

enthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Phosphorkerns hat. Phosphite sind bessere π -Acceptoren und schlechtere σ -Donatoren als die entsprechenden Phosphine. Die Elektronen, welche die koordinative π - und σ -Bindung zwischen Übergangsmetall und Phosphorverbindung bewerkstelligen, sind also beim Phosphit, im Vergleich zum Phosphin, etwas mehr zum Phosphoratom hin verschoben. Das höchste besetzte Molekularorbital des Komplexes (frontier orbital), welches das ungepaarte Elektron beherbergt, spiegelt somit auch hier die allgemeinen Donator-Acceptor-Eigenschaften der Liganden wider. Ähnliches wurde bereits bei anderen Komplexen beobachtet [2].

In allen Fällen, in denen Alkylaluminium in der Reaktionslösung vorhanden ist, wird Reduktion $V(IV) \rightarrow V(III)$ festgestellt, welche nach der ersten Ordnung in Bezug auf die Konzentration des $V(IV)$ verläuft. (Meßgrößen: magnetische Suszeptibilität und Intensität des ESR-Signals.) Die Reduktion ist sehr langsam für den Phosphin-Komplex (Halbwertszeit etwa 200 Std.), deutlich schneller für den Phosphit-Komplex ($t_{1/2} \approx 50$ Std.), und um Größenordnungen schneller, wenn Diäthylaluminiumchlorid anstelle von Äthylaluminiumdichlorid eingesetzt wird ($t_{1/2} \approx 10$ min für den Phosphit-Komplex aus $VO(acac)_2$). Die Reduktion erfolgt vermutlich, wie bei ähnlichen Titan-Komplexen [3], über die Alkylierung des Übergangsmetalls und Spaltung der instabilen $V-C$ -Bindung, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier wahrscheinlich die Alkylierung ist. Die höhere Elektronendichte am Vanadium bei den Phosphin-Komplexen wirkt der Alkylierung entgegen.

Eingegangen am 5. Oktober 1970 [Z 295]

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggibühlstraße 36 (Schweiz)

[1] 14. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetall-Komplexen. — 13. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Organometal. Chem. 23, 155 (1970).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Organometal. Chem. 17, 83 (1969).

[3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

Fluor-verbrückte Heteroassoziate metallorganischer Lanthanoiden- und Actinoidenkomplexe

Von Basil Kanellakopoulos, Ernst Dornberger,
Reinhard von Ammon und Rainer Dieter Fischer [*]

Die Eigenassoziation [1] des Komplexes [2] $(C_5H_5)_3UF$ (1) zeigt, daß in monomerem (1) weder das zentrale $U(IV)$ -Ion, noch sein $F(-)$ -Ligand koordinativ voll abgesättigt ist. Lewis-acides Verhalten von (1) gegenüber Basen wie Pyridin und Tetrahydrofuran (THF) konnte 1H -NMR-spektroskopisch belegt werden [1]. Uns gelang jetzt mit der Darstellung zweier bemerkenswert stabiler Heteroassoziate des neuartigen Typs



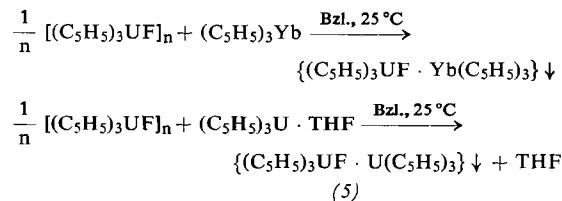
ein unabhängiger Nachweis der für Fluorverbindungen auffallend hohen Basizität von (1).

Beim Zusammenbringen äquimolarer Lösungen von (1) und der Lewis-aciden Verbindung [3] $(C_5H_5)_3Yb(III)$ (2) fällt unter Röhren bei Raumtemperatur praktisch sofort und quantitativ ein feinkristalliner, gelbgrüner Niederschlag aus, der nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum die Zusammensetzung des 1:1-Adduktes



aufweist. Ähnlich bildet sich im Sinne einer Substitutionsreaktion aus Lösungen von (1) und $(C_5H_5)_3U(III) \cdot THF$ (4) [4] der bronzefarbene, mit Benzol unzersetzt extrahierbare Komplex (5).

