

GERHARD N. SCHRAUZER

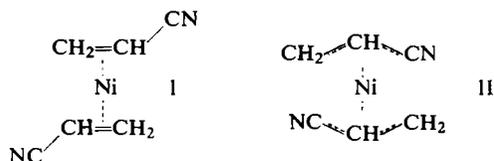
Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), III¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. September 1960)

Weitere Eigenschaften von Bis-acrylnitril-nickel(0) sowie die Darstellung analoger Komplexverbindungen werden mitgeteilt. Bis-acrylnitril-nickel(0) und die entsprechende Verbindung des Acroleins lagern bereits unter milden Bedingungen zwei Moleküle Triphenylphosphin an. Dies deutet darauf hin, daß das Nickelatom in den Komplexen nicht edelgaskonfiguriert ist. Systematische Versuche zur Darstellung von strukturanalogen Verbindungen ergaben, daß als Liganden nur α -substituierte Olefine mit starkem resultierenden I + M-Effekt geeignet sind. Eine der Ursachen für die Existenz derartiger Komplexe wird in den geringen Energieunterschieden zwischen den in Wechselwirkung tretenden antibindenden Molekülzuständen der olefinischen Liganden und dem Nickelatom gesehen.

Vor kurzem wurde über eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN})_2$ berichtet²⁾, die in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Reaktion von Nickelcarbonyl mit Acrylnitril entsteht. Aus dem Infrarot-Spektrum konnte auf eine Bindungsbeziehung zwischen den C=C-Bindungen der Liganden und dem Nickelatom geschlossen werden; eine Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und dem Metall war jedoch nicht nachweisbar. Es wurde daher eine Struktur angenommen, in der die Nitrilgruppen an der Bindung des Liganden nicht direkt teilnehmen. Dieser Vorstellung entspricht die Formel I, die damit der praktisch unveränderten Lage und Feinstruktur der CN-Bande im IR-Spektrum des Komplexes wohl am besten gerecht wird. Als zweiter Strukturvorschlag wäre Formel II zu diskutieren, in der die Bindung als Wechselbeziehung zwischen den Orbitalen des Nickelatoms und delokalisierten π -Zuständen des Acrylnitrils dargestellt ist:



Daneben ist naturgemäß auch noch die Möglichkeit gegeben, daß Metall-Metall-Bindungen oder andere Sekundärwechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen bestehen, deren Nachweis erst die exakte Strukturbestimmung bringen könnte. Allem Anschein nach ist Bis-acrylnitril-nickel(0) jedoch als π -Komplex aufzufassen, in dem das Nickelatom keine Edelgas-Konfiguration besitzt. In der vorliegenden Mitteilung werden weitere Eigenschaften der bereits bekannten Verbindungen

¹⁾ II. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1008 [1960].

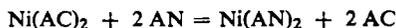
²⁾ G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5310 [1959].

sowie die Darstellung von strukturanalogen Komplexen beschrieben. Es wird dann noch auf das Bindungsproblem eingegangen und gezeigt, welche ungesättigten Verbindungen allgemein zu analoger Komplexbildung befähigt sind.

A. EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE

Bis-acrylnitril-nickel(0), $Ni(AN)_2$. $Ni(CH_2=CH-CN)_2$ bildet leuchtend rote, stark luftempfindliche Kristalle, die in Nadeln oder in viereckigen, doppelbrechenden Blättchen anfallen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zersetzt es sich oberhalb von 100° irreversibel in Nickel und Acrylnitril. Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. In Pyridin, n-Butylamin und anderen Basen löst sie sich jedoch mit tieferer Farbe auf. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht und sind stark sauerstoffempfindlich; sie zersetzen sich aber auch in Abwesenheit von Luftsauerstoff innerhalb von kurzer Zeit unter Abscheidung von Nickel. $Ni(AN)_2$ ist nichtoxydierenden, verdünnten Säuren gegenüber bemerkenswert resistent. Konzentrierte Salzsäure wirkt jedoch heftig unter Wasserstoffentwicklung ein. Das chemische Verhalten deutet somit auf eine Verbindung des Acrylnitrils mit nullwertigem Nickel hin. Hiermit stimmt auch das Ergebnis der magnetischen Messung überein, wengleich an Stelle des theoretisch zu erwartenden Diamagnetismus ein schwaches Moment von 0.66 B. M. aufgefunden wurde^{*)}, dessen Ursache noch unbekannt ist.

