

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

III\*. PHOSPHINIGSÄUREIMIDE ALS LIGANDEN IN CYCLOPENTA-  
 DIENYLNICKELKOMPLEXEN

N. KUHN\* und M. WINTER

*Fachbereich 6, Chemie, der Universität-Gesamthochschule, Duisburg, Bismarckstr. 90,  
 D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Januar 1982)

Summary

Phosphinous imides form ionic complexes of the type  $[C_5H_5Ni(R_2PNR'PR_2)]X$  ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = CH_3, C_6H_5$ ;  $X = BF_4, Cl$ ). NaCN reacts with  $[C_5H_5Ni(R_2PNCH_3PR_2)]BF_4$  to give the neutral complex  $C_5H_5Ni(R_2PNCH_3PR_2)CN$  ( $R = C_6H_5$ ) in which the phosphinous imide acts as a monodentate ligand.

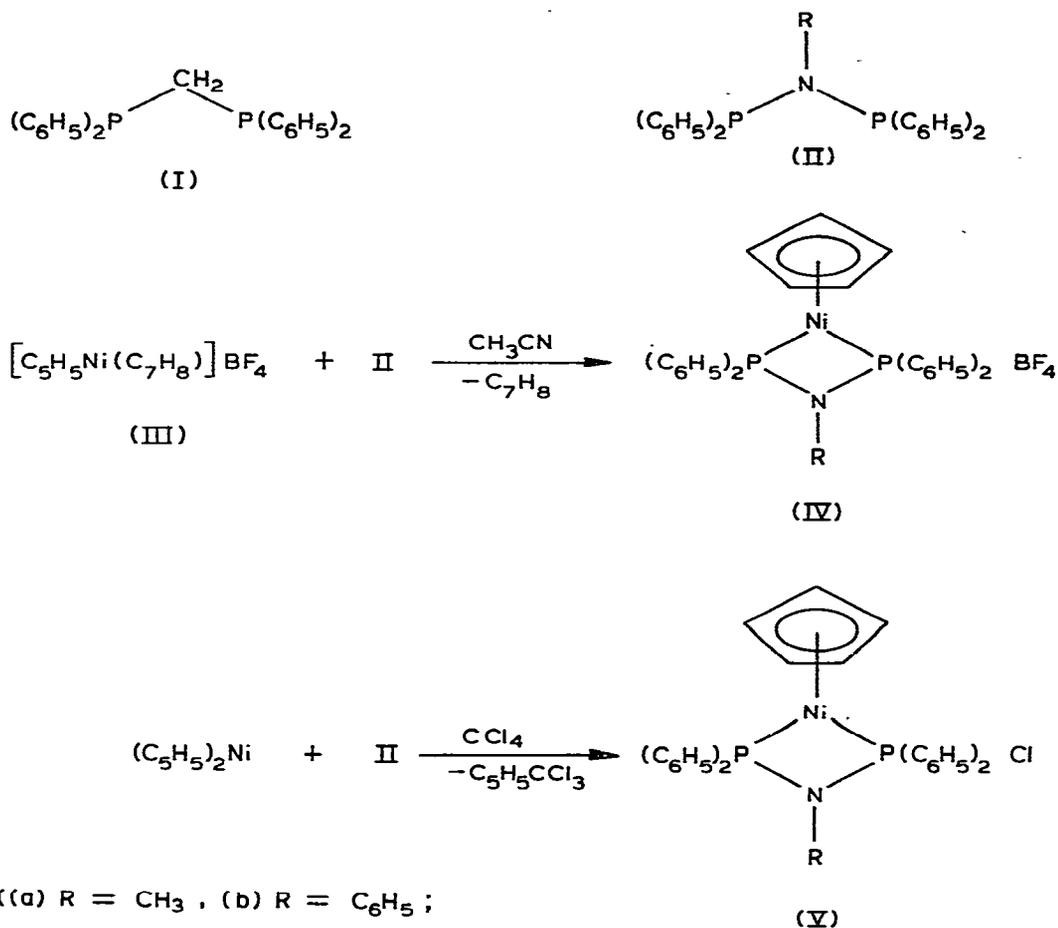
Nickelorganische Verbindungen der Typen  $[C_5H_5NiL_2]X$  und  $C_5H_5NiLX$  sind in beträchtlicher Zahl beschrieben worden [1]. Unter den hierbei verwendeten Neutralliganden nimmt das Biphosphan I eine Sonderstellung ein, da die resultierenden Komplexe je nach Nucleophilie des anionischen Restes X beiden Strukturtypen zugehören können [2–4].

Wir fanden nun, dass Phosphinigsäureimide II als Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen ein ähnliches Verhalten zeigen. So erweisen sich die nach Standardverfahren [5–7] erhältlichen Tetrafluoroborate IV und Chloride V in Methylenechlorid als 1/1-Elektrolyte; die  $^{31}P$ -NMR-Spektren weisen auf eine Chelatfunktion des Phosphorliganden hin.

Durch  $CN^-$  lässt sich das Phosphinigsäureimid partiell aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängen.

