

Hans Bock und Heindirk tom Dieck<sup>1)</sup>

Reaktionen von Metall(0)-Verbindungen mit Stickstoff- $\pi$ -Systemen, II<sup>2)</sup>

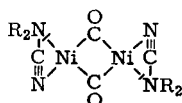
## Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Mai 1965)



Aus Dialkylcyanamiden  $R_2N-CN$  und Nickeltetracarbonyl entstehen Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle, deren ungewöhnliche Struktur



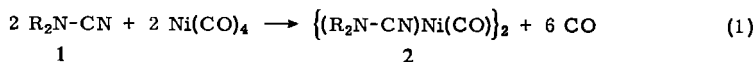
wir aus Molekulargewicht, chemischen Reaktionen, Diamagnetismus, Dipolmomenten sowie aus <sup>1</sup>H-Kernresonanz-, Elektronen- und Schwingungsspektren folgern.



Nichtaromatische Kohlenstoff- $\pi$ -Systeme vermögen nullwertige Metalle auf vielfältige Art zu stabilisieren. Entsprechende Metall(0)-Verbindungen mit Stickstoff- $\pi$ -Systemen sind demgegenüber nur in Einzelfällen<sup>3)</sup> bekannt geworden. So bieten Dialkylcyanamide als Nickel(0)-komplex-Liganden<sup>2)</sup> außer dem freien Elektronenpaar am Amin-Stickstoff die  $\pi$ -Elektronen ihres  $C\equiv N$ -Systems zur dativen Bindung an. Im folgenden wird über sterische und elektronische Substituenteneffekte auf die Komplexbildungsfähigkeit substituierter Cyanamide sowie über Eigenschaften und Struktur der mit Nickel-tetracarbonyl entstehenden Metall(0)-Verbindungen berichtet.

### A. Darstellung und Reaktionen von Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen

Dialkylcyanamide **1** reagieren mit siedendem Nickel-tetracarbonyl (Sdp. 43°) unter langsamer Kohlenoxidentwicklung zu gelben bis orangefarbenen, luftempfindlichen Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen **2**:



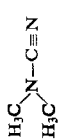
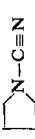

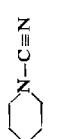

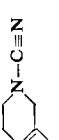
Tab. 1 gibt die Reaktionsbedingungen an, denen **1a—m** unterworfen wurden, um Komplexbildung zu erzielen. Danach lassen sich gute Ausbeuten an **2** nur durch thermische Reaktion ohne Lösungsmittel erzielen.

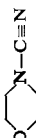
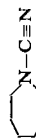

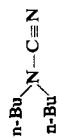



<sup>1)</sup> Diplomarb. H. tom Dieck, Univ. München 1964.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: H. Bock, *Angew. Chem.* **74**, 695 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 550 (1962), zugleich XIX. Mitteil. „Über Untersuchungen an Stickstoffverbindungen“. XVIII. Mitteil.: H. Bock und K.-L. Kompa, *Angew. Chem.* **77**, 807 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 783 (1965).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. J. P. Kleiman und M. Dubeck, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1544 (1963); E. I. du Pont de Nemours & Co. (J. C. Kauer), *Amer. Pat.* 2.882.268 (1959), C. A. **53**, 16966<sup>c</sup> (1959), oder R. B. King und M. B. Bisnette, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5694 (1964).

Tab. 1. Daten zur Darstellung von Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen

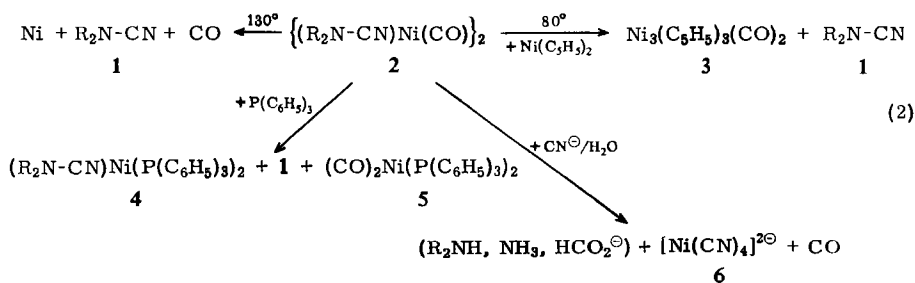
Nr.	Ligand $R_2N-C\equiv N$ <b>1</b>	Lösungs- mittel	Reaktionsbedingungen Bad- Temp. (Stdn.)	Zeit (Stdn.)	Nr. $\{(R_2NCN)Ni(CO)\}_2$ <b>2</b>	Ni(0)-Komplex Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<b>1a</b>		— — —	43–50° 85° 25° + UV	12 1.5 12	gelbe oder orangefarbene Kristalle <b>2a</b>	70 99 — <sup>a)</sup>	$C_8H_{12}N_4Ni_2O_2$ (313.6)	Ber. 30.64 3.86 17.86 Gef. 30.65 4.01 17.85
<b>1b</b>		—	43–50°	36	gelbe Kristalle <b>2b</b>	82	$C_{12}H_{16}N_4Ni_2O_2$ (365.7)	Ber. 39.41 4.41 15.32 Gef. 40.87 4.96 15.91
<b>1c</b>		— Benzol	43–70° 43–50°	2 36	— —	— — <sup>b)</sup>	—	—
<b>1d</b>		— Äthanol Benzol	50–55° 50° 43–50°	12 12 16	orangefarbene Kristalle <b>2d</b>	77 16 3	$C_{14}H_{20}N_4Ni_2O_2$ (393.8)	Ber. 42.71 5.12 14.23 Gef. 42.31 5.04 14.54
<b>1e</b>		— Äthanol	43–50° 43–50°	4 14	— orangefarbene Kristalle <b>2e</b>	— 3 — <sup>b)</sup>	—	Produkt pyrophor, durch IR charakterisiert
<b>1f</b>		—	43–50°	15	orangefarbene Kristalle <b>2f</b>	24	$C_{22}H_{20}N_4Ni_2O_2$ (489.8)	Ber. 53.94 4.12 11.44 Gef. 53.16 4.32 11.57

