

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

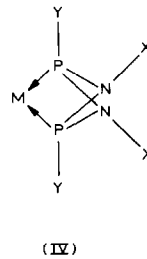
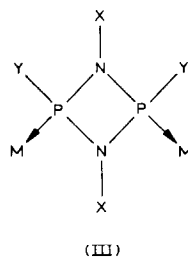
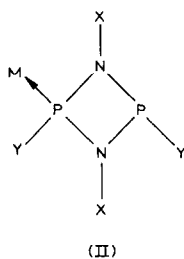
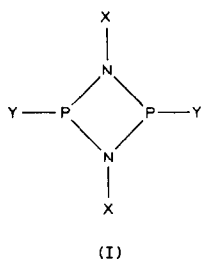
Fachbereich 6, Chemie, der Universität-Gesamthochschule Duisburg, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. November 1982)

Summary

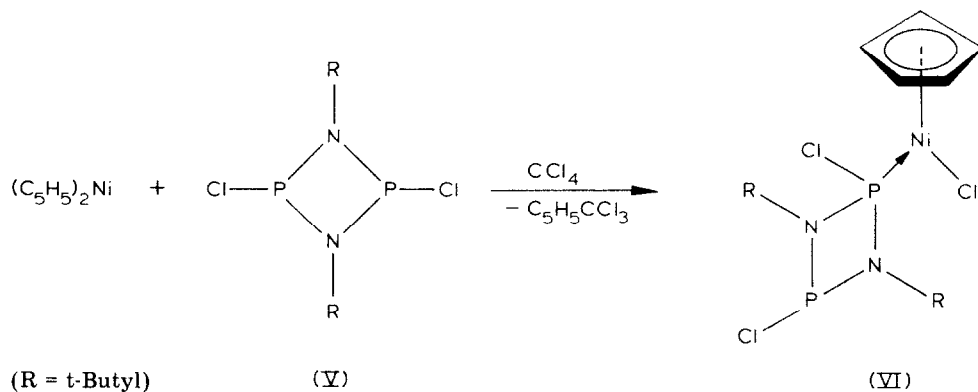
Cyclopentadienylnickel compounds containing 1,3-dichloro-2,4-di-*t*-butyldiazadiphosphetidine are prepared. In these complexes the cyclodiphosphazane acts as a monodentate as well as a chelating and bridging ligand.

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.

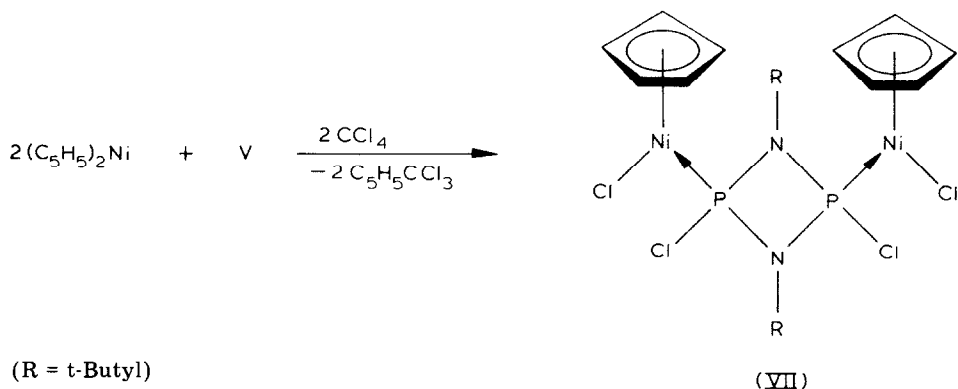


*XI. Mitteilung siehe Ref. 12.

1,3-Dichlor-2,4-di-*t*-butyldiazadiphosphetidin (V) [13,14] reagiert in Gegenwart von 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 R_2PNRPR_2 [8] keine Tendenz, den Neutralliganden zweizählig unter Bildung des Komplexkations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L-L})]^+$ ($\text{L-L} = \text{V}$) anzubinden. Ebenso unterbleibt die Addition eines weiteren Ligand-Moleküls unter Bildung des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ (VI, $\text{L} = \text{V}$).