Bis-acrolein-nickel(0), $Ni(AC)_2$. Bei der Umsetzung von Acrolein mit Nickelcarbonyl erhält man das kristalline, tiefviolette $Ni(CH_2=CH-CHO)_2$. Diese Verbindung ist offensichtlich weniger stabil als $Ni(AN)_2$. Sie wird bereits von verdünnten, nichtoxydierenden Säuren angegriffen und ist thermisch etwas weniger stabil als $Ni(AN)_2$. Die geringere Stabilität läßt sich besonders eindrucksvoll durch Ligandenaustauschversuche demonstrieren. Übergießt man festes $Ni(AC)_2$ unter Luftausschluß mit Acrylnitril, so tritt innerhalb von wenigen Minuten eine vollständige Umwandlung in die im feinverteilten Zustand gelbrote Verbindung des Acrylnitrils ein. Die heterogene Reaktion



läuft jedoch nicht in umgekehrter Richtung. Die lockere Bindung des Liganden an das Metall zeigt sich auch in einer nur geringen Verschiebung der Doppelbindungs-frequenz und der Vinylbande³⁾. Als weitere Besonderheit ist auch noch die Erniedrigung der Carbonylfrequenz von 1680 auf 1540/cm zu erwähnen, die auf eine Polarisierung der C=O-Gruppe im Komplex hindeutet²⁾. Die magnetische Messung ergab ähnlich wie beim $Ni(AN)_2$ einen schwachen Paramagnetismus (1.20 B.M.), der somit noch unterhalb von dem für ein ungepaartes Elektron zu erwartenden Wert liegt. Aus diesem Grunde ist auch $Ni(AC)_2$ als Elementkomplex des Nickels mit Acrolein aufzufassen. — Die Verbindung ist in Pyridin und anderen Basen mit blutroter Farbe löslich. Die Lösungen sind stark sauerstoffempfindlich und zeigen eine Leitfähigkeit, die nur wenig über der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels liegt.

^{*)} Nach Messungen von Herrn Dipl.-Phys. H. OLF, Techn. Hochschule München.

³⁾ Die IR-Spektren der Komplexe werden in der nachstehenden Veröffentlichung (H. P. FRITZ und G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 650 [1961]) behandelt.

Darstellung analoger Komplexverbindungen: Bei Umsetzung einer größeren Anzahl von ungesättigten Verbindungen mit Nickelcarbonyl zeigte es sich, daß die Bildung von Komplexen bereits durch geringe strukturelle Veränderungen der olefinischen Komponente verhindert wird. So konnte bisher z. B. kein Komplex mit α -Methylacrylnitril, Crotonitril, Vinylmethylketon, Crotonaldehyd oder Acrylester erhalten werden. Dagegen entstanden Komplexe vom Typ $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ mit *Zimtsäurenitril* und mit *Fumaronitril*; die Eigenschaften dieser Verbindungen sind denen des $\text{Ni}(\text{AN})_2$ sehr ähnlich. Insbesondere zeigt das IR-Spektrum des Bis-fumaronitril-nickel(0) die Anwesenheit von nur einer einzigen Nitrilbande bei 2230/cm, was erneut gegen eine direkte Beteiligung der CN-Gruppen an der Bindung zum Nickelatom spricht. Bis-fumaronitril-nickel läßt sich auch durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{AC})_2$ mit Fumaronitril darstellen.

