

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. $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)^[1,3]; 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 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 N_2 -Schutz filtriert und bei Normaldruck auf etwa 30 ml eingengt; 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).

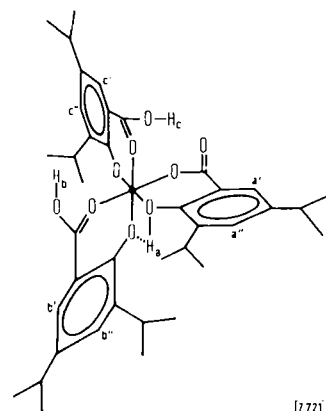
Eingegangen am 3. Oktober 1972 [Z 720]

- [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. Staminreich, K. Kawai, Y. Tatarés, 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) $[\text{Al}(\text{dips})_3]$ ^[1] 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 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	—	—
$\text{Al}(\text{dips})_3$	10.83	10.44	10.25
$\text{Ga}(\text{dips})_3$	10.62	10.5	10.05
$\text{In}(\text{dips})_3$	—	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)

schen Protonen, 2. drei an H-Brücken beteiligten phenolischen Protonen, 3. einem carboxylischen und zwei verbrückten phenolischen Protonen und 4. zwei carboxylischen und einem verbrückten phenolischen Proton.

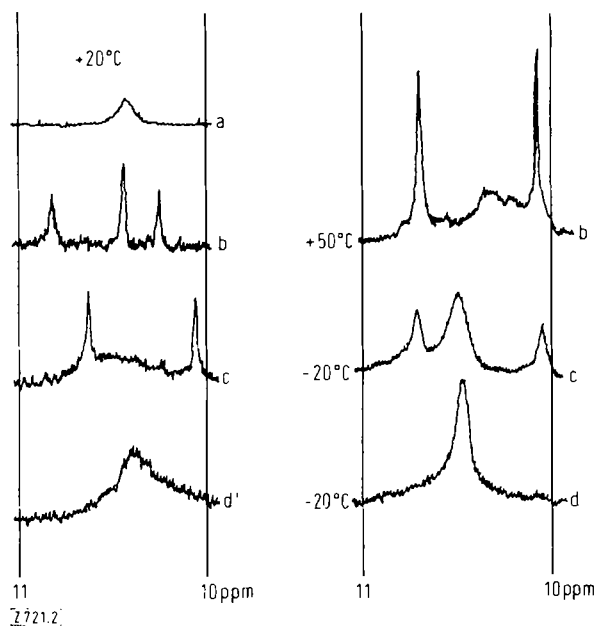


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der 100-MHz-NMR-Spektren von a) 3,5-Diisopropylsalicylsäure (Hdips), b) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) $[\text{Al}(\text{dips})_3]$, c) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)gallium(III) $[\text{Ga}(\text{dips})_3]$, d) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)indium(III) $[\text{In}(\text{dips})_3]$.

Zur Entscheidung zwischen diesen vier Möglichkeiten wurde $\text{Al}(\text{dips})_3$ mit Diazomethan stufenweise methyliert. Dabei ließen sich nur zwei Gruppen methylieren. Die zeitliche Reihenfolge der Methylierung entsprach derjenigen des H/D-Austausches. IR-Spektroskopische Aufnahmen des $\text{Al}(\text{dips})_3$ zeigten die $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbande der freien Diisopropylsalicylsäure bei 1662 cm^{-1} (siehe z.B. [2, 3]). Durch die Methylierung verschiebt sich diese Bande nach 1683 cm^{-1} . Dies ist typisch für die Methylesterbildung [4].

Aufgrund dieser NMR- und IR-spektroskopischen Resultate muß der Existenz der Grenzstruktur 4 die größte Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden (siehe Abb. 1). Diese

Tabelle 2. Lage der NMR-Signale (7–8 ppm) von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (Hdips) und einigen dimethylierten Chelaten (100 MHz, CCl_4 , δ -Werte).

Verb.	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f
Hdips	7.59	7.26	—	—	—	—
dimethyliertes $\text{Al}(\text{dips})_3$	7.82	7.45	7.58	7.25	7.25	7.00
dimethyliertes $\text{Ga}(\text{dips})_3$	7.87	7.46	7.53	7.19	7.22	7.00
dimethyliertes $\text{In}(\text{dips})_3$	7.76	7.55	7.55	7.18	7.18	7.03

Struktur erklärt zwangslos die chemische Verschiebung der Protonen des aromatischen Ringes [Index (') und ('')] im Bereich 7–8 ppm (Tabelle 2) in den zweifach methylierten Chelaten.

