

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

VII*. CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXE MIT BIS(DIPHENYL-ARSINO)ALKYLIDEN-LIGANDEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 12. August 1982)

Summary

Bis(diphenylarsino)alkylidenes $(C_6H_5)_2As(CH_2)_nAs(C_6H_5)_2$ ($L-L$, $n = 1, 2$) react with $[C_5H_5Ni(C_5H_5)]BF_4$ to give the complexes $[C_5H_5Ni(L-L)]BF_4$. I^- substitutes the anion to give the corresponding iodo complexes.

Während Komplexkationen des Typs $[C_5H_5Ni(L-L)]^+$ (I) mit P-Donorliganden [1–5] seit geraumer Zeit bekannt sind, finden sich in der Literatur keine Angaben über entsprechende Verbindungen mit As-Donorliganden.

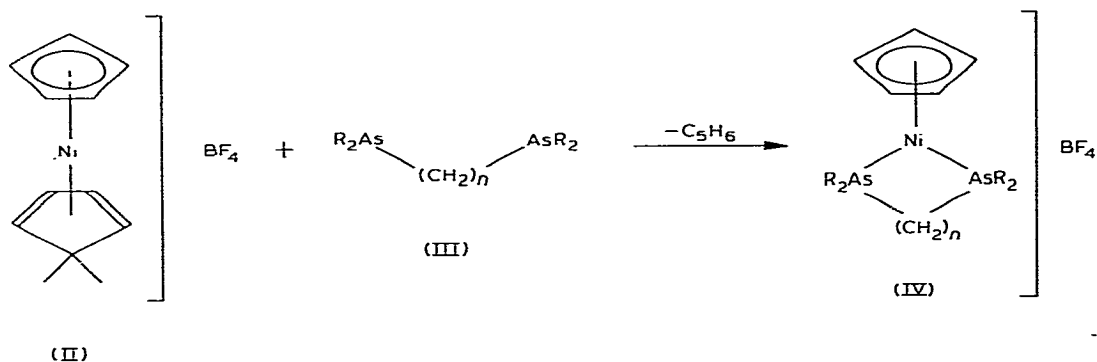
Unsere Untersuchungen ergaben nun, dass sich die zur Darstellung der Kationen $[C_5H_5Ni(R_2PXP_R_2)]^+$ ($R = C_6H_5$; $X = CH_2, C_2H_4, NCH_3, NC_6H_5$) erarbeiteten Verfahren nicht auf die Synthese der Titelverbindungen übertragen lassen. Hingegen lassen sich die Komplexe $[C_5H_5Ni(R_2As(CH_2)_nAsR_2)]BF_4$ (IV, $R = C_6H_5$; $n = 1, 2$), ähnlich wie Verbindungen des Typs I mit S-Donorliganden [6], durch Umsetzung des Dienkomplexes II [7,8] mit den Bis(diphenylarsino)alkylidenen (III) darstellen.

Die so erhaltenen Komplexe sind in festem Zustand luftstabil. Lösungen in $CHCl_3$ oder CH_3NO_2 sind einige Zeit unzersetzt haltbar.

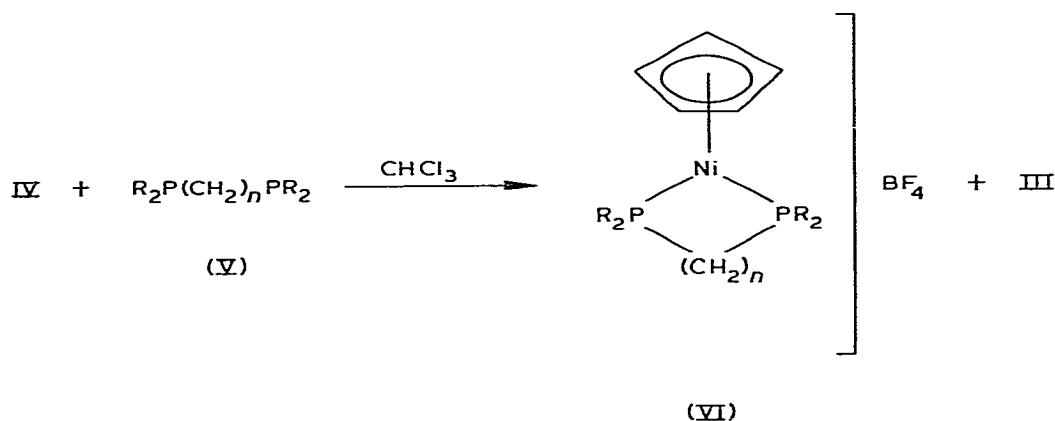
Durch Umsetzung mit den Bis(diphenylphosphino)alkylidenen V lassen sich die Komplexe IV quantitativ in die Phosphan-Komplexe VI [1–4] überführen.

