

Journal of Organometallic Chemistry, 415 (1991) 133–142
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21877

Sterische Stabilisierung von 20-Elektronen-Halbsandwichkomplexen. Die Kristallstruktur von $[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$

Wolfgang Kläui ^{*}, Michael Huhn

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Templergraben 55, W-5100 Aachen (Deutschland)

und Regine Herbst-Irmer ^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)
 (Eingegangen den 18. März 1991)

Abstract

The nickel complexes $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ and $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ react with the sodium salts $Na[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3]$ in dichloromethane to yield the compounds $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ ($R = OMe$ (**2a**), OEt (**2b**), O^iPr (**2c**)). The crystals of **2a** are triclinic, space group $P\bar{1}$ with a 1226.4(2), b 2014.7(4), c 2047.3(4) pm, α 61.09(3), β 81.33(3), γ 89.56(3)°, $Z = 4$, and $R = 0.042$ for 9353 observed reflections. Apart from the cyclopentadienyl ring the molecules approximate to three-fold symmetry. Three $OP(OMe)_2$ -units bridge the two metals with all three phosphoryl oxygen atom–nickel distances being equal. The 20-electron compounds **2a–c** are stable at room temperature and paramagnetic in solution and in the solid state. The magnetic moment of **2a** and **2b** in the solid state has been determined, it corresponds to two unpaired electrons. The cyclovoltammograms of **2a–c** demonstrate that they can be oxidised quasi-reversibly at $\approx +0.26$ V (vs SCE). The cations formed could not be isolated; they decompose with elimination of the stable pentaphenylcyclopentadienyl radical and formation of the nickel(II) complex $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2\}_3Ni]$. The cyclic voltammogram of $[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3Ni]$ shows a reversible nickel(II/III) wave at +1.2 V (vs SCE).

Zusammenfassung

Die Nickelkomplexe $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ und $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ reagieren mit den Natrium-Salzen $Na[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3]$ in Dichlormethan zu den Verbindungen $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ ($R = OMe$ (**2a**), OEt (**2b**), O^iPr (**2c**)). Die Verbindung **2a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 1226.4(2), b 2014.7(4), c 2047.3(4) pm, α 61.09(3), β 81.33(3), γ 89.56(3)°, $Z = 4$ und $R = 0.042$ für 9353 beobachtete Reflexe. Aus der Kristallstrukturbestimmung ist ersichtlich, daß drei $OP(OMe)_2$ -Einheiten die beiden Metalle verbrücken, wobei alle drei über den Phosphoryl–Sauerstoff gleich stark an das Nickel-Ion gebunden sind. Die bei Raumtemperatur stabilen 20-Elektronen-Verbindungen **2a–c** sind in Lösung und in Substanz paramagnetisch. Das magnetische Moment der Verbindungen **2a** und **2b** im festen Zustand wurde bestimmt, es entspricht zwei ungepaarten Elektronen. Die Cyclovoltammogramme von **2a–c** belegen, daß sich die Verbindungen quasireversibel bei $\approx +0.26$ V (vs SCE) oxidieren lassen. Die entstehenden Kationen lassen sich nicht isolieren; sie zerfallen unter Abspaltung des in Lösung stabilen Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals und Bildung der Nickel(II)-Komplexe $[(C_5H_5)Co\{P-$

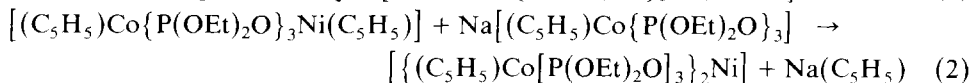
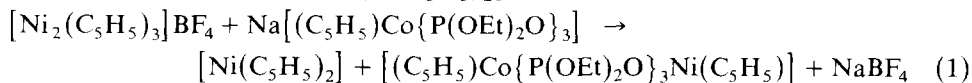
(R)₂O₃]₂Ni]. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung [(C₅H₅)Co{P(OEt)₂O₃]₂Ni] zeigt einen reversiblen Nickel(II/III) Übergang bei +1.2 V (vs SCE).

