

## ERNST OTTO FISCHER und CHRISTOF PALM

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XVII<sup>1)</sup>**Cyclopentadienyl-metall-carbonyl des Nickels**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule, München

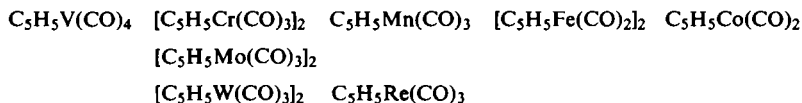
(Eingegangen am 10. Mai 1958)

In einer neuartigen Synproportionierungsreaktion gelang die Darstellung von flüchtigem, diamagnetischem, rotem  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  gemäß



aus Nickelcarbonyl und Di-cyclopentadienyl-nickel. Monomere Derivate desselben scheinen ziemlich unbeständig zu sein, doch ließ sich ein schwarzviolettcs Jodid  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCOJ}$  gewinnen. Die gleiche Reaktion führt bei höheren Temperaturen zu dem sehr beständigen, paramagnet., dunkelgrünen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ , das auch reduktiv mit Natriumamalgam oder durch thermische Zersetzung aus  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  erhalten werden kann.

Für das System der Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonyle der ersten Übergangsmetallreihe und teilweise auch ihrer Homologen war schon in einer früheren Veröffentlichung ein einfaches Baugesetz und seine theoretische Ausdeutung angegeben worden<sup>2)</sup>. Ihm entsprechen streng die bis jetzt bekannten, durchweg diamagnetischen Komplexe von Vanadin bis Kobalt sowie von Molybdän, Wolfram<sup>3)</sup> und Rhenium<sup>4)</sup>.

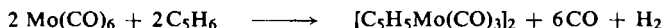


Die Klarheit dieses Bauprinzips ließ auch die Existenz einer dimeren Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  möglich erscheinen. Eine Aufspaltbarkeit zu monomeren Derivaten, ähnlich wie bei den dimeren Chrom- und Eisenverbindungen, war dann auch bei ihr wieder zu erwarten.

*Bis-[cyclopentadienyl-nickel-carbonyl],  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$* 

Gemischte Cyclopentadienyl-metall-carbonyle lassen sich nach folgenden Methoden darstellen.

a) Aus Metallcarbonylen mit Cyclopentadien, z. B.<sup>5)</sup>



1) XVI. Mitteil.: E. O. FISCHER und S. VIGOREUX, Chem. Ber. **91**, 1342 [1958].

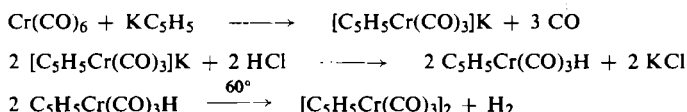
2) E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955].

3) E. O. FISCHER, Überblick und Referatenangabe, Angew. Chem. **67**, 457 [1955].

4) E. O. BRIMM, persönliche Mitteilung.

5) G. WILKINSON und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954].

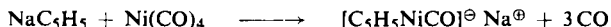
(b) Aus Carbonylen mit einfachen Salzen des Cyclopentadiens. Diese Methode eignet sich speziell für Übergangsmetalle gerader Ordnungszahl; das zunächst entstehende monomere Salz muß noch in geeigneter Weise dimerisiert werden<sup>6)</sup>.



c) Aus Di-cyclopentadienylen der Übergangsmetalle mit CO bzw. CO und H<sub>2</sub> unter Druck<sup>7)</sup>.



Ähnliche Versuche zur Darstellung des [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCO]<sub>2</sub> waren schon mehrfach unternommen worden, zuletzt von O. BECKERT<sup>8)</sup>. Er konnte zeigen, daß die Umsetzung von NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> mit Ni(CO)<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran zu einer wasserlöslichen, roten Verbindung führt. Es gelang jedoch nicht, daraus einheitliche anionische Fällungsprodukte zu erhalten, wie sie nach der primär anzunehmenden Reaktion



zu erwarten gewesen wären. Die Sublimation eines mit Methanol/Petroläther oder besser Chloroform aus dem getrockneten Reaktionsgut gewonnenen Extrakts brachte jeweils nur wenig feine, rote Nadelchen, die ebenfalls nie übereinstimmende Analysenwerte ergaben. Wie sich später im IR-Spektrum zeigte, enthielten sie jedoch bereits [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCO]<sub>2</sub>, wenn auch verunreinigt.

