

GERHARD N. SCHRAUZER und JOSEF KOHNLE

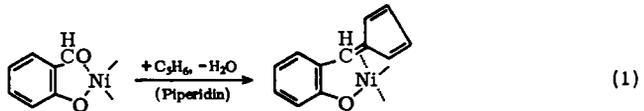
Zur Kenntnis eines Nickel(II)-chelates mit Kubanstruktur<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Februar 1964)

Bei der Kondensation von Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) mit Cyclopentadien in Methanol entsteht an Stelle eines Nickelkomplexes des *o*-Hydroxyphenylfulvens ein tetrameres, benzollösliches Ni<sup>II</sup>-Chelat, für das eine Kubanstruktur vorgeschlagen wird.

Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) mit primären Aminen unter Bildung von Chelaten der Salicylalimine reagiert<sup>2)</sup>, interessierte uns, ob eine analoge Kondensation auch mit Cyclopentadien erfolgt. Gemäß Gl. (1) sollte dabei ein Nickelkomplex des *o*-Hydroxy-phenylfulvens entstehen:



Bei der Durchführung der Reaktion in Methanol mit Piperidin als Katalysator ging das Ausgangsmaterial langsam in Lösung, und es trat eine Gelbrotfärbung auf, aus der auf die erwartete Fulvenbildung zu schließen war, zumal eine ähnliche Färbung auch bei der basenkatalysierten Reaktion von Salicylaldehyd mit Cyclopentadien beobachtet wird. Das gewünschte Chelat des *o*-Hydroxy-phenylfulvens ließ sich indes nicht isolieren. Stattdessen kristallisierte ein grünes Nickelchelate der Zusammensetzung Ni<sub>4</sub>C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>16</sub> aus, über dessen Konstitution im folgenden berichtet wird.

EIGENSCHAFTEN UND KONSTITUTION DES NICKEL(II)-CHELATES I

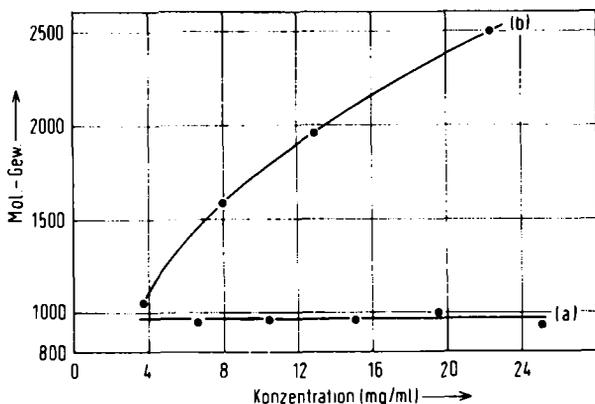
Kryoskopischen Bestimmungen zufolge bildet I in Benzol Einheiten, die vier Ni<sup>II</sup>-Ionen enthalten. Da das beobachtete Molekulargewicht konzentrationsunabhängig ist, kann es sich hierbei nicht um eine reversible Assoziatbildung handeln (s. Abbild. 1).

Das IR-Spektrum von I ähnelt dem von Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II). Die Carbonylfrequenz liegt bei 1639/cm und ist gegenüber der von Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) um 22/cm niederfrequenter, was auf eine etwas höhere Stabilität des Nickel-Salicylaldehyd-Chelatrings in I hindeutet. Bei der thermischen Zersetzung spaltet I zunächst Methanol ab; die Anwesenheit von koordinativ gebundenem Methanol gibt sich im IR-Spektrum unter anderem durch die intensive und verbreiterte C—O-Deformationsschwingung bei 1048/cm zu erkennen. Komplex I kommt demnach die Zusammensetzung eines „Salicylaldehydato-nickel(II)-metha-

<sup>1)</sup> III. Mitteil. der Serie „Chemie der Metall-Koordinationsverbindungen“; II. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER und V. MAYWEG, Z. Naturforsch. 19b, 192 [1964].