Einleitung

Wenn man in der paramagnetischen 20-Elektronenverbindung Dicyclopentadienylnickel einen Cyclopentadienylring durch andere Liganden ersetzt, gelangt man zu diamagnetischen 18-Elektronen-Halbsandwich-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung [(C₅R₅)NiL₂]ⁿ⁺ (L = neutraler oder anionischer Zweielektronen-Ligand) [1–3*]. Nickelocen-Analoga, bei denen der formal dreizählige Cyclopentadienylring durch drei andere Liganden ersetzt ist, waren bisher nicht literaturbekannt. Obwohl der Cyclopentadienyl-Ligand nur ein mäßig starkes Ligandenfeld verursacht, ist die Tendenz zur Bildung von 18-Elektronen-Verbindungen unübersehbar. Wenn man eine 20-Elektronen-Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung [(C₅R₅)NiL₃]ⁿ⁺ stabilisieren will, könnte man daher drei Liganden L mit einem sehr schwachen Ligandenfeld wählen. Dadurch sollten die beiden je einfach besetzten d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale des CpNi⁺-Fragments [7] weniger stark antibindend werden. Wenn man außerdem einen dreizähligen Liganden statt der drei einzähligen Liganden einsetzt, wird man wegen des Chelateffekts die gesuchte 20-Elektronen-Verbindung [(C₅R₅)NiL₃]ⁿ⁺ gegenüber der 18-Elektronen-Verbindung [(C₅R₅)NiL₂]ⁿ⁺ weiter begünstigen. Ausgehend von diesen Überlegungen haben wir für Versuche zur Synthese von solchen 20-Elektronen-Komplexen die anionischen dreizähligen Sauerstoff-Liganden [(C₅H₅)Co{P(R)₂O₃}]⁻ (R = OMe (**1a**), OEt (**1b**), OⁱPr (**1c**)), eingesetzt. Sie erfüllen als harte Liganden mit schwachem Ligandenfeld die geforderten Eigenschaften [8] in fast idealer Weise. Über die erste erfolgreiche Darstellung und Isolierung von Verbindungen dieses Typs und die Kristallstrukturbestimmung eines Vertreters berichten wir in dieser Arbeit.

Präparative Ergebnisse

[Ni₂(C₅H₅)₃]BF₄ und [(C₅H₅)Ni(C₅H₆)]BF₄ sind reaktive Ausgangssubstanzen, aus denen das (C₅H₅)Ni⁺-Fragment leicht zugänglich ist [9,10]. Bei der Zugabe von Na[(C₅H₅)Co{P(OEt)₂O₃}], dem Natriumsalz des dreizähligen Sauerstoffliganden **1b**, zu einer Lösung von [Ni₂(C₅H₅)₃]BF₄ in CD₃NO₂ beobachtet man, wie erwartet, sofort die Freisetzung von Nickelocen, aber nicht die Bildung des gesuchten Produktes [(C₅H₅)Co{P(OEt)₂O₃}]₂Ni(C₅H₅). Statt dessen bildet sich der Bis(ligand)nickel-Komplex [(C₅H₅)Co{P(OEt)₂O₃}]₂Ni (**3**) [11*] in quantitativer Ausbeute (bezogen auf den eingesetzten Sauerstoffliganden). Offenbar ist die Folgereaktion 2 schneller als der erste Schritt (Gl. 1) oder es schließt sich eine rasche Disproportionierung zu **3** und [Ni(C₅H₅)₂] an.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Als Quelle für das perphenylierte Fragment $(C_5Ph_5)Ni^+$ stehen die Verbindungen $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**), $[(C_5Ph_5)NiBr]_2$ (**5**) und $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**) zur Verfügung. Für die ersten beiden Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Verbindungen haben wir kürzlich einen Syntheseweg gefunden, der ausgehend von Tetracarbonylnickel und Brompentaphenylcyclopentadien diese Komplexe in hoher Ausbeute liefert [12]. Die Abspaltung des CO-Liganden erfolgt bereitwillig bei gelindem Erwärmen, die Substitution des Bromo-Liganden durch andere Liganden dagegen im allgemeinen nur langsam. Die Verbindung $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**), die wir als Perchlorato-Komplex formulieren, ist besonders reaktiv. Sie entsteht aus dem Bromocarbonyl-Komplex $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) und Silberperchlorat im Ultraschallbad in Dichlormethan. Läßt man $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) mit dem Liganden $Na[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1a}$) in Dichlormethan reagieren, so beobachtet man im Verlauf von ein bis zwei Tagen eine Farbänderung von rostbraun nach hellgelb. Gleichzeitig verschwindet die $\nu(CO)$ -Bande bei 2070 cm^{-1} . Nach Chromatographie an Silicagel mit Diethylether und Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhält man große gelbe Kristalle von $[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (**2a**). Ausgehend von $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**) ist die Umsetzung mit dem Liganden bereits nach 15–30 Minuten vollständig. Der Ligand $Na[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1b}$) reagiert in analoger Weise zu $[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (**2b**), der sterisch deutlich anspruchsvollere Ligand $Na[(C_5H_5)Co\{P(O^iPr)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1c}$) ebenfalls, aber langsamer.

