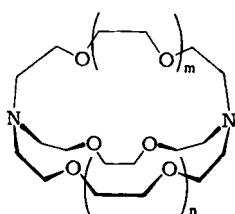


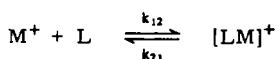
den mit Natrium- und Kalium-Ionen. Dazu benutzten wir das Temperatursprungrelaxationsverfahren, das die Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Assoziation als auch



$$\begin{aligned} [2.1.1]: m = n = 0 \\ [2.2.1]: m = 1, n = 0 \\ [2.2.2]: m = n = 1 \end{aligned}$$

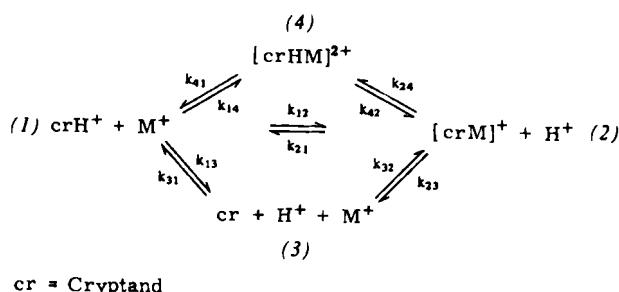
der Dissoziation zu bestimmen ermöglicht^[3]. Die Relaxationsprozesse wurden in Abhängigkeit von der Cryptandenkonzentration bei einer Wellenlänge zwischen 225 und 250 nm in Absorption registriert. Im gewählten Wellenlängenbereich absorbiert der freie unprotonierte Ligand weitaus stärker als seine mono- und diprotonierten Formen und als der Komplex aus Ligand und Metallion.

Im basischen Bereich ($\text{pH} = 12.5$) wurde für die Rekombination von Metallion und unprotoniertem Ligand eine konzentrationsabhängige Relaxationszeit gefunden, entsprechend dem bimolekularen Mechanismus^[3]



Die numerische Auswertung ergibt die Geschwindigkeitskonstanten $k_{12} = 9 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{21} = 1.4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ für das System $\text{Na}^+/[2.1.1]$ und $k_{12} = 3 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{21} = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ für das System $\text{K}^+/[2.2.1]$. Wir deuten den experimentellen Befund mit der Annahme, daß nach der diffusionskontrollierten Bildung des Begegnungskomplexes die koordinationsfähigen Atome des Liganden die Wassermoleküle der inneren Hydrathülle des Metallions schrittweise ersetzen. Hervorzuheben ist, daß unimolekulare Konformationsumwandlungen wie die von Lehn et al. diskutierten *exo/endot*-Konformationsgleichgewichte nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplexbildung repräsentieren. Interessanterweise rekombiniert K^+ ungefähr hundertmal schneller mit [2.2.1] als Na^+ mit [2.1.1], obwohl die Verhältnisse von Ionen- zu Hohlraumradius gleich sind ($r_{\text{Na}^+}/r_{211} = r_{\text{K}^+}/r_{221} = 1.2$)^[1]. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante des Systems $\text{K}^+/[2.2.1]$ ist den Werten vergleichbar, die für die Bindung von Alkalimetallionen an sterisch ungehinderte mehrzählige Liganden wie z. B. Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) gefunden wurden^[4]. Hingegen ist wegen der geringeren Flexibilität und der größeren Bindungswinkelauflösung im Falle des kleineren Cryptanden [2.1.1] die optimale Adaptation des Metallions an den Hohlraum des Liganden sterisch so stark erschwert, daß die Assoziationsgeschwindigkeit erheblich erniedrigt wird.

