

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XXII*. SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND KRISTALLSTRUKTUR DES SECHSGLIEDRIGEN HETEROCYCLUS $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$ UND DESSEN VERHALTEN GEGENÜBER ALKINEN

EKKEHARD LINDNER*, FAOUZI BOUACHIR und WOLFGANG HILLER

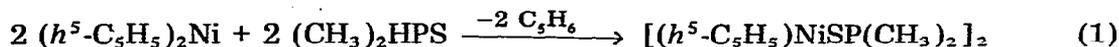
*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Februar 1981)

Summary

The heterocycle $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$ is obtained by treatment of $(h^5-C_5H_5)_2Ni$ with $(CH_3)_2HPS$ in toluene and crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/c$ with $Z = 2$. The highly reactive three-membered ring $(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2$ which is a dissociation product of $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$, can be trapped with bis(methoxycarbonyl)acetylene to give the P=S containing nickelacyclopentadiene $(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2CRCR$ ($R = CO_2CH_3$).

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Darstellung und Molekülstrukturen von sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen des Typs $[(OC)_4MSPR_2]_2$ ($M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5$) [2–5]. Nach neueren Arbeiten liegt in Lösung vermutlich ein dissoziatives Gleichgewicht mit den reaktiven, dreigliedrigen Ringsystemen $(OC)_4MSP(CH_3)_2$ vor [6]. Letztere lassen sich mit aktivierten Alkinen unter Bildung der Heterometallacyclopentadiene $(OC)_4MSP(CH_3)_2CRCR$ [7] abfangen. Im Zuge unserer Untersuchungen über das Verhalten reaktiver anorganischer Heterocyclen gegenüber elektronenarmen Acetylenen gelang uns jetzt erstmals auch die Darstellung eines entsprechenden P=S-haltigen Nickelacyclohexadiens durch Einwirkung von Nickelocen auf Dimethylphosphansulfid in Toluol bei 20°C:



