

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XII\*. 1,3-DICHLOR-2,4-DI-t-BUTYLDIAZADIPHOSPHETIDIN, EIN  
 VIELSEITIG KOORDINIERBARER LIGAND IN CYCLOPENTADIENYL-  
 NICKEL-KOMPLEXEN

N. KUHN\* und M. WINTER

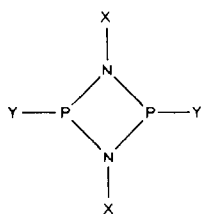
*Fachbereich 6, Chemie, der Universität-Gesamthochschule Duisburg, Bismarckstr. 90,  
 D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. November 1982)

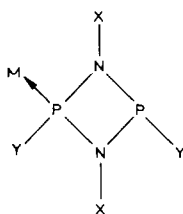
Summary

Cyclopentadienylnickel compounds containing 1,3-dichloro-2,4-di-t-butyl-diazadiphosphetidine are prepared. In these complexes the cyclodiphosphazane acts as a monodentate as well as a chelating and bridging ligand.

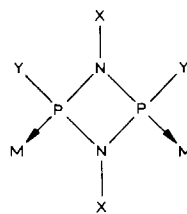
Diazadiphosphetidine (I) [1] haben in letzter Zeit hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Komplexliganden Interesse gefunden [2–6]. Hierbei sind bisher drei Arten der Anbindung des Liganden an das metallische Zentrum bekannt geworden (II bis IV). Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten mehrfunktioneller Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen [7–12] berichten wir nachfolgend über Diazadiphosphetidin-Komplexe dieser Substanzklasse.



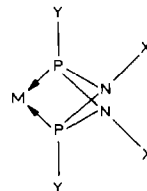
(I)



(II)



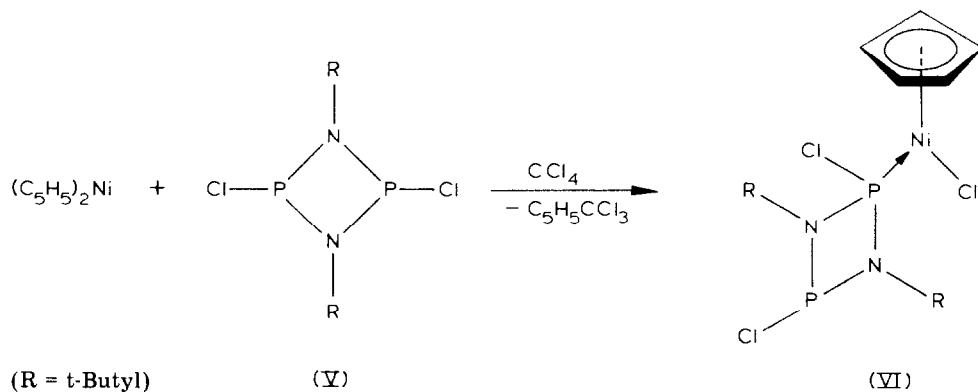
(III)



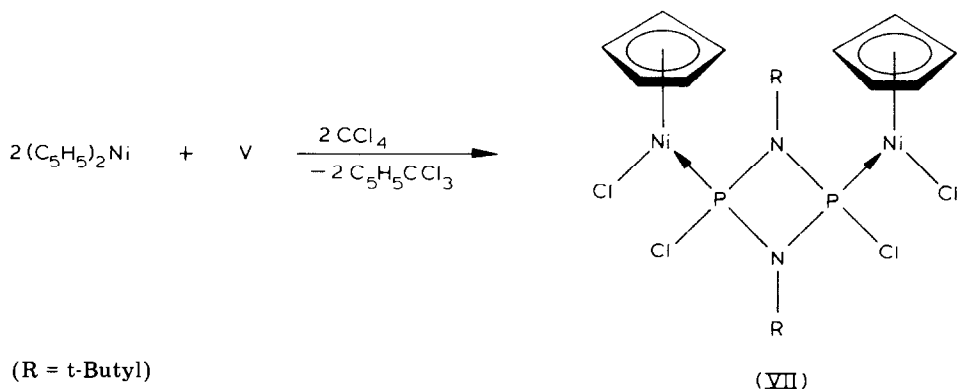
(IV)

\*XI. Mitteilung siehe Ref. 12.

