

Auswiegen des gebildeten Azofarbstoffs in einer Menge von 15 - 23 %, bezogen auf das eingesetzte Nitrosylchlorid, bestimmt.

Während der Nitrosylchlorid-Zugabe zu der Methylamid-Suspension wird etwas Gas entwickelt, das als Stickstoff mit wenig beigemischtem Ätherdampf erkannt wurde. Dies deutet unter Berücksichtigung der aufgefundenen Menge nicht ionogen gebundenen Chlors auf eine nebenher in untergeordneter Menge entstehende Methyldiazonium-Verbindung.

### 3. Umsetzung von Lithiummethylamid mit Diazomethan

Zu einer wie oben bereiteten *Lithiummethylamid*-Suspension aus 32 mMol Methylamin und ca. 50 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren und Eiskühlung 90 % der äquivalenten Menge äther. *Diazomethans* (40 ccm Lösung, enthaltend 26 mMol Diazomethan). Die Gelbfärbung der Äther-Lösung verschwindet dabei augenblicklich. Anschließende Hydrolyse des Niederschlags mit 30 ccm gesättigter prim. Kaliumphosphat-Lösung unter Kühlung mit Eis/Kochsalz liefert *Isodiazomethan*, das in üblicher Weise durch seine Reaktion mit *m*-Nitrobenzoësäure über das *N*-Formyl-*N'*-*m*-nitrobenzoyl-hydrazin (2.1 g) erkannt wurde.

REINHARD NAST, KLAUS VESTER und HERMANN GRIESSHAMMER

## Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, X<sup>1)</sup>

### ACETYLENIDE VON NICKEL(II)<sup>2)</sup>

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie  
des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. August 1957)

Durch Umsetzung der Komplexe  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$  in flüssigem Ammoniak unter anaeroben Bedingungen werden die farblosen bis gelben, teilweise pyrophoren Tetraammoniate der Nickel(II)-alkinylide  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  erhalten, die den Paramagnetismus von Nickel(II)-Verbindungen zeigen. Durch einen Abbau im Hochvakuum konnten hieraus die schwarzen, pyrophoren Verbindungen  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$  und  $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$  gewonnen werden. Der Paramagnetismus der letztgenannten Substanz ist mit der mehrkernigen Formulierung  $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]]_x$  im Einklang. -- Durch Substitution ist aus dem  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  der gelbe Äthylendiaminkomplex  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{NH}_3$  zu erhalten, der zum dunkelbraunen, pyrophoren  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  abgebaut werden kann. Die ionogene Struktur dieser Verbindung konnte durch magnetische und Leitfähigkeitsmessungen bewiesen werden.

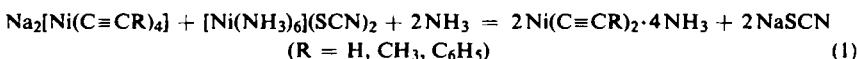
Kürzlich wurde die Darstellung von Alkinylokomplexen von Nickel(II) des Typs  $\text{Me}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) beschrieben<sup>3)</sup>. In Fortführung dieser Untersuchungen wurden Lösungen der Tetraalkinyloniccolate(II) in ver-

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: R. NAST und H. GRIESSHAMMER, Chem. Ber. 90, 1315 [1957].

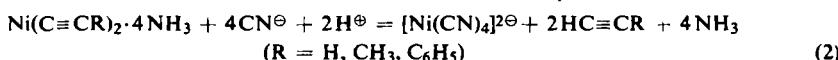
<sup>2)</sup> Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde schon früher kurz berichtet: R. NAST, Z. Naturforsch. 8b, 381 [1953].

<sup>3)</sup> R. NAST und K.L. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Lösungen von Hexammin-nickel(II)-rhodanid umgesetzt. Hierbei erfolgt gemäß der Gleichung



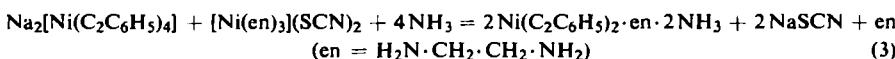
Fällung des farblosen Ni(C<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>, des orangefarbenen Ni(C<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub> bzw. des schwach gelben Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>. Die genannten Verbindungen sind teilweise pyrophor, sie besitzen bei Zimmertemperatur einen erheblichen Dissoziationsdruck und sind daher nur in Ammoniakatmosphäre haltbar. Die Stabilität der Verbindungen gegenüber Schlag oder trockenem Erhitzen steigt in der Reihenfolge Ni(C<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>(Explosion) — Ni(C<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>(Verpuffung) — Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub> (stabil). Von Wasser oder verdünnten Mineralsäuren werden sie unter Bildung brauner, unlöslicher Produkte zersetzt. Einen übersichtlichen Verlauf nimmt die Zersetzung mit wässriger KCN-Lösung, die entsprechend der Gleichung



quantitativ das entsprechende Alkin in Freiheit setzt und die gasanalytische Kohlenwasserstoffbestimmung in der Äthinylo- und Propinyloverbindung ermöglicht.

