

Phosphorliganden

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601775
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601775Unerwartete Reaktivität von $[(\eta^5-1,2,4-t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Ni}(\eta^3-\text{P}_3)]$ gegenüber Hauptgruppen-Nucleophilen und durch Reduktion

Eric Mädl, Gábor Balázs, Eugenia V. Peresyphina und Manfred Scheer*

Professor Peter Klüfers zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**1**; $\text{Cp}''' = \eta^5-1,2,4-t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$) mit Kalium ergibt das Komplexanion $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2,2}-\text{P}_8)]^{2-}$ (**2**), das eine Realgar-ähnliche P_8 -Einheit enthält. Wenn **1** mit NaNH_2 als Nucleophil reagiert, wird der anionische Tripeldecker-Sandwichkomplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}-\text{P}_3)]^-$ (**3**) mit einem *cyclo*- P_3 -Mitteldeck erhalten. Na[**3**] kann anschließend mit AgOTf zum neutralen Tripeldecker-Komplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}-\text{P}_3)]$ (**4**) oxidiert werden. Im Unterschied dazu reagiert **1** mit LiPPh_2 zur anionischen Verbindung $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2,2}-\text{P}_6\text{PPh}_2)]^-$ (**5**), einem Komplex, der ein bicyclisches P_7 -Fragment enthält, welches durch zwei $\text{Cp}'''\text{Ni}$ -Einheiten überdacht wird. Die Protonierung von Li[**5**] mit HBF_4 führt zum neutralen Komplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2,2}-\text{HP}_6\text{PPh}_2)]$ (**6**). Durch Zugabe von LiNMe_2 zu **1** wird $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^2-\text{P}_3\text{NMe}_2)]^-$ (**7**) zugänglich, ein Komplex, der sich infolge des nucleophilen Angriffs an den *cyclo*- P_3 -Ring von **1** bildet. Die Komplexe K₂[**2**], Na[**3**], **4**, **6** und Li[**7**] wurden vollständig charakterisiert.

Die stöchiometrische und katalytische Reaktivität von metallorganischen Verbindungen ist eines der aktivsten Forschungsgebiete der Chemie. Die Methin-Einheit CH ist über die Isolobalbeziehung mit dem „nackten“ P-Atom verwandt. Deshalb haben gemischte, P und CR enthaltende Komplexe beachtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen,^[1] und neuartige Zugänge zu phosphor- und arsenreichen Ausgangsstoffen^[2] haben neue Wege für die Feineinstellung solcher gemischter Komplexe eröffnet. Im Vergleich mit den isolobalen CH-Fragmenten sind die Ring-P-Atome infolge ihrer stereochemisch aktiven freien Elektronenpaare zusätzlich in der Lage, an Lewis-azide Einheiten zu koordinieren, was sie zu wertvollen Edukten in der Koordinationschemie^[3] und Katalyse macht.^[4] Die All-Phosphor- oder All-Arsen-Analoga solcher Liganden sind in metallorganischen Komplexen von

einzigartigem Interesse, da sie beispiellose Koordinationspolymere bilden können,^[5] die ihrerseits als molekulare Kapseln zur Stabilisierung andernfalls instabiler oder unbekannter Moleküle dienen.^[6] Wird allerdings die Fünffach-Symmetrie ausgenutzt, wie im Fall von Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$, ist die Bildung von riesigen molekularen Nanoclustern mit Fulleren-artiger Topologie möglich.^[7]

Unlängst wurde das Redoxverhalten von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ untersucht, was zu den dianionischen Komplexen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4-\text{P}_5)]^{2-}$ und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4,4}-\text{P}_{10})]^{2-}$ sowie zu der dikationischen Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\eta^{5,5}-\text{P}_{10})]^{2+}$ führte.^[8] Dieses elektrochemische Verhalten weicht von der Reaktivität der phosphorfreien Verbindung Ferrocen ab.^[9] Wurden jedoch Hauptgruppennucleophile mit Pentaphosphaferrocen umgesetzt, konnte eine neue Reaktivitätsrichtung gefunden werden und dadurch vielfältige Funktionalisierungen und unerwartete Verknüpfungen realisiert werden.^[10] Die Nucleophile addieren an den *cyclo*- P_5 -Liganden, was zu einer „Briefumschlagskonformation“ des Ringes führt. Bei Verwendung organischer Nucleophile bilden sich P-C-Bindungen – ein erster Schritt zur Umwandlung in Organophosphorliganden. Somit stellte sich die Frage, ob diese Reaktivität auf das Pentaphosphaferrocen beschränkt ist, oder, wenn ausdehnbar, welche Bandbreite und Perspektiven sich damit eröffnen würden.