Spektroskopische Eigenschaften und Magnetismus der Komplexe $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (**2a–c**)

In den IR-Spektren findet man neben den typischen Absorptionen des Pentaphenylcyclopentadienyl-Rings das charakteristische Bandenmuster des jeweiligen Sauerstoffliganden. Die nicht aufgespaltene $\nu(P=O)$ -Bande bei $\approx 1130\text{ cm}^{-1}$ von **2a** und **2b** deutet auf eine gleichartige Koordination der drei Sauerstoffdonorzentren an das Nickelatom hin. Die $\nu(P=O)$ -Bande von **2c** ist wegen der Überlagerung durch die $P-O-CH(CH_3)_2$ -Schwingungen nicht sicher zuzuordnen. Das 1H -NMR-Spektrum von **2a** in $CDCl_3$ zeigt stark verbreiterte und verschobene Signale für die fünf Gruppen anisochroner Protonen. Die chemischen Verschiebungen und die getroffenen Zuordnungen sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Die magnetischen Momente von $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ ($R = OMe$ (**2a**), OEt (**2b**)) im Festkörper wurden bei Raumtemperatur zu 2.8 und 3.2 B.M. bestimmt. Der "spin-only"-Wert für zwei ungepaarte Elektronen liegt bei 2.83 B.M., bei oktaedrischen Nickel(II)-Komplexen wurden Werte von 2.8 bis 3.2 B.M. gemessen [13]. Das magnetische Moment von Pentaphenylnickelocen im Festkörper beträgt 3.2 B.M. [12].

Aus den vorliegenden Daten war nicht ganz sicher, ob in den Verbindungen **2a–c** die Liganden $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3]^-$ (**1a–c**) tatsächlich dreizählig koordinieren, d.h. am Nickelzentrum C_{3v} -Symmetrie herrscht, oder ob die 20-Elektronenkonfiguration durch Zweizähligkeit (Erniedrigung auf lokale C_{2v} oder C_s -Symmetrie) umgangen wird. Der beobachtete Paramagnetismus sprach für eine 20-Elektronenkonfiguration, doch ist immerhin bekannt, daß $[(C_5Me_5)Ni(acac)]$ in der Nähe des Spincrossover liegt [6]. Wir haben daher die Struktur eines Vertreters durch eine Röntgenstrukturbestimmung geklärt.

Kristallstruktur von $[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (2a)

Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 aufgelistet. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle vor. Eines der beiden Moleküle (B) ist im $[OP(OMe)_2]_3$ -Teil ungeordnet. Figur 1 zeigt das Molekül A im Kristall, während Fig. 2 die Unordnung in Molekül B verdeutlicht. Unordnung im Liganden $\{[OP(OR)_2]_3Co(C_5H_5)\}^-$ ist nicht ungewöhnlich [14]. Bermerkenswert ist hier, daß nur eines der beiden Moleküle davon betroffen ist. Da die außenstehenden Kohlenstoffatome nicht ungeordnet sind, können Packungseffekte hierfür nicht verantwortlich gemacht werden. Beide Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich, was man an einem Least-Squares Fit der $Ni(OP)_3Co$ -Einheiten erkennen kann (Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung: 5.1 pm für die Stärker besetzte Form von Molekül B bzw. 10.7 pm für die schwächer besetzte). Die Ni–O-Bindungslängen liegen um ca 200 pm und unterscheiden sich nur wenig. Die Geometrie des Liganden $\{[OP(OMe)_2]_3Co(C_5H_5)\}^-$ ist ähnlich wie in anderen Verbindungen [15]. Innerhalb der Moleküle stehen die Cyclopentadienylnringe annähernd parallel

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$)