Im Hochvakuum verlieren die Substanzen bereits bei Zimmertemperatur das gesamte Ammoniak; auf diese Weise lassen sich leicht die pyrophoren, schwarzen Propinylo- bzw. Phenyläthinyloverbindungen der Zusammensetzung Ni(C<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> erhalten. Bei Versuchen, einen entsprechenden Abbau von Ni(C<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub> durchzuführen, erfolgten heftige Explosionen, so daß die Isolierung des sehr labilen Ni(C<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> nicht möglich war. Das Nickel(II)-propinylid und -phenylacetylid sind, im Gegensatz zu ihren Ammoniakaten, gegen wässrige KCN-Lösung resistent und — als formale Analoga von Ni(CN)<sub>2</sub> — sicher polymerer Natur. Jedenfalls zeigt eine Lösung des Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in Benzol keine nennenswerte Gefrierpunktsdepression.

Setzt man eine Suspension des gelben Natrium-tetrakis-[phenyl-äthinylo]-nickelats(II) in flüssigem Ammoniak mit einer rotvioletten Lösung von Tris-äthylendiamin-nickel(II)-rhodanid in Ammoniak um, so wandelt sich unter Entfärbung der Lösung der Komplex gemäß der Gleichung

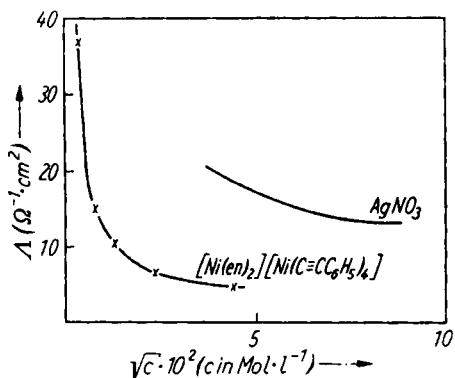


in eine schwerlösliche Verbindung der Bruttoformel Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·en·2NH<sub>3</sub> um, in der 2NH<sub>3</sub>-Moleküle des Tetraammoniakats durch ein zweizähliges Äthylendiamin substituiert sind. Diese Verbindung läßt sich bei Zimmertemperatur i. Hochvak. zu einem dunkelbraunen, pyrophoren Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·en abbauen. Leitfähigkeitsmessungen an dieser in Aceton löslichen Substanz ergaben Äquivalentleitfähigkeiten (siehe Abbildung) von der Größenordnung des schon früher gemessenen<sup>4)</sup> Silbernitrats und machen für diese Verbindung die ionogene Struktur [Ni(en)<sub>2</sub>][Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] sehr wahrscheinlich.

**Strukturfragen:** Einen Beweis für die Richtigkeit der zweikernigen Formulierung der Verbindung [Ni(en)<sub>2</sub>][Ni(C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] lieferten schließlich magnetische Messungen.

<sup>4)</sup> ST. V. LASZCZYNSKI, Z. Elektrochem. 2, 55 [1895].

Sie ergaben, berechnet auf dieses *doppelte* Formelgewicht, ein magnetisches Moment von 2.77 BM, in Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines paramagnetischen  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ -Kations mit zwei ungepaarten Elektronen und eines diamagnetischen  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$ -Anions mit  $\text{dsp}^2$ -Bindungen. Zu einem gleichen Ergebnis führten auch die magnetischen Messungen am  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , so daß auch diese Verbindung als  $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]]_x$  zu formulieren ist. Diese Struktur ist insofern mit der von  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  vergleichbar, als diese Einschlußverbindung diskrete  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anionen enthält<sup>5)</sup>.



