

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

**XVI*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT HEXAALKYL-
 PHOSPHORIGSÄURETRIAMID-LIGANDEN**

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 16. Mai 1983)

Summary

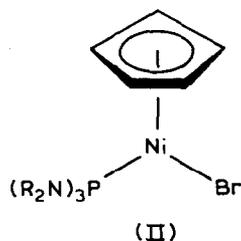
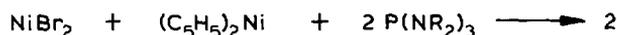
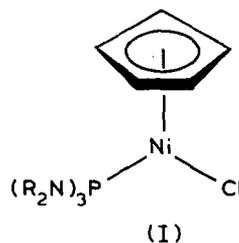
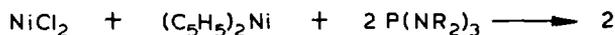
Complexes of the type $C_5H_5Ni(P(NR_2)_3)X$ ($X = Cl, Br, CH_3$) and $[C_5H_5Ni(P(NR_2)_3)_2]PF_6$ ($R = CH_3, C_2H_5$) are prepared. CH_3OH cleaves the phosphorus-nitrogen bond.

Derivate der Phosphorigen Säure sind als Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen bislang fast ausschliesslich in Form der Ester $P(OR)_3$ verwendet worden [1—4]. Erst kürzlich konnte mit 1,3-Dichlor-2,4-di-*t*-butyldiazadi-phosphetid in ein Phosphorigsäureamid koordinativ an die Cyclopentadienylnickel-Einheit gebunden werden [5].

Es zeigte sich nun, dass sich auch Phosphorigsäuretriamide $P(NR_2)_3$ als Liganden in Cyclopentadienylnickelkomplexe einbauen lassen. Allerdings eignen sich die zur Synthese von Verbindungen des Typs $C_5H_5Ni(L)X$ gebräuchlichen Verfahren der Umsetzung von Nickelocen mit den Liganden L in Gegenwart von CX_4 [6] bzw. HX [7] ($X = Cl, Br$) nicht, da die hohe Reaktivität von $P(NR_2)_3$ gegenüber CX_4 und HX die gewünschte Reaktion verhindert.

Hingegen erwies sich das von Yamazaki [1] und Rausch [9] entwickelte Verfahren als geeignet zur Synthese der Titelverbindungen. So werden die Komplexe I und II durch Umsetzung der Halogenide NiX_2 mit Nickelocen und den Liganden $P(NR_2)_3$ in mässiger Ausbeute erhalten.

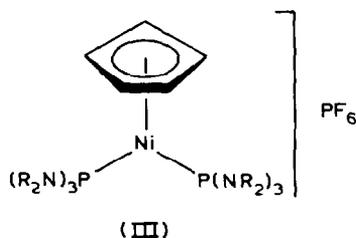
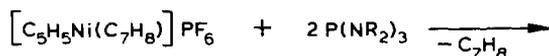
*XV. Mitteilung siehe Ref. 8.



(a: R = CH₃ ; b: R = C₂H₅)

Die entsprechenden Iodokomplexe bilden sich bei der Umsetzung von Nickelocen mit wasserfreiem LiI und P(NR₂)₃.

Die Synthese der Komplexkationen III gelingt durch Substitution des Norbornadien-Liganden in [C₅H₅Ni(C₇H₈)]PF₆.

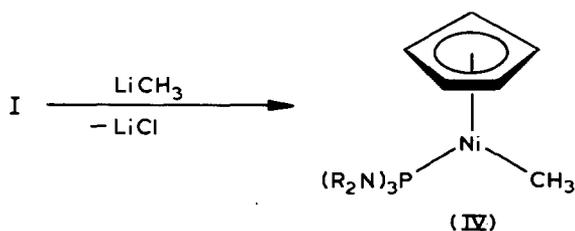


(a: R = CH₃ ; b: R = C₂H₅ ; C₇H₈ = Norbornadien)

Durch analoge Umsetzungen von [C₅H₅Ni(C₇H₈)]BF₄ lassen sich die Kationen III nicht erhalten; möglicherweise erfolgt hier eine partielle Fluorierung des Phosphorigsäureamid-Liganden durch das Anion.

In den im Vergleich zu den entsprechenden Phosphorigsäureester-Komplexen deutlich instabileren Titelverbindungen lassen sich die Amidgruppen durch Umsetzung mit Alkoholen leicht gegen Alkoholat-Gruppen austauschen. Jedoch ist diese Reaktion von Nebenreaktionen begleitet, sodass auf diesem Wege die Synthese von Komplexen mit Liganden P(NR₂)_n(OR)_{3-n} (n = 1,2) nicht gelingt. Die durch Umsetzung von Ia und IIIa mit überschüssigem Methanol erhaltenen Komplexe C₅H₅Ni(P(OR)₃)Cl und [C₅H₅Ni(P(OR)₃)₂]⁺ sind auf anderem Wege leichter zugänglich [2,3].

