

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-
VERBINDUNGEN

IX*. THIOPHOSPHORANE ALS LIGANDEN IN CYCLOPENTADIENYL-
NICKEL-KOMPLEXEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 27. August 1982)

Summary

$[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$ reacts with thiophosphoranes ($L = (CH_3)_3PS$, $(C_6H_5)_2P(S)CH_2P(S)(C_6H_5)_2$, $(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$) to give the complexes $[(C_5H_5NiL)BF_4 \cdot (C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2]$ substitutes the sulfur ligands.

Während Komplexkationen des Typs $[C_5H_5NiL_2]^+$ ($L = PR_3, AsR_3$) seit längerer Zeit bekannt sind [1,2], wurde über entsprechende Verbindungen mit Yliden $R_3E=CR'_2$ ($E = P, As$) als Neutralliganden erst kürzlich berichtet [3–6].

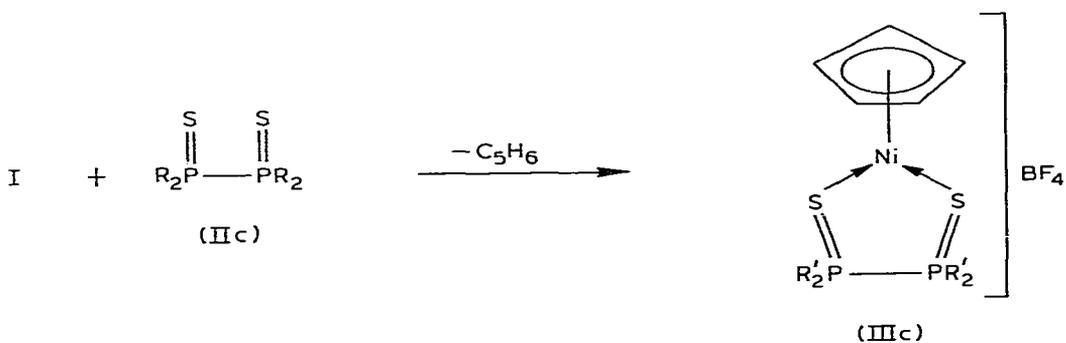
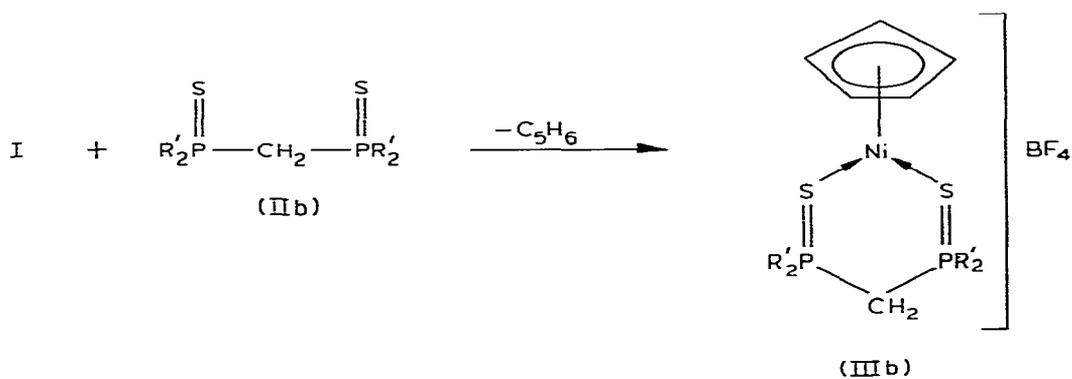
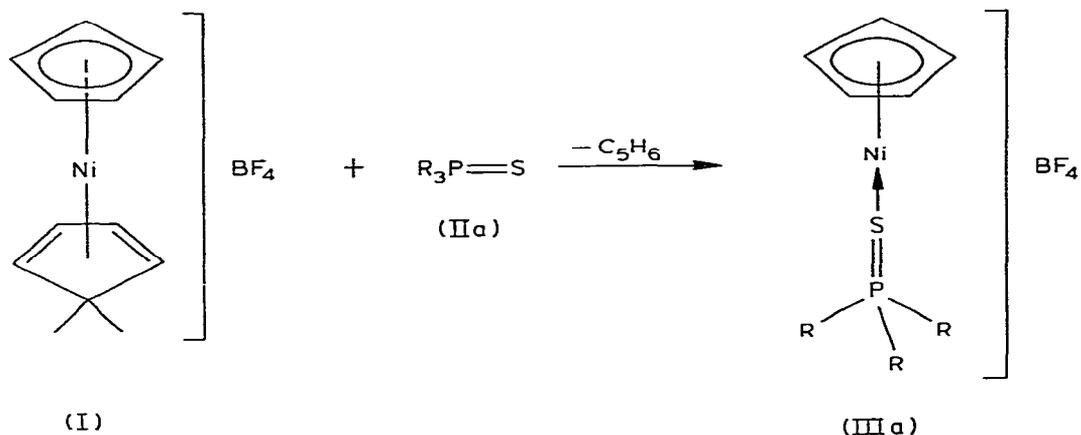
Wir fanden nun, dass sich auch Thiophosphorane als Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexe einbauen lassen. Jedoch lässt sich die Synthese hier nicht durch Substitution von Phosphan-Liganden in Verbindungen des Typs $C_5H_5Ni(PR_3)X$ bewerkstelligen.**