Die beiden Komplexe mit der höchsten Stabilität, der Natriumkomplex des Cryptanden [2.2.1] und der Kaliumkomplex von [2.2.2] (jeweils $\lg K = 5.4$), wurden bei $\text{pH} = 6.3$ in Cacodylatpuffer und bei $\text{pH} = 7.5$ in Trispuffer untersucht. Bei den gewählten pH-Werten liegen die Liganden in der mono- und diprotonierten Form vor. In den Temperatursprungexperimenten wurden immer zwei Relaxationszeiten beobachtet: Die schnelle Relaxation (10 bis 100 μs) ist der Protonenübertragung im Säure-Base-System Puffer-Cryptand zuzuordnen, die langsame Relaxation (10 bis 100 ms) der Bindung des Metallions an den monoprotonierten Liganden. Die Analyse ihrer Konzentrations- und pH-Abhängigkeit ergibt, daß die Bindung des Metallions der Protonolyse sowohl vor- als auch nachgelagert sein kann, d. h. die Komplexbildung kann sowohl nach dem dissoziativen als auch nach dem assoziativen Mechanismus verlaufen^[3].



Im neutralen pH-Bereich ist der Zwischenzustand (3) des freien unprotonierten Liganden nur sehr gering besetzt. Hingegen konnten wir aus dem Sättigungsverhalten der langsamen Relaxation bei höheren Konzentrationen an Salz und Ligand folgern, daß der Zwischenzustand (4) in nicht zu vernachlässigbarer Konzentration in der Lösung vorliegt. Dieser Komplex $[\text{crHM}]^{2+}$ konnte durch NMR-Untersuchungen bisher nicht nachgewiesen werden^[1]. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion \hat{k} und \hat{k} sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Alkalimetall-Komplexbildung von bicyclischen Cryptaten.

Ligand	Kation	Stabilitätskonstante $\lg K$	Geschwindigkeitskonstanten $\hat{k} [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$\hat{k} [\text{s}^{-1}]$
[2.1.1]	Na^+	3.2	$(9 \pm 1) \cdot 10^4$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$
[2.2.1]	Na^+	5.40	$(6 \pm 2) \cdot 10^6$	18 ± 2
[2.2.1]	K^+	3.95	$(3 \pm 1) \cdot 10^7$	$(2 \pm 1) \cdot 10^3$
[2.2.2]	K^+	5.4	$(2 \pm 1) \cdot 10^6$	9 ± 3

Die für den [2.2.2]-Komplex gemessenen Werte stimmen mit den von Lehn veröffentlichten Konstanten großenordnungsmäßig überein^[2].

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 742]

CAS-Registry-Nummern:

[2.1.1]: 31250-06-3 / [2.2.1]: 31364-42-8 / [2.2.2]: 23978-09-8 / Na^+ : 17341-25-2 / K^+ : 24203-36-9.

- [1] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrahedron Lett. 1969, 2885, 2889; J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
- [2] J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 92, 2916 (1970); J. M. Ceruso, J. L. Dye, ibid. 95, 4432 (1973).
- [3] M. Eigen, L. De Maeyer in A. Weissberger: Techniques of Chemistry, Vol. VI/2, Wiley, New York 1974, Kap. 3.
- [4] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass, R. Winkler, Pure Appl. Chem. 20, 93 (1969).

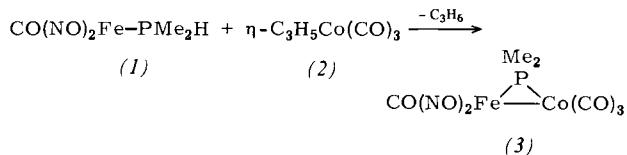
Phosphorverbrückte Dreikernkomplexe mit sequentiellen Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp^[*]