Äquivalentleitfähigkeiten von Bis-äthylendiamin-nickel(II)-tetrakis-phenyläthinylo]-niccolat(II) in Aceton bei 18°

Ein ganz anderes Ergebnis erbrachten die magnetischen Messungen an dem Tetraammoniakat  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und am teilsubstituierten  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{NH}_3$ . Sie ergaben, bezogen auf diese *einfachen* Formelgewichte, einen Paramagnetismus von 2.80–2.86 BM und zeigen, daß hier *jedes* Metallatom einen Paramagnetismus von 2 ungepaarten Elektronen aufweist und somit in dieser Verbindung keine diamagnetischen  $\text{dsp}^2$ -konfigurierten Anionen vorliegen können.

Versuche, durch einen tensiometrischen Abbau von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  Aufschluß über die Verteilung der Ammoniakmoleküle zu erhalten, führten nicht zu eindeutigen und reproduzierbaren Resultaten.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK A.G., Ludwigshafen, zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hinsichtlich der Versuchstechnik, der Darstellung der Ausgangssubstanzen und der benutzten Analysenverfahren sei auf frühere Angaben verwiesen<sup>3)</sup>.

*Darstellung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ :* In der schon beschriebenen Weise<sup>3)</sup> wird, ausgehend von 4–5 g  $\text{NaC}_2\text{H}$ , eine Lösung von  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_4]$  in etwa 100 ccm flüssigem Ammoniak hergestellt. Ohne vorherige Ausfällung dieser Verbindung wird hierzu bei  $-78^\circ$  eine möglichst konzentrierte Lösung von  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  in flüss. Ammoniak gefügt, die – bezogen auf Gleichung (1) – einen etwa 25-proz. Überschuß der Nickelverbindung enthält. Hierbei

<sup>5)</sup> J. H. RAYNER und H. M. POWELL, J. chem. Soc. [London] 1952, 319.

fällt das farblose, in Ammoniak schwerlösliche  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  aus. Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Suspension etwa 30 Min. bei  $-33^\circ$  gekocht. Nach Filtration wird die Fällung solange mit je 30 ccm flüss. Ammoniak gewaschen, bis das Filtrat farblos geworden ist. Nach 5stdg. Trocknen i. Hochvak. bei  $-25^\circ$  wird die Verbindung in 80–90-proz. Ausbeute rein erhalten.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (176.8)	Ber. Ni 33.18	$\text{C}_2\text{H}$ 28.30	$\text{NH}_3$ 38.52
	Gef. Ni 33.1	$\text{C}_2\text{H}$ 28.3	$\text{NH}_3$ 38.3

Die sehr stoß- und schlagempfindliche Substanz ist nur unter Ammoniakatmosphäre längere Zeit haltbar. Selbst in Stickstoffatmosphäre zersetzt sie sich infolge Ammoniakentbindung unter Graufärbung. Solche teilweise zersetzen Produkte können ohne erkennbare Ursache heftig detonieren. Mit Wasser erfolgt ohne Acetylenentwicklung Zersetzung unter Braufärbung.

*Die Darstellung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2$  erfolgt analog der Äthinyloverbindung und führt nach Trocknen i. Hochvak. bei  $-40^\circ$  zu dem hellorangefarbenen  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  in 20–25-proz. Ausbeute.*

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (204.9)	Ber. Ni 28.64	$\text{C}_2\text{CH}_3$ 38.12	$\text{NH}_3$ 33.24
	Gef. Ni 28.6	$\text{C}_2\text{CH}_3$ 38.0	$\text{NH}_3$ 33.0

Die stoß- und schlagempfindliche Substanz ist nur in Ammoniakatmosphäre haltbar und verglimmt an der Luft. Sie ist unlöslich in Aceton und Äther und zersetzt sich mit Wasser unter Braufärbung. Im Hochvak. wird sie bei Zimmertemperatur innerhalb von 2–3 Stdn. quantitativ zum schwarzen  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2$  abgebaut.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2$ (136.8)	Ber. Ni 42.90	Gef. Ni 42.7
--	---------------	--------------

Die in Wasser, Alkohol und Benzol unlösliche Verbindung versprüht an der Luft unter lebhafter Feuererscheinung.