Aus (1) und $(C_5H_5)_3Tm(III)$ (6) entsteht überraschenderweise kein vergleichbar stabiles Addukt [5], während die



Umsetzung von $(C_5H_5)_3U(IV)Cl$ (7) mit (2) oder (3) über die Stufe des Cl-verbrückten Addukts hinausführt [6].

Im Gegensatz zu ihren Komponenten sind die Assoziate (3) und (5) an der Luft pyrophor und weder in C_6H_6 oder THF nennenswert löslich noch im Hochvakuum sublimierbar. Während einwandfreie Massenspektren [7] von (1), (2) und (4) bereits bei Probentemperaturen ≤ 190 °C erhältlich sind [4,8], werden sogar die intensivsten Signale von (3) und (5) erst oberhalb 350 bzw. 400 °C wahrnehmbar.

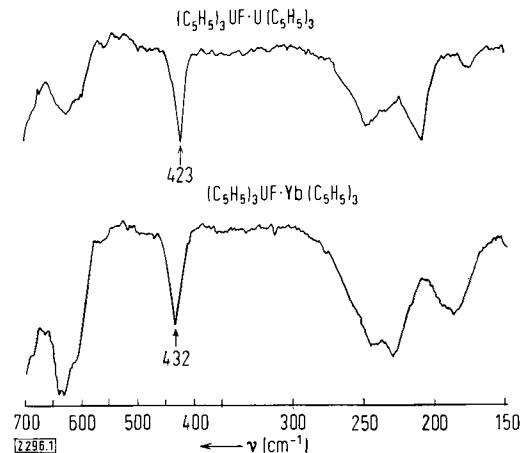


Abb. 1. FIR-Spektren der Assoziate (3) und (5) (Nujol-Pasten, Beckman Mod. IR 11).

[*] Dr. B. Kanellakopoulos, E. Dornberger und Dr. R. v. Ammon
Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach

Doz. Dr. R. D. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21
(Korrespondenzadresse)

R. D. F. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

[1] R. D. Fischer, R. v. Ammon u. B. Kanellakopoulos, J. Organometal. Chem., im Druck; nach neueren Untersuchungen liegt auch kristallines $(C_5H_5)_3Th(IV)F$ ähnlich assoziiert vor wie (1).

[2] P. G. Laubereau, Dissertation, Technische Hochschule München 1966,

[3] E. O. Fischer u. H. Fischer, J. Organometal. Chem. 3, 181 (1965).

[4] B. Kanellakopoulos, E. O. Fischer, E. Dornberger u. F. Baumgärtner, J. Organometal. Chem. 24, 507 (1970).

[5] Zwischen (6) und (1) sind in Lösung nur ähnlich schwache Wechselwirkungen wie zwischen (1) und THF [1] erkennbar.

[6] 1H -NMR-spektroskopische Befunde lassen hier das Gleichgewicht

$(C_5H_5)_3UCl + Yb(C_5H_5)_3 \rightleftharpoons (C_5H_5)_4U + 1/2 [(C_5H_5)_2YbCl]_2$, annehmen.

[7] Varian Mat-CH5 mit Ofenschleuse (70 eV).

[8] B. Kanellakopoulos, L. Stieglitz, W. Roth u. B. Kanellakopoulos, unveröffentlicht.

[9] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin u. D. J. Reynolds, J. Chem. Soc. A 1969, 959.

[10] Hinsichtlich röntgenographischer Anzeichen für die Bildung von C_5H_5 -Liganden mit Brückencharakter vgl. P. Corradini u. A. Sirigu, Inorg. Chem. 6, 601 (1967), sowie C.-H. Wong u. J.-Y. Lee, Acta Crystallogr. B 25, 2580 (1969).

[11] Vg. hierzu H. Schmidbaur u. H. F. Klein, Angew. Chem. 78, 750 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 726 (1966).

