

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (4) in $[\text{D}_6]$ -DMSO bei 60 MHz.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Parameter der Verbindungen (1) bis (4) bei 60 MHz. – τ -Werte in ppm.

Proton	(1) in CDCl_3	(2) in CDCl_3	(3) in CDCl_3	(4) in $[\text{D}_6]$ -DMSO
H^1				
H^2	3.77 d ($J = 17$ Hz)	5.0–5.5 m [a]	5.1–5.7 m	1.72 d ($J = 16.2$ Hz)
H^3	0.77 d ($J = 17$ Hz)	3.97 d ($J = 15$ Hz)	4.02 d ($J = 15$ Hz)	15.74 d ($J = 16.2$ Hz)
Allyl- CH_2	7.55–8.1 m	7.4–8.1 m	7.4–8.0 m	6.05–6.65 m
Nicht-allyl- CH_2	8.1–8.6 m	8.1–8.6 m	8.1–8.55 m	7.6–8.15 m [b]
OCH_3	–	–	6.57 s	5.87 s

[a] Die Zuordnung wurde durch Zusatz von Tris(6,6,7,7,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato) europium(III) bestätigt.

[b] Durch Überlappung mit dem Signal des Lösungsmittels läßt sich die untere Grenze dieser Bande nicht genau bestimmen.

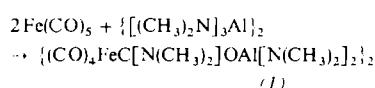
Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 698]

- [1] 96. Mitteilung über ungesättigte makrocyclische Verbindungen.
- 95. Mitteilung: K. Stöckel, P. J. Garratt, F. Sondheimer, Y. De Julien de Zélicourt u. J. F. M. Oth, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [2] F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).
- [3] J. Griffiths u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7518 (1969), und dort zitierte Literatur.
- [4] P. D. Howes, E. LeGoff u. F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3691.
- [5] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1345 (1965); G. G. Price u. M. C. Whiting, Chem. and Ind. 1963, 775.
- [6] Bei der Berechnung der ϵ -Werte ist die vollständige Umwandlung von (3) in (4) angenommen worden.
- [7] Das (4) entsprechende Lithiumsalz [NMR (100 MHz): $\tau = 1.82$ (d, $J = 16$ Hz, H^2), 5.96 (s, OCH_3), 15.74 (d, $J = 16$ Hz, H^3)] ließ sich durch Behandlung von (3) mit CH_3Li in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ bei etwa -40°C herstellen [3], doch war dieses Verfahren weniger befriedigend als die Umsetzung mit Dimsyl-natrium.

Dimethylamino-bis(dimethylamino)aluminooxy-carben als Komplexligand^[**]

Von Wolfgang Petz und Günter Schmid^[a]

Bei Untersuchungen über das Verhalten von Carbonylmakrokomplexen gegenüber Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe^[1, 2] studierten wir die Reaktion von Pentacarbonyleisen mit dem dimeren Tris(dimethylamino)alan. Während einige Alane mit Oktacarbonyldikobalt Additions- oder Clusterverbindungen bilden^[2], beobachtet man hier überraschenderweise das Entstehen eines Carbenkomplexes:



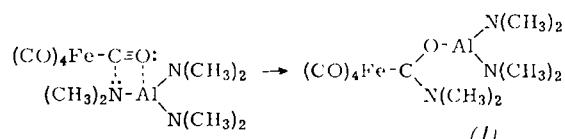
[*] Prof. Dr. G. Schmid und Dr. W. Petz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. J. Pebler sei für die Aufnahme des Möbbauer-Spektrums, sowie für Diskussionsbeiträge gedankt.

Dieser Komplex (1), dessen Zusammensetzung dem Ergebnis der Elementaranalyse entspricht, wird als gelbe, extrem lufempfindliche Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Sein dimerer Charakter geht aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor und ist auf die Al-gebundenen, brückenbildenden Dimethylaminogruppen zurückzuführen.

Die unerwartete Bildung eines Carbenkomplexes läßt sich durch den nucleophilen Angriff einer Aminogruppe des Alans an einem Carbonyl-Kohlenstoffatom von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ interpretieren.

