

*Journal of Organometallic Chemistry*, 398 (1990) 339–350  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21153

## Reaktionen von Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Komplexen mit Thiuramen und Dithiocarbamat: Nickel in den Oxidationsstufen I, II und III

Michael Huhn, Wolfgang Kläui \*, Ludwig Ramacher

*Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

Regine Herbst-Irmer und Ernst Egert \*.\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Mai 1990)

### Abstract

Tetramethylthiuram monosulfide and tetramethylthiuram disulfide react with  $[(C_5Ph_5)Ni(NCCH_3)_2]BF_4$  (**2**) to give the black pentaphenylcyclopentadienyl nickel complex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$  (**7**). Its crystal structure has been determined. It is the first 17-electron cyclopentadienyl nickel(III) compound to be structurally characterized. The formation reaction corresponds formally to an oxidative addition of tetramethylthiuram monosulfide and tetramethylthiuram disulfide to the nickel(II) complex **2**. The solid-state magnetic moment of the paramagnetic nickel(III) complex **7** is  $\mu_{eff} = 1,77$  B.M. The reaction of sodium dimethyldithiocarbamate with  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  yields the dark-red pentaphenylcyclopentadienyl nickel(II) complex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (**6**). Cyclic voltammetry reveals that the dithiocarbamate complex **6** can be oxidised electrochemically and chemically reversibly at +0.265 V vs. SCE to give the cation **7**. The reduction at -1.43 V leads to the nickel(I) complex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]^-$ . The nickel(III) complex **7** can also be prepared on a preparative scale by oxidation of **6** with ferrocene(1 +) tetrafluoroborate in dichloromethane. The reduction of **7** to give **6** is possible in dichloromethane with tetrakis(dimethylamino)ethylene as the reducing agent.

### Zusammenfassung

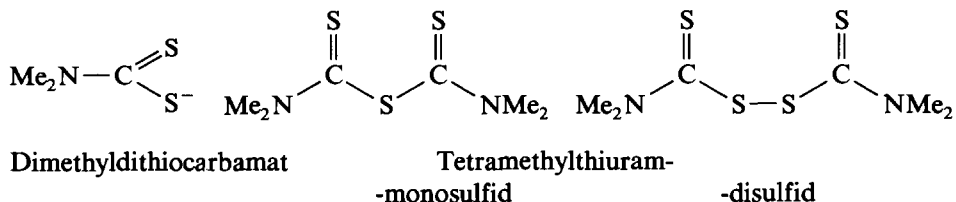
Tetramethylthiurammonosulfid und Tetramethylthiuramdisulfid reagieren mit  $[(C_5Ph_5)Ni(NCCH_3)_2]BF_4$  (**2**) zu einem schwarzen Pentaphenylcyclopentadienyl-

\* Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50 (B.R.D.)

nickel-Komplex der Zusammensetzung  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$  (**7**), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturbestimmung geklärt wurde. Er ist der erste durch eine Kristallstrukturbestimmung charakterisierte 17-Elektronen-Nickel(III)-Komplex, der einen Cyclopentadienylliganden trägt. Die Bildungsreaktion entspricht formal einer oxidativen Addition von Tetramethylthiurammonosulfid und Tetramethylthiuramdisulfid an den Nickel(II)-Komplex **2**. Das magnetische Moment des paramagnetischen Nickel(III)-Komplexes **7** wurde zu  $\mu_{eff} = 1,77$  B.M. bestimmt. Natriumdithiocarbamat reagiert mit  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  unter Bildung des dunkelroten Pentaphenylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexes  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (**6**). Die Cyclovoltammogramme zeigen, daß die Dithiocarbamat-Komplexe **6** und **7** bei +0.265 V (bezogen auf SCE) elektrochemisch und chemisch reversibel ineinander überführbar sind. Bei -1.43 V erfolgt Reduktion zum Nickel(I)-Komplex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]^-$ . Der Nickel(III)-Komplex **7** läßt sich im präparativen Maßstab durch Oxidation von **6** mit Ferrocen(1+)tetrafluoroborat in Dichlormethan herstellen. Die Rückreaktion von **7** zu **6** gelingt mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen als Reduktionsmittel.

## Einleitung

Dialkyldithiocarbamate besitzen ebenso wie die Thiurame praktische und industrielle Bedeutung durch ihren Einsatz als Fungizide in der Landwirtschaft und in der Medizin. Dabei werden sowohl Metallkomplexe als auch organische Derivate benutzt. Eine gut untersuchte Substanzklasse stellen Koordinationsverbindungen der Dithiocarbamate dar, von denen viele durch Kristallstrukturanalysen eindeutig charakterisiert sind [1]. Die bisher beschriebenen Koordinationsverbindungen von Thiuramen dagegen sind unseres Wissens in keinem einzigen Fall strukturell charakterisiert.

