

GERHARD N. SCHRAUZER, SIEGFRIED EICHLER
und DAVID A. BROWN

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), VIII¹⁾

**Radikalartige Nickelkomplexe von Derivaten des 1.1-Dicyan-
und 1.1.2-Tricyan-äthylens²⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Department of Chemistry, University College, Dublin, Irland

(Eingegangen am 28. Mai 1962)

Arylsubstituierte Derivate des 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylens liefern bei der Reaktion mit Nickelcarbonyl reaktionsfähige, kohlenoxidfreie 1:1-Komplexe, die in ihren Eigenschaften Charge-Transfer-Komplexen ähneln. Die Elektronenstruktur der Verbindungen wird im Sinne der einfachen LCAO-MO-Theorie diskutiert. Sie sind als $Ni^0-\pi$ -Komplexe aufzufassen, doch gehen sie durch intermolekularen Elektronenübergang leicht in Ni^{II} -Dicyan- bzw. Tricyanäthylen-dianion-Salze über. Diese Anionen besitzen einen tiefliegenden Triplettzustand, der in den Komplexen teilweise besetzt wird. Die Radikalnatur der Komplexe konnte durch magnetische und durch EPR-Messungen nachgewiesen werden.

Die Reaktion von Nickelcarbonyl mit Acrylnitril, Acrolein, Zimtsäure- und Fumarnitril liefert Nickelkomplexe mit interessanten chemischen und katalytischen Eigenschaften³⁾. Bei der analogen Umsetzung mit Derivaten des 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylens wurde ein neuer Komplexotyp aufgefunden, über den wir in der vorliegenden Mitteilung berichten.

A. DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR VON NICKELKOMPLEXEN
ARYLSUBSTITUIERTER 1.1-DICYAN- UND 1.1.2-TRICYAN-ÄTHYLENE

1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen, 1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen, 1.1-Biphenylen-2.2-dicyan-äthylen und 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen reagieren mit Nickelcarbonyl in inerten Lösungsmitteln bei 60 bis 85° lebhaft unter Entbindung von Kohlenoxid und Ausfällung von roten bis tiefvioletten Komplexverbindungen der Zusammensetzung $Ni(\text{Ligand})^*$. Diese sind ähnlich wie das Bis-acrylnitril-nickel(0) stark luftempfindlich und zersetzen sich beim Erhitzen unter Sauerstoffausschluß oberhalb von 100° in metallisches Nickel und die unveränderte organische Reaktionskomponente. In unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln sind sie schwerlöslich. In Pyridin lösen sie sich jedoch exotherm unter Bildung roter, den Strom leitender Lösungen auf.

*) *Anm. b. d. Korr.*: Unsubstituiertes 1.1-Dicyan-äthylen reagiert mit Nickelcarbonyl unter Polymerisation, so daß keine Komplexverbindungen isoliert werden können.

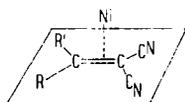
¹⁾ VII. Mitteil.: D. A. BROWN und G. N. SCHRAUZER, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt), im Druck.

²⁾ Auszugsweise vorgetragen bei der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung Bonn, 25. bis 28. April 1962; vgl. *Angew. Chem.* **74**, 512 [1962].

³⁾ G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 642 [1961].

In diesen — im übrigen stark luftempfindlichen Lösungen — lassen sich Ni^{II} -Ionen auf Zusatz von Dimethylglyoxim nachweisen. Bis-acrylnitril-nickel(0) löst sich in Pyridin zwar ebenfalls, doch wird dabei die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels nicht erhöht³⁾ und die Dimethylglyoximreaktion bleibt negativ. Die Nickel-Ligand-Bindung der Komplexe der 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylene wird in Pyridin somit heterolytisch gespalten. Die gleiche Erscheinung wird auch in anderen starken Stickstoffbasen beobachtet, nicht jedoch in Suspensionen der Komplexe in Dioxan, Tetrahydrofuran oder Acetonitril. Hier erfolgt die Abscheidung von Nickel-bis-dimethylglyoxim rasch erst auf Zusatz von einigen Tropfen Pyridin. Wir schließen daraus, daß das Nickelatom in diesen Komplexen zwar formal noch nullwertig ist, daß aber durch solvatisierende Lösungsmittel eine intermolekulare Oxydation unter Bildung von Ni^{II} - und Ligand²⁺-Ionen stattfindet. Ähnlich wie andere Ni^0 -Komplexe⁴⁾ sind auch diese Verbindungen verdünnten, nichtoxydierenden Säuren gegenüber relativ resistent und werden erst durch konzentrierte Säuren rasch zersetzt.