Diese Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, als es gelang, Di-cyclopentadienyl-nickel mit knapp der doppelten Menge Nickelcarbonyl unter Luftausschluß in niedrigpolaren Lösungsmitteln zwischen 50 und 100° nach folgender Gleichung umzusetzen:



Obwohl eine ähnliche Synproportionierungsreaktion in dieser Verbindungsklasse bisher noch nicht beschrieben worden war, konnte man ihr doch von vornherein gute Aussichten versprechen. Bei einer doppelten Umsetzung waren hohe Ausbeuten zu erwarten, aber auch wenn diese nicht eintrat, ließ sich voraussagen, daß selbst bei Zersetzung der einen oder der anderen Ausgangskomponente die Bausteine für eine Verbindung [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCO]<sub>2</sub> im System blieben. Daraus sollte sich diese dann bis zu einem bestimmten Gleichgewicht bilden können.

Eine teilweise Zersetzung des Ni(CO)<sub>4</sub> kann durch Druckerhöhung, z. B. Umsetzung im Einschlußrohr, weitgehend hintangehalten werden. Die Reaktion ist jedoch auch vollkommen gefahrlos und wesentlich eleganter unter Normalbedingungen in siedendem Benzol durchführbar.

*Eigenschaften:* Die reinen Kristalle lassen sich monatelang an der Luft aufbewahren. Sie sind in praktisch allen organischen Medien mit purpurroter Farbe löslich, werden

<sup>6)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10 b, 140 [1955]; W. HAFNER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1956.

<sup>7)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 9 b, 503 [1954].

<sup>8)</sup> O. BECKERT, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.

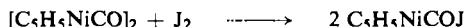
jedoch, je nach der Art des Solvens verschieden schnell, unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt. Unter Stickstoff zersetzen sich die Kristalle bei 139°; dabei entsteht zum Teil das später beschriebene  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ .

*Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl-jodid,  $C_5H_5NiCOJ$*

Ähnlich bekannten Derivaten des  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2^{2)}$ ,  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2^{9,10)}$  oder der überhaupt ersten Verbindung dieser Art,  $[Co(CO)_4]_2^{11)}$ , hofften wir auch hier Verbindungen anionischer oder eventuell hydratisierter kationischer Art erhalten zu können.

Die Schwierigkeiten, die sich schon bei der Reduktion des  $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$  zu  $[C_5H_5Fe(CO)_2]^\ominus$  ergeben hatten (während etwa  $C_5H_5Fe(CO)_2Br^{10)}$  leicht gebildet wird), ließen auch beim  $[C_5H_5NiCO]_2$  einen Charakter erwarten, der sich eher radikalartigen Umsetzungen erschließen würde, als daß er Reaktionen zuließe, die zum Anion führen.

Nach langwierigen Versuchen gelang hier eine Umsetzung mit Jod in n-Hexan unter Stickstoff bei etwa  $-10^\circ$ . Das nach



entstehende schwarzviolette Cyclopentadienyl-nickel-monocarbonyl-jodid ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, in geringem Maße zersetzlich am Licht und nur kurze Zeit bei Raumtemperatur beständig. Man muß es unterhalb von  $0^\circ$  aufbewahren. In fast allen organischen Medien ist es mit olivbrauner Farbe nur mäßig löslich.

Das einfach negativ geladene  $[C_5H_5NiCO]^\ominus$  wäre elektronenisoster mit dem gut beständigen, braunen  $C_5H_5NiNO^{12, 10a)}$ ; trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, ein analytisch einwandfrei gesichertes Salz dieses Anions zu erhalten. Versuche und Analyseergebnisse deuten zwar auf anionische Komplexe in der Reduktionslösung hin. Sie lassen jedoch gleichzeitig vermuten, daß diese nicht monomer, sondern von höherer Ordnung sind, wie der stets zu hohe Nickelwert der Analysen nahelegt. Besonders bemerkenswert war, daß aus einer methanolischen mit Natriumamalgam aus  $[C_5H_5NiCO]_2$  erhaltenen Reduktionslösung ein Rückstand abgetrennt werden konnte, dessen Analysen und IR-Spektrum Identität mit der im folgenden beschriebenen Verbindung  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  erwies.

*Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl,  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$*

Bei den zahlreichen Versuchen zur Darstellung des  $[C_5H_5NiCO]_2$  war aufgefallen, daß in einem Ansatz, der längere Zeit und bei höheren Temperaturen im Einschlußrohr behandelt worden war, große, wohlausgebildete, dunkle Kristalle auftraten. Ihre Beständigkeit an der Luft war ebenso überraschend wie ihre ungewöhnliche Sublimationstemperatur von  $140-190^\circ$ .

In der Rückschau zeigte sich, daß diese Verbindung schon bei den ersten Versuchen zur Reinigung des  $[C_5H_5NiCO]_2$  als Sublimationsrückstand bzw. als braune, zurück-

9) E. O. FISCHER und R. BÖTTCHER, Z. Naturforsch. **10 b**, 600 [1955].

10) a) T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. **1**, 165 [1955];

b) B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3030.

11) W. HIEBER, F. MÜHLBAUER und E. A. EHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1090 [1932].

12) E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. Naturforsch. **10 b**, 598 [1955].

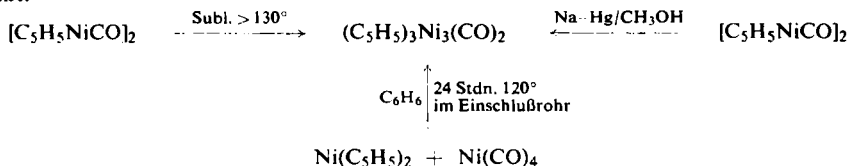
bleibende Zone einer Säulentrennung über neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Reaktionsmasse vorgelegen hatte. Sie war nur als Zersetzungsprodukt zunächst unbeachtet geblieben.

Das Interesse steigerte sich noch, als wir, wie schon erwähnt, fanden, daß auch der bei der Reduktion von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  mit Na-Amalgam in Methanol entstehende Rückstand ein identisches IR-Spektrum aufwies.

Die untenstehenden Formeln zeigen anschaulich die Reaktionswege zu dem in all diesen Fällen gebildeten  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ . Dazu ist zu bemerken, daß jede Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Di-cyclopentadienyl-nickel, die zum Bis-[cyclopentadienyl-nickel-carbonyl] führt, auch Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-dicarbonyl im Sinne der Gleichung



als Haupt- oder Nebenprodukt, je nach Temperatur und Zeitbedingungen, entstehen läßt.



Die überraschende Vielfalt der Bildungsmöglichkeiten soll vorerst nur als ein Zeichen der hohen Beständigkeit von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$  im System Ni /  $\text{C}_5\text{H}_6$  / CO gedeutet werden.

*Molekelgestalt und Bindungsverhältnisse von  
[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCO]<sub>2</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>*

Das dimere  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  fügt sich vollkommen in die schon zu Beginn aufgeführte Reihe der bis jetzt bekannten Monocyclopentadienyl-metall-carbonyle ein. Die Messung der physikalisch-chemischen Daten erweist daher auch die zu erwartende analoge Struktur.

Die Verbindung sollte edelgaskonfiguriert und diamagnetisch sein; die Untersuchung bestätigte mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{289^\circ\text{K}} = -175 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -107 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}$$

den erwarteten Diamagnetismus\*). Die Dimerisierung sollte über eine Metall-Metallbindung erfolgen und der Komplex symmetrisch sein. Das Dipolmoment wurde in Benzol zu

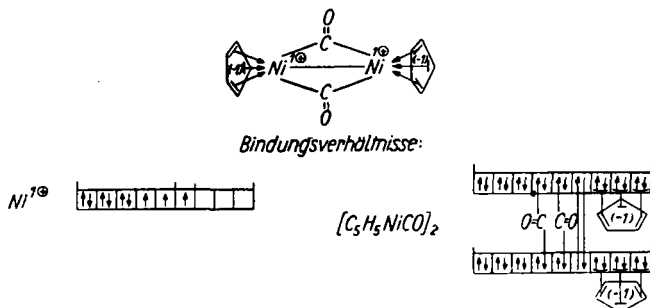
$$\mu_{20^\circ} = 0 \pm 0.38 \text{ Debye}$$

gefunden\*). Einen unseren Vorstellungen entsprechenden Strukturvorschlag und die dann gegebene Besetzung der Orbitals zeigt die folgende Abbild.