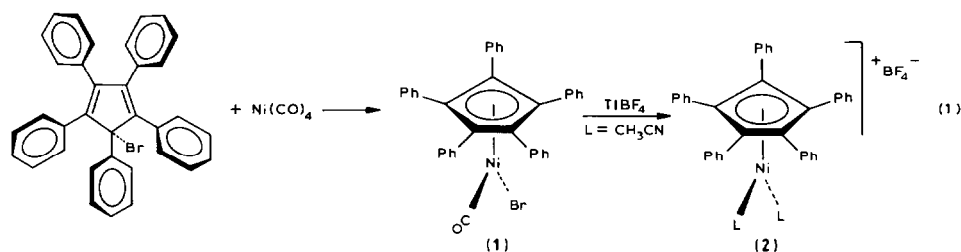


Bei unseren Untersuchungen über die elektronischen Eigenschaften von Schwefelliganden erwiesen sich  $CpNi(S,S)$ -Verbindungen ((S,S) = Schwefel-Chelatligand) als geeignete Sonde zur Identifizierung von Liganden mit hohem  $\pi/\sigma$ -Donorvermögen [2].

Unsere Erfahrungen jedoch zeigen, in Übereinstimmung mit Literaturangaben [3], daß  $CpNi(S,S)$ -Verbindungen häufig thermisch labil sind. Dagegen ist bekannt, daß entsprechende Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Komplexe eine gegenüber den unsubstituierten Analoga erhöhte Stabilität aufweisen [4]. Im Folgenden berichten wir über unsere Versuche zur Darstellung von  $(C_5Ph_5)Ni$ -Verbindungen mit den Schwefel-Chelatliganden Tetramethylthiurammono- und -disulfid sowie Dimethyldithiocarbamat.

## Präparative Ergebnisse

Als Edukt für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen dienten  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  (**1**), das in einer oxidativen Addition aus Bromopentaphenylcyclopentadien und Tetracarbonylnickel erhalten wird [4,5], oder der kationische Acetonitrilkomplex  $[(C_5Ph_5)Ni(NCCH_3)_2]BF_4$  (**2**), der aus **1** und  $TiBF_4$  in Acetonitril zugänglich ist (Gl. 1).



### (1) Reaktion von **2** mit Thiuramen

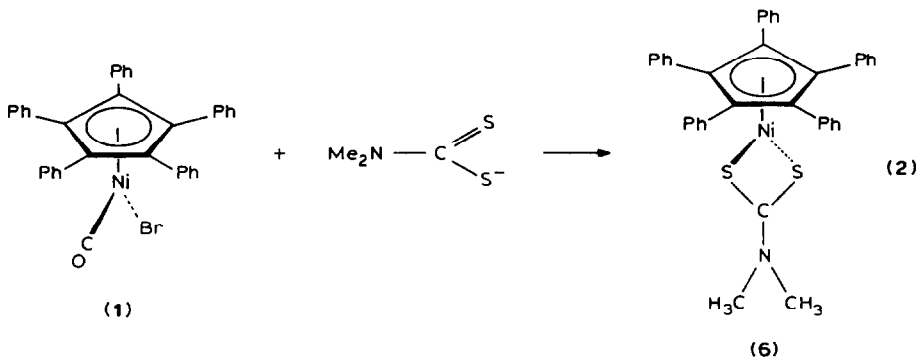
Die Umsetzung des roten Acetonitrilkomplexes **2** mit Tetramethylthiuramdisulfid (**3**) im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur ergibt nach einigen Stunden eine schwarze Lösung, aus der nach Kristallisation in etwa 50%iger Ausbeute schwarzglänzende, paramagnetische Kristalle isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigt die Banden von  $(C_5Ph_5)$  und einer  $S_2CN(CH_3)_2$ -Einheit, und aus der Elementaranalyse errechnet sich ein Verhältnis Ni : S von 1 : 2.

Nach der analogen Umsetzung des Lösungsmittelkomplexes **2** mit Tetramethylthiurammonosulfid (**4**) fallen bei der Kristallisation neben schwarzen Kristallen auch gelb und rot gefärbte Nebenprodukte an. Diese können, unter teilweiser Zersetzung des Produkts, durch Chromatographie an Silicagel abgetrennt werden. Durch einen 2:1-Überschuß an Monosulfid **4** kann die hierbei ursprünglich sehr niedrig liegende Ausbeute auf 20–30% an Rohprodukt nach Chromatographie gesteigert werden. Die nach Kristallisation erhaltene schwarze, paramagnetische Substanz zeigt das gleiche IR-Spektrum wie die aus der Umsetzung von **2** mit Thiuramdisulfid **3** isolierte Verbindung. Die Elementaranalyse ergibt ebenfalls ein Verhältnis Ni : S von 1 : 2.

Die Nickel- und Schwefel-Analysen der aus diesen Umsetzungen erhaltenen Verbindungen wiesen also nicht auf die Bildung von Thiurammono- bzw. Thiuramdisulfidkomplexen, sondern deutlich auf eine Substanz, die eine  $(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}$ -Einheit enthält; wir versuchten nun, die Dithiocarbamatverbindung  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  auf direktem Weg zu synthetisieren.