Die IR-Spektren weisen im Vergleich zu den metallfreien Liganden nur relativ geringe Veränderungen auf. Die CN-Frequenz verschiebt sich nur um wenige Wellenzahlen nach längeren Wellen. Im C=C-Bereich werden dagegen Frequenzerniedrigungen um bis zu 95/cm beobachtet. Dies deutet ähnlich wie bei den entsprechenden Komplexen der Cu^I-Halogenide⁵⁾ auf eine Wechselwirkung des Nickelatoms mit der olefinischen Doppelbindung hin. Wir nehmen für die isolierten Komplexmoleküle daher die Struktur I an, in denen das Nickelatom die formale Koordinationszahl 1



I: R = Phenyl, R' = z. B. H oder CN

besitzt. Im Kristallgitter wird die effektive Koordinationszahl des Nickelatoms naturgemäß höher sein, doch dürfte das Strukturmodell I die Bindungsverhältnisse in erster Näherung richtig wiedergeben.

Während Bis-acrylnitril-nickel(0) glatt Triphenylphosphin anlagert³⁾, konnten analoge Addukte der hier beschriebenen Komplexe nicht isoliert werden, obwohl sie sich z. B. in warmem Benzol in Gegenwart von Triphenylphosphin teilweise auflösen. Offenbar reicht die Basizität dieses Phosphins zur Bildung hinreichend stabiler Addukte nicht aus. Tri-n-butyl-phosphin lagert sich dagegen bereits in der Kälte unter Bildung von gelbroten, kristallinen, luftempfindlichen 1:2-Addukten an. Trialkylphosphite, die auf Grund des d-p-Anteils der P—O-Bindung schwächere Acceptoren sind, begünstigen die intermolekulare Oxydationsreaktion; die Isolierung von definierten Addukten gelang hier nicht. Auch Olefinkomplexe konnten z. B. beim Erwärmen der Komplexe mit Cyclooctadien-(1.5) oder Bicyclo[2.2.1]heptadien nicht erhalten werden. Bei der Reaktion katalytischer Komplexmengen mit Acetylen bei 20—25 at entstanden bei 70—95° ähnlich wie mit Bis-acrylnitril-nickel(0) in mäßigen Ausbeuten

4) So wird z. B. auch Bis-durochinon-nickel(0) von verdünnten Säuren nur langsam angegriffen. Vgl. G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6420 [1960], Z. Naturforsch. **16b**, 353 [1961].

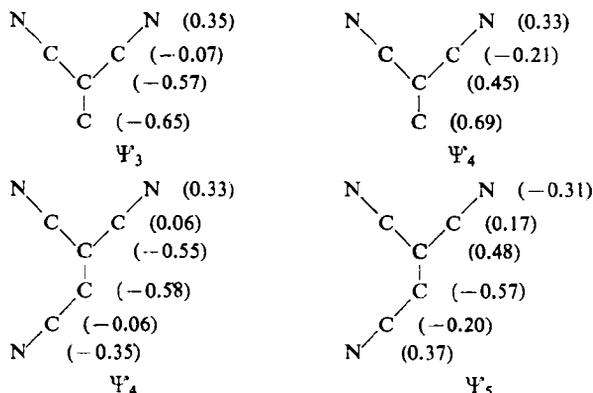
5) G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, Chem. Ber. **95**, 260 [1962].

ten Cyclooctatetraen und Benzol; über katalytische Reaktionen soll jedoch in späteren Veröffentlichungen berichtet werden.