1,3-Dichlor-2,4-di-*t*-butyldiazadiphosphetidin (V) [13,14] reagiert in Gegenwart von  $\text{CCl}_4$  mit Nickelocen im Verhältnis 1/1 unter Bildung des stabilen Neutralkomplexes VI. Die Verbindung zeigt, anders als analoge Komplexe mit den Liganden  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$  [7,15] und  $\text{R}_2\text{PNRPR}_2$  [8] keine Tendenz, den Neutralliganden zweizählig unter Bildung des Komplexkations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L}-\text{L})]^+$  ( $\text{L}-\text{L} = \text{V}$ ) anzubinden. Ebenso unterbleibt die Addition eines weiteren Ligand-Moleküls unter Bildung des Kations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$  (VI,  $\text{L} = \text{V}$ ).



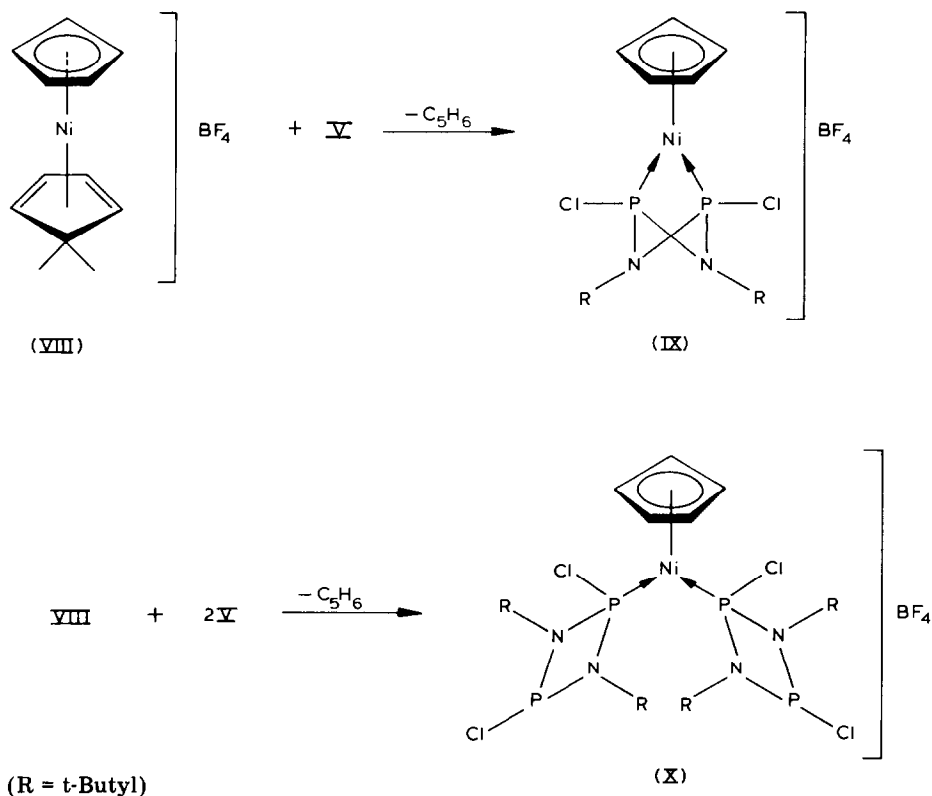
Erfolgt die Umsetzung der gleichen Komponenten im Verhältnis 1/2, wird der Zweikernkomplex VII gebildet\*. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich und zersetzt sich rasch in  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , wobei als Zersetzungsprodukt die einkernige Verbindung VI beobachtet wird.



Ionisch gebaute Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit V als Ligand werden ausgehend vom Dien-Komplex VIII erhalten. So liefert dessen Umsetzung mit V in Abhängigkeit von der Stöchiometrie die Komplexe IX und X. Beide Verbindungen sind im festen Zustand unter Schutzgas einige Zeit lagerbar, zersetzen sich jedoch schnell in Lösung. Im Falle von IX, das in  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bereits nach wenigen Minuten vollständig zerfallen ist, kann X als Zwischen-

\*Da für V im festen Zustand die *cis*-Konfiguration gesichert ist [16], ordnen wir VII versuchsweise ebenfalls die *cis*-Konfiguration zu.

produkt nachgewiesen werden. Vermutlich bewirkt zudem, wie auch beim Versuch zur Synthese von Verbindungen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PCl}_2)_2]\text{BF}_4$  nachgewiesen wurde [17], das Anion einen Halogenaustausch am Phosphoratom des Liganden.



In den Komplexverbindungen VI, VII, IX und X lässt sich der Titelligand quantitativ durch die Phosphane  $\text{PR}_3$  und  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) substituieren.

