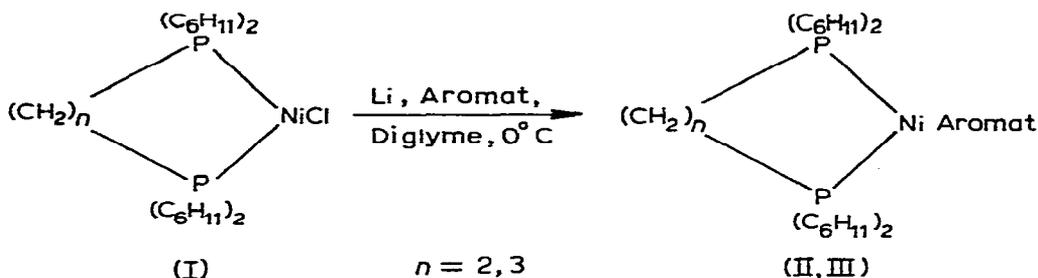
### Einleitung

Komplexverbindungen des Nickels mit Aromaten sind bis heute kaum bekannt. Abgesehen von einigen kationischen Nickel-komplexen [1–3] kennt man

in der Reihe der Nickel(0)-Verbindungen lediglich Komplexe mit Hexakis(trifluormethyl)benzol [4] als Ligand. Im folgenden soll über einige neuartige Nickel(0)-Komplexe berichtet werden, die vorzugsweise chelatisierende Bisphosphane wie Äthylen-1,2-bis-(dicyclohexylphosphan) [5] (DMCP) bzw. Trimethylen-1,3-bis-(dicyclohexylphosphan) [5] (TMCP) und gleichzeitig aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Naphthalin oder Anthracen als Liganden enthalten.

### Darstellung und Charakterisierung

Ausgehend von den Nickel(I)-chloriden DMCPNiCl (Ia) und TMCPNiCl (Ib), die im Zuge einer Komproportionierung aus den Nickel(II)-chloriden wie z.B. DMCPNiCl<sub>2</sub> und dem entsprechenden Äthylen-Nickel(0)-Komplex (DMCPNi-Äthylen) herzustellen sind, erhält man durch Umsetzung mit Lithiumsand in Gegenwart der Aromaten die neuen Komplexe in zum Teil hoher Ausbeute (60–90%):



Die Komplexe (IIb–IIe) und (IIIb, IIIId) sind auch durch Verdrängung des vergleichsweise am Nickel nur locker gebundenen Benzols mit den anderen Aromaten, die fester gebunden werden, darzustellen. Entsprechend reagiert auch eine toluolische Lösung von L<sub>2</sub>Ni [6] (L = (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P) mit Naphthalin oder Anthracen zu kristallinen Verbindungen des Typs IV.

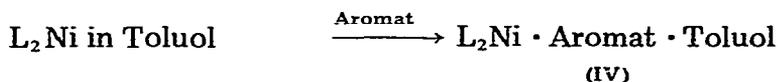
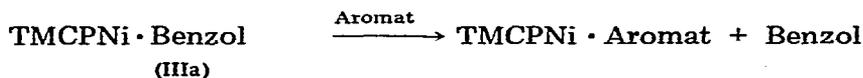
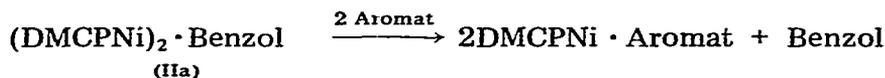
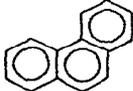
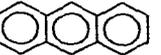
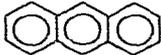


Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die dargestellten Komplexe. Mit Ausnahme von IIa und IV setzen sich alle anderen Komplexe aus einem Bisphosphan-Nickel(0)-Rest und einem aromatischen Kohlenwasserstoff zusammen.