Den CO-Gruppen ist im Einklang mit dem IR-Spektrum\*) eine Ketostruktur zuzuschreiben, sie sind damit nicht einem bestimmten Nickelatom zuzuordnen. Es wäre

\*) Für die magnetischen Messungen sei Herrn Dipl.-Phys. W. MEER, Physik. Inst. der Techn. Hochschule München, für die Dipolmessungen Herrn Dipl.-Chem. S. SCHREINER, für die IR-Aufnahmen Herrn Dr. O. VOHLER herzlichst gedankt.

möglich, daß gerade eine solche Resonanzstabilisierung, die natürlich im monomeren Derivat fehlen muß, das Dimere so beständig sein läßt.



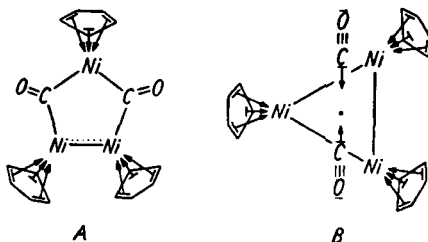
Ganz neuartig und völlig unerwartet war das mehrkernige  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ . Aussagen über seine Struktur sind wesentlich schwieriger. Die magnetischen Messungen ergaben hier erstmals in der Reihe der Cyclopentadienyl-metall-carbonyle Paramagnetismus. Es wurden folgende molare Suszeptibilitäten gemessen:

$$\chi_{Mol}^{289^\circ K} = + 1232 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \quad \chi_{Mol}^{200^\circ K} = + 1710 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

$$\chi_{Mol}^{90^\circ K} = + 3294 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

Dies entspricht einem effektiven magnetischen Moment von  $p_{eff} = 1.79 \text{ BM}$  und demnach einem ungepaarten Elektron.

Dipolmessungen konnten wegen der schon erwähnten geringen Löslichkeit in Benzol nur ungenau erfolgen. Sie deuten auf ein sehr schwaches Moment, wahrscheinlich sogar 0 hin. Dies läßt sich nur mit einer hohen Symmetrie der Molekel erklären. Die Möglichkeit einer salzartigen Struktur ist weitgehendst auszuschließen, da in Tetrahydrofuran durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen Werte kleiner als 0.1 Mikro-Siemens erbrachten. Die beiden CO-Gruppen sind, wie das IR-Spektrum zeigt, gleichartig gebunden. Für die Struktur kommen vorerst die Formulierungen A und B in Betracht:



Dabei scheint uns die symmetrische Ausdeutung B mit der Dreiringstruktur der Nickelatome vorläufig die höhere Wahrscheinlichkeit zu besitzen, da sie das Dipolmoment 0 zu erklären vermag. Schwer zu deuten ist die aus dem IR-Spektrum abzulesende starke Ketostruktur der CO-Banden. Die Vorstellung zentrisch oberhalb und unter-

halb der Ebene der drei Ni-Atome sitzender und zu diesen resonanzgebundener Kohlenoxydliganden liegt uns nahe.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , dessen Struktur vor kurzem aufgeklärt wurde<sup>13)</sup>, wäre im übrigen elektronenisoster mit einem  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2]^\oplus$ -Kation. Dieses konnte jedoch bisher nicht erhalten werden. Es ist anzunehmen, daß die endgültige Konstitutionsaufklärung des Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyls einen wertvollen Beitrag zu unserem Wissen über die chemische Bindung geben kann.

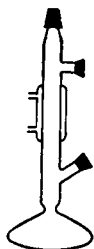
Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken der DR. KARL-MERCK-STIFTUNG für ein Stipendium an den einen von uns (C. P.), der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine wertvolle Sachbeihilfe sowie der BADISCHEN ANILIN & SODA-FABRIK AG. für Überlassung von Nickelcarbonyl.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die zu den Umsetzungen benutzten Lösungsmittel Benzol, n-Hexan und Methanol waren mit Stickstoff gesättigt; Methanol wurde über Calcium absolut gemacht.