Für eine zumindest teilweise Verflüchtigung der binären Heteroaddukte (3) und (5) spricht das Auftreten von Fragmenten der Zusammensetzung $(C_5H_5)_xUMF$ ($x = 0$ bis 6, relative Intensitäten: 0.5 bis 7.0 bezogen auf $I(C_5H_5UF^+) = 100$). Unterschiede im Fragmentierungsverhalten legen eine Abstufung der $U \cdots F \cdots M$ -Bindungsfestigkeit in der Reihenfolge (5) \geq (3) \geq (1) nahe.

Die zwischen 600 und 3000 cm^{-1} praktisch gleichen IR-Spektren von (3) und (5) sind mit der Annahme zentrisch koordinierter C_5H_5 -Liganden vereinbar. Die sehr charakteristische Bande der $\nu\text{-}U \cdots F \cdots M$ -Schwingung ist mit 432 (3) bzw. 423 cm^{-1} (5) (vgl. Abb. 1) verglichen mit entsprechenden Absorptionen anderer $M \cdots F \cdots M'$ -Systeme^[9] einschließlich (1)^[11] auffallend langwellig. Obwohl im Fall von (5) im Gegensatz zu (3) sogar eine Molekülstruktur mit streng symmetrischer $U \cdots F \cdots U$ -Brückenbindung denkbar ist, ergibt sich aus den Absorptionen zwischen ca. 100 und 350 cm^{-1} (Metall-Ring-Skelettschwingungsbereich, vgl. Abb. 1) keine Bestätigung dieser Möglichkeit. Ähnlichkeiten zwischen den Festkörper-Elektronenspektren der Addukte und ihrer Komponenten, sowie die Ergebnisse magnetischer Suszeptibilitätsmessungen zwischen 4.2 und 300 $^{\circ}\text{K}$ deuten vielmehr den Fortbestand der ursprünglichen Elektronenkonfigurationen $5f^2$, $4f^{13}$ und $5f^3$ von $U(\text{IV})$, $\text{Yb}(\text{III})$ und $U(\text{III})$ an. Im Gegensatz zu polykristallinem (1) zeigen (3) und (5) auch bei tiefer Temperatur kein Anzeichen für einen $U \cdots M$ -Spinaustausch.

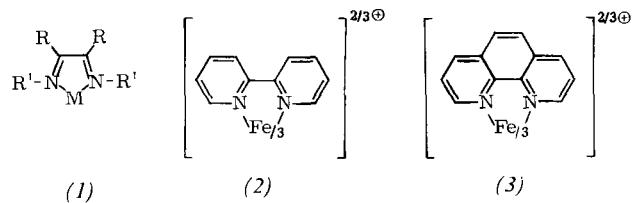
Außer der Möglichkeit einer nicht-linearen Fluorbrücke (die gegebenenfalls durch einen C_5H_5 -Liganden mit partiellem Brückencharakter^[10] stabilisiert werden könnte) ist vorerst auch eine unsymmetrische lineare^[11] $U \cdots F \cdots M$ -Brücke zu diskutieren.

Eingegangen am 6. Oktober 1970 [Z 296]

α -Diimin-Metallchelate: Cyclische Delokalisation der π -Elektronen und ^{13}C -chemische Verschiebung^[**]

Von Christian Tänzer, Roger Price, Eberhard Breitmaier, Günther Jung und Wolfgang Voelter^[*] ^[***]

IR-Spektroskopische Bestimmungen der MO- π -Bindungsordnung^[1] sowie $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen^[2] deuten auf eine cyclische Delokalisierung von π -Elektronen in α -Diimin-Metallchelaten (1)–(3) hin. Da ^{13}C -chemische Verschiebungen aromatischer Moleküle charakteristisch von der π -Elektronendichte an jedem C-Atom^[3] abhängen, sollte der Vergleich zwischen den chemischen Verschiebungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale einiger nichtbenzoider Aromaten mit bekannter π -Elektronenverteilung und denen einiger α -Diimin-Metallchelate einen weiteren Hinweis



auf die als „Aromatizität“ von α -Diimin-Metallchelaten bekannte These^[1,4] erbringen.