Zum Teil treten in den Massenspektren von II und III die Molekülpeaks sowie auch Peaks der Bruchstücke DMCPNi bzw. TMCPNi zusammen mit denen der Aromaten auf. Die Komplexe sind vermutlich alle diamagnetisch; vermessen wurde IId. Ob in den Komplexsystemen II und III wie in entsprechenden Ruthe-

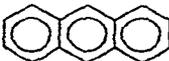
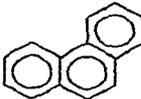
TABELLE 1  
DARGESTELLTE KOMPLEXE IIa–IIe, IIIb, IIId UND IVb, IVd

(IIa)	 rot	(IIIa)	 gelb		
(IIb)	 gelb-rot	(IIIb)	 gelb	(IVb)	 Toluol-gelb
(IIc)	 gelb				
(II d)	 tief-rot	(III d)	 gelb-rot	(IV d)	 Toluol-dunkelrot
(IIe)	 violett-rot				

niumverbindungen [7] ein tautomeres Gleichgewicht gemäss  $\text{DMCPNiC}_{10}\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{DMCPNiH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$  eine Rolle spielt, konnte weder IR-spektroskopisch noch wegen zu geringer Löslichkeit NMR-spektroskopisch entschieden werden. Jedenfalls sind die Infrarotspektren (KBr) im Bereich der Ni–H-Schwingung [8] bandenfrei. Andererseits sind aber in den IR-Spektren der Komplexe Intensitätsänderungen einiger Aromatenschwingungen im Vergleich zu den Spektren der freien Aromaten zu erkennen, die auf eine Wechselwirkung zwischen Nickel und Aromat im kristallinen Zustand schliessen lassen. Auch ist eine solche Wechselwirkung in verdünnter Lösung nachzuweisen, wie die Elektronenspektren und besonders deutlich die polarographischen Messungen in Tetrahydrofuran (Leitsalz  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ ) erkennen lassen. In der Tabelle 2 sind die Halbstufenpotentiale der reinen Aromaten den Potentialen der entsprechenden Komplexverbindungen gegenübergestellt. Das System IIa zeigt im untersuchten Bereich von  $-0.5$  V bis  $-2.8$  V kein Signal. Der Butadienkomplex  $\text{DMCPNiC}_4\text{H}_6$  ist zusätzlich mit aufgeführt.

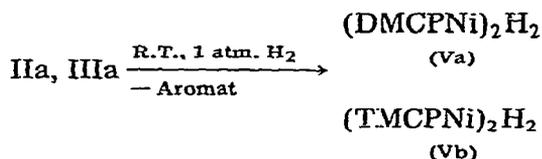
Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Komplexe IIe und II d schwerer reduzierbar als die entsprechenden freien Aromaten, während umgekehrt die Verbindungen mit den weniger elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen wie IIc, IIb und  $\text{DMCPNiC}_4\text{H}_6$  leichter reduzierbar sind. Offensichtlich besitzt der  $\text{DMCPNi}$ -Rest "amphoteren" Charakter und ist demzufolge in der Lage, Teilladung wie in IIe und II d abzugeben oder auch umgekehrt wie in IIc und IIb von Kohlenwasserstoffrest Ladung aufzunehmen.

TABELLE 2  
HALBSTUFENPOTENTIALE DER REINEN AROMATEN UND POTENTIALE DER ENTSPRECHENDEN  
KOMPLEXE

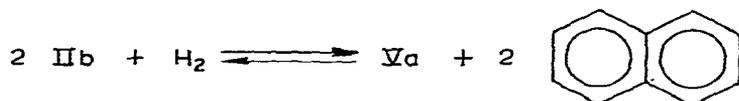
	$E_{1/2}\text{SCE(V)}$				$E_{1/2}\text{SCE(V)}$	
	1	2	3		1	2
	-1.637	-2.28	-2.895	IIe	-2.10	-2.43
	-2.008	-2.615		IIId	-2.482	-2.613
	-2.516			IIc	-2.466	
	-2.658			IIb	-2.554	
$\text{C}_4\text{H}_6$	-2.787			DMCPNiC <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-2.663	

### Reaktion mit molekularem Wasserstoff

Die Komplexe IIa und IIIa reagieren mit molekularem Wasserstoff schnell und quantitativ zu den von uns schon früher auf anderem Wege erhaltenen Hydridonickelkomplexen, in denen als charakteristischer Bindungstyp eine Ni-Ni-Bindung mit doppelter Wasserstoffbrücke vorliegt [9].

