

ERNST OTTO FISCHER und GERT BÜRGER

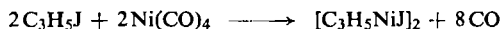
Über ein dimeres π -Allyl-nickeljodid und π -Allyl-nickel-cyclopentadienyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Allyljodid in Benzol lieferte dunkelrotes, im Hochvakuum sublimierbares, dimeres π -Allyl-nickeljodid, das dem schon früher beschriebenen analogen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ an die Seite zu stellen ist. Das in Benzol und Cyclohexan zu 1.62 bzw. 1.48 Debye ermittelte Dipolmoment schließt Lösungsmiteleinflüsse durch Donorwirkung fast völlig aus und führt zur Annahme einer Molekelstruktur mit zwei in ihrer doppelten Halogenbrücke abgewinkelten ebenen „ $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}$ “-Resten. — Das zweifellos analog gebaute dimere π -Allyl-nickelbromid ergab bei der Reaktion mit Natriumcyclopentadienyl flüssiges, rotviolett, leicht flüchtiges π -Allyl-nickel-cyclopentadienyl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$. Die luftempfindliche, in Benzol monomer lösliche Verbindung ist diamagnetisch und zeigt in Benzol ein Dipolmoment von 0.78 Debye. Das IR-Spektrum bestätigt die enge Verwandtschaft zu dem schon länger bekannten $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$.

In Fortführung unserer durch die Strukturaufklärung des „ $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ “¹⁾ als Cyclopentadienyl-nickel-cyclopentenyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ ²⁾ angeregten Arbeiten über weitere „en-yl“-Komplexe des Metalls stellten wir als Analoges des vor kurzem beschriebenen π -Allyl-nickelbromids³⁾, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$, nunmehr auch den Jodkomplex dar. Wir setzten hierzu wiederum in starkem Überschuß Nickeltetracarbonyl mit dem Allylhalogenid in Benzol um und erhielten gemäß



nach Abzug des Solvens durch Sublimation im Hochvakuum das rote, in Benzol dimere π -Allyl-nickeljodid.

Die lichtempfindliche, an Luft kurzfristig beständige, kristalline Verbindung zerfällt wie ihr Bromanaloges in Lösungen an Luft sehr rasch und zersetzt sich unter N_2 bei $\sim 118 - 120^\circ$ unter Sintern und Schwarzfärbung. In N_2 -gesättigtem Wasser entsteht eine kurze Zeit beständige, stark reduzierende, orangegelbe Lösung. In ihr bestimmten wir kryoskopisch das Mol.-Gewicht zu 218, während monomerem „ $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiJ}$ “ der Wert 226.6 zukäme. Wir nehmen daher vorerst zu Beginn des Lösungsvorganges das intermediäre Auftreten der monomeren Form — möglicherweise

¹⁾ E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1959].

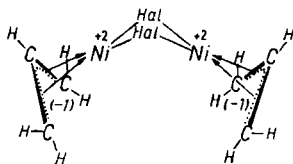
²⁾ a) H. P. FRITZ, Chem. Ber. **94**, 1217 [1961]; b) E. O. FISCHER und H. WERNER, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 17.

Ann. b. d. Korr.: Vgl. auch M. DUBECK und A. H. FILBEY, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1257 [1961]; D. JONES, G. W. PARSHALL, L. PRATT und G. WILKINSON, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 48.

³⁾ E. O. FISCHER und G. BÜRGER, Z. Naturforsch. **16b**, 77 [1961].

als Monohydrat — an. Isolierungsversuche aus der wäßrigen Komplexlösung mit gebräuchlichen Kationen oder Anionen, wie $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^{\oplus}$, $[\text{Ni}(o\text{-phen})_3]^{2\oplus}$, PF_6^{\ominus} , BF_4^{\ominus} , ClO_4^{\ominus} , $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^{\ominus}$, führten nicht zu Niederschlägen. In N_2 -gesättigter konz. Salzsäure ist die Substanz rot und anscheinend einige Zeit unzersetzt löslich, während man in wäßr. Kalilauge und konz. Ammoniak Gelbfärbung beobachtet. Die Verhältnisse werden z. Zt. noch näher untersucht. Organische Medien, wie Benzol, Äther, n-Hexan, Aceton oder Tetrahydrofuran, lösen den Komplex unter N_2 ohne Zersetzung mit roter Farbe. Das Dipolmoment⁴⁾ wurde bei 25° in Cyclohexan zu $\mu_{15} \% \text{ Atompol.} = 1.48 \pm 0.03$ Debye, in Benzol zu $\mu_{15} \% \text{ Atompol.} = 1.62 \pm 0.07$ Debye gefunden und liegt damit nahe bei dem des $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ mit 1.31 Debye in C_6H_6 . Ein ursprünglich als Ursache des Dipolmoments von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ vermuteter Donoreffekt des Solvens bei der Messung in Benzol ist demnach viel zu geringfügig, um eine Erklärung zu bieten.