Unter vermutlich gleichzeitiger Knüpfung einer Al—O-Bindung kommt es zur Spaltung der Al—N-Bindung.



Reaktionen, die ebenfalls durch den nucleophilen Angriff von Aminen am C-Atom von Carbonylgruppen eingeleitet werden, sind zahlreich bekannt^[3–6].

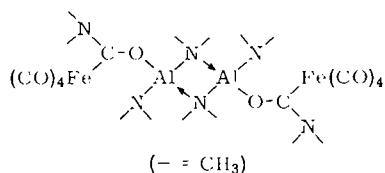
Das ^1H -NMR-Spektrum von (1) weist das Produkt als dimer aus, was wegen der relativen Schwerlöslichkeit in organischen Solventien nicht durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden konnte. In Tabelle 1 sind die Protonensignale von (1), der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung im vergleichbaren Carbenkomplex $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (2) und des dimeren Tris(dimethylamino)alans (3) zusammengestellt.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale von $\{(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{OAI}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}_2$ (1), $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (2) und $\{\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ (3) (τ -Werte gegen int. TMS; relative Intensitäten in Klammern).

	$\text{C}_{\text{Carben}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ terminal	$\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ verbrückt	Lösungsmittel
(1)	6.37(1), 6.88(1)	7.22(2)	7.33(2)	CH_2Cl_2
(2) (trans) (cis)	5.96(1), 6.78(1)	–	–	$[\text{D}_6]\text{-Aceton}$
(3)	–	7.26(2)	7.63(1)	Benzol

Daraus wird deutlich, daß die Protonensignale von (1) sich formal aus einer Kombination entsprechender Signale von (2) und (3) ergeben. Die beiden bei (1) und (2) für $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ gefundenen Signale lassen sich den cis- und trans-ständigen N-Methylgruppen zuordnen^[7]. Bei den Al-gebundenen Aminogruppen in (1) kann man endständige und verbrückte unterscheiden, wie dies von (3) be-

kannt ist, wobei die Protonen der Brücken-N(CH₃)₂-Gruppen bei höherem Feld auftreten^[8]. Bei Annahme von monomerem (1) dürfte hingegen nur eine Sorte von AlN(CH₃)₂-Protonen registriert werden. So ergibt sich für die Struktur von (1) folgender Vorschlag:



Mit dieser Struktur in Übereinstimmung ist auch das IR-Spektrum. Bei trigonal-bipyramidaler Umgebung des Eisens sind im Falle axialer Position des Carbenliganden (C_{3v}) drei ν_{CO}-Schwingungen zu erwarten, die bei 2031 (m), 1949 (sst) und 1912 (sst) cm⁻¹ (gemessen in THF-Lösung) auch gefunden werden; äquatoriale Stellung des Carbenliganden sollte zu vier ν_{CO}-Schwingungen führen. Der große Abstand der beiden (CO)₄Fe-Gruppen verhindert Kopplungen, so daß sich das Molekül bezogen auf die CO-Schwingungen - wie eine monomere Verbindung des Typs (CO)₄FeL verhält. Eine mittelstarke Bande bei 1512 cm⁻¹ ordnen wir vorläufig der C—O—Al-Schwingung zu. Diese relativ hohe Frequenzlage mag mit der Vierfachkoordination am Aluminium zusammenhängen, die zu einem verhältnismäßig großen C=O-Doppelbindungsanteil führen kann. Der übrige Teil des IR-Spektrums wird im wesentlichen durch die Aminogruppen geprägt.

Die durch die Zahl der ν_{CO}-Schwingungen im IR-Spektrum nahegelegte trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden am Eisen in (1) wird durch das Mößbauer-Spektrum bestätigt: Die Isomerieverschiebung IS liegt bei +0.154 mm s⁻¹ (bezogen auf Na₂Fe(CN)₅NO·2H₂O), die

Quadrupolaufspaltung QS beträgt 1.96 mm s⁻¹. Damit läßt sich die Verbindung gut in die Reihe trigonal-bipyramidaler Eisen(0)-Komplexe einordnen. Zum Vergleich Fe(CO)₅: IS = +0.160, QS = 2.57^[9]; (CO)₄FeP(C₆H₅)₃: IS = +0.135, QS = 2.42 mm s⁻¹^[10]. Sechsach koordinierte Eisen(0)-Komplexe zeigen wesentlich kleinere Quadrupolaufspaltungen, z. B. Fe₂(CO)₉: IS = +0.360, QS = 0.54 mm s⁻¹^[10].

