

Im Gegensatz zu den C-Ethyl- zeigen die B-Ethylprotonen nur ein breites Signal (scheinbares Singulett). Das ^{11}B -NMR-Signal [$\delta = 19.6$; in CS_2 rel. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$] liegt im Erwartungsbereich und ist im Vergleich zu (1) um 49 ppm hochfeldverschoben. Im Massenspektrum (70 eV) erscheinen neben dem