

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XI*. ZUR KOORDINATION BIFUNKTIONELLER LIGANDEN DES TYPUS $R_2P(CH_2)_nAsR_2$ IN CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

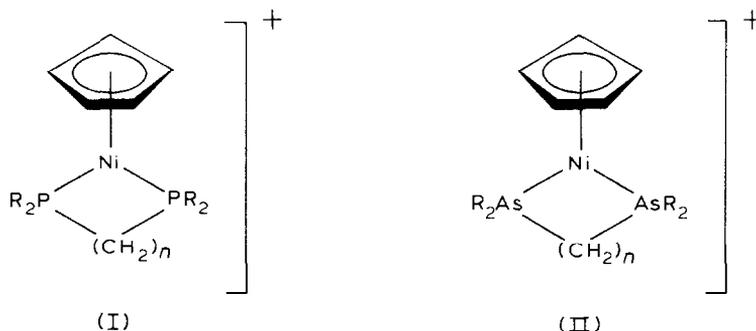
(Eingegangen den 26. Oktober 1982)

Summary

Diphenylphosphino(diphenylarsino)alkylidenes $R_2P(CH_2)_nAsR_2$ ($L-L$, $R = C_6H_5$, $n = 1, 2$) form the complexes $[C_5H_5Ni(L-L)]X$, $[C_5H_5Ni(L-L)_2]X$ and $C_5H_5Ni(L-L)X$. In stable compounds, $R_2PCH_2AsR_2$ acts as a monodentate P-donor ligand only.

Während Komplexkationen des Typs $[C_5H_5Ni(L-L)]^+$ mit bifunktionellen P-Donorliganden seit langer Zeit bekannt sind [1—5], fanden entsprechende Verbindungen mit As- und S-Donorliganden erst kürzlich Eingang in die Literatur [6,7]. In Fortsetzung unserer Arbeiten über diese Substanzklasse berichten wir nachfolgend über Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit Diphenylphosphino(diphenylarsino)alkyliden-Liganden.

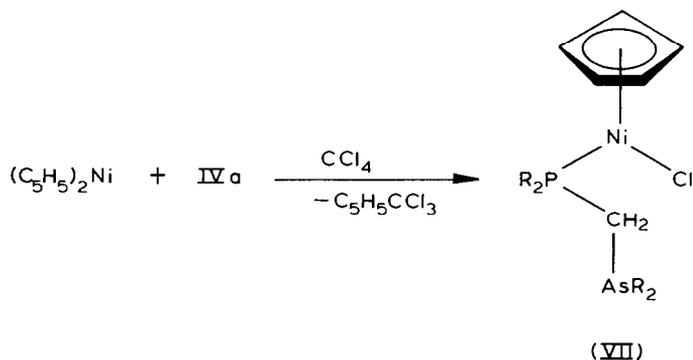
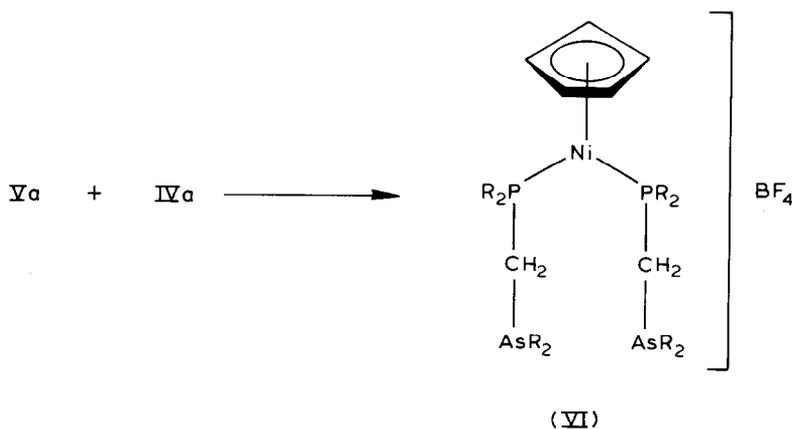
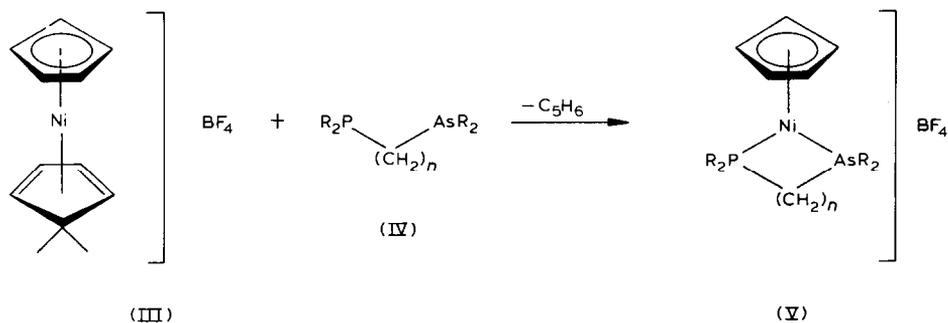
Ähnlich wie durch Bis(diphenylphosphino)alkylidene [8] und Bis(diphenyl-



