

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL- VERBINDUNGEN

XV*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT SELENO- UND TELLURO-ETHERN ALS 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. April 1983)

Summary

The complexes $[C_5H_5Ni(ER_2)_2]BF_4$ (E = Se, Te; R = CH₃) are prepared starting from $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$ and ER_2 . $[C_5H_5Ni(TeR_2)_2]BF_4$ reacts with LiI to give the neutral complex $C_5H_5Ni(TeR_2)I$.

Während Komplexe der Typen $[C_5H_5NiL_2]X$ (I) und C_5H_5NiLX (II) mit Neutralliganden L, die Donoratome der V. Hauptgruppe enthalten, seit langem in grosser Zahl bekannt sind [1], haben wir über Komplexkationen des Typs I mit S-Donorliganden erst kürzlich berichtet [2,3].

Wir fanden nun, dass sich analog zu $[C_5H_5Ni(S(CH_3)_2)_2]BF_4$ (VII) [3] auch dessen höhere Homologe IV und V durch Umsetzung des Dien-Komplexes III [5,8] mit den Titelliganden erhalten lassen.

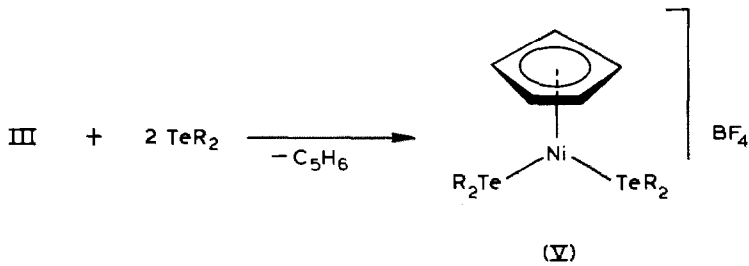
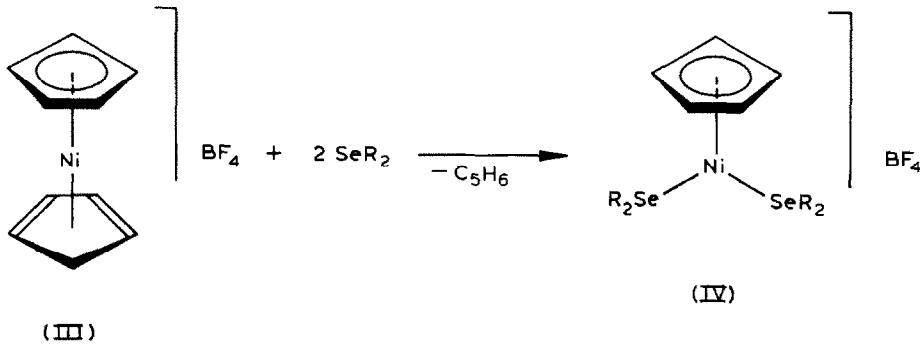
Während bei IV, analog zur entsprechenden Thioverbindung VII [3], Versuche zur Synthese von Komplexen $C_5H_5Ni(SeR_2)X$ durch Reaktion mit nucleophilen Anionen erfolglos blieben, lässt sich aus V durch Umsetzung mit LiI der Neutralkomplex VI erhalten.

Der VI entsprechende Chlorokomplex wird nach Umsetzung von Nickelocen mit $Te(CH_3)_2$ in CCl_4 beobachtet, zerfällt jedoch bereits beim Aufarbeiten der Reaktionslösung.

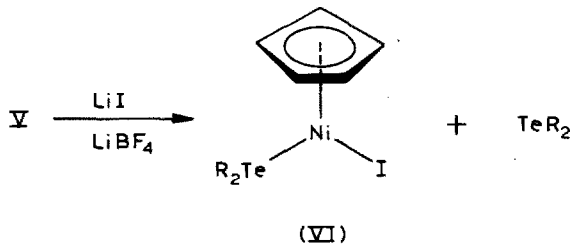
In IV, V und VI lassen sich die Neutralliganden durch $R_2P(CH_2)_2PR_2$ (L—L, R = C₆H₅) unter Bildung des Kations $[C_5H_5Ni(L—L)]^+$ [4] verdrängen.

Ein Vergleich der Kationen $[C_5H_5Ni(ER_2)_2]^+$ (E = S, Se, Te) zeigt, dass

*XIV. Mitteilung siehe Ref. 7.



(R = CH₃ ; C₅H₆ = Cyclopentadien)



(R = CH₃)

deren Stabilität beim Übergang von den schwefelhaltigen Verbindungen zu den schwereren Homologen steigt*. So können IV und V auch durch stöchiometrische Umsetzung von VII mit den freien Liganden in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Ebenso lässt sich V durch Umsetzung von IV mit Te(CH₃)₂ darstellen.

Mit Se(C₆H₅)₂ und Te(C₆H₅)₂ wurden keine stabilen Cyclopentadienyl-nickel-Komplexe erhalten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Ähnliche Resultate ergibt der Vergleich entsprechender Thiophosphoran-Komplexe [6] mit deren selenhaltigen Homologen [7].

1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{Se}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$ (IV). 0.28 g (1 mmol) III und 0.15 ml (2 mmol) $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ werden in 10 ml Ether 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.4 g (92% d. Th.). Roter Feststoff. Zers. ab 120°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , TMS int.): $\delta(\text{CH}_3)$ 2.13 ppm (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.50 ppm (s). Molare Leitfähigkeit (10^{-3} M in CH_2Cl_2 bei 25°C): $20.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 24.92; H, 3.88; Ni, 14.2 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{NiSe}_2$ ber.: C, 25.21; H, 4.01; Ni, 13.69%.

2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{Te}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$ (V). 0.28 g (1 mmol) III, 0.2 ml (2 mmol) $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$. Durchführung wie bei 1. Ausbeute: 0.5 g (95% d. Th.). Rotbrauner Feststoff. Zers. ab 120°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , TMS int.): $\delta(\text{CH}_3)$ 2.23 ppm (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.23 ppm (s). Molare Leitfähigkeit (10^{-3} M in CH_2Cl_2 bei 25°C): $20.0 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Gef.: C, 20.12; H, 3.20; Ni, 11.4 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{NiTe}_2$ ber.: C, 20.55; H, 3.24; Ni, 11.16%.

3. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{Te}(\text{CH}_3)_2)\text{I}$ (VI). 0.51 g (0.97 mmol) V werden mit 0.11 g (0.97 mmol) LiI in 10 ml Ether 30 min gerührt. Die Lösung wird zur Trockne eingengt, in 5 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 0.25 g (63% d. Th.). Violetter Feststoff. Zers. ab 75°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int.): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.4 ppm (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.4 ppm (s). Gef.: C, 20.32; H, 2.61; Ni, 13.9 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{INiTe}$ ber.: C, 20.59; H, 2.72; Ni, 14.38%.

Dank. Die 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; P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. 2, New York, 1974.
- 2 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C1.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 73.
- 4 L.A. Kaempfe und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2578; F. Sato und M. Sato, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) C73; N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 105 (1981) 376.
- 5 T.L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 6 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C31.
- 7 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C80.
- 8 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker Ztg.*, 107 (1983) 14.