

## Preliminary communication

### SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

#### V\*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT BIS(PHENYLTHIO)ALKYLIDEN-LIGANDEN

N. KUHN\* und M. WINTER

*Fachbereich 6, Chemie, der Universität-Gesamthochschule, Duisburg, Bismarckstr. 90,  
 D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Mai 1982)

#### Summary

Bis(phenylthio)alkylidenes  $C_6H_5S(CH_2)_nSC_6H_5$  ( $L$ ,  $n = 1, 2$ ) react with  $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$  to give the complexes  $[C_5H_5NiL]BF_4$ .  $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$  substitutes the sulfur ligand in the title complexes.

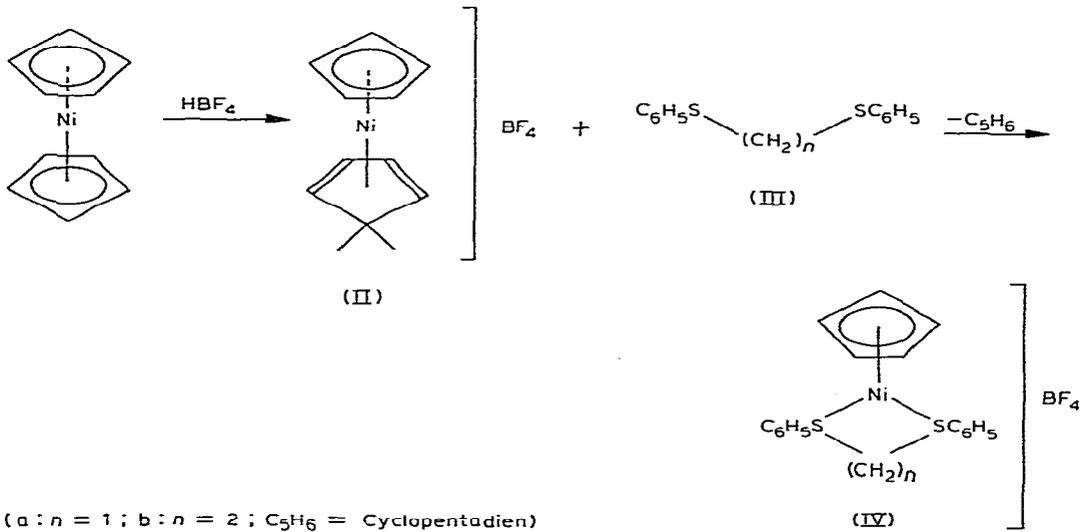
Komplekkationen des Typs  $[C_5H_5NiL_2]^+$  (I) mit P-Donorliganden sind seit langer Zeit bekannt und ausführlich untersucht [1, 2]. Hingegen finden sich in der Literatur keine Angaben über entsprechende Verbindungen mit neutralen S-Donorliganden, vermutlich deshalb, weil sich die zur Synthese der P-Donor-Komplexe erarbeiteten Verfahren nicht problemlos auf diese Substanzklasse übertragen lassen.

Wir fanden nun, dass sich ausgehend vom in situ erzeugten Cyclopentadien-Komplex II [3, 4] durch Substitution des Dienliganden auch Verbindungen des Typs I mit S-Donorliganden herstellen lassen. So bilden sich die Titelverbindungen IV durch Umsetzung der Bis(phenylthio)alkylidene III mit protoniertem Nickelocen in Nitromethan bei  $-30^\circ C^*$ .

Während IVb nach Ausfällen mit Ether als orangegelber Festkörper erhalten werden konnte, fällt IVa nach gleicher Aufarbeitung in ca 90 proz. Reinheit als rotes, hochviskoses Öl an. Reinigungsversuche durch Umkristallisation führten hier zur Zersetzung.

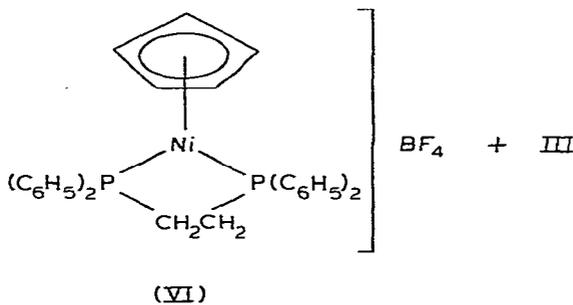
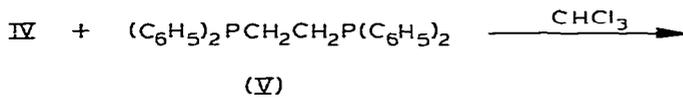
\*IV. Mitteilung siehe ref. 11.

\*Die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen führt in einer Nebenreaktion zur Bildung des Tripeldecker-Kations  $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$  [5], das von den Komplexen IV nur unvollständig abgetrennt werden konnte.