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 5.32 g (16.8 mmol) (3) in 150 ml Benzol/Pentan (1:1) wird unter rigorosem Luftausschluß auf 0°C abgekühlt und unter Rühren mit 6.59 g (33.6 mmol) Fe(CO)₅ vereinigt. Aus der orangefarbenen Lösung fallen nach ca. 3-5 min zitronengelbe Kristalle von (1) aus. Man läßt weitere 30 min bei 0°C im Dunkeln röhren, trennt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit Pentan und trocknet ihn im Vakuum. Aus der Mutterlauge fällt beim Aufbewahren im Kühlschrank weiteres (1) aus. Die vereinigten Niederschläge werden aus Tetrahydrofuran umkristallisiert: Ausbeute 10 g (84%).

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 703]

- [1] G. Schmid u. B. Stutte, J. Organometal. Chem. 37, 375 (1972).
[2] G. Schmid u. V. Bätzler, J. Organometal. Chem., im Druck.
[3] L. Busetto u. R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 2, 391 (1968).
[4] A. E. Kruse u. R. J. Angelici, J. Organometal. Chem. 24, 231 (1970).
[5] R. J. Angelici u. D. L. Denton, Inorg. Chim. Acta 2, 3 (1968).
[6] R. J. Angelici u. A. E. Kruse, J. Organometal. Chem. 22, 461 (1970).
[7] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, Chem. Ber. 105, 162 (1972).
[8] J. K. Ruff in Ch. B. Colburn: Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry. Elsevier, London 1966, Vol. I, S. 470.
[9] R. H. Herber, W. R. Kingston u. G. K. Wertheim, Inorg. Chem. 2, 153 (1963).
[10] R. H. Herber, R. B. King u. G. K. Wertheim, Inorg. Chem. 3, 101 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kristallisierte Übergangsmetallkomplexe mit stark anisotropen physikalischen Eigenschaften

Von H. J. Keller^[*]

Quadratische Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle, die in einer Kolumnarstruktur, d. h. unter Bildung unendlicher, linearer Metallketten, kristallisieren, zeigen im festen Zustand stark anisotrope physikalische Eigenschaften. Unter diesen Festkörpern gibt es einige Vertreter – wie etwa das Magnussche Salz oder die Glyoximato-Komplexe der d⁸-Ionen Ni(II), Pd(II) und Pt(II) – mit nur schwachen intermolekularen Wechselwirkungen entlang der Metallkette, die sich jedoch auf verschiedene Weise verstärken lassen:

[*] Prof. Dr. H. J. Keller
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

- a) Durch Oxidation von [Pt(NH₃)₄]⁺[PtCl₄]⁻ oder Bis(benzildioximato)palladium(II) kann ein ursprünglich vollbesetztes d_{2z}-Band (Valenzband) teilweise geleert werden (Leitfähigkeitsband). Metallischer Glanz und erhöhte Leitfähigkeit der teilweise oxidierten Komplexe sind die Folge.
- b) Durch Koordination von d⁸-Metallionen mit Liganden, die ein Überlappen des energetisch ungünstigeren und leeren d_{2z}-Bandes mit dem voll besetzten d_{2z}-Band ermöglichen. Dazu zählen Isonitrile in Komplexen des Typs PtCl₂(CNR)₂ (R = Phenyl, p-Tolyl, Naphthyl u. a.). Es resultiert ein halbbesetztes Leitfähigkeitsband, das die eindimensional-metallischen Eigenschaften dieser Verbindungen erklärt.
- c) Durch Verwendung von d⁷-Zentralmetallionen, z. B. Kobalt(II). α -Modifikationen von Dijodotetrakis(arylisocyanato)kobalt(II) zeigen je nach Art des Isonitrils stark veränderte magnetische Momente (eindimensional-antiferro-