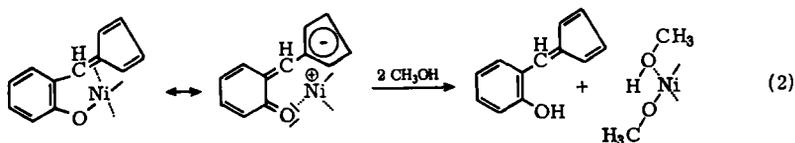
<sup>2)</sup> F. ZETZSCHE und H. SILBERMANN, Helv. chim. Acta 8, 600 [1925].

nol-methylats“ der Formel  $(C_7H_5O_2NiOCH_3 \cdot CH_3OH)_4$  ( $C_7H_5O_2 =$  Salicylaldehyd-Anion) zu. Seine Bildung wird verständlich, wenn man annimmt, daß der nach Gl. (1) intermediär entstehende Komplex des *o*-Hydroxy-phenylfulvens unter den Reak-



Abbild. 1. Abhängigkeit des Molekulargewichtes von I (Kurve a) und von Komplex A (Kurve b) von der Konzentration in Benzol

tionsbedingungen solvolysiert wird [Gl. (2)]. Tatsächlich gelang es uns auch nicht, ein  $Ni^{II}$ -Chelat dieses Liganden z. B. durch Umsetzung des Natriumsalzes des *o*-Hydroxy-phenylfulvens mit Nickelchlorid in Methanol zu erhalten. Die Fulven-gruppe besitzt demnach keine hinreichend starke Chelatbildungstendenz. — I ist



erwartungsgemäß paramagnetisch ( $\mu_{\text{eff.}} = 3.4 \pm 0.1$  B. M.); die Exaltation des aufgefundenen magnetischen Moments ist auf Bahnmoment-Beiträge zurückzuführen, wie sie auch in anderen oktaedrischen  $Ni^{II}$ -Chelaten beobachtet werden<sup>3)</sup>. Im Elektrenspektrum zeigt I die d-d-Übergänge oktaedrischer  $Ni^{II}$ -Komplexe. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Energien und Intensitäten der Übergänge praktisch gleich mit denen im Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II).

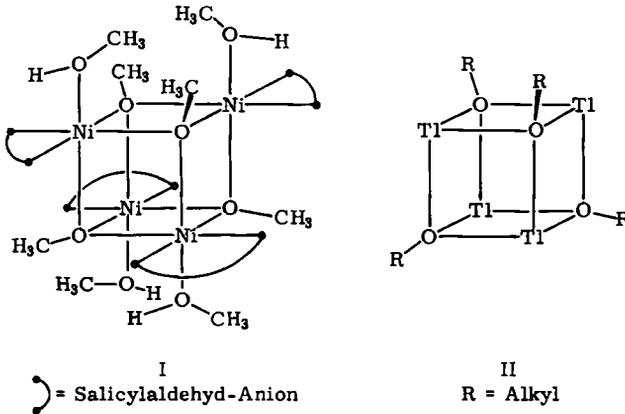
d-d-Übergänge beim Komplex I (in  $CHCl_3$ ) und beim Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) (in  $CH_3OH$ )<sup>4)</sup> (Wellenlängen in  $m\mu$ , molare Extinktionskoeffizienten in Klammern)

Komplex I	Bis(salicylaldehydato)- diaquo-nickel(II)
1070 (5.5)	1115 (6.5)
930 (4.0)	975 (4.3)
730 (~2)	760 (4.7)
630 (6.0)	645 (8.0)

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. A. E. MARTELL und M. CALVIN, „Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen“, S. 197, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1958.

<sup>4)</sup> G. MAKI, J. chem. Physics **29**, 162 [1958].

Wie die Röntgenstrukturbestimmung an Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) ergab, befinden sich die Nickelionen in einem etwas verzerrten oktaedrischem Ligan­denfeld mit einem mittleren Ni—O-Abstand von 2.03 Å<sup>5)</sup>. Daraus muß man schließen, daß die vier Nickel-Ionen in Komplex I ebenfalls in einem Oktaederfeld eingebaut sind, mit ungefähr den gleichen Ni—O-Abständen. Damit ist für I als einzig mögliche Struktur die eines „Kubans“ vorzuschlagen (Struktur I). Kubanstrukturen waren bei Ni<sup>II</sup>-Komplexen bisher nicht bekannt, wurden aber für Tl<sup>I</sup>-Alkoholate nachgewiesen<sup>6)</sup> (Struktur II) und für die tetrameren, benzollöslichen Aluminiumalkoholate wahrscheinlich gemacht<sup>7)</sup>.



