

## Preliminary communication

---

### SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

#### XX\*. CYCLISCHE KOMPLEXKATIONEN DES NICKELS MIT $R_2E-E'R_2$ ALS STRUKTURELEMENT

N. KUHN\* und M. WINTER

*Fachbereich 6, Chemie, der Universität Duisburg, Bismarckstr. 90, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 17. August 1983)

#### Summary

The ligands  $R_2E-E'R_2$  ( $E, E' = P, As, Sb$ ) form the cations  $[C_5H_5Ni(R_2E-E'R_2)]^+$ , which are monomeric or dimeric in solution.

---

Bifunktionelle Neutralliganden  $R_2E(CH_2)_nE'R_2$  ( $E' = P, As, Sb$ ;  $R = C_6H_5$ ,  $n = 1-3$ ) können an  $C_5H_5Ni$ -Gruppen chelatartig unter Bildung cyclischer Komplexkationen gebunden werden [1,2]. Untersuchungen zur Koordination von Tetraphenyldiphosphan hatten jedoch ergeben, dass in diesem Fall die Ausbildung eines dreigliedrigen Ringsystems unterbleibt, da sich der Ligand nur monofunktionell an das metallische Zentrum anbinden lässt [3].

Im Gegensatz hierzu steht das Koordinationsverhalten der höheren Homologen: Zur Verdrängung des Dien-Liganden in I (Schema 1) wird jeweils nur ein Molekül der Liganden  $R_2As-AsR_2$  bzw.  $R_2Sb-SbR_2$  benötigt, so dass zum Erreichen der 18 Elektronen-Konfiguration hier eine bifunktionelle Koordinierung stattfinden muss (vgl. hierzu das Koordinationsverhalten von  $R'Te-TeR$  in Cyclopentadienylnickel-Komplexen [4]).

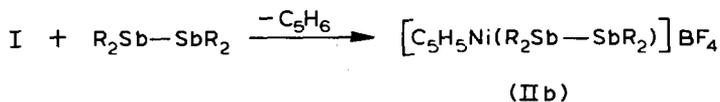
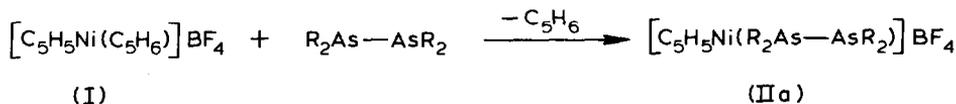
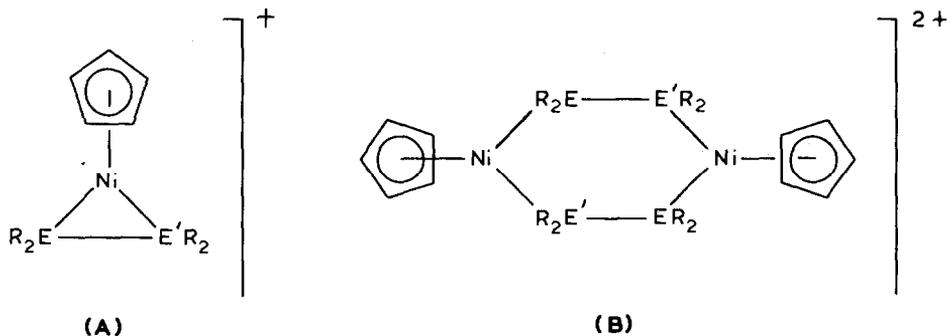
Dampfdruckosmometrische Messungen in  $CH_2Cl_2$  belegen für IIb eine der monomeren Formeleinheit entsprechende Teilchenzahl, woraus für das Kation in Lösung eine Dreiring-Struktur A folgt\*\*, während IIa unter gleichen Bedingungen dimerisiert als Dikation B vorliegt.

Die Kationen II lassen sich durch Umsetzung mit LiI in die Neutralkomplexe III überführen. Eine Umsetzung mit monofunktionellen Phosphanen hingegen führt zur vollständigen Ablösung des Titelliganden vom metallischen Zentrum.

---

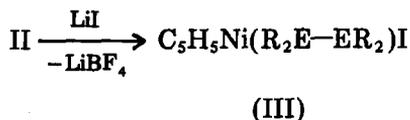
\*XIX. Mitteilung siehe Ref. 11.

\*\*Für eine Koordinierung von Solvat-Molekülen liegen keine Hinweise vor.



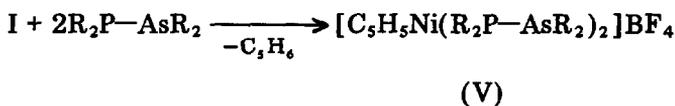
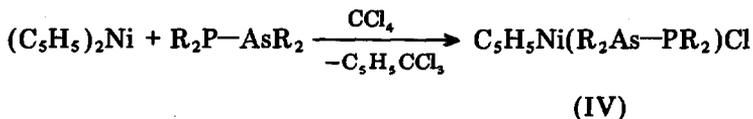
(R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> = Cyclopentadien)

SCHEMA 1

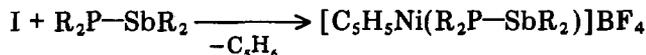


(a: E = As, b: E = Sb)

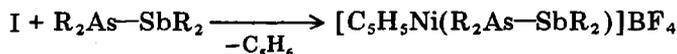
Eine Untersuchung der Koordinationseigenschaften der "unsymmetrischen" Liganden R<sub>2</sub>E-E'R<sub>2</sub> (E, E' = P, As, Sb) ergab, dass sich R<sub>2</sub>P-AsR<sub>2</sub> in seinem Verhalten mit dem des R<sub>2</sub>P-PR<sub>2</sub> [3] vergleichen lässt: Der aus Nickelocen erhaltliche Chlorokomplex IV liegt als Neutralverbindung mit einfach koordiniertem Neutralliganden vor. Zur Ausbildung von Komplexkationen ausgehend von I ist wie im Falle des Tetraphenyldiphosphans der Einbau von zwei Phosphan-Liganden erforderlich.