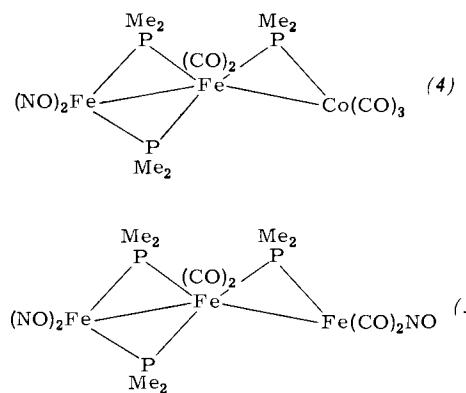
Bei phosphor- und arsenverbrückten Zweikernkomplexen lassen sich die Metall-Metall-Bindungslängen über die Art und Zahl der Liganden beeinflussen, wodurch eine Steuerung der Reaktivität solcher Komplexe möglich wird^[1]. Wir versuchten jetzt, aus (1) und (2) nach der Propen-Eliminierungs-methode^[2] den Hetero-Zweikernkomplex (3) aufzubauen, für den wir eine besonders kurze Metall-Metall-Bindung erwarten.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.



Die Umsetzung führte jedoch nicht zu (3), sondern als Folge von Umlagerungs- und Austauschreaktionen bildeten sich mehrere einfache Komplexe sowie die beiden neuen Dreikernkomplexe (4) und (5).



Die kristallographischen Daten^[3] und Moleküldimensionen von (4) und (5) sind fast identisch. Es liegt hier also der seltene Fall vor, daß zur Identifizierung der Verbindungen den Analysen und Spektren^[4] eine größere Bedeutung kommt als der Strukturbestimmung. Wichtigstes Strukturmerkmal von (4) und (5) sind die sequentiellen Metall-Metall-Bindungen, die am zentralen Eisenatom einen Valenzwinkel von 160° einschließen, und die drei brückenbildenden Dimethylphosphido-Liganden (Abb. 1).

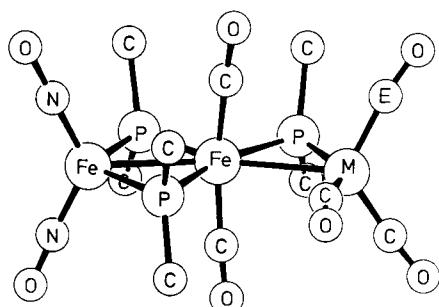


Abb. 1. Molekülstrukturen der dreikernigen Komplexe (4) [$M = \text{Co}$, $E = \text{C}$; $\text{Fe}-\text{Fe} = 2.67$, $\text{Fe}-M = 2.66 \text{\AA}$] und (5) [$M = \text{Fe}$, $E = \text{N}$; $\text{Fe}-\text{Fe} = 2.66$, $\text{Fe}-M = 2.71 \text{\AA}$].

Neutrale Dreikernkomplexe mit zwei aufeinanderfolgenden basenverbrückten Metall-Metall-Bindungen sind unseres Wissens bisher unbekannt. Die Stabilisierung von (4) und (5) scheint darin begründet, daß der durch die Brückenatome hervorgerufene Elektronenreichtum, der die Metall-Metall-Bindungen schwächt^[5], durch die guten π -Acceptor-Liganden CO und NO aufgefangen wird, während es in anderen Komplexen dieser Art^[5, 6] dazu positiver Ladungen und 16-Elektronen-Zentralatome bedarf. Außergewöhnlich ist auch, daß in (4) und (5) alle drei Metallatome eine andere Koordination besitzen.

Das Ausbleiben der Bildung von (3) führen wir wie in anderen Fällen^[7] darauf zurück, daß dieser Komplex eine zu offene Ligandensphäre aufweisen würde und somit energetisch ungünstig gegenüber einfacheren ligandenreichereren Komplexen ist. Andererseits ist die geringe Ligandenanzahl eine

notwendige Voraussetzung zur Aggregation, wie sie in der Bildung von (4) und (5) beobachtet wird. Der Aufbau phosphor-verbrückter Cluster sollte deshalb mit (1) und (2) und noch ligandenärmeren Reaktionspartnern möglich sein.

Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 2.5 g (12 mmol) (1) und 2.0 g (11 mmol) (2) wird ohne Lösungsmittel 2d gerührt, wobei sich 170 cm^3 Gas (Propen, Kohlenmonoxid) entwickeln. Nach Abkondensieren von 1.3 g (70 %) $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ chromatographiert man an Kieselgel. Elution mit Cyclohexan ergibt zunächst nacheinander $(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-PMe}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$, $[(\text{CO})_3\text{Fe}\text{-}\mu\text{-PMe}_2]_2$ und $[(\text{NO})_2\text{Fe}\text{-}\mu\text{-PMe}_2]_2$. Aus der mit Benzol/Cyclohexan (1:3) eluierten vierten, rotvioletten Fraktion werden nach Umkristallisation aus Benzol 420 mg (13 %) braunes (4), $F_p = 182^\circ\text{C}$, erhalten. Die fünfte, braune Fraktion liefert aus Hexan 15 mg (0.7 %) braunes (5), $F_p = 162^\circ\text{C}$.

Ein eingegangen am 20. Mai 1977 [Z 744]

CAS-Registry-Nummern:

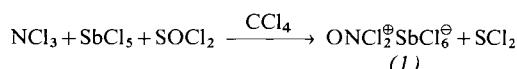
(1): 63105-21-5 / (2): 12144-85-3 / (3): 63133-65-3 / (4): 63105-22-6 /
(5): 63105-23-7 / $(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-PMe}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$: 62589-30-4 /
 $[(\text{CO})_3\text{Fe}\text{-}\mu\text{-PMe}_2]_2$: 14871-43-3 / $[(\text{NO})_2\text{Fe}\text{-}\mu\text{-PMe}_2]_2$: 63105-24-8.

- [1] E. Keller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 430 (1977); H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, ibid. 110, 1195, 1206 (1977); H. J. Langenbach, E. Keller, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 89, 197 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 188 (1977).
- [2] B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, Chem. Commun. 1968, 1506.
- [3] Beide triklin, $P\bar{1}$, $Z=1$. (4): $a=8.479(9)$, $b=9.482(13)$, $c=8.482(6) \text{\AA}$, $\alpha=95.85(9)$, $\beta=112.00(7)$, $\gamma=115.33(8)^\circ$; 1212 Reflexe, $R=0.085$. (5): $a=8.465(8)$, $b=9.479(10)$, $c=8.447(8) \text{\AA}$, $\alpha=94.81(8)$, $\beta=112.06(7)$, $\gamma=116.36(8)^\circ$; 1387 Reflexe, $R=0.083$.
- [4] Die Komplexe wurden durch C-, H-, N- und Metallanalysen charakterisiert. ^1H - und ^{31}P -NMR-, IR- und Massenspektren liegen vor. Besonders informativ sind die ^{31}P -NMR-Spektren, die ein ABX-System zeigen.
- [5] R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta, C. R. Nolte, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 990.
- [6] W. E. Douglas, M. L. H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1796.
- [7] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 63, 389 (1973).

Dichloronitronium-hexachloroantimonat, $\text{ONCl}_2^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$

Von Kurt Dehnicke, Henning Aeissen, Marianne Kölmel und Joachim Strähle^[*]

Das mit Phosgen isoelektronische Dichloronitronium-Ion war bisher nicht bekannt. Wir erhielten dieses Kation jetzt in Form seines Hexachloroantimonats bei der Reaktion von Stickstofftrichlorid mit Antimonpentachlorid in Anwesenheit von Sulfanylchlorid:



Das Salz (1) bildet glänzende, blaßgelbe, in CCl_4 schwerlösliche, hygroskopische Kristalle, die bis 145°C stabil sind. Die Vakuumthermolyse ergibt unter Chlorabspaltung Nitrosyl-hexachloroantimonat:

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke [+], Dipl.-Chem. H. Aeissen
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Prof. Dr. J. Strähle, M. Kölmel
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[+] Korrespondenzautor.