Molekül A		Molekül B	
Ni(1)–O(1)	203.7(3)	Ni(2)–O(4)	202.4(3)
Ni(1)–O(2)	199.2(3)	Ni(2)–O(5)	205.5(3)
Ni(1)–O(3)	204.5(2)	Ni(2)–O(6)	200.1(4)
		Ni(2)–O(4')	204.4(12)
		Ni(2)–O(5')	196.7(13)
		Ni(2)–O(6')	205.6(19)
Ni(1)–C(1)	226.5(4)	Ni(2)–C(6)	225.8(4)
Ni(1)–C(2)	226.1(4)	Ni(2)–C(7)	227.9(3)
Ni(1)–C(3)	227.8(4)	Ni(2)–C(8)	231.9(3)
Ni(1)–C(4)	230.8(3)	Ni(2)–C(9)	228.2(3)
Ni(1)–C(5)	227.5(3)	Ni(2)–C(10)	226.0(4)
P(1)–Co(1)	216.5(2)	P(4)–Co(2)	214.7(1)
P(2)–Co(1)	215.1(1)	P(5)–Co(2)	217.4(2)
P(3)–Co(1)	216.3(1)	P(6)–Co(2)	216.1(1)
		P(4')–Co(2)	224.2(7)
		P(5')–Co(2)	204.4(6)
		P(6')–Co(2)	223.0(6)
O(1)–Ni(1)–O(2)	88.5(1)	O(4)–Ni(2)–O(5)	89.7(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	89.8(1)	O(4)–Ni(2)–O(6)	90.9(2)
O(2)–Ni(1)–O(3)	90.5(1)	O(5)–Ni(2)–O(6)	89.1(2)
		O(4')–Ni(2)–O(5')	90.2(5)
		O(4')–Ni(2)–O(6')	87.1(6)
		O(5')–Ni(2)–O(6')	92.9(7)
P(1)–Co(1)–P(2)	91.9(1)	P(4)–Co(2)–P(5)	91.1(1)
P(1)–Co(1)–P(3)	88.6(1)	P(4)–Co(2)–P(6)	90.8(1)
P(2)–Co(1)–P(3)	90.2(1)	P(5)–Co(2)–P(6)	90.0(1)
		P(4')–Co(2)–P(5')	94.4(3)
		P(4')–Co(2)–P(6')	85.0(2)
		P(5')–Co(2)–P(6')	91.2(2)

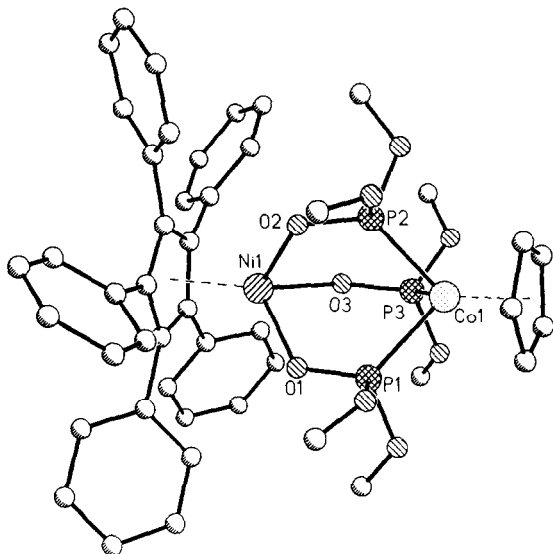


Fig. 1. Struktur von Molekül A im Kristall.

zueinander. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 4.8° (A) bzw. 3.2° (B). Die Substituenten des Pentaphenylcyclopentadienyl-Liganden sind propellerförmig angeordnet. Die Verdrillungswinkel betragen zwischen 41 und 57° .

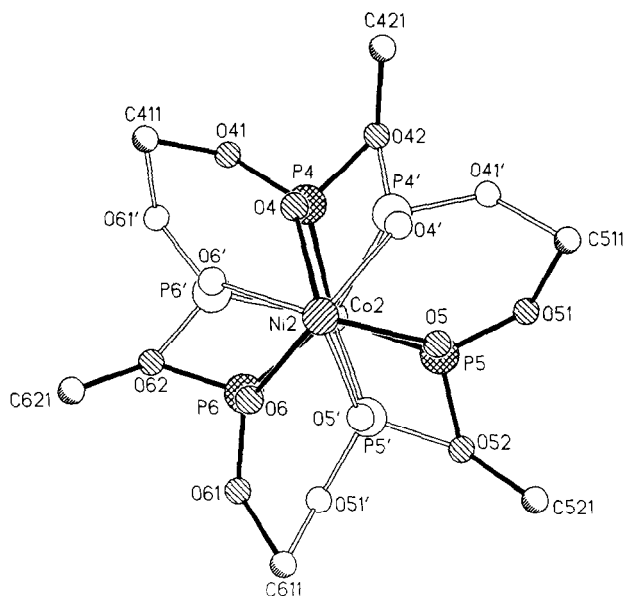


Fig. 2. Unordnung im Molekül B.