B. ELEKTRONENSTRUKTUR

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Rahmen der einfachen LCAO-MO-Theorie nehmen wir die Struktur I an, in der das Nickelatom symmetrisch zur olefinischen Doppelbindung der Liganden gebunden ist. Daß es sich hier um ein plausibles Strukturmodell handelt, folgt ähnlich wie beim Bis-acrylnitril-nickel(0)¹⁾ aus der Betrachtung der MO-Koeffizienten der mit dem Nickelatom hauptsächlich in Wechselwirkung tretenden höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Zustände der Liganden:

Tab. 1. LCAO-MO-Koeffizienten der höchsten besetzten und der tiefsten unbesetzten Zustände von 1.1-Dicyan-äthylen und 1.1.2-Tricyan-äthylen, berechnet mit $m = 0.50$ und $n = 1.80$



Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Absolutwerte der Koeffizienten dieser beiden hauptsächlich in Bindungswechselwirkung tretenden Zustände jeweils an den beiden Äthylen-Kohlenstoffatomen am größten sind. An diesen Stellen im Molekül ist somit die Donor- und die Acceptorwirkung besonders stark, so daß sich das Nickelatom dort bevorzugt anlagern wird.

Für 1.1-Dicyan-äthylen kann eine Symmetrieklassifizierung der Orbitalwechselwirkungen vorgenommen werden (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Symmetrieklassifizierung der Bindungswechselwirkungen im Nickelkomplex des 1.1-Dicyan-äthylens

Symmetrie	π -Zustände	Metall-Orbitale
+	1 a_1 2 a_1	4s, 4p _z , 3d _{z²}
+	3 a_1 4 a_1	4p _x , 3d _{xz}
-	1 b_2 2 b_2	4p _y , 3d _{yz} 3d _{xy} , 3d _{x²-y²}

Eine ähnliche Vereinfachung ist für den 1.1.2-Tricyan-äthylen-Komplex auf Grund der geringen Symmetrie jedoch nicht möglich. Die Stärke der Orbitalwechselwirkung

folgt aus der Größe der entsprechenden Überlappungsintegrale und den Unterschieden der Coulomb-Energien. Die Form der Molekülzustände wurde mit Hilfe der einfachen Hückel-Theorie ermittelt. Dabei wurde das Coulomb-Integral des Stickstoffs durch

$$H_{NN} = H_{CC} + 0.5 \beta_{CC}$$

und das Resonanzintegral der C=N-Bindung durch

$$H_{C=N} = 1.80 \beta_{CC}$$

ausgedrückt; die gleichen Parameter wurden früher¹⁾ zur Berechnung des Acrylnitrils verwendet. Die Gruppenüberlappungsintegrale wurden wie üblich errechnet^{1,6,7)}. Die Coulomb-Energien der 3d-, 4s- und 4p-Zustände des Nickels entsprechen den spektroskopisch ermittelten Werten^{8,9)}. Die Coulomb-Energien der höchsten besetzten Zustände von 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylen wurden unter Zuhilfenahme der Ionisierungspotentiale verwandter Verbindungen geschätzt; die Coulomb-Energien der übrigen Ligandenzustände wurden hieraus und mit $\beta = 2.65 \text{ eV}$ ¹⁰⁾ aus den nach HÜCKEL errechneten Energiewerten ermittelt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 3–5 wiedergegeben. Betrachtet man zunächst die 1.1-Dicyan-

Tab. 3. Gruppenüberlappungsintegrale des 1.1-Dicyan-äthylen-nickels(0), totalsymmetrische Gruppe (die in Klammern stehenden Werte sind die Coulombterm-Differenzen in eV)

