

## TRIPELDECKERSANDWICH-KOMPLEXE

### VIII \*. NEUE ASPEKTE ZUR REAKTIVITÄT DES TRIPELDECKERSANDWICHES $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ UND DES NICKELICINIUM-KATIONIS $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$

H. WERNER \* und B. ULRICH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 (B.R.D.)*

und A. SALZER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 30. Juni 1977)

#### Summary

$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  reacts with the alkynes  $\text{C}_2\text{Ph}_2$ ,  $\text{PhC}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  to give  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  and the binuclear complexes  $(\eta\text{-RC}_2\text{R}')[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$ . This type of reactivity is in contrast to that of  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  towards other Lewis bases, e.g.  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ , etc.  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  also reacts quite readily with Lewis bases. With  $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , and  $\text{L}_2 = 1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}$  the complexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{BF}_4$  are formed whereas with  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  the tripledecker sandwich  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  is obtained. This complex is also formed by reaction of  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  with MeCN or PhCN.

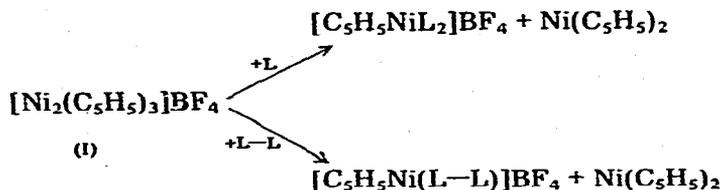
#### Zusammenfassung

$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  reagiert mit Alkinen  $\text{C}_2\text{Ph}_2$ ,  $\text{PhC}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  zu  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  und den Zweikernkomplexen  $(\mu\text{-RC}_2\text{R}')[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$ . Diese Art der Reaktivität steht in Gegensatz zu derjenigen von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  gegenüber Lewis-Basen L wie z.B.  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$  etc.  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  ist ebenfalls Reaktionen mit Lewis-Basen leicht zugänglich. Mit  $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$  und  $\text{L}_2 = 1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}$  entstehen die Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{BF}_4$ , während mit  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  der Tripeldeckersandwich  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  gebildet wird. Diesen erhält man auch bei der Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  mit MeCN oder PhCN.

\* Für VII. Mitteilung siehe [1], VI [20]; V [16]; IV [3]; III [18b]; II [2]; I [18a].

## 1. Einleitung

Unsere früheren Arbeiten hatten gezeigt [2], dass das Komplexkation  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  sehr bereitwillig mit Lewis-Basen reagiert. Mit einzähligen Liganden L wie z.B.  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  \* etc. entstehen die Monocyclopentadienylnickel-Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ , während mit zweizähligen Liganden L-L wie z.B. diphos, dipy, aber auch  $\text{nor-C}_7\text{H}_8$  und  $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}$  die entsprechenden Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L-L})]^+$  erhalten werden [2,3]. Es war trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen [4], auch Monoolefin-Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{olefin})_2]\text{-BF}_4$  ausgehend von I darzustellen.



Im Fall einer Reaktion von I mit Alkinen  $\text{RC}_2\text{R}'$  erwarteten wir entweder die Bildung eines Komplexkations mit zwei Alkin- oder diejenige eines Komplexkations mit einem Cyclobutadien-Liganden,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{RC}_2\text{R}')_2]^+$  bzw.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{-NiC}_4\text{R}_2\text{R}'_2]^+$ . Die zweite Möglichkeit schien insofern nicht unwahrscheinlich, als Salze des Kations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_4\text{Ph}_4]^+$  bekannt sind [5] und ausserdem bei zahlreichen Reaktionen von Palladiumverbindungen mit Alkinen Cyclobutadien-Komplexe entstehen [6].

2. Reaktionen von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ 

Die Reaktion von I mit Tolan, das wir als erstes Alkin wählten [7], nahm jedoch einen unerwarteten Verlauf. Statt eines Monocyclopentadienylnickel-Kations entstanden  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  (II) und  $(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$  (III). Analog reagieren Phenylacetylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester zu  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  und IV bzw. V. Als Solvens hat sich dabei Propionsäureanhydrid bewährt. In Nitromethan (das aufgrund des niedrigen Siedepunktes Vorteile bei der Aufarbeitung bieten könnte) ist die Ausbeute an III-V deutlich geringer. Die Tatsache, dass aus I und  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  der Zweikernkomplex V entsteht, verdient deshalb besondere Beachtung, weil die Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  nicht zu V sondern zu dem Diels-Alder-Addukt  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{C}_7\text{H}_5(\text{COOMe})_2]$  führt [8].