*Für XXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

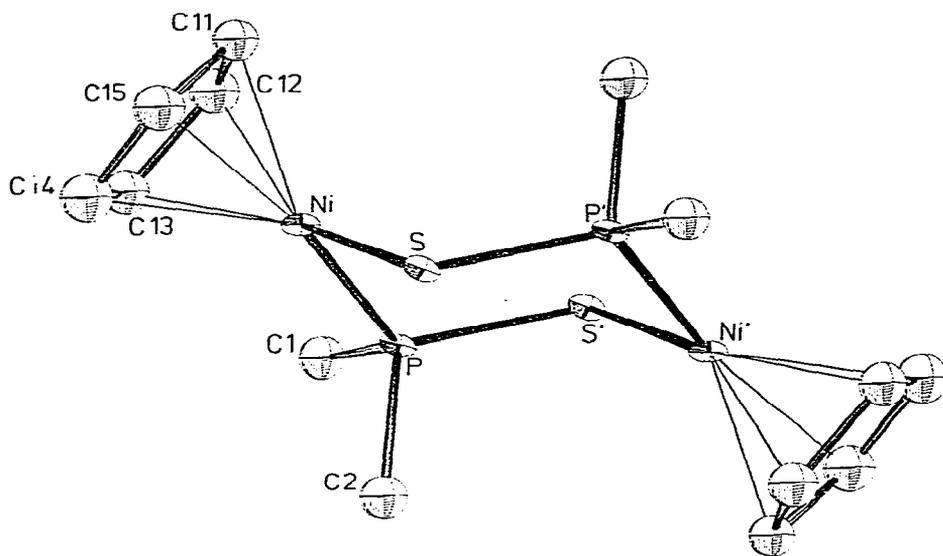


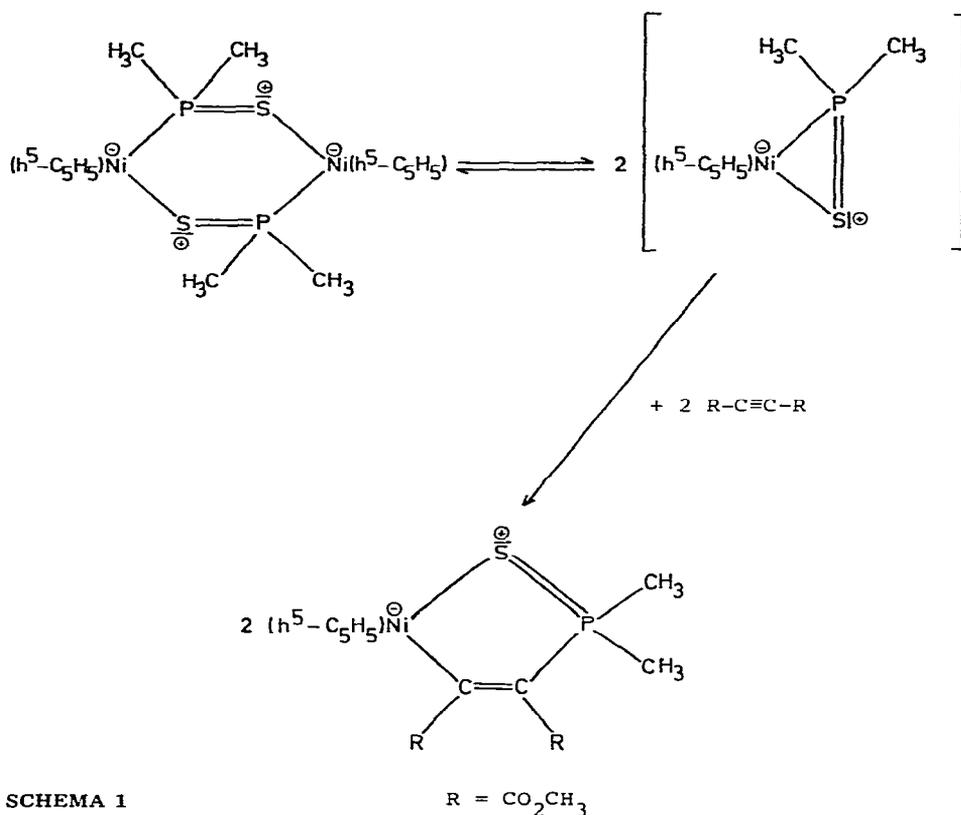
Fig. 1. Molekülstruktur von $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$. Raumgruppe $P2_1/c$, Gitterkonstanten bei 170 K: a 893.6(2), b 826.4(2), c 1242(3) pm, β 108.61(4)°. $Z = 2$, d_{ber} 1.657 g cm $^{-3}$. Die Intensitäten wurden durch $\omega/2\theta$ -Registrierung mit monochromatischer Mo- $K\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 (Firma Enraf-Nonius, Delft) gemessen. Die Struktur wurde mit 694 unabhängigen Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ bis $R = 0.047$ verfeinert (anisotrop für Ni, P und S) Wichtigste Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad): Ni–S 219.4(2), Ni–P 214.4(4), P–S 201.5(6), P–Ni–S 94.5(1), Ni–P–S 116.5(1), Ni–S–P 108.0(2).

Die fast schwarze, in polaren organischen Solventien mit tieferer Farbe lösliche Verbindung wurde durch ihr Massenspektrum, IR- und NMR-spektroskopis sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Bei δ 1.70 ppm (in $CDCl_3$) beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen infolge von Kopplung mit ^{31}P ein Pseudodoublett. Zwischen den beiden Signalen befindet sich ausserdem ein Multiplett, das auf eine long-range Kopplung über den Ring hinweg zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit dem röntgenographisch gefundenen kurzen P=S-Abstand (202 pm [8]) findet man $\nu(P=S)$ mit 532 cm^{-1} bei relativ hohen Wellenzahlen [3] entsprechend einem signifikanten π -Bindungsanteil.

Infolge des vorhandenen Symmetriezentrums besitzt der Sechsring eine ideale Sesselform (vgl. Fig. 1). Die Nickelatome sind von der durch die beiden P- und S-Atome gebildeten Ebene jeweils 122 pm entfernt. Der Interplanarwinkel beträgt 56.1° . Während der Ni–S-Abstand praktisch einer Einfachbindung entspricht, ist die Ni–P-Distanz leicht verkürzt. Wie in den vergleichbaren sauerstoffhaltigen Heterocyclen [4,5] ist der Ni–P–S-Winkel gegenüber dem Koordinationstetraeder vergrössert, der C–P–C-Winkel dagegen verkleinert.