Orbital	E(β)	S(ψ , 4s)	S(ψ , 4p _z)	S(ψ , 3d _{z²})	S(ψ , 4p _x)	S(ψ , 3d _{x²-y²})	S(ψ , 3d _{xy})
1a ₁	-2.531	0.207 (8.6)	0.046 (10.6)	0.032 (7.6)	0.142 (10.6)	0.038 (7.6)	0.012 (7.6)
2a ₁	-0.878	0.115 (4.2)	0.169 (6.2)	0.114 (3.2)	0.049 (6.2)	0.009 (3.2)	0.025 (3.2)
3a ₁	0.6439	0.022 (0.2)	0.031 (2.2)	0.028 (-0.8)	0.136 (2.2)	0.095 (-0.8)	0.011 (-0.8)
4a ₁	2.267	0.027 (-4.1)	0.047 (-2.1)	0.043 (-5.1)	0.023 (-2.1)	0.041 (-5.1)	0.023 (-5.1)

Tab. 4. Gruppenüberlappungsintegrale der antisymmetrischen Gruppe des 1.1-Dicyan-äthylen-nickels(0)

Orbital	E(β)	S(ψ , 3d _{yz})	S(ψ , 4p _y)
1b ₂	-2.067	0.031 (6.3)	0.212 (9.3)
2b ₂	1.567	0.032 (-3.3)	0.097 (-0.3)

äthylen-Komplexe, so ist aus Tab. 3 und 4 ersichtlich, daß fast alle der berücksichtigten Nickel- und Ligandenzustände mehr oder weniger stark miteinander in Wechsel-

⁶⁾ D. A. BROWN, J. chem. Physics 33, 1037 [1960].

⁷⁾ D. A. BROWN und H. SLOAN, J. chem. Soc. [London], im Druck.

⁸⁾ C. MOORE, „Atomic Energy Levels“, N. B. S. Circular 467, U.S.-Government Printing Office, Washington D. C., Band 2.

⁹⁾ J. C. SLATER, „Quantum Theory of Atomic Structure“, S. 382, McGraw-Hill & Co. Inc., New York 1960.

¹⁰⁾ Die 1. Anregungsenergien von Styrol, Zimtsäurenitril, 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen und 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen wurden aus den UV-Spektren ermittelt. Sie korrelieren in befriedigender Weise mit den für die unsubstituierten Verbindungen berechneten, wenn für $\beta = 2.65 \text{ eV}$ gesetzt wird.

wirkung treten; lediglich die Überlappungsintegrale $S(\psi, 3d_{xy})$ und $S(\psi, 3d_{x^2-y^2})$ sind vernachlässigbar klein, so daß sich die Energien dieser beiden $3d$ -Zustände bei der Komplexbildung nicht oder nur wenig ändern. Am wichtigsten sind die Wechselwirkungen der beiden besetzten totalsymmetrischen Ligandenzustände $1a_1$ und $2a_1$ mit den unbesetzten $4s$ -, $4p_z$ - und $4p_x$ -Orbitalen des Nickels, sowie die Wechselwirkung des ebenfalls besetzten antisymmetrischen $1b_2$ -Zustandes mit einer unbesetzten $3d_{yz}/4p_y$ -Mischfunktion. Aus der Größe der Überlappungsintegrale ist weiterhin

Tab. 5. Gruppenüberlappungsintegrale und Coulombterm-Differenzen (Werte in Klammern) für 1.1.2-Tricyan-äthylen-nickel(0)

