

Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), VI¹⁾

Dimethylmethylenoxosulfuran-Komplexe von Nickel(0)

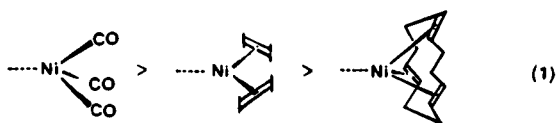
Klaus-Richard Pörschke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 15. Oktober 1986

Aus Tris(ethen)nickel(0) und Dimethylmethylenoxosulfuran, $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$, entsteht in Ether unterhalb 0°C $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1). Bei 0°C zersetzt sich 1 explosionsartig unter Freisetzung von Ethen, Cyclopropan und Methan. Umsetzung von 1 mit CO bei -78°C führt zu $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{CO})_3$ (2), das bis 20°C stabil ist. Die Methylensulfuran-Komplexe wurden durch ihre IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Im zweiten Beitrag dieser Publikationsfolge haben wir über Methylentriorganylphosphoran-Komplexe von Nickel(0) berichtet²⁾. $\text{Ni}(\text{CDT})^{3)*)}$ bildet mit Me_3PCH_2 in Ether bei -78°C die thermolabile Verbindung $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CDT})$; mit dem weniger basischen Ph_3PCH_2 konnte kein analoger Komplex hergestellt werden. Tris(ethen)nickel(0)⁴⁾ reagiert mit Me_3PCH_2 und Ph_3PCH_2 in Ether unterhalb 0°C zu Komplexen vom Typ $(\text{R}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Aus diesen entstehen mit CO bei -78°C die fast farblosen, kristallinen Carbonyl-Derivate $(\text{R}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$, welche aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nur als Öle zugänglich sind⁵⁾. In den ^{13}C -NMR-Spektren der (Phosphoran)nickel(0)-Alken-Komplexe beobachtet man für die Methylene-C-Atome der $\text{P}-\text{CH}_2$ -Bindungen besonders kleine Kopplungen $^1J(\text{PC})$, die Bindungsordnungen kleiner 1 erwarten lassen. Bei 20°C wandeln sich die Komplexe unter Abspaltung der Methylene-Gruppen in die entsprechenden Phosphan-Komplexe um. Die Bindungsverhältnisse zwischen Phosphoran und Nickelatom sind im Sinne einer CH_2-Ni - σ -Bindung mit einer Wechselwirkung zwischen der Nickel(0)-Gruppe und dem Phosphonium-Zentrum erklärt worden²⁾. Chemische und spektroskopische Eigenschaften der Methylentriorganylphosphoran-Komplexe von Nickel(0) lassen sich mit der nach Gl. (1) abgeschwächten Akzeptorstärke und ansteigenden Ladungsdichte am Nickel(0)⁶⁾ korrelieren.



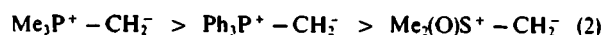
Wir haben nun Schwefel-Ylide⁷⁾ in unsere Untersuchungen einbezogen. Dimethylmethylenoxosulfuran, $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ ^{8,9)}, zeigt eine noch geringere Basizität¹⁰⁾ als Ph_3PCH_2 .

^{*)} Abkürzungen: CDT = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = 1,5-Cyclooctadien; COT = Cyclooctatetraen.

On the Lewis Acidity of Nickel(0), VI¹⁾. – Dimethylmethylenoxosulfurane Complexes of Nickel(0)

Tris(ethene)nickel(0) reacts with dimethylmethylenoxosulfurane, $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$, in ether below 0°C to yield $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1). At 0°C 1 decomposes violently to liberate ethene, cyclopropane, and methane. The reaction of 1 with CO at -78°C yields $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{CO})_3$ (2), which is stable to about 20°C . The methylenesulfurane complexes are characterized by their IR and NMR spectra.

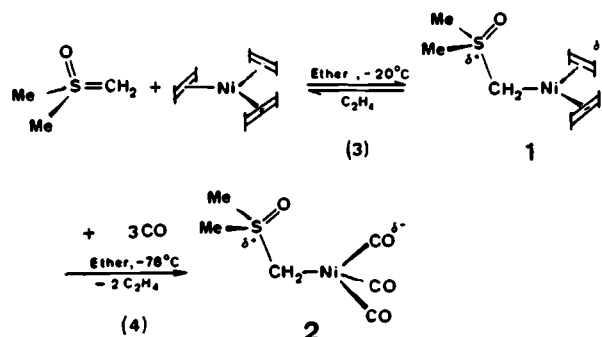
Somit steht dem nach Gl. (1) abgestuften Akzeptorvermögen von Nickel(0) eine sich nach Gl. (2) verringernde σ -Donorstärke der Liganden gegenüber.



