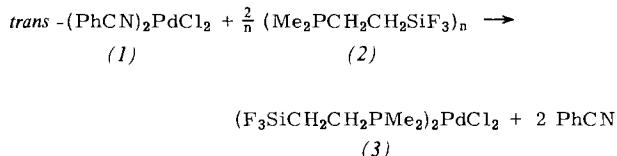


Wir haben nun die Basizität von planaren d<sup>8</sup>-Systemen zum genaueren Studium der M→Si-Wechselwirkung zu nutzen versucht. Ausgehend von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) (1) erhielten wir durch Umsetzung mit dem oligomeren Donor-Acceptor-Liganden (2) ( $n \approx 6$ )<sup>[1b, 6]</sup> in Benzol in quantitativer Ausbeute den gelborangen Komplex (3), dem wir aufgrund der spektroskopischen Befunde die Struktur (4) (siehe Abb. 1) zuschreiben.



Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindung sind dem Massenspektrum ( $M^+ = 526$  für <sup>108</sup>Pd und <sup>35</sup>Cl) zu entnehmen. Die spektroskopischen Untersuchungen werden durch die geringe Löslichkeit von (3) in inertnen organischen Lösungsmitteln sowie die Veränderung des Komplexes im gelösten und im festen Zustand erschwert.

Eine planare Anordnung der beiden Chlor- und der beiden Phosphanliganden in *trans*-Stellung erscheint plausibel:

1. Der Komplex entsteht aus *trans*-(PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>.
2. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3) wird für die Methylgruppen am Phosphor das für *trans*-Isomere typische „Triplet“ mit verbreitertem innerem Signal gefunden. Es handelt sich um ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ X<sub>6</sub>AA'X<sub>6</sub><sup>[7]</sup> mit großer AA'-Kopplung, dem nur die Signallage  $\tau = 9.05$  ppm und der Betrag  $|^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}|$  als Abstand der beiden äußeren Linien mit 7.0 Hz exakt entnommen werden können. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem für *trans*-PdCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7.4 Hz) und legt <sup>2</sup>J<sub>PP'</sub>- und <sup>4</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungen von etwa 600 bzw. 3 Hz nahe, wie sie für *trans*-PdX<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe bestimmt wurden<sup>[8]</sup>.

Daraus folgt notwendig die *trans*-Anordnung für die beiden SiF<sub>3</sub>-Gruppen, falls sie in die Koordinationssphäre des Palladiums einbezogen sind. Die der Formulierung (4) zugrundeliegende bindende Pd→Si-Wechselwirkung gibt sich im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Abb. 1) zu erkennen. Es weist eine starke Kopplung mit zwei äquivalenten <sup>31</sup>P- und zwei <sup>1</sup>H-Kernen (an Si gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppe) nach [ $^3J_{\text{PF}} = 1.88$  Hz;  $^3J_{\text{HF}} = 2.88$  Hz] und lässt sich als Triplet aus Triplets charakterisieren. Die Zuordnung der Kopplungen wird durch Doppelresonanz-Experimente bestätigt.

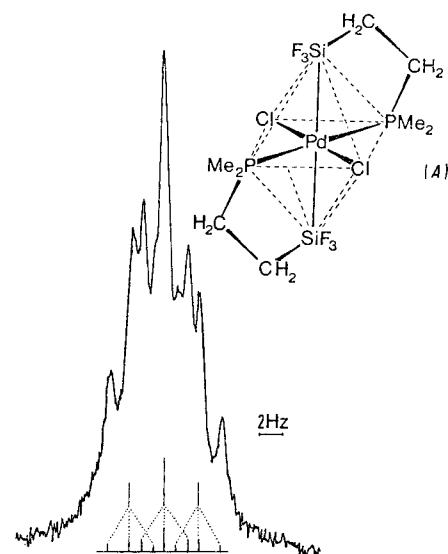


Abb. 1. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und Konstitution des Komplexes (3) (FT-Spektrum bei 84.66 MHz, 1000 Durchläufe).