*X. Mitteilung siehe Ref. 11.

arsino)alkylidene [7], bei deren Umsetzung die Kationen I und II anfallen, lässt sich auch durch die bifunktionellen Liganden IV der Diolefin-Ligand im Dienkomplex III verdrängen. Während der hierbei erhaltene Ethyliden-Komplex Vb in seinen Eigenschaften den "symmetrischen" Phosphor- und Arsen-Analogen Ib und IIb weitgehend gleicht, konnte der Methyliden-Komplex Va nur als Zwischenstufe bei der Bildung des Kations VI NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden*.

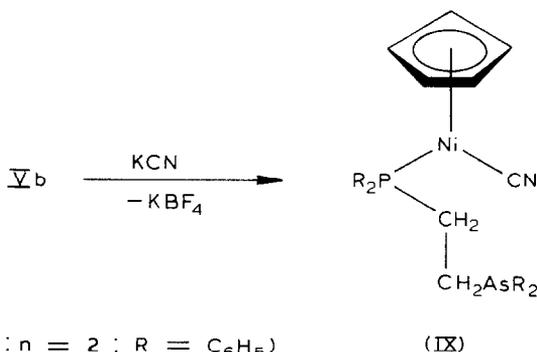
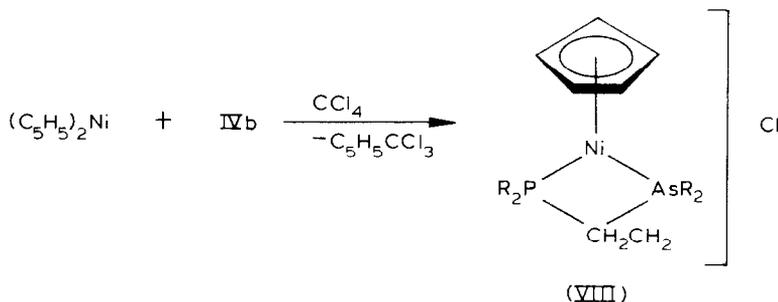
Die V entsprechenden Chloro-Komplexe VII und VIII werden durch Umsetzung der Alkylidene IV mit Nickelocen in CCl_4 erhalten. Während sich der



* ^1H NMR (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_2)$ 3.97, 4.17 ppm, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.60 ppm.

Ethyliden-Komplex VIII, der hierbei nur verunreinigt und in mässigen Ausbeuten anfällt, als strukturell analog zum entsprechenden Bisphosphan-Komplex gebaut erweist [4], handelt es sich bei dem Methyliden-Komplex VII um einen Neutral-Komplex mit einzähnig gebundenem P-Donorliganden.

CN^- reagiert mit Vb unter Spaltung der Ni-As-Bindung. Der resultierende Neutralkomplex IX zeigt im Gegensatz zum entsprechenden Bisphosphan-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{CN}$, der nur als Zwischenstufe postuliert wird [3], keine Tendenz zur Zersetzung unter Bildung eines Zweikernkomplexes mit $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsR}_2$ als Brückenligand.



(a: $n = 1$; b: $n = 2$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse verdeutlichen, dass durch Austausch eines P-Atoms gegen ein As-Atom in den Liganden $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1, 2$) deren Fähigkeit, als Chelatligand in Cyclopentadienylnickel-Komplexen zu fungieren, deutlich vermindert wird entsprechend etwa der Reduzierung um eine Methylene-Gruppe in den Bisphosphanen. So zeigt $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsR}_2$ ein dem Bisphosphan $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ weitgehend analoges Verhalten [2-4], während $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{AsR}_2$ sich als Ligand mit $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$, über dessen Cyclopentadienylnickel-Komplexe wir demnächst berichten wollen [9], vergleichen lässt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Nickelocen [10], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$ [11],

