

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN, XXVI*. $C_5H_5Ni(PH_3)I$ UND $[C_5H_5Ni(PH_3)_2]BF_4$, ISOLIERBARE PHOSPHAN- KOMPLEXE DES ZWEIWERTIGEN NICKELS

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 5. November 1985)

Summary

Treatment of nickelocene with phosphonium iodide gives $C_5H_5Ni(PH_3)I$ which may be converted into the cation $[C_5H_5Ni(PH_3)_2]^+$. The weak donor properties of PH_3 are demonstrated by the reactivity and NMR data of both complexes.

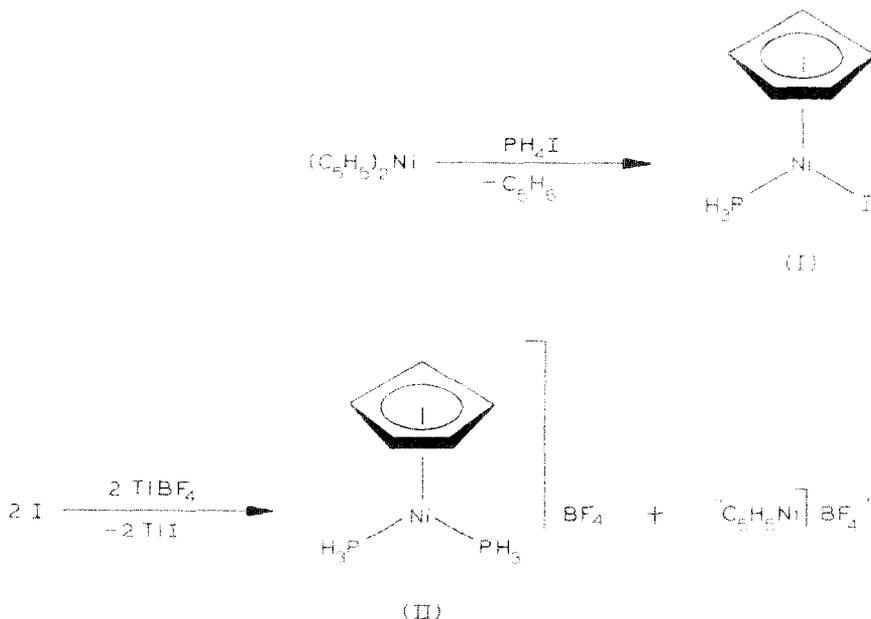
Triorganylphosphane PR_3 ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) bilden mit Nickel Komplexverbindungen, die nach Anzahl und Stabilität ein herausgehobenes Kapitel in der Koordinationschemie bilden [1,2]. Die gegenüber seinen organischen Derivaten drastisch verminderte Basizität der Stammverbindung PH_3 hat sich zur Stabilisierung des Komplextyps $NiL_{4-n}(PH_3)_n$ ($n = 1,2$) als hinreichend erwiesen [3,4]; die Existenz von $Ni(PH_3)_4$ bei tiefen Temperaturen ist experimentell gesichert [5]. Phosphan-Komplexe des zweiwertigen Nickels, etwa der Zusammensetzung $Ni(PH_3)_2R_2$, dienen als Modellsubstanzen zur Berechnung katalytisch interessanter reduktiver Eliminierungen [6], sind jedoch bisher nach unserer Kenntnis weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen worden.

Untersuchungen mittels Ionencyclotronresonanz-Spektroskopie zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen der Basizität von Neutralliganden L und der Stabilität ihrer Komplexkationen $CpNi(L)L'^+$ [7]; tatsächlich erreicht die hier beobachtete Bindungsenergie $CpNi-L^+$ im Phosphan-Komplex die Untergrenze der Messbarkeit bei Betrachtung der Reaktion $CpNiNO^+ + L \rightleftharpoons CpNiL^+ + NO$.

Wir fanden nun, dass sich PH_3 dennoch unter Bildung isolierbarer Komplexverbindungen an das $CpNi$ -Fragment koordinieren lässt. Der durch Umsetzung

*XXV. Mitteilung: V.M. de Bellis, N. Kuhn und M. Winter, *Inorg. Chim. Acta*, 104 (1985) L11.

von Nickelocen mit Phosphoniumiodid in guten Ausbeuten erhaltliche Neutralkomplex $C_5H_5Ni(PH_3)I$ (I) zersetzt sich in Lösung wie im festen Zustand ab ca. $0^\circ C$, ist jedoch in Substanz bei $-30^\circ C$ unter Schutzgas unzersetzt lagerbar.



Der Verlauf des thermischen Abbaus von I ist nicht zweifelsfrei geklärt: als Zersetzungsprodukte konnten Phosphan und metallisches Nickel sicher nachgewiesen werden, nicht aber Nickelocen, Nickeliodid oder Mehrkernkomplexe des Typs $[C_5H_5Ni(PH_2)]_n$ [8]. Offenbar ist im zunächst nach Abspaltung des Neutralliganden verbliebenden Fragment $CpNiI$ die reduktive Eliminierung der Liganden gegenüber der Valenzdisproportionierung zu Nickelocen und Nickeliodid bevorzugt. Ein ähnlicher Vorgang wurde beim Zerfall der ebenfalls instabilen Komplexe $C_5H_5Ni(SR_2)I$ [9,10] beobachtet, während die Zersetzung von $C_5H_5Ni(NR_3)I$ zu Nickelocen und Nickel(II)-Aminkomplexen führt [10,11].