(I)

(III)  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ (IV)  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{H}$ (V)  $\text{R} = \text{R}' = \text{COOMe}$ 

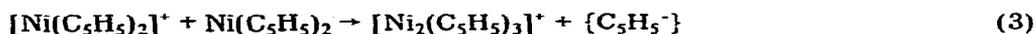
Zur Charakterisierung von III-V (die vorher ausgehend von  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  oder  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  und  $\text{RC}_2\text{R}'$  dargestellt worden waren [9,10]), dienen die NMR-

\* Verwendete Abkürzungen: Me =  $\text{CH}_3$ , Bu =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ .



sammensetzung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{NCR})_2]^+$  zu synthetisieren und diese als Quelle für den "Monodecker"  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^+$  [16] zu nutzen, führten überraschenderweise zu I. Bei einer Kontrolle der Umsetzung im NMR-Röhrchen (Molverhältnis II/MeCN 1 : 2, Nitromethan- $d_3$  als Solvens) beobachtet man schon nach wenigen Minuten das Verschwinden der Signale von  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  [17] und das Auftreten der Signale von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  [18]. Bei weiterer Zugabe von Acetonitril entsteht Nickelocen. Wir nehmen an, dass der Mechanismus dieses letzten Schritts analog zu demjenigen der Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  mit anderen Lewis-Basen wie  $\text{PR}_3$  oder  $\text{P}(\text{OR})_3$  zu verstehen ist [7]. Die Frage, ob auch die Bildung des Tripeldeckersandwiches  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  aus  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  und  $\text{RCN}$  über die Zwischenstufe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{NCR})_2]^+$  verläuft, kann bis jetzt nicht zuverlässig beantwortet werden.

Das Kation  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  reagiert auch mit Nickelocen, und zwar nahezu quantitativ gemäss Gl. 3:



Die Umsetzung kann entweder in Nitromethan oder, für präparative Zwecke vorteilhafter, in Propionsäureanhydrid durchgeführt werden. Syntheseverlauf und Synthesebedingungen weisen noch einmal darauf hin, dass das Nickelicinium-Kation ( $d^7$ -System!) sehr labil ist und eine der beiden Ring-Metall-Bindungen bereits durch schwache Lewis-Basen gespalten werden kann.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die verwendeten Phosphite sowie  $\text{PhC}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  und 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  waren Handelsprodukte der Firmen Merck und Fluka.  $\text{C}_2\text{Ph}_2$  [19] und  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  [18] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

**Reaktion von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  (I) mit  $\text{C}_2\text{Ph}_2$ .** 1.29 g (3.2 mmol) I und 0.57 g (3.2 mmol)  $\text{C}_2\text{Ph}_2$  werden in 6 ml Propionsäureanhydrid gelöst und 40 min bei 50–55°C gerührt. Das zunächst rötlich-braune Reaktionsgemisch nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 150 ml Diäthyläther versetzt und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Er wird mehrmals mit Äther gewaschen und danach aus Propionsäureanhydrid/Äther umkristallisiert. Ausbeute an  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$ : 705 mg (80% d.Th.). (Gef.: C, 43.42; H, 3.56; F, 27.84; Ni, 21.28.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{Ni}$  ber.: C, 43.56; H, 3.66; F, 27.56; Ni, 21.29.)

Das dunkelgrüne Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum eingeengt, die danach noch verbleibenden Solvensreste werden am HV entfernt. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und über Alox (Aktiv. III, neutral) chromatographiert. Nach Abziehen des Benzols erhält man eine dunkle Kristallmasse, die aus Hexan umkristallisiert wird. Smp. 148–150°C (Lit. [9] für  $(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$ : 149–150°C). Ausbeute: 545 mg (80% d.Th.). Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_r$ ) 424 (12.5;  $M^+$ ), 301 (2.2;  $\text{CpNiC}_2\text{Ph}_2^+$ ), 246 (53.1;  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2^+$ ), 188 (65.6;  $\text{Cp}_2\text{Ni}^+$ ), 178 (100;  $\text{C}_2\text{Ph}_2^+$ ), 123 (46.9;  $\text{CpNi}^+$ ), 97 (6.3;  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ni}^+$ ), 58 (25.0;  $\text{Ni}^+$ ).

