

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XXII*. ZUR SPALTUNG VON CYCLOPENTADIENYLNICKEL-BINDUNGEN MIT LITHIUMIODID

N. KUHN* und M. WINTER

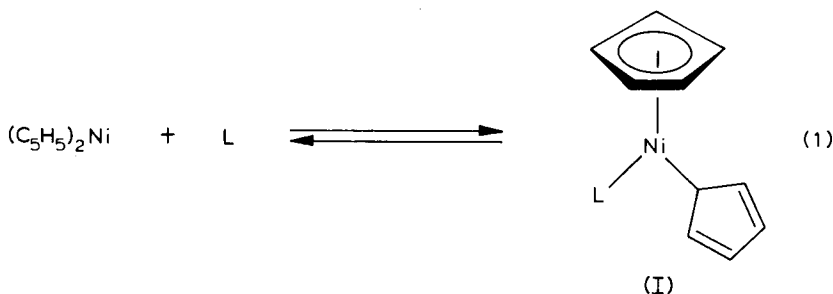
*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Bismarckstr. 90,
D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. März 1984)

Summary

Nickelocene reacts with anhydrous LiI in the presence of ligands L to give the complexes $C_5H_5Ni(L)I$ and $[C_5H_5Ni(L)_2]I$.

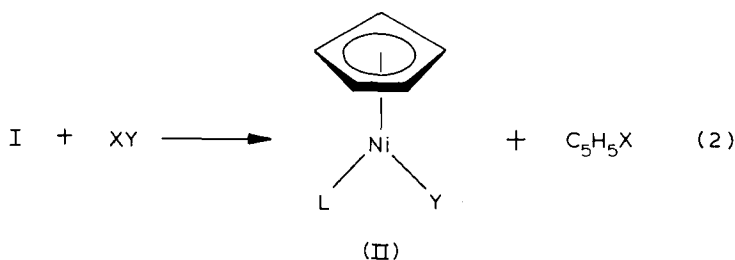
Nickelocen lässt sich durch Neutralliganden L in Komplexe des Typs NiL_n überführen [1]. Als erster Reaktionsschritt wird hierbei die Anlagerung eines Neutralliganden an das metallische Zentrum unter Ausbildung einer NiC- σ -Bindung diskutiert [2,3]**.



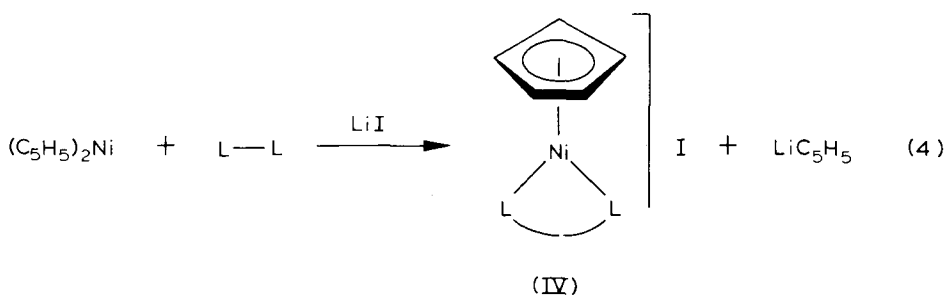
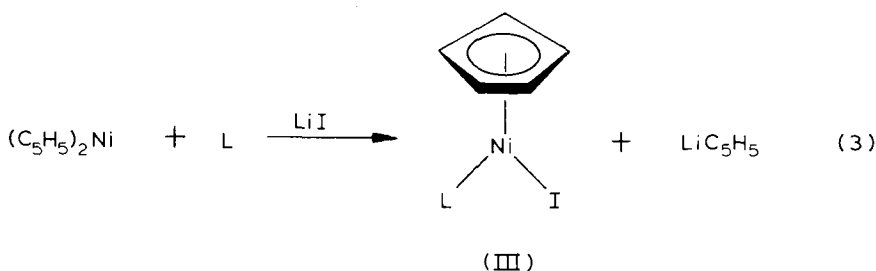
Die Spaltung dieser Bindung durch polare Reagentien XY hat sich als brauchbare Methode zur Synthese der Substanzklasse II erwiesen ($XY = CCl_4, CBr_4$ [3,6,7], HCl, HBr [3,9], RCl [3,8]).

*XXI. Mitteilung siehe Lit. 4.

**Für die Bildung der Komplexe $C_5H_5Ni(C_2H_4)R$ aus Nickelocen, Ethylen und $RMgX$ wird ein hiervon abweichender Mechanismus vorgeschlagen [5].



Wir fanden nun, dass sich zur Spaltung der η^1 -Cyclopentadienylnickel-Bindung in I auch LiI (wfr.) eignet, sodass sich die Komplexe III und IV aus Nickelocen in einer einstufigen Reaktion darstellen lassen.



Aus den in Tab. 1 aufgeführten Daten lässt sich eine Korrelation zwischen der Nucleophilie der Liganden L und der Reaktionsdauer folgern. Die verhältnismässig geringen Ausbeuten der Sb-haltigen Komplexe resultieren aus der geringen Stabilität der Lösungen dieser Verbindung, die sich hier durch die lange Reaktionsdauer besonders bemerkbar macht.