$[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**1**; $\text{Cp}''' = \eta^5-1,2,4-t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$) scheint ein erfolgversprechender Ausgangsstoff zu sein, um diese Thematik zu untersuchen. Basierend auf DFT-Rechnungen wird eine rege Reaktivität gegenüber Hauptgruppennucleophilen oder Reduktionsreagentien erwartet. Das HOMO von **1** zeigt keinerlei Donoreigenschaften der P-Atome (Abbildung 1), was mit unseren erfolglosen Versuchen in Einklang steht, diese Verbindung für supramolekulare Aggregationen zu nutzen. Das LUMO ist jedoch an der *cyclo*- P_3 -Einheit lokalisiert, ähnlich zum Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$,^[11]

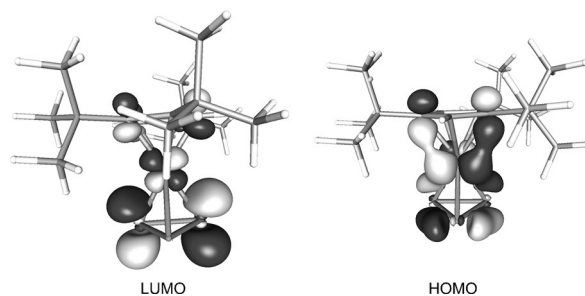


Abbildung 1. Ausgewählte Molekülorbitale von **1**, berechnet auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau der Theorie.

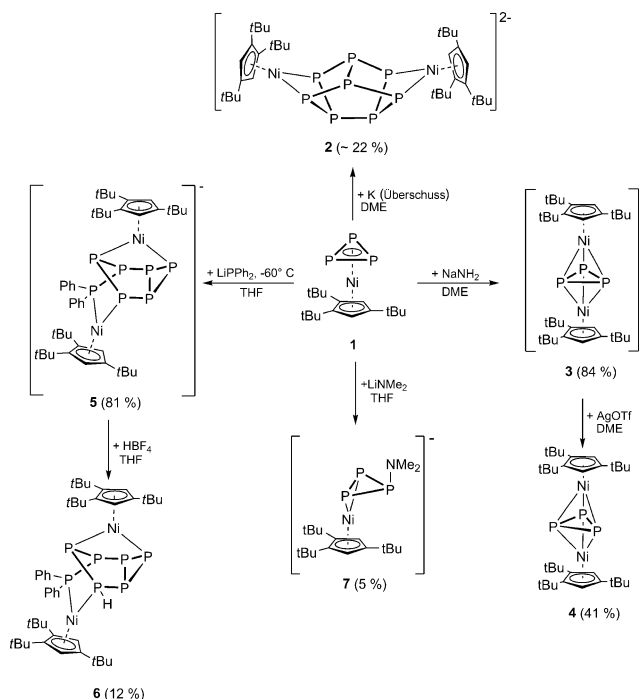
[*] Dr. E. Mädl, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93051 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.scheer@ur.de
Homepage: <http://www.ur.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/>

Dr. E. V. Peresyphina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)
und
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, 630090 Novosibirsk (Russland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601775> zu finden.

was darauf hinweist, dass eine Reduktion oder ein nucleophiler Angriff am Phosphor-Ring erfolgen sollte.

Hier berichten wir über die Reduktion von **1**, bei der erstmals eine komplette strukturelle Umordnung und Neuordnung eines *cyclo-P_n*-Ligandkomplexes erfolgt, wobei ein beispielloser dianionischer zweikerniger Komplex mit einem Realgar-artigen P₈-Strukturmotiv zugänglich wird. Weiterhin führt die Reaktion mit Nucleophilen zu einer strukturellen Umordnung, wobei entweder ein anionischer Tripeldecker-Sandwichkomplex gebildet oder – mit [PPh₂][–] als Nucleophil – nach der Addition eine Ringerweiterung beobachtet wird, die einen neuen P₇Ph₂-Liganden ergibt, der durch zwei Cp^{'''}Ni-Einheiten koordiniert wird (Schema 1). Diese unerwarteten Ergebnisse zeigen das Potenzial von **1** als phosphorbasierter Baustein mit diversen strukturellen Reorganisationen.