Wie bereits erwähnt, spaltet I beim Erhitzen Methanol ab. Als Rückstand verbleibt ein paramagnetischer ( $\mu_{\text{eff}} = 3.4 \pm 0.1$  B. M.), benzollöslicher, gelber, glasiger Komplex (A) der Zusammensetzung  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NiOCH}_3)_x$ , dessen Molekulargewicht stark konzentrationsabhängig ist und bei  $c = 20$  mg/ml bereits den Wert 2000 überschreitet (s. Abbild. 1). In dieser Verbindung müssen über die Sauerstoffatome der Salicylaldehyd-Anionen und die Ni<sup>II</sup>-Ionen verkettete Kubaneinheiten vorliegen, damit die Nickel-Ionen die Koordinationszahl 6 erreichen. Komplex A verwandelt sich in Benzol auf Zusatz von Methanol langsam quantitativ in Komplex I zurück. Es ist bemerkenswert, daß eine ähnliche Resolvatisierung mit anderen Alkoholen etwa mit Äthanol oder Propanol, nicht stattfindet. Auch Stickstoffbasen wirken auf I nur langsam ein; mehrstündiges Rückflußkochen einer Suspension von I in wäßrigem Ammoniak liefert geringe Mengen Bis(salicylaldehydato)-nickel(II).

Obwohl die meisten oktaedrischen Nickelchelate mit Dimethylglyoxim rasch unter Bildung von Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) reagieren, setzt sich I nur sehr träge um, wobei für diesen Vorgang ein parabolisches Zeitgesetz befolgt wird (s. Abbild. 2). Hieraus ist auf eine geschwindigkeitsbestimmende Diffusion eines Reaktionspartners durch eine sich ständig verdickende Schicht von Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) zu schließen; die Aktivierungsenergie wurde zu rund 8 kcal ermittelt. Demgegenüber

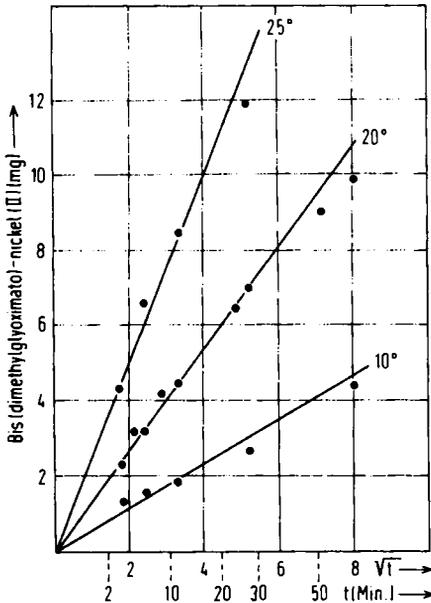
<sup>5)</sup> E. C. LINGAFELTER, J. D. BREAZEALE und J. M. STEWART, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 785 [1957].

<sup>6)</sup> L. F. DAHL, Privatmitteil. an B. L. AMMA<sup>7)</sup> (1962).

<sup>7)</sup> E. L. AMMA, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 779 [1963].

reagieren Bis(*N*-alkyl-salicylaldiminato)-nickel(II)-chelate unter den gleichen Bedingungen nach zweiter Ordnung<sup>8)</sup>, mit einer Aktivierungsenergie von 17 kcal.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es uns nicht gelang, zu I analoge Komplexe durch Umsetzung von Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Äthanol, Propanol oder Butanol zu erhalten. Auch die Reaktion von Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) mit Natriummethylat führte nicht zu einem mit I identischen Produkt. Wir schließen daraus, daß die Bildung des Kuban-komplexes durch die milden Bedingungen begünstigt wird, unter denen die Abspaltung eines Salicylaldehyd-Anions erfolgt.



Abbild. 2  
Befolgung eines parabolischen Zeitgesetzes bei der Reaktion von Komplex I mit Dimethylglyoxim in absol. Tetrahydrofuran; die gebildete Menge (mg) an Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) ist gegen  $\sqrt{t}$  aufgetragen

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von I:* 20 g Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II), dargestellt nach G. N. TYSON und S. C. ADAMS<sup>9)</sup>, werden in 150 ccm absol. Methanol aufgeschlämmt, mit 20 ccm frisch dest. Cyclopentadien und 1 ccm Piperidin versetzt und bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluß erhitzt. Aus der gelblichroten Reaktionslösung fallen nach einiger Zeit grüne Kristalle, die beim Umkristallisieren aus Benzol/Methanol die Lösungsmittel einschließen und diese bei mehrstdg. Erhitzen auf 40° i. Vak. wieder abgeben. Ausb. an I 9.5 g ( $\cong$  66% d. Th.).