<b>1g</b>		—	43—50°	10	2 g orangefarbene Kristalle	84	122—126°	$C_{12}H_{16}N_4Ni_2O_4$ (397.7)	Ber. 36.24 Gef. 36.59	4.06 4.64	14.09 15.93
<b>1h</b>		—	43—50°	12	2h orangefarbene Kristalle	59	ab 110°	$C_{16}H_{24}N_4Ni_2O_2$ (421.8)	Ber. 45.56 Gef. 45.84	5.74 5.87	13.28 13.61
<b>1i</b>		Benzol —	43—50° 43—50°	5 12	— —	— — <sup>a)</sup> — <sup>c)</sup>	— —	— —	— —	— —	— —
<b>1j</b>		—	43—50°	6	—	— <sup>c)</sup>	—	—	—	—	—
<b>1k</b>		Benzol	50—55°	—	—	— <sup>a)</sup>	—	—	—	—	—
<b>1l</b>		Äthanol	50—55°	8	—	— <sup>c)</sup>	—	—	—	—	—
<b>1m</b>		Benzol	38—46°	10	—	— <sup>d)</sup>	—	—	—	—	—

a) Keine Reaktion. b) Tiefrote Lösung. c) Zers. d) Polymerisation.

Ein Vergleich der Dialkylcyanamide **1c**, **1d**, **1e** und **1f** zeigt, daß die Komplexbildung empfindlich vom Raumbedarf der Alkylgruppen R abhängt: So reagierte bereits die Diäthylverbindung **1c** mit Nickeltetracarbonyl nur zu einer tiefroten Lösung, in der sich ein Komplex **2c** nicht sicher nachweisen ließ. Bei der Reaktion mit *N*-Cyan-piperidin (**1d**) stören dagegen die durch Ringschluß an freier Rotation gehinderten  $\beta$ -ständigen Methylengruppen nicht mehr: die Ausbeute an **2d** beträgt 77%. Eine Methylgruppe in der  $\alpha$ -Position des Piperidinringes (**1e**) mindert die Ausbeute wiederum beträchtlich, während der Einfluß  $\beta$ -ständiger Substituenten gering bleibt (**1f**). Längerkettige, frei drehbare Alkylreste (**1j**, **1k**) unterbinden die Komplexbildung völlig, desgleichen Substituenten, die das Elektronenpaar am Aminstickstoff mesomer beanspruchen (**1l**). Der Einfluß der Ringgröße auf die Komplexbildungsfähigkeit cyclischer Alkylcyanamide wurde an Sieben-, Sechs-, Fünf- und Dreiringen untersucht: Während sich **1h**, **1d** und **1b** in ihrer Reaktivität kaum unterscheiden, wird das aus Norbornen und Cyanazid erhältliche *N*-Cyan-aziridin **1i**<sup>4)</sup> unter den Reaktionsbedingungen langsam zersetzt.

Alle Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle **2** (Tab. 1) sind unter Substanzverlusten aus stickstoffgesättigtem Benzol umkristallisierbar; in den extrem luft- und temperatur-empfindlichen Lösungen liegen die Komplexe **2** nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen dimer vor. Bei einer quantitativen thermischen Zersetzung in der Hochvakuumapparatur entstehen Nickel, Dialkylcyanamid und Kohlenoxid im Verhältnis 1 : 1 : 1 (vgl. Formelschema (2)), was zugleich belegt, daß der Ligand im Metallkomplex chemisch unverändert vorliegt. Aus der Umsetzung mit Bis(cyclopentadienyl)-nickel in siedendem Benzol läßt sich neben freiem **1** wenig Tris(cyclopentadienyl)-trinickeldicarbonyl (**3**)<sup>5)</sup> isolieren. Der Versuch, die dimeren Komplexe **2**



mit Triphenylphosphin zu spalten, ergibt neben freiem **1** und Nickel(0)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl (**5**)<sup>6)</sup> einen orangefarbenen, pyrophoren Komplex der vermutlichen Struktur **4**. Sauerstofffreie wäßrige Cyanid-Lösungen zersetzen **2** vollständig zu Tetracyano-nickelat(II) (**6**), Hydrolyse- und Reduktionsprodukten der Cyanamide **1** und Kohlenmonoxid. Die momentan erfolgende Umlagerung von **2** in Halogenkohlenwasserstoffen läßt sich infrarotspektroskopisch verfolgen und deuten (vgl. Abschnitt B).

<sup>4)</sup> F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4506 (1964).

<sup>5)</sup> E. O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. **91**, 1725 (1958).

<sup>6)</sup> L. S. Meriwether und M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4200 (1959).

## B. Physikalische Messungen an Dialkylcyanamiden und Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen

Die Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle **2** sind wie erwartet diamagnetisch; Temperaturabhängigkeit sowie Fehlergrenzen der auf der magnetischen Waage bestimmten<sup>7)</sup> Grammsuszeptibilitäten von **2a** und **2d** (Tab. 2) sind durch geringe para- (Ni<sup>2+</sup>) und ferromagnetische (Ni-Metall) Verunreinigungen bedingt.

Tab. 2. Diamagnetische Grammsuszeptibilitäten  $\chi_g$  der Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle **2a** und **2d**

Verbindung	$T$ (°K)	$\chi_g \cdot 10^6$ (g <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> )
<b>2a</b>	294	-0.34 $\pm$ 0.05
	90	-0.28 $\pm$ 0.05
<b>2d</b>	294	-0.38 $\pm$ 0.12
	90	-0.16 $\pm$ 0.12

In Lösung läßt sich der Diamagnetismus von **2** aus den Kernresonanzspektren beweisen, da innerer und äußerer Benzol-Standard übereinstimmen und nicht — wie bei Anwesenheit paramagnetischer Teilchen zu erwarten wäre<sup>8)</sup> — gegeneinander verschoben sind.

Die <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren (Tab. 3) wurden zur Verbesserung der Löslichkeit von **2** in Benzol mit geringen Dialkylcyanamid-Zusätzen aufgenommen, wobei durch diesen neuen inneren Standard zugleich die veränderte Protonenabschirmung im Komplex deutlich zutage tritt (Abbild. 1).