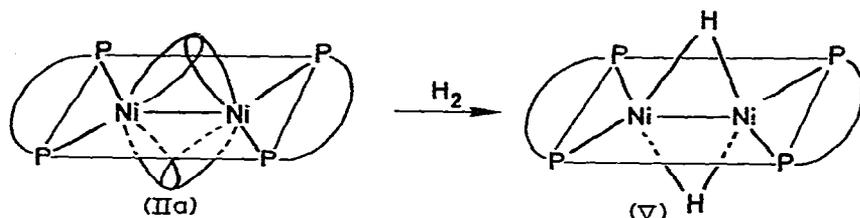


Das am Nickel in IIb fester gebundene Naphthalin lässt sich bei Normaldruck nur teilweise mit Wasserstoff verdrängen. Folgendes Gleichgewicht liegt vor:



Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen für IIb Dissoziation an, während man für IIa Assoziation findet, die mit steigender Konzentration zunimmt. Dabei ist die beobachtete Assoziation nicht unbedingt über komplexgebundenes Benzol anzunehmen, sondern es muss auf Grund des NMR-Spektrums von IIa in Heptan, das nur ungebundenes Benzol anzeigt, auch eine direkte Ni-Ni-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden. Ein solches Bindungssystem

wäre als ein Ni—Ni-Mehrfachbindungssystem aufzufassen, das bei Zutritt von Wasserstoff unter Einbeziehung der beiden Wasserstoffelektronen in das stabilere Mehrzentrenbindungssystem V übergeht.



Aus IIa bzw. IIIa und Deuterium in Toluol erhält man nicht den V entsprechenden reinen Deuteriumkomplex. Wie massenspektroskopisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, findet neben der Komplexierung am Nickel ein H—D-Austausch sowohl am Kern als auch an der Methylgruppe des Toluols statt.

Besonders die Komplexe IIa und IIIa, in denen das Benzol in Lösung gar nicht oder nur locker am Nickel gebunden ist, stellen in der Reihe der koordinativ ungesättigten Bis-Ligand—Nickel(0)-Komplexe [6, 10] neuartige Systeme mit *cis*-ständigen Phosphanliganden dar, deren Reaktivität weiter untersucht wird.

### Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter reinem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in einer Umlaufapparatur über Kalium—Natrium-Legierung destilliert. Die Nickelwerte bestimmte man durch Titration mit Titriplex gegen Murexid als Indikator. Die C—H- bzw. P-Werte wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, bestimmt.

#### Darstellung von $DMCPNi^I-Cl$ (Ia) bzw. $TMCPNi^I-Cl$ (Ib)

##### (a) $DMCPNi^0$ -Äthylen und $TMCPNi^0$ -Äthylen

15.4 g (36.4 mMol) DMCP und 8.8 g (39.8 mMol) all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0) [11] in 100 ml Toluol wurden unter Äthylen bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis alles in Lösung gegangen war. Dann kühlte man langsam auf  $-30^\circ C$  ab, wobei 11 g (21.5 mMol) gelbes  $DMCPNi^0$ -Äthylen ausgefallen waren, die mit insgesamt 60 ml Äther bei  $0^\circ C$  gewaschen und anschliessend im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurden. (Gef.: C, 66.12; H, 10.10; Ni, 11.55; P, 12.22.  $C_{28}H_{52}NiP_2$  ber.: C, 66.02; H, 10.28; Ni, 11.52; P, 12.16%.)

Entsprechend erhielt man aus 35 g (80.1 mMol) TMCP und 18.3 g (82.9 mMol)  $CDTNi^0$  in 100 ml Äther gelbes  $TMCPNi^0$ -Äthylen praktisch quantitativ.

##### (b) $DMCPNi^I-Cl$ (Ia) bzw. $TMCPNi^I-Cl$ (Ib)

Auf einer Fritte wurden 9.8 g (19.2 mMol)  $DMCPNi^0$ -Äthylen zusammen mit 9.6 g  $DMCPNi^{II}-Cl_2$  [9] in 120 ml Toluol so lange zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Dabei wurde von unten durch die Fritte langsam Argon geleitet, um freigesetztes Äthylen zu vertreiben. Anschliessend wurde auf derselben Fritte von wenig Rückstand heiss abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Erkalten auf Raumtemperatur 14.6 g (70%) gelbes  $DMCPNi^I-Cl$

aus, welches mit 60 ml Äther gewaschen und anschliessend am Hochvakuum getrocknet wurde. (Gef.: C, 60.57; H, 9.26; Ni, 11.4; P, 12.11.  $C_{26}H_{48}ClNiP_2$  ber.: C, 60.43; H, 9.35; Ni, 11.36; P, 11.98%.)