Schema 1. Reaktivität von **1** gegenüber unterschiedlichen Nucleophilen, Kalium und deren Folgereaktionen. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Reduktion von **1** mit Kalium bilden sich K₂[**2**] und der Tripeldeckerkomplex K[**3**] im Verhältnis 1:5. Die Verbindung K₂[**2**] zeigt infolge der C_{2v}-Symmetrie ein AA'MM'XX'X''X'''-Spinsystem im ³¹P-NMR-Spektrum mit Multipletts bei 30.6, 10.1 und –17.9 ppm. Die Zuordnung der AA'- und MM'-Signale erfolgte durch die Simulation des ³¹P-NMR-Spektrums.^[12] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Zugabe von 18-Krone-6 zu einer Lösung aus K₂[**2**] in DME erhalten. Die Molekülstruktur von [K₂(18-c-6)₂(DME)] [**2**] zeigt ein Realgar-artiges P₈-Gerüst, das durch zwei Cp^{'''}Ni-Fragmente mit je 15-Valenzelektronen (VE) koordiniert wird (Abbildung 2). Während einige wenige Komplexe bekannt sind, die ein P₈-Strukturmotiv enthalten,^[13] ist dieser die erste ionische Ver-

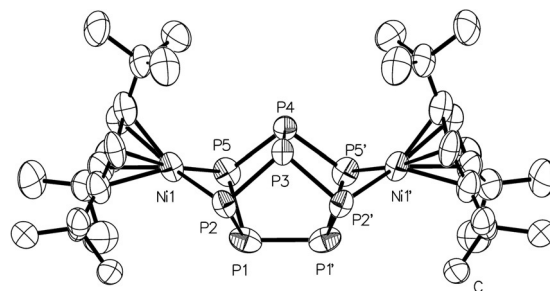


Abbildung 2. Molekülstruktur des anionischen Teils von [K₂(18-c-6)₂(DME)] [**2**]. H-Atome, die an Kohlenstoff gebunden sind, sind aus Übersichtsgründen weggelassen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.191(3), P1–P5 2.206(3), P1–P1' 2.243(4), P2–P3 2.200(2), P3–P4 2.212(3), P4–P5 2.210(2), P4–P5 2.211(2), Ni1–P2 2.216(2); P2–P1–P5 84.87(9), P2–P1–P1' 103.93(7), P5–P1–P1' 104.35(8), P1–P2–P3 98.46(10), P1–P2–Ni1 85.26(9), P3–P2–Ni1 102.70(9), P2–P3–P2' 97.12(14), P2–P3–P4 100.09(10), P5–P4–P5' 98.02(15), P5–P4–P3 99.64(10), P1–P5–P4 98.06(10), P1–P5–Ni1 84.76(9), P4–P5–Ni1 102.77(10).

bindung mit einem solchen Polyphosphor-Käfig. Alle Bindungslängen im P₈-Gerüst liegen im Bereich von P–P-Einfachbindungen (2.191(3)–2.243(4) Å) und ähneln den entsprechenden Bindungslängen in den anderen verwandten P₈-Derivaten. Die Bildung von **2** zeigt, dass **1** bei der Reaktion mit starken Reduktionsmitteln als Phosphorquelle fungieren kann, was über Umordnungsprozesse zu größeren Phosphoraggregaten führt. Die „Natural Population Analysis“ (NPA) an **2** zeigt, dass die Phosphoratome, die an Ni-Atome koordinieren, negativ geladen sind (–0.26), während die Ni-Atome eine positive Ladung von +0.45 tragen. Die nicht-koordinierten Phosphoratome sind nur leicht negativ geladen (–0.14, –0.15).

Da die Reduktion von **1** zu **2** von der Bildung des Tripeldeckerkomplexes **3** begleitet wird, ist es unmöglich, beide Verbindungen in analytisch reiner Form voneinander zu trennen. Wir fanden jedoch, dass die Zugabe von NaNH₂ zu **1** eine direkte Methode ist, um den Tripeldeckerkomplex Na[**3**] in 84% Ausbeute zu isolieren (Schema 1). Dagegen führt die Reaktion von Pentaphosphaferrocen mit NaNH₂ zu einem nucleophilen Angriff und anschließend zu einem Produkt eines Autometallierungsprozesses, der trianionischen Spezies [(Cp^{*}Fe(η⁴-P₅))₂N]^{3–}.^[10] Die Verbindung Na[**3**] wurde mittels Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei sich ein Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum in [D₈]THF bei –346.5 ppm zeigt, das stärker hochfeldverschoben ist als für **1** (–163.4 ppm) und bezüglich der chemischen Verschiebung der neutralen Verbindung [Cp^{''}Mo(CO)₂(η³-P₃)] (–348.9 ppm) ähnelt.^[14] Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **3** in Acetonitril zeigen eine reversible Oxidation mit einem Halbstufenpotential bei –1.46 V.^[15] Zusätzlich wird eine irreversible Reduktion bei –2.13 V beobachtet. Keine weiteren Oxidationen oder Reduktionen treten bei höheren oder niedrigeren Potentialen auf. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden äquimolare Lösungen von AgOTf in DME zu einer Lösung von **3** in DME gegeben, was zu einem Farbwechsel nach Gelbgrün und der sofortigen Bildung eines Silberspiegels führt. Nach säulenchromatogra-