Tab. 3. <sup>1</sup>H-Kernresonanzsignale von Dialkylcyanamiden **1** und Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen **2** in Benzol bei 60 MHz (chemische Verschiebungen in  $\tau$ , bez. auf Benzol als inneren Standard)

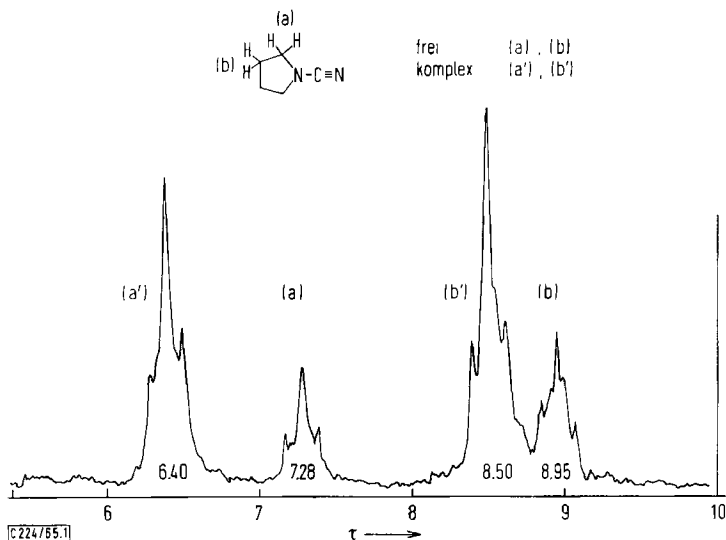
Verbindung	Konzentration (% in Benzol)	Chemische Verschiebung (a) *)	Chemische Verschiebung (b) **)
<b>1d</b>	20	7.3	8.9
<b>1d</b>	$\sim$ 1	7.4	9.0
<b>2d</b>	$\sim$ 0.5	6.4	8.6
<b>1b</b>	65	6.92	8.45
<b>1b</b>	20	7.22	8.85
<b>1b</b>	$\sim$ 1	7.29	8.94
<b>2b</b>	$\sim$ 3	6.40	8.50
<b>1a</b>	$\sim$ 1	8.05	—
<b>2a</b>	$\sim$ 2	7.11	—

\*)  $\alpha$ -Protonen. \*\*)  $\beta$ -Protonen.

Die  $\alpha$ -Methylen-Protonensignale (a) werden weiter nach niederer Feldstärke verschoben als die Protonensignale der zum Amin-Stickstoff  $\beta$ -ständigen Methylen-

<sup>7)</sup> Die magnetischen Messungen führte Herr Dr. H. Mödl im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München aus.

<sup>8)</sup> H. P. Fritz und K.-E. Schwarzhanz, J. organometal. Chem. **1**, 208 (1964); D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2003, sowie H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. **19b**, 280 (1964).



Abbild. 1.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum eines 1:3-Gemisches von **1b** und **2b** in Benzol bei 60 MHz (chemische Verschiebung in  $\tau$ , bez. auf Benzol als inneren Standard)

gruppen (b): Durch die Komplexbildung über das freie Elektronenpaar nimmt der Amin-Stickstoff formal eine positive Ladung an, wodurch die Abschirmung der benachbarten  $\alpha$ -Protonen (a) stärker vermindert wird.

Die Elektronenspektren der Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyl **2** enthalten im Bereich von 20000–45000/cm offenbar drei sich überschneidende Banden, deren Lage und Extinktion (Abbild. 2 und Tab. 4) durch eine Gauss-Kurven-Analyse (vgl. Versuchsteil) angenähert wurde.

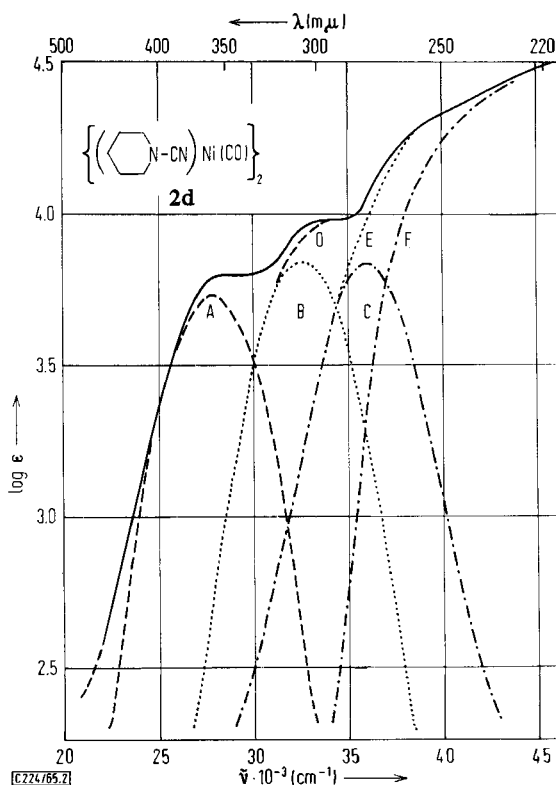
Tab. 4. Durch Gauss-Kurven-Analyse angenäherte Absorptionsmaxima  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), molare Extinktionen  $\epsilon_{\max}$  (1000  $\text{cm}^2/\text{Mol}$ ) und zugehörige Anregungsenergien  $E_A$  (eV) von **2d**

	A	B	C
$\nu_{\max}$	27800	32600	36000
$\epsilon_{\max}$	5350	6700	6600
$E_A$	3.45	4.03	4.47

Die Absorptionsbanden A und B bestätigen eine  $d^{10}$ -Konfiguration des nullwertigen Zentralmetalls: Bei den hohen Maximalextinktionen (Tab. 4) kann die Farbe der Komplexe **2** nicht auf einem verbotenen Übergang zwischen zwei Metallorbitalen beruhen. Da andererseits die  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von  $\text{C}\equiv\text{N}$ - und  $\text{C}=\text{O}$ -Liganden allgemein wesentlich größer sind — so absorbieren Dialkylcyanamide erst oberhalb von 45000/cm<sup>9)</sup> — dürften die beiden langwelligen Banden

<sup>9)</sup> J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich, Z. physik. Chem. **21**, 185 (1959).