Ergebnisse

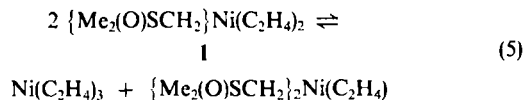
 $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1)

Als relativ schwacher Akzeptor geht $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit dem schwachen σ -Donor⁶⁾ $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ erwartungsgemäß^{2a)} keine Additionsverbindung ein. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ setzt sich mit $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ in Ether/THF bei -20°C nur unvollständig um zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden 1 (72%). Neben 1 scheidet sich unterhalb -30°C nicht umgesetztes $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ in waffelförmigen Fasern ab.



Gl. (3) stellt offenbar ein Gleichgewicht dar. Hiermit ist auch der ^1H -NMR-spektroskopisch (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) bei -20°C erkennbare, jedoch langsame Austausch der Liganden von 1 mit ungebundenem Ethen oder $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ vereinbar. Die Umsetzung der Reaktionslösung von 1 mit CO bei -78°C führt überwiegend zur Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Der Gleichgewichtscharakter von Gl. (3) läßt auf eine relativ schwache Bindung des Methylensulfurans an die $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Gruppe schließen.

In Abwesenheit von freiem Ethen werden im ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz) der Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ unterhalb -20°C neben den Signalen von **1** (s. u.) das Signal von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ sowie die Signale eines weiteren Komplexes, vermutlich $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, beobachtet. Demnach unterliegt **1** in Lösung einem teilweisen Ligandenaustausch nach Gl. (5).



Der nur unterhalb 0°C beständige Komplex **1** ist bei -20°C in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF gut löslich. Das Löslichkeitsverhalten von **1** entspricht damit dem von $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ und läßt auf einen ähnlich polaren Charakter der Verbindungen schließen. Das in **1** gebundene Ethen wird bei der Umsetzung mit COT freigesetzt und konnte zu 89% bestimmt werden. Durch COD wird Nickel(0) als $\text{Ni}(\text{COD})_2$ abgefangen.

In Lösung zersetzt sich **1** bei 0°C langsam unter Abscheidung von Nickel. Der Komplex kann im Unterschied zu $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ²⁾ nicht mit Ethen stabilisiert werden und geht auch nicht in einen definierten Produkt-Komplex über. Festes **1** zerfällt bei 0°C in äußerst heftiger Reaktion. Dabei werden neben der Abscheidung von Nickel als gasförmige Zersetzungsprodukte Ethen, Cyclopropan und Methan freigesetzt. Für die $\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ni}$ -Gruppe sind somit carbenoide Eigenschaften anzunehmen, wie sie auch für die Phosphoran-Nickel(0)-Komplexe festgestellt wurden.

$\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**2**)

Eine Suspension von zuvor isoliertem **1** in Ether nimmt bei -78°C drei Moläquivalente CO auf. Dabei resultiert eine gelbe Lösung, aus der nach Versetzen mit Pentan bei -20°C blaßgelbe Nadeln von **2** in ca. 70proz. Ausbeute kristallisieren [Gl. (4)]. Die Kristalle von **2** werden bei 20°C langsam braun und klebrig und zersetzen sich im Verlauf eines Tages. Ein braunes Öl wird auch bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ erhalten¹⁰⁾; die Synthese von reinem **2** ist auf diesem Wege offenbar nicht möglich. **2** ist in wenig polaren Lösungsmitteln (Ether) deutlich besser als **1** löslich.

^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektren

Die NMR-Daten des ungebundenen Sulfurans und der Komplexe **1**, **2** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Das ^{13}C -NMR-Signal der Sulfuran- CH_2 -Gruppe wird durch Komplexierung des Sulfurans an Nickel(0) nur wenig zu höherem Feld verschoben; gleichzeitig beobachtet man eine Abnahme der Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ von 158 auf 130–133 Hz. Die Abschirmung der Ethen-C-Atome von **1** ist mit $\delta_{\text{C}} = 48.9$ (Koaleszenzsignal) geringer als die der Phosphoran-Komplexe $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\delta_{\text{C}} = 47.1, 45.1$) und $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\delta_{\text{C}} = 47.6$, Koaleszenzsignal). Wie für letzteren Komplex konnte für **1** die Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel bis -100°C nicht ausgefroren werden. Für **2** ist die Entschirmung der