Durch LiCH₃ lassen sich, wie auch in analogen Phosphit-Komplexen [4], in I die Chlorliganden durch Methylgruppen substituieren. Die hierbei anfallenden Methylnickel-Verbindungen IV lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisieren, konnten jedoch nicht analysenrein erhalten werden.



(a: R = CH₃ ; b: R = C₂H₅)

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Nickelocen [10] und [C₅H₅Ni(C₇H₈)]PF₆ (entspr. [11] unter Verwendung von HPF₆) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen I bis III sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I, II UND III

Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (°C)	¹ H NMR (δ ppm, TMS int.)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	Ni
Ia	46	rot	40	^a CH ₃ 2.43 (d), J 9 Hz C ₂ H ₅ 5.17 (s)	40.65 (40.99)	7.03 (7.21)	18.5 (18.22)
Ib	49	rot	40	^a CH ₃ 0.9 (t), J 6.4 Hz CH ₂ 3.07 (m), C ₂ H ₅ 5.17 (s)	49.92 (50.22)	8.61 (8.69)	15.0 (14.44)
IIa	46	rot	50	vgl. Ia	35.97 (36.01)	6.29 (6.33)	16.00 (16.00)
IIb	55	rot	50	vgl. Ib	45.29 (45.26)	7.84 (7.84)	12.6 (13.02)
IIIa ^c	92	gelbbraun	110	^b CH ₃ 2.63 (m) C ₂ H ₅ 5.23 (s)	34.18 (34.30)	6.89 (6.96)	10.0 (9.86)
IIIb ^d	92	gelbbraun	110	^b CH ₃ 1.1 (m), CH ₂ 3.3 (m) C ₂ H ₅ 5.23 (s)	45.50 (45.61)	8.44 (8.60)	7.91 (7.69)

^a C₆H₆, ^b CD₃NO₂, ^c λ 38.0 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ (10⁻³ M in CH₂Cl₂ bei 25°C), ^d λ 37.6 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ (10⁻³ M in CH₂Cl₂ bei 25°C).

Zur Synthese von I und II wird 1 mmol wasserfreies Nickelhalogenid in 10 ml THF mit 2 mmol des Liganden versetzt und 3 h unter Rückfluss gekocht. Der so erhaltenen Lösung wird 1 mmol Nickelocen zugesetzt. Nach 30 min Sieden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ether (a) bzw. Petrolether (b) extrahiert. Die Verbindungen kristallisieren nach Einengen aus der Lösung bei -78°C.

Zur Synthese von III wird 1 mmol [C₅H₅Ni(C₇H₈)]PF₆ mit 2 mmol des Liganden in 10 ml Ether 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Filtrieren verbliebene Rückstand wird mehrfach mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Zur Synthese von IV werden die Komplexe I in Ether mit der stöchiometrischen Menge LiCH₃ versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur

wird zur Trockne eingeengt. Der verbliebene Rückstand wird in Benzol aufgenommen und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben die Komplexe IV in Form roter Öle, die auch durch Umkristallisation nicht kristallin erhalten wurden. Beim Versuch chromatographischer Reinigung erfolgte Zersetzung. ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): IVa δ (NiCH₃) -0.5 ppm (d), J(P,H) 4.5 Hz, δ (NCH₃) 2.4 ppm (d), J(P,H) 9 Hz, δ (C₅H₅) 5.23 ppm (s); IVb δ (NiCH₃) -0.56 ppm (d), J(P,H) 4.6 Hz, δ (CH₃) 0.9 ppm (t), J(H,H) 7 Hz, δ (CH₂) 3.0 ppm (m), δ (C₅H₅) 5.2 ppm (s).

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

Literatur

- 1 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **6** (1966) 86.
- 2 V. Harder und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, **56** (1973) 1800.
- 3 A. Salzer und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **2** (1972) 249.
- 4 N. Kuhn und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **8** (1978) 249.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) C47.
- 6 Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova und N. A. Usynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **181** (1968) 372; N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, **105** (1981) 376.
- 7 M. Van den Akker und F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86** (1967) 897; N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, **106** (1982) 438.
- 8 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **249** (1983) C28.
- 9 M. D. Rausch, Y. F. Chang und H. B. Gordon, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1355.
- 10 N. Kuhn, *Chemiker-Ztg.*, **206** (1982) 146.
- 11 H. Werner und A. Salzer, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **2** (1972) 239; A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **54** (1973) 325.