

Reinhard Nast und Hans-Dieter Moerler

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXVI¹⁾

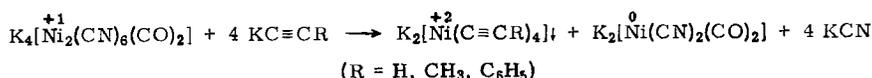
Zur Existenz komplexer Acetylide von Nickel(I)

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. Mai 1966)

■

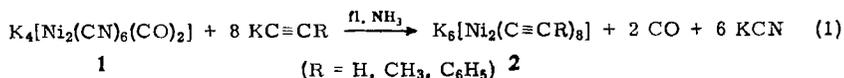
Bei der Umsetzung von $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ mit Alkaliacetylid $KC\equiv CR$ in flüssigem Ammoniak wurden hellgelbe Fällungen erhalten, die früher als komplexe Nickel(I)-acetylide des Typs $K_6[Ni_2(C\equiv CR)_8]$ formuliert wurden. Eine erneute Untersuchung zeigte jedoch, daß hierbei unter Disproportionierung gemäß



die schon bekannten komplexen Nickel(II)-acetylide entstehen. Das gleichzeitig gebildete Dicyanodicarbonylnickolat(0)-Anion konnte mit Tetraphenylphosphoniumchlorid als orangefarbenes, diamagnetisches $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ analysenrein gefällt werden. Durch Bestimmung seines Reduktionswertes, durch Leitfähigkeitsmessungen und sein IR-Spektrum wurde der Nickel(0)-Komplex als starker Elektrolyt mit pseudotetraedrischem Anion charakterisiert.

■

In einer früheren Arbeit²⁾ war die Reaktion des zweikernigen Carbonylcyanokomplexes von Nickel(I), $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ ³⁾ (1), in flüssigem Ammoniak mit Kaliumacetylid untersucht worden. Hierbei wurden gelbe, kristalline, diamagnetische Fällungen erhalten, die auf Grund der Kalium- und Nickelbestimmungen als zweikernige komplexe Acetylide des Nickels(I), $K_6[Ni_2(C\equiv CR)_8]$ (2), angesprochen wurden²⁾. Im Rahmen von vergleichenden IR-spektroskopischen Untersuchungen an komplexen Acetyliden von Übergangsmetallen interessierten die IR-Spektren dieser Präparate. Sie wurden daher nach Gl. (1) erneut hergestellt.



1. Umsetzung von $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ (1) mit $KC\equiv CR$ in flüssigem Ammoniak

Die Umsetzungen wurden nach den früher angegebenen Vorschriften²⁾ durchgeführt und gelbe, kristalline Fällungen erhalten. Zur Analyse dieser Produkte wurden außer Kalium und Nickel nunmehr auch C und H durch Elementaranalyse bestimmt.

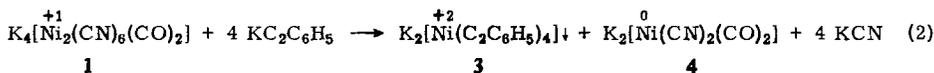
¹⁾ XXV. Mittell.: R. Nast und Cl. Richers, Chem. Ber. 97, 3317 (1964).

²⁾ R. Nast und H. Kasperl, Chem. Ber. 92, 2135 (1959).

³⁾ R. Nast und H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 272, 242 (1953).

Für die mit Kaliumphenylacetylid erhaltenen Fällungen wurden stets reproduzierbare Analysenwerte erhalten, die diese Fällung jedoch eindeutig als das schon früher beschriebene^{4,5)} komplexe Nickel(II)-acetylid, $K_2[Ni(C \equiv C - C_6H_5)_4]$, identifizierten. Auch das IR-Spektrum dieses Produktes ist identisch mit einem aus $K_2[Ni(CN)_4]$ erhaltenen Kalium-tetrakis(phenyläthynyl)-niccolat(II)⁵⁾ (3).