A und B den beiden charge transfer-Übergängen Metall $\rightarrow$ Ligand zuzuordnen sein. Bande C wird über die Differenzkurven D und E naturgemäß nur in grober Näherung erhalten.



Abbild. 2. Elektronenspektrum von **2d** mit berechneten Gauss-Kurven A, B, C und Differenzabsorptionen D, E, F

Die Dialkylcyanamide sind außerordentlich polare Verbindungen mit Dipolmomenten bis zu 5 Debye-Einheiten (Tab. 5). Daher sollten die Dipolmomente der korrespondierenden Komplexe **2**, die zwei Cyanamid-Liganden je Molekül enthalten, eine Aussage über die räumliche Lage der beiden starken Liganden-Dipole zueinander und damit über die Symmetrie des Gesamtmoleküls ermöglichen.

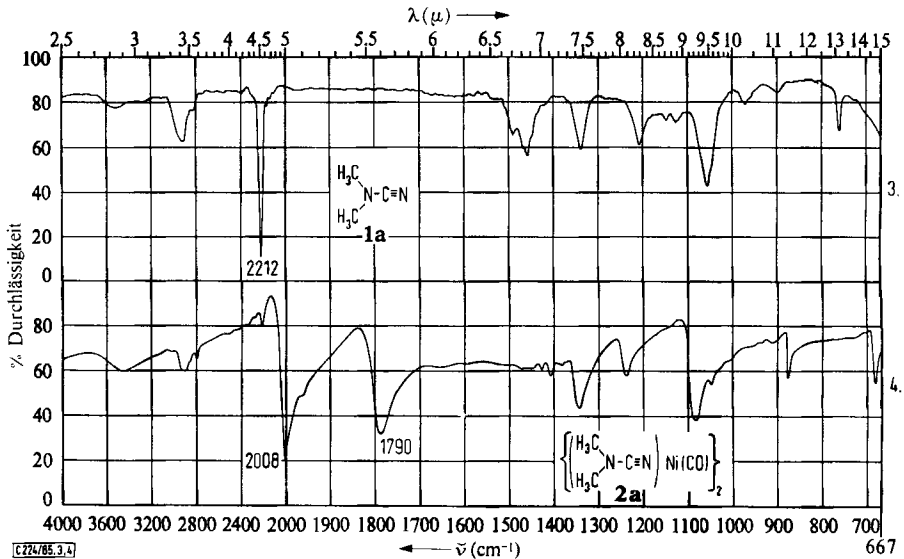
Die Streuung der in Tab. 5 angegebenen Werte erklärt sich aus der extremen Luft- und Temperaturempfindlichkeit der Lösungen von **2**, doch sind für dimere Komplexmoleküle ohne Inversionszentrum wesentlich höhere Dipolmomente zu erwarten. Für ein Gemisch zweier Isomerer mit  $C_{2v}$ - sowie  $C_{2h}$ -Symmetrie ergaben sich bislang keinerlei Anhaltspunkte.

Tab. 5. Dipolmomente von Dialkylcyanamiden **1** und Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen **2** in Benzol bei 25°

$R_2N-CN$	$\mu$ (D)	$\{(R_2N-CN)Ni(CO)\}_2$	$\mu$ (D)
<b>1a</b>	4.36	<b>2a</b>	1.08 *)
		<b>2a</b>	0.48
		<b>2a</b>	0.39
<b>1b</b>	4.85	<b>2b</b>	2.12 *)
<b>1d</b>	4.65	<b>2d</b>	1.57 *)
		<b>2d</b>	1.53 *)

\*) Meßlösung zeigte geringe Zersetzung.

Ein Vergleich der Schwingungsspektren von Dialkylcyanamiden **1** (Abbild. 3) und ihrer Nickel-Komplexe **2** (Abbild. 4) läßt erkennen, daß die charakteristische anti-symmetrische  $N-C\equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenz bei 2210/cm — die einzige intensive Absorption von **1** im Mehrfachbindungsbereich<sup>10)</sup> — durch die Komplexbildung

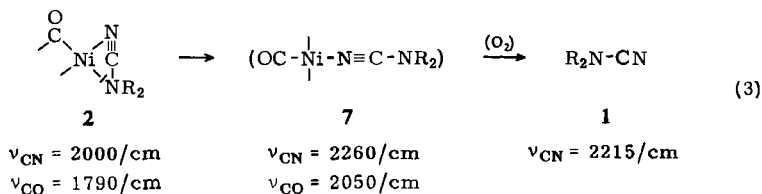
Abbild. 3. Schwingungsspektrum von **1a** (Kapillarschicht)Abbild. 4. Schwingungsspektrum von **2a** (in KBr)

auf 2000/cm (!) absinkt. Der hierdurch angezeigte erhebliche Rückgang der CN-Bindungsordnung belegt in Analogie zu Olefin- und Acetylen-Komplexen<sup>11)</sup> erstmals eine Metall-Ligand-Bindung mit einem nichtaromatischen Stickstoff- $\pi$ -System. Daß in den Komplexen **2** nicht das freie Elektronenpaar der Nitrilgruppe bindet, zeigt auch die auf Zusatz von Halogenkohlenwasserstoffen zu Lösungen von **2** in inerten Lösungsmitteln infrarotspektroskopisch beobachtete Umlagerung (3):

<sup>10)</sup> F. B. Brown und W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta [London] **19**, 915 (1963).

<sup>11)</sup> Vgl. beispielsweise D. M. Adams und J. Chatt, Chem. and Ind. **1960**, 149; J. Chatt, L. A. Duncanson und R. G. Guy, ebenda **1959**, 430.