Bei Umsetzung des wesentlich reaktiveren Dien-Komplexes $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$ (I) [8,9] mit den Thiophosphoranen II wird unter Substitution des Dien-Liganden jeweils ein Molekül des S-Donorliganden unter Bildung der Komplexkationen III an das metallische Zentrum gebunden.

Im Falle von IIIa kann anhand der vorliegenden Resultate nicht entschieden werden, ob der Neutralligand als 4-Elektronen-Donor fungiert oder dem metallische Zentrum eine 16-Elektronen-Konfiguration zugeschrieben werden muss.

*VIII. Mitteilung: N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.

**Bei Umsetzung von Nickelocen mit R_3PS/CCl_4 erfolgt Reduktion des Thiophosphorans unter Bildung von $C_5H_5Ni(R_3P)Cl$. Zur Reaktion von Nickelocen mit R_3PS in Gegenwart von Alkyliodiden vgl. Ref. 7.



($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_5\text{H}_6 = \text{Cyclopentadien}$)

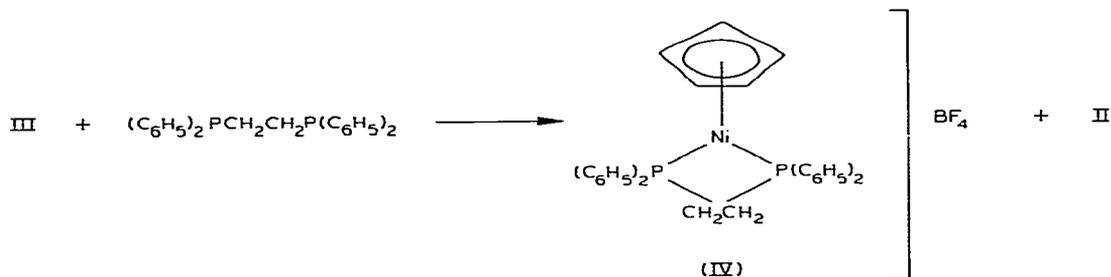
Die Addition von zusätzlichem Thiophosphoran IIa unter Bildung des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ ($\text{L} = \text{IIa}$) schlug ebenso fehl wie der Versuch, mit anderen Thiophosphoranen $\text{R}_2\text{R}'\text{PS}$ ($\text{R} = \text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 ; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) zu IIIa analoge Verbindungen zu erhalten.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von IIIb weist nur ein Resonanzsignal auf und deutet somit auf eine zweizählige Anbindung des Thiophosphoran-Liganden

IIb hin. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch einen im Sinne der NMR-Zeitskala schnellen Austausch zwischen komplexiertem und nicht komplexiertem Schwefelatom des einzähnig gebundenen Liganden ein Mittelwert erhalten wird.

Während mit $R_2'P(S)C_2H_4(S)PR_2'$ und $R_2'P(S)P(S)R_2'$ ($R' = C_6H_5$) keine zu III analogen Verbindungen erhalten werden konnten, weist die durch Umsetzung von I mit $(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$ (IIc) erhaltene Substanz die analytische Zusammensetzung von IIIc auf.

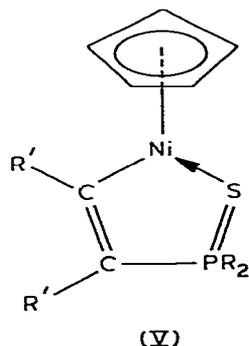
Wie auch in anderen Verbindungen des Typs $[C_5H_5Ni(L-L)]^+$ ($L-L = RS(CH_2)_nSR$ [10], $R_2As(CH_2)_nAsR_2$ [11], $R = C_6H_5$, $n = 1,2$) lässt sich in den Titelverbindungen der S-Donorligand durch $R_2PC_2H_4PR_2$ ($R = C_6H_5$) verdrängen. Hierbei wird in quantitativer Ausbeute das Kation IV [12] erhalten.



Die Struktur von IIIc, dessen NMR-spektroskopische Charakterisierung bislang an der geringen Stabilität der Verbindung in Lösung scheiterte, scheint hierdurch hinreichend untermauert.