### (2) Reaktion von **1** mit Na-Dimethyldithiocarbamat (**5**)

Die Reaktion von  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  (**1**) mit  $NaS_2CN(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$  (**5**) in Aceton ergibt nach 15 Minuten Reaktionszeit eine hellrote, klare Lösung, die im IR-Spektrum keine Carbonylbande mehr zeigt (Gl. 2). Nach Kristallisation wird eine diamagnetische Substanz isoliert, die Kristalle zeigen in der Aufsicht eine schwarze, in der Durchsicht eine rote Farbe. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum und die Analysendaten ergeben eindeutig, daß die Verbindung  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (**6**) erhalten wurde und somit die aus den beschriebenen Umsetzungen mit den



Thiuramen isolierten paramagnetischen Kristalle nicht diese Dithiocarbamatverbindung darstellen können.

6 ist bei Raumtemperatur stabil und kann auch für einen kurzen Zeitraum an der Luft gehandhabt werden; der analoge unsubstituierte Cyclopentadienylkomplex dagegen ist wegen seiner thermischen Labilität nicht in Substanz isolierbar [3c].

#### Kristallstrukturbestimmung und Magnetismus von $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$ (7)

An der Verbindung, die aus dem Lösungsmittelkomplex 2 mit Thiurammonosulfid (4) erhalten werden konnte, wurde eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Die Substanz erwies sich als der Ni<sup>III</sup>-Komplex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$  (7), der formal in einer oxidativen Additionsreaktion aus dem Ni<sup>II</sup>-Komplex 2 unter asymmetrischer Spaltung des Thiurammonosulfids 4 gebildet wurde.

Die wichtigsten Bindungswinkel- und -abstände sind in der Tab. 1 zusammengefaßt, Fig. 1 zeigt die Struktur von 7 im Kristall.

Der Dimethyldithiocarbamat-Ligand zeigt erwartungsgemäß nahezu  $C_{2v}$ -Symmetrie (Tab. 1). Seine ausgezeichnete Ebene ist koplanar zu einer der Cp-Phenyl-Bindungen des Pentaphenylcyclopentadienyl-Liganden, dessen fünf Substituenten propellerartig angeordnet sind (Fig. 1); die Verdrehungswinkel liegen je nach Stellung

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 7 (Standardabweichungen in Klammern)

Ni—S1	218.1(2)	S1—Ni—S2	80.1(1)
Ni—S2	218.2(2)	Ni—S1—C1'	85.2(3)
Ni—C1	212.4(6)	Ni—S2—C1'	85.3(3)
Ni—C2	211.0(6)	S1—C1'—S2	108.9(4)
Ni—C3	212.2(7)	S1—C1'—N	125.3(6)
Ni—C4	211.3(7)	S2—C1'—N	125.8(6)
Ni—C5	209.9(7)	C1'—N—C1N	121.4(7)
S1—C1'	172.8(8)	C1'—N—C2N	122.0(7)
S2—C1'	172.4(8)	C1N—N—C2N	116.0(7)
N—C1'	128.8(9)		

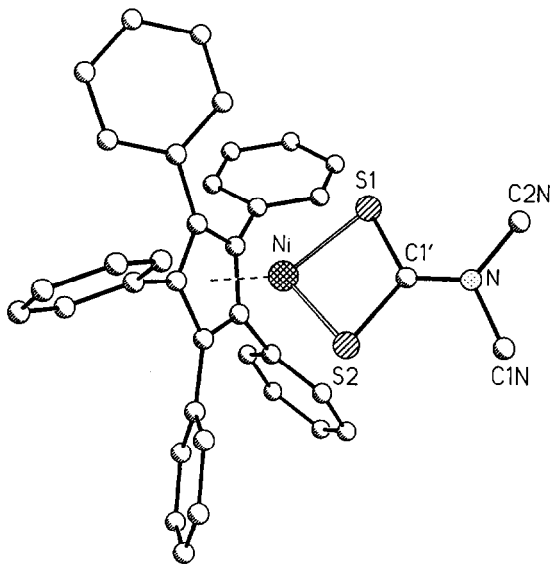


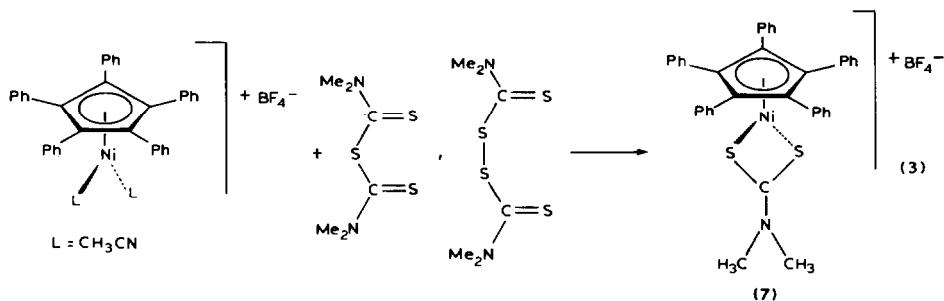
Fig. 1. Struktur von 7 im Kristall (ohne Wasserstoffatome und Anion).

zum Dithiocarbamat zwischen 42 und 75°. Das Anion ist durch Drehung um eine B–F-Bindung zweifach fehlgeordnet.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Magnetismus von 7 im Festkörper bei Raumtemperatur bestimmt; das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  wurde zu 1,77 B.M. gefunden [6\*].

