

ERNST OTTO FISCHER und HELMUT WERNER

Di-cyclopentadien-nickel(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 2. März 1959)

Durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit C_5H_6 in Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Hexan unter Rückfluß gelang es, im Sinne von



leicht flüchtiges, tiefrotes Di-cyclopentadien-nickel(0), $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, zu erhalten. Der diamagnetische, luftempfindliche, monomolekular in organischen Medien wie Benzol lösliche Elementkomplex zeigt erstmals, daß Ni^0 auch mit zwei „Dien“-Resten über 4π -Bindungen stabilisiert werden kann. Eine sp^3 -Hybridisierung des Metalls mit tetraedrisch einbezogenen koordinativen Kovalenzen ist anzunehmen.

Vor einiger Zeit hatten wir uns mit präparativen Versuchen zur Darstellung von ungeladenem $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ befaßt, dessen Existenz von uns im Rahmen radiochemischer Untersuchungen über die Folgeprodukte der Neutronenbestrahlung von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wahrscheinlich gemacht werden konnte¹⁾. Wir fanden dabei, daß man bei der Umsetzung von wasserfreiem RhCl_3 mit $\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{C}_5\text{H}_6$ in Äthylenglykol-dimethyläther durch geeignete Aufarbeitung in geringer Menge orangefarbenes, diamagnetisches $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+\text{C}_5\text{H}_6^-$ erhält²⁾. Die Verbindung, der sich inzwischen auch blaßgelbliches $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}^+\text{C}_5\text{H}_6^-$, ganz entsprechend aus IrCl_3 und $\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{C}_5\text{H}_6$ dargestellt, an die Seite stellen ließ, zeigt, daß hier das zentrale einwertige Metall durch Einbeziehung von 5π -Elektronenpaaren, von denen drei nach unserer Auffassung aus dem aromatisierten C_5H_5^- -Anion und zwei aus dem freien Dien C_5H_6 stammen, die nächsthöhere stabilisierende Edelgaskonfiguration erreicht.

In Konsequenz zu diesem Befund erschien uns nun auch die Existenz reiner C_5H_6 - π -Komplexe des Typs $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ denkbar, wenn man zu den rechten Nachbar-elementen im Periodensystem, Ni, Pd und Pt, mit einer um eine Stufe erniedrigten Oxydationszahl, d. h. 0, übergang. Es mußten dann tetraedrisch gebaute, vermutlich diamagnetische Elementkomplexe erwartet werden.

Wir begannen vor kurzem unsere Versuche zur Isolierung eines derartigen Nickelkomplexes. Dieses Element wurde gewählt, weil derartige Komplextypen gerade für Nickel, wenn auch mit herkömmlichen Komplexliganden wie CO, CNC_6H_5 , PF_3 , in größerer Zahl bekannt sind. Zudem stand als besonders geeignetes Ausgangsmaterial für das 0-wertige Metall $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zur Verfügung.

Frühere Arbeiten zur Komplexchemie dieses Metalls hatten gezeigt, daß es sich mit dem aromatisierten C_5H_5 -Ring bereitwillig kombinieren läßt. So konnte das grüne $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ schon bald nach der Entdeckung des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch Umsetzung von Nickel(II)-acetylacetonat mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ ³⁾ sowie von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ mit NaC_5H_5

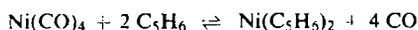
¹⁾ F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. **91**, 2336 [1958].

²⁾ E. O. FISCHER, U. ZAHN und F. BAUMGÄRTNER, Z. Naturforsch. **14b**, 133 [1959].

³⁾ G. WILKINSON, P. L. PAUSON, J. M. BIRMINGHAM und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1011 [1953].

im Ammonosystem⁴⁾ oder später in tert.-Butylalkohol⁵⁾ gefaßt werden. In jüngster Zeit wurde bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auch das zweikernige rote $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ ⁶⁾ sowie das dreikernige dunkelgrüne $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ⁶⁾ erhalten. Charakteristisch erscheint bei diesem Verfahren, daß stets bereits der anionisch anzunehmende symmetrisierte C_5H_5 -Rest in die Reaktion mit Verbindungen des Metalls eingeführt wird. Eine Ausnahme davon bildet lediglich die Entstehung sehr geringer Mengen von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit freiem C_5H_6 in der Gasphase⁷⁾.