Bei der Reaktion von 1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen und 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurden neuartige Komplextypen erhalten, über die nach Abschluß weiterer Versuche berichtet werden wird. Auch Dicyan-acetylen und 3-Cyan-butadien reagieren mit Nickelcarbonyl unter Bildung roter Produkte, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Versuche, I-analoga Komplexverbindungen auch von anderen Metallen zu erhalten, waren bisher nur wenig erfolgreich. Beim Umsetzen von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Acrylnitril wurde zwar eine gelbe Substanz isoliert, die auf Grund der Eisen- und der CO-Bestimmung möglicherweise ein $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{AN})_2$ darstellt. Der Stoff erwies sich aber als leicht veränderlich und konnte noch nicht rein erhalten werden. Inzwischen gelang es aber F. S. KETTLE und L. E. ORGEL⁴⁾, durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Acrylnitril eine sublimierbare Verbindung der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AN}$ zu isolieren. Die Substanz ist nur in geringer Ausbeute erhältlich und ebenfalls recht unbeständig. Kobaltcarbonyl reagiert mit Acrylnitril unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Eine Komplexverbindung konnte jedoch nicht gefaßt werden.

B. DIE TRIPHENYLPHOSPHIN-ADDUKTE

Die Komplexe $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ wurden als 14-Elektronen-Komplexe des Ni(0) formuliert. Da das Nickelatom unter diesen Umständen noch zwei Koordinationslücken besitzen müßte, sollte es möglich sein, noch zwei weitere Liganden anzulagern, um zu einem Komplextyp $\text{Ni}(\text{Lig.})_2(\text{Lig.}')_2$ mit sp^3 -Konfiguration am Nickel zu gelangen. Obwohl die Löslichkeit des $\text{Ni}(\text{AN})_2$ in basischen Solvenzien bereits auf die Existenz derartiger Addukte hindeutet, gelang deren Reindarstellung bisher noch nicht. Triphenylphosphin (TPP) bildet dagegen wesentlich stabilere Komplexe mit $\text{Ni}(\text{AN})_2$. Das 1:1-Addukt (gelbe, pyrophore Kristalle, Zers.-P. 185°) wurde bereits beschrieben¹⁾. Es zeigt im IR-Spektrum nur eine CN-Bande bei 2180/cm, was darauf hindeutet, daß auch im TPP-Addukt die beiden Acrylnitril-Moleküle gleichartig an das Nickelatom gebunden sind. Das 1:1-Addukt wäre demnach als ein 16-Elektronen-Komplex des Nickel(0) aufzufassen; das Metallatom sollte hier eine trigonal-planare Hybridisierung aufweisen. Inzwischen wurden zwei weitere, möglicherweise koordinativ ungesättigte Ni(0)-Komplexe beschrieben^{5,6)}.

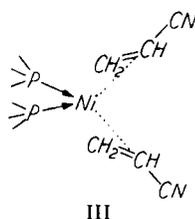
⁴⁾ Chem. and Ind. 1960, 49.

⁵⁾ G. WILKE, Angew. Chem. 72, 581 [1960].

⁶⁾ L. S. MERIWETHER, M. FIENE, E. COLTHUP und F. A. COTTON, J. inorg. nucl. Chem. 11, 181 [1959].

Bei Umsetzung von $\text{Ni}(\text{AN})_2$ mit überschüssigem TPP wird eine Verbindung $\text{Ni}(\text{AN})_2 \cdot 2 \text{TPP}$ erhalten¹⁾. Sie ist in Lösung enorm sauerstoffempfindlich und zersetzt sich an der Luft innerhalb von Sekunden. Kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zufolge ist die Substanz wie gefordert monomer. Die benzolische Lösung zeigt ein Dipolmoment von 6.0 D⁷⁾. Das hohe Moment dürften in erster Linie die beiden Acrylnitril-Moleküle verursachen, deren Eigenmoment mit 3.88 D⁸⁾ beträchtlich ist. Legt man der Struktur dieses Komplexes ein sp^3 -hybridisiertes Nickelatom zugrunde, so ist anzunehmen, daß sich die beiden Acrylnitril-Moleküle aus sterischen Gründen in der in Formel III angedeuteten Weise anordnen, was zumindest den größeren Teil des gefundenen Momentes erklären könnte.

Die angenommene sp^3 -Hybridisierung des Nickels in III wird durch den aufgefundenen Diamagnetismus bestätigt. Analog ließ sich auch ein $\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot (\text{TPP})_2$ isolieren (gelbrote, stark luftempfindliche Kristalle, Zers.-P. um 140°). Das 1:1-TPP-Addukt an $\text{Ni}(\text{AC})_2$ ist zum Unterschied zu der analogen Verbindung des $\text{Ni}(\text{AN})_2$ etwas leichter löslich; es konnte noch nicht rein erhalten werden.