phischer Aufarbeitung wurde der neutrale Tripeldeckerkomplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\eta^{3,3}\text{-P}_3)]$ (**4**) in 41 % Ausbeute isoliert (Schema 1). Der 33-Valenzelektronen-Komplex **4** wurde mittels EPR-Spektroskopie charakterisiert, und das magnetische Moment wurde mittels der Evans-Methode bestimmt.^[12] Das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.92 \mu_{\text{B}}$ entspricht dem Vorliegen eines ungepaarten Elektrons. DFT-Rechnungen an **4** zeigen, dass die Spindichte hauptsächlich an den beiden Ni-Atomen lokalisiert ist, mit geringen Anteilen der *cyclo*- P_3 -Phosphoratome und der Cp-Liganden.

Die Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Na}(\text{dme})_4][\textbf{3}]$ und **4** zeigen Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit einem dreigliedrigen Phosphorring als Mitteldeck: für **3** die anionische und für **4** die neutrale Verbindung (Abbildung 3). Im Unterschied

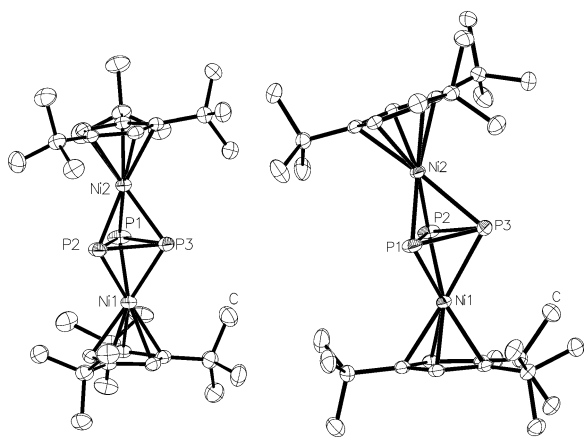


Abbildung 3. Molekülstruktur des anionischen Teils von $[\text{Na}(\text{dme})_4][\textbf{3}]$ (links) und der oxidierten, neutralen Verbindung **4** (rechts). H-Atome, die am Kohlenstoff gebunden sind, sind aus Übersichtsgründen weggelassen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $[\text{Na}(\text{dme})_4][\textbf{3}]$: P1-P2 2.2408(7), P1-P3 2.1950(7), P2-P3 2.2094(6), Ni1-P1 2.2621(5), Ni1-P2 2.2508(5), Ni1-P3 2.2807(5); P2-P1-P3 59.74(2), P1-P2-P3 59.10(2), P1-P3-P2 61.16(2). **4**: P1-P2 2.3976(6), P1-P3 2.1851(6), P2-P3 2.1817(5), Ni1-P1 2.2077(4), Ni1-P2 2.2086(4), Ni1-P3 2.3778(4); P2-P1-P3 56.63(2), P1-P2-P3 56.77(2), P1-P3-P2 66.60(2).

zu Anion **3**, in dem die P-P-Einfachbindungen einen nicht-verzerrten P_3 -Ring ergeben (P-P-Bindungen: 2.1950(7)–2.2408(7) Å), sind in **4** zwei P-P-Bindungen verkürzt (P1-P2: 2.1851(6) Å; P2-P3: 2.1817(5) Å) und eine verlängert (P1-P3: 2.3976(6) Å) und zeigen deshalb eine allylische Verzerrung. Der dreigliedrige Ring in **3** wird symmetrisch in einem $\eta^{3,3}$ -Modus von beiden Nickelatomen koordiniert (P-Ni1: 2.2508(5)–2.2807(5) Å; P-Ni2: 2.2519(5)–2.2875(5) Å). Über ein ähnliches Strukturmotiv wurde für die dikationische Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)\}][\text{BPh}_4]_2$ berichtet.^[16] In **4** unterscheiden sich die Ni-P-Bindungen (P1-Ni1: 2.2077(4) Å, P2-Ni1: 2.2086(4) Å, P3-Ni1: 2.3778(4) Å) voneinander, und als Ergebnis wird der P_3 -Ring aus dem Zentrum des Komplexes verschoben, was in einer nichtlinearen Konformation resultiert (Ni1-P_{3center}-Ni2: 176.89(1)° in **3**; Ni1-P_{3center}-Ni2: 160.67(1)° in **4**).

DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^{+/0/-}$ (Abbildung 4) zeigen, dass die Ver-

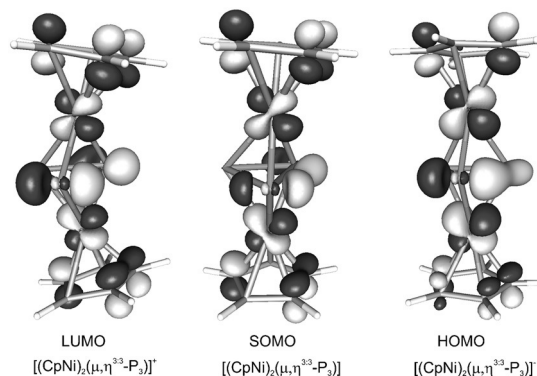


Abbildung 4. Grenz molekularen Orbitale für $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^{+/0/-}$, berechnet auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau der Theorie.

zerrung der P_3 -Einheit von der allylischen zur symmetrischen *cyclo*- P_3 -Einheit durch die schrittweise Besetzung von P-P-bindenden Molekülorbitalen bewirkt wird, wenn vom Kation $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^+$ zum Anion $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^-$ gegangen wird. Dieses MO repräsentiert das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) in $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^+$ und das höchste besetzte MO (HOMO) im Anion $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^-$. Geht man von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^+$ zu $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3,3}\text{-P}_3)]^-$, wird die Zunahme der P-P-Bindungsstärke durch die Zunahme der Wiberg-Bindungsindizes (WBI) von 0.35 über 0.69 nach 0.94 bestätigt.

Ungeachtet zahlreicher Versuche konnten keine weiteren Informationen erhalten werden, über welchen Weg die Reaktion von **1** mit NaNH_2 zur Bildung von **3** verläuft (Schema 1). Keine unlöslichen Polyphosphor-Verbindungen wurden gebildet, und lösliche Phosphor-enthaltende Nebenprodukte konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht detektiert werden.^[17] Unseres Wissens sind die Komplexe **3** und **4** die ersten anionischen und neutralen Nickel-Nickel-Tripeldecker-Sandwichkomplexe, die über ein $\eta^{3,3}\text{-P}_3$ -Mitteldeck und Cyclopentadienylliganden verfügen.^[16,18]

Bringt man **1** mit LiPPh_2 bei Raumtemperatur zur Reaktion, wird $[\text{Li}][(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2,2}\text{-}(\text{P}_6\text{PPh}_2))]^-$ (**Li[5]**) gebildet (Schema 1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt sieben Multipletts bei 212.1, 135.8, 106.7, 74.0, –48.50, –119.6 und –133.8 ppm, die **5** zugeordnet werden können, was durch ein $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -COSY-Experiment belegt werden konnte.^[12,19] Zusätzlich wurden zwei Signale bei 7.4 und –14.2 ppm beobachtet, die nicht zuzuordnen waren. Alle Kopplungskonstanten, die aus der Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums von **5** erhalten wurden, lagen im erwarteten Bereich.^[12] Infolge der hohen Empfindlichkeit von **5** scheiterten alle Versuche zur Kristallisation und Reinigung von **5**. Deshalb wurde **5** mit einer äquimolaren Menge an HBF_4 zur Reaktion gebracht. Dies führte zur Bildung der protonierten Spezies $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2,2}\text{-}(\text{HP}_6\text{PPh}_2))]$ (**6**), die nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert werden konnte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zeigt sechs Multipletts bei 140.2, 105.0, 35.4, –35.15, –132.5 und –211.05 ppm.^[12] Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten aus Pentan-Lösungen erhalten werden. Die Molekülstruktur von **6** zeigt einen bicyclischen P_6 -Liganden mit einer exocyclischen PPh_2 -Einheit, die an zwei $\text{Cp}'''\text{Ni}$ -Frag-

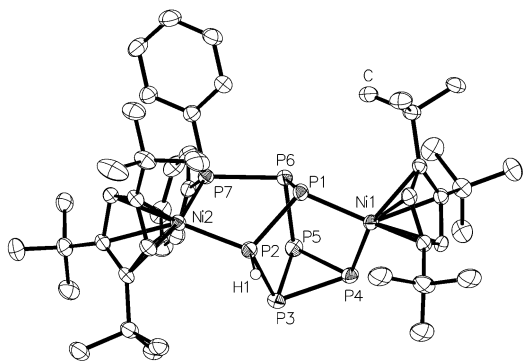
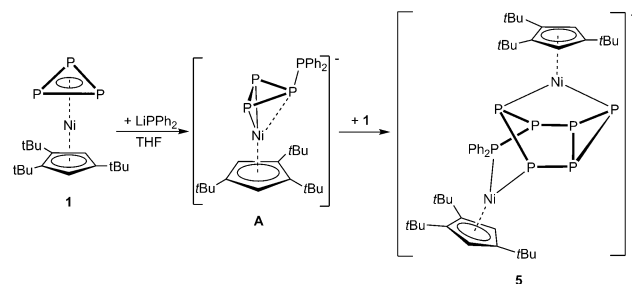