Elektrochemische Untersuchungen

Von den drei hier erstmals beschriebenen 20-Elektronen-Komplexen $[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (**2a–c**) wurden Cyclovoltammogramme in Dichlormethan aufgenommen. Man beobachtet zwei Oxidationsstufen bei +0.26 und +1.22 V (**2a**) bzw. +0.29 und +1.22 V (**2b**), die bis herab zu Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s reversibel sind. Die erste Oxidationsstufe von **2c** bei ca. +0.25 V wird mit sinkender Vorschubgeschwindigkeit deutlich irreversibel. Wir haben daraufhin versucht, das Monokation $2a^+$ im präparativen Maßstab herzustellen und als Salz zu isolieren. Bei der Umsetzung von **2a** mit den Oxidationsmitteln $[Cp_2Fe]BF_4$, $AgPF_6$, $NOBF_4$ und $[(p-BrC_6H_4)_3N]SbCl_6$ in Dichlormethan tritt sofort ein Farbumschlag nach violett ein. Nach Aufarbeiten konnten aber keine Komplexe isoliert werden, die noch den Pentaphenylcyclopentadienyl-Liganden enthielten. Die präparative elektrochemische Oxidation bei +0.6 V mit genau 1 F/mol lieferte ebenfalls eine violette Lösung, in deren Cyclovoltammogramm der Pik bei +0.26 V nicht mehr zu sehen war. Statt dessen findet man einen reversiblen Redoxprozess bei -0.35 V, den wir als Übergang des violetten, in Lösung stabilen Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals zum Anion identifizieren konnten. Der zweite Elektronenübergang bei +1.22 V bleibt nach der Elektrolyse erhalten. Er kann demzufolge nicht dem Übergang $2a^+/2a^{2+}$ zugeordnet werden. Nach Zugabe von $[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3Ni]$ (**3**) zu einer Lösung von $[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)]$ (**2b**) beobachtet man, daß das Signal im Cyclovoltammogramm bei +1.22 V intensiver wird. Damit scheint klar zu sein, daß sich der Bis(ligand)nickel(II)-Komplex **3** als Zersetzungsprodukt aus **2b** bildet und daß dieser bei +1.22 V zu einem stabilen Nickel(III)-Komplex oxidiert wird. Aus dem Redoxpotential $3/3^+$ können wir das experimentell nicht zugängliche Potential $[Ni(H_2O)_6]^{2+}/[Ni(H_2O)_6]^{3+}$ zu $+(2.22 \pm 0.05)$ V abschätzen. Die Redoxpotentiale der bisher gemessenen Komplexe des Typs $[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3M]^{n+}$ liegen nämlich alle um genau 950–1050 mV kathodischer als die der entsprechenden Aquo-Komplexe [8]. Der Wert stimmt sehr gut überein mit dem von Chakravorty et al. berechneten Wert von $+(2.26 \pm 0.12)$ V [16].

Schlußbemerkung

Aus der Kristallstrukturbestimmung ist ersichtlich, daß alle drei Phosphoryl-Sauerstoff-Donorzentren gleich stark an das Nickel-Ion gebunden sind. Ein Ausweichen in eine 18-Elektronenkonfiguration durch zwei- statt dreizählige Koordination des Sauerstoffliganden ist offensichtlich energetisch nicht günstiger.

Unsere präparativen Ergebnisse zeigen, daß die Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexe **2a–c** stabil sind, während die unsubstituierten Cyclopentadienyl-Analoga nicht isoliert werden konnten. Worauf dieser stabilisierende Effekt des Pentaphenylcyclopentadienyl-Rings beruht, ist nicht offensichtlich. Die Oxidationspotentiale von Pentaphenylnickelocen $(C_5Ph_5)Ni(C_5H_5)/[(C_5Ph_5)Ni(C_5H_5)]^+$ und $[(C_5Ph_5)Ni(C_5H_5)]^+/[(C_5Ph_5)Ni(C_5H_5)]^{2+}$ sind gegenüber denen von Nickelocen nicht signifikant verschoben [12]. Dieser Befund macht es unwahrscheinlich, daß elektronische Stabilisierung durch fünf Phenyl-Substituenten eine wichtige Rolle spielt. Da die 20-Elektronen-Komplexe **2a–c** kaum über eine *assoziativen* Mechanismus reagieren werden, hat die sterische Abschirmung des Nickelzentrums durch

