

$\text{SOCl}^+$  (4),  $\text{SOF}^+$  (98),  $\text{NSF}^+$  (1),  $\text{SF}^+$  (1),  $\text{SO}^-$  (20). IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1358 (sst), 1215 (st), 1140 (sst), 840 (st), 775 (sst), 695 (st), 565 (sst), 515 (sst).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CFCl}_3$ , extern):  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-cis*)  $-56.4$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*cis-trans*)  $-66.3$  ppm;  $\delta_{\text{SF}}$  (*trans-cis*) [AB-Spektrum]:  $\delta_{\text{SF}_A}$   $-64.0$ ,  $\delta_{\text{SF}_B}$   $-71.7$  ppm;  $J_{\text{FAFB}}$  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).

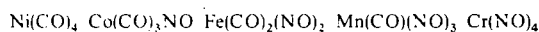
[4] G. A. Wiegner u. A. Völs, Proc. Roy. Soc. (London) 1962, 387.

[5] Die Isomeriebezeichnung bezieht sich auf Fluor.

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

Von Max Herberhold und Abbas Razavi<sup>[\*]</sup>

Trotz zahlreicher Versuche konnte die binäre Nitrosyl-Metall-Verbindung  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  bisher nicht erhalten werden<sup>[1]</sup>. 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\approx 750$  nm ( $\log \epsilon \approx 1.85$ ),  $\approx 555$  ( $\approx 2.80$ ), 458 (3.29) und  $\approx 290$  (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:

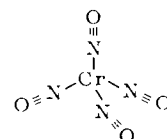
1. Die Elementaranalyse (Cr, N) ergibt die berechneten Werte, wenn auch die hohe Flüchtigkeit und die Luftempfindlichkeit der Verbindung beträchtliche Probleme aufwerfen. -- 2. Der Komplex ist diamagnetisch ( $^1\text{H}$ -NMR).--

[\*] 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  $\text{Cr}^+$  (52) lassen sich beobachten. Alle diese Fragment-Ionen zeigen das charakteristische Isotopenmuster des Chroms. -- 4. Das IR-Spektrum weist im Bereich 4000 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  nur eine starke Absorption auf (1721  $\text{cm}^{-1}$  in n-Pentan), die sich der asymmetrischen  $\text{N}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung (Rasse  $F_2$ ) in einem tetraedrischen Komplex zuordnen läßt<sup>[2]</sup>. Zwei weitere Banden erscheinen bei 650 und 496  $\text{cm}^{-1}$  (in Nujol)<sup>[3]</sup>.

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<sup>[2]</sup>; drei Banden ( $\nu(\text{N}\equiv\text{O})_{\text{as}}$ ,  $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$  und  $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$ ) treten in unseren IR-Spektren auf, die vierte ( $\delta(\text{ON}-\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$ ) sollte unterhalb 100  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die beiden Schwingungen  $\nu(\text{Cr}-\text{NO})_{\text{as}}$  und  $\delta(\text{Cr}-\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$  sind vermutlich stark gekoppelt, und die entsprechenden Banden bei 650 und 496  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> angegeben (vgl.<sup>[5]</sup>), das ebenfalls mit der Pseudo-Carbonylnickel-Reihe isoelektronisch ist.



Es erscheint verlockend, die Valenzkraftkonstanten  $k(\text{N}\equiv\text{O})$  der Carbonyl-Nitrosyl-Komplexe<sup>[6]</sup>  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  (14.6  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ),  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  (14.1) und  $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$  (13.7) zu extrapolieren und für  $\text{Cr}(\text{NO})_4$  einen  $k(\text{N}\equiv\text{O})$ -Wert von ca. 13.2  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  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  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ),  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  (17.1) und  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  (16.5) für das Endglied  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  extrapolierte Wert ( $\approx 15.9$   $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) weicht ganz erheblich vom experimentell gefundenen (17.4  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) ab<sup>[6]</sup>.

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  $\text{NO}^+$ -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  $\text{Cr}^{+IV}$ -Komplexen (wie z. B.  $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Cr}[1\text{-norbornyl}]_4$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Cr}(\text{OR})_4$  ( $R = \text{tert-Alkyl}$ )<sup>[10, 11]</sup> oder  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>[11]</sup>) und  $\text{Cr}(\text{NR}_2)_4$  ( $\text{NR}_2 = \text{Dialkylamido}$ )<sup>[12]</sup>), 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  $\beta$ -Wasserstoffatome, z. B. Neopentyl, tert.-Alkyl, Trialkylsilylmethyl, tert.-Alkoxy oder Dialkylamido). Neben den beiden Endgliedern dieser Reihe ( $\text{Cr}(\text{NO})_4$  und  $\text{CrL}_4$ ) sind bisher Mononitrosyl-Chrom(III)-Komplexe  $\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_3$  bekannt ( $L$ = z. B.  $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ ,  $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ )<sup>[1,3]</sup>; 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  $\text{CrNO}$ -Gruppierung<sup>[14]</sup>.

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  $\text{cm}^{-1}$  in Tetrahydrofuran). Ähnlich entstehen die bekannten Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})(\text{NO})_2$ <sup>[15]</sup>, 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 Quecksilberdampfampe (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  $\text{N}_2$ -Schutz filtriert und bei Normaldruck auf etwa 30 ml eingengt; der Rest des Solvens wird im Hochvakuum bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $\text{N}_2$ -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. Staminreich, K. Kawai, Y. Tatarès, P. Krumholz, J. Behmoiras u. S. Bril, J. Chem. Phys. 32, 1482 (1960).

[6] C. G. Barraclough 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.

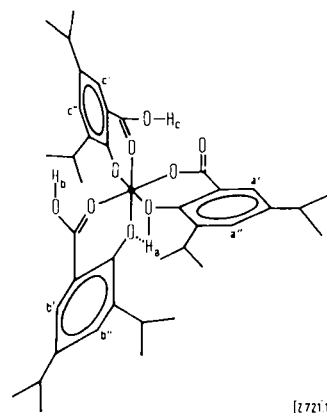
[14] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing u. A. J. Welch, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 567.

[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 Protonendonorstärke 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)aluminiums(III)  $[\text{Al}(\text{dips})_3]$ <sup>[1]</sup> in apolaren Medien sehr niedriger Dielektrizitätskonstanten legte eine Strukturuntersuchung dieser Verbindung nahe. Wir fanden, daß sie die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur hat.



[2721]

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

Das 100 MHz-NMR-Spektrum der  $\text{CCl}_4$ -Lösung zeigte drei diskrete Protonensignale im Bereich 10–11 ppm (Tabelle 1 und Abb. 2). Austauschmessungen mit  $\text{D}_2\text{O}$  ergaben unterschiedliche Austauschgeschwindigkeiten der Protonen.

Tabelle 1. Lage der NMR-Signale (10–11 ppm) von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (Hdips) und einigen Chelaten (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ -Werte).

Verb.	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
Hdips	10.42	—	—
Al(dips) <sub>3</sub>	10.83	10.44	10.25
Ga(dips) <sub>3</sub>	10.62	10.5	10.05
In(dips) <sub>3</sub>	—	10.4	—

Die Signale im Bereich 10–11 ppm können im vorliegenden Fall nur von Wasserstoffatomen in COOH- und/oder OH-Gruppen herrühren. Phenolische Protonen können nur dann in diesem Bereich beobachtet werden, falls sie an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Signale carboxylierer 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)