Die Darstellung von  $(\mu\text{-PhC}_2\text{H})[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$  (IV) aus I und  $\text{PhC}_2\text{H}$  erfolgt analog wie oben für den Tolan-Komplex beschrieben. Olivgrüne Nadeln, Smp. 132°C (Lit. [9] 132–133°C). Ausbeute: 68% d.Th. Massenspektrum (70 eV).  $m/e$  ( $I_r$ ) 348 (53.5;  $M^+$ ), 282 (5.8;  $\text{CpNi}_2\text{C}_2\text{Ph}^+$ ), 246 (100;  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2^+$ ), 225 (3.2;

$\text{CpNiPhC}_2\text{H}^+$ ), 217 (16.3;  $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{Ph}^+$ ), 188 (76.7;  $\text{Cp}_2\text{Ni}^+$ ), 141 (9.3;  $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{H}^+$ ), 123 (36.0;  $\text{CpNi}^+$ ), 102 (13.9;  $\text{PhC}_2\text{H}^+$ ), 97 (5.8;  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ni}^+$ ), 58 (16.3;  $\text{Ni}^+$ ).

*Reaktion von I mit  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$ .* 576 mg (1.44 mmol) I und 154 mg (1.09 mmol)  $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$  werden in 4 ml Propionsäureanhydrid 15 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen und Zugabe von 150 ml Diäthyläther zu der Lösung wird keine Niederschlagsbildung beobachtet. Das Solvens wird am Vakuum (zuletzt am Hochvakuum) entfernt und der benzollösliche Teil des Rückstandes durch Säulenchromatographie (Alox, III, neutral) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Hexan resultieren dunkelgrüne Kristalle. Smp. 102°C (Lit. [10] für  $(\mu\text{-C}_2(\text{COOMe})_2)[\text{NiC}_5\text{H}_5]_2$ : 103°C). Ausbeute: 88 mg (31% d.Th.). Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_r$ ) 388 (34.4;  $M^+$ ), 246 (96.9;  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2^+$ ), 188 (100;  $\text{Cp}_2\text{Ni}^+$ ), 123 (15.6;  $\text{CpNi}^+$ ), 97 (34.4;  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ni}^+$ ).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{BF}_4$  aus  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$  (II):* 346 mg (1.26 mmol) II werden in 5 ml Nitromethan gelöst und tropfenweise mit 0.45 ml (3.78 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur hat die Lösung eine rote Farbe angenommen. Die Zugabe von 40 ml Diäthyläther führt zur Abscheidung eines roten Öls, das durch mehrmaliges Umfällen aus Nitromethan/Äther gereinigt wird. Die Identifizierung der hellroten, feinen Kristalle erfolgt durch das NMR-Spektrum [4]. Ausbeute: 529 mg (92% d.Th.).

Die Reaktionen von II mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  und 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  wurden im NMR-Röhrchen unter Verwendung von  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  als Solvens durchgeführt. Die Charakterisierung der entstehenden Komplexkationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^+$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_8\text{H}_{12}]^+$  erfolgte anhand der NMR-Spektren [4].

*Darstellung von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$  (I) aus II.* 98 mg (0.36 mmol) II werden mit 76 mg (0.4 mmol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 2 ml Propionsäureanhydrid 3 Std. gerührt. Die Lösung ändert dabei ihre Farbe von Grün nach Rotbraun. Langsames Zutropfen von 10 ml Äther führt zur Fällung eines schwarzvioletten Niederschlags, der filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen wird. Nach Umkristallisieren aus Propionsäureanhydrid. Äther zeigt das NMR-Spektrum (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) die charakteristischen Signale der Cyclopentadienylprotonen von  $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$  [18]. Ausbeute an I: 128 mg (90% d. Th.).

## Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten die vorliegenden Untersuchungen grosszügig. Unser Dank richtet sich ausserdem an Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren sowie an Frau E. Ullrich für die Durchführung von Mikroanalysen.

## Literatur

- 1 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) C9.
- 2 A. Salzer und H. Werner, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 249.
- 3 A. Salzer, T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 325.
- 4 A. Salzer, Dissertation, Univ. Zürich, 1974.
- 5 P.M. Maitlis, A. Efraty und M.L. Games, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 284.
- 6 P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I, Academic Press, New York, 1971, Kap. IV.
- 7 H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 8 M. Dubeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6193.
- 9 J.F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.*, (1961) 577.

- 10 P.W. Jolly und G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Vol. I, Academic Press, New York, 1974, Kap. V.
- 11 Für NMR-Daten siehe: E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 271.
- 12 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1525.
- 13 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 217.
- 14 G. Wilkinson, P.L. Pauson und F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.
- 15 M. van den Akker und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P37; M. van den Akker, Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1970.
- 16 T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 17 H.P. Fritz und F.H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 22.
- 18 (a) H. Werner und A. Salzer, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 239; (b) A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 930.
- 19 J. Tsuji, H. Takahashi und T. Kajimoto, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4573.
- 20 H. Werner, *Nachr. Chem. Technol.*, 22 (1974) 3.