den Pentaphenylcyclopentadienyl-Ring wohl auch keine Bedeutung für die beobachtete Stabilität. Für einen Zerfall auf einem *dissoziativen* Reaktionsweg gibt es a priori zwei Möglichkeiten: Intermediär könnte der dreizählige Sauerstoffligand zweizählig koordinieren oder der Pentaphenylcyclopentadienyl-Ring allylisch gebunden sein. Für die erste Situation, ein η^5 -Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Komplex mit bidentater Koordination des Sauerstoffliganden, ist kein sterische Hinderung zu sehen. Vielleicht ist aber eine η^3 -Koordination des Pentaphenylcyclopentadienyl-Liganden, also eine "slip distortion" des Fünfrings, wegen der Wechselwirkung der fünf Phenyl-Substituenten mit dem Sauerstoffliganden sterisch ausreichend ungünstig, um die beobachtete Stabilität zu erreichen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Zur Chromatographie benutztes Silicagel (Woelm, Aktivitätsstufe III) wurde vor Gebrauch ca 6 Stunden an der Ölpumpe evakuiert und danach mit N_2 gesättigt. Infrarot-Spektren wurden mit Perkin Elmer IR-Spektrometern, Modell PE 580 und 1720X, aufgenommen. 1H -NMR-Spektren wurden an dem Bruker-Gerät WP-80 SY vermessen. Die Registrierung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit EG & G-Instrumenten (Potentiostaten 173/174, Programmgeber 175). Es wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet mit einer Platinscheibenelektrode und einem Platinblech als Arbeits- und Gegenelektrode, als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Die Potentiale sind auf die SCE bezogen. Das bei den Messungen benutzte Leitsalz war $[NBu_4]PF_6$. Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Elementar Analyzer Modell 1106 durchgeführt. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden auf einer Faraday-Waage mit $HgCo(SCN)_4$ als Standard bestimmt; die Bestimmung der Korrekturen für den Diamagnetismus geschah nach der Inkrementmethode von Haberditzl [17]. Die Verbindungen $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) [12], $Na[(C_5H_5)Co\{P(R)_2O\}_3]$ (R = OMe (Na · **1a**) [18], OEt (Na · **1b**) [19], OⁱPr (Na · **1c**) [20]) wurden entsprechend den Literaturvorschriften hergestellt.

Kristallstrukturanalyse von **2a**

Molekülformel: $C_{46}H_{48}CoNiO_9P_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1226.4(2)$, $b = 2014.7(4)$, $c = 2047.3(4)$ pm, $\alpha = 61.09(3)$, $\beta = 81.33(3)$, $\gamma = 89.56(3)^\circ$, $V = 4.365$ nm³, $Z = 4$, berechnete Dichte: 1.454 g/cm³, Kristalldimensionen: 0.2 · 0.2 · 0.6 mm³, 11591 gemessene Intensitäten, Meßtemperatur: $-120^\circ C$, $2\theta_{max} = 45^\circ$ (Mo- K_α), empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), 9353 symmetrie-unabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur anisotropen Verfeinerung (1162 Parameter) verwendet, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung teilweise lokalisiert und mit einem "riding"-Modell verfeinert, Besetzungsfaktoren im ungeordneten Molekül auf 0.8:0.2 verfeinert, $R = 0.042$ ($R_w = 0.039$, $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0002 \cdot F^2$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55279, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$$[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)] \text{ (6)}$$

612 mg (1.0 mmol) $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) werden in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst und 250 mg (1.2 mmol) $AgClO_4$ zugegeben. Das Schlenkrohr mit der Suspension wird etwa 30 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben, wodurch das $AgClO_4$ zerkleinert wird. Das Ende der Reaktion kann man IR-spektroskopisch am Verschwinden der $\nu(CO)$ -Bande des Carbonylbromid-Komplexes bei 2070 cm^{-1} kontrollieren. Die rotbraune Lösung kann nach Filtration direkt in weiteren Reaktionen eingesetzt werden. Sie reagiert bei Luftzutritt unter sofortiger Zersetzung, es ist dann keine Carbonylbande mehr zu beobachten. Zur Isolierung des Produkts wird filtriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne entfernt. Auf diese Weise erhält man 580 mg (0.92 mmol, 92%) $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**) als feines rötliches Pulver. Es ist gut löslich in CH_2Cl_2 , unlöslich in Hexan und zersetzt sich in Donorlösungsmitteln wie Diethylether oder THF. IR (KBr, cm^{-1}): 3058m, 1599ms, 1443ms, 801w, 737ms, 697vs (C_5Ph_5); 2083s ($\nu(CO)$); 1140, 1111, 1088vs (ClO_4^-). (CH_2Cl_2): 2093s ($\nu(CO)$). 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7.0 (br s, C_6H_5) ppm.