$R_2PCH_2AsR_2$ [12] und $R_2PCH_2CH_2AsR_2$ [13] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1. $[C_5H_5Ni(R_2PCH_2CH_2AsR_2)]BF_4$ (Vb, $R = C_6H_5$). 280 mg (1 mmol) III und 440 mg (1 mmol) IVb werden in 5 ml $CHCl_3$ 5 min gerührt. Anschliessend wird filtriert und das Filtrat in 30 ml Ether eingetropfet. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 610 mg (93% d. Th.). Gelbbrauner Feststoff. Zers. ab $90^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(C_2H_4)$ 2.47 ppm (s), $\delta(C_5H_5)$ 5.53 ppm (s), $\delta(C_6H_5)$ 7.4 ppm (s). Molare Leitfähigkeit ($10^{-3} M$ in CH_2Cl_2 bei $25^\circ C$): $27.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 56.88; H, 4.31; Ni, 9.0; As, 12.0. $C_{31}H_{29}AsBF_4NiP$ ber.: C, 57.02; H, 4.49; Ni, 8.99; As, 11.47%.

2. $[C_5H_5Ni(R_2PCH_2AsR_2)_2]BF_4$ (VI, $R = C_6H_5$). 280 mg (1 mmol) III und 860 mg (2 mmol) IVa werden in 10 ml $CHCl_3$ 10 min bei $0^\circ C$ gerührt. Anschliessend wird filtriert und das Filtrat mit 40 ml Ether versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach aus $CHCl_3$ /Ether umgefällt. Ausbeute: 780 mg (73% d. Th.). Gelbgrüner Feststoff. Zers. ab $63^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_2)$ 2.43 ppm (virt. t), Linienabstand 2.8 Hz, $\delta(C_5H_5)$ 5.23 ppm (s), $\delta(C_6H_5)$ 6.67–7.5 ppm (m). Molare Leitfähigkeit ($10^{-3} M$ in CH_2Cl_2 bei $25^\circ C$): $41.0 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: 61.62; H, 4.59; Ni, 5.5; As, 13.64. $C_{55}H_{49}As_2BF_4NiP_2$ ber.: C, 61.89; H, 4.64; Ni, 5.50; As, 14.04%.

3. $C_5H_5Ni(R_2PCH_2AsR_2)Cl$ (VII, $R = C_6H_5$). 190 mg (1 mmol) Nickelocen und 430 mg (1 mmol) IVa in 10 ml Benzol werden mit 0.15 ml CCl_4 versetzt. Nach 10 min Reaktionszeit wird die Lösung filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 530 mg (90% d. Th.). Rotvioletter Feststoff. Zers. ab $120^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS int.): $\delta(CH_2)$ 3.27 ppm (s), $\delta(C_5H_5)$ 4.8 ppm (s), $\delta(C_6H_5)$ 6.67–7.83 ppm (m). Molare Leitfähigkeit ($10^{-3} M$ in CH_2Cl_2 bei $25^\circ C$): $< 1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 61.11; H, 4.44; Ni, 9.64; As, 12.9. $C_{30}H_{27}AsClNiP$ ber.: C, 61.32; H, 4.64; Ni, 9.99; As, 12.75%.

4. $C_5H_5Ni(R_2PCH_2CH_2AsR_2)CN$ (IX, $R = C_6H_5$). 330 mg (0.5 mmol) Vb in 40 ml Benzol werden mit 130 mg (1 mmol) KCN in 10 ml Wasser versetzt. Nach 10 min Reaktionszeit wird die organische Phase abgetrennt und die wäss. Phase mit 5 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit n-Hexan gewaschen. Graugrüner Feststoff. 1H -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta(C_2H_4)$ 2.20 ppm (s), $\delta(C_5H_5)$ 4.77 ppm (s), $\delta(C_6H_5)$ 7.23 ppm (m). IR (Voltalef): $\nu(CN)$ bei 2100 cm^{-1} . Die Substanz wurde nicht analysenrein erhalten.

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 A. Kaempfe und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2578.
- 2 F. Sato und M. Sato, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C73.
- 3 F. Sato, T. Uemura und M. Sato, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C25.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 105 (1981) 376.

- 5 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **229** (1982) C33.
- 6 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **234** (1982) C1.
- 7 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **238** (1982) C53.
- 8 N. Kuhn und U. Schwenk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 10 N. Kuhn, *Chemiker-Ztg.*, **106** (1982) 146.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 12 R. Appel, K. Geisler und N.-F. Schöler, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 648.
- 13 K.K. Chow und C.A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta*, **14** (1975) 5.