Die Reaktion stellt eine bemerkenswerte Umkehrung der schon länger bekannten Bildung von Nickelocen aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}$ und NaC_5H_5 [3] dar und verdankt ihren Verlauf der hohen Reaktivität von LiI (wfr.). Dementsprechend reagiert LiBr (wfr.) nur noch mit den besonders reaktionsfreudigen Liganden $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) gemäss Gl. 4, während LiCl keine Verbindungen des Typs III und IV liefert.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Zur Darstellung von III und IV gelangten folgende Verfahren zur Anwendung.

TABELLE 1

SYNTHESE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE III UND IV

Verbindung ^a	Synthesen- methode (Ausbeute (%))	Reaktions- zeit	¹ H-NMR ^a (CDCl ₃ , δ ppm)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	Ni
CpNi(P(n-C ₄ H ₉) ₃)I	A (95)	4 h	Cp 5.17 (s) C ₄ H ₉ 0.67–1.67 (m)	44.9 (45.07)	7.1 (7.12)	13.1 (12.96)
CpNi(R ₂ P–PR ₂)I	A (95)	15 min	Cp 5.0 (s) R 6.67–7.73 (m)	55.8 (56.08)	3.9 (4.07)	9.5 (9.45)
CpNi(PR ₃)I	A (95)	24 h	Cp 4.93 (s) R 6.9–7.6 (m)	53.9 (53.85)	3.9 (3.93)	11.3 (11.44)
CpNi(AsR ₃)I	A (70)	24 h	Cp 5.17 (s) R 7.1–7.5 (m)	49.7 (49.6)	3.7 (3.59)	10.5 (10.54)
CpNi(R ₂ AsCH ₂ AsR ₂)I	A (50)	24 h	^b Cp 5.0 (s), CH ₂ 3.40 (s) R 6.67–7.5 (m)	49.4 (49.84)	3.62 (3.76)	8.5 (8.12)
CpNi(Sb(CH ₃) ₃)I	A (10)	4 d	Cp 5.1 (s) CH ₃ 0.5 (s)	^c		
CpNi(Sb(n-C ₄ H ₉) ₃)I	A (10)	4 d	Cp 5.1 (s) n-C ₄ H ₉ 0.67–3.07 (m)	^c		
CpNi(SbR ₃)I	A (10)	4 d	Cp 4.9 (s) R 6.9 (s, breit)	^c		
[CpNi(P(CH ₃) ₃) ₂]I	B (95) ^d	5 min	Cp 5.43 (s) CH ₃ 1.48 (virt t)	32.7 (32.79)	5.6 (5.77)	14.5 (14.46)
[CpNi(R ₂ PCH ₂ PR ₂)]I	B (95)	4 h	^e Cp 5.56 (s) CH ₂ 4.33 (t), <i>J</i> 10 Hz R 7.5 (s, breit)	56.11 (56.74)	3.93 (4.29)	8.7 (9.24)
[CpNi(R ₂ PC ₂ H ₄ PR ₂)]I	B (95)	5 min	^e Cp 5.2 (s) C ₂ H ₄ 2.32, 2.65 (2s) R 7.4–7.8 (m)	57.1 (57.36)	4.3 (4.51)	9.2 (9.04)
[CpNi(R ₂ AsC ₂ H ₄ AsR ₂)]I	B (30)	4 d	^e Cp 5.73 (s) C ₂ H ₄ 2.67 (s, breit) R 7.57 (s, breit)	49.67 (50.52)	3.81 (3.97)	8.20 (7.96)

^a Cp = C₅H₅, R = C₆H₅. ^b C₆D₆. ^c Nicht analysenrein erhalten. ^d Umkristallisation aus Acetonitril/Ether.
^e CD₃NO₂.

Methode A: 189 mg (1 mmol) Nickelocen, 1 mmol L und 535 mg (4 mmol) LiI (wfr.) werden in 10 ml Ether bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionszeit siehe Tab. 1). Anschliessend wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die Komplexe III fallen nach Abziehen des Lösungsmittels analysenrein an.

Methode B: Eine Lösung von 189 mg (1 mmol) Nickelocen und 535 mg (4 mmol) LiI (wfr.) wird mit 1 mmol L–L in 5 ml CCl₄ bzw. 2 mmol P(CH₃)₃ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionszeit siehe Tab. 1). Der abfiltrierte Niederschlag wird mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der hierbei anfallende Feststoff wird zur Reinigung aus CHCl₃ / Ether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch., 28 (1972) 141.
- 2 V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1620.
- 3 Y.A. Ustynyuk, T.I. Voevodskaya, N.A. Zharikova und N.A. Ustynyuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 181 (1968) 372.
- 4 N. Kuhn, N. Heuser und M. Winter, J. Organomet. Chem., 267 (1984) 221.
- 5 H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, J. Organomet. Chem., 228 (1982) C1.
- 6 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 105 (1981) 376.
- 7 V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1600.
- 8 M. Sato, F. Sato und T. Yoshida, J. Organomet. Chem., 27 (1971) 273; C. Moberg, J. Organomet. Chem., 108 (1976) 125.
- 9 M. Van den Akker und F. Jellinek, Rec. Trav. Chim., 86 (1967) 897.