

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-KOMPLEXEN

XXIII*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT AMIN-LIGANDEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 3. August 1984)

Summary

Stable $[C_5H_5Ni(N-N)]BF_4$ complexes are formed by treatment of $[C_5H_5Ni(SR_2)_2]BF_4$ ($R = CH_3$) with some 1,2-diaminoalkylidenes $N-N$; Chemical and spectroscopic properties are reported.

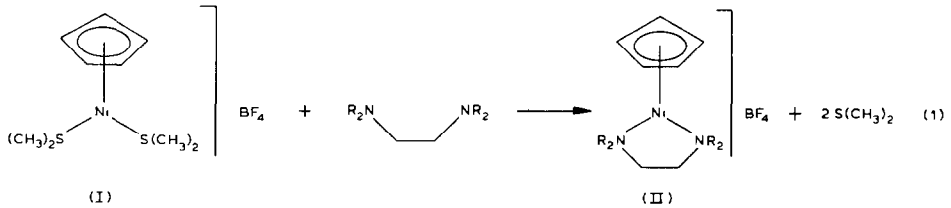
Während Cyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit P-Donor-Liganden in grosser Zahl bekannt sind [1,2], ist die Synthese entsprechender Koordinationsverbindungen tertiärer Amine bislang nicht beschrieben worden [3].

Versuche, durch Umsetzung von $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$ [4] mit tertiären Aminen den Dien-Liganden zu substituieren, führen unter Deprotonierung zur Bildung von Nickelocen. Es zeigte sich jedoch, dass sich im Sulfan-Komplex $[C_5H_5Ni(S(CH_3)_2)_2]BF_4$ (I) [5] die SR_2 -Liganden durch tertiären Amine austauschen lassen. Die Umsetzung mit Tetraalkylethylendiaminen bzw. Tetramethyl-*o*-phenylendiamin in Nitromethan liefert dementsprechend die Komplexe II und III in nahezu quantitativen Ausbeuten (Gl. 1 und 2).

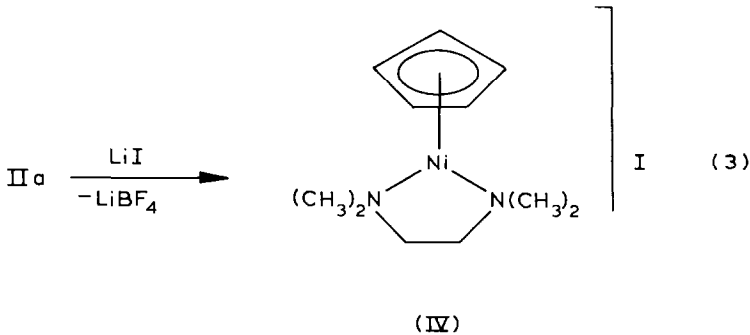
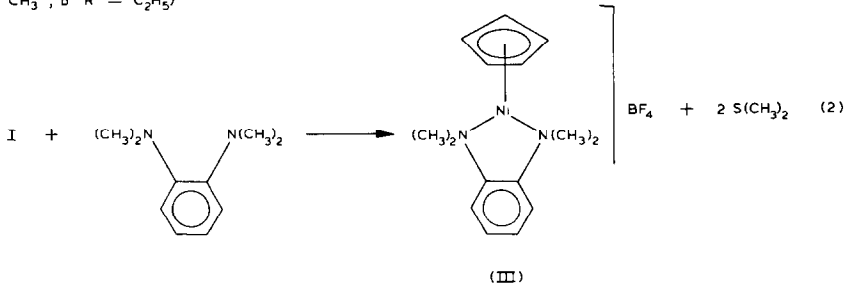
In den 1H -NMR-Spektren der Kationen II und III entspricht die starke Hochfeldverschiebung des Signals der C_5H_5 -Gruppe [6] den guten Donoreigenschaften der Amin-Liganden. Ein Austausch des Anions in IIa gegen Iodid (Gl. 3) bewirkt in dem hieraus resultierenden Komplex IV eine deutliche Hochfeldverschiebung dieses Signals; jedoch steht eine denkbare Koordinierung des Anions nicht im Einklang mit der für IV gefundenen Molaren Leitfähigkeit, die der des Tetrafluoroborats IIa entspricht. Auch durch tertiäre Phosphane lässt sich der Amin-Ligand nicht verdrängen.

Die thermisch recht stabilen Titelverbindungen sind nur in Nitromethan

*XXII. Mitteilung: N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) C47.