$$[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)] \text{ (2a)}$$

(a) 612 mg (1.0 mmol) $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) und 480 mg (1.01 mmol) $Na[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1a}$) werden in einem Schlenkkolben mit 80 ml CH_2Cl_2 versetzt. Man läßt so lange rühren, bis die Lösung gelb geworden ist und das IR-Spektrum keine Carbonylbande des Edukts bei 2070 cm^{-1} mehr zeigt (ca 36 Stunden). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der gelbliche Rückstand über eine kurze Silicagel-Säule mit Diethylether als Elutionsmittel filtriert. Nicht umgesetzte Edukte bleiben auf der Säule. Das gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht, man erhält 830 mg (0.87 mmol, 87%) Produkt als gelbes, mikrokristallines Pulver. Durch Diffusionskristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan sind daraus braungelbe Kristalle erhältlich. Das Produkt kann an Luft gehandhabt werden. Es ist gut löslich in THF, Toluol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Diethylether und unlöslich in Hexan.

(b) Eine Lösung von $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**) in 40 ml CH_2Cl_2 wird, wie oben beschrieben, aus 306 mg (0.5 mmol) $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) und 125 mg (0.6 mmol) $AgClO_4$ hergestellt. Eine halbe Stunde nach Zugabe von 240 mg (0.51 mmol) $Na[(C_5H_5)Co\{P(OMe)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1a}$) nimmt die Lösung einen gelben Farbton an. Man engt bis zur Trockne ein und arbeitet wie unter (a) beschrieben auf. Die Ausbeute nach Chromatographie ist wie bei Methode (a).

Elementaranalyse: Gef.: C, 57.50; H, 5.01. $C_{46}H_{48}CoNiO_9P_3$ ber.: C, 57.83; H, 5.06%. IR (KBr, cm^{-1}): 3051w, 1597mw, 1505m, 1443w, 803w, 725m, 706, 698ms (C_5Ph_5); 1131vs ($\nu(P=O)$); 2943mw (CH_3); 1034, 1006s, br. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 2.79$ B.M. (296 K, Festkörper). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.3 (br, C_5H_5 , 5H); 5.6 (br, OCH_3 , 18H); -4.5 (v br, Ph, H_{ortho} , 10H); 16.9 (br, Ph, H_{meta} , 10H); -8.2 (br, Ph, H_{para} , 5H) ppm.

$$[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3Ni(C_5Ph_5)] \text{ (2b)}$$

Aus 306 mg (0.5 mmol) $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$ (**4**) und 125 mg (0.6 mmol) $AgClO_4$ stellt man, wie oben beschrieben, eine Lösung von $[(C_5Ph_5)Ni(CO)(ClO_4)]$ (**6**) in 40 ml CH_2Cl_2 her und gibt 282 mg (0.51 mmol) des Liganden $Na[(C_5H_5)Co\{P(OEt)_2O\}_3]$ ($Na \cdot \mathbf{1b}$) dazu. Nach 30 Minuten hat die Lösung einen gelbroten Farbton angenommen, das IR-Spektrum zeigt keine Carbonylbande mehr. Man entfernt das

Lösungsmittel bis zur Trockne, extrahiert das gelbe Rohprodukt mit Diethylether und filtriert über eine kurze Silicagel-Säule, um die Edukte abzutrennen. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhält 370 mg (71%, 0.36 mmol) gelbes, mikrokristallines Pulver. Durch Diffusionskristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan sind daraus braungelbe Kristalle erhältlich. Das Produkt kann an Luft gehandhabt werden. Es ist gut löslich in THF, Toluol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Diethylether (etwas besser als **2a**) und unlöslich in Hexan.

Elementaranalyse: Gef.: C, 60.20; H, 5.83. $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{CoNiO}_9\text{P}_3$ ber.: C, 60.08; H, 5.82%. IR (KBr, cm^{-1}): 3055w, 1598mw, 1503ms, 1443mw, 802mw, 738m, 706, 699ms (C_5Ph_5); 1127vs ($\nu(\text{P}=\text{O})$); 1044, 1022s ($\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$). Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 3.22$ B.M. (295 K, Festkörper).