Diese läßt sich so erklären, daß intermediär ein instabiler und daher nicht in Substanz isolierter Komplex **7** mit der üblichen Koordination über den Nitril-Stickstoff entsteht, wie sich durch eine *Erhöhung*<sup>12)</sup> der antisymmetrischen N—C≡N-Valenzschwingungsfrequenz zu erkennen gibt. Bei Luftzutritt erfolgt Zersetzung zu **1**.

Im Mehrfachbindungsbereich besitzen alle Komplexe **2** eine zweite intensive Absorption bei 1790/cm mit konstantem Intensitätsverhältnis zur antisymmetrischen N—C≡N-Valenzschwingungsbande (Abb. 4 und Tab. 6). Diese Bande wird mit folgenden Argumenten einer Carbonylbrücke zugeordnet: Die Verbindungen **2** können nur CN- oder CO-Mehrfachbindungen enthalten. C=N-Doppelbindungen absorbieren jedoch bei niedrigeren Frequenzen (1630—1700/cm<sup>13)</sup>), endständig komplexierte

Tab. 6. Valenzschwingungsfrequenzen der Mehrfachbindungssysteme in Dialkylcyanamiden **1** und Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonylen **2** sowie deren relative Intensitäten  $I_{\text{CO}}/I_{\text{CN}}$  (Frequenzen in cm<sup>-1</sup>, Messungen in Nujol/Hostafion-Suspensionen)

Nr.	Ligand	<b>1</b>	<b>2</b>		$I_{\text{CO}}/I_{\text{CN}}$
		$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{CO}}$	
<b>1a</b>	Dimethylcyanamid	2212 2220 <sup>a)</sup>	2008 <sup>c)</sup>	1790 <sup>c)</sup>	0.67
<b>1b</b>	<i>N</i> -Cyan-pyrrolidin	2215 2222 <sup>a)</sup>	2014	1799	0.62
<b>1c</b>	Diäthylcyanamid	2214	2000 <sup>b)</sup>	1790 <sup>b)</sup>	—
<b>1d</b>	<i>N</i> -Cyan-piperidin	2215	1994 1988 <sup>c)</sup>	1795 1790 <sup>c)</sup>	0.74
<b>1e</b>	<i>N</i> -Cyan- $\alpha$ -pipercolin	2202	2000	1790	—
<b>1f</b>	<i>N</i> -Cyan-1.2.3.4-tetrahydro- isochinolin	2214	2000	1788	—
<b>1g</b>	<i>N</i> -Cyan-morpholin	2217	2000 <sup>d)</sup>	1790	0.60
<b>1h</b>	<i>N</i> -Cyan-homopiperidin	2207	1994	1795	0.60
<b>1i</b>	<i>N</i> -Cyan-3-aza-tricyclo[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]- octan	2205	—	—	—
<b>1j</b>	Dibutylcyanamid	2208	—	—	—
<b>1k</b>	Dicyclohexylcyanamid	2200	—	—	—

a) Als Zersetzungsprodukt von **2** im KBr-Preßling.

b) Rote Reaktionslösung mit weiteren Banden bei 2140, 2070 und 1830/cm.

c) Als KBr-Preßling aufgenommen.

d) Mittelwert aus der Aufspaltung 2010/1990/cm.

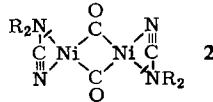
12) Eine Erhöhung der C≡N-Valenzschwingungsfrequenz in Bortrichlorid-Addukten von Nitrilen beschreiben *W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2182. Ähnliche Einflüsse auf die C≡N-Frequenz in Nitril-Metall(0)-Komplexen fanden z. B. *B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaesz*, Inorgan. Chem. **2**, 1023 (1963). Vgl. auch die Untersuchungen von *H. Bock und H. tom Dieck* über Chrom- und Molybdän-dialkylcyanamid-carbonyle, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

13) *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 267 ff., Methuen and Co., London 1958.

Nitrile<sup>12)</sup> und endständige Carbonylgruppen am Nickel<sup>14)</sup> bei höheren Frequenzen. Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenz einer vergleichbaren Carbonylbrücke findet sich im Bis(nickel(0)-cyclopentadienyl-carbonyl)<sup>15)</sup> bei 1820/cm. Die getroffene Zuordnung wird weiterhin durch Reaktionen wie die Umlagerung (3) bestätigt.

### C. Zur Struktur der Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle

Die Ergebnisse der physikalischen Messungen (Abschnitt B) fügen sich widerspruchsfrei zu einem Bindungs- und Strukturmodell der Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle (2):



Dipolmomente und die infrarotspektroskopisch nachgewiesenen Carbonylbrücken bestätigen das gefundene doppelte Formelgewicht. Die Nullwertigkeit des Nickels im Komplex wird durch Darstellung, Zersetzungs- und Redoxreaktionen sowie durch Diamagnetismus belegt. Thermolyse und <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren sprechen für einen im Komplex chemisch unveränderten Liganden 1, der über das freie Elektronenpaar des Amin-Stickstoffes und nach den Schwingungsspektren über die  $\pi$ -Elektronen des Nitril-Systems an das Zentralmetall gebunden ist. Die gegenüber 1 geringeren Dipolmomente von 2 fordern eine  $C_{2h}$ -Molekülsymmetrie.

Die Meßdaten erlauben keine Unterscheidung zwischen einer planaren  $dsp^2$ - oder einer tetraedrischen  $sp^3$ -Konfiguration um das Nickel(0). Hierüber soll eine begonnene Röntgenstrukturanalyse<sup>16)</sup> Auskunft geben, von der wir uns zugleich eine Bestätigung unseres Strukturvorschlages erhoffen.

Dem Direktor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg, danken wir für seine wohlwollende Förderung. Das Nickel-tetracarbonyl erhielten wir entgegenkommenderweise von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen. Die Herren Dr. F. D. Marsh und Dr. H. E. Simmons von der Dupont de Nemours Cie/Wilmington, Delaware, scheuten nicht die Mühe, uns eine Probe der Verbindung 1 i zukommen zu lassen. Ihnen sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. H. P. Fritz, München, sind wir zugleich für Diskussionen zu Dank verpflichtet.

<sup>14)</sup> M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1986.

