

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XIII*. KATIONISCHE CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT Sb-DONORLIGANDEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

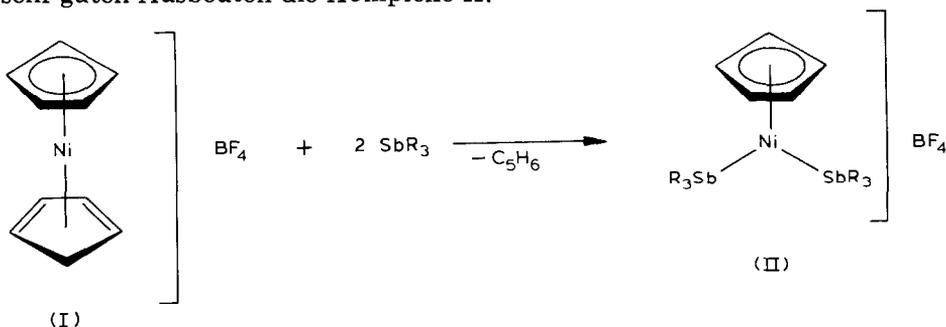
(Eingegangen den 15. Dezember 1982)

Summary

The cyclopentadienylnickel compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L}-\text{L})]^+$ containing Sb donor ligands are prepared starting from $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$ and the ligand. Treating these compounds with LiX ($\text{X} = \text{I}, \text{CH}_3$) gives the neutral complexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiLX}$.

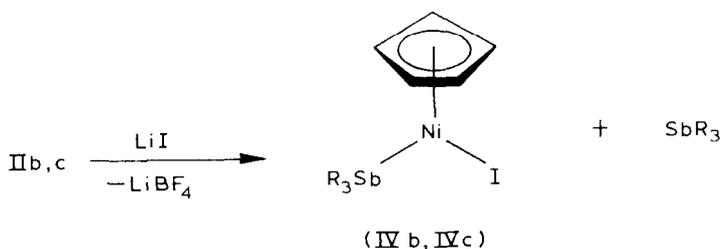
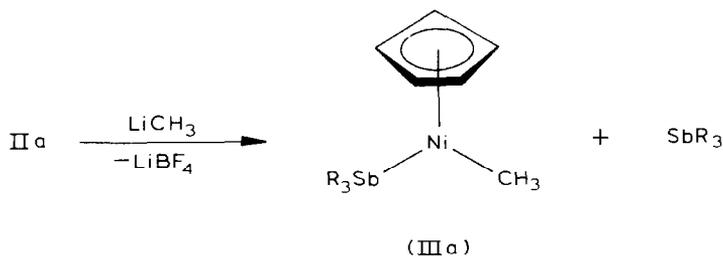
Während kationische Cyclopentadienylnickel-Komplexe der Typen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L}-\text{L})]^+$ mit P- und As-Donorliganden in der Literatur beschrieben werden [1–5], sind Sb-Donorliganden bislang nur in Neutralkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiLX}$ eingebaut worden [6].

Wir fanden nun, dass sich Stibane auch zur Stabilisierung kationischer Cyclopentadienylnickel-Komplexe eignen. Die Umsetzung des Dienkomplexes I mit den tertiären Stibanen SbR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) liefert hierbei in sehr guten Ausbeuten die Komplexe II.

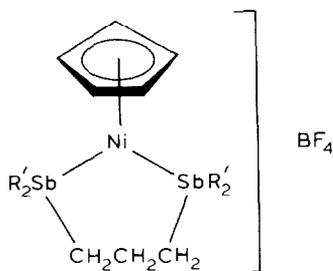
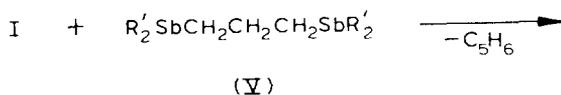


*XII. Mitteilung siehe Ref. 5.

In II lässt sich jeweils ein Neutralligand durch Umsetzung mit LiX (X = I, CH₃) substituieren. Die hierbei anfallenden Neutralkomplexe III und IV konnten jedoch nicht quantitativ von den freigesetzten Stibanen abgetrennt werden.



Während sich der Propyliden-Ligand V analog zu den Alkyliden-Liganden R₂E(CH₂)_nER₂ (E = P, As; n = 1, 2; R = C₆H₅) [3, 4] zweizählig an das metallische Zentrum unter Bildung des Komplexkations VI anbinden lässt*, fungiert Bis(diphenylstibino)methan (VII), wie schon bei der Untersuchung anderer Komplexsysteme beobachtet [7], ausschliesslich als einzähniger Ligand, so dass zur Verdrängung des Dien-Liganden in I zwei Moleküle VII erforderlich sind.



*Versuche zur Synthese von R₂SbCH₂CH₂SbR₂, ausgehend von R₂SbLi und 1,2-Dichlorethan führten bislang nur zur Isolierung von R₂Sb-SbR₂.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II, VI UND VIII

Verbindung	Ausbeute (%)	¹ H-NMR ^a (ppm, TMS int.)		λ ^b (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	Ni
IIa	88	CH ₃	1.33 (s)	40.1	24.11	4.20	10.9
		C ₅ H ₅	5.43 (s)		(24.27)	(4.26)	(10.78)
IIb	82	C ₄ H ₉	0.7–2.0 (m)	59.8	43.81	7.38	8.2
		C ₅ H ₅	5.5 (s)		(43.72)	(7.46)	(7.37)
IIc	98	C ₅ H ₅	5.63 (s)	43.4	53.30	3.84	6.5
		C ₆ H ₅	7.27 (s)		(53.72)	(3.85)	(6.40)
VI	87	CH ₂	1.67–2.5 (m)	25.1	47.55	3.90	7.8
		C ₅ H ₅	5.4 (s)		(47.77)	(3.88)	(7.30)
VIII	87	C ₆ H ₅	7.23 (s)	24.5	49.07	3.51	4.5
		CH ₂	2.0 (s)				
		C ₅ H ₅	5.33 (s)				
		C ₆ H ₅	7.20 (s)				

^aCDCl₃, ^b10⁻³ M in CH₂Cl₂ bei 25°C.

zierung erfolgte durch ¹H-NMR-Daten (C₆D₆, TMS int.). IIIa: δ (NiCH₃) -0.4 ppm (s), δ (SbCH₃) 0.5 ppm (s), δ (C₅H₅) 5.37 ppm (s). IVb: δ (n-C₄H₉) 0.67–3.07 ppm (m), δ (C₅H₅) 5.1 ppm (s). IVc: δ (C₅H₅) 4.9 ppm (s), δ (C₆H₅) 6.9 ppm (m). IX: δ (CH₂) 2.33 ppm (s), δ (C₅H₅) 4.53 ppm (s), δ (C₆H₅) 6.7 ppm (m).

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

Literatur

- 1 L.A. Kaempfe und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2578; F. Sato und M. Sato, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) C73.
- 2 A. Salzer und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **2** (1972) 249.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, **105** (1981) 376.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **238** (1982) C53.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **243** (1983) C47.
- 6 H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 86.
- 7 T. Fukumoto, Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) 113.
- 8 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 9 G. Wittig und M. Laib, *Ann. Chem.*, **580** (1953) 57.
- 10 J. Scriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 530.
- 11 P. Pfeiffer und I. Meller, *Chem. Ber.*, **37** (1904) 4620.
- 12 Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 439.
- 13 S. Sato, Y. Matsumura und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **43** (1972) 333.