Aus 42 g (80.2 mMol)  $TMCPNi^0$ -Äthylen und 40 g  $TMCPNi^{II}-Cl_2$  [9] in 500 ml Toluol erhielt man 60 g (70%) rötliches  $TMCPNi^I-Cl$ . (Gef.: Ni, 10.9.  $C_{27}H_{50}ClNiP_2$  ber.: Ni, 11.06%.)

#### *Darstellung von $DMCPNi^0 \cdot C_{10}H_8$ (Iib)*

7.4 g  $DMCPNi^I-Cl$  (Ia) wurden zusammen mit 250 mg Lithiumsand und 2 g  $C_{10}H_8$  in 80 ml Diglyme  $2\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $0^\circ C$  gerührt. Die Reaktionslösung hatte sich dann dunkelgrün gefärbt. Iib und Lithiumsand wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man erhielt 7.7 g (88%) rohes Iib. Es wurde in 90 ml siedendem Toluol gelöst und vom Lithiumsand abfiltriert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte gelbrotes Iib aus. (Gef.: C, 70.65; H, 9.05; Ni, 9.6; P, 10.18.  $C_{36}H_{56}NiP_2$  ber.: C, 70.94; H, 9.25; Ni, 9.63; P, 10.16%.)

Aus 1.16 g (19 mMol) Iib und  $(C_6H_5O)_3P$  erhielt man 238 mg Destillat mit 216 mg  $C_{10}H_8$ , berechnet 244 mg  $C_{10}H_8$ . 1.194 g (1.96 mMol) Iib verbrauchten 86 ml *N* CO, berechnet 88 ml *N* CO. 369 mg Iib in 28.3 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\Delta T = 0.14^\circ C$ . Mol. -Gew.: 475, ber. Mol. -Gew.: 608.)

#### *Darstellung von $TMCPNi^0 \cdot C_6H_6$ (IIIa)*

10 g (19 mMol)  $TMCPNi^I-Cl$  liess man mit überschüssigem Lithiumsand und 5 ml Benzol in 200 ml Diglyme ca. 20 Stdn. bei  $0^\circ C$  rühren. IIIa wurde zusammen mit dem überschüssigen Lithiumsand abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man löste IIIa in ca. 250 ml siedendem Benzol auf, filtrierte heiss vom Lithiumsand ab und liess das gelbrote Filtrat im Eisschrank stehen. Es fielen 3.9 g (36%) gelbes IIIa aus, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. (Gef.: Ni, 10.2.  $C_{33}H_{56}NiP_2$  ber.: Ni, 10.23%.) 1.399 g (2.44 mMol) IIIa in 30 ml Toluol verbrauchten 108 ml *N* CO, berechnet 109 ml *N* CO. Laut Gaschromatographie enthielt das Toluol 180 mg Benzol, berechnet 183 mg Benzol.

#### *Darstellung von $L_2NiC_{14}H_{10} \cdot Toluol$ (IVd)*

Eine toluolische Lösung (50 ml) von  $L_2Ni$ , hergestellt aus 4.2 g  $(L_2Ni)_2N_2$  [6], liess man mit 1.2 g Anthracen 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Danach waren 4.4 g (75%) dunkelrote grob-kristalline Kristalle ausgefallen, die mit Äther gewaschen und anschliessend getrocknet wurden. (Gef.: C, 77.45; H, 9.43; Ni, 6.6; P, 6.73.  $C_{57}H_{84}NiP_2$  ber.: C, 76.93; H, 9.5; Ni, 6.59; P, 6.96%.) 1.35 g (1.52 mMol) IVd in Benzol verbrauchten 105 ml *N* CO, berechnet 102 ml *N* CO. Laut Gaschromatographie enthielt das Benzol 148 mg Toluol, berechnet 140 mg Toluol.

#### **Dank**

Die polarographischen Messungen wurden dankenswerterweise von Herrn Janssen und Herrn Dr. Lehmkuhl an unserem Institut durchgeführt.

## Literatur

- 1 H. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 50.
- 2 H.H. Lindner und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P18.
- 3 L. Porri, G. Natta und M.C. Gallazzi, *J. Polym. Sci.*, Part 16, (1967) 2525.
- 4 J. Browning, C.S. Cundy, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 448.
- 5 K. Issleib und D.W. Müller, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3175;  
K. Issleib und G. Döll, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1544.
- 6 P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 109.
- 7 J. Chatt und J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843.
- 8 K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 543.
- 9 K. Jonas und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 295.
- 10 M. Englert, P.W. Jolly und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 84.
- 11 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.