Durch Abfangreaktion des mit $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$ im Gleichgewicht stehenden, äusserst instabilen Dreirings $(h^5-C_5H_5)\bar{N}iSP(CH_3)_2$ mit Bis(methoxycarbonyl)acetylen gelang uns die Isolierung des P=S-haltigen Nickelacyclopentadiens $(h^5-C_5H_5)\bar{N}iSP(CH_3)_2CRCR$ ($R = CO_2CH_3$) (Schema 1).

Der rote, in polaren Solventien gut lösliche, fünfgliedrige Heterocyclus ist thermisch stabil; seine monomere Zusammensetzung wird massenspektro-



SCHEMA 1

skopisch belegt. Die Protonen der an den Phosphor gebundenen Methylgruppen erscheinen im 1H -NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) als Dublett (δ 1.90 ppm) mit der Kopplungskonstante J 13.4 Hz, die für eine Ni—S—P-Anordnung charakteristisch ist [7].

Experimentelles

(1) *3,6-Di(h^5 -cyclopentadienyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1 λ^4 ,4 λ^4 -dithia-2 λ^5 ,5 λ^5 -diphospha-3,6-dinickelacyclohexadien-(1,4)*. Eine Lösung aus 566.1 mg (3.0 mmol) $(h^5-C_5H_5)_2Ni$ und 282 mg (3.0 mmol) $(CH_3)_2HPS$ in 50 ml Toluol wird bei 20°C 48 h gerührt. Anschliessend entfernt man das Solvens im Vakuum und sublimiert das nicht umgesetzte Nickelocen ab. Das Rohprodukt wird über eine kurze Kieselgelsäule gereinigt (L 4 cm, Φ 1.5 cm). Zers.-P. 165°C. Ausbeute 300 mg (40%). IR (cm^{-1}): $\nu(P=S)$ (in KBr): 532 m. 1H -NMR (in $CDCl_3$): δ 1.70 ppm (d, $^2J(PH)$ 9 Hz; $P(CH_3)_2$); 5.28 ppm (s, C_5H_5). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR (in Toluol): δ 34.6 ppm (s). (Gef.: C, 39.14; H, 5.30; S, 14.46; Ni, 26.75; Molmasse massenspektrometr., 432 (bez. auf ^{58}Ni). $C_{14}H_{22}Ni_2P_2S_2$ ber.: C, 38.77; H, 5.07; S, 14.79; Ni, 27.08%; Molmasse, 433.62).

(2) *Darstellung von h^5 -Cyclopentadienyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-1 λ^4 -thia-2 λ^5 -phospha-5-nickelacyclopentadien-(1,3)*. Eine Lösung aus 433 mg (1.0 mmol) $[(h^5-C_5H_5)NiSP(CH_3)_2]_2$ und 280 mg (2.0 mmol) $H_3CO_2C\equiv CCO_2CH_3$ in 75 ml Toluol wird bei 50°C 12 h gerührt. Anschliessend

entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Rohprodukt mitteldruckchromatographisch ($\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan } 1/6$) an Silicagel. Zers.-P. $> 85^\circ\text{C}$. Ausbeute 107 mg (15%). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C=O})$ (in KBr): 1710 sst, 1700 st-sst; $\nu(\text{C=C})$: 1482 st-sst; $\nu(\text{P=S})$: 556 m. $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): δ 1.90 ppm (d, $^2J(\text{PH})$ 13.4 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$) 3.58, 3.67 ppm (s, OCH_3); 5.09 ppm (s, C_5H_5). (Gef.: C, 43.78; H, 4.91; S, 9.17; Ni, 15.94; Molmasse massenspektrometr., 358 (bez. auf ^{58}Ni). $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NiPS}$ ber.: C, 43.51; H, 4.73; S, 8.93; Ni, 16.36%; Molmasse 358.83).

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Für die Unterstützung bei der Lösung der Struktur danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle.

Literatur

- 1 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 E. Lindner und H. Dreher, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 85.
- 3 E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber., 110 (1977) 3889.
- 4 E. Lindner, S. Hoehne und B. Schilling, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 315.
- 5 G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 169.
- 6 H.P.M.M. Ambrosius, J.H. Noordik und G.J.A. Ariaans, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 832.
- 7 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem. Int. Ed., im Erscheinen; E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J. Organometal. Chem., im Erscheinen; E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 8 L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 245 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.