Nimmt man für die Koordination der SiF<sub>3</sub>-Gruppen an das Palladium eine strenge Fixierung an, so ist für die Siliciumatome eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung von drei Fluor-, einem Kohlenstoff- und einem Palladiumatom zu erwarten. Solche Strukturen weisen selbst bei Einbau zweier Atome in ein Ringsystem sehr niedrige Pseudorotationsbarrieren auf<sup>[9]</sup>. Die im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von (3) beobachtete Äquivalenz der Fluoratome wird dadurch verständlich; die Beweglichkeit des Systems ist so groß, daß diese Äquivalenz noch bei -60°C erhalten bleibt.

Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse im Komplex (3) setzen wir voraus, daß an der planaren Einheit PdCl<sub>2</sub>P<sub>2</sub> die Orbitale 4d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 5s, 5p<sub>x</sub>, 5p<sub>y</sub> des Palladiums beteiligt sind. Für die Bindung der beiden SiF<sub>3</sub>-Gruppen – über das 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>- oder ein (4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-5p<sub>z</sub>)-Hybridorbital – steht nur ein Elektronenpaar des Pd-Zentrums zur Verfügung. Jede Pd–Si-Bindung wird also formal nur von einem Elektron bewirkt, was nach unserer Meinung am besten durch eine „koordinative 3z-2e-Bindung“ beschrieben werden kann.

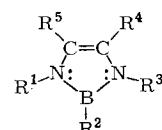
Eingegangen am 10. Januar 1977 [Z 645]

- [1] a) J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. 36, 335 (1972); b) J. Grobe, A. Walter, ibid., im Druck.  
 [2] G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 86, 361 (1964).  
 [3] H. Nöth, P. Powell, Chem. Commun. 1966, 637.  
 [4] R. N. Scott, D. F. Shriver, L. Vaska, J. Am. Chem. Soc. 90, 1079 (1968); R. N. Scott, D. F. Shriver, D. D. Lehman, Inorg. Chim. Acta 4, 73 (1970).  
 [5] T. R. Durkin, E. P. Schram, Inorg. Chem. 11, 1054 (1972); M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, ibid. 15, 490 (1976).  
 [6] J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. 31, 157 (1971).  
 [7] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).  
 [8] D. A. Duddell, J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. J. Rest, J. G. Smith, J. Chem. Soc. A 1969, 2134; R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 1676.  
 [9] M. Eisenhut, R. Schmutzler, Chem. Commun. 1971, 1452.

## Δ<sup>4</sup>-1,3,2-Diazaboroline als Komplexliganden

Von Günter Schmid und Joachim Schulze<sup>[\*]</sup>

Diazaboroline vom Typ (1), zugänglich durch Dehydrierung von Diazaborolidinen<sup>[1a]</sup> oder aus  $\alpha,\beta$ -Diiminen und Halogenboranen<sup>[1b]</sup>, sind isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion und sollten daher ähnlich gute Ligandeneigenschaften haben. Diese Annahme wird durch <sup>11</sup>B- und <sup>14</sup>N-NMR-, UV- sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchungen<sup>[1, 2]</sup> erhärtet, die auf ein delokalisiertes 6π-Elektronensystem hinweisen.

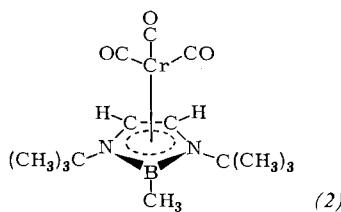


(1a),  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$

Als erste Koordinationsverbindung mit einem solchen Heterocycus, nämlich 1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-Δ<sup>4</sup>-1,3,2-diazaborolin (1a), konnten wir jetzt den Tricarbonylchrom-Komplex (2) isolieren.

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. J. Schulze  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Lahnberge, D-3550 Marburg

Durch Umsetzung von (1a) mit  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  in Dioxan bei  $85^\circ C$  entsteht (2) mit 91% Ausbeute; (1a) kann auch im Überschuß ohne weiteres Lösungsmittel verwendet werden, was jedoch die Produktausbeute nicht erhöht. (2) kristallisiert in gelben Nadeln, die in Ethern löslich sind. Die luftbeständigen Kristalle zersetzen sich oberhalb ca.  $170^\circ C$ .