Für die Bildung von 3 wurde schon in diesem Stadium der Arbeit eine Disproportionierungsreaktion gemäß



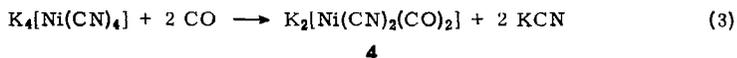
angenommen. Für einen solchen Ablauf sprach schon die Tatsache, daß die Ausbeute an 3 durch Anwendung eines Acetylidüberschusses über das Molverhältnis $Ni : KC_2C_6H_5 = 1 : 2$ hinaus nicht gesteigert werden konnte, was nach Gl. (1) der Fall sein sollte. Ein weiterer Hinweis für die Bildung des Kaliumdicyanodicarbonylniccolats(0) (4) bei der Reaktion (2) ergab sich durch die stark reduzierende Wirkung des zur Trockene eingedampften Filtrats gegenüber wäßriger ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Weniger übersichtlich verlaufen die Reaktionen von 1 mit Kaliumhydrogenacetylid und Kaliumpropinylid. Die Analysenwerte des mit Propinylid erhaltenen Fällungsproduktes deuten auf das Vorliegen eines Gemenges von $K_2[Ni(C_2CH_3)_4] + K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ hin, während die Zusammensetzung der mit Hydrogenacetylid erhaltenen Niederschläge für ein Gemisch von $K_2[Ni(C_2H)_4] + KCN$ sprechen. Damit in Übereinstimmung sind auch die IR-Spektren dieser Produkte.

Damit ist die Existenz komplexer Nickel(I)-acetylide (2) in Frage gestellt, keinesfalls sind sie nach der früher beschriebenen Methode aus 1 darstellbar.

2. Darstellung und Eigenschaften von $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ (5)

In den folgenden Untersuchungen wurde der experimentelle Nachweis des nach der Disproportionierungsreaktion (2) entstandenen ammoniaklöslichen Nickel(0)-Komplexes 4 erbracht. Hinweise für die Existenz dieser Verbindung hatten sich schon früher bei der Durchführung der Reaktion (3) in flüssigem Ammoniak ergeben³⁾.



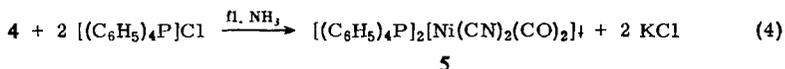
Damals konnte gezeigt werden, daß eine Suspension von $K_4[Ni(CN)_4]$ in flüssigem Ammoniak beim Behandeln mit CO in Lösung geht. Beim Verdampfen dieser Lösung wurde ein Gemenge von $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2] + 2 KCN$ erhalten, dessen Trennung auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse beider Komponenten nicht möglich war.

Es wurde nun versucht, den nach Gl. (2) gebildeten ammoniaklöslichen Nickel(0)-Komplex mit großvolumigen Kationen zu fällen. Hierfür erwies sich das Tetraphenylphosphonium-Kation als geeignet. Beim Versetzen der nach Gl. (2) erhaltenen Filtrate mit dem ammoniaklöslichen $[(C_6H_5)_4P]Cl$ fällt sofort ein gelber, körniger

⁴⁾ R. Nast und K. Vester, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 154 (1955).

⁵⁾ R. Nast und H. Kasperl, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 227 (1958).

Niederschlag, der nach Filtration, Waschen und Trocknen gelb bis orange gefärbt ist. Die Totalanalyse dieses Produktes ergab unabhängig von der Art des verwendeten Acetylids die Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$. Somit hat sich gemäß der Fällungsreaktion (4) ein Tetraphenylphosphonium-dicyanodicarbonylnickolat(0)

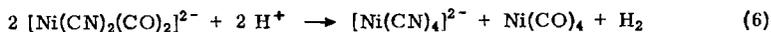


gebildet. Diese Fällung wird durch überschüssige CN^- -Ionen nicht gestört, wohl aber durch einen Überschuß von $RC \equiv C^-$ -Ionen ($R = H, CH_3, C_6H_5$)⁶⁾. Die gleiche Verbindung läßt sich auch durch Fällen der nach Gl. (3) erhaltenen Lösung mit $[(C_6H_5)_4P]Cl$ in praktisch quantitativer Ausbeute in flüssigem Ammoniak leicht darstellen. Die Oxydationsstufe Null des zentralen Ni-Atoms konnte durch jodometrische Titration in alkoholischer Lösung experimentell bestätigt werden. So

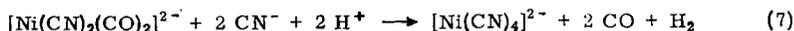


wurden 99.5% (Mittelwert) des nach Gl. (5) zu erwartenden Jodverbrauchs gefunden. Damit ist sowohl der Ablauf der Disproportionierungsreaktion (2) als auch die früher postulierte Bildung des Nickel(0)-Komplexes nach (3) exakt bewiesen.