Es erschien uns zweckmäßig, die Umsetzung des in jedem Fall einzusetzenden freien Kohlenwasserstoffes C_5H_6 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, bei welcher die Substitution der CO-Gruppen zu erzwingen war, in einem Solvens bei nicht zu hoher Temperatur durchzuführen. Lag diese zu hoch, so mußte mit einem zumindest teilweisen thermischen Zerfall des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gerechnet werden, zugleich stieg damit die Gefahr einer H-Abspaltung aus dem freien C_5H_6 , wie sie offensichtlich bei der Gasphasenreaktion beider Verbindungen eintritt. Die Umsetzung durch Erhitzen unter Rückfluß statt im Bombenrohr zu versuchen, schien vorteilhafter, da unter diesen Bedingungen das nach der Gleichgewichtsreaktion



entstehende Kohlenmonoxyd ungehindert entweichen könnte, so daß eine Verschiebung des Gleichgewichts zu $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ begünstigt werden müßte.

Bei einer entsprechend angesetzten und unter schwachem Rückfluß durchgeführten ersten Umsetzung in Benzol, an dessen Stelle bald Hexan mit noch besserem Erfolg angewendet wurde, resultierte rasch eine gelbe Lösung, die sich im Verlauf einiger Stunden allmählich braunrot verfärbte. CO-Freisetzung war zu beobachten. Der Farbton legte zunächst die Vermutung nahe, daß dimeres $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ entstanden sein könnte. Nach Filtration und Abzug des Solvens verblieb ein dunkelgefärbter, schmieriger Rückstand, der in größerer Menge polymerisiertes Cyclopentadien enthält. Gleichwohl erwies sich auch bei allen späteren Ansätzen ein größerer Überschuß an freiem C_5H_6 , etwa im Mol.-Verhältnis von $\text{Ni}(\text{CO})_4 : \text{C}_5\text{H}_6 \sim 1:5$, als zweckmäßig, da die Ausbeuten an Endprodukt dabei wesentlich verbessert werden.

Es war auffällig, daß bei einem Sublimationsversuch aus dem unansehnlichen Reaktionsrückstand bereits bei Zimmertemperatur im Hochvakuum eine äußerst flüchtige rote Ni-haltige Verbindung auftrat, die sich in der Kühlfalle absetzte. Dimeres $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ ließ sich unter den angewandten Bedingungen mit Sicherheit noch nicht verflüchtigen. Bei der Aufarbeitung erwies es sich als bestes Verfahren, das feuchte Rohprodukt zur Entfernung des polymeren Cyclopentadiens nochmals mehrere Stunden im Wasserstrahlvakuum zu erwärmen, bevor man schließlich im Hochvakuum die rote Verbindung in einer direkt angeschlossenen Kühlfalle durch Übertreiben bei $60-80^\circ$ in leidlicher Reinheit faßte. Sie ließ sich nach sorgfältigem erneutem Trocknen im Vakuum und dreimaliger Resublimation zuletzt in tiefroten,

⁴⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 217 [1953].

⁵⁾ E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 242 [1956].

⁶⁾ E. O. FISCHER und C. PALM, Chem. Ber. **91**, 1725 [1958].

⁷⁾ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954].

bereits bei 4–5° sublimierenden Kristallen isolieren. Die Analyse bestätigte, daß $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ als neuartiger Elementkomplex des Ni^0 tatsächlich vorlag.

Es erscheint im übrigen bemerkenswert, daß bei allen Versuchen stets auch die Bildung von etwas grünem $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beobachtet wurde. Erwärmt man den trockenen Reaktionsrückstand im Hochvakuum auf 140–150°, so tritt die Verbindung in größerer Menge in quaderförmigen wohlausgebildeten Kristallen auf.

EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ ist in den verschiedensten organischen Medien, z. B. Benzol, Äther, Hexan, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Toluol, Acetonitril, leicht löslich. Von Wasser und verdünnten Laugen wie Säuren wird die Verbindung nicht angegriffen, während konzentrierte Mineralsäuren den Komplex zerstören. Bei Zutritt von Luft zersetzen sich die in organischen Solvenzien unter N_2 völlig stabilen roten Lösungen rasch. Auch die festen Kristalle werden in kurzer Zeit oxydiert. Die Verbindung zeigt einen charakteristischen, an Carbonylwasserstoffe erinnernden Geruch.

