

SOCl^+ (4), SOF^+ (98), NSF^+ (1), SF^+ (1), SO^+ (20). IR [cm^{-1}]: 1358 (sst), 1215 (st), 1140 (sst), 840 (st), 775 (sst), 695 (st), 565 (sst), 515 (sst). $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 , extern): δ_{SF}^+ (*cis-cis*) -56.4 ppm; δ_{SF} (*cis-trans*) -66.3 ppm; δ_{SF} (*trans-cis*) [AB-Spektrum]: δ_{SF_A} -64.0, δ_{SF_B} -71.7 ppm; $J_{\text{F}_A \text{F}_B}$ 22.0 Hz.

Die präparative Trennung der Isomeren ist im Gange.

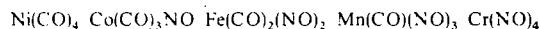
Eingegangen am 18. September 1972 [Z 719 b]

- [1] Nach einem Vortrag von T.-P. Lin auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, am 1. September 1972.
- [2] A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 22, 81 (1952); Chem. Abstr. 46, 6984 b (1952).
- [3] F. Seel u. G. Simon, Z. Naturforsch. 19b, 354 (1964).
- [4] G. A. Wiegers u. A. Voss, Proc. Roy. Soc. (London) 1962, 387.
- [5] Die Isomeriebezeichnung bezieht sich auf Fluor.

Tetranitrosylchrom [$\text{Cr}(\text{NO})_4$]^{**}

Von Max Herberhold und Abbas Razavi^{*}

Trotz zahlreicher Versuche konnte die binäre Nitrosyl-Metall-Verbindung $\text{Cr}(\text{NO})_4$ bisher nicht erhalten werden^[1]. Dieser einkernige Komplex ist das Endglied in einer isoelektronischen Reihe von ungeladenen, vierfach koordinierten Carbonyl-Nitrosyl-Komplexen, der sogenannten Pseudo-Carbonylnickel-Reihe:



Wir haben nun gefunden, daß $\text{Cr}(\text{NO})_4$ bei Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Kohlenwasserstoffen (n-Pentan, n-Hexadecan, Benzol) entsteht, wenn gleichzeitig ein langsamer NO-Strom durch die Lösung geleitet wird. Die Reaktion kann IR-spektroskopisch an der Abnahme der intensiven $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorption von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Rasse F_{1u} , 1986 cm^{-1} in n-Pentan) verfolgt werden. Nach den IR-Spektren wird die als Zwischenstufe der photo-induzierten Nitrosylierung denkbare Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$, die bisher ebenfalls unbekannt ist, nicht in merklicher Menge gebildet; auch eine Recarbonylierung des gelösten $\text{Cr}(\text{NO})_4$ durch Einleiten von CO-Gas läßt sich unter den Reaktionsbedingungen nicht erreichen.

$\text{Cr}(\text{NO})_4$ löst sich in Kohlenwasserstoffen mit intensiv rotbrauner Farbe. Die Lösungen absorbieren über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums. In n-Hexan-Lösung wurden Absorptionsmaxima bei ≈ 750 nm ($\log \epsilon \approx 1.85$), ≈ 555 (≈ 2.80), 458 (3.29) und ≈ 290 (3.61) registriert; ein weiteres Maximum liegt unterhalb 220 nm ($\log \epsilon > 4.7$).

Die Formulierung des neuen Komplexes als „ $\text{Cr}(\text{NO})_4$ “ stützt sich auf folgende Argumente:

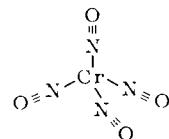
1. Die Elementaranalyse (Cr, N) ergibt die berechneten Werte, wenn auch die hohe Flüchtigkeit und die Luftempfindlichkeit der Verbindung beträchtliche Probleme aufwerfen. -- 2. Der Komplex ist diamagnetisch ($^1\text{H-NMR}$).

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. A. Razavi
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

3. Im Massenspektrum entspricht die höchste Linie der Masse m/e 172, wie für $\text{Cr}(\text{NO})_4$ zu erwarten; auch sämtliche durch sukzessive NO-Abspaltung entstehenden Fragmente, $\text{Cr}(\text{NO})_3^+$ (142), $\text{Cr}(\text{NO})_2^+$ (112), $\text{Cr}(\text{NO})^+$ (82) und Cr^+ (52) lassen sich beobachten. Alle diese Fragment-Ionen zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Chroms. -- 4. Das IR-Spektrum weist im Bereich 4000 bis 800 cm^{-1} nur eine starke Absorption auf (1721 cm^{-1} in n-Pentan), die sich der asymmetrischen $\text{N}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (Rasse F_2) in einem tetraedrischen Komplex zuordnen läßt^[2]. Zwei weitere Banden erscheinen bei 650 und 496 cm^{-1} (in Nujol)^[3].

