

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XIV*. SELENOPHOSPHORANE ALS LIGANDEN IN CYCLOPENTADIENYLNICKEL-KOMPLEXEN

N. KUHN* und M. WINTER

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

(Eingegangen den 17. Februar 1983)

Summary

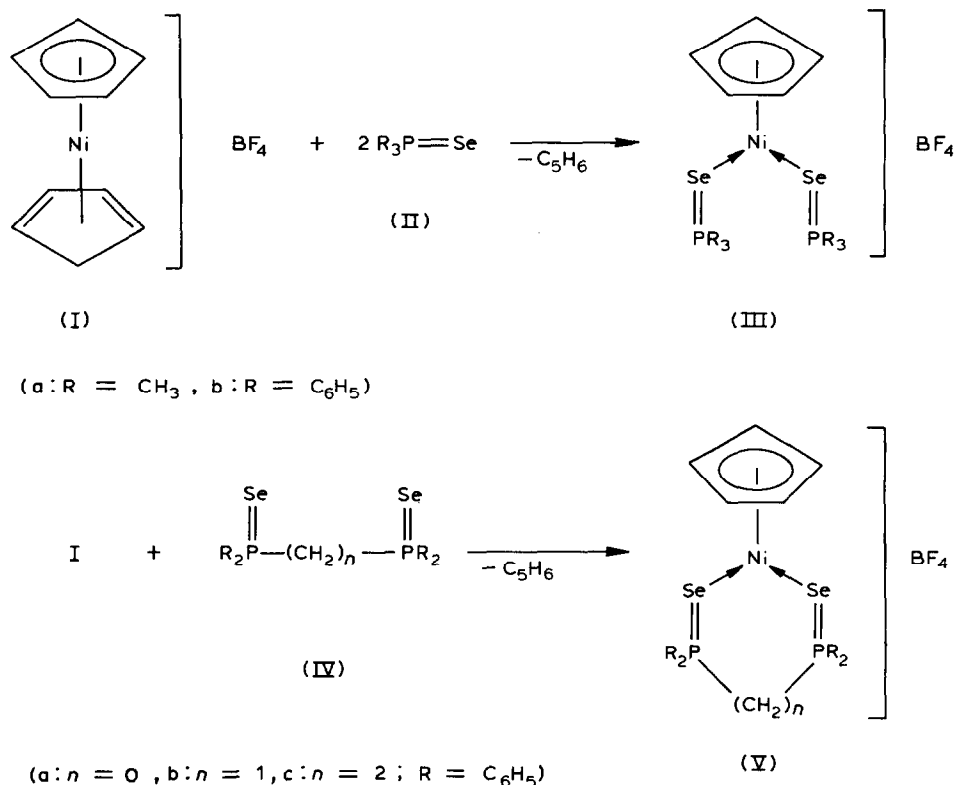
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$ reacts with selenophosphoranes ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{PSe}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$, $\text{L-L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Se})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $n = 0, 1, 2$) to give the complexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{BF}_4$ and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{L-L})]\text{BF}_4$.

Während Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit Methylenphosphoranen als Liganden seit einiger Zeit bekannt sind [1,2], haben wir über entsprechende Komplexe mit Thiophosphoran-Liganden erst kürzlich berichtet [3].

Analog zur Synthese dieser Substanzklasse lassen sich auch Selenophosphoran-Komplexe durch Umsetzung des Dien-Komplexes I mit den Liganden II und IV darstellen. Die hierbei in fast quantitativer Ausbeute anfallenden Komplexe III und V sind in festem Zustand kurzzeitig luftstabil, zersetzen sich jedoch selbst unter Schutzgas rasch in Lösung. Bei ca. 130°C wird Zersetzung beobachtet.

Ein Vergleich der Selenophosphoran-Komplexe III und V mit den von uns zuvor beschriebenen Thiophosphoran-Komplexen [3] zeigt, dass die selenhaltigen Liganden in ihrer Fähigkeit, stabile Cyclopentadienylnickel-Komplexe zu bilden, offenbar geringeren Einschränkungen unterworfen sind als ihre leichteren Homologen (mit $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$, $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ und $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wurden keine stabilen Cyclopentadienylnickel-Komplexe erhalten). Dieser Umstand ist möglicherweise auf den im Vergleich zur entsprechenden Thioverbindung stärkeren Ylid-Charakter der Selenophosphorane zurückzuführen.

*XIII. Mitteilung siehe Ref. 9.



SCHEME 1

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN III UND V

Verbin- dung	Ausbeute (%)	Farbe	¹ H NMR ^a		λ ^b (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			$(\delta, \text{ppm, TMS int.})$			C	H	Ni
IIIa	94	dunkelbraun	CH ₃	2.20(d) ^c	120	25.30	4.30	11.30
			C ₅ H ₅	4.67(s)		(25.37)	(4.46)	(11.27)
IIIb	95	graugrün	C ₅ H ₅	4.33(s)	73.1	55.10	3.60	6.60
			C ₆ H ₅	6.4—7.8(m)		(55.14)	(3.95)	(6.57)
Va	95	braun	C ₅ H ₅	4.23(s)	100	46.90	3.20	8.50
			C ₆ H ₅	6.4—7.8(m)		(47.14)	(3.41)	(7.94)
Vb	90	graugrün	CH ₂	3.43(s)	78	47.50	3.70	7.70
			C ₅ H ₅	4.33(s)		(47.86)	(3.61)	(7.80)
Vc	88	graugrün	C ₆ H ₅	6.4—7.83(m)	80.5	48.40	3.80	7.80
			C ₂ H ₄	2.9(s)		(48.55)	(3.81)	(7.65)
			C ₅ H ₅	4.23(s)				
			C ₆ H ₅	6.4—7.8(m)				

^a CD₃NO₂. ^b 10⁻³ M in CH₃NO₂ bei 25°C. ^c J(P,H) 12.8 Hz.

Versuche, durch Umsetzung mit I Oxo-, Telluro- und Imino-phosphorane als Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexe einzubauen, führten bislang nicht zu positiven Ergebnissen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$ [4], $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{Se}$ [5], $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$ [6] und $\text{R}_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Se})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1$ [7], 2 [8]) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen III und V sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Zur Synthese werden 280 mg (1 mmol) I mit 2 mmol II bzw. 1 mmol IV in 30 ml Ether 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Dank. Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 B.L. Booth und K.G. Smith, J. Organomet. Chem., 178 (1979) 361; B.L. Booth und G.C. Casey, *ibid.*, 178 (1979) 371.
- 2 B.L. Booth und K.G. Smith, J. Organomet. Chem., 220 (1981) 219, 229.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 239 (1982) C31.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, Chemiker-Ztg., 107 (1983) 14.
- 5 R.R. Renshaw und T.K. Bal, J. Am. Chem. Soc., 43 (1921) 916.
- 6 C. Scerettas und A.T. Isbell, J. Org. Chem., 27 (1962) 2573.
- 7 A.J. Carty und R.K. Harris, Chem. Commun., (1967) 234.
- 8 P. Nicpon und D.W. Meck, Inorg. Chem., 5 (1966) 1297.
- 9 N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 243 (1983) C83.