Der Komplex schmilzt unter N_2 bei 41–42° unzersetzt zu einer roten Flüssigkeit, welche sich ab $\sim 160^\circ$ langsam unter Dunkelfärbung verändert, bis schließlich bei $\sim 180^\circ$ ihr Zerfall beendet ist.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab monomolekulare Löslichkeit, so daß eine eventuelle dimere Struktur, der jedoch schon die hohe Flüchtigkeit widerspricht, mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Die magnetische Untersuchung der unter N_2 abgeschmolzenen festen Substanz bewies das Vorliegen von *Diamagnetismus*, entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{\text{M}}^{\text{T} \rightarrow \infty} = (-100 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Ein solcher wurde bisher auch für alle anderen tetraedrischen Durchdringungskomplexe des Ni^0 stets gefunden.

$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ weist im sichtbaren Bereich bei 570 m μ ein Absorptionsmaximum auf. Das IR-Spektrum wurde mit einem LiF- und einem NaCl-Prisma in CS_2 -Lösung sowie in Nujol und Hostafion im Bereich von 0.5–15.5 μ aufgenommen. Das Vorliegen der >CH_2 -Gruppierung wird durch starke Banden bei 2851/cm und 2889/cm bewiesen, neben denen noch vier weitere mittelstarke Banden bei 2915, 2944, 3052 und 3111/cm im CH-Valenz-Schwingungsbereich erscheinen.

Bis auf die beiden intensiven Banden bei 1364 und 662/cm die durch Lösungsmittelabsorption oder durch Verschiebung aus dem NaCl-Prismenbereich entsprechend der Komplexbildung nicht beobachtet bzw. zugeordnet werden konnten, lassen sich die übrigen Banden des freien C_5H_6 mit geringen Frequenzverschiebungen solchen der Komplexverbindung zuweisen.

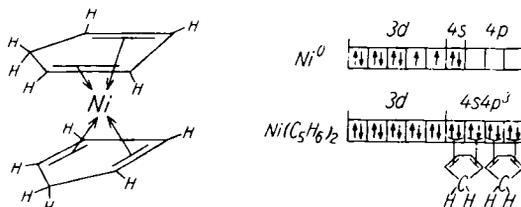
z. B.	C_5H_6	890	914	1106/cm
	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$	887	911	1107/cm

Auffällig erscheint, daß zwei sehr intensive Banden in ähnlicher Lage wie bei $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auftreten.

Für die anschließend zu erörternde Molekelgestalt besitzt schließlich auch noch das Dipolmoment von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ Bedeutung. Es wurde in Cyclohexan bei 25° zu

$$\mu = 1.16 \pm 0.07 \text{ Debye}$$

ermittelt. Im Gegensatz zu dem wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dipollosen $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ findet sich damit ein schwaches Moment, welches mit unserer in der Abbild. wiedergegebenen Vorstellung der Molekelgestalt gut verträglich erscheint. Eine Abwinkelung der Methylengruppen aus den Ringebenen könnte vorliegen.



Zur Bindung selbst nehmen wir an, daß das zentrale sp^3 -hybridisierte Ni^0 durch tetraedrische Einbeziehung der je zwei π -Elektronenpaare beider C_5H_6 -Ringe Kryptonkonfiguration erreicht. Damit sehen wir in der Verbindung ein erstes Beispiel, welches zeigt, daß Ni^0 auch durch 4 reine π -Bindungen von ungesättigten organischen Verbindungen geeigneter Konstitution stabilisiert werden kann. So entsteht in analoger Umsetzung aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Methyl-cyclopentadien in *n*-Hexan $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)_2$ als rote ölige Flüssigkeit. Zweifellos dürften weitere Beispiele in Zukunft noch gefunden werden. Unsere Arbeiten in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dr. H. P. FRITZ für Aufnahme und Diskussion des IR-Spektrums, Herrn Dipl.-Phys. E. RIEGER für die magnetische Messung und Herrn Dr. S. SCHREINER für die Bestimmung des Dipolmoments. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte uns mit wertvollen Sachbeihilfen, die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG überließ uns freundlicherweise Nickelcarbonyl.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-cyclopentadien-nickel(0): In einen 250-ccm-Drehhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil und Tropftrichter ausgestattet und durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luftfrei gemacht ist, gibt man eine Mischung von 16.5 ccm (0.2 Mol) frisch dest. *Cyclopentadien* und 100ccm *n*-Hexan (über Na/Benzophenon absolutiert). Man läßt nun langsam 5.5 ccm (0.04 Mol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zutropfen und rührt noch 1 Stde. bei Raumtemperatur, wobei eine zitronengelbe Lösung entsteht. Anschließend wird mittels eines Heizpilzes auf etwa 70° erhitzt und unter mäßigem Rückfluß 18 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Lösung vertieft sich dabei langsam von Gelb nach Braunrot, die Viskosität nimmt zu.