Abbildung 5. Molekülstruktur von **6**-C₅H₁₂. H-Atome, die am Kohlenstoff gebunden sind, und Pentan-Solvatmoleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-Ni1 2.1711(5), P1-P2 2.1789(6), P1-P6 2.1840(6), P2-Ni2 2.1663(5), P2-P3 2.2003(6), P2-H1 1.26(2), P3-P4 2.2012(6), P3-P5 2.2154(6), P4-Ni1 2.1864(5), P4-P5 2.2199(6), P5-P6 2.2241(6), P6-P7 2.2244(6), P7-Ni2 2.1759(5); P2-P1-P6 88.61(2), P1-P2-P3 105.67(2), P2-P3-P4 100.28(2), P2-P3-P5 96.44(2), P4-P3-P5 60.348(19), P3-P4-P5 60.14(2), P3-P5-P4 59.51(2), P3-P5-P6 104.78(2), P4-P5-P6 96.99(2), P1-P6-P5 103.94(2), P1-P6-P7 98.36(2), P5-P6-P7 99.42(2).

mente koordiniert (Abbildung 5). Die Position des Wasserstoffatoms, das am P2-Atom gebunden ist, konnte aus der Differenzelektronendichte lokalisiert werden, und wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie in Lösung belegt. Alle P-P-Bindungen liegen im Bereich von Einfachbindungen (2.1778–(9) Å–2.2241(8) Å). Die NPA von **6** zeigt positive Ladungen an den Ni- und P7-Atomen (Ni1: 0.46, Ni2: 0.49 und P7: 0.69); die P1- und P4-Atome tragen negative Ladungen (–0.20 bzw. –0.13). Die anderen Phosphoratome sind im Wesentlichen neutral.

Für die Bildung des P₇-Liganden in **5** wird ein Reaktionsverlauf über das Intermediat **A** vorgeschlagen (Schema 2). Um weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde ein Überschuss von drei Äquivalenten LiPPh₂ zu **1** zugegeben, um die sofortige Reaktion von **A** mit einem weiteren Äquivalent an **1** zu verhindern. Das ³¹P-NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigt bei 193 K drei Signale bei 16.3 (dt, ¹J_{P-P} = 291.7 Hz; ²J_{P-P} = 54.5 Hz), –142.6 (dd, ¹J_{P-P} = 195.7, ²J_{P-P} = 54.5) und –187.3 (dt, ¹J_{P-P} = 291.7, ¹J_{P-P} = 196.8 Hz) ppm, die das Auftreten des Intermediates **A** bestätigen. Weiterhin wurden zwei nicht zuzuordnende Signalgruppen bei –139.8 (d, ¹J_{P-P} = 197.2) und –171.5 (t, ¹J_{P-P} = 197.2) beobachtet, zusätzlich zu einem scharfen Singulett bei



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Bildung von **5**.

–21.5 ppm für LiPPh₂. Beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur nahm die Intensität der Signale für **A** ab, und diese verschwanden schließlich ganz. Dafür verbreiterten sich die Signale für LiPPh₂, und ein sehr breites Signal bei –158.9 ppm wurde sichtbar, das bezüglich der chemischen Verschiebung dem Ausgangsstoff **1** (–163.4 ppm) ähnelt.^[12,20] Dieses breite Signal kann, zusammen mit den vorherigen Beobachtungen, durch einen dynamischen Prozess von **A** in Lösung erklärt werden. Dies entspricht auch den DFT-Rechnungen. Entsprechend diesen, weist **A** verlängerte P-PPh₂- (P-P 2.367 Å) sowie Ni-P(PPh₂)-Bindungen (2.804 Å) auf mit Wiberg-Bindungsindizes (WBI) von 0.81 bzw. 0.28. Die WBI der anderen beiden Ni-P-Bindungen sind 0.81 und 0.79. Die Reaktion von **1** mit LiPPh₂ zu **A** ist um –39.2 kJ mol^{–1} in Lösung begünstigt, während die Reaktion von **A** mit **1** etwas stärker exotherm ist (–45.0 kJ mol^{–1}; Abbildung 6). Die Schwächung einer Ni-P-Bindung führt offensichtlich zu einer zunehmenden Reaktivität von **A** gegenüber **1**, was nach Reorganisationen den bicyclischen Komplex **5** ergibt.^[21]