Wir nehmen daher für beide π -Allyl-nickelhalogenide nunmehr eine Struktur gemäß Abbild. 1 an, in der die beiden dsp^2 -hybridisierten Ni^{II} -Zentren ebene Koordination aufweisen und die beiden Halogenbrücken die Abwinkelung bedingen.



Abbild. 1. Struktur- und Bindungsvorschlag für $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$

Das UV-Spektrum⁵⁾ von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$ wurde mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer Spectracord 4000 A in Isooctanlösung gemessen und ergab im Bereich von 750—220 $m\mu$ folgende Absorptionen: $\lambda = 445$ ($\epsilon = \sim 1210$), 290—300 (sh) ($\epsilon = \sim 9000$), 275 $m\mu$ ($\epsilon = \sim 12500$). Die Lösung war stark UV-lichtempfindlich.

IR-Untersuchungen⁶⁾ mittels NaCl- und CsBr-Optiken in Nujol und Hostafion zeigten die typischen Banden eines π -gebundenen Allyl-Liganden^{2a)}. CC-Valenzschwingungen finden sich bei etwa 1449 und 1015/cm, die CC-Deformation bei 496/cm, CH-Deformationen treten zwischen 741 und 971/cm mit zum Teil großer Intensität auf. Die CH-Valenzfrequenzen entsprechen einem derart ungesättigten System bzw. den „endo“-H-Atomen.

Zur Gewinnung eines weiteren reinen Kohlenwasserstoffkomplexes des Metalls setzten wir π -Allyl-nickelbromid mit Alkalicyclopentadienyl in Tetrahydrofuran gemäß



zu π -Allyl-nickel-cyclopentadienyl um. Schon früher war auf diese Weise aus $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ ⁷⁾ und NaC_5H_5 das rote, feste, leicht flüchtige π -Allyl-palladium-cyclopentadienyl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5$ ⁸⁾, erhalten worden. Die Aufarbeitung der sich nach

4) Frl. H. SPEISER sei für die Ausführung der Messungen herzlichst gedankt.

5) Dr. I. R. MILLER sei für die Messungen und wertvolle Diskussionen herzlichst gedankt.

6) Wir danken Frl. HUMMEL für Aufnahme und Dr. H. P. FRITZ für Diskussion des Spektrums.

7) J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. 71, 284 [1959].

8) B. L. SHAW, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 247.

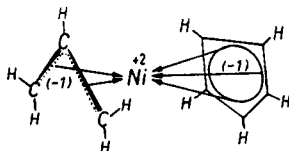
Zusatz aller Komponenten sofort dunkelviolett verfärbenden Lösung lieferte nach Abziehen des Solvens flüssiges, nur mehr unter vermindertem Druck destillierbares, violettes $C_3H_5NiC_5H_5$ ^{*)}. Der Komplex ist in Benzol monomer; er löst sich auch in anderen N_2 -gesättigten organischen Medien wie n-Hexan, Tetrahydrofuran, Äther, Aceton und Methanol sehr gut, riecht charakteristisch unangenehm und ist stark luftempfindlich. Er zersetzt sich beim Erwärmen unter Normaldruck und siedet bei $\sim 73-75^\circ/12$ Torr. Entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{Mol}^{T \rightarrow \infty} = (-96.4 \pm 8.2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ liegt Diamagnetismus vor⁹⁾.

Das Dipolmoment liegt in Benzol bei 25° mit $\mu_{15\% \text{ Atompol.}} = 0.78 \pm 0.06$ Debye verhältnismäßig niedrig⁴⁾.

Das UV-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer Spectracord 4000 A in n-Hexan-Lösung aufgenommen⁵⁾. Es fanden sich Absorptionen bei 550 ($\epsilon = 112$), 378 ($\epsilon = 414$) (breites Maximum), 315 ($\epsilon = 1960$) (Schulter), 272 ($\epsilon = 18600$), 240–250 ($\epsilon = 8600$) (breite Schulter) sowie eine breite Schulter bei 220 bis 215 $m\mu$. Die Absorptionen bei 550 und 378 $m\mu$ dürften vermutlich Ligandenfeldbanden darstellen.

IR-Untersuchungen⁶⁾ der flüssigen Verbindung mit NaCl- und CsBr-Optiken bestätigten das Vorliegen von symmetrisierten Fünfringen durch Banden bei 1401, 1124, 999, 845 und 789/cm, während sich die Allylliganden durch charakteristische Absorptionen ähnlich den für $[C_3H_5NiJ]_2$ gefundenen zu erkennen gaben.

Wir nehmen nach allem eine Molekelgestalt und Bindungsverhältnisse gemäß Abbild. 2 an, wie sie schon früher für das im IR-Spektrum^{2a)} außerordentlich ähnliche homologe $C_3H_5PdC_5H_5$ ⁸⁾ vorgeschlagen wurden. Das danach vorliegende Ni^{II} sollte an den Allylrest zweibindig, an den Cyclopentadienylrest dreibindig fixiert sein.