Während nach Umsetzung der Titelkomplexe mit $LiCH_3$ in Ether bzw. $NaCN$ in Benzol/Wasser in den Reaktionslösungen keine Verbindungen mit C_5H_5Ni -Gruppierungen beobachtet werden konnten, führt die Reaktion mit wasserfreiem LiI in Ether zur Substitution des Anions unter Bildung der Komplexe VII und VIII.

*VI. Mitteilung siehe Ref. 8.



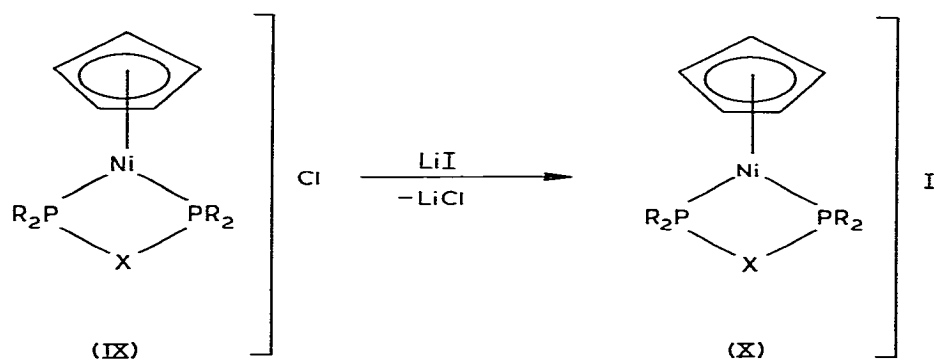
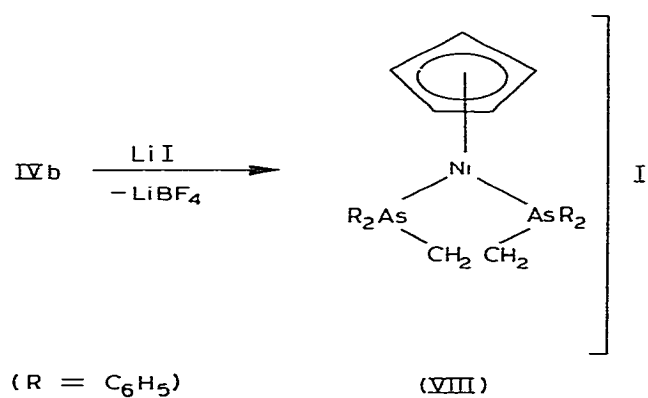
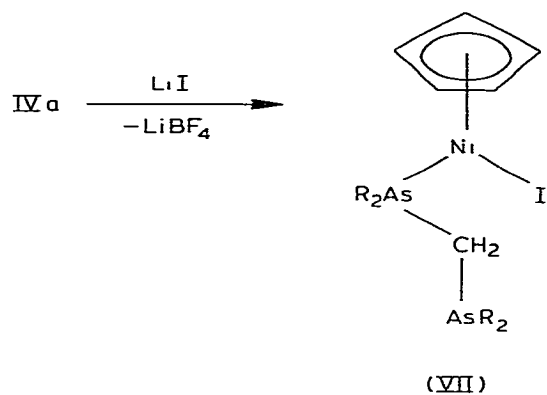
(a: $n = 1$; b: $n = 2$; $\text{C}_5\text{H}_6 = \text{Cyclopentadien}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)



(a: $n = 1$; b: $n = 2$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Der Ethylidenkomplex VIII ist in unpolaren Lösungsmitteln nur geringfügig löslich. Lösungen in CH_3NO_2 zeigen die Molare Leitfähigkeit eines 1/1-Elektrolyten, was analog zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)]\text{I}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) [1] einen ionischen Aufbau der Verbindung belegt. In CH_2Cl_2 tritt anders als bei IVb eine deutliche Verminderung der Leitfähigkeit ein.

Der Methylidenkomplex VII hingegen weist sich durch seine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sowie seine geringe Molare Leitfähigkeit als kovalent gebaute Verbindung aus und steht somit in dieser Beziehung im Gegensatz zu den phosphoranalogen Verbindungen X, die sich durch Umsetzung der Chloride IX mit LiI in Ether darstellen lassen.