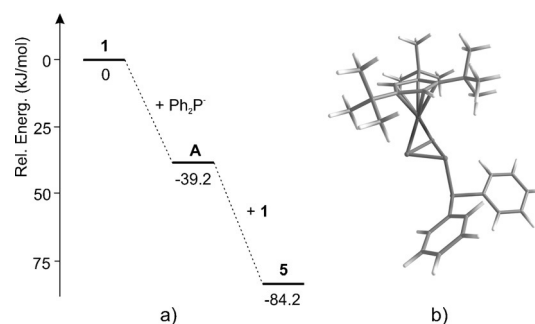


Abbildung 6. a) Energieprofil der Reaktion von **1** mit Ph₂P[–] und b) Optimierte Geometrie von **A**, berechnet auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau der Theorie.

Unseres Wissens ist kein anderes Beispiel für einen bicyclischen Phosphorliganden bekannt, der wie in **5** an zwei Übergangsmetalle koordiniert. Allerdings ist das organisch substituierte neutrale und nichtkoordinierte 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[3.1.0]hexaphosphan bekannt,^[22] und die Verbindung [P₇Cy₆][OTf] wurde unlängst synthetisiert.^[23]

Wird LiNMe₂ (anstelle von NaNH₂) mit **1** in THF zur Reaktion gebracht, kann die Bildung des Tripeldecker-Sandwichkomplexes **3** nicht beobachtet werden.^[24] Stattdessen zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum bei der Zugabe von 1.5 Äquivalenten LiNMe₂ die Bildung von zwei Produkten im Verhältnis von 1:5. Dem Nebenprodukt sind sechs Multiplets bei 180.1, 162.0, 65.3, 10.5, –109.9 und –117.4 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1:1:1:1:1 zuzuordnen. Dies deutet auf die Bildung eines bicyclischen Analogons von **5** hin, das allerdings nicht isoliert werden konnte. Das Hauptprodukt, [Cp''Ni(η²-P₃NMe₂)][–] (**7**), ergibt ein Triplett bei –104.6 ppm (¹J_{P-P} = 246.9 Hz) und ein Dublett bei –168.0 ppm (¹J_{P-P} = 247.1 Hz). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von der Reaktion von **1** mit LiPPh₂, die zur bicyclischen Spezies **5** als Hauptprodukt führt, aber es bestätigt das Reaktionsprodukt **A** (Schema 2). Durch Übersichtung der Lösung mit *n*-

Hexan konnten einige Kristalle von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{7}]$ erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein Strukturmotiv, welches dem von **A** ähnelt (Abbildung 7). In **7** koordiniert der *cyclo*- P_3 -Ligand in einem η^2 -Modus und das nicht koordinierende Phosphoratom trägt die NMe_2 -Einheit. Die P-P-Bin-

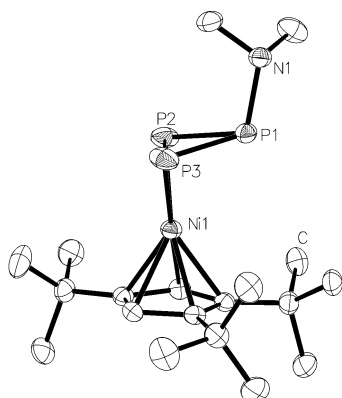


Abbildung 7. Molekülstruktur des anionischen Teils von $[\text{Li}(\text{thf})_3][\mathbf{7}]$. H-Atome, die an Kohlenstoff gebunden sind, sind aus Übersichtsgründen weggelassen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.1940(5), P1-P3 2.1736(6), P2-P3 2.1337(7), P1-N1 1.8196(13), Ni1-P2 2.2049(5), Ni1-P3 2.1979(5); P1-P2-P3 60.28(2), P1-P3-P2 61.24(2), P2-P1-P3 58.48(2).

dung zwischen den koordinierenden P-Atomen ist im Vergleich zu den restlichen P-P-Bindungen verkürzt (P-P-Bindungslängen: 2.1337(7), 2.1736(6), 2.1940(5) Å). Erwähnenswert ist, dass bei Verwendung eines Überschusses an zwei Äquivalenten LiNMe_2 ausschließlich **7** gebildet wird, was mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Allerdings zersetzt sich **7** während der Aufarbeitung infolge seiner hohen Empfindlichkeit.