Orbital	$E(\beta)$	$S(\psi, 4s)$	$S(\psi, 4p_z)$	$S(\psi, 3d_{z^2})$	$S(\psi, 4p_x)$	$S(\psi, 3d_{xz})$	$S(\psi, 4p_y)$	$S(\psi, 3d_{yz})$
ψ_1	-2.580	0.242 (9.1)	0.052 (11.1)	0.036 (8.1)	0.088 (11.1)	0.023 (8.1)	0.055 (11.1)	0.009 (8.1)
ψ_2	-2.244	0.048 (8.2)	0.013 (10.2)	0.009 (7.2)	0.164 (10.2)	0.044 (7.2)	0.134 (10.2)	0.020 (7.2)
ψ_3	-2.067	0.101 (7.8)	0.030 (9.8)	0.022 (6.8)	0.178 (9.8)	0.047 (6.8)	0.079 (9.8)	0.012 (6.8)
ψ_4	-0.833	0.086 (4.5)	0.164 (6.5)	0.108 (3.5)	0.021 (6.5)	0.004 (3.5)	0.034 (6.5)	0.003 (3.5)
ψ_5	0.483	0.010 (1.0)	0.011 (3.0)	0.010 (0.0)	0.122 (3.0)	0.089 (0.0)	0.005 (3.0)	0.006 (0.0)
ψ_6	1.567	0.074 (-1.8)	0.056 (0.2)	0.036 (-2.8)	0.110 (0.2)	0.054 (-2.8)	0.041 (0.2)	0.014 (-2.8)
ψ_7	1.837	0.020 (-2.6)	0.063 (-0.6)	0.057 (-3.6)	0.011 (-0.6)	0.011 (-3.6)	0.065 (-0.6)	0.020 (-3.6)
ψ_8	2.338	0.017 (-3.9)	0.028 (-1.9)	0.025 (-4.9)	0.021 (-1.9)	0.045 (-4.9)	0.030 (-1.9)	0.009 (-4.9)

zu schließen, daß eine starke Elektronen-Rückgabebindung durch die Wechselwirkung der $3a_1$ - und der $2b_2$ -Zustände mit den $4p_x/3d_{xz}$ - bzw. $4p_y/3d_{yz}$ -Hybrid-Orbitalen auftreten muß. Bei der Lösung des Säkularproblems ergibt sich, daß insgesamt sechs bindende Zustände entstehen. Zusammen mit den praktisch unveränderten $3d_{x^2-y^2}$ - und $3d_{xy}$ -Nickelorbitalen können die 16 an der Bindung im Komplex beteiligten Elektronen in 8 energetisch tiefliegende Zustände gebracht werden.

Die Behandlung des Tricyanäthylen-Komplexes ist etwas komplizierter, da die Zahl der Orbitalwechselwirkungen größer ist als im vorangegangenen Fall. Es ist allerdings eindeutig zu erkennen, daß eine beträchtliche Stabilisierung durch die Wechselwirkung der vier besetzten, totalsymmetrischen Ligandenzustände mit den unbesetzten $4s$ -, $4p_z$ -, $3d_{z^2}$ - und $4p_x$ -Nickelorbitalen auftritt. Eine starke Elektronen-Rückgabebindung ist durch die Wechselwirkung der besetzten $4p_x/3d_{xz}$ -Mischfunktionen des Nickels mit den unbesetzten ψ_5 - und ψ_6 -Zuständen der Liganden möglich. Diese Bindungen müssen dabei wegen der tieferen Energie des ψ_5 stärker sein als bei 1.1-Dicyan-äthylen-Komplexen. Die Überlappungsintegrale mit den $3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen sind wiederum vernachlässigbar klein (vgl. Tab. 5).

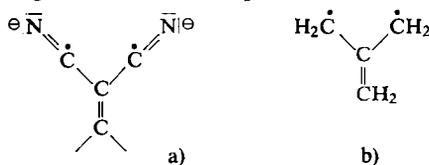
C. ZUR FRAGE DER STÖCHIOMETRIE

Zunächst fällt auf, daß die 1.1-Dicyan-äthylen- und 1.1.2-Tricyan-äthylen-Derivate nur 1 : 1- und nicht, wie z. B. Acrylnitril, 2 : 1-Nickelkomplexe bilden. Dies ist offenbar auf die hohe Elektronenaffinität dieser Liganden zurückzuführen. Durch die Elektronen-Rückgabebindung wird die Bindung Nickel-Ligand polarisiert, so daß die

Tendenz zur Anlagerung eines weiteren elektronenziehenden Liganden notwendigerweise geringer wird. Man kann diese Verbindungen auch als Elektronendonator-Acceptor- bzw. Charge-Transfer-Komplexe auffassen, in denen die Cyanäthylen-derivate vorwiegend als Acceptoren (A) fungieren. Im festen Zustand dürften die Komplexmoleküle entweder nach dem Schema $\text{Ni}-\text{A}\cdots\text{Ni}-\text{A}\cdots\text{Ni}-\text{A}$ oder nach $\text{Ni}\cdots\text{A}\cdots\text{Ni}\cdots\text{A}\cdots\text{Ni}\cdots\text{A}$ gepackt vorliegen, wobei intermolekulare Wechselwirkungen durch Punkte angedeutet sind. Dadurch wird das Nickelatom koordinativ stärker abgesättigt und die Gitterenergie des Komplexes erhöht.