(a: X = CH₂ ; b: X = NCH₃ ; R = C₆H₅)

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN IV, VII, VIII UND X

Verbindung	Farbe	Schmp (°C)	Lösungsmittel	¹ H-NMR-Spektren (δ (ppm) TMS int.)	λ^a (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
						C	H	Ni
IVa	braun	ab 80	CDCl ₃	CH ₂	2,50 (s)	52,68	3,88	8,50
				C ₃ H ₅	5,33 (s)	(52,77)	(3,99)	(8,60)
				C ₆ H ₅	7,50 (s, breit)			
IVb	grün	ab 80	CDCl ₃	C ₂ H ₄	2,57 (s)	53,29	4,05	8,80
				C ₃ H ₅	5,50 (s)	(53,43)	(4,19)	(8,42)
				C ₆ H ₅	7,50 (s)			
VII	violett	75	C ₆ D ₆	CH ₂	3,40 (s)	49,40	3,62	8,50
				C ₃ H ₅	5,00 (s)	(49,84)	(3,76)	(8,12)
				C ₆ H ₅	6,67-7,5 (m)			
VIII	rotbraun	ab 155	CD ₃ NO ₂	C ₂ H ₄	2,67 (s)	49,67	3,81	8,20
				C ₃ H ₅	5,73 (s)	(50,52)	(3,97)	(7,96)
				C ₆ H ₅	7,57 (s)			
Xa	graugrün	ab 190	CD ₃ NO ₂	CH ₂	4,33 (t) ^c	56,11	3,93	8,70
				C ₃ H ₅	5,56 (s)	(56,74)	(4,29)	(9,24)
				C ₆ H ₅	7,50 (s)			
Xb	braun	ab 200	CD ₃ NO ₂	CH ₃	2,50 (t) ^d	54,81	4,03	8,90
				C ₃ H ₅	5,50 (s)	(55,43)	(4,34)	(9,03)
				C ₆ H ₅	7,56 (s)			

^a Ca. 10⁻³ M in CH₂Cl₂ bei 25° C. ^b 98,3 in CH₃NO₂. ^c J 10,8 Hz. ^d J 10,0 Hz.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{BF}_4$ (II) [8], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)]\text{Cl}$ (IXa) [4], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{R}_2\text{PNCH}_3\text{PR}_2)]\text{Cl}$ (IXb) [5], $\text{R}_2\text{AsCH}_2\text{AsR}_2$ (IIIa) [9] und $\text{R}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{AsR}_2$ (IIIb) [10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen IV, VII, VIII und X sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{BF}_4$ (IVa). 470 mg (1 mmol) IIIa werden in 5 ml CHCl_3 gelöst und bei 0°C mit 280 mg (1 mmol) II versetzt. Nach 10 min Reaktionszeit wird filtriert und aus dem Filtrat das Produkt durch Zugabe von 30 ml Ether ausgefällt. Ausbeute nach Trocknen bei 40°C im Hochvakuum: 620 mg (92% d.Th.).

2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{BF}_4$ (IVb). 480 mg (1 mmol) IIIb, 280 mg (1 mmol) II. Durchführung wie bei IVa. Ausbeute: 630 mg (90% d. Th.).

3. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{I}$ (VII). 670 mg (1 mmol) IVa werden in 10 ml Ether bei 0°C mit 140 mg (1 mmol) LiI umgesetzt; nach 5 min Reaktionszeit wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in Benzol/n-Hexan (10/1) aufgenommen und erneut filtriert. Ausbeute nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen im Hochvakuum: 100 mg (14% d.Th.).

4. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{I}$ (VIII). 680 mg (1 mmol) IVb werden in 10 ml Ether mit 140 mg (1 mmol) LiI umgesetzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird filtriert und der Rückstand aus CH_3NO_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute: 670 mg (91% d.Th.).

5. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{I}$ (Xa). 626 mg (1 mmol) IXa, 140 mg (1 mmol) LiI. Durchführung wie bei VIII. Ausbeute: 565 mg (89% d.Th.).

6. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNCH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{I}$ (Xb). 640 mg (1 mmol) IXb, 140 mg (1 mmol) LiI. Durchführung wie bei VIII. Ausbeute: 575 mg (89% d.Th.).

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.
- 2 F. Sato und M. Sato, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) C73.
- 3 A. Salzer und H. Werner, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **2** (1972) 249.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, **105** (1981) 376.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **229** (1982) C33.
- 6 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organometal. Chem.*, **234** (1982) C1.
- 7 T.L. Court und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) 245.
- 8 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 9 K. Sommer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **377** (1970) 120.
- 10 A. Tzschach und W. Lange, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 1360.