<sup>15)</sup> H. P. Fritz und E. F. Paulus, Z. Naturforsch. **18b**, 435 (1963).

<sup>16)</sup> Die Röntgenstrukturanalyse wird zur Zeit von Herrn Doz. Dr. K. Krogmann und Herrn Dr. R. Mattes im Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart bearbeitet.

## Beschreibung der Versuche

### Dialkylcyanamide

Zur Darstellung substituierter Cyanamide werden in der Literatur mehrere Verfahren angegeben, von denen die folgenden benutzt wurden:

- A) Dialkylchloramin und Alkalicyanid<sup>17)</sup>
- B) Dialkylamin (evtl. Trialkylamin) und Bromcyan<sup>18)</sup>
- C) Alkylierung von Dinatrium-cyamid<sup>19)</sup>
- D) Dialkylamin, Brom und Alkalicyanid<sup>20)</sup>
- E) Olefin und Cyanazid (nur für Cyanaziridine)<sup>21)</sup>

Tab. 7 gibt für die Cyanamide **1a**–**1m** Darstellungsverfahren, Ausbb. und Sdpp. bzw. Schmp. an.

Tab. 7. Darstellung von substituierten Cyanamiden

Nr.	Name	Verfahren	% Ausb.	Sdp./Torr [Schmp.]	Lit.
<b>1a</b>	Dimethylcyanamid	B	93	162–165°	163° <sup>17)</sup>
<b>1b</b>	<i>N</i> -Cyan-pyrrolidin	B	77	97°/13	107–110°/17 <sup>18)</sup>
<b>1c</b>	Diäthylcyanamid	B, A	98, 45	78°/20	78°/16 <sup>19)</sup>
<b>1d</b>	<i>N</i> -Cyan-piperidin	B, A	87, 62	99°/12	102°/11 <sup>18)</sup>
<b>1e</b>	<i>N</i> -Cyan- $\alpha$ -pipercolin *)	B	70	103–105°/12	—
<b>1f</b>	<i>N</i> -Cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin *)	B	48	[44°]	—
<b>1g</b>	<i>N</i> -Cyan-morpholin	B	79	114°/12	117–119°/15 <sup>18)</sup>
<b>1h</b>	<i>N</i> -Cyan-homopiperidin *)	B	89	110°/0.1	—
	<i>N</i> -Cyan-aziridin	A–D	—	—	—
<b>1i</b>	<i>N</i> -Cyan-3-aza-tricyclo[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]octan	E	67	120–126°/13	4)
<b>1j</b>	Dibutylcyanamid	B, C	70	83°/0.1	147–151°/35 <sup>18)</sup>
<b>1k</b>	Dicyclohexylcyanamid	D	74	[45–47°]	20)
<b>1l</b>	Methylphenylcyanamid	B	61	143°/18	[28°] <sup>20)</sup>
<b>1m</b>	Benzylcyanamid	D	5	[42°]	[43°] <sup>20)</sup>

\*) Bisher unbekannt. Einzelheiten der Darstellung nachstehend.

*N*-Cyan- $\alpha$ -pipercolin (**1e**) gewannen wir nach Verfahren B in Äther bei 0–5° aus  $\alpha$ -Pipercolin (62 g, 0.50 Mol) und Bromcyan (26 g, 0.25 Mol). Nach 5 Stdn. wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt destilliert; Ausb. 26 g (70%, bez. auf Bromcyan) eines farblosen Öls vom Sdp.<sub>12</sub> 103–105°.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 67.79 H 9.77 N 22.50

*N*-Cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (**1f**): 66.5 g (500 mMol) Tetrahydro-isochinolin und 26.5 g (250 mMol) Bromcyan wurden in 300 ccm Äther anfangs bei 0°, später bei Raum-

17) A. Berg, Ann. chim. physique (7) 3, 308 (1894).

18) W. L. Garbrecht und R. M. Herbst, J. org. Chemistry 18, 1003 (1953).

19) E. B. Vliet, J. Amer. chem. Soc. 46, 1305 (1924); W. Traube und A. Engelhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3149 (1911).

20) R. H. McKee, Amer. chem. J. 36, 208 (1906) sowie 26, 236 (1896).

21) Nach l. c.<sup>4)</sup> bzw. nach Privatmitteilung von Herrn Dr. F. D. Marsh dargestelltes **1i** war identisch mit einem uns vorher von der Dupont de Nemours Cie/Wilmington Del. überlassenen Präparat.

temperatur 3 Stdn. gerührt und das Rohprodukt, das nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb, aus Petroläther umkristallisiert; Ausb. 19 g (48%) mit Schmp. 44°.

$C_{10}H_{10}N_2$  (158.2) Ber. C 75.95 H 6.33 N 17.71 Gef. C 75.60 H 6.41 N 17.41

*N*-Cyan-homopiperidin (1h): 20 g technisches *Caprolactam* wurden mit einem doppelten Überschuß an techn. *Lithiumalanat* zu *Hexahydroazepin* (Homopiperidin, 9 g, 0.1 Mol, 55%) reduziert<sup>22)</sup> und daraus mit 4.85 g (46 mMol) *Bromcyan* nach Verfahren B 5.0 g 1 h dargestellt. Ausb. 89% mit Sdp.<sub>0.1</sub> 110°.

$C_7H_{12}N_2$  (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 67.76 H 9.88 N 23.04

*N*-Cyan-aziridin war nach Verfahren A–D nicht zu erhalten. Auch die Umsetzung von Lithium-äthylenimid mit Brom- oder Chlorcyan führte nicht zum Erfolg.

Ein substituiertes Cyanaziridin, das *N*-Cyan-3-aza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (1i), ist nach *Marsh*<sup>4)</sup> aus Norbornen und Cyanazid leicht zugänglich<sup>21)</sup> (Methode E): 6.5 g (0.10 Mol) hydrazinaktiviertes *Natriumazid* und 6.15 g (0.10 Mol) *Chlorcyan* wurden bei –10° in 500 ccm Acetonitril (absol. über Phosphorpentoxid) vereinigt und 2 Stdn. bei 15° gerührt. Den Titer der von den Salzen abfiltrierten *Cyanazid*-Lösung bestimmte man volumetrisch über den bei der Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphin entweichenden Stickstoff. 2.82 g (30 mMol) *Norbornen* wurden bei 15–20° 5 Stdn. in 165 ccm (30 mMol) *Cyanazid*-Lösung (Gehalt: 0.182 mMol/ccm) gerührt. Nach Abziehen des Acetonitrils i. Vak. destillierten bei 120 bis 126°/13 Torr 1.5 g (37.5%) 1i.