Die aus der Umsetzung von 2 mit Tetramethylthiuramdisulfid (3) erhaltene Verbindung besitzt das gleiche magnetische Moment, was zusammen mit den deckungsgleichen IR-Spektren und den gleichen Parametern der Elementarzelle die Identität der aus Thiurammono- und -disulfid synthetisierten Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Verbindungen beweist (Gl. 3).

Der Komplex 7 stellt nach unserem Wissen die erste durch eine Kristallstrukturbestimmung charakterisierte 17-Elektronen-Ni<sup>III</sup>-Verbindung dar, die einen Cyclopentadienylliganden trägt [8\*].



Die Bildung von Dithiocarbamat-Komplexen aus Thiurammonosulfid 4 konnte schon mehrfach beobachtet werden; bekannt sind bisher die Reaktionen von 4 mit

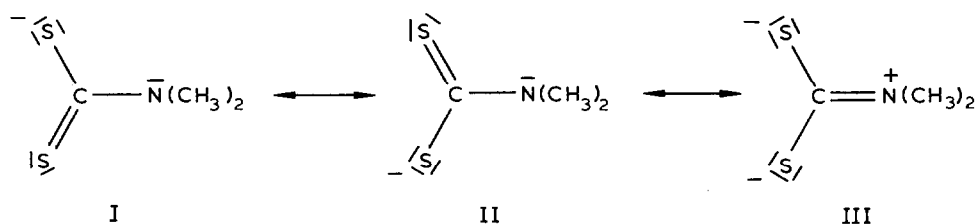
\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

16-Elektronen-Verbindungen vom Typ des Wilkinson-Katalysators  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [10] bzw. des Vaska-Komplexes  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  [11], die in einer Art "vollständiger", asymmetrischer oxidativer Addition zu Dithiocarbamat-Thiocarboximato-Komplexen führen. Weiterhin konnten Dithiocarbamatkomplexe aus Metallhalogeniden und Thiurammonosulfid unter Aufbrechen einer C-S-Bindung, jedoch ohne Oxidation des Zentralmetalls durch das Thiuram dargestellt werden [12]. Bei der von uns beobachteten Bildung des  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Komplexes **7** liegt eine oxidative Additionsreaktion vor, bei der nur der Dithiocarbamat-Teil des Thiurammonosulfids **4** an das Metall koordiniert wird.

Wir können ausschließen, daß sich die Verbindung **7** hauptsächlich aus dem Tetramethylthiuramdisulfid **7** bildet, das sich als Verunreinigung im Monosulfid **4** findet. Das von uns eingesetzte, kommerziell erhältliche Monosulfid **4** enthält 4–5% des Disulfids **3**. Es ergibt die gleichen Ausbeuten an **7** wie durch Kristallisation gereinigtes **4**, das weniger als 1% an **3** enthält.

### IR- und NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **7**

Ein Charakteristikum im IR-Spektrum von Dithiocarbamatverbindungen ist die sogenannte Thioureidbande [13], eine auffallend starke Streckschwingung der  $(\text{S}_2\text{C}-\text{N})$ - Einheit. Sie erscheint bei alkyli-substituierten Dithiocarbamaten bei Wellenzahlen zwischen  $1480$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  und liegt damit zwischen den Werten einer C-N-Einfach- ( $1250$ – $1350\text{ cm}^{-1}$ ) und denen einer C=N-Doppelbindung ( $1640$ – $1690\text{ cm}^{-1}$ ). Die Ursache hierfür läßt sich durch die mesomeren Grenzstrukturen I, II und III bildlich darstellen. Systematisiert und klassifiziert wurde die IR-Spektren von Dithiocarbamatkomplexen erstmals durch Chatt et al. [14].



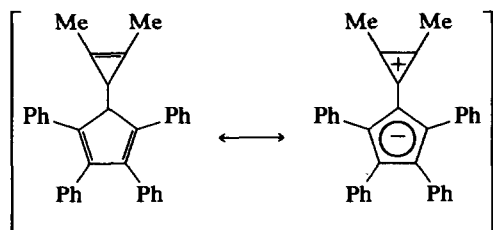
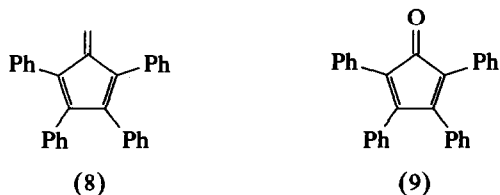
Die Thioureidbande des Nickel(III)-Komplexes **7** liegt bei einem unerwartet hohen Wert von  $1578\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Vergleichbar hohe  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen wurden unseres Wissens nur von wenigen Gold(III)-Komplexen wie  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]\text{ClO}_4$  ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) berichtet [15,16].