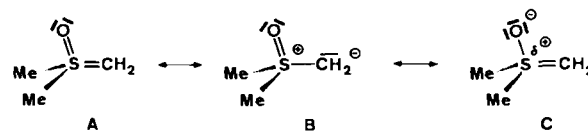
Carbonyl-C-Atome mit $\delta_{\text{C}} = 199.9$ geringer als die von $(\text{Me}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ ($\delta_{\text{C}} = 201.7$) und $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ ($\delta_{\text{C}} = 200.3$). Die CO-Valenzschwingungsbanden von **2** liegen mit $\nu_{\text{A}_1}(\text{CO}) = 2049 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{E}}(\text{CO}) = 1944, 1936$ bei größeren Wellenzahlen als die der Phosphoran-Komplexe¹¹⁾; die Aufspaltung der Carbonyl(E)-Bande ist auf eine Störung der C_{3v} -Symmetrie der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Struktureinheit durch den Ylid-Liganden zurückzuführen. In den diskutierten ^{13}C -NMR- und IR-Daten der Komplexe **1**, **2** kommt die nach Gl. (2) relativ geringe σ -Donorstärke des Sulfuran-Liganden zum Ausdruck.

Tab. 1. 80-MHz- ^1H - und 75.5-MHz- ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 35°C)^{9b)}, **1** und **2**. Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{THF}$, Meßtemperaturen -60°C (**1**) und -40°C (**2**). δ -Werte, TMS als interner Standard

	SCH ₃	SCH ₂	C ₂ H ₄	CO
$\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$				
δ_{H}	2.95	1.92	—	—
δ_{C}	44.7	32.8	—	—
$J(\text{CH})$ [Hz]	138.7	158.1	—	—
$\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1)				
δ_{H}	3.30	2.80	2.11 ^{a)}	—
δ_{C}	42.8	32.6	48.9 ^{a)}	—
$J(\text{CH})$ [Hz]	140	130	154	—
$\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ (2)				
δ_{H}	3.33	2.39	—	—
δ_{C}	41.1	25.5	—	199.9
$J(\text{CH})$ [Hz]	140.4	133.4	—	—

^{a)} Koaleszenzsignal.

Von besonderem Interesse ist in Oxosulfuran-Metall-Komplexen¹²⁾ die $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingung¹³⁾, da diese Rückschlüsse auf die Ladung am Schwefel bzw. an der Methylen-Gruppe zuläßt. Die Struktur der Methylenoxosulfurane wird durch die Grenzstrukturen A–C beschrieben; dabei ist C von kleinerem Gewicht. Mit zunehmendem s-Anteil in den Hybridorbitalen am Schwefel erwartet man eine Zunahme der $\text{S}=\text{O}$ -Kraftkonstanten¹³⁾. Während unkomplexiertes $\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2$ eine $\text{S}=\text{O}$ -Streckschwingung bei 1135 cm^{-1} (Film) aufweist^{9b)}, wird diese bei Komplexbildung der Methylen-Gruppe mit einer Lewis-Säure (Grenzstruktur B) infolge eines verstärkten $\text{S}=\text{O}$ -Doppelbindungscharakters zu höheren Frequenzen verschoben.



So beobachtet man z. B. für $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5$ die entsprechende Bande bei 1194 cm^{-1} (Nujol)¹⁰⁾ und für das Oxosulfonium-Kation in $[\text{O}=\text{SMe}_3]^+1^-$ bei 1228 cm^{-1} (Nujol)^{9b,10)}. Die $\text{S}=\text{O}$ -Bande von $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1**) liegt dagegen bei 1157 cm^{-1} (KBr, -40°C) und ist, bezogen auf die des ungebundenen Sulfurans, nur um 22 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die $\text{S}=\text{O}$ -Valenzschwingung von $\{\text{Me}_2(\text{O})\text{SCH}_2\}_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**2**) wird bei 1176 cm^{-1} und damit ebenfalls bei kleinerer Frequenz als

die des Chrom-Carbonyl-Komplexes gefunden. Durch die relative Lage der S=O-Valenzschwingungen von **1** und **2** wird erneut die vergleichsweise geringe Lewis-Acidität von Nickel(0) und die Abstufung der Akzeptorgruppen [Gl. (1)] in Abhängigkeit von den π -Liganden deutlich.

Mein Dank gilt Frau A. Manhart für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Versuche, Herrn Dr. R. Mynott für die ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Spektrometer wie in Lit.²⁾ angegeben. Ni(CDT)³⁾ (95proz., Rest kokristallisiertes CDT), Ni(C₂H₄)₃⁴⁾ und Me₂(O)SCH₂⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Freigesetzte Gase wurden massenspektroskopisch bestimmt.