Die gegenüber $CpNiI$ erhöhte Acidität des Koordinationszentrums in $CpNiPH_3^+$ sollte die Koordination eines weiteren Phosphan-Liganden erleichtern und, wie für analoge Komplexe des Dimethylsulfans beobachtet [9,10], zum im Vergleich mit dem Neutralkomplex I stabileren Kation $CpNiL_2^+$ führen. Tatsächlich wird jedoch mit der Koordinierung von zwei Phosphan-Liganden an die Cyclopentadienylnickel-Einheit in II, das durch Iodid-Abstraktion aus I erhältlich ist*, offenbar der untere Schwellenwert der zur Stabilisierung noch hinreichenden Elektronendichte am Koordinationszentrum erreicht, wie die gegenüber dem Neutralkomplex $C_5H_5Ni(PH_3)I$ (I) noch erhöhte Zersetzlichkeit des Kations $[C_5H_5Ni(PH_3)_2]^+$ (II) zeigt.

Die schwachen Donoreigenschaften von PH_3 sind in den NMR-Spektren von I und II sichtbar; die Lage des Cyclopentadienylsignals ist gegenüber entsprechenden Trialkylphosphankomplexen um ca. 0.4 ppm zu tiefem Feld ver-

*Zum Mechanismus der Reaktion vgl. die Diskussion der Zwischenstufe $CpNiL_2^+$ in [12].

schoben. Die in I beobachtete Kopplungskonstante $^1J(\text{P,H})$ von 355 Hz ist deutlich grösser als die für den Komplextyp $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{L}_2$ [4] ermittelten Werte (ca. 300 Hz). Bei der Koordinierung eines weiteren Phosphan-Liganden tritt eine drastische Verminderung um ca. 140 Hz ein, die für die Komplexe $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{L}_2$ gegenüber $\text{Ni}(\text{PH}_3)_3$ nicht beobachtet wird. Die Annäherung der im Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]^+$ (II) beobachteten Kopplung von 210 Hz an den Wert des nicht koordinierten Liganden (PH_3 $^1J(\text{P,H})$ 188 Hz) werten wir als spektroskopisch sichtbaren Ausdruck der sehr schwachen Bindung des Phosphans an das Koordinationszentrum des Komplexkations.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PH}_3)\text{I}$. 0.19 g (1 mmol) Nickelocen und 0.16 g (1 mmol) Phosphoniumiodid werden in 10 ml Chloroform bei -20°C 5 h gerührt und anschliessend bei gleicher Temperatur filtriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels resultierende Rückstand wird bei -30°C aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 0.21 g (75% d.Th.). Roter Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 bei -20°C): $\delta(\text{PH}_3)$ 4.25 ppm (d), $^1J(\text{P,H})$ 355.1 Hz; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.47 ppm (s). Gef.: C, 20.84, H, 2.7, Ni, 20.5. $\text{C}_5\text{H}_5\text{INiP}$ ber.: C, 21.09, H, 2.84, Ni, 20.62%.

2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]\text{BF}_4$ (II). 0.285 g (1 mmol) I werden in 10 ml Methylenchlorid bei -30°C mit 1.46 g (5 mmol) TlBF_4 versetzt. Nach 20 min wird das Filtrat der Lösung bei -30°C mit 20 ml Ether versetzt und der resultierende Feststoff isoliert. Ausbeute 0.106 g (76% d.Th.). Grüner Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 bei -20°C): $\delta(\text{PH}_3)$ 4.67 ppm (d), $^1J(\text{P,H})$ 210 Hz; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.7 ppm (s). Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether bei -50°C lassen sich geringe Mengen des analysenreinen Produkts gewinnen. Gef.: C, 21.32, H, 3.67. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{NiP}_2$ ber.: C, 21.56, H, 3.99%.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 6, Oxford, 1982; P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, New York, 1974; Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Nickelorganische Verbindungen, Teil 1 und 2, Berlin 1974/75.
- 2 C.A. McAuliffe, Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, London, 1973; C.A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Amsterdam, 1979.
- 3 M. Bigorgne, A. Loutellier und M. Pankowski, J. Organomet. Chem., 23 (1970) 201; I.H. Sabherval und A.B. Burg, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5 (1969) 259; P.L. Timms, J. Chem. Soc., A, (1970) 2526.
- 4 R.A. Schunn, Inorg. Chem., 12 (1973) 1573.
- 5 M. Trabelsi, A. Loutellier und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem., 40 (1972) C45; 133 (1977) 201; M. Trabelsi und A. Loutellier, J. Mol. Struct., 43 (1978) 151.
- 6 R.J. McKinney, D.L. Thorn, R. Hoffmann und A. Stockis, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2595; K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto und K.J. Stille, Bull. Chem. Soc. Jap., 54 (1981) 1857; A.C. Balazs, K.H. Johnson und G.M. Whitesides, Inorg. Chem., 21 (1982) 2162.
- 7 R.R. Corderman und J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3998.
- 8 H. Schäfer, J. Zipfel, B. Migula und D. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem., 501 (1983) 111.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 73.
- 10 M. Winter, Dissertation Duisburg 1984.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 276 (1984) C16.
- 12 N. Kuhn und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 8 (1978) 249.