Auch die Thioureidbande der Nickel(II)-Verbindung **6** liegt mit  $1540\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sehr hoch. Bei Dithiocarbamatkomplexen zweiwertiger Metallionen erscheint sie durchwegs deutlich tiefer, im Bereich zwischen  $1480$ – $1520\text{ cm}^{-1}$ . Werte um  $1540\text{ cm}^{-1}$  findet man beim Platin(IV)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]\text{ClO}_4$  und einigen Gold(III)-Verbindungen [15]. Möglicherweise ist die  $\pi$ -Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare des Schwefels mit den  $d$ -Orbitalen von Gold(III), Platin(IV) und, im vorliegenden Fall, Nickel(II) im Komplex **6** dabei besonders stark. MO-Modellrechnungen von Hofmann zeigen jedenfalls, daß durch die Wechselwirkung mit dem Cyclopentadienylring das Nickelzentrum über energetisch günstig liegende, symmetrieeignete  $d$ -Orbitale verfügt, die mit den  $\pi$ -Donoror-

bitalen von Schwefelliganden in Wechselwirkung treten [2]. Dies könnte die im Vergleich zu anderen Dithiocarbamatkomplexen hohe  $\nu(\text{CN})$ -Frequenz erklären.

Die chemische Verschiebung des  $\text{S}_2^{13}\text{CN}$ -Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6** beträgt  $\delta = 209$  ppm. Das ist ein Wert, der untypisch ist für Dithiocarbamat-Komplexe mit einer so hoch liegenden Thioureidbande, da eine solche normalerweise mit einer geringen Tieffeldverschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals korreliert [15]. Wir haben für die schlechte Übereinstimmung der IR- und NMR-Daten von **6** keine befriedigende Erklärung. Es ist unwahrscheinlich, daß ein Anisotropieeffekt des Pentaphenylcyclopentadienylrings für die unerwartete Lage des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals verantwortlich ist. Bisher konnten wir bei  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Komplexen keine auffälligen NMR-Verschiebungen beobachten, die auf die Nachbarschaft des Pentaphenylcyclopentadienylrings zurückgeführt werden könnten.

Die Signale der Phenylkohlenstoffatome von **6** finden sich bei 133.4, 132.2, 127.3 sowie für das *para*-C-Atom bei 126.4 ppm. Die chemische Verschiebung des *para*-C-Atoms hat sich als brauchbare Sonde für Ladungsdelokalisierung in die Phenylsubstituenten erwiesen [17]. So treten beim 1,2,3,4-Tetraphenylfulven **8** die  $^{13}\text{C}_{\text{para}}$ -NMR-Signale der Phenylgruppen bei 126.6 und 126.5 ppm auf; das 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadienon **9**, das statt der olefinischen Funktion eine elektronenziehende Ketogruppe trägt, weist bei diesen Signalen eine leichte Tieffeldverschiebung auf (129.0, 127.4 ppm). Beim 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen **10**, das den stark elektronenliefernden Dimethylcyclopropenring trägt, ist eine leichte Verschiebung zu hohem Feld beobachtbar (125.5, 124.7 ppm). Die Alkalimetallsalze des Pentaphenylcyclopentadienyl-Anions schließlich zeigen das  $^{13}\text{C}_{\text{para}}$ -NMR-Signal der Phenylgruppen bei 119.8 ppm [18].



(10)

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale einer Reihe von  $(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{M}$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{z.B. Cr, Fe, Ru, Co}$  [5,19,20]) weisen alle ein Signal für die *para*-Kohlenstoffatome der Phenylringe zwischen 126.0 und 128.0 ppm und somit nur eine geringe Beeinflussung durch Ladung und Elektronendichte am Zentralmetall auf. Diese bemerkenswerten Lagekonstanz des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals spricht dafür, daß die besondere Stabilität vieler  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Komplexe hauptsächlich auf sterische Abschirmung zurückzuführen ist, d.h. kinetische Ursachen hat. Der Grund für die offensichtlich geringe Fähigkeit

der Phenylsubstituenten, zur Ladungsdelokalisierung beizutragen, dürfte die durch den sterischen Anspruch verhinderte Möglichkeit zu koplanarer Einstellung mit dem  $C_5$ -Ring sein. Gestützt wird dies auch durch die Ergebnisse elektrochemischer Messungen. So zeigt das Cyclovoltammogramm von Pentaphenylnickelocen [4] im Vergleich zu Nickelocen überhaupt keine Verschiebung des ersten und zweiten Oxidationspotentials und bei  $[(C_5Ph_5)NiL_2]^+$ -Verbindungen ( $L_2 = COD$ , Norbornadien) [5] lediglich eine geringe anodische Verschiebung zwischen 150 und 250 mV gegenüber den entsprechenden  $[(C_5H_5)NiL_2]^+$ -Verbindungen. Ein ähnlich geringer Effekt wurde von Connelly et al. bei Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexen von Cobalt, Rhodium und Palladium beobachtet [21].