Für die Stabilität der entsprechend Struktur 4 zu erwartenden intramolekularen Wasserstoffbrücke spricht die Schwierigkeit, die an ihr beteiligte phenolische Gruppe zu methylieren. Damit in Einklang stehen Beobachtungen beim zeitabhängigen H/D-Austausch: Das intramolekular verbrückte Proton war erst nach ca. 48 Stunden vollständig ausgetauscht. Die durch diese Wasserstoffbrücke bedingte Aktivierung des carboxylischen Protons (H_b) verleiht dem Liganden (b) den Charakter freier 3,5-Diisopropylsalicylsäure (Hdips), wie aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Diesem Proton sollte daher die größte Reaktivität (und damit H/D-Austauschgeschwindigkeit) zugeordnet werden.

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen schienen vergleichende Untersuchungen anderer Elemente der IIIb-Gruppe interessant zu sein: Im Gegensatz zur Aluminium- zeigt sich bei der Galliumverbindung im NMR-Spektrum bei 20°C (Abb. 2) im Bereich 10–11 ppm eine starke Verbreiterung des mittleren Protonensignals (H_b , Tabelle 1). Abkühlung auf -20°C resultiert beim $\text{Ga}(\text{dips})_3$ in einer erheblichen Verringerung der Halbwertsbreite der mittleren Bande. Interessant erscheint die Ähnlichkeit dieses Spektrumsbereichs der Aluminiumverbindung bei $+50^\circ\text{C}$ mit demjenigen der Galliumverbindung bei $+20^\circ\text{C}$. Das Vorzeichen der chemischen Verschiebung der Ringprotonen im Tris(3,5-diisopropylsalicylato)gallium(III) entspricht demjenigen der δ_{H} -Werte der Aluminiumverbindung.

$\text{In}(\text{dips})_3$ zeigt bei Raumtemperatur eine breite Bande zwischen 10 und 11 ppm, die sich bei -20°C erheblich verschmälert (Bandenschwerpunkt: 10.46 ppm). Die geringe Auflösung der Ringprotonensignale im Bereich 7–8 ppm spräche für eine zunehmende Gleichberechtigung der Liganden. Von besonderer Bedeutung erscheint in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, drei carboxylische Protonen zu titrieren. Dieser Befund spricht für die oben definierte Struktur 1: Durch den vom Aluminium zum Indium wachsenden Ionenradius [$r(\text{Al}^{3+}) = 0.51\text{ \AA}$, $r(\text{Ga}^{3+}) = 0.62\text{ \AA}$ und $r(\text{In}^{3+}) = 0.81\text{ \AA}$] wird die Existenz der beim $\text{Al}(\text{dips})_3$ beobachteten H-Brücke unwahrscheinlicher. Für die Stabilisierung des Metallchelats bleibt nur die Teilnahme des metallischen Zentralatoms an der Konjugation im Chelatring [5].

Die Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Bande im IR-Spektrum für Ga- und $\text{In}(\text{dips})_3$ stimmt mit derjenigen des $\text{Al}(\text{dips})_3$ vollkommen überein, desgleichen die Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz durch die Methylierung.

Experimentelles

3.33 g (0.015 mol) 3,5-Diisopropylsalicylsäure wurden in 25 ml Methanol gelöst und zu 0.005 mol Metall(III)-chlorid oder -nitrat in 25 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wurde mit 150 ml 0.1 M methanolischer NaOCH_3 -Lösung versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das Produkt in 100 ml Benzol gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt, um die vollständige Kristallisation von NaCl bzw. NaNO_3 zu erleichtern. Der Niederschlag wurde abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Um das

[1] H. F. Eicke u. V. Arnold, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

[2] J. L. Hales, J. I. Jones u. A. S. Lindsay, J. Chem. Soc. 1954, 3145.

[3] K. W. F. Kohlrausch: Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943, Bd. 9, VI, S. 373.

[4] D. Peltier u. A. Picherin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1141.

[5] G. E. Kimball, J. Chem. Phys. 8, 183 (1940).