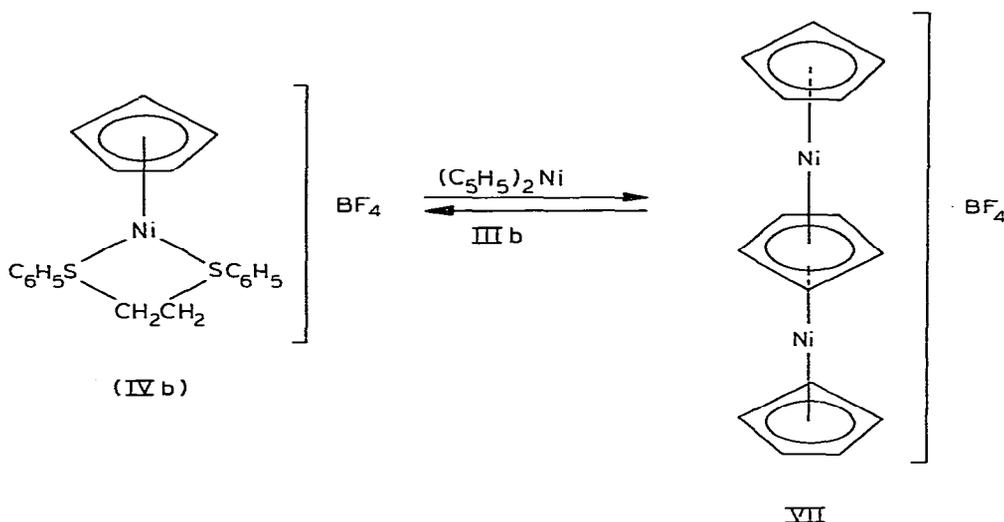
Die Titelverbindungen sind in festem Zustand unter Schutzgas längere Zeit unverändert bei Raumtemperatur lagerbar. Lösungen von IVb in Chloroform oder Nitromethan sind einige Stunden unzersetzt haltbar.

Durch Umsetzung mit Bis(diphenylphosphino)ethan (V) lassen sich die Verbindungen IV quantitativ in den bereits bekannten Phosphankomplex VI überführen [7].



Die Substitution des Schwefelliganden gelingt im Falle von IVb auch mit Nickelocen. Hierbei bildet sich ein Gleichgewicht, das sich durch Verwendung eines grossen Überschusses an Nickelocen bzw. IIIb quantitativ auf jede der beiden Seiten verschieben lässt.

Die Synthese von IVb lässt sich somit prinzipiell auch ausgehend vom Tripeldecker-Kation VII durchführen (zur Reaktion von VII mit Phosphanen vgl. [6]).



Versuche, in Analogie zu P-Donorligand-Komplexen des Typs I [8,9] durch Umsetzung von IV mit KCN in Aceton zu Neutralkomplexen der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiLCN}$  bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCN})_2\text{L}$  zu gelangen, resultierten in Freisetzung der Schwefelliganden und Spaltung der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ -Bindung.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Nickelocen [10] und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]\text{BF}_4$  [5] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)]\text{BF}_4$  (IVa). 376 mg (2 mmol) Nickelocen und 468 mg (2 mmol) IIIa in 5 ml Nitromethan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.3 ml (2 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Der nach Zugabe von 30 ml kaltem Ether ausgefällte Feststoff wird durch Dekantieren und mehrmaliges Waschen mit kaltem Ether gereinigt und zunächst bei  $-30^\circ\text{C}$ , anschliessend bei Raumtemperatur, im Hochvakuum getrocknet. Bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  tritt Verflüssigung des Produkts ein. Ausbeute ca 90% d. Th.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta(\text{CH}_2)$  4.17 ppm (s, breit),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.30 ppm (s),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.23 ppm (s, breit). Das Produkt wurde nicht analysenrein erhalten.

2.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)]\text{BF}_4$  (IVb). 376 mg (2 mmol) Nickelocen, 493 mg (2 mmol) IIIb, 0.3 ml (2 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , Durchführung wie bei IVa. Ausbeute: 1 g (94% d. Th.). Zersetzung ab  $43^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta(\text{CH}_2)$  3.17 ppm (s, breit),  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  5.50 ppm (s),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.00–8.02 ppm (m). Molare Leitfähigkeit (ca.  $10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$ ):  $25.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Gef.: C, 49.78; H, 4.14; Ni, 12.9; S, 13.7.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{NiS}_2$  ber.: C, 49.94; H, 4.19; Ni, 12.85; S, 14.03%.

**Dank.** Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

**Literatur**

- 1 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie Bd. 17, Nickelorganische Verbindungen Teil 2, Berlin, 1974.
- 2 P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Bd. 2, New York, 1974.
- 3 T.L. Court und H. Werner, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 245.
- 4 G.K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, J. Organometal. Chem., 102 (1975) C9.
- 5 A. Salzer und H. Werner, Angew. Chem., 84 (1972) 949.
- 6 A. Salzer und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 249.
- 7 F. Sato und M. Sato, J. Organometal. Chem., 33 (1971) C73; A. Kaempfe und K.W. Barnett, Inorg. Chem., 12 (1973) 2578; N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 105 (1981) 376.
- 8 F. Sato, T. Uemura und M. Sato, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C25.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 229 (1982) C33.
- 10 N. Kuhn, Chemiker-Ztg., 106 (1982) 146.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 232 (1982) C48.