Man läßt unter N_2 -Einleiten erkalten und filtriert über einer G3-Fritte bei peinlichstem Luftausschluß von geringen Mengen feinverteilten Metalls sowie von Polymerisationsprodukten des C_5H_6 in ein 250-ccm-Schlenk-Gefäß ab. Ein gebogenes, mit Schliffen an das Reaktionsgefäß und die Fritte ansetzbares geräumiges Übergangsstück leistet dabei gute Dienste.

Das Filtrat wird dann bei 40° unter schwachem Erwärmen i. Wasserstrahlvak. eingeeengt. Die verbleibende intensiv gefärbte schmierige Flüssigkeit wird bei 2–3 Torr von restlichem Lösungsmittel und leichter flüchtigem Polymerisationsprodukt im Laufe von 5 Stdn. bei Raumtemp. möglichst vollständig befreit.

Anschließend verbindet man das Schlenk-Gefäß mit dem Rohprodukt mit einer größeren, mit flüssiger Luft gekühlten Falle, der eine ebensolche zweite angeschlossen wird. Diese dient

dazu, beim nachfolgenden Abtreiben Gewißheit über ein quantitatives Abfangen der Ni-Verbindung zu erhalten. Man erhitzt nun den fast trockenen Rückstand im Lauf von 2 Stdn. langsam auf 60–70° i. Hochvak. und hält dann diese Temperatur etwa 6 Stdn. aufrecht. Dabei verflüchtigt sich die Hauptmasse des Metallorganyls in die erste Kühlfalle. Man steigert abschließend die Temperatur noch 2 Stdn. auf 80° und füllt dann das Gesamtsystem mit N₂.

Nach dem Auftauen enthält die erste Kühlfalle das Produkt als rote Flüssigkeit wie auch als schmierige rote Kristalle, die durch vorsichtiges Erwärmen auf etwa 45° zum Schmelzen gebracht und so mit der Flüssigkeit vereinigt werden. Dann ersetzt man das Einleitrohr der Falle im N₂-Gegenstrom durch einen Kernaufsatz mit Hahn und zieht die Lösungsmittelreste im Wasserstrahlpumpenvakuum ab. Das verbleibende rote Öl wird bei 10–12° und 2–3 Torr 8 Stdn. getrocknet. Eine dahinter geschaltete Falle zeigt, daß sich dabei nur geringe Mengen der roten Substanz verflüchtigen. Der vollkommen trockene Rückstand wird zuletzt bei 4–5° langsam i. Hochvak. sublimiert, wobei der untere Teil des Sublimationsgefäßes mit Wasser und der obere mit Eis umgeben ist. Nach dreimaliger Sublimation sind die entstandenen roten Nadeln analysenrein und schmelzen im geschlossenen Rohr bei 41–42°. Ausb. 1.4 g (18 % d. Th., bez. auf Ni(CO)₄).

Ni(C₅H₈)₂ (190.9) Ber. C 62.92 H 6.34 Ni 30.74
Gef. C 62.78 H 6.35 Ni 30.65 Mol.-Gew. 183*)

*) kryoskop. in Benzol

ERNST JANTZEN UND HOLGER ANDREAS

Reaktion ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat; Anwendung für präparative Trennungen, I

Aus der Abteilung für Technische Chemie des Chemischen Staatsinstituts Hamburg
(Eingegangen am 3. März 1959)

Die Umsetzung von Methylestern ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol führt zu relativ beständigen Addukten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion folgt dem Gesetz der 2. Ordnung. Diskontinuierliche Gegenstromverteilung ermöglicht nach der Adduktbildung ungesättigter Fettsäuremethylester deren nahezu quantitative Abtrennung aus Gemischen mit gesättigten Fettsäureestern. Die Trennung *cis-trans*-isomerer ungesättigter Fettsäuren über ihre Quecksilberaddukte gelingt ebenfalls mit hohem Reinheitsgrad und befriedigender Ausbeute auf Grund ihrer unterschiedlichen *RG*. *cis-trans*-Isomerisierung wurde hierbei bisher nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet.

Bei der Untersuchung von natürlichen Fettsäuregemischen gelingt die Trennung nach der Kettenlänge meist leicht; gute Destilliersäulen geben in der Regel scharf begrenzte Fraktionen, in denen die Komponenten gleicher Kohlenstoffzahl vollständig gesammelt sind. Viel schwieriger ist es, diese Fraktionen weiter nach der