Unsere Untersuchungen weisen 1,3-Dichlor-2,4-di-t-butyl-diazadiphosphetidin als ungewöhnlich vielseitig koordinierbaren Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen aus. Die  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Gruppierung ihrerseits ist unseres Wissens nach das erste metallische Zentrum, an das sich dieser Ligand sowohl einzähnig als auch chelatisierend und verbrückend anbinden lässt.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Nickelocen [18],  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$  [19] und V [14] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiLCl}$  (VI, L = V). 380 mg (2 mmol) Nickelocen und 550 mg (2 mmol) V werden 2 h in 10 ml  $\text{CCl}_4$  gerührt. Nach Einengen bis zur Trockne wird der Rückstand bei  $-78^\circ\text{C}$  aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 610 mg (70% d. Th.). Roter Feststoff. Schmp.:  $58\text{--}60^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS int.):

$\delta$  (CH<sub>3</sub>) 1.67 ppm (s),  $\delta$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 5.23 ppm (s). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  (PNi) 145.6 ppm,  $\delta$  (P) 173.8 ppm. Gef.: C, 35.87; H, 5.52; Ni, 12.9. C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> ber.: C, 35.95; H, 5.34; Ni, 13.51%.

2. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCl)<sub>2</sub>L (VII, L = V). 380 mg (2 mmol) Nickelocen und 280 mg (1 mmol) V in 20 ml n-Hexan werden mit 0.2 ml CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit wird der Niederschlag abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 580 mg (98% d.Th.). Hellroter Feststoff. Zers. ab 120°C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) 1.67 ppm (s),  $\delta$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 6.40 ppm (s). Gef.: C, 36.19; H, 4.60; Ni, 19.9. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub> ber.: C, 36.42; H, 4.75; Ni, 19.78%.

3. [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiL]BF<sub>4</sub> (IX, L = V). 280 mg (1 mmol) VIII und 280 mg (1 mmol) V werden in 5 ml CHCl<sub>3</sub> bei -30°C gerührt. Nach 10 min Reaktionszeit wird die Lösung filtrierend in 30 ml gekühlten Ether getropft. Der Niederschlag wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 420 mg (86% d. Th.). Dunkelroter Feststoff. Zers. ab 60°C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) 1.73 ppm (s),  $\delta$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 5.43 ppm (s). Molare Leitfähigkeit (10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 25°C): 70.8 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Gef.: C, 32.21; H, 4.28; Ni, 12.6. C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>BCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> ber.: C, 32.15; H, 4.27; Ni, 12.09%.

4. [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (X, L = V). 830 mg (3 mmol) V und 280 mg (1 mmol) VIII werden bei 0°C in 5 ml CHCl<sub>3</sub> 1 h gerührt. Nach Filtrieren wird das Filtrat mit 30 ml Ether versetzt. Das ausgefallene Öl wird dekantierend mit Ether bis zur Bildung eines Feststoffs gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 700 mg (92% d.Th.). Gelbbrauner Feststoff. Zers. ab 60°C. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) 1.70 ppm (s),  $\delta$  (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 5.97 ppm (s). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  (PNi) 145.4 ppm,  $\delta$  (P) 173.5 ppm. Molare Leitfähigkeit (10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 25°C): 100 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Gef.: C, 33.08; H, 5.31; Ni, 8.2. C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>BCl<sub>4</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>NiP<sub>4</sub> ber.: C, 33.15; H, 5.43; Ni, 7.72%.

**Dank.** Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- O.J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. Lab., 28 (1980) 392.
- W. Zeiss und C.H. Feldt, J. Organometal. Chem., 127 (1977) C5.
- P.N. Hawker, L.S. Jenkins und G.R. Willey, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C44.
- L.S. Jenkins und G.R. Willey, J. Chem. Soc. Dalton, (1979) 777.
- J.C.T.R. Burckett St Laurent, H.E. Hosseini, J. Sinclair und J.F. Nixon, Inorg. Chim. Acta, 44 (1980) L17.
- O.J. Scherer und K. Krieger, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1041.
- N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 105 (1981) 376.
- N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 229 (1982) C33.
- N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 234 (1982) C1.
- N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 238 (1982) C53.
- N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 239 (1982) C31.
- N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 243 (1983) C42.
- O.J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. Inter. Ed., 8 (1969) 752.
- R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1414.
- F. Sato und M. Sato, J. Organometal. Chem., 33 (1971) C73.
- K.W. Muir und J.F. Nixon, Chem. Comm., (1971) 1405.
- N. Kuhn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- N. Kuhn, Chemiker-Ztg., 106 (1982) 146.
- N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., im Druck.