$C_8H_{12}N_2$  (134.2) Ber. C 71.60 H 7.51 N 20.87 Gef. C 71.65 H 7.53 N 19.47

1i läßt sich auch einstufig aus *Natriumazid* (1.9 g, 30 mMol), *Bromcyan* (3.2 g, 30 mMol) und *Norbornen* (2.82 g, 30 mMol) durch 12stdg. Rühren in Acetonitril (200 ccm) bei 0° mit 67% Rohausb. gewinnen.

### Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 2:* Das *Dialkylcyanamid* wird mit der ein- bis anderthalbfachen Molmenge *Nickeltetracarbonyl* in einer Schlenk-Falle unter nachgereinigtem Stickstoff magnetisch gerührt und im Wasserbad zum mäßigen bis kräftigen Sieden des Carbonyls erwärmt (45–55°). Nach einigen Stdn. kristallisiert der Komplex 2 zuerst über dem Meniskus der Reaktionsmischung, im weiteren Verlauf auch in der Flüssigkeit selbst. Nach 10–30 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, die abgekühlte Mischung mit stickstoffgesättigtem Äthanol aufgerührt, unter Stickstoff abgefrittet (G 3) und die Kristalle ein- bis zweimal mit Äthanol zur Entfernung anhaftenden Cyanamids gewaschen. Der so gewonnene Komplex ist analysenrein. Falls sich während der Reaktion metallisches Nickel abgeschieden hatte, muß aus stickstoffgesättigtem Benzol rasch umkristallisiert werden.

#### Ergänzende Angaben

*Darstellung von 2a:* Hier ergaben bei höherer Badtemperatur (85°) äquimolare Mengen 1a (5.2 g, 74 mMol) und *Nickeltetracarbonyl* (17 ccm, 76 mMol) innerhalb von 3 Stdn. 99% Ausb. (11.5 g) (vgl. Tab. 1).

$C_8H_{12}N_4Ni_2O_2$  (313.6) C,H,N-Analyse s. Tab. 1

Ber. Ni 37.44 Gef. Ni 37.01 Mol.-Gew. 331 (kryoskop. in Benzol)

Demgegenüber ließ sich bei Raumtemperatur unter Bestrahlung keine Reaktion von 1a mit Nickelcarbonyl erreichen (Jenaer-Glas-Falle, Bestrahlungsdauer 12 Stdn., Lampe: Philips HPR 125 W, Abstand 15 cm).

<sup>22)</sup> L. Ruzicka, M. Kobelt, O. Häfliger und V. Prelog, *Helv. chim. Acta* **32**, 544 (1949).

*Thermische Zersetzung von 2a:* 1.110 g (3.50 mMol) **2a** wurden i. Hochvak. 1 Stde. auf 160° erhitzt und 7.26 mMol *Kohlenoxid* volumetrisch erfaßt. 6.89 mMol (0.483 g) abkondensiertes **1a** konnten spektralanalytisch charakterisiert werden. Der feste schwarze Rückstand wog 0.411 g und enthielt nach komplexometrischer Titration<sup>23)</sup> 7.00 mMol *Nickel*.

*Lösungsmittel-Effekte bei der Darstellung von 2d:* Ohne Lösungsmittel entstanden aus 12.4 g **1d** (12 Stdn., 50–55°) 17.1 g **2d** (77%). Dagegen ergab die Umsetzung (16 Stdn., 43–50°) von 8 g **1d** (73 mMol) und 24 ccm (175 mMol) *Nickeltetracarbonyl* in 20 ccm Benzol nur 0.4 g (2.8%) **2d**. In 25 ccm Äthanol wurden aus 2.4 g (22 mMol) **1d** und 4 ccm (30 mMol) *Nickeltetracarbonyl* nach 12 Stdn. bei 50° 0.7 g (16%) **2d** erhalten.

$C_{14}H_{20}N_4Ni_2O_2$  (393.8) Ber. Ni 29.82 Gef. Ni 29.23 Mol.-Gew. 373 (kryoskop. in Benzol)

*Thermische Zersetzung von 2d:* 1.365 g (3.47 mMol) **2d** zersetzten sich bei 160° i. Hochvak. zu 6.89 mMol *Kohlenoxid* und 7.16 mMol **1d**. Im aufgeschlossenen Rückstand titrierten wir 399 mg (6.80 mMol) *Nickel*<sup>23)</sup>.

*Darstellung von 2e:* Hier wurden ohne Lösungsmittel nur rote Lösungen erhalten. In Äthanol (20 ccm) reagierten indes 2.4 g (19 mMol) **1e** bei 43–50° mit 12 ccm (93 mMol) *Nickeltetracarbonyl* unter Kristallbildung. Nach 14 Stdn. wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen, erneut mit Äthanol angerieben, die Kristalle unter Stickstoff abgefrittet und i. Hochvak. getrocknet. Das noch mit Cyanamid verunreinigte pyrophore Reaktionsprodukt konnte spektralanalytisch charakterisiert werden; Ausb. 155 mg (2.6%).

*Darstellung von 2g:* Aus 6.3 g (56 mMol) **1g** und 14 ccm (106 mMol) *Nickeltetracarbonyl* hatten sich nach 10 Stdn. 9.40 g **2g** (84%) gebildet. Da der Komplex im Gegensatz zu allen anderen in Cyclohexan nicht und in Benzol nur wenig löslich ist, beziehen sich die Analysen (Tab. 1) auf rohes **2g**.