*Bis-(cyclopentadienyl-nickel-carbonyl)*,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ : Ein 250-ccm-Dreihalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Hg-Überdruckventil und  $\text{N}_2$ -Einleitung, wird evakuiert und mit gereinigtem  $\text{N}_2$  gefüllt. Im  $\text{N}_2$ -Strom werden 5 g (0.026 Mol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 50 ccm absol. Benzol eingetragen und bis zur Lösung gerührt. Dann fügt man 10 ccm (0.076 Mol) techn.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  \*) hinzu, stellt den  $\text{N}_2$ -Strom ab und erwärmt auf  $70^\circ$ . Nach 3 Stdn. steigert man bis zu schwachem Rückfluß des Benzols und hält diese Temperatur unter weiterem Rühren 12 Stdn. aufrecht. Anschließend werden Benzol und nicht umgesetztes  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei  $30^\circ$  abgezogen. Das Rohprodukt ist olivfarben mit rötlichem Schimmer. Zur Sublimation wird es unter Luftausschluß in nebenstehendes Gefäß mit stark erweitertem Boden (zum besseren Wärmeübergang) gefüllt. Das Rohr soll zwei Schließöffnungen zur Produktentnahme haben. Man sublimiert i. Hochvak. bei  $80^\circ$ , bis die Hauptmenge des restlichen  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (ca. 0.4 g = 8%) abgetrennt ist, dann erschöpfend bei  $105^\circ$  je nach Gerätebedingungen bis zu 24 Stdn. Die dunkelgrün schimmernden, in der Durchsicht purpurroten Kristalle von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  haben sich in eine tiefere, das flüchtigere grüne  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in eine höhere Schicht getrennt. Ausb. 4.0 g, entspr. 50 % d. Th. an  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ .



Der schwarz bis dunkelgrün glänzende, kristalline Rückstand kann unmittelbar mit Cyclohexan extrahiert werden und ergibt  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$  in guter Ausbeute (3.5 g entspr. 40.5 % d. Th.).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  ist kristallin an der Luft haltbar, in Lösung zersetzt es sich allmählich. Mit purpurroter Farbe leicht löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Petroläther, Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser. Der von Schmelzen begleitete Zersetzungspunkt liegt bei  $139^\circ$  unter  $\text{N}_2$ , an der Luft bei  $136^\circ$ . Zur Analyse wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$  (303.6) Ber. C 47.47 H 3.32 Ni 38.67

Gef. C 47.57 H 3.48 Ni 38.59 Mol.-Gew. 296 \*)

\*) kryoskop. in Benzol; spezif. Dichte in  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung nach der Schwebemethode  $\gamma_{20^\circ} = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$ .

<sup>13)</sup> L. F. DAHL und R. E. RUNDLE, Int. Un. of Crystallogr. 4. Int. Congress Montreal 1957, Abstracts, S. 54.

\*) Das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wird in einer kleinen Flasche mit Schlenk-Ansatz zur  $\text{N}_2$ -Einleitung und Gummimembranverschluß aufbewahrt. Von dort kann es mit einer Injektionsspritze genau dosiert und ungefährlich entnommen werden.

*Cyclopentadienyl-nickel-carbonyl-jodid*,  $C_5H_5NiCOJ$ : Unter  $N_2$  werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben 1 g (0.033 Mol)  $[C_5H_5NiCO]_2$  in 100 ccm absol. n-Hexan gelöst. Man kühlt auf  $-15^\circ$  und läßt während 2 Stdn. 0.85 g (0.033 Mol)  $J_2$  in 300 ccm n-Hexan zulaufen. Die Temperatur steigt bis auf  $-7^\circ$ . Man rührt weitere 2 Stdn. und filtriert dann die olivgrüne Flüssigkeit möglichst rasch durch eine Fritte G 4 in ein großes Schlenk-Rohr. Dort wird bei ca. 1 Torr und Abdunkelung bis auf 40 ccm eingeeengt; die Temperatur bleibt durch die Verdunstungskälte unterhalb von  $0^\circ$ . Nach kurzem Aufbewahren im Eisschrank filtriert man ab und trocknet kurz i. Hochvak. Die Ausbeute an Reinprodukt ist 0.52 g (28 % d. Th.). Die schwarzviolett glänzenden Kristalle sind in allen organischen Medien mit olivbrauner Farbe nur mäßig löslich, gegen Luft und Feuchtigkeit äußerst empfindlich, merklich auch gegen Licht und Wärme. Über  $20^\circ$  zersetzen sie sich sichtbar. Zur Analyse wird in verd. salpetersaurer Lösung das Jod als Jodid hydrolysiert und titriert, das Nickel wird durch  $H_2SO_4/H_2O_2$  freigesetzt.