D. RADIKALNATUR DER KOMPLEXE

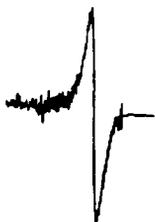
Die bisherige Betrachtung der Bindungsverhältnisse ist insofern unvollständig, als noch nicht berücksichtigt wurde, daß die hier vorliegenden Komplexliganden bei der Aufnahme von Elektronen ähnlich wie z. B. die Chinone in resonanzstabilisierte Anionen bzw. Dianionen übergehen können. Der Elektronenübergang vom Metall in die Liganden wird nun allgemein um so leichter erfolgen können, je tiefer die Energie des niedrigsten antibindenden Zustands gegenüber den Metallzuständen liegt. Dementsprechend führt z. B. die Reaktion von Tetracyanäthylen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sofort zur Oxydation des Nickels, ohne daß eine π -komplexe Zwischenstufe des Ni^0 faßbar wäre¹¹⁾. Es läßt sich abschätzen, daß in diesem Fall das bereits schwach bindende, niedrigste unbesetzte MO des Tetracyanäthylens unterhalb der Energie des isolierten Nickelatoms liegt. Bei den 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylen-Derivaten liegen die Energien der unbesetzten Ligandenzustände nahe den besetzten Nickelzuständen, so daß Ni^0 -Komplexe zwar noch existent sind, die Energieschwelle des Elektronenübergangs vom Nickel in die Liganden jedoch sehr niedrig ist. Unter diesem Gesichtspunkt erklärt sich auch die leicht erfolgende heterolytische Spaltung der Nickel-Ligand-Bindung in stark solvatisierenden Lösungsmitteln. Was die Elektronenstruktur der entstehenden Dianionen betrifft, so sollten diese im Sinne der einfachen Hückel-Theorie einen Singulett-Grundzustand besitzen, da die beiden Elektronen in das nicht-degenerierte, tiefste unbesetzte Orbital eingebaut werden. Berücksichtigt man aber rein qualitativ die gegenseitige Abstoßung der beiden Elektronen, so kommt man zu einer Elektronenverteilung (a) für das Dianion des 1.1-Dicyan-äthylens, die sicher einem energetisch tiefliegenden Zustand entspricht.



Es ist jedoch ersichtlich, daß das Ion a) eine dem Trimethylenmethyl b) äquivalente Elektronenverteilung besitzt. Nach der einfachen LCAO-MO-Theorie besitzt b) jedoch einen Triplett-Grundzustand. Die Dianionen a) sollten daher einen tiefliegenden Triplettzustand besitzen. Es ist zu erwarten, daß dieser nur wenig über der Energie des Singulett-Grundzustandes liegen wird und eine teilweise thermische Besetzung erfolgt. Durch diese Tatsache unterscheiden sich die Nickelkomplexe

¹¹⁾ G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, Chem. and Ind. 1961, 1270.

der 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylene wesentlich vom Bis-fumarnitril-nickel(0), da das Fumarnitril keinen ähnlich tiefliegenden Triplettzustand besitzt. Pyridinlösungen der Komplexe der 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylene zeigten in allen Fällen ein starkes EPR-Signal beim g -Faktor von etwa 2, wovon eine Feinstrukturauflösung noch nicht gelang (Abbild. 1).