(a R = CH₃, b R = C₂H₅)



längere Zeit unzersetzt haltbar; in anderen polaren Lösungsmitteln (CHCl₃, CH₃CN) erfolgt rasche Symmetrisierung zu Nickelocen und Amminickel-Komplexen. Diese Reaktion schreiben wir der Tendenz des im Sinne des Pearson'schen Konzepts [7] "mittelharten" Zentrums zu, eine bezüglich der Polarisierbarkeit der Liganden einheitliche Umgebung zu erlangen.

Zur kinetischen Stabilisierung von Cyclopentadienylnickel(II)-Komplexen mit tertiären Amin-Liganden ist der Einbau des Zentralmetalls in ein fünfgliedriges Ringsystem mit peralkylierten N-Donoratomen offensichtlich unverzichtbar: II entsprechende Kationen mit Alkylidenimininen R₂N(CH₂)_nNR₂ (R = CH₃, n = 1,3,4) werden entspr. Gl. 1 nicht erhalten. Ebenso misslingt der Einbau von Triethylamin, Dimethylethylendiamin und Tetraphenylethylendiamin. Entsprechende Umsetzungen der Amine mit I führen hier auch in Nitromethan zur Spaltung der Cyclopentadienylnickel-Bindung, die bei der Synthese der Titelverbindungen durch einen Überschuss an Amin ebenfalls sofort eintritt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Physikalische und Analytische Daten der Komplexe II bis IV sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II BIS IV

Verbindung	¹ H-NMR ^a (δ , ppm, TMS int.)	λ^b ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Analysen (Gef. (ber.)(%))		
			C	H	Ni
IIa	C ₅ H ₅ 4.97 (s),	81.4	40.61 (40.42)	6.53 (6.47)	18.2 (17.96)
	CH ₃ 2.73 (s),				
	C ₂ H ₄ 2.90 (s)				
IIb	C ₅ H ₅ 4.4 (s),	82.6	47.20 (47.04)	7.42 (7.63)	15.4 (15.32)
	CH ₂ 1.4 (t, <i>J</i> 7.5 Hz)				
	CH ₂ 3.1 (q), C ₂ H ₄ 2.9 (s)				
III	C ₅ H ₅ 4.5 (s),	91.2	48.00 (48.06)	5.67 (5.65)	15.6 (15.66)
	CH ₃ 3.4 (s), C ₆ H ₄ 7.5 (s, br)				
	C ₂ H ₅ 4.80 (s),				
IV	CH ₃ 2.86 (s),	79.7	35.97 (36.01)	5.83 (5.77)	15.7 (16.00)
	C ₂ H ₄ 3.0 (s)				

^a CD₃NO₂. ^b ca. 10⁻³ M in CH₃NO₂ bei 25°C.

1. [C₅H₅Ni(C₆H₁₆N₂)]BF₄ (IIa, C₆H₁₆N₂ = Tetramethylethylendiamin). 0.34 g (1 mmol) I in 5 ml Nitromethan werden mit 0.17 ml (1 mmol) C₆H₁₆N₂ versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in 30 ml Ether filtriert. Der hierbei entstandene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.30 g (92% d. Th.). Hellroter Feststoff. Zers. ab 180°C.

2. [C₅H₅Ni(C₁₀H₂₄N₂)]BF₄ (IIb, C₁₀H₂₄N₂ = Tetraethylethylendiamin). 0.34 g (1 mmol) I, 0.16 g (1 mmol) C₁₀H₂₄N₂. Durchführung wie bei 1. Ausbeute: 0.34 g (89% d. Th.). Hellroter Feststoff. Zers. ab 190°C.

3. [C₅H₅Ni(C₁₀H₁₆N₂)]BF₄ (III, C₁₀H₁₆N₂ = Tetramethyl-*o*-phenylendiamin). 0.34 g (1 mmol) I, 0.16 g (1 mmol) C₁₀H₁₆N₂. Durchführung wie bei 1. Ausbeute: 0.36 g (96% d. Th.). Hellroter Feststoff. Zers. ab 200°C.

4. [C₅H₅Ni(C₆H₁₆N₂)]I (IV, C₆H₁₆N₂ = Tetramethylethylendiamin). 0.33 g (1 mmol) IIa und 0.52 g (4 mmol) LiI wfr. werden in 10 ml Ether 5 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird in 5 ml Nitromethan gelöst und in 10 ml Ether filtriert. Der resultierende Feststoff wird mehrfach mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.34 g (93% d. Th.). Hellroter Feststoff. Zers. ab 180°C.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 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. 1, New York, 1974.
- Zur Chemie der Kationen [C₅H₅Nipy₂]⁺ und [C₅H₅Ni(bipy)]⁺ vgl. A. Salzer und H. Werner, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 249.
- N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 14.
- N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 73.
- Vgl. hierzu M. Winter, Dissertation Duisburg 1984.
- R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.