Im Massenspektrum von (2) treten neben dem Molekül-Ion bei  $m/e = 330$  ( $I_{rel}$  14.5 %) als charakteristische Fragmente  $LCrCO^+$  (7.2) [ $L = (1a)$ ],  $LCr^+$  (100) sowie der freie Heterocyclozus selbst (21.4) auf. Erstaunlich erscheint die Stabilität des vollständig decarbonylierten Fragments  $LCr^+$ . – Entsprechend der lokalen Symmetrie  $C_3v$  der  $Cr(CO)_3$ -Gruppe findet man im IR-Spektrum von (2) zwei sehr starke vCO-Banden bei  $1929$  und  $1813\text{ cm}^{-1}$ , die das Diazaborolin (1a) als sehr starken Donorliganden ausweisen. Die Schwingungen des koordinierten und des freien Diazaborolins unterscheiden sich nicht wesentlich; nur die der  $C=C$ -Doppelbindung in (1a) zuzuordnende Bande bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  ist an (2) nicht mehr zu beobachten. – In Übereinstimmung mit dem Befund, daß zunehmendes Donorvermögen des aromatischen Liganden in  $(ar)Cr(CO)_3$  eine stärkere Entschirmung der C-Atome in den Carbonylgruppen bewirkt<sup>[31]</sup>, ist  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$  bei (2) mit  $234.6\text{ ppm}$  (Tabelle 1) gegenüber  $Cr(CO)_6$  mit  $212.5\text{ ppm}$ <sup>[32]</sup> deutlich tieffeldverschoben. Die Ligandenstärke von (1a) entspricht somit der des Mesitylens in  $(\pi\text{-Mesitylen})Cr(CO)_3$  mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}) = 235.1\text{ ppm}$ <sup>[4]</sup>.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten [a] von (1a) und (2).

	(1a)	(2)
$^{11}\text{B-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. $BF_3\text{-OEt}_2$ (in $\text{CDCl}_3$ )		
	26.2	18.3 [5]
$^1\text{H-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. TMS (in $\text{CDCl}_3$ )		
CH	6.16 (2)	6.05 (2)
<i>t</i> Bu	1.43 (18)	1.46 (18)
Me	0.73 (3)	1.10 (3) [6]
$^{13}\text{C-NMR}$ , $\delta$ [ppm] rel. TMS (in $\text{CDCl}_3$ )		
C(Ring)	111.5	89.8
$C(\text{CH}_3)_3$	52.5	56.9
$C(\text{CH}_3)_3$	22	31
CO	—	234.6

[a] Positive Vorzeichen bedeuten Tieffeldverschiebung gegen den Standard.

### (1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolin)tri-carbonylchrom (2)

2.26 g (8.7 mmol)  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$  und 5.82 g (30.0 mmol) (1a) werden in 80 ml getrocknetem,  $N_2$ -gesättigtem Dioxan unter Luftausschluß 6 h auf  $85^\circ C$  erhitzt. Um freigesetztes Acetonitril aus dem Gleichgewicht zu entfernen, wird es wiederholt in eine Kühlzelle abgezogen. Die braungelbe Reaktionslösung wird heiß filtriert und auf  $10^\circ C$  abgekühlt. Der so erhaltene Niederschlag wird abgetrennt und mit Petrolether ( $K_p = 40\text{--}60^\circ C$ ) gewaschen. Extraktion mit Ether ergibt weiteres (2), insgesamt 2.56 g (91 %). Die Zusammensetzung des Produkts wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Eingegangen am 13. Januar 1977 [Z 648]

[1] a) J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* 51, C1 (1973);  
b) L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* 86, 519 (1974); *Angew. Chem.*

Int. Ed. Engl. 13, 467 (1974); G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [2] J. Kroner, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 71, 165 (1974); K. Niedenzu, J. S. Merriam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406, 251 (1974).
- [3] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* 13, 1335 (1974).
- [4] B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 2012.
- [5] Vgl. G. Schmid, *Chem. Ber.* 103, 528 (1970); H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *ibid.* 102, 95 (1969); H. Nöth, W. Regnet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352, 1 (1967).
- [6] Vgl. W. Siebert, K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976).