Metallchelate vom Benzol zu befreien, wurde es noch einmal in Diäthyläther gelöst. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und das Präparat anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Eingegangen am 12. September 1972 [Z 721]

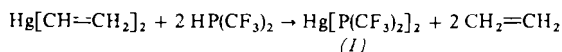
Darstellung und einige Eigenschaften des Di[bis(trifluormethyl)phosphido]quecksilbers $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[*]

Von Joseph Grobe und Reinhard Demuth^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Derivaten (E = P, As) elektropositiver Hauptgruppen-Elemente^[1, 2] gelang es uns jetzt, die für die Einführung von $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Gruppen geeignete Quecksilberverbindung $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ zu synthetisieren.

Verfahren in Analogie zur Darstellung der Stickstoffverbindung $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[3] schieden aus, weil die Ausgangsverbindungen im Fall des Phosphors nicht existieren. Hinweise auf die Existenz der gesuchten Verbindung ergaben sich vor allem bei der Reaktion von $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ ^[2], bei der die Bildung des Trimethylsilylbis(trifluormethyl)phosphans $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ durch Zerfall der Zwischenstufe $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgP}(\text{CF}_3)_2$ erklärt werden muß. Eine instabile Übergangsverbindung $(\text{CF}_3)_2\text{PHgJ}$ wurde für die Reaktionen von $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ mit Quecksilber^[4] oder Quecksilber(t)-jodid^[2] postuliert.

Die interessante neue Verbindung $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ (1) bildet sich bei der Umsetzung von Divinylquecksilber mit Bis(trifluormethyl)phosphan in einer Allglasapparatur innerhalb von 16 Tagen bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von etwa 60%.



[*] Prof. Dr. J. Grobe und R. Demuth
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische
Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

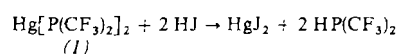
[**] Anmerkung bei der Korrektur (26. Okt. 1972): Weitere Untersuchungen haben inzwischen ergeben, daß (1) auch bei Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ gebildet wird; die Bildungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe $\text{Hg}(\text{CN})_2 > \text{Hg}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2 > \text{Hg}(\text{SCH}_3)_2 > \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ab.

Das freigesetzte Äthylen wurde quantitativ bestimmt und durch Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum identifiziert.

(1) war außerdem in etwa 10-proz. Ausbeute durch die analoge Reaktion von Dimethylquecksilber mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ zugänglich. Allerdings verläuft diese Umsetzung extrem langsam (Reaktionsdauer: 2 Jahre bei 20°C). Die Verbindung (1) wurde durch fraktionierende Kondensation im Hochvakuum (Falle bei 0°C) bisher nur in einer Reinheit von 90% erhalten. Eine weitere Reinigung scheitert an den geringen Siedepunktsdifferenzen zwischen Produkt und Verunreinigungen. Die Verbindung entzündet sich in Kontakt mit Luft sofort; sie wurde durch folgende in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführte Reaktionen identifiziert:

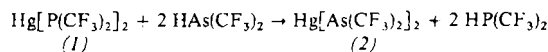
a) (1) zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Quecksilber und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$.

b) Die Umsetzung von (1) mit Jodwasserstoff führt zu HgJ_2 und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$:



c) Die Spaltung der Hg—P-Bindungen mit Jodsilan ergibt HgJ_2 und $\text{H}_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$.

d) Bei der Reaktion von (1) mit überschüssigem Bis(trifluormethyl)arsan werden die $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen gegen die $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen ausgetauscht.



(2) ist thermisch weniger stabil als (1) und zerfällt in Quecksilber und $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$.

Für die Verbindungen (1) und (2) ergaben ^{19}F -NMR-Messungen folgende Daten (Lösungsmittel TMS, CCl_3F als äußerer Standard): (1), $\Phi_{\text{F}} = 37.1$ ppm; $^2J_{\text{PF}} = 58$ Hz, $J_{\text{HCF}} = 322$ Hz, $J_{\text{FF}} = 7.9$ Hz; (2), $\Phi_{\text{F}} = 32.8$ ppm.

Die Verwendung von $\text{Hg}[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ (E = P, As) als Reagens zur Einführung von $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Gruppen wird zur Zeit an weiteren Beispielen untersucht.

Eingegangen am 18. September 1972 [Z 722]

[1] J. Grobe, Z. Naturforsch. 23b, 1609 (1968).

[2] S. Ansari, J. Grobe u. P. Schmid, J. Fluorine Chem., im Druck.

[3] H. J. Emeléus u. G. L. Hurst, J. Chem. Soc. 1964, 396; J. A. Young, S. N. Tsoukalas u. R. D. Dresdner, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3604 (1958).

[4] A. B. Burg u. W. Mahler, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4242 (1957).