Abbild. 2. Struktur- und Bindungsvorschlag für $C_3H_5NiC_5H_5$

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Beschaffung eines UV-Spektrophotometers, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG für Überlassung von Nickel-tetracarbonyl.

^{*)} *Anm. b. d. Korr.*: Die Verbindung wurde unabhängig auf anderem Wege bereits vor uns von W. R. McCLELLAN, H. H. HOEHN, H. N. CRIPPS, E. L. MUETTERTIES und B. W. HOWK erhalten; vgl. J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 [1961].

⁹⁾ Nach Messungen von Dipl.-Phys. A. SEPP, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *π -Allyl-nickeljodid*: In einem 250-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil sowie N_2 -Anschluß, werden unter N_2 100 ml N_2 -gesättigtes, absol. Benzol, 8.40 g (5.1 ccm; 50 mMol) trockenes *Allyljodid* und 10 ccm (76 mMol) technisches $Ni(CO)_4$ auf 70–80° erwärmt. Die Lösung verfärbt sich unter starker CO-Entwicklung und Abscheidung von Nickel langsam über Rosa nach Dunkelrot. Nach 15 Min. steigert man die Temperatur bis zum kräftigen Rückfluß des Benzols und hält sie ~45 Min. konstant. Nach dem Abkühlen wird die rotbraune Lösung unter N_2 -Schutz über eine mit einem Glaswollebausch versehene G3-Fritte von festem Rückstand abfiltriert und alles Solvens aus dem Filtrat bei 30° i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockne abgezogen. Der rotbraune Rückstand wird auf einer G3-Fritte zweimal mit je 5 ccm N_2 -gesättigtem, absol. n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man erwärmt ihn anschließend in einem mit weitem Boden und Kühlfinger versehenen Sublimationsgefäß i. Hochvak. Ein bei ~40–50° in geringen Mengen destillierendes rotgefärbtes Öl wird mehrmals entfernt, bei Temperaturen von 80–90° erhält man dann dunkelrotes, luftempfindliches kristallines $[C_3H_5NiJ]_2$. Ausb. 1.1 g (9.7% d. Th., bez. auf C_3H_5J). Man wäscht die Kristalle mit zweimal je 5 ccm n-Pentan und resublimiert bei 80–90°. Verluste sind dabei nicht zu vermeiden, es verbleiben 0.7 g (6.2% d. Th.).

$[C_3H_5NiJ]_2$ (453.4) Ber. Ni 25.89 C 15.89 H 2.22 J 55.99

Gef. Ni 25.48 C 15.74 H 2.21 J 56.34

Mol.-Gew. 449.6 (kryoskop. in Benzol), 218.8 (in Wasser)

2. *π -Allyl-nickel-cyclopentadienyl*: In einen 250-ccm-Zweihalskolben, ausgestattet mit N_2 -Anschluß, Hg-Überdruckventil und Magnetrührer, gibt man unter N_2 100 ccm N_2 -gesättigtes, absol. Tetrahydrofuran, löst darin 0.969 g (11 mMol) reines NaC_5H_5 und setzt zuletzt 1.797 g (5 mMol) $[C_3H_5NiBr]_2$ zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Abscheidung von etwas NaBr sofort dunkelviolett. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur reagieren, erwärmt kurz auf 40–50° und zieht dann das Solvens bei ~20° über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle i. Wasserstrahlvak. ab. Geringe Verluste an violetterem Reaktionsprodukt, das mitgerissen wird, sind dabei nicht zu vermeiden. Ist nach 5–6 Stdn. alles Lösungsmittel verflüchtigt, so wechselt man unter N_2 -Schutz die Falle aus und kondensiert mit flüssiger Luft i. Hochvak. das rotviolette, im Reaktionsrückstand verbliebene Allyl-nickel-cyclopentadienyl unter leichtem Erwärmen mit einem Fön über. Nach dem Auftauen wird die außerordentlich luftempfindliche, viskose Flüssigkeit in eine Mikrodestillationsapparatur verbracht. Eine bei 30–40° i. Wasserstrahlvak. gelegentlich zunächst destillierende, farblose Flüssigkeit wird durch Erwärmen mit dem Fön aus der Vorlage wieder abgetrieben und dann die Temperatur weiter gesteigert. Man erhält als Hauptlauf vom Sdp.₁₂ ~73–75° 550 mg (33% d. Th.) dunkelviolettes, charakteristisch riechendes $C_3H_5NiC_5H_5$. Aus dem Reaktionsrückstand können durch Hochvakuumsublimation noch geringe Mengen $Ni(C_5H_5)_2$ isoliert werden.

$C_3H_5NiC_5H_5$ (164.8) Ber. Ni 35.60 C 58.28 H 6.11

Gef. Ni 35.24 C 58.26 H 6.22 Mol.-Gew. 161.3 (kryoskop. in Benzol)