### $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , neue Schichtverbindungen mit Anionenaustausch- und Quellvermögen

Von Hanns-Peter Boehm, Johann Steinle und Carmen Vieweger<sup>[\*]</sup>

Schichtstrukturen mit negativ geladenen Schichten und dazwischen austauschbaren Kationen sind gut bekannt. Häufig zeigen sie eindimensionales innerkristallines Quellvermögen<sup>[1]</sup>. Hingegen wurden – abgesehen von den Graptitsalzen – nur selten Verbindungen mit Schichtkationen und austauschfähigen Anionen beschrieben<sup>[2]</sup>. Die unbefriedigend gedeutete Beobachtung<sup>[3]</sup>, daß sich Zinkoxid bei Besprühen mit einer alkoholischen Lösung von Chrom(III)-nitrat rosa verfärbt, veranlaßte uns, die Reaktion von  $ZnO$  mit Lösungen von  $\text{Cr}^{III}$ -Salzen zu untersuchen. Wir erhielten dabei eine neue Schichtverbindung, in der austauschbare Anionen zwischen brucitähnlichen Schichten eingelagert sind.

$ZnO$  setzt sich mit wässrigen Lösungen von Hexaaqua-chrom(III)- oder Tetraquadichlorochrom(III)-Ionen bei Raumtemperatur in wenigen Tagen, bei  $60$  bis  $80^\circ C$  in wenigen Stunden zu einem voluminösen, grau- bis rosavioletten Bodenkörper um, der ein charakteristisches Röntgen-Pulverdiagramm aufweist. Bei Chromüberschluß sind die Reflexe von  $ZnO$  nach Reaktionsende nicht mehr zu erkennen.

Die Analyse der bei  $110^\circ C$  getrockneten Produkte ergab die Summenformel  $\text{Zn}_2\text{CrO}_3\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  oder  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ). Da das Auftreten von  $\text{O}^{2-}$  unter den Herstellungsbedingungen unwahrscheinlich ist, schreiben wir den neuen Verbindungen in Analogie zu  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+\text{X}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[2a]</sup> die Formel  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]^+\text{X}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu. Ihre grauviolette Farbe ist damit in Einklang zu bringen, daß  $\text{Cr}^{3+}$  in brucitähnlichen Schichten oktaedrisch von  $\text{OH}^-$  umgeben ist. Die für die  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ -Verbindungen nachgewiesene Koordinationszahl 7 der Ca-Ionen<sup>[4]</sup> erscheint für die kleineren Zn-Ionen wenig wahrscheinlich, letztere besetzen vermutlich Oktaeder- oder Tetraederlücken der Hydroxid-Doppelschichten.

Die Reflexe der linienarmen Röntgen-Pulverdiagramme ( $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung) ließen sich als (001)-Reflexe und verbreiterte (hk)-Kreuzgitterinterferenzen eines turbostratisch gestörten Schichtengitters indizieren. Die Schichtabstände (in  $c$ -Richtung) sind vom eingelagerten Anion abhängig (vgl. Tabelle 1). Die (hk)-Reflexe wurden als (11), (20), (30) und (22) eines zweidimensionalen Gitters hexagonaler Symmetrie mit  $a_0 = 0.536\text{ nm}$  indiziert. Das entspricht den Durchmessern von zwei  $\text{OH}^-$  innerhalb einer dichten Dreieckspackung. Die Äquivalentfläche pro Schichtladung ist mit  $0.249\text{ nm}^2$  sehr ähnlich wie in den Glimmern. Manche Präparate ließen schwache und diffuse (hkl)-Reflexe erkennen. Aus den pyknometrisch bestimmten Dichten ergibt sich eine Formeleinheit pro Elementarzelle, die in  $c$ -Richtung zwei Hydroxidschichten und

[\*] Prof. Dr. H. P. Boehm, C. Vieweger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Dr. J. Steinle  
jetzt: AEG-Telefunken AG, D-4788 Warstein 2