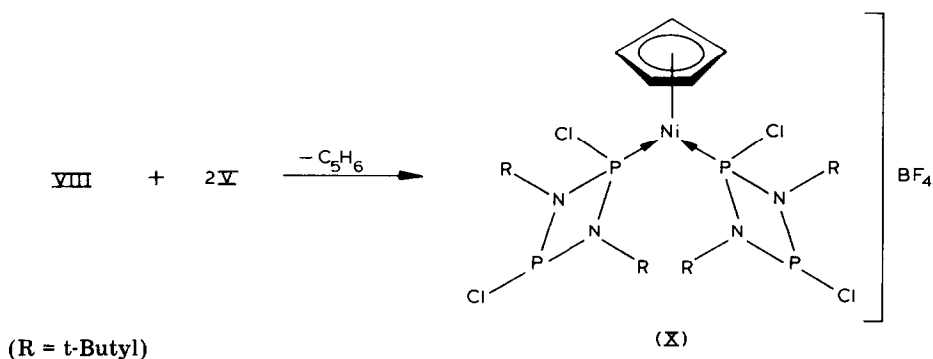
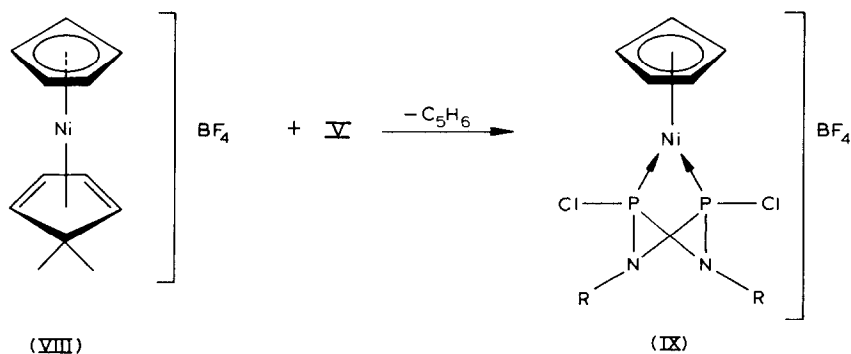
Erfolgt die Umsetzung der gleichen Komponenten im Verhältnis 1/2, wird der Zweikernkomplex VII gebildet*. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich und zersetzt sich rasch in CHCl_3 bzw. CH_3NO_2 , wobei als Zersetzungsprodukt die einkernige Verbindung VI beobachtet wird.



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 CHCl_3 bzw. CH_3NO_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 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PCl})_2]\text{BF}_4$ 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 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-butylphosphorinane 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 CCl_4 gerührt. Nach Einengen bis zur Trockne wird der Rückstand bei -78°C aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 610 mg (70% d. Th.). Roter Feststoff. Schmp.: $58-60^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.):

δ (CH₃) 1.67 ppm (s), δ (C₅H₅) 5.23 ppm (s). ³¹P-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext.): δ (PNi) 145.6 ppm, δ (P) 173.8 ppm. Gef.: C, 35.87; H, 5.52; Ni, 12.9. C₁₃H₂₃Cl₃N₂NiP₂ ber.: C, 35.95; H, 5.34; Ni, 13.51%.

2. (C₅H₅NiCl)₂L (VII, L = V). 380 mg (2 mmol) Nickelocen und 280 mg (1 mmol) V in 20 ml n-Hexan werden mit 0.2 ml CCl₄ 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. ¹H-NMR (CD₃NO₂, TMS int.): δ (CH₃) 1.67 ppm (s), δ (C₅H₅) 6.40 ppm (s). Gef.: C, 36.19; H, 4.60; Ni, 19.9. C₁₈H₂₈Cl₄N₂Ni₂P₂ ber.: C, 36.42; H, 4.75; Ni, 19.78%.

3. [C₅H₅NiL]BF₄ (IX, L = V). 280 mg (1 mmol) VIII und 280 mg (1 mmol) V werden in 5 ml CHCl₃ 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. ¹H-NMR (CD₃NO₂, TMS int.): δ (CH₃) 1.73 ppm (s), δ (C₅H₅) 5.43 ppm (s). Molare Leitfähigkeit (10⁻³ M in CH₃NO₂ bei 25°C): 70.8 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. Gef.: C, 32.21; H, 4.28; Ni, 12.6. C₁₃H₂₃BCl₂F₄N₂NiP₂ ber.: C, 32.15; H, 4.27; Ni, 12.09%.

4. [C₅H₅NiL₂]BF₄ (X, L = V). 830 mg (3 mmol) V und 280 mg (1 mmol) VIII werden bei 0°C in 5 ml CHCl₃ 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. ¹H-NMR (CD₃NO₂, TMS int.): δ (CH₃) 1.70 ppm (s), δ (C₅H₅) 5.97 ppm (s). ³¹P-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext.): δ (PNi) 145.4 ppm, δ (P) 173.5 ppm. Molare Leitfähigkeit (10⁻³ M in CH₃NO₂ bei 25°C): 100 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹. Gef.: C, 33.08; H, 5.31; Ni, 8.2. C₃₁H₄₁BCl₄F₄N₄NiP₄ 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

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