Abbild. 1
EPR-Spektrum einer Lösung von
1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel in
Pyridin bei Raumtemperatur



Abbild. 2
EPR-Signal von polykristallinem
1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0)
bei Raumtemperatur

Die heterolytische Spaltung der Nickel-Ligand-Bindung durch stark solvatisierende Lösungsmittel führt somit zur Bildung von radikalartigen Anionen. Pyridinlösungen der Komplexe sind dementsprechend stark paramagnetisch mit Momenten > 3 B. M., die sich aus den Momenten des solvatisierten Ni^{II} -Ions und des Radikalanions zusammensetzen. Messungen an den festen Komplexen ergaben ebenfalls Paramagnetismus; die beobachteten Momente nehmen mit steigender Elektronenaffinität der Liganden zu (vgl. Tab. 6).

Tab. 6. Magnetische Eigenschaften

1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0)	0.78 ± 0.08 B. M.
1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen-nickel(0)	0.85 ± 0.1
1.1-Biphenyl-2.2-dicyan-äthylen-nickel(0)	1.0 ± 0.1
1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0)	2.1 ± 0.1

1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0) zeigt im festen Zustand ein EPR-Signal beim g -Faktor von etwa 2 (vgl. Abbild. 2), das offenbar durch Elektronen im tiefliegenden Triplettzustand verursacht wird. Die schwächer paramagnetischen Komplexe der 1.1-Dicyan-äthylen-Derivate ergaben in Pyridin zwar ebenfalls starke Signale, doch konnten bei den lösungsmittelfreien Verbindungen noch keine eindeutigen Effekte aufgefunden werden. Die hier erstmals beschriebenen Nickelkomplexe liegen somit gerade an der Grenze des Existenzbereiches von π -Komplexen des Ni^0 und Radikalanion-Salzen des Ni^{II} . In ursächlichem Zusammenhang mit der radikalartigen Natur der Komplexe dürften auch die folgenden Beobachtungen stehen: Läßt man auf die Komplexe unter Luftausschluß Acrylnitril einwirken, so werden sie rasch unter Freisetzung der entsprechenden Cyanäthylenderivate und Abscheidung von nickelhaltigem Polyacrylnitril zersetzt, in dem das Nickel im zweiwertigen Zustand vorliegt. Daraus folgt, daß ein Elektronenübergang vom Komplexmolekül zum

Acrylnitril unter Oxydation des Nickels stattgefunden haben mußte, bei dem die Komplexliganden als Ladungsüberträger fungierten.

Wir sind den Herren Dr. J. VOITLÄNDER und cand. phys. A. HEINZELMANN für die Durchführung der EPR-Messungen und den Herren cand. phys. A. SEPP und cand. phys. H. MÖDL für die magnetischen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Komplexe: Jeweils 2.5 g der Cyanäthylenderivate werden in 20 bis 30 ccm Benzol mit 3.5 ccm Nickelcarbonyl unter Sauerstoffausschluß in einem mit Intensivkühler versehenen Schlenk-Rohr im Ölbad zu gelindem Sieden erhitzt. Die Badtemperatur soll dabei 85° nicht übersteigen und wird zweckmäßigerweise thermostatisiert. Zur Aufnahme des bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxids dienen Gummiblasen von etwa 3 l Fassungsvermögen, die am Rückflußkühler über einen Hahn angeschlossen sind und falls erforderlich geleert werden können. Bereits kurz nach Reaktionsbeginn werden die Lösungen dunkelrot und es beginnen unter lebhafter Kohlenoxidentwicklung dunkelrote bis tiefviolette, feinkristalline Komplexe auszufallen. Nach 3–5 stdg. Reaktionsdauer werden diese unter peinlichstem Luftausschluß auf einer Glasfritte abgesaugt und ebenfalls unter Luftausschluß mit trockenem Benzol gewaschen. Danach werden sie an der Ölpumpe von noch anhaftendem Lösungsmittel befreit und in einer Abfüllvorrichtung unter Luftausschluß in kleine Röhrchen eingefüllt, die abgeschmolzen werden. Die Ausbeuten betragen je nach der Reaktionsdauer 40–70% der Th., bez. auf eingesetztes Cyanäthyl. Um die Bildung von elementarem Nickel durch thermische Zersetzung des Nickelcarbonyls möglichst zurückzudrängen, darf man die Reaktionsdauer nicht wesentlich über die genannte Zeit ausdehnen. Alle Komplexe sind je nach dem Verteilungsgrad mehr oder weniger stark luftempfindlich. Im geschlossenen Rohr erhitzt, beginnen sie sich oberhalb von 100° langsam in Nickel und die organische Reaktionskomponente zu zersetzen.

