

## Preliminary communication

---

### SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

#### XIX\*. ZUR REAKTION VON $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)]\text{BF}_4$ MIT TRIMETHYLPHOSPHAN

N. KUHN\*, U. SCHWENK, M. WINTER,

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

und R. MYNOTT

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D 4330 Mülheim (Ruhr) (B. R. D.)*

(Eingegangen den 26. September 1983)

#### Summary

Trimethylphosphane adds to  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)]\text{BF}_4$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$  = norbornadiene) to give the complex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8\text{P}(\text{CH}_3)_3)]\text{BF}_4$  containing a  $\sigma, \pi$ -bonded ligand. NMR spectra are reported.

---

Während Komplexe des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{dien})]\text{BF}_4$  (I) mit Neutralliganden unter Verdrängung des Diens reagieren und sich somit als Ausgangsverbindungen zur Synthese der Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L}-\text{L})]^+$  eignen [1–5], wird durch Umsetzung von II mit  $\text{CH}_3\text{O}^-$  der Neutralkomplex III mit  $\sigma, \pi$ -gebundenen Liganden erhalten [6]. Offenkundig sind auch Neutralliganden zum Angriff auf den Dien-Liganden in II befähigt. So wird durch Zugabe von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  zu II in Aceton das Komplexkation IV ausgefällt, das eine zu III analoge Struktur aufweist.

Die für IV angegebene Struktur wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gestützt: Es werden neun Signale beobachtet, wovon C(7) (Multiplizität),  $\text{PMe}_3$  (Multiplizität und Intensität) und Cp (Intensität) eindeutig zuzuordnen sind. Die restlichen Signale, die alle in der Gated-entkoppelten Aufnahme Dubletts sind, sind unter Berücksichtigung der Grösse der Kopplungen  $^1J(\text{CH})$  und  $J(\text{PC})$  zuzuordnen. Infolge der Komplexierung der Doppelbindung am Nickel werden die Signale von C(5) und C(6) von schätzungsweise 136 ppm (nicht komplexiert) um ca. –53

---

\*XVIII. Mitteilung: Ref. 11.

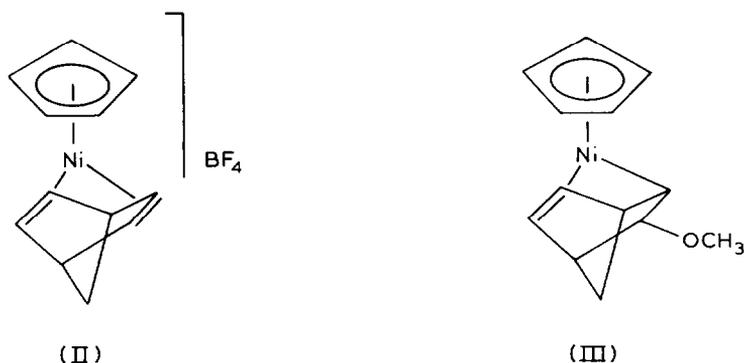


TABELLE 1

<sup>13</sup>C-NMR Daten<sup>a</sup> für IV

Kohlenstoff	$\delta$	$J_{PC}$ (Hz)	$^1J_{CH}$ (Hz)
1 <sup>b</sup>	44.86 (d)	—	149 ± 2
2	1.30 (d)	14.1	155 <sup>c</sup>
3	52.25 (d)	17.4	144 ± 3
4 <sup>b</sup>	44.42 (d)	—	150 ± 2
5	82.76 (d)	21.4	173 ± 4
6	50.62 (d)	3.1	176 ± 3
7	50.08 (t)	—	133 ± 2
CH <sub>3</sub>	8.75 (q)	51.8	133 ± 2
Cp	92.56 (d)	—	176 ± 1

<sup>a</sup> Bruker WM-300 NMR Spectrometer, Messfrequenz 75.5 MHz bei 40°C; Chemische Verschiebungen rel. zu TMS (int.) Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Die Zuordnung von C<sub>1</sub>/C<sub>4</sub> erfolgt versuchsweise.

<sup>c</sup> Teilweise überlagert.