$C_{36}H_{48}Ni_4O_{16}$  (971.6) Ber. C 44.50 H 4.98 Ni 24.17 O 26.35  
Gef. C 44.40 H 4.89 Ni 24.20 O 26.40  
Mol.-Gew. 965 (kryoskop. in Benzol)

I färbt sich oberhalb von 150° gelb und bei über 200° schwarz.

<sup>8)</sup> Unveröffentlichte Messungen, G. N. SCHRAUZER und P. GLOCKNER.

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **62**, 1128 [1940].

*IR-Spektrum:* (Banden im Bereich von 3500–700/cm; in KBr; die Intensitäten sind durch Zahlen von 1–10 gekennzeichnet.) 3401 (6), 3226–3210 (breit, 5), 3030 (4), 2924 (4), 2890 (sh, 3), 2817 (4), 2786 (sh, 3), 1681 (7), 1639 (10), 1613 (sh, 8), 1587 (2), 1536 (8), 1466 (7), 1449 (8), 1441 (7), 1408 (6), 1355 (3), 1316 (6), 1244 (3), 1199 (2), 1181 (3), 1171 (6), 1149 (8), 1125 (6), 1048 (9), 1032 (sh, 4), 908 (7), 855 (2), 763 (7), 735 (5).

*Elektronenspektrum:* Die in der Tabelle angegebenen d-d-Übergänge stammen aus einem mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer vom Typ Spectracord 4000 A aufgenommenen Spektrum.

*Darstellung von  $(CH_3ONiC_7H_5O_2)_x$  (Komplex A):* 5 g I werden in Ölpumpenvak. 24 Stdn. auf 160° erhitzt, wobei sich *Methanol* (nachgewiesen durch Gaschromatographie und das Protonenresonanzspektrum) abspaltet. Komplex A ist nichtkristallin und fällt aus konz. Benzollösungen in glasigen, gelben Schuppen an.

$(C_8H_9NiO_3)_x$  (210.8)<sub>x</sub> Ber. C 45.57 H 3.82 Ni 27.84

Gef. C 45.31 H 3.95 Ni 27.67

(Mol.-Gew. vgl. Abbild. 1 Kurve (b)).

Komplex A färbt sich beim Erwärmen auf über 200° schwarz. Das Infrarotspektrum (in KBr) ähnelt dem von I. Die C=O-Frequenz liegt bei 1639, die C–O-Deformationsschwingung mit gegenüber I geschwächter Intensität bei 1036/cm.

*Magnetische Messungen*<sup>10)</sup>: Die paramagnetischen Suszeptibilitäten von Lösungen der Komplexe I und A wurden aus der Verschiebung des Benzol-Signals im Protonenresonanzspektrum<sup>11)</sup> bestimmt.

*Kinetik der Reaktion von I mit Dimethylglyoxim:* Die Messungen erfolgten bei 10, 20 und 25°. Dabei wurden jeweils 5 ccm einer Lösung von 0.486 g I in absol. Tetrahydrofuran mit 10 ccm einer Lösung von 0.460 g Dimethylglyoxim im gleichen Solvens vereinigt und die ausgefallenen Mengen an Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) nach verschiedenen Zeiten (z. B. nach 3, 6, 11, 27 und 65 Min.) gravimetrisch bestimmt. Für jeden Meßpunkt wurde ein eigener Versuch angestellt; die Reaktionsgefäße wurden während der Wartezeit geschüttelt. Verminderung der Ausgangskonzentration der Komplexlösung auf 0.243 g/5 ccm und der Dimethylglyoximlösung auf 0.345 g/10 ccm veränderte die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Die Ergebnisse sind in Abbild. 2 graphisch wiedergegeben.

<sup>10)</sup> Durchgeführt von Herrn Dipl.-chem. K.-E. SCHWARZHANS.

<sup>11)</sup> Vgl. D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1959, 2003 sowie H. P. FRITZ und K.-E. SCHWARZHANS, J. organometallic Chem. [Amsterdam] 1, 208 [1964].