(Dimethylmethylenoxosulfuran)bis(ethen)nickel(0) (**1**): Eine aus 2.33 g (10.0 mmol) Ni(CDT) und Ethen in 60 ml Ether hergestellte Lösung von Ni(C₂H₄)₃ wird bei -20°C auf einer D4-Kühlmantelfritte vorgelegt. Hierzu gibt man eine -10°C kalte Lösung von 920 mg (10.0 mmol) Me₂(O)SCH₂ in 20 ml THF. Man filtriert schnell von eventuellen schwerlöslichen Verunreinigungen ab. Aus dem klaren, gelborangefarbenen Filtrat kristallisieren bei -20/-30°C in wenigen min lange gelbe, verwachsene Nadeln, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -30°C trocknet. Ausb. 1.50 g (72%). Der Komplex ist in kaltem Ether wenig, dagegen gut in THF löslich. Die Festsubstanz zerfällt bei 0°C explosionsartig; zu ihrer Handhabung sind alle mit ihr in Berührung kommenden Apparateile gekühlt zu halten. - IR (KBr, -40°C): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1481 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1157$.

C₇H₁₆NiOS (207.0) Ber. C 40.62 H 7.79 Ni 28.37 S 15.49
Gef. C 40.73 H 7.80 Ni 28.26 S 15.34

Bestimmung des in **1** gebundenen Ethens mit COT: Aus 392.2 mg (1.89 mmol) Substanz wurden mit 5 ml COT 3.36 mmol C₂H₄ (89%) freigesetzt.

Thermische Zersetzung von **1**: 303.0 mg (1.46 mmol) Komplex ergaben bei 0°C unter spontaner Zersetzung 2.13 mmol Ethen (1.46/Ni), 0.24 mmol Cyclopropan (0.16/Ni) und 0.30 mmol Methan (0.20/Ni) sowie Spuren Ethan. Summe C₂H₄, C₃H₆: 2.37 mmol (81%).

Tricarbonyl(dimethylmethylenoxosulfuran)nickel(0) (**2**): 1.035 mg (5.0 mmol) **1** werden in 30 ml kaltem Ether suspendiert und bei -78°C mit CO umgesetzt. Dabei werden langsam und gleichmäßig 355 ml (14.5 mmol) CO aufgenommen, und es entsteht eine gelbe trübe Lösung. Nach Filtrieren über eine D4-Kühlmantelfritte wird die klare, rein gelbe Lösung bei -20°C portionsweise mit insgesamt 40 ml kaltem Pentan versetzt, ohne daß bereits Produkt ausfällt. Beim langsamen Abkühlen bis auf -40°C bilden sich große, blaßgelbe Nadeln, die man nach Abhebern der Mutterlauge mit einem Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -30°C trocknet. Ausb. 820 mg (70%). Die Substanz wird bei 20°C klebrig und muß gekühlt gehandhabt werden. - IR (KBr, -40°C): $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2049 \text{ cm}^{-1}$ (A₁), 1944, 1936 (E); $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1176$.

C₆H₈NiO₄S (234.9) Ber. C 30.68 H 3.43 Ni 24.99 S 13.65
Gef. C 30.64 H 3.49 Ni 25.04 S 13.43

¹⁾ V. Mitteilung: K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 991.

²⁾ II. Mitteilung: K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **118** (1985) 298. - ^{2a)} Lit.²⁾, S. 308.

³⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

⁴⁾ K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.

⁵⁾ F. Heydnreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10** (1972) 293.

⁶⁾ I. Mitteilung: K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275.

⁷⁾ B. M. Trost, L. S. Melvin jr., *Sulfur Ylides in Organic Chemistry* (A. T. Blomquist, H. H. Wassermann, Ed.), Bd. 31, Academic Press, New York 1975.

⁸⁾ E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.

⁹⁾ ^{9a)} H. Schmidbaur, W. Tronich, *Tetrahedron Lett.* **51** (1968) 5335. - ^{9b)} H. Schmidbaur, W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 222.

¹⁰⁾ L. Weber, *Habilitationsschrift*, Universität Essen 1982.

¹¹⁾ (Me₃PCH₂)₂Ni(CO)₃: $\nu_{\text{A}_1}(\text{CO}) = 2030 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{E}}(\text{CO}) = 1960, 1940$; (Ph₃PCH₂)₂Ni(CO)₃: $\nu_{\text{A}_1}(\text{CO}) = 2040$; $\nu_{\text{E}}(\text{CO}) = 1955$, Mittelwert, Aufspaltung ca. 5 cm^{-1} ; in Cyclohexan⁹⁾.

¹²⁾ L. Weber, *Angew. Chem.* **95** (1983) 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 516.

¹³⁾ R. Steudel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 156.

[255/86]