Die ^{13}C -Signale in den NMR-Spektren des Cyclopentadiens und Cyclooctatetraens verschieben sich beim Übergang zum aromatischen Cyclopentadienyl-Anion und Cyclooctatetraenyl-Dianion um 29.9 bzw. 46.6 ppm nach höherem Feld^[3]. Dagegen beobachtet man beim Übergang von Cycloheptatrien zum Cycloheptatrienyl-Kation den umgekehrten Effekt, nämlich eine Verschiebung der drei olefinischen ^{13}C -Signale um 24.7, 28.9 und 35.2 ppm nach tieferem Feld^[3].

Die Fourier-Transform- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren einiger α -Diimin-Metallchelate zeigen im Vergleich mit den Spektren der freien Komplexbildner, daß die koordinative Bindung zwischen Metallion und Chelatbildner eine Verschiebung aller ^{13}C -Signale der Liganden nach tieferem Feld zur Folge hat. Sie ist um so größer, je näher das dem beobachteten ^{13}C -Signal zugehörige C-Atom am Metallion liegt. Die magnetische Abschirmung der C-Atome eines Chelatbildners wird somit durch den Einbau eines Metallkations geschwächt. Das entspricht einer Abnahme der π -Elektronendichte an jedem sp^2 -hybridisierten C-Atom bei dem Übergang vom Chelatbildner zum Chelat, was als cyclische Delokalisierung der π -Elektronen im α -Diimin-Metallchelat-

[*] Dr. C. Tänzer und Dr. R. Price

Bruker Physik AG.

75 Karlsruhe-Forschheim, Silberstreifen

Dr. E. Breitmaier, Dr. G. Jung und Dr. W. Voelter

Chemisches Institut der Universität

74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] 3. Mitteilung über Fourier-Transform- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie. – 2. Mitteilung: G. Jung, E. Breitmaier, W. Voelter, T. Keller u. C. Tänzer, Angew. Chem. 82, 882 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

[***] W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] E. Bayer u. G. Häselinger, Chem. Ber. 99, 1689 (1966).

[2] E. Bayer, E. Breitmaier u. V. Schurig, Chem. Ber. 101, 1594 (1968).

[3] H. Spiesecke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 1961, 14, 468.

[4] E. Bayer et al., Angew. Chem. 76, 76 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).

[5] H. Bock u. H. tom Dieck, Chem. Ber. 100, 228 (1967).

Tabelle 1. ^{13}C -Verschiebung δ von Diiminen und α -Diiminchelaten (TMS als externer Standard).

Typ	Diimin α -Diiminchelat	δ (ppm)			$\delta_{\text{Diimin}} - \delta_{\text{Chelat}}$	δ_{Chelat}	Lösungs- mittel
		C_α	C_β	C_γ			
(1)	$\text{H}_2\text{NN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NNH}_2$ $[\text{H}_2\text{NN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NNH}_2]_3\text{FeCl}_2$	–147.75			–3.05		D_2O
		–150.8					
(1)	$\text{H}_2\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNH}_2$ $[\text{H}_2\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NNH}_2]_3\text{FeCl}_2$	–150.55	–10.6		–8.95	–6.4	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
		–159.5	–17.0				
(1)	$(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ $[(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Mo}(\text{CO})_4$	–162.4	–60.5	–31.9	+3.3	+0.8	CH_3J [a]
		–159.1	–59.7	–31.15			
(1)	α, α' -Bipyridyl [b]	{ –160.6	{ –128.2	–141.6	{ –3.1	{ –3.75	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
		{ –154.05	{ –124.75		{ –4.35	{ –3.75	
(2)	$[\alpha, \alpha'$ -Bipyridyl] ₃ FeCl ₂ [b]	{ –163.7	{ –131.95	–143.3			
		{ –158.4	{ –128.4				
(2)	α -Phenanthrolin [b]	{ –155.2	{ –131.3	{ –141.1	{ –5.9	{ –1.45	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
		{ –150.75	{ –128.0	{ –133.2	{ –3.35	{ –2.85	
(3)	$[\alpha$ -Phenanthrolin] ₃ FeCl ₂ [b]	{ –161.1	{ –132.75	{ –142.3			
		{ –154.1	{ –130.85	{ –134.35			

[a] TMS als interner Standard.

[b] Die Angaben beziehen sich auf die Signale der magnetisch nicht äquivalenten Ring-C-Atome α, β oder γ zum Stickstoff.