$C_5H_5NiCOJ$  (278.7) Ber. C 25.85 H 1.79 J 45.54 Ni 21.06  
Gef. C 26.37 H 1.93 J 45.42 Ni 21.06

*Reduktion von  $[C_5H_5NiCO]_2$  mit Natriumamalgam in Methanol*: In einem mit  $N_2$  gefüllten 250-ccm-Dreihalskolben werden 450 mg (0.0015 Mol)  $[C_5H_5NiCO]_2$  in 100 ccm absol. Methanol gelöst. Dann trägt man während 2 Stdn. unter Rühren und Kühlen 15 g 3-proz. Natriumamalgam ein. Die rostbraune Lösung läßt sich anschließend klar durch eine Fritte G 4 filtrieren. Es bleibt ein grünglänzender, feiner Rückstand, dessen IR-Spektrum Identität mit  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  zeigt (Analyse ber. Ni 41.20, gef. Ni 41.10). Eine nach 12 Stdn. wiederholte Filtration ergibt erneut einen Niederschlag von  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ . Das Filtrat gibt mit komplexen Kationen geringe Mengen Niederschläge undefinierter Zusammensetzung.

*Tri-cyclopentadienyl-tri-nickel-di-carbonyl*,  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ : In ein Einschlußrohr aus Jenaer Glas von 30 ccm Inhalt bringt man 3 g (0.016 Mol) feinerriesenes  $Ni(C_5H_5)_2$ , 15 ccm absol. Benzol und nach dem Einfrieren beider in geeigneter Weise 7 ccm (0.053 Mol) techn. Nickelcarbonyl. Es wird evakuiert und abgeschmolzen. Nach gutem Durchschütteln läßt man, eingeschlossen in einen Sahlmantel, bei  $105^\circ$  60 Stdn. reagieren. Die braunroten Reaktionsprodukte bringt man unter möglichstem Luftausschluß auf eine Fritte und wäscht die zurückbleibenden schwarzen Kristalle solange mit Cyclohexan, bis dieses gelb durchläuft.

Das Filtrat kann auf  $[C_5H_5NiCO]_2$  aufgearbeitet werden. Die Kristalle werden unter Luftausschluß in eine Extraktionshülse gefüllt und mit Cyclohexan extrahiert. Aus der tiefbraunen Lösung lassen sich nach dem Abkühlen dunkelgrün glitzernde Nadelchen abfiltrieren. Ausb. 3.72 g (82 % d. Th.).

Man erhält  $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  entweder direkt als gut ausgebildete, dunkelgrüne, tetragonale Prismen oder nach Extraktion als dunkelgrüne Nadeln mit Glasglanz. Die Verbindung ist kristallin sehr gut luftbeständig, nur schwer mit tiefbrauner Farbe in organischen Mitteln löslich und darin dann schwach luftempfindlich. Die Sublimation verläuft nur äußerst langsam oberhalb von  $140^\circ$ , der Zersetzungspunkt liegt nahe  $200^\circ$  i. Vak., bei Wandreaktion etwas tiefer.

$(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$  (427.4) Ber. C 47.76 H 3.54 O 7.49 Ni 41.20  
Gef. C 47.89 H 3.60 O 7.65 Ni 41.09 Mol.-Gew. 444 \*)

\*) kryoskop. in Benzol.

Die spezif. Dichte ergab nach der Schwebemethode in  $ZnCl_2$ -Lösung den gegenüber  $[C_5H_5NiCO]_2$  auffallend kleinen Wert von  $\gamma_{21^\circ} = 1.38 \text{ gcm}^{-3}$ . Eine Leitfähigkeitsmessung in Tetrahydrofuran zeigte unmeßbare Werte kleiner als 0.1 Mikro-Siemens.