

### Preliminary communication

---

## SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

### XIV\*. SELENOPHOSPHORANE ALS LIGANDEN 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 17. Februar 1983)

#### Summary

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$  reacts with selenophosphoranes ( $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{PSe}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$ ,  $\text{L-L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Se})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $n = 0, 1, 2$ ) to give the complexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{BF}_4$  and  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L-L})]\text{BF}_4$ .

---

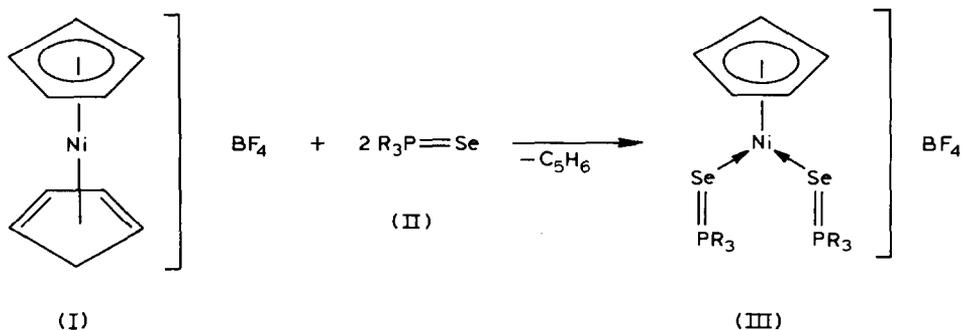
Während Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit Methylenphosphoranen als Liganden seit einiger Zeit bekannt sind [1,2], haben wir über entsprechende Komplexe mit Thiophosphoran-Liganden erst kürzlich berichtet [3].

Analog zur Synthese dieser Substanzklasse lassen sich auch Selenophosphoran-Komplexe durch Umsetzung des Dien-Komplexes I mit den Liganden II und IV darstellen. Die hierbei in fast quantitativer Ausbeute anfallenden Komplexe III und V sind in festem Zustand kurzzeitig luftstabil, zersetzen sich jedoch selbst unter Schutzgas rasch in Lösung. Bei ca. 130°C wird Zersetzung beobachtet.

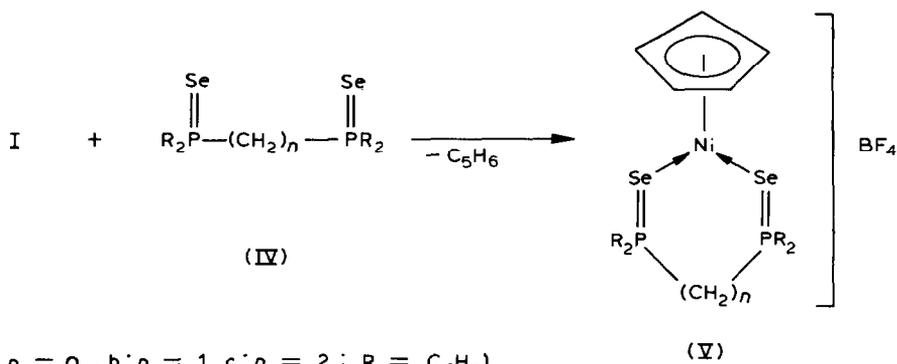
Ein Vergleich der Selenophosphoran-Komplexe III und V mit den von uns zuvor beschriebenen Thiophosphoran-Komplexen [3] zeigt, dass die selenhaltigen Liganden in ihrer Fähigkeit, stabile Cyclopentadienylnickel-Komplexe zu bilden, offenbar geringeren Einschränkungen unterworfen sind als ihre leichteren Homologen (mit  $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{S})\text{R}_2$  und  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wurden keine stabilen Cyclopentadienylnickel-Komplexe erhalten). Dieser Umstand ist möglicherweise auf den im Vergleich zur entsprechenden Thioverbindung stärkeren Ylid-Charakter der Selenophosphorane zurückzuführen.

---

\*XIII. Mitteilung siehe Ref. 9.



(a: R = CH<sub>3</sub>, b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



(a: n = 0, b: n = 1, c: n = 2; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

### SCHEME 1

### TABELLE 1

#### SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN III UND V

Verbindung	Ausbeute (%)	Farbe	<sup>1</sup> H NMR <sup>a</sup> (δ, ppm, TMS int.)		λ <sup>b</sup> (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Analysen (Gef. (ber.) (%))					
						C	H	Ni			
IIIa	94	dunkelbraun	CH <sub>3</sub>	2.20(d) <sup>c</sup>	120	25.30	4.30	11.30			
			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.67(s)		(25.37)	(4.46)	(11.27)			
IIIb	95	graugrün	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.33(s)	73.1	55.10	3.60	6.60			
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.4—7.8(m)		(55.14)	(3.95)	( 6.57)			
Va	95	braun	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.23(s)	100	46.90	3.20	8.50			
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.4—7.8(m)		(47.14)	(3.41)	( 7.94)			
Vb	90	graugrün	CH <sub>2</sub>	3.43(s)	78	47.50	3.70	7.70			
			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.33(s)		(47.86)	(3.61)	( 7.80)			
Vc	88	graugrün	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.4—7.83(m)	80.5	48.40	3.80	7.80			
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.9(s)							
			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.23(s)					(48.55)	(3.81)	( 7.65)
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.4—7.8(m)							

<sup>a</sup> CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, <sup>b</sup> 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei 25°C. <sup>c</sup> J(P,H) 12.8 Hz.

Versuche, durch Umsetzung mit I Oxo-, Telluro- und Imino-phosphorane als Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexe einzubauen, führten bislang nicht zu positiven Ergebnissen.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$  [4],  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{Se}$  [5],  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$  [6] und  $\text{R}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Se})\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n = 1$  [7],  $2$  [8]) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen III und V sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Zur Synthese werden 280 mg (1 mmol) I mit 2 mmol II bzw. 1 mmol IV in 30 ml Ether 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

**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 B.L. Booth und K.G. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **178** (1979) 361; B.L. Booth und G.C. Casey, *ibid.*, **178** (1979) 371.
- 2 B.L. Booth und K.G. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **220** (1981) 219, 229.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **239** (1982) C31.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, **107** (1983) 14.
- 5 R.R. Renshaw und T.K. Bal, *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921) 916.
- 6 C. Screttas und A.T. Isbell, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 2573.
- 7 A.J. Carty und R.K. Harris, *Chem. Commun.*, (1967) 234.
- 8 P. Nicpon und D.W. Meck, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1297.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) C83.