Aufgrund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß der rotbraune Komplex der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NO})_4$ mit dem farblosen Komplex $\text{Ni}(\text{CO})_4$ isoelektronisch ist und eine gleichartige räumliche Struktur hat. Ein tetraedrisches Molekül solchen Typs besitzt nur vier IR-aktive Grundschwingungen, die zur dreifach entarteten Rasse F_2 gehören^[2]; drei Banden ($\nu(\text{N}\equiv\text{O})_{as}$, $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{as}$ und $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{as}$) treten in unseren IR-Spektren auf, die vierte ($\delta(\text{ON}-\text{Cr}-\text{NO})_{as}$) sollte unterhalb 100 cm^{-1} liegen. Die beiden Schwingungen $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{as}$ und $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{as}$ sind vermutlich stark gekoppelt, und die entsprechenden Banden bei 650 und 496 cm^{-1} sollten als Absorptionen gemischten Charakters angesehen werden. Die vergleichsweise hohen Frequenzen dieser Absorptionen weisen auf eine starke $\text{Cr}\rightarrow\text{NO}$ -Rückbindung hin; ähnliche IR-Frequenzen wurden für das tetraedrische Ion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (646 bzw. 556 cm^{-1}) angegeben (vgl.^[4]), das ebenfalls mit der Pseudo-Carbonylnickel-Reihe isoelektronisch ist.



Es erscheint verlockend, die Valenzkraftkonstanten $k(\text{N}\equiv\text{O})$ der Carbonyl-Nitrosyl-Komplexe^[6] $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (14.6 mdyn/ \AA), $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (14.1) und $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ (13.7) zu extrapoliieren und für $\text{Cr}(\text{NO})_4$ einen $k(\text{N}\equiv\text{O})$ -Wert von ca. 13.2 mdyn/ \AA vorauszusagen. Wie problematisch eine solche Extrapolation jedoch ist, ergibt sich aus einem Vergleich der Valenzkraftkonstanten $k(\text{C}\equiv\text{O})$ bei denselben Verbindungen: der aus der Reihe der $k(\text{C}\equiv\text{O})$ -Werte von $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ (17.6 mdyn/ \AA), $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (17.1) und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (16.5) für das Endglied $\text{Ni}(\text{CO})_4$ extrapolierte Wert (≈ 15.9 mdyn/ \AA) weicht ganz erheblich vom experimentell gefundenen (17.4 mdyn/ \AA) ab^[6].

Bei einer rein formalistischen Betrachtungsweise kann dem Zentralmetall in $\text{Cr}(\text{NO})_4$ die Oxidationsstufe -IV zugeordnet werden, wenn der Nitrosyl-Ligand – wie üblich – als NO^+ -Ion aufgefaßt wird. In Wirklichkeit sollte die effektive Ladung am Chrom wegen der starken Rückbindung nicht wesentlich von Null abweichen. Auf jeden Fall ist $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ein interessantes Gegenstück zu den paramagnetischen, tetrakoordinierten Cr^{+IV} -Komplexen (wie z. B. $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[7], $\text{Cr}[1\text{-norbornyl}]_4$ ^[8], $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[9], $\text{Cr}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{tert.-Alkyl}$ ^[10, 11] oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^[11]) und $\text{Cr}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{NR}_2 = \text{Dialkylamido}$)^[12]), denen auch eine tetraedrische oder pseudo-tetraedrische Struktur zugeschrieben wird. Es ist anzunehmen, daß eine ganze Komplexreihe des allgemeinen Typs $\text{Cr}(\text{NO})_n\text{L}_{4-n}$

existiert ($n=0-4$; L = einwertiger, anionischer Ligand ohne β -Wasserstoffatome, z. B. Neopentyl, tert.-Alkyl, Trialkylsilylmethyl, tert.-Alkoxy oder Dialkylamido). Neben den beiden Endgliedern dieser Reihe ($\text{Cr}(\text{NO})_4$ und CrL_4) sind bisher Mononitrosyl-Chrom(III)-Komplexe $\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_3$ bekannt (L = z. B. $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)^[13]; nach Röntgen-Strukturanalyse besitzt $\text{Cr}(\text{NO})[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ eine pseudo-tetraedrische Struktur mit einer linearen CrNO -Gruppierung^[14].

Die Darstellung von Übergangsmetall-Nitrosyl-Komplexen durch photo-induzierte Nitrosylierung von Carbonylmetall-Verbindungen lässt sich auf weitere Systeme anwenden. So wird $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ schrittweise in rotes $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$, grünes $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ und schließlich in einen neuen Nitrosyl-Mangan-Komplex überführt, der grün und sehr flüchtig ist ($\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ 1666 cm^{-1} in Tetrahydrofuran). Ähnlich entstehen die bekannten Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})(\text{NO})_2$ ^[15], wenn Lösungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ im NO-Strom bestrahlt werden.