### Redoxreaktionen der Dithiocarbamatkomplexe 6 und 7

Das Methylsignal im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Nickel(II)-Komplexes 6 erscheint als verbreitertes Singulett, wird die Probe nicht unter Luftausschluß gehandhabt. Auf Zusatz von Tetrakis(dimethylamino)ethylen (tdae), das als Reduktionsmittel wirkt, wird das Methylsignal wieder scharf. Offensichtlich handelt es sich nicht um eine unkontrollierte Zersetzung in Gegenwart von Spuren Luftsauerstoff, sondern um die schnelle Bildung des paramagnetischen Nickel(III)-Komplexes 7. In Übereinstimmung damit zeigen die Cyclovoltammogramme, daß die Dithiocarbamat-Komplexe 6 und 7 bei +0.265 V im sowohl elektrochemischen als auch chemischen Sinn reversibel ineinander überführbar sind. Eine durch elektrochemische Oxidation des  $Ni^{II}$ -Komplexes 6 hergestellte Probe der Dithiocarbamatverbindung 7 zeigt die gleichen Peakstromverhältnisse und Peakabstände wie eine authentische Probe von 7 und belegt somit deren Identität. Bei -1.43 V erfolgt Reduktion zum Nickel(I)-Komplex  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]^-$  (11). Dieser anionische Komplex ist nicht isolierbar, die Reduktion ist aber elektrochemisch reversibel bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s (Fig. 2).

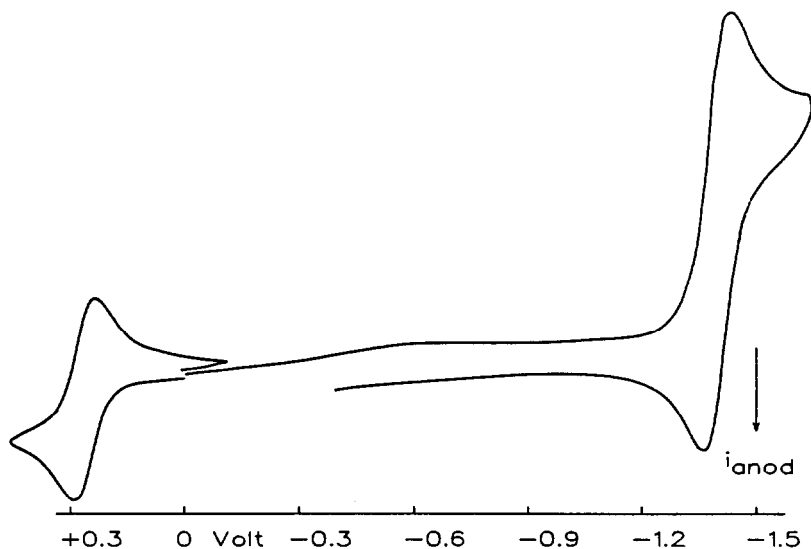


Fig. 2. Cyclovoltammogramm (Lösungsmittel  $CH_2Cl_2$ , Leitelektrolyt  $NBu_4PF_6$ ) der Verbindung  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (6): Oxidation zu 7 (100 mV/s) und Reduktion zu 11 (500 mV/s).



Der Nickel(III)-Komplex **7** läßt sich im präparativen Maßstab durch Oxidation von **6** mit Ferrocen(1+)-tetrafluoroborat ( $E_0 = +0.49$  V) [22] in Dichlormethan herstellen. Die Reaktion, erkennbar am Farbumschlag von rot nach schwarz, ist in wenigen Sekunden beendet. Wir präparierten die Verbindung **7** auf diesem Weg in 75%iger Ausbeute in Form großer schwarzglänzender Kristalle. Die Rückreaktion von **7** zu **6** gelingt ebenfalls im präparativen Maßstab in Dichlormethan mit tdae ( $E_0 = -0.75$  V) [23] als Reduktionsmittel; auch sie erfolgt augenblicklich. Die Isolierung von **6** gelingt besonders leicht, weil sowohl das Oxidationsprodukt von tdae als auch das eventuell vorhandene überschüssige tdae sowohl untereinander als auch gegenüber dem Produkt stark unterschiedliche Löslichkeiten besitzen.

### Schlußbemerkung

Edelgaskonfigurierte, einkernige Cyclopentadienylnickel(II)-Komplexe mit Schwefelliganden sind auffällig labil [3]. Die zu **6** analoge Cyclopentadienyl-Verbindung ist, wie erwähnt, nicht isolierbar, und die entsprechenden 17- und 19-Elektronen-Komplexe sind unseres Wissens unbekannt. Die deutlich höhere Stabilität der hier beschriebenen Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexe ist, wie die Messung der Redoxpotentiale zeigt, zum geringen Teil auf Mesomeriestabilisierung zurückzuführen. Die kinetische Stabilisierung scheint der hauptsächliche Effekt der fünf Phenylsubstituenten zu sein. Darin unterscheidet sich der Pentaphenylcyclopentadienyl- vom Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, der deutlich andere sterische und elektronische Eigenschaften als der unsubstituierte Cyclopentadienylring besitzt.

### Experimenteller Teil

#### Allgemeines

Alle verwendeten Lösungsmittel waren vor Gebrauch absolutiert und mit  $N_2$  gesättigt, sämtliche Umsetzungen wurden unter  $N_2$ -Schutzgasatmosphäre mit Schlenktechnik durchgeführt. IR-Spektren wurden auf einem Gitterspektrometer 580 und einem FT-IR-Spektrometer 1720X der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die Registrierung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit EG & G-Instrumenten (Potentiostaten 173/174, Programmgeber 175), die Potentiale sind auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE) bezogen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen ein WP 80- ( $^1H$ , 80 MHz;  $^{13}C$ , 20 MHz) sowie ein WH 270-Gerät ( $^{13}C$ , 68 MHz) der Firma Bruker zur Verfügung; die Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezieht sich auf TMS als internen Standard. Metall- und Schwefelbestimmungen sowie die Molgewichtsbestimmungen wurden von den Analytischen Laboratorien Malissa und Reuter, Engelskirchen, und dem Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, durchgeführt.