*Umsetzungen der Alkylcyanamide 1c sowie 1i–1m mit Nickel-tetracarbonyl:* Zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen, mit **1c** eine analoge Komplexbildung zu erreichen, blieben erfolglos. In den resultierenden, tiefroten Lösungen (vgl. **2e**) war jedoch spektralanalytisch auch dimeres **2c** nachzuweisen. **1i** setzt sich mit Nickelcarbonyl in Benzol nicht um; ohne Lösungsmittel tritt bereits nach kurzer Zeit Zersetzung ein; das Infrarotspektrum der Zersetzungslösung zeigt hier keine Banden eines Carbonylkomplexes. **1j** reagiert nach anfänglicher Rotfärbung ebenfalls nur unter Zersetzung. Aus der Umsetzung von **1k** mit *Nickeltetracarbonyl* konnten nach über 30 Stdn. Reaktionszeit 86% unverändertes **1k** zurückgewonnen werden; auch aus **1l** (Äthanol, 50–55°) entsteht kein **2l**. **1m**, das einzige untersuchte Monoalkylcyanamid, polymerisiert im Reaktionsgemisch schon bei 40° innerhalb von 30 Min.

### Reaktionen der Nickel(0)-dialkylcyanamid-carbonyle

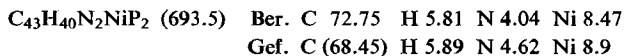
*Spaltung von 2d mit Triphenylphosphin:* 776 mg **2d** (1.98 mMol), 2.1 g (8.0 mMol) *Triphenylphosphin* und 20 ccm Benzol wurden in der Hochvakuumapparatur bei 20° 3 Stdn. magnetisch gerührt, ohne daß sich *Kohlenoxid* entwickelte. Das nach Abziehen des Benzols und Zugabe von 25 ccm Cyclohexan abfiltrierte *Nickel(0)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl* (**5**) schmolz bei 200–210° (Zers.) (Lit.<sup>6)</sup>: 212°, Zers.).

$C_{38}H_{30}NiO_2P_2$  (639.3) Ber. C 71.39 H 4.73 Ni 9.18

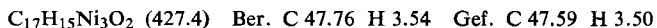
Gef. C (73.16) H 5.17 Ni 8.95 Mol.-Gew. 590 (kryoskop. in Benzol)

<sup>23)</sup> G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration (Die chemische Analyse, Bd. 45), Verlag F. Enke, Stuttgart 1957.

Aus dem roten Filtrat gewannen wir durch fraktionierte Kristallisation schließlich eine orangefarbene, pyrophore Substanz mit Zers.-P. 140°. Nach der Stoffbilanz der Reaktion ist die Bildung von *Nickel(0)-cyanpiperidin-bis(triphenylphosphin)* (4) (Gleichung (2)) zu erwarten.



**Reaktion von 2d mit Bis(cyclopentadienyl)-nickel:** 706 mg (1.8 mMol) **2d** und 340 mg (1.8 mMol) *Bis(cyclopentadienyl)-nickel* rührten wir in 35 ccm stickstoffgesättigtem Benzol 4 Stdn. bei 75–80°. Das Reaktionsgemisch enthielt neben viel *Nickel* noch unverändertes **2d** sowie lange, schwarzgrüne Nadeln von *Trinickel-tris(cyclopentadienyl)-dicarbonyl* (3) mit Zers.-P. 200–210° (Lit.<sup>5)</sup>; 200°), Ausb. 104 mg.



**Reaktion von 2d mit Kaliumcyanid und Wasser:** 1.079 g (2.74 mMol) **2d** wurden in etwa 40 ccm stickstoffgesättigtem Wasser eingefroren und die achtfache Molmenge *Kaliumcyanid* (1.45 g) zugefügt. Nach Auftauen in der Hochvakuumapparatur entwickelten sich bei 20° 5.34 mMol Gas, d. h. 1.95 Mol Gas/Mol Komplex (98%, bez. auf *Kohlenoxid*). In den flüchtigen Bestandteilen (*Wasser, Ammoniak, Piperidin*) ließen sich durch Titration mit *n*/<sub>10</sub> HCl 3.55 mMol Base pro mMol Komplex bestimmen (89%, bez. auf eine Spaltung von **1d** in *Piperidin* und *Ammoniak*). Der feste Rückstand enthält *Kalium-tetracyano-nickelat(II)* (6).

### Meßmethoden

*Dipolmomente* wurden mit einem Dipolmeter Type DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim, unter Stickstoff gemessen. Die Auswertung erfolgte nach dem Guggenheim-Verfahren<sup>24</sup>. Lösungsmittel war in allen Fällen stickstoffgesättigtes absol. Benzol. Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren erfolgte mit einem Varian A 60 Spectrometer der Varian Associates bei 60 MHz. *Elektronenspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spectracord 4000 A in stickstoffgesättigtem Benzol oder Cyclohexan als Lösungsmittel aufgenommen. Die Konzentrationen wurden wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen von **2** aus einem aliquoten Teil der filtrierten Meßlösung durch titrimetrische Nickelanalyse bestimmt. Zur Analyse der Absorptionskurve von **2d** durch symmetrische Gauss-Funktionen<sup>25</sup> entnehmen wir folgende Meßwerte (Bandenlage  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ , molare Extinktionen  $\epsilon$  in  $1000 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ ) der Kurve A bzw. den Differenzkurven D und E (Tab. 8) (vgl. Abbild. 2):

Tab. 8. Zur Kurvenanalyse verwendete Meßwerte

Kurve	A	D	E
$\nu_1$ ( $\epsilon_1$ )	24 690 (1785)	29 400 (2160)	32 500 (1500)
$\nu_2$ ( $\epsilon_2$ )	25 630 (2953)	30 300 (3600)	33 500 (3100)
$\nu_3$ ( $\epsilon_3$ )	26 670 (4620)	31 250 (5540)	34 500 (5050)

*Infrarotspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrograph Modell 21 mit NaCl-Prisma meist als polykristalline Proben in Nujol/Hostafion-Suspensionen oder kapillar vermessen.

<sup>24</sup> Vgl. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).

<sup>25</sup> C. Sandorfy, Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, S. 31 ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1961. [224/65]