Arbeitsvorschrift:

220 mg (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 300 ml n-Pentan gelöst und unter Durchleiten von gereinigtem NO so lange mit einer Quecksilberdampflampe (Hanovia L-450 W) bestrahlt, bis sich im IR-Spektrum kein $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mehr nachweisen lässt (ca. 2 Std.). Die intensiv rotbraune Lösung wird unter N_2 -Schutz filtriert und bei Normaldruck auf etwa 30 ml eingeengt; der Rest des Solvens wird im Hochvakuum bei -78°C abgezogen. Das außerordentlich flüchtige $\text{Cr}(\text{NO})_4$ lässt sich so als braun-schwarzer Feststoff isolieren ($\text{Fp}=38-39^\circ\text{C}$ in einer N_2 -gefüllten Kapillare) und durch mehrmalige Resublimation bei tiefer Temperatur reinigen: Nicht optimierte Ausbeute ca. 50% (80-90 mg).

Eingegangen am 3. Oktober 1972 [Z 720]

[1] Vgl.: B. F. G. Johnson u. J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 7, 277 (1966); W. P. Griffith, Advan. Organometal. Chem. 7, 211 (1968).

[2] D. M. Adams: Metal-Ligand and Related Vibrations. Edward Arnold, London 1967, Kap. 3, S. 84, 120.

[3] Raman-Untersuchungen werden durch die intensive Farbe des Komplexes erschwert.

[4] W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell u. G. Asato, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1254 (1960).

[5] H. Stammreich, K. Kawai, Y. Tavarés, P. Krumholz, J. Behmoiras u. S. Bril, J. Chem. Phys. 32, 1482 (1960).

[6] C. G. Barracough u. J. Lewis, J. Chem. Soc. 1960, 4842.

[7] W. Mowat u. G. Wilkinson, J. Organometal. Chem. 38, C 35 (1972).

[8] B. K. Bower u. H. G. Tennent, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2512 (1972).

[9] G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1970, 1369; W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky u. G. Wilkinson, J. C. S. Dalton 1972, 533.

[10] N. Hagihara u. H. Yamazaki, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3160 (1959); H. Yamazaki u. N. Hagihara, Nippon Kagaku Zasshi 81, 821 (1960); Chem. Abstr. 56, 1589 (1962).

[11] E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley u. M. H. Chisholm, J. Chem. Soc. A 1971, 772.

[12] J. S. Basi u. D. C. Bradley, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 305; J. S. Basi, D. C. Bradley u. M. H. Chisholm, J. Chem. Soc. A 1971, 1433.

[13] D. C. Bradley u. C. W. Newing, Chem. Commun. 1970, 219.

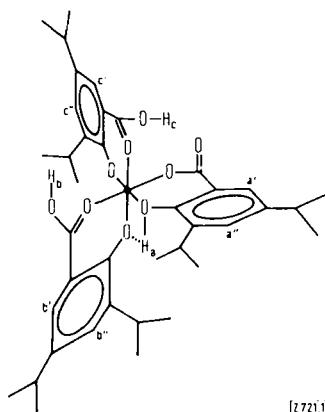
[14] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing u. A. J. Welch, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 567.

[15] E. O. Fischer, R. J. J. Schneider u. J. Müller, J. Organometal. Chem. 14, P 4 (1968); E. O. Fischer u. R. J. J. Schneider, Chem. Ber. 103, 3684 (1970).

Zusammenhang zwischen Struktur und Protonen-donorstärke von oktaedrisch koordiniertem Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III), -gallium(III) und -indium(III)

Von H. F. Eicke, V. Arnold und F. L'Eplattenier^[*]

Die überraschend große Protonendonorstärke des Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminums(III) $[\text{Al}(\text{dips})_3]$ ^[1] in apolaren Medien sehr niedriger Dielektrizitätskonstanten legte eine Strukturuntersuchung dieser Verbindung nahe. Wir fanden, daß sie die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur hat.



[721]

Abb. 1. Postulierte Struktur des Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminums(III).

Das 100 MHz-NMR-Spektrum der CCl_4 -Lösung zeigte drei diskrete Protonensignale im Bereich 10-11 ppm (Tabelle 1 und Abb. 2). Austauschmessungen mit D_2O ergaben unterschiedliche Austauschgeschwindigkeiten der Protonen.

Tabelle 1. Lage der NMR-Signale (10-11 ppm) von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (Hdips) und einigen Chelaten (100 MHz, CCl_4 , δ -Werte).

Verb.	H _a	H _b	H _c
Hdips	10.42	—	—
Al(dips) ₃	10.83	10.44	10.25
Ga(dips) ₃	10.62	10.5	10.05
In(dips) ₃	—	10.4	—

Die Signale im Bereich 10-11 ppm können im vorliegenden Fall nur von Wasserstoffatomen in COOH- und/oder OH-Gruppen herühren. Phenolische Protonen können nur dann in diesem Bereich beobachtet werden, falls sie an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Signale carboxylierter Protonen liegen stets oberhalb 9 ppm.

Diese Bedingungen werden grundsätzlich von vier Strukturen erfüllt, d. h. Chelatstrukturen mit 1. drei carboxyli-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. F. Eicke und V. Arnold
Institut für Physikalische Chemie der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Dr. F. L'Eplattenier
Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)