#### Kristallstrukturanalyse von **7**

Molekularformel:  $C_{38}H_{31}NNiS_2^+ BF_4^-$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 2078.8(1)$ ,  $b = 1743.6(5)$ ,  $c = 984.3(1)$  pm,  $V = 3.568$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , berechnete Dichte: 1.324 g/cm<sup>3</sup>; Kristalldimensionen: 0.3 · 0.5 · 0.6 mm<sup>3</sup>, 4854 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{max} = 50^\circ$  (Mo- $K_\alpha$ ), empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden (SHELXS-86), 3035 symmetrie-unabhängige

Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(F)$  zur anisotropen Verfeinerung (397 Parameter) verwendet, Phenylringe idealisiert ( $r_{C-C} = 139.5$  pm,  $\alpha_{C-C-C} = 120^\circ$ ), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem "riding"-Modell verfeinert, fehlgeordnete  $BF_4^-$ -Gruppe (Besetzungsfaktoren 0.6 bzw. 0.4) mit schwachen "restraints" versehen,  $R = 0.056$  [ $R_w = 0.055$ ,  $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$ ]; absolute Struktur durch  $\eta$ -Verfeinerung bestimmt [ $\eta = 1.00(6)$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54563, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$  (7)

Methode (a). Zu einer Lösung von 306 mg (0.50 mmol)  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  (1) in 30 ml Acetonitril werden 145 mg (0.50 mmol)  $TiBF_4$  gegeben. Die Lösung färbt sich unter CO-Entwicklung rasch rot; nach 1 Stunde Reaktionszeit wird die Lösung filtriert und der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende, dunkelrote Acetonitrilkomplex **2** in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Die anschließende Zugabe von 120 mg (0.50 mmol) Tetramethylthiuramdisulfid (3) bewirkt einen raschen Farbumschlag nach schwarz; nach Rühren über Nacht wird die Lösung filtriert, eingeeengt und anschließend im Schlenkrohr mit Ether überschichtet. Die nach mehreren Tagen entstandenen schwarzen Kristalle (171 mg, 48%) werden nach Entfernen der Mutterlauge mit Ether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse: gef.: C, 64.19; H, 4.46; N, 2.01; S, 9.02; Ni, 8.41; (ber.: C, 64.17; H, 4.39; N, 1.97; S, 9.01; Ni, 8.25%). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3055, 1500, 1445, 735, 695 ( $(C_5Ph_5)$ ); 1400 ( $CH_3$ ); 1575 ( $\nu(CN)$ ); 1055 ( $BF_4$ ). Magnetisches Moment:  $\mu_{eff} = 1,77$  B.M. (294 K, Festkörper).

Methode (b). Wie unter (a) beschrieben, wird der Acetonitrilkomplex **2** dargestellt und in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Bei Zugabe eines doppelten Äquivalentes Tetramethylthiurammonosulfid (4) (208 mg, 1.00 mmol) verfärbt sich auch hier die rote Reaktionslösung rasch schwarz. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung zur Trockene eingeeengt und der Rückstand über Silicagel (Säulenlänge 15 cm, Durchmesser 3 cm) mit einem 3:1 Lösungsmittelgemisch aus Methylenchlorid/Ether chromatographiert. Die schwarze, am langsamsten laufende Produktbande wird gesammelt und das Lösungsmittel entfernt; man erhält 119 mg (33%) Rohprodukt, aus dem durch Diffusionskristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Ether 64 mg (18%) analytischreine schwarze Kristalle erhalten werden.

$[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (6)

Zu einer Suspension von 306 mg (0.50 mmol)  $[(C_5Ph_5)Ni(CO)Br]$  (1) in 30 ml Aceton werden 45 mg (0.5 mmol)  $NaS_2CN(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$  (5) gegeben. Unter CO-Entwicklung wird eine rote Lösung erhalten; nach Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstands mit Methanol werden durch Diffusionskristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan 240 mg (77%) Kristalle erhalten, die in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht rot sind.

Elementaranalyse: gef.: C, 73.16; H, 5.10; N, 2.16 (ber.: C, 73.09; H, 5.00; N, 2.24%). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3055, 1600, 1445, 740, 735, 695 ( $(C_5Ph_5)$ ); 1535 ( $\nu(CN)$ ); 1395 ( $CH_3$ ).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7.0 (br s, 25 H); 3.2 (s, 6 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

209.3 ( $S_2CN$ ); 133.4, 132.2, 127.3, 126.4 ( $C_5Ph_5$ ); 107.7 ( $C_5Ph_5$ ); 38,8 ( $CH_3$ ) ppm. Molgewicht (vaporimetrisch in  $CH_2Cl_2$ ): gef. 638 (ber. 623).