Umsetzungen von IIIa und IIIb mit $LiCH_3$ und LiI liefern nicht die gewünschten Neutralkomplexe C_5H_5NiLX ($X = CH_3, I$), sondern führen zur Ablösung des Dienylliganden vom Komplexzentrum.

Die Verbindungen III finden eine Parallele in dem kürzlich durch Reaktion von $(C_5H_5NiSPR_2)_2$ mit $R'C \equiv CR'$ erhaltenen Nickelacyclopentadien V [13].



Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $[C_5H_5Ni(C_5H_6)BF_4]$ [9], R_3PS [14], $R_2'P(S)CH_2(S)PR_2'$

[15] und $R_2P(S)P(S)R_2$ [16] ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1. $[C_5H_5Ni(R_3PS)]BF_4$ (IIIa, $R = CH_3$). 110 mg (1.01 mmol) IIa werden in 5 ml CH_3NO_2 bei $0^\circ C$ mit 280 mg (1.01 mmol) I versetzt und 5 min gerührt. Der nach Zugabe von 30 ml Ether ausgefällte Feststoff wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 300 mg (93% d.Th.). Schwarz-grüner Feststoff. Zers. ab $160^\circ C$. 1H -NMR (CD_3NO_2 , TMS int.): δ (CH_3) 2.07 ppm (d), $J(P,H) = 14.0$ Hz, δ (C_5H_5) 4.40 ppm (s). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , H_3PO_4 ext.): δ 12.2 ppm. Molare Leitfähigkeit (ca. $10^{-3} M$ in CH_3NO_2 bei $25^\circ C$): $64.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 29.82; H, 4.51; Ni, 18.5; P, 10.2 $C_8H_{14}BF_4NiPS$ ber.: C, 30.15; H, 4.43; Ni, 18.42; P, 10.03%.

2. $[C_5H_5Ni(R'_2P(S)CH_2(S)PR'_2)]BF_4$ (IIIb, $R' = C_6H_5$). 450 mg (1.01 mmol) IIb werden in 5 ml CH_3NO_2 mit 280 mg (1.01 mmol) I versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Ether wird filtriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute 640 mg (96% d.Th.). Rotvioletter Feststoff. Zersetzung ab $100^\circ C$. 1H -NMR (CD_3NO_2 , TMS int.): δ (CH_2) 1.73 ppm (s), δ (C_5H_5) 4.23 ppm (s), δ (C_6H_5) 7.5 ppm (s). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , H_3PO_4 ext.): δ 38.9 ppm. Molare Leitfähigkeit (ca. $10^{-3} M$ in CH_3NO_2 bei $25^\circ C$): $27.8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 54.88; H, 4.13; Ni, 9.0; P, 9.50 $C_{30}H_{27}BF_4NiP_2S_2$ ber.: C, 54.67; H, 4.13; Ni, 8.91; P, 9.40%.

3. $[C_5H_5Ni(R_2P(S)P(S)R_2)]BF_4$ (IIIc, $R = CH_3$). 280 mg I (1.01 mmol) werden in 10 ml Ether suspendiert und mit 190 mg (1.01 mmol) IIc versetzt. Nach 5 h Rühren wird der Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 300 mg (76% d.Th.). Violetter Feststoff. Zersetzung ab $100^\circ C$. Gef.: C, 28.00; H, 4.06; Ni, 14.5; P, 15.9 $C_9H_{17}BF_4NiP_2S_2$ ber.: C, 27.11; H, 4.30; Ni, 14.72; P, 15.58%.

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. Wileke, The Organic Chemistry of Nickel, Bd. 2, New York, 1974.
- 3 B.L. Booth und K.G. Smith, J. Organometal. Chem., 178 (1979) 361.
- 4 B.L. Booth und G.C. Casey, J. Organometal. Chem., 178 (1979) 371.
- 5 B.L. Booth und K.G. Smith, J. Organometal. Chem., 220 (1981) 219.
- 6 B.L. Booth und K.G. Smith, J. Organometal. Chem., 220 (1981) 229.
- 7 F. Mathey, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 371;
F. Mathey und F. Mercier, J. Organometal. Chem., 177 (1979) 255.
- 8 T.L. Court und H. Werner, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 245.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., in Druck.
- 10 N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, J. Organometal. Chem., 234 (1982) C1.
- 12 A. Kaempfe und K.W. Barnett, Inorg. Chem., 12 (1973) 2578;
N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 105 (1981) 376.
- 13 E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, J. Organometal. Chem., 210 (1981) C37.
- 14 A.B. Burg und D.K. Kang, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 1901.
- 15 K. Issleib und L. Bardauf, Pharm. Zentralhalle, 99 (1960) 329; Chem. Abstr., 55 (1961) 900.
- 16 M. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, Chem. Ber., 90 (1967) 1656.