Gegenüber verdünnten Mineralsäuren bzw. einer heißen wäßrigen KCN-Lösung verhält sich 5 einem nach Gl. (3) erhaltenen Gemenge von $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2] + 2 KCN$ ganz ähnlich. Durch verdünnte Mineralsäuren wird der Komplex unter Bildung von $Ni(CO)_4$, wahrscheinlich nach

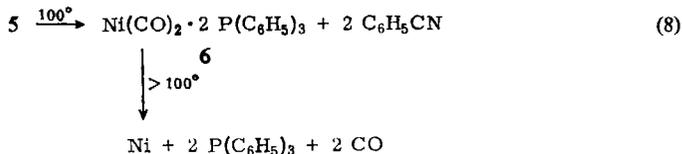


zersetzt. Die Reaktion mit wäßriger Cyanidlösung verläuft quantitativ gemäß



und kann zur gasanalytischen Bestimmung von CO in der Verbindung benutzt werden. Ein Teil des nach Gl. (7) zu erwartenden Wasserstoffs wird entsprechend früheren Beobachtungen³⁾ in noch unbekanntenen Sekundärreaktionen verbraucht.

Von Interesse ist das *thermische Verhalten* des Komplexes 5. Beim Erhitzen i. Hochvak. auf 100° wird nach Gl. (8) Benzonnitril abgespalten, und es hinterbleibt das schon



früher beschriebene^{7, 8, 9)} schwach gelbliche Nickeldicarbonyl-bis(triphenylphosphin) (6). Das im reinen Zustand bis zum Schmelzpunkt (210°) stabile 6 beginnt sich unter

6) Über die Reaktion von $[(C_6H_5)_4P]Cl$ mit $RC \equiv C^-$ -Ionen wird an anderer Stelle berichtet werden.

7) W. Reppe und W. J. Schweckendick, Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 (1948).

8) J. D. Rose und F. S. Statham, J. chem. Soc. [London] **1950**, 69.

9) R. D. Feltham, Inorg. Chem. **3**, 119 (1964).

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2] + 2 \text{ KCN}$ im ν_{CN} - und ν_{CO} -Bereich (Aufgenommen mit Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 337)

fest		gelöst in		$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2] + 2 \text{ KCN}$	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$				KBr-Preßling	Nujol-Suspension
KBr-Preßling	Nujol-Suspension	HCON(CH ₃) ₂		2088 m	2088 st
2085 st	2120 Sch >	2120 s	2083 Sch	2074 st	2073 st
2078 st } ν_{CN}	2100 Sch >			1965 st } ν_{CN}	1980 st } ν_{CN}
1935 st	2085 s < (**)			1875 st } ν_{CO}	1888 st } ν_{CO}
1857 st } ν_{CO}	2057 st <				
	1977 Sch >	1970 st >			
	1963 st < (*)	1941 st <			
	1925 Sch >	1905 s >			
	1895 st < (**)	1865 st <			

Sch = Schulter, st = stark, m = mittel, s = schwach, > : Intensität der Bande nimmt beim Stehen der Lösung zu, < : Intensität der Bande nimmt beim Stehen der Lösung ab.
 *) Nach 4 Stdn. nur noch als Schulter angedeutet.
 **) Nach 20 Tagen nur noch als Schulter angedeutet.

den Bedingungen von Gl. (8) schon bei 100° geringfügig in metallisches Nickel, Triphenylphosphin und CO zu zersetzen, wobei auch spurenhaf $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gebildet wird. Diese Sekundärreaktion tritt vor allem beim Kochen einer alkoholischen Lösung von **5** unter Stickstoffatmosphäre neben der Abspaltung von Benzonnitril in den Vordergrund.

Das hellorange-farbene **5** zeigt unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen einen scharfen Schmelzpunkt von 163°. Die orangefarbene Schmelze beginnt sich oberhalb 165° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zu zersetzen. Der Komplex ist in einer Reihe organischer Lösungsmittel (Chloroform, Pyridin, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid, Nitrobenzol, Dimethylformamid, Methanol, Äthanol) leichtlöslich, diese Lösungen sind jedoch selbst unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß nicht unbegrenzt haltbar. In Äther, Dioxan, Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung praktisch unlöslich. In sauerstofffreiem Wasser beträgt die Löslichkeit des Komplexes bei 20° ca. 0.5 g pro 100 cm. Leitfähigkeitsmessungen an solchen wäßrigen Lösungen, aus denen der Komplex durch Einengen i. Vak. unzersetzt zurückgewonnen werden kann, ergaben Äquivalentleitfähigkeitswerte eines starken 3-ionigen Elektrolyten.