Insgesamt haben wir gezeigt, dass die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**1**) mit Kalium erstmals zur Umentorierung von P_n -Ligandkomplexen führt, wobei das beispiellose Komplexanion $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_8)]^{2-}$ (**2**) mit einem Realgarartigen P_8 -Gerüst gebildet wird. Zudem führt die Reaktion von **1** mit NaNH_2 nicht zu substituierten *cyclo*- P_3 -Verbindungen. Stattdessen wird der anionische Tripeldeckerkomplex $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]^-$ (**3**) gebildet. $\text{Na}[\mathbf{3}]$ kann zum neutralen Derivat **4** mit einem verzerrten P_3 -Mitteldeck oxidiert werden. Die Reaktion von Ph_2P^- als Nucleophil mit **1** führt zu einer nucleophilen Addition. Allerdings reagiert das Produkt **A** weiter mit **1**. Dabei wird $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_6\text{PPh}_2)]^-$ (**5**) gebildet, das durch Protonierung mit HBF_4 unter Bildung von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_6\text{HPPH}_2)]$ (**6**) abgefangen werden kann. Beim Wechsel des Nucleophils zu LiNMe_2 konnte die substituierte Verbindung $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_3\text{NMe}_2)]^-$ (**7**) synthetisiert werden, womit das zunächst gebildete Produkt $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_3\text{PPh}_2)]^-$ (**A**) im Reaktionsverlauf zur Bildung von **5** indirekt bestätigt wurde.

Weiterhin waren wir nicht nur in der Lage, die beschriebenen Produkte zu synthetisieren und zu charakterisieren, sondern wir haben auch herausgefunden, dass **1** als einfach zugängliche Phosphorquelle durch Abtrennen der P_3 -Einheit

vom $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}$ -Fragment dienen kann. Diese Beobachtung hat ein beträchtliches Potenzial und wird weiterhin untersucht.

Danksagung

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung und Dr. I. G. Shenderovich für die Messung der ^1H -HSQC-NMR-Spektren.

Stichwörter: Elektrophile Reaktivität · Nickel · Phosphor · Reduktionen · Tripeldeckerkomplexe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7702–7707
Angew. Chem. **2016**, 128, 7833–7838

- [1] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327–1362; b) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 201–258.
- [2] a) C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1944–1948; b) R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10807–10828; c) R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6100–6102; d) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, A. A. Marchione, L. A. Howe, F. Davidson, C. N. McEwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2386–2390.
- [3] a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, 29, 41; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137.
- [4] a) B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3106–3121; b) L. E. E. Broeckx, A. Bucci, C. Zuccaccia, M. Lutz, A. Macchioni, C. Müller, *Organometallics* **2015**, 34, 2943–2952.
- [5] a) B. Attenberger, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7021–7029; b) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1737–1740; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1808–1811; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5818–5822; d) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1168–1179.
- [6] C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11097–11100.
- [7] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781–783; b) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2092–2107; c) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; d) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5148–5151; e) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13386–13387; f) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1435–1438; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1471–1474.
- [8] a) R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, 18, 1827–1833; b) M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2972–2976; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3045–3049.
- [9] a) M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127; b) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*

- 1978, 162, 79–81; c) M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 903–906.
- [10] E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, E. V. Peresyphina, A. V. Virovets, M. Seidl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7643–7646; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7774–7777.
- [11] a) H. Krauss, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 337–342; b) E. J. P. Malar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2723–2732.
- [12] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [13] a) M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052–3060; b) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5740–5741; c) C. P. Butts, M. Green, T. N. Hooper, R. J. Kilby, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2008**, 856–858; d) M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 721–724; e) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2216–2218; f) F. Spitzer, C. Graßl, G. Balázs, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4340–4344; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4412–4416.
- [14] M. Scheer, G. Friedrich, K. Schuster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 593–594; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 641–643.
- [15] Referenziert gegen Ferrocen.
- [16] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1757–1763.
- [17] Nur Spuren von [2] wurden beobachtet.
- [18] a) M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2550–2551; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4178–4235.
- [19] Entsprechend den integralen Intensitäten von [5] im Vergleich mit den Nebenprodukten, wird [5] zu ca. 81 % gebildet.
- [20] Dieser Prozess ist reversibel, da die gleichen Signale für A wieder beobachtet werden können, wenn die Probe abgekühlt wird.
- [21] Obwohl der Reaktionsweg ein LiPPh₂/1-Verhältnis von 1:2 impliziert, werden die besten experimentellen Ausbeuten bei einem molaren Verhältnis von 1:1 erhalten. Wahrscheinlich verschiebt der größere Anteil von LiPPh₂ das Gleichgewicht zwischen 1 und A zugunsten von A.
- [22] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 967–969; *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1020–1022.
- [23] a) K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7545–7549; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7663–7667; b) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6639–6657.
- [24] Wenn ein Äquivalent von LiNMe₂ verwendet wird, wird eine große Produktverteilung im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet, wobei keine Signale zugeordnet werden können.

Eingegangen am 19. Februar 2016

Online veröffentlicht am 21. April 2016