C. ZUR STRUKTUR DER KOMPLEXE

Die Liganden: Die systematische Prüfung von mehr als 60 ungesättigten Verbindungen ergab, daß nur Olefine, deren Donatorwirkung durch die Anwesenheit elektronenanziehender Substituenten zu Gunsten der Acceptorwirkung geschwächt ist, Komplexe vom Typ $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ zu bilden vermögen. Dies läßt sich im Sinne der Theorie der Olefin-Übergangsmetall-Komplexe nach DEWAR⁹⁾ und CHATT¹⁰⁾ verstehen. Demnach ist für die Stabilität der Bindung eines Olefins an ein Übergangsmetall oder dessen Ion nicht allein die koordinative σ -Bindung maßgebend. Es muß auch die Möglichkeit bestehen, die durch diese Bindung hervorgerufene negative Aufladung des Zentralmetalls wieder abzuführen. Dies kann über dative π -Bindungen geschehen, d. h. durch Überschneidung von Metall-d-Zuständen mit den antibindenden π^* -Zuständen der Olefine. Wie stark der jeweilige Anteil dieser beiden Bindungsarten in Olefin-Metall-Komplexen ist, entscheiden sowohl die Energielagen der in Wechselwirkung tretenden Metall- und Olefinzustände als auch die Elektronendichte der π -Elektronen in der Doppelbindung des Olefins. Elektronenanziehende Substituenten bewirken im allgemeinen eine Erniedrigung der Energien und eine Verminderung der π -Elektronendichte; die koordinative σ -Bindung ist hier schwächer ausgeprägt als die dative π -Bindung. Elektronenabstoßende Substituenten zeigen den entgegengesetzten Effekt und bewirken daher eine Schwächung der dativen π -Bindung zu Gunsten der koordinativen σ -Bindung.

Sowohl die Energielagen der Olefinzustände als auch die π -Elektronendichte werden durch den induktiven (I-) und den mesomeren (M-)Effekt von Substituenten

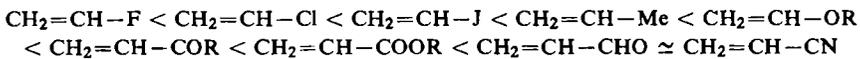
⁷⁾ Nach Messungen von Herrn Dipl.-Chem. H. FICHEL, Univ. München. Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Dipolmeters.

⁸⁾ E. C. HURDIS und C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **65**, 89 [1943].

⁹⁾ M. J. S. DEWAR, Bull. Soc. chim. France **18**, C 79 [1951].

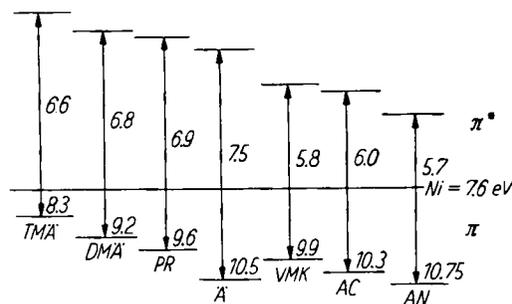
¹⁰⁾ J. CHATT und L. M. VENANZI, Nature [London] **177**, 852 [1956].

beeinflusst. Als Maß für den kombinierten I + M-Effekt können in einfacher Weise die Exaltation der Molrefraktion¹¹⁾, sowie die Frequenz der γ CH-Deformations-Schwingung im IR-Spektrum der Vinylverbindungen herangezogen werden¹²⁾. Nach L. J. BELLAMY¹²⁾ besteht zwischen diesen beiden Größen ein linearer Zusammenhang. Unter Zuhilfenahme der von BELLAMY angegebenen Daten und Einbeziehung der Werte für die CN-Gruppe, läßt sich folgende Reihe zunehmenden, kombinierten I + M-Effektes aufstellen:



Acrylnitril und Acrolein sind demnach Verbindungen mit besonders starkem I + M-Effekt. Vinylverbindungen mit geringerem I + M-Effekt, also z. B. Acryl-ester, Vinylmethyl-eton, Vinyläther, einfache Olefine und Vinylchlorid, setzten sich mit Nickelcarbonyl *nicht* unter Bildung von Komplexen Ni(Lig.)₂ um.

