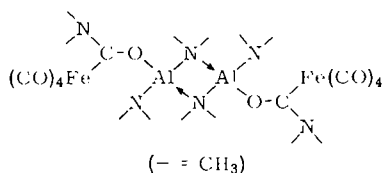


kannt ist, wobei die Protonen der Brücken- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen bei höherem Feld auftreten^[8]. Bei Annahme von monomerem (1) dürfte hingegen nur eine Sorte von $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen registriert werden. So ergibt sich für die Struktur von (1) folgender Vorschlag:



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 $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppen verhindert Kopplungen, so daß sich das Molekül bezogen auf die CO-Schwingungen wie eine monomere Verbindung des Typs $(\text{CO})_4\text{FeL}$ verhält. Eine mittelstarke Bande bei 1512 cm^{-1} ordnen wir vorläufig der $\text{C}=\text{O}-\text{Al}$ -Schwingung zu. Diese relativ hohe Frequenzlage mag mit der Vierfachkoordination am Aluminium zusammenhängen, die zu einem verhältnismäßig großen $\text{C}=\text{O}$ -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 $+0.154 \text{ mm s}^{-1}$ (bezogen auf $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$: IS = $+0.160$, QS = $2.57^{[9]}$; $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: IS = $+0.135$, QS = 2.42 mm s^{-1} ^[10]. Sechsfach koordinierte Eisen(0)-Komplexe zeigen wesentlich kleinere Quadrupolaufspaltungen, z. B. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 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) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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 rühren, 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. Büttel, 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 d^8 -Ionen $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ und $\text{Pt}(\text{II})$ – 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 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ oder Bis-(benzoldioximato)palladium(II) kann ein ursprünglich vollbesetztes d_{z^2} -Band (Valenzband) teilweise geleert werden (Leitfähigkeitsband). Metallischer Glanz und erhöhte Leitfähigkeit der teilweise oxidierten Komplexe sind die Folge.

b) Durch Koordination von d^8 -Metallionen mit Liganden, die ein Überlappen des energetisch ungünstigeren und leeren d_{xy} -Bandes mit dem voll besetzten d_{z^2} -Band ermöglichen. Dazu zählen Isonitrile in Komplexen des Typs $\text{PtCl}_2(\text{CNR})_2$ ($\text{R} = \text{Phenyl}$, p -Toluyll, Naphthyl u. a.). Es resultiert ein halbbesetztes Leitfähigkeitsband, das die eindimensional-metallischen Eigenschaften dieser Verbindungen erklärt.

c) Durch Verwendung von d^7 -Zentralmetallionen, z. B. Kobalt(II). α -Modifikationen von Dijodotetrakis(arylisonitril)kobalt(II) zeigen je nach Art des Isonitrils stark verringerte magnetische Momente (eindimensional-antiferro-

magnetisches Verhalten) und auffallenden metallischen Oberflächenglanz.

Da Gitterfehler metallische Gleichstromleitfähigkeit in den eindimensionalen Metallen verhindern, müssen zur Identifizierung entweder optische Methoden, ESR-Untersuchungen von dotierten Einkristallen oder NMR-Untersuchungen an Zentralmetallionen angewendet werden.

Verbindungen dieses Typs könnten sich – nach einem Vorschlag von *W. A. Little* – als Hochtemperatur-Supraleiter eignen. Dazu wäre es notwendig, die eindimensional-me-

tallische Kette mit leicht polarisierbaren organischen Gruppen zu verbinden. Bei der Synthese kolumnarstrukturierter Komplexe von Platin(II), Iridium(I), Rhodium(I) oder -(II) und Kobalt(II) mit eindimensional-metallischen Eigenschaften wurden deshalb leicht veränderbare organische Moleküle (Glyoxime oder Isonitrile) als Liganden gewählt, um die Vorstellungen von *Little* experimentell prüfen zu können.

[Vortrag am 14. Juni 1972 in Ludwigshafen] [VB 353]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Übergangsmetallkomplexe von Olefinen und Acetylenen behandeln *L. D. Pettit* und *D. S. Barnes* in einer Zusammenfassung, die vor allem der Stabilität, den Strukturen und den Bindungseigenarten dieser Verbindungen gewidmet ist. Zur Diskussion stehen sowohl σ - als auch π -Komplexe der Metalle Silber, Kupfer, Platin, Palladium und Rhodium, für die thermodynamische Daten und die Ergebnisse von Röntgenstruktur- oder Neutronenbeugungsanalysen mitgeteilt werden. [The Stability and Structures of Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals. Fortschr. Chem. Forsch. 28, 85–139 (1972); 153 Zitate]

[Rd 533 –G]

Molybdänhaltige Enzyme sind das Thema einer Übersicht von *R. C. Bray* und *J. C. Swann*. Am Beispiel der Xanthin-Oxidase aus Kuhmilch werden die Kenntnisse über die Dynamik der von diesen Enzymen katalysierten Reaktionen sehr eingehend geschildert; die Rolle des Molybdäns in anderen Oxidasen sowie Reduktasen, Dehydrogenasen und Nitrogenasen wird ebenfalls skizziert. [Molybdenum-Containing Enzymes. Structure and Bonding 11, 107–144 (1972); 115 Zitate]

[Rd 543 –H]

Einen Überblick über das Vorkommen von Eisen in der belebten Natur gibt *J. B. Neilands*. Eisenverbindungen in Mikroorganismen, im Pflanzen- und im Tierreich werden aufgezählt und, soweit bekannt, ihre physiologische Funktion und Wirkungsweise angegeben. Der derzeitige Kenntnisstand weist darauf hin, daß ursprünglich Eisen an Schwefel gebunden war und die Koordinationstypen mit Schwefel und Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff sowie

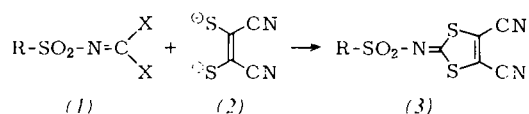
Sauerstoff allein sich allmählich daraus entwickelten. [Evolution of Biological Iron Binding Centers. Structure and Bonding 11, 145–170 (1972); 112 Zitate]

[Rd 544 –H]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Fungicide und bactericide 4,5-Dicyan-2-sulfonylimido-1,3-dithiacyclopentene (3) können durch Umsetzung der Sulfonylverbindungen (1) mit den Dicyandithiolaten (2) (Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze) in inerten organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Die Dithia-

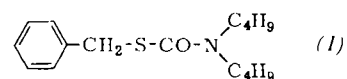


R = niedere Alkylgruppe (bis C₆), (substituierte) Arylgruppe (bis C₁₀);
X = Halogen

cyclopentene (3) weisen eine sehr geringe Toxizität gegenüber Säugetieren auf. [DOS 2120666; Nippon Soda Co. Ltd., Tokyo]

[PR 33 –N]

S-Benzyl-N,N-di-*sek.*-butyl-thiocarbamat (1) ist ein wirksames Herbizid gegenüber Unkräutern im Reisfeld und stimuliert zusätzlich das Reiswachstum. Die Verbindung kann nach bekannten Verfahren dargestellt werden.



[DOS 2144700; Montecatini Edison S.p.A., Mailand]

[PR 34 –N]