

Über ein dimeres π -Allyl-nickel-bromid

Von ERNST OTTO FISCHER und GERT BÜRGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. 16 b, 77–78 [1961]; eingegangen am 15. Dezember 1960)

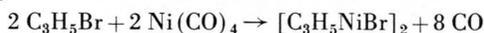
Durch Umsetzung von Allylbromid mit Nickeltetracarbonyl in Benzol wurde gemäß



rotes, bei $\sim 80^\circ$ sublimierbares, dimeres $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ erhalten. Der diamagnetische, in organischen Medien vorzüglich lösliche π -Komplex zeigt in Benzol ein Dipolmoment von 1,31 Debye. Das IR-Spektrum spricht für das Vorliegen eines π -Allyl-Komplexes mit Halogeno-Brücken.

Vor längerer Zeit hatten wir durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit freiem Cyclopentadien eine rote Verbindung der Zusammensetzung $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ erhalten¹, die wir nach eingehenderen Untersuchungen inzwischen als Cyclopentadienyl-nickel-cyclopentenyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ erkannten². In ihr steht dem symmetrisierten C_5H_5 -Ring ein C_5H_7 -Ring mit „en-yl“-Struktur gegenüber, die π -Elektronen beider Ring-systeme werden an der Metallschale anteilig. Ganz ähnliche Verhältnisse fanden sich auch für das rote $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ ³, das nunmehr als Cyclopentadienyl-palladium-cyclohexenyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ ² aufzufassen ist.

Auf der Suche nach weiteren π -Allyl-Komplexen des Nickels – bei Pd⁴, Co⁵ und Mn⁶ sind solche bereits bekannt – setzten wir nunmehr Allylbromid ganz analog wie früher C_5H_6 mit Nickel-tetracarbonyl um und erhielten in Benzol unter lebhafter CO-Freisetzung und Abscheidung von viel Nickel eine rote Lösung. Ihre Aufarbeitung ergab nach Abzug des Solvens und wiederholter Sublimation des Rückstandes rotes, in Benzol dimer lösliches π -Allyl-nickel-bromid $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$. Seine Entstehung gemäß



ist anzunehmen.

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ (359,4)

Ber. Ni 32,66 C 20,05 H 2,80 Br 44,48.

Gef. Ni 32,35 C 20,11 H 2,74 Br 44,30.

Mol.-Gew. kryoskop. in C_6H_6 341,5.

Die in kristallinem Zustand an Luft kurze Zeit beständige, in Lösung daran sich sofort zersetzende Verbindung beginnt sich unter N_2 bei $\sim 93 - 95^\circ$ unter schwachen Sintererscheinungen und Schwarzverfärbung zu zersetzen. Entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}}^{\text{T} \rightarrow \infty} = - (129 \pm 53) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ liegt Diamagnetismus in der festen Verbindung vor⁷. In Benzol wurde bei 25° ein Dipolmoment von $\mu_{15\% \text{ At. Pol.}} = 1,31 \pm 0,06$ Debye ermittelt⁸. In N_2 -gesättigtem Wasser entsteht eine kurzzeitig beständige orangegelbe, in wäßriger KOH eine gelbe Lösung. In konz. N_2 -gesättigter HCl ist die Substanz mit roter Farbe einige Zeit unzersetzt löslich. In organ. Medien wie Benzol, n-Pentan und Äther erhält man unter N_2 -Schutz beständige dunkelrote Lösungen.

IR-Untersuchungen⁹ mit NaCl- und CsBr-Optik in Nujol und Hostaffon zeigen CH-Valenzschwingungen bei 3058, 3012 und 2915 cm^{-1} , CC-Valenzschwingungen bei 1455 und 1018 cm^{-1} , CH-Deformationsschwingungen bei 971, 920, 904 und 740 cm^{-1} , eine CC-Deformationsschwingung bei 503 cm^{-1} , NiC-Valenzschwingungen bei 420 und 413 cm^{-1} , breite NiBr-Valenzbanden, die damit für eine Brückenfunktion der Halogenatome sprechen, treten bei 373 und 366 cm^{-1} auf. Die Frequenzen im langwelligen Bereich müssen dabei als vorerst noch versuchsweise zugeordnet betrachtet werden. Insgesamt entspricht das beobachtete IR-Spektrum

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

² a) H. P. FRITZ, Chem. Ber., im Erscheinen; b) E. O. FISCHER u. H. WERNER, Tetrahedron Letters, im Erscheinen.

³ E. O. FISCHER u. H. WERNER, Chem. Ber. **93**, 2075 [1960].

⁴ a) J. SMIDT u. W. HAFNER, Angew. Chem. **71**, 284 [1959]; b) B. L. SHAW, Proc. chem. Soc. **1960**, 247.

⁵ H. B. JONASSEN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **80**, 2586 [1958]; R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, **82**, 750 [1960];

D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER u. A. J. BERTRAND, Chem. and Ind. **1960**, 1304.

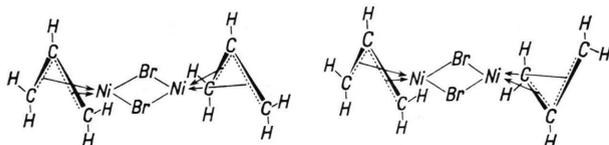
⁶ H. D. KAESZ, R. B. KING u. F. G. A. STONE, Z. Naturforschg. **15b**, 682 [1960].

⁷ Nach Messungen von A. SEPP, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule München.