Über die Energieänderungen, die die Substituenten an der Doppelbindung hervorrufen, gibt Abbild. 1 Aufschluß.



Abbild. 1. Ungefähre Energielagen für den Grundzustand und den niedrigsten π^* -Zustand einiger ungesättigter Verbindungen. Erklärung der Abkürzungen: TMA = Tetramethyläthylen; DMA = Dimethyläthylen; PR = Propylen; Ä = Äthylen; VMK = Vinylmethyl-eton; AC = Acrolein; AN = Acrylnitril

Die Energie des höchsten, besetzten π -Zustandes kann dem ersten Ionisierungspotential des Olefins gleichgesetzt werden.

Die Energie des dazugehörigen, niedrigsten antibindenden π^* -Zustandes ergibt sich angenähert aus der Frequenz der ersten starken Absorption im UV-Spektrum der Liganden. Setzt man jetzt noch für die Energie der höchsten besetzten Metallzustände das Ionisierungspotential des Nickels (7.6 eV) ein, so folgt aus Abbild. 1, daß der Energieunterschied zwischen den Metallzuständen und dem niedrigsten π^* -Zustand gerade für Acrylnitril und für Acrolein besonders klein ist. Es zeigt sich jedoch, daß die Bindung Nickel-Acrolein im Vergleich zur Bindung Nickel-Acrylnitril schwächer sein muß, da der niedrigste π^* -Zustand des Acroleins höher liegt als der des Acrylnitrils. Dies führt zu einer Schwächung der dativen π -Bindung, da zwei elektronische

¹¹⁾ C. K. INGOLD, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry“, G. Bell & Sons, London 1953, S. 126.

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 4221.

Zustände um so stärker in Wechselwirkung treten können, je näher deren Energien zusammenrücken¹³⁾. Beim Vinylmethylketon liegen nun die energetischen Verhältnisse noch ungünstiger als beim Acrolein, so daß diese Verbindung als Ligand in Komplexen vom Typ $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ nicht geeignet erscheint.

Hybridisierung des Nickels: Die voranstehenden Ausführungen machen wahrscheinlich, daß die Hauptursachen für die Existenz der Komplexe $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ sowohl in der starken mesomeren Delokalisation der Liganden als auch in den geringen Energiedifferenzen der Metall- und der π^* -Zustände zu suchen sind. Die dativen π -Bindungen können sich somit besonders stark ausbilden. Ähnlich wie bei den anderen Übergangsmetall-Olefin-Komplexen wird eine weitere Verstärkung dieser Bindungen durch die d-p-Hybridisierung der Metallzustände ermöglicht¹⁴⁾. Dies führt zu stark gerichteten Orbitalen, die mit den π^* -Zuständen der Liganden besser als die einfachen d-Zustände überschneiden. Analog dürften die π -Elektronen der Liganden in ein Paar der 4sp-Hybride eintreten. Aus diesem Grunde ist eine lineare Anordnung der Struktureinheit von $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ wohl die wahrscheinlichste.

Der über die dativen π -Bindungen erfolgende Ladungsübergang vom Nickelatom zu den Liganden dürfte beim $\text{Ni}(\text{AC})_2$ die erwähnte Polarisierung der Carbonylgruppen verursachen. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei den Cyclopentadienon-Eisencarbonyl-Komplexen auf¹⁵⁾.

Zur weiteren Stabilisierung der Komplexe könnten möglicherweise auch Nickel-Nickel-Bindungen beitragen, worüber die exakte Strukturbestimmung näheren Aufschluß bringen müßte.