Magnetische Messungen an **5** zeigten, daß die Präparate, unabhängig von der Art ihrer Darstellung, stets durch Spuren von Ferromagnetica verunreinigt waren. Die Extrapolation auf $1/H = 0$ ergab jedoch in allen Fällen den für das $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]^{2-}$ -Ion zu erwartenden Diamagnetismus.

Die *IR-Spektren* von **5** (Tab. 1) wurden sowohl im festen als auch im gelösten Zustand unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit aufgenommen.

Im Verlaufe einiger Stunden verlieren einige im ν_{CN} - und ν_{CO} -Bereich vorhandene Banden an Intensität, andere hingegen werden verstärkt¹⁰⁾. Es wurden daher nur jene Frequenzen dem Komplex **5** zugeordnet, die zu Beginn der Aufnahme die intensivsten sind und mit der Zeit verschwinden. Somit zeigt **5** in alkoholischer Lösung zwei ν_{CN} -Frequenzen bei 2085 und 2057/cm und zwei ν_{CO} -Frequenzen bei 1963 und 1895/cm. In Dimethylformamid treten diese Absorptionen bei 2083 und 2074/cm bzw. 1941 und 1865/cm auf. Dieser experimentelle Befund steht mit den Aussagen der Schwingungsanalyse im Einklang, die für das pseudotetraedrische, mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ isoelektronische $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]^{2-}$ -Anion je zwei ν_{CN} - und ν_{CO} -Frequenzen fordert.

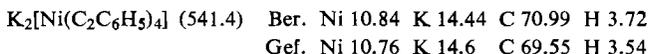
Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

¹⁰⁾ Unter den letzteren befinden sich keine, die den nach Gl. (8) auftretenden Spaltprodukten zugeordnet werden können.

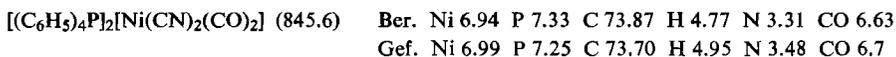
Beschreibung der Versuche

Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter anaeroben und wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Zur Analyse der erhaltenen Verbindungen wurden C, H und N durch Halbmikroelementaranalyse, P mittels der kolorimetrischen Mikromethode von Merz¹¹⁾ bestimmt; Ni wurde mit Diacetyldioxim gefällt und K flammenphotometrisch ermittelt. Zur gasanalytischen CO-Bestimmung wurde die Substanz mit 15 ccm einer entlüfteten 10-proz., siedenden KCN-Lösung im CO₂-Strom zersetzt, das entbundene Gas über 50-proz. KOH-Lösung gemessen und CO mit einer neutralen CuCl-Lösung absorbiert.

1. *Umsetzung von $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ (1) mit $KC\equiv C-C_6H_5$* : Zu einer filtrierten Lösung von 570 mg (1.17 mMol) **1**³⁾ in 40 ccm flüss. Ammoniak (ca. -40°) wurde eine filtrierte Lösung von 1.35 g (9.63 mMol) $KC_2C_6H_5$ in 70 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Beim Rühren oder Aufkochen bildete sich augenblicklich ein feinkristalliner gelber Niederschlag, der nach Filtration viermal mit je 30 ccm flüss. Ammoniak gewaschen und 2 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. an *Kalium-tetrakis(phenyläthynyl)-niccolat(II)* (**3**) 94%, bez. auf Gl. (2).



Da $[(C_6H_5)_4P]Cl$ in flüss. Ammoniak mit einem größeren Überschuß von $KC_2C_6H_5$ Fällungen bildet, ist das nach obigem Ansatz erhaltene Filtrat zur Darstellung von reinem *Tetraphenylphosphonium-dicyanodicarbonylniccolat(0)* (**5**) ungeeignet. Es wurde daher in flüss. Ammoniak durch Umsetzung von 1.63 mMol **1** mit 7.15 mMol $KC_2C_6H_5$ nach dem oben beschriebenen Verfahren **3** ausgefällt, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. 480 mg des so erhaltenen Rückstandes, der nach Gl. (2) im wesentlichen aus $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2] + 4 KCN$ besteht, wurden in 50 ccm flüss. Ammoniak gelöst und zur filtrierten Lösung eine Lösung von 650 mg (1.73 mMol) des wasserfreien $[(C_6H_5)_4P]Cl$ in 100 ccm flüss. Ammoniak gefügt. Der augenblicklich ausfallende gelbe, körnige Niederschlag wurde nach kurzem Aufsieden filtriert, viermal mit je 30 ccm flüss. Ammoniak gewaschen und 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. des nun orange-farbenen Komplexes **5** 93%, bez. auf Gl. (2).