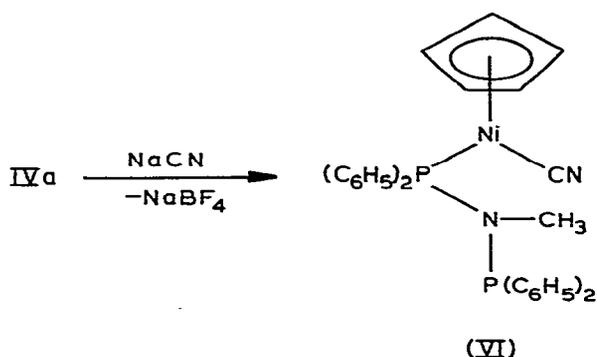
Der hierbei resultierende Komplex VI zeigt in Methylenechlorid die molare Leitfähigkeit eines Neutralkmoleküls. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum enthält die Signale zweier magnetisch nicht äquivalenter P-Atome entsprechend einer einzähnigen Anbindung des Phosphinigsäureimids an das metallische Zentrum.

\*II. Mitteilung siehe Ref. 8.



((a) R = CH<sub>3</sub> , (b) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ;

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Norbornadien)



### Versuchsbeschreibung

Sämtliche Umsetzungen wurden in Argon-Atmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Nickelocen [8], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PNCH<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [9], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [10] und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)]BF<sub>4</sub> [5] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

TABELLE 1  
 SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE IV, V UND VI

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	$\lambda$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	NMR-Spektren (ppm)		Analysen (Gef. (ber.) (%))	
				<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ ) <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>c</sup>	C	H
IVa	grün	200	57.4	CH <sub>3</sub> 2.40 (t) J(P,H) 10.8 Hz C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.52 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15—7.92 (m)	65.9 (s)	59.3 (59.05)	4.7 (4.64)
IVb	braun	>265	49.2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.52 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.92—7.95 (m)	72.2 (s)	62.9 (62.54)	4.3 (4.51)
Va	grün	138	43.4	CH <sub>3</sub> 2.42 (t) J(P,H) 10.6 Hz C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.48 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.55—7.92 (m)	65.0 (s)	64.8 (64.49)	5.3 (5.08)
Vb	braun	122	40.8	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 5.50 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.08—8.08 (m)	71.8 (s)	67.2 (67.72)	4.5 (4.88)
VI <sup>d</sup>	grün	165	<6	<sup>e</sup> CH <sub>3</sub> 2.2 (d) J(P,H) 10.6 Hz C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> 4.8 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6.67—8.6 (m)	69.0 (d) 82.7 (d) J(P,P) 78.4 Hz	67.4 (67.78)	5.0 (5.15)

<sup>a</sup> Ca.  $10^{-3}$  M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C. <sup>b</sup> CD<sub>3</sub>CN, TMS int. <sup>c</sup> CCl<sub>4</sub>, 86proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. <sup>d</sup> IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CN})$  bei 2110  $\text{cm}^{-1}$ .  
<sup>e</sup> CCl<sub>4</sub>, TMS int.

1.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNCH}_3\text{PR}_2)]\text{BF}_4$  (IVa). 3.02 g (10 mmol) III werden in 50 ml Acetonitril gelöst und mit 4.0 g (10 mmol) IIa versetzt. Nach 30 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen. Ausbeute nach Umkristallisation aus Acetonitril/Ether: 5.18 g (85% d.Th.).

2.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNC}_6\text{H}_5\text{PR}_2)]\text{BF}_4$  (IVb). 3.02 g (10 mmol) III, 4.6 g (10 mmol) IIb, Durchführung wie bei IVa. Ausbeute: 5.44 g (81% d.Th.).

3.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNCH}_3\text{PR}_2)]\text{Cl}$  (Va). 1.88 g (10 mmol) Nickelocen werden in 100 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 4.0 g (10 mmol) IIa versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt abfiltriert, mehrfach mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Acetonitril/Ether: 4.23 g (76% d.Th.).

4.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNC}_6\text{H}_5\text{PR}_2)]\text{Cl}$  (Vb). 1.88 g (10 mmol) Nickelocen, 4.6 g (10 mmol) IIb, Durchführung wie bei Va. Ausbeute: 4.46 g (72% d.Th.).

5.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNCH}_3\text{PR}_2)\text{CN}$  (VI). 4 g (6.57 mmol) IVa werden in 20 ml Benzol suspendiert und mit einer Lösung von 2 g (41.7 mmol) NaCN in 10 ml Wasser versetzt. Nach 10 min Rühren wird die organische Phase abgetrennt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether: 2.1 g (58% d.Th.).

**Dank.** Wir danken Herrn Dr. K. Elgert für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie Bd. 17, Nickelorganische Verbindungen Teil 2, Berlin 1974; P.W. Jolly und G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel Bd. 2, New York, 1974.
- 2 F. Sato und M. Sato, J. Organometal. Chem., 33 (1971) C33.
- 3 F. Sato, T. Uemura und M. Sato, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C25.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 105 (1981) 376.
- 5 A. Salzer, T. Court und H. Werner, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 325.
- 6 Y.A. Ustynyuk, T.E. Voevodskaya, N.A. Zharikova und N.A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 181 (1968) 372.
- 7 N. Kuhn und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 8 (1978) 249; V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1600.
- 8 N. Kuhn, Chemiker-Ztg., im Druck.
- 9 G. Ewart, A.P. Lane, J. McKechnie und D.S. Payne, J. Chem. Soc., (1964) 1543.
- 10 W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber., 101 (1968) 1414.