Zur Analyse wurden die Substanzen in einem Gemisch von Wasser/Aceton/konz. Salzsäure in der Hitze zersetzt. Nach Abtrennung der organischen Anteile durch Extraktion mit Äther wurde die gravimetrische Nickelbestimmung wie üblich durchgeführt. Die organische Komponente wurde aus getrennten Einwaagen nach vorsichtiger Zersetzung durch Extraktion isoliert und direkt als solche gewogen. Die dabei gewonnenen Substanzproben wurden durch den Schmp. und durch IR-Analyse auf Reinheit geprüft.

Tab. 7. Eigenschaften und Analysen der Nickelkomplexe

Ligand	Komplex	Mol.-Gew.	Farbe	Ber.		Gef.	
				Ni	Org. Komp.	Ni	Org. Komp.
A	C ₁₀ H ₆ N ₂ Ni	212.9	violett	27.6	72.4	27.7	72.4
B	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Ni	289.0	violett	20.3	79.7	19.8	79.8
C	C ₁₆ H ₈ N ₂ Ni	287.0	violett	20.45	79.55	19.9	80.0
D	C ₁₁ H ₅ N ₃ Ni	223.9	dunkelrot	24.7	75.3	24.4	73.0

Als Komplexliganden wurden eingesetzt: 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen (A), 1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen (B), 1.1-Biphenylen-2.2-dicyan-äthylen (C) und 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen (D).

Infrarot-Spektren: Die Spektren wurden in Nujol- und Hostafion-Suspension aufgenommen. Die Banden im Bereich der CN- und C=C-Schwingungen zeigt Tab. 8.

Tab. 8. IR-Daten der Komplexe und Liganden im CN- und C=C-Bereich

Verbindung	CN (cm ⁻¹)	Banden im C=C-Bereich (cm ⁻¹)				
Ni-A	2212	1590		1493	1477	1453
A	2232	1595	1572	1493		1452
Ni-B	2222	1590		1484	1477	1439
B	2227	1595		1529	1486	1445
Ni-C	2222	1608	1590	1563	1481	1450
C	2216	1603	1582	1563		1453
Ni-D	2210	1592		1536	1493	1447
D	2227	1597	1582	1493		1447

Magnetische Messungen: Die Ergebnisse (Tab. 9) 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. Die Komplexe der 1.1-Dicyan-äthylen-Derivate konnten nicht völlig frei von ferromagnetischen Verunreinigungen erhalten werden; die Messungen wurden daher bei verschiedenen Feldstärken durchgeführt und der ferromagnetische Anteil eliminiert.

Tab. 9. Ergebnisse der magnetischen Messungen

Nickelkomplex mit	1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen	1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen	1.1-Biphenyl-2.2-dicyan-äthylen	1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen
Gemessene Suszeptibilitäten ($10^6 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) und Meßtemperaturen (°Kelvin)	0.54 ± 0.04 291°	0.93 ± 0.09 293°	0.8 ± 0.15 296°	6.0 ± 0.6 296°
	1.04 ± 0.04 193°	1.3 ± 0.1 193°	1.6 ± 0.3 192°	9.1 ± 0.9 190°
	2.51 ± 0.04 90°	2.3 ± 0.1 90°	2.4 ± 0.5 90°	15.0 ± 1.5 90°
Berechnete diamagnetische Korrektur ($10^6 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	-0.57	-0.59	-0.50	-0.42
Θ (°Kelvin)	-22 ± 10	-50 ± 30	-65 ± 20	-60 ± 15
Magnetisches Moment (B. M.)	0.78 ± 0.08	0.85 ± 0.1	1.0 ± 0.1	2.1 ± 0.1