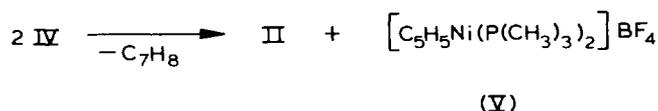
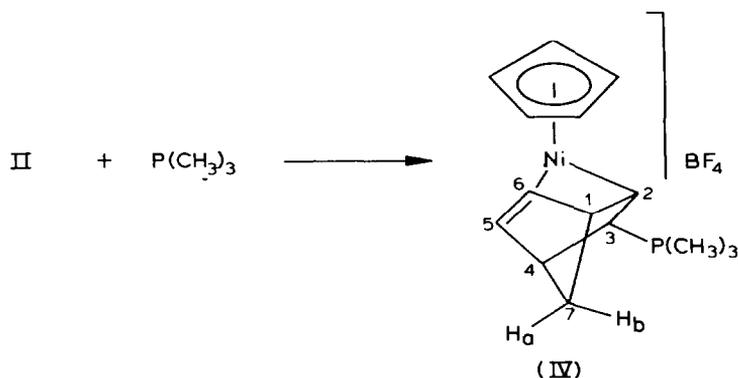
bzw. -85 ppm auf 82.8 bzw. 50.6 ppm verschoben. Ähnliche Komplexierungs-shifts sowie eine Lage des am Ni  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffs zu relativ hohem Feld sind bei CpNi( $\eta^1, \eta^2$ -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) beobachtet worden [7] und sind offensichtlich charakteristisch für solche  $\eta^1, \eta^2$ -3-Alkenyl-Komplexe. Da die Kopplung  $^3J(PC(5))$  (21.4 Hz), aber keine Kopplung  $^3J(PC(7))$  beobachtet wird, muss die P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe *exo*-gebunden sein.  $^1J(PC(3))$  beträgt nur 17.4 Hz, obwohl eine Kopplungskonstante von 40–55 Hz zu erwarten wäre [8].

Möglicherweise steht dieser niedrige Wert in Zusammenhang sowohl mit der Geometrie des bicyclischen Liganden als auch mit einer relativ schwachen Bindung P–C(3).

IV ist in Nitromethan längere Zeit haltbar, zersetzt sich jedoch rasch in anderen polaren Solventien, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Donorfähigkeit des Lösungsmittels steigt ( $\tau_{1/2}$  in CH<sub>3</sub>CN ca. 1 min, in CHCl<sub>3</sub> ca. 1 h).

Hierbei erfolgt Symmetrisierung zur Ausgangsverbindung II und dem Komplexkation V, das auch als einziges Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von II mit Trimethylphosphan in Acetonitril oder Chloroform erhalten wird.

Bei Umsetzungen von anderen Dienkomplexen I (dien = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) mit Trimethylphosphan wird die Bildung von zu IV analogen Verbindungen nicht beobachtet; II reagiert mit anderen P-Donorliganden auch in Aceton ausschliesslich zu



Komplektionen des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$  [5,9]. Es erscheint daher denkbar, dass IV durch seine geringe Löslichkeit in Aceton an einer nachfolgenden Symmetrisierung gehindert wird, der die besser löslichen Primäraddukte anderer Phosphane und Dienkomplexe I spontan unterliegen. In diesem Falle stellen Verbindungen des Typs IV Zwischenstufen bei der Reaktion von Dienkomplexen I mit Neutral-liganden dar, für die IV als erster Vertreter isoliert werden konnte.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)]\text{BF}_4$  [1] und  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  [10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8\text{P}(\text{CH}_3)_3)]\text{BF}_4$  (IV). 0.30 g (1 mmol) II werden in 5 ml Aceton mit 0.97 ml (1 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  versetzt. Nach 2 min wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton/Nitromethan/Ether: 0.2 g (53% d.Th.). Orangegelbe Nadeln. Zers. ab  $127^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , TMS int.):  $\delta$  (H(7a)) 1.22 ppm (d),  $J$  10 Hz,  $\delta$  (H(7b)) 1.65 ppm (d),  $J$  10 Hz,  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) 1.73 ppm (d),  $J$  13.5 Hz,  $\delta$  (H(2)) 2.05 ppm,  $\delta$  (H(3)) 2.88 ppm,  $\delta$  (H(1), H(4)) 3.08, 3.28 ppm,  $\delta$  (H(5)), H(6)) 5.11 ppm (d),  $J$  4 Hz, 5.34 ppm,  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 5.31 ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  -11.7 ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 1. Gef.: C, 46.90, H, 5.65; Ni, 15.3.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{NiP}$  ber.: C, 47.56; H, 5.86; Ni, 15.50%.

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

### Literatur

1. A. Salzer, T. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 325.
2. N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) C33.

- 3 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C1; 238 (1982) C53; 239 (1982) C31; 243 (1983) C43, C47, C83.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 73.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 106 (1982) 438.
- 6 G. Parker, A. Salzer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 131.
- 7 H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 8 B.E. Mann und B.F. Taylor, <sup>13</sup>C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1981.
- 9 N. Kuhn, U. Schwenk und M. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C15.