⁸ Nach Messungen von Frl. H. SPEISER.

⁹ Für die Diskussion des Spektrums danken wir Dr. H. P. FRITZ.

zwanglos den bereits früher an anderen π -Allyl-Komplexen gefundenen^{2a}. Wir nehmen daher vorerst die nachfolgende Molekelstruktur an, bei der die C_3H_5 -Liganden senkrecht auf der „Ni $\left\langle \begin{smallmatrix} Br \\ Br \end{smallmatrix} \right\rangle$ Ni“-Ebene stehen sollten. „Cis“- oder „trans“-Stellung scheint u. U. für sie möglich, wobei z. B. erstere zu einem Dipolmoment führen würde, wie es in der Tat zu beobachten ist. Jedoch könnte vielleicht auch eine Abwinkelung der „Ni $\left\langle \begin{smallmatrix} Br \\ Br \end{smallmatrix} \right\rangle$ Ni“-Ebene in den Halogenatomen vorliegen. Wir erwarten ähnliche Verhältnisse wie bei $[C_3H_5PdCl]_2$ ^{4a}.



Unsere Untersuchungen, die u. a. durch Umsetzung von $[C_3H_5NiBr]_2$ mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran auch bereits zu violettrottem, flüssigem, diamagnetischem $C_3H_5NiC_5H_5$ führten, werden fortgesetzt.

Darstellung

In einem 250-ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil sowie N_2 -Anschluß ausgestattet ist, werden unter N_2 150 ml N_2 -gesättigtes,

absol. Benzol 8,3 g (6 ml, 0,0688 Mol) trockenes Allylbromid und 15 ml (0,114 Mol) techn. $Ni(CO)_4$ auf $70-80^\circ$ erwärmt. Dabei verfärbt sich die Lösung unter starker CO-Entwicklung und Ni-Abscheidung langsam über gelb nach rot. Nach 15 Min. steigert man die Temperatur bis zum kräftigen Rückfluß des C_6H_6 und hält diese bis zum Abklingen der Gasentwicklung etwa 1 Stde. aufrecht. Nach dem Abkühlen wird die dunkelrotbraune Lösung unter N_2 über eine mit einem Glaswollebausch zusätzlich versehene G3-Fritte von dem festen Rückstand abfiltriert und alles Solvens bis zur Trockne bei 30° im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man wäscht den rotbraunen, kristallinen Rückstand unter N_2 auf einer G3-Fritte zweimal mit je 5 ml N_2 -ges. absol. n-Pentan und trocknet im Hochvakuum.

Anschließend unterwirft man das Produkt in einem mit weitem Boden und Kühlfinger versehenen Sublimationsgefäß der Sublimation im Hochvakuum. Bei 40 bis 50° in geringen Mengen zunächst destillierendes rotgefärbtes Öl wird mehrmals entfernt und dann unter Steigerung der Temperatur auf $80-90^\circ$ unter peinlichem Konstanthalten derselben vorsichtig erschöpfend sublimiert. Man erhält 1,4 g dunkelroter, luftempfindlicher Kristalle von $[C_3H_5NiBr]_2$ entspr. $\sim 11\%$ d. Th. bezogen auf C_3H_5Br . Zur weiteren Reinigung wäscht man erforderlichenfalls nochmals zweimal mit je 5 ml absol. N_2 -gesättigtem absol. n-Pentan und resublimiert nochmals bei $\sim 80^\circ$, wobei jedoch erneute Verluste nicht zu vermeiden sind. Es verbleiben dann noch etwa 0,8 g entspr. 6,5% d. Th. bezogen auf C_3H_5Br .

Wir danken der Badischen Anilin u. Soda-fabrik A. G., Ludwigshafen, für freundliche Überlassung von Nickel-tetracarbonyl.

Manganorganische Verbindungen

7. Mitt.¹: Hydrazinderivate substituierter Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyle

VON RANDOLPH RIEMSCHEIDER²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **16 b**, 78–81 [1961]; eingegangen am 21. September 1960)

Es werden 18 manganorganische Verbindungen vom Typ I—C=N—N $\left\langle \begin{smallmatrix} \\ \end{smallmatrix} \right\rangle$; II—C=N—N $\left\langle \begin{smallmatrix} \\ \end{smallmatrix} \right\rangle$ und

II—C=N—N=C—II [I = $(CO)_3MnC_5H_4-$; II = $(CO)_3Mn(CH_3)C_5H_3-$] beschrieben.

In vorliegender Mitteilung wird über die bei der Umsetzung von (Acyl-cyclopentadienyl)-mangan-tricarbonyl (Acyl-I) und (x-Acyl-1-methyl-cyclopentadienyl)-mangan-tricarbonyl (x-Acyl-II) mit

Hydrazin entstandenen Verbindungen, ihre Charakterisierung und weitere Umsetzung berichtet. Diese Reaktionen interessierten uns einmal im Rahmen unserer Untersuchungen über die Stereochemie der

¹ 6. Mitt., Z. analyt. Chem. **176**, 401 [1960]; 5. Mitt., Z. Naturforsch. **15 b**, 627 [1960]; 4. Mitt., **15 b**, 547 [1960]; 3. Mitt., Chem. Ber. **92**, 3208 [1959]; 2. Mitt., Z. Naturforsch. **14 b**, 348 [1959]; 1. Mitt., Dtsch. Bund.-Pat.-Anm.

R 23 693 IVb/12 o und R 27 742 IVb/12 o aus dem Jahre 1958.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.