2. *Darstellung von Tetraphenylphosphonium-dicyanodicarbonylniccolat(0) (5) aus $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ (4)*: Nach dem beschriebenen Verfahren³⁾ wurden 300 mg (1.25 mMol) analysenreines $K_2[Ni(CN)_4]$ in 75 ccm flüss. Ammoniak gelöst. In die filtrierte Lösung wurde eine Ampulle mit 150 mg (3.85 mg-Atom) frisch dest. *Kalium* eingebracht und diese im Ammoniak-Gegenstrom zertrümmert. Nach kurzem Aufsieden der Lösung wurde diese über Nacht bei -33° stengelassen. Hierbei hatte sich die blaue Kaliumlösung weitgehend entfärbt und eine Fällung von $K_4[Ni(CN)_4]$ gebildet. Diese wurde filtriert und 5- bis 6mal mit je 50 ccm flüss. Ammoniak kalium- und amidfrei gewaschen. Das $K_4[Ni(CN)_4]$, das je nach den Reaktionsbedingungen braun oder kupferfarben gefärbt ist, wurde in 100 ccm flüss. Ammoniak suspendiert und durch die Suspension ein langsamer sauerstofffreier, trockener CO-Strom geleitet, bis sich die Fällung nahezu vollständig unter Bildung des gelben *Carbonylcyanokomplexes* **4** gelöst hatte. Nach Filtration wurde das Filtrat mit einer Lösung von 1.0 g (2.67 mMol) *Tetraphenylphosphoniumchlorid* in 50 ccm

¹¹⁾ W. Merz, Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 456 (1959).

flüss. Ammoniak versetzt und nach kurzem Aufsieden der sich sofort bildende gelbe, körnige Niederschlag abfiltriert, 4mal mit je 30 ccm flüss. Ammoniak gewaschen und 2 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet. Ausb. an nach dem Trocknen orange-gelbem analysenreinem **5** 90–95%.

Molare Leitfähigkeiten ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$) von **5** in Wasser (20°): $\Lambda_{750} = 144$, $\Lambda_{2229} = 153$, $\Lambda_{6628} = 157$.

Zur jodometrischen *Bestimmung des Reduktionswertes* von **5** wurden eingewogene Mengen des Komplexes (110–130 mg) unter Stickstoffatmosphäre in 50 ccm N_2 -gesättigtem Äthanol gelöst und die Lösung mit einem abgemessenen Überschuß einer $n/50$ alkoholischen Jodlösung versetzt. Nach Beendigung der sofort unter CO -Entwicklung einsetzenden Oxydation wurde die Lösung mit 5 ccm 2*n* wäßriger HCl -Lösung angesäuert und mit $n/50$ wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ohne Verwendung eines Indikators zurücktitriert. Bei drei verschiedenen Bestimmungen wurden 100.4%, 98.8% und 99.2% des nach Gl. (5) geforderten Jods verbraucht.

In wäßriger Lösung ist die jodometrische Titration nicht durchführbar, da das sich bildende, praktisch unlösliche Polyjodid $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\}_x\text{J}_x$ nur sehr langsam mit Thiosulfat reagiert.

3. *Magnetische Messungen*: Diese wurden an dem frisch dargestellten Komplex **5** nach Gouy im Temperaturbereich von $+13.5^\circ$ bis -183° und im Feldstärkebereich von 4500 bis 9000 Gauß durchgeführt. Nach Extrapolation der in Tab. 2 enthaltenen Molsuszeptibilitäten auf $1/H = 0$ ergibt sich $\chi_{\text{Mol}} = -566 \cdot 10^{-6}$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Inkrementen berechneten Wert $\chi_{\text{Mol}} = -456 \cdot 10^{-6}$.

Tab. 2. Molsuszeptibilitäten von $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ (**5**) in Abhängigkeit von der Feldstärke H (Gauß) und der Temperatur T ($^\circ\text{K}$)

H	4682	6481	7559	8264	8749	9066
287.5	−413	−428	−448	−457	−459	−474
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei $T = 195$	−398	−418	−431	−445	−445	−453
90	−400	−386	−407	−430	−436	−438

[239/66]