Zur Frage der Stöchiometrie: Zum Schluß sei noch auf die Frage eingegangen, weshalb nur zwei und nicht etwa vier Moleküle Acrylnitril an ein Nickelatom gebunden werden. Eine Verbindung $\text{Ni}(\text{AN})_4$ müßte tetraedrische sp^3 -Konfiguration besitzen. Nach G. E. KIMBALL¹⁶⁾ können jedoch nur jeweils zwei der vier Liganden starke Doppelbindungsanteile ausprägen, so daß die Stärke der dativen π -Bindungen zur Bindung von vier Molekülen Acrylnitril offenbar nicht mehr ausreicht. Dagegen ist die Existenz der Triphenylphosphin-Addukte an $\text{Ni}(\text{AN})_2$ plausibel. Neuere Untersuchungen machen wahrscheinlich, daß die koordinativen σ -Bindungen von Verbindungen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems mit Übergangsmetallen zur Stabilisierung nur einen vergleichsweise geringen Doppelbindungsanteil benötigen¹⁷⁾. Die Anlagerung von Triphenylphosphin an $\text{Ni}(\text{AN})_2$ sollte daher die Bindung Nickel-Acrylnitril nur wenig beeinflussen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG danke ich für die großzügige Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel. Der MONSANTO CHEMICAL COMPANY RESEARCH AND ENGINEERING DIVISION in Dayton (Ohio, USA), bei der ein Teil der Versuche durchgeführt wurde, sei an dieser Stelle ebenfalls für die Förderung der Arbeit gedankt.

¹³⁾ C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press 1953, S. 71.

¹⁴⁾ D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.

¹⁵⁾ D. A. BROWN, J. inorg. nucl. Chem. 13, 212 [1960].

¹⁶⁾ J. chem. Physics 8, 188 [1940].

¹⁷⁾ L. S. MERIWETHER und M. L. FIENE, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 [1959], sowie die dort zitierte Literatur.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Komplexe: Die Darstellung der Verbindungen $\text{Ni}(\text{AC})_2$ und $\text{Ni}(\text{AN})_2$ wurde bereits beschrieben²⁾. Analog wurde auch *Bis-cinnamonitril-* und *Bis-fumaronitril-nickel(0)* bereitet. Als Lösungsmittel für Fumaronitril eignete sich Aceton. Das Zimtsäurenitril wurde im Gemisch mit Diäthyläther (1:1) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei 75 bis 85° umgesetzt. Die kristallinen, unlöslichen Verbindungen wurden mit Aceton und Äther gewaschen, i. Vak. getrocknet und unter Luftausschluß in Ampullen abgefüllt und danach abgeschmolzen.

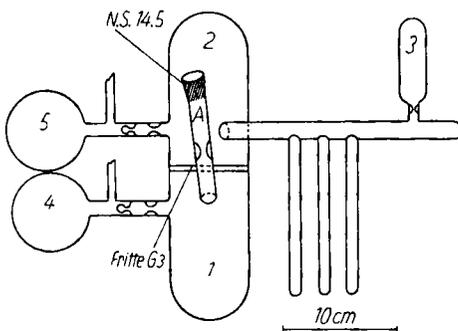
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHCHO})_2$ (170.8) Ber. Ni 34.37 Acrolein 65.63 Gef. Ni 34.5 Acrolein 63.2

$\text{Ni}(\text{NCCHCHCN})_2$ (214.8) Ber. Ni 27.33 Gef. Ni 27.4, 27.1, 27.2

$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCN})_2$ (345.0) Ber. Ni 18.52 Gef. Ni 18.4, 18.4

Bei der thermischen Zersetzung zwischen 100 und 200° entstehen jeweils metallisches Nickel und die organische Ausgangskomponente. Die Nitrilfrequenz liegt beim $\text{Ni}(\text{CNCH}=\text{CHCN})_2$ bei 2230/cm und beim $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN})_2$ bei 2205/cm (Nujol); die Frequenzerniedrigung in Bezug auf die freien Nitrile entspricht 20 bzw. 15/cm. Die Nitrilbande ist in beiden Fällen scharf und zeigt keine Feinstruktur.

Darstellung der Triphenylphosphin-Addukte: Die Darstellung des 1:1-TPP-Adduktes an I wurde bereits mitgeteilt²⁾. Die Darstellung des 2:1-Komplexes erfolgte in der in Abbild. 2 skizzierten Apparatur.