#### *Oxidation von 6 zu 7*

Zu einer Lösung von 156 mg (0.25 mmol)  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]$  (**6**) in 20 ml  $CH_2Cl_2$  werden 68 mg (0.25 mmol)  $[Cp_2Fe]BF_4$  gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von rot nach schwarz beobachtbar ist. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit Ether überschichtet. Nach 2 Tagen erhält man die Nickel(III)-Verbindung **7** in Form analysenreiner schwarzer Kristalle (132 mg, 74%), die nach Befreien von der Mutterlauge mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

#### *Reduktion von 7 zu 6*

Eine Lösung von 89 mg (0.125 mmol)  $[(C_5Ph_5)Ni\{S_2CN(CH_3)_2\}]BF_4$  (**7**) in 20 ml  $CH_2Cl_2$  wird mit 30 mg (0.15 mmol) Tetrakis(dimethylamino)ethylen versetzt; die Farbe der Reaktionslösung ändert sich augenblicklich von schwarz auf rot. Nach einer halben Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene rötliche Rückstand mit Methanol und Ether gewaschen, wonach ein feinkristalliner Rückstand von **6** verbleibt (75 mg, 96%). Dieser kann, wie oben beschrieben, zur weiteren Reinigung noch aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert werden.

#### **Dank**

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Kölle für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme sowie Herrn M. Deussen für die Durchführung der magnetischen Messungen und Frau J. Eyck für die Anfertigung einiger Guinier-Pulveraufnahmen der Verbindungen. Weiterhin sind wir der BASF AG, Ludwigshafen, für eine Spende von Nickeltetracarbonyl und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln zu großem Dank verpflichtet.

#### **Literatur**

- (a) J. Willemse, J.A. Cras, J.J. Steggerda und C.P. Keijzers, *Struct. Bonding* (Berlin), 28 (1976) 83; (b) D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 233; (c) D. Coucouvanis, *ibid.*, 26 (1979) 301; (d) A.M. Bond und R.L. Martin, *Coord. Chem. Rev.*, 54 (1984) 21.
- W. Kläui, K. Schmidt, A. Bockmann, P. Hofmann, H.R. Schmidt und P. Stauffert, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 407.
- (a) P. Bladon, R. Bruce und G.R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 557; (b) N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C1; (c) M. Shimoi, A. Ouchi, S. Sato und Y. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 2083.
- W. Kläui und L. Ramacher, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 107.
- L.J. Ramacher, *Dissertation*, Aachen, 1987.
- Die Suszeptibilitäten wurden auf einer Faraday-Waage mit  $HgCo(SCN)_4$  als Standard bestimmt; die Korrektur für den Diamagnetismus des Systems ( $\chi_{mol} = -4.18 \times 10^{-10} m^3 mol^{-1}$ ) berechneten wir nach der Inkrementmethode nach Haberditzl [7].
- W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie Verlag, Berlin, 1968.
- King konnte aus der Umsetzung von  $[(CpNiCO)_2]$  mit Bis(trifluormethyl)dithiethen eine Substanz der Zusammensetzung  $[CpNi\{S_2C_2(CF_3)_2\}]$  isolieren, bei der es sich nach magnetischen Messungen sowie polarographischen und ESR-Bestimmungen ebenfalls um einen  $Ni^{III}$ -Komplex handelt [9].

- 9 (a) R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1587; (b) R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King und M. Waldrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 471.
- 10 A.W. Gal, A.F.J.M. van der Ploeg, F.A. Vollenbroek und W. Bosman, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 123.
- 11 W.K. Dean, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 353.
- 12 I. Ojima, T. Onishi, T. Iwamoto, N. Inamoto und K. Tamaru, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 65.
- 13 H.M. Randall, R.G. Fowler, N. Fuson und J.R. Dangle, *Infra-red Determination of Organic Structures*, Van Nostrand, New York, 1949, S.5.
- 14 (a) J. Chatt, L.A. Duncanson und L.M. Venanzi, *Nature*, 177 (1956) 1042; (b) J. Chatt, L.A. Duncanson und L.M. Venanzi, *Suomen Kemistilehti B*, 29 (1956) 75.
- 15 H.L.M. van Gaal, J.W. Diesveld, F.W. Pijpers und J.G.M. van der Linden, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3251.
- 16 J.G.M. van der Linden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90 (1971) 1027.
- 17 L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 687.
- 18 R. Zhang, M. Tsutsui und D. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 109.
- 19 D.w. Slocum, S. Duraj, J.L. Cmarik, K.M. Simpson und D.A. Owen, in C. Carraher, C.U. Pittman und J. Sheats (Eds.), *Metal-Containing Polymeric Systems*, Plenum Press, New York, 1985, pp. 59–68.
- 20 I. Manners, *Dissertation*, Bristol, 1985.
- 21 (a) N.G. Connelly, W.E. Geiger, G.A. Lane, S.J. Raven und P.H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6219; (b) N.G. Connelly und S.J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1613; (c) K. Broadley, G.A. Lane, N.G. Connelly und W.E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2486; (d) N.G. Connelly, S.J. Raven und W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 467.
- 22 U. Kölle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658.
- 23 K. Kuwata und D.H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2101.