*Darstellung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ :* Das analog der Äthinyloverbindung erhaltene hellgelbe Tetraammoniakat wird i. Hochvak. bei  $-30^\circ$  2–3 Stdn. getrocknet und in 50–80-proz. Ausbeute gewonnen.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (329.0)	Ber. Ni 17.83	$\text{NH}_3$ 20.71	Gef. Ni 17.8	$\text{NH}_3$ 21.0
--	---------------	---------------------	--------------	--------------------

Das in Ammoniakatmosphäre unbegrenzt haltbare Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wird von Wasser allmählich unter Braufärbung zersetzt. An der Luft geht die Verbindung in eine bräunliche Substanz über, aus der mit Benzol, Toluol oder Aceton dunkelgefärbte,nickelfreie harzige Produkte extrahiert werden können. Im Verlauf einiger Stdn. verliert die Verbindung i. Hochvak. bei Zimmertemperatur in irreversibler Weise das gesamte Ammoniak und geht in das schwarze  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  über.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (260.9)	Ber. Ni 22.49	Gef. Ni 22.4
---	---------------	--------------

Die in Benzol und Toluol mit schwarzer Farbe lösliche Verbindung verglimmt an der Luft. Sie reagiert bereits bei Zimmertemperatur mit Kohlenoxyd bei Drucken von 5–10 atü unter Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Bei 200 atü konnte das Carbonyl in 80-proz. Ausbeute erhalten werden, wobei ein in Aceton und Benzol löslicher hellbrauner Rückstand hinterbleibt, der nicht weiter untersucht wurde.

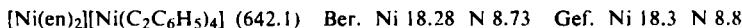
*Darstellung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{NH}_3$  und  $[\text{Ni}(\text{en})_2]/\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ :* Eine Lösung von 930 mg  $\text{NaC}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (7.5 mMol) in 80 ccm flüssigem Ammoniak wird mit einer Lösung von 440 mg  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (1.8 mMol) in 20 ccm Ammoniak vermischt. Der gebildete Niederschlag von  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  wird abfiltriert und ohne vorheriges Waschen in 50 ccm flüss.

<sup>6)</sup> Dargest. nach: H. GROSSMANN und B. SCHÜCK, Z. anorg. allg. Chem. 50, 1 [1906].

Ammoniak suspendiert. Hierzu wird eine Lösung von 0.79 g  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SCN})_2$ <sup>6)</sup> (2.2 mMol) in 30 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Die Suspension wird 2 Stdn. in mäßigem Sieden gehalten und die nun hellgelbe Fällung filtriert. Nach fünfmaligem Waschen mit je 20 ccm Ammoniak wird 3 Stdn. bei  $-30^\circ$  getrocknet und die Verbindung in 80-proz. Ausbeute erhalten.



Die hydrophobe Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften weitgehend dem Tetraammoniakat und geht bei Zimmertemperatur i. Hochvak. im Verlauf von 2 Stdn. in das dunkelbraune  $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  über.



Die pyrophore Verbindung ist in Aceton mit dunkelbrauner Farbe mäßig löslich. Die Leitfähigkeitsmessungen in dieser Lösung wurden in der früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> durchgeführt.

*Magnetische Messungen*<sup>7)</sup>: Alle magnetischen Messungen an den frisch dargestellten analysenreinen Verbindungen wurden i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Grammsuszeptibilitäten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen und erwiesen sich als unabhängig von der Feldstärke. Alle Verbindungen gehorchen dem Gesetz von Curie-Weiß mit negativen  $\Theta$ -Werten. Bei der Berechnung der magnetischen Momente wurden die den angegebenen Substanzformeln entsprechenden Molekulargewichte zugrunde gelegt und die in der Tabelle aufgeführten diamagnetischen Korrekturen verwendet.

#### Übersicht über die magnetischen Messungen

	$\text{Ni}[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$	$[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4]$
$x_g \cdot 10^6$		
293° K	+ 6.15	+ 3.53
195° K	+ 8.15	+ 5.00
90° K	+ 14.59	+ 8.70
Diamagnetische Korr.	$-277 \cdot 10^{-6}$	$-370 \cdot 10^{-6}$
$\Theta$	-62.5	-70
$\mu_{\text{eff.}} \text{ (BM)}$	$3.10 \pm 4.8 \%$	$2.77 \pm 5.0 \%$
$\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{NH}_3$		
$x_g \cdot 10^6$		
293° K	+ 9.15	+ 8.15
195° K	+ 13.45	+ 11.70
90° K	+ 27.80	+ 25.10
Diamagnetische Korr.	$-196 \cdot 10^{-6}$	$-214 \cdot 10^{-6}$
$\Theta$	-22.5	-25
$\mu_{\text{eff.}} \text{ (BM)}$	$2.86 \pm 3.0 \%$	$2.80 \pm 4.5 \%$

<sup>7)</sup> Durchgeführt von Dipl.-Chem. H. KASPERL.