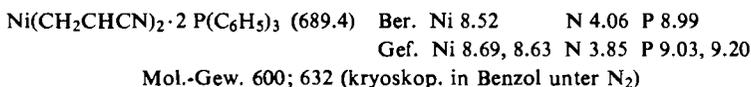


Abbild. 2
Apparatur zur Darstellung des
2:1-Addukts von Triphenylphosphin
an Bis-acrylnitril-nickel(0)

Die Gefäße 4 und 5 wurden zunächst mit je 50 ccm über Natrium destillierten Petroläthers (Sdp. 60–80°) gefüllt und je ein Ferritstückchen zum späteren Öffnen der Zerschlagventile hineingegeben. Dann wurde mit flüss. Stickstoff gekühlt und nach dem Evakuieren abgeschmolzen. Man verdrängte nun die in der Apparatur befindliche Luft durch Stickstoff. Dann wurden 5.5 g reines *Triphenylphosphin* und 1.0 g $\text{Ni}(\text{AN})_2$ bei A eingefüllt und mit 25 bis 30 ccm Äther nachgespült. Der Inhalt der Falle 1 wurde sofort durch Eintauchen in flüss. N_2 eingefroren. Nach dem Evakuieren auf 0.1 Torr und dem sorgfältigen Abschmelzen des Einfüllrohres ließ man auftauen, erwärmte durch Eintauchen in ein 40 bis 50° heißes Bad und sorgte durch ständiges Schütteln der Apparatur für eine gründliche Durchmischung. Das $\text{Ni}(\text{AN})_2$ ging größtenteils in Lösung. Die prächtig dunkelorange Reaktionslösung wurde durch Drehung der Apparatur und Kühlung der Falle 2 über die Fritte nach Falle 2 gebracht (Falle 1 kann durch Hinaufkondensieren von Äther aus der Reaktionslösung ausgespült werden). Durch Kühlung von Falle 3 wurde der größte Teil des Äthers aus Falle 2 in 3 hinüberdestilliert, die danach abgeschmolzen wurde. Jetzt konnte das Ventil von Kolben 4 zerschlagen werden, so daß der Petroläther durch die Fritte in Falle 2 einfloß. Es bildeten sich nach dem Durchmischen zwei Schichten aus, von denen die untere tiefrot gefärbt war. (Der TPP-haltige

Petroläther bildete die obere Schicht.) Die untere Schicht kristallisierte innerhalb von 48 Std. zu tiefgelben Kristallen. Die überstehende Lösung wurde in Falle 1 zurückgebracht und von dort in den Kolben 4 gegossen, der nach dem Einfrieren abgeschmolzen wurde. Dann öffnete man das Ventil von Kolben 5 und digerierte die Kristalle unter leichtem Erwärmen nochmals mit Petroläther. Der Petroläther wurde in Kolben 5 zurückgegossen; das Reaktionsprodukt konnte gegebenenfalls nochmals mit Petroläther digeriert werden, indem man Petroläther aus Kolben 5 in Falle 2 hinüberdestillierte und danach wieder in Kolben 5 zurückgoß. Die kristalline Substanz wurde jetzt durch längeres Abkühlen von Kolben 5 von noch anhaftendem Petroläther befreit, schließlich in die Abfüllröhrchen eingefüllt (Kolben 5 wurde vorher abgeschmolzen!) und abgeschmolzen.

Das 1:2-Addukt bildet stark luftempfindliche, gelbe, schwach fluoreszierende Kristalle, die sich um 140° unter Schwarzfärbung in Nickel, Triphenylphosphin und Acrylnitril zersetzen. Es löst sich gut in Äther, Dioxan, Benzol und Äthanol, mäßig in Petroläther.



Analog wurde $\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 2 \text{TPP}$ dargestellt. Eigenschaften: Gelbrote Kristalle, die sich an der Luft sofort zersetzen. Löslich in Äther, Äthanol, Aceton und Benzol. Etwas weniger löslich in Petroläther. Zers.-P. um 140°.