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}\}_3\text{Ni}(\text{C}_5\text{Ph}_5)]$ (**2c**)

Man stellt, wie oben angegeben, eine Lösung von 0.5 mmol $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Ni}(\text{C}-\text{O})(\text{ClO}_4)]$ (**6**) in 40 ml CH_2Cl_2 dar und gibt 325 mg (0.51 mmol) des Liganden $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}\}_3]$ ($\text{Na} \cdot \mathbf{1c}$) dazu. Aufarbeitung nach 30 min liefert 390 mg (69%, 0.35 mmol) gelbes, mikrokristallines Pulver. Gelbbraune Kristalle lassen sich durch langsames Eindampfen einer Lösung des Produkts in CH_2Cl_2 erhalten. Daneben erhält man zitronengelbe, feine Kristalle eines Nebenproduktes, das mechanisch abgetrennt wird.

Elementaranalyse: Gef.: C, 62.13; H, 6.58. $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{CoNiO}_9\text{P}_3$ ber.: C, 61.99; H, 6.46%. IR (KBr, cm^{-1}): 3057w, 1601m, 1504ms, 1444m, 803w, 749ms, 710, 699s (C_5Ph_5); 1144, 1127, 1031vs ($\nu(\text{P}=\text{O})$); 982, 944vs; 2973ms (CH_3).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Kölle für hilfreiche Diskussionen und seine Hilfe bei den elektrochemischen Messungen sowie Frau J. Eyck und Herrn M. Deußen für die Messungen auf der Magnetwaage. Der Fonds der Chemischen Industrie hat diese Arbeit in großzügiger Weise finanziell unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) A. Slawisch, U. Kierke, H. Mihran Somer und M. Drössmar-Wolf, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel-Organische Chemie, Bd. 17, Teil. 2, Springer Verlag, Berlin, 1974, Kap. 1.5, pp. 107–190; (b) P.W. Jolly, Cyclopentadienylnickel Complexes, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 37.8, p. 189; (c) P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, Kap 8, pp. 420–488.
- 2 Mit dem Dreielektronen-Liganden NO bildet sich $[\text{CpNiNO}]$, siehe: E.O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H.O. Stahl, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 598.
- 3 Mit zweizähligen Schwefel-Liganden wie den Bis(imidodithiodiphosphinato)-Liganden (Ref. 4) und mit Acetylacetonat (Ref. 5 und 6) entstehen ebenfalls Halbsandwichkomplexe des genannten Typs. Bei diesen ist aber ein angeregter paramagnetischer Zustand thermisch populärer.
- 4 W. Kläui, unveröffentlicht, s.a.: W. Kläui, K. Schmidt, A. Bockmann, P. Hofmann, H.R. Schmidt und P. Stauffert, J. Organomet. Chem., 286 (1985) 407.
- 5 E.E. Bunel, L. Valle und J.M. Manriquez, Organometallics, 4 (1985) 1680.
- 6 F.H. Köhler, persönliche Mitteilung.
- 7 Zur Orbital-Analyse des CpM-Fragments siehe z.B.: T.A. Albright, J.K. Burdett und M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley, New York, 1985, Kap. 20.2, pp. 387–392.

- 8 Für einen aktuellen Überblick über die Koordinationschemie dieses Liganden und dessen elektronische Eigenschaften siehe: W. Kläui, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 661; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 627, und dort zit. Lit.
- 9 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 249.
- 10 N. Kuhn und M. Winter, *Chem. Ztg.*, 107 (1983) 14.
- 11 Den Komplex **3** hatten wir schon früher aus wäßrigen Nickel(II)-Lösungen und dem Liganden **1b** synthetisiert: W. Kläui und K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 451.
- 12 W. Kläui und L. Ramacher, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 107; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 97.
- 13 E.A. Boudreaux und L.N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, 1976, Kap. 3.9, p. 226.
- 14 (a) E. Dubler, L. Linowsky und W. Kläui, *Transition Met. Chem.*, 4 (1979) 191; (b) B. Kamenar, A. Hergold-Brundic und M. Bruvo, *Z. Kristallogr.*, 184 (1988) 103.
- 15 W. Kläui, A. Müller, R. Herbst und E. Egert, *Organometallics*, 6 (1987) 1824.
- 16 S. Bhattacharya, R. Mukherjee und A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3448.
- 17 W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968.
- 18 W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner und K. Evertz, *Organometallics*, 7 (1988) 1357.
- 19 W. Kläui, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1403.
- 20 W. Kläui, W. Eberspach und P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3977.