Hingegen reagieren die Liganden  $R_2P-SbR_2$  und  $R_2As-SbR_2$  mit I zu den zu II homologen Komplexen VI.



(VIa)



(VIb)

Teilchenzahlbestimmungen in Methylenchlorid ergeben für VIa einen zu Iib analogen "monomeren" Aufbau A, der unseres Wissens nach erstmals das Strukturelement eines Dreirings mit P, Sb und Ni als Ringgliedern beinhaltet. Für VIb konnten wegen der sehr raschen Zersetzung in Lösung keine verlässlichen dampfdruck-osmometrischen Daten ermittelt werden.

Eine vergleichende Betrachtung des Koordinationsverhaltens von Liganden des Typs  $R_2E(CH_2)_nE'R_2$  ( $E, E' = P, As, Sb; n = 1-3$ ) in Cyclopentadienylnickel-Komplexen hatte ergeben, dass die Fähigkeit zur Ausbildung von Chelatkomplexen beim Übergang von den Phosphan-Liganden zu ihrem höheren Homologen vermindert wird; zusätzlich liess sich eine Destabilisierung des Chelatrings durch Verminderung der Länge der Alkyldenbrücke beobachten [5]. Das koordinationschemische Verhalten der Titelliganden lässt einen gegenläufigen Trend erkennen, der in Zusammenhang gebracht werden kann mit den speziellen sterischen Verhältnissen dreigliedriger Ringsysteme sowie dem Umstand, dass in den Liganden  $R_2P-ER_2$  ( $E = P, As, Sb$ ) die Nucleophilie der  $ER_2$ -Gruppe durch ( $p-\delta_\pi$ )-Wechselwirkung mit dem Phosphoratom bevorzugt bei den leichteren Vb-Elementen geschwächt wird.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt  $[C_5H_5Ni(C_5H_6)]BF_4$  [6],  $R_2As-AsR_2$  [7],  $R_2Sb-SbR_2$  [8],  $R_2P-AsR_2$  [9],  $R_2P-SbR_2$  [10] und  $R_2As-SbR_2$  [10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Zur Synthese der Komplexkationen II, V und VI wird 1 mmol I in 5 ml  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  bei  $0^\circ C$  mit der stöchiometrischen Menge des Liganden versetzt. Nach einigen Minuten Rühren bei  $0^\circ C$  wird die Lösung in ca. 30 ml Ether filtriert. Das ausgefällte Produkt wird mehrfach mit Ether dekantierend gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Zur Synthese von IV werden je 1 mmol Nickelocen und  $R_2P-AsR_2$  in 10 ml Benzol gelöst und mit 0.15 ml  $CCl_4$  versetzt. Nach 10 min Reaktionszeit wird abfiltriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wird aus n-Hexan/Ether umkristallisiert.

Die durch Umsetzung von II mit wasserfreiem LiI in Ether erhaltenen Komplexe III fallen nicht analysenrein an (ca. 90% Reinheitsgrad). Lösungen in  $CH_2Cl_2$  zeigen keine elektrische Leitfähigkeit ( $\lambda < 6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS int.), IIIa:  $\delta(C_5H_5)$ , 5.53 ppm (s); IIIb:  $\delta(C_5H_5)$  4.67 ppm (s).

TABELLE 1

## ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II, IV, V UND VI

Verb.	Ausbeute (%)	Farbe	$^1\text{H-NMR}^a$		$\lambda^b$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			( $\delta$ , ppm, TMS int.)			H	Ni	
IIa	87	braun	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.67 (s)	14.7	52.00	3.61	8.20
			$\text{C}_6\text{H}_5$	7.5 (s, breit)		(52.07)	(3.78)	(8.78)
IIb	89	rotbraun	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.27 (s)	26.2	46.07	3.31	7.90
			$\text{C}_6\text{H}_5$	6.8–7.67 (m)		(45.80)	(3.10)	(7.70)
IV	85	rot	$\text{C}_5\text{H}_5$	4.73 (s)	2.3	60.40	4.40	11.00
			$\text{C}_6\text{H}_5$	6.73–7.76 (m)		(60.72)	(4.40)	(10.24)
V	91	rotbraun	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.23 (s)	27.0	61.00	4.20	6.00
			$\text{C}_6\text{H}_5$	6.67–7.7 (m)		(61.25)	(4.37)	(5.65)
VIa	92	braun	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.07 (s)	30.0	51.20	3.60	8.50
			$\text{C}_6\text{H}_5$	6.8–7.8 (m)		(51.85)	(3.76)	(8.74)
VIb	85	braun	$\text{C}_5\text{H}_5$	5.2 (s)	—	48.31	3.37	8.60
			$\text{C}_6\text{H}_5$	6.8–7.8 (m)		(48.66)	(3.53)	(8.20)

<sup>a</sup> In  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-3} \text{ M}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . <sup>c</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

## 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. Organomet. Chem.*, 33 (1971) C73; N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 105 (1981) 376.
- 2 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C53; 243 (1983) C42; 243 (1983) C83.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C15.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C86.
- 5 N. Kuhn, Habilitationsschrift, Duisburg 1983.
- 6 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 14.
- 7 F.F. Blicke und L.D. Powers, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3353.
- 8 K. Isleib und H. Harmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 332 (1964) 179.
- 9 H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 183.
- 10 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 11 N. Kuhn, U. Schwenk, M. Winter und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.