Dipolmoment von $\text{Ni}(\text{AN})_2(\text{TPP})_2$: Die Messungen erfolgten unter peinlichstem Luftausschluß bei 25° in Benzol. Das Dipolmeter war vom Typ DM-01 der Firma K. Slevogt, Weilheim. Die Dichtebestimmung wurde nach der Methode von E. Weiss¹⁸⁾ durchgeführt. Die angesetzte Atompolarisation ist in % der Elektronenpolarisation P_E für die Na-D-Linie angegeben. Die Fehlergrenzen wurden durch das graphische Mittelungsverfahren ermittelt.

x_2	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta\varepsilon_{12}$	Δn^2_{12}
0.000738	0.00117	0.040663	0.0029
0.000789	0.00139	0.043725	0.0038
0.001473	0.00263	0.084466	0.0058
0.001607	0.00337	0.091688	0.0062

$$a = 56.23; b = 1.71; c = 3.94$$

$$P_2 = 1008.8 \text{ cm}^3 \text{ (gesamte Molpolarisation der gelösten Substanz)}$$

$$n_{PE} = 238.6 \text{ cm}^3. \quad \mu = 6.13 \pm 0.07 \text{ bzw. } \mu_{15\%} = 6.00 \pm 0.07 \text{ D.}$$

Magnetische Messungen



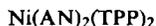
$$\chi_{\text{Mol}}^{289^\circ \text{K}} = (180 \pm 10) \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ \text{K}} = (250 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = (520 \pm 20) \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 0.66 \pm 0.03 \text{ B.M.}$$

Die Proben waren nicht merklich ferromagnetisch verunreinigt.



$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ \text{K}} = (-285 \pm 30) \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ \text{K}} = (-251 \pm 25) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = (-148 \pm 20) \cdot 10^{-6}$$

Der auf unendliche Temperatur extrapol. Diamagnetismus beträgt:

$$(-345 \pm 50) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

Ber. aus den Atominkrementen:

$$-384 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

¹⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

Die Ergebnisse wurden mit der magnetischen Waage nach GOUY gewonnen. Die Suszeptibilitäten wurden nach einer relativen Methode durch Vergleich mit der Suszeptibilität von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ermittelt.

Energiedaten der Vinylverbindungen: Die in Abbild. 1 angegebenen Energiedaten von Olefinen wurden der Literatur^{13,19)} entnommen.

Olefin	1. Ionis.-Pot. (eV)	Erstes starkes Absorptionsmaximum im UV-Spektrum
Tetramethyläthylen	8.3	6.6
Dimethyläthylen	9.2	6.8
Propylen	9.6	6.9
Äthylen	10.5	7.5
Vinylmethylketon ²⁰⁾	9.9	≥ 5.8
Acrolein ²⁰⁾	10.3	≥ 6.0
Acrylnitril	10.75	5.7

¹⁹⁾ J. C. MORRISON und A. J. NICHOLSON, J. chem. Physics **20**, 1021 [1952] (Ionisierungspotentiale); M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2544 [1947]; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Thieme-Verlag Stuttgart, Bd. III, Teil 2 (UV-spektrale Daten).

²⁰⁾ Die „Carbonyl-Vorbanden“ der CO-haltigen Vinylogen wurden nicht berücksichtigt.

HEINZ P. FRITZ und GERHARD N. SCHRAUZER

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), IV¹⁾

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Nickel(0)-Komplexen des Acrylnitrils und Acroleins

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. September 1960)

Es werden die IR-Spektren von Nickelkomplexen der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ und $\text{Ni}(\text{Lig.})_2 \cdot n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (mit $n = 1$ und 2 und Lig. = Acrylnitril und Acrolein) angegeben. Ferner werden Frequenzzuordnungen vorgenommen. Für die Komplexe $\text{Ni}(\text{Lig.})_2$ ist auf Grund der Spektren eine zentrosymmetrische Anordnung der Liganden wahrscheinlich.

In früheren Veröffentlichungen¹⁻³⁾ wurden die Entdeckung einer neuen Klasse von Nickelkomplexen beschrieben und deren Eigenschaften mitgeteilt. Die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse machen eine Struktur wahrscheinlich, in der das nullwertige

1) III. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. **94**, 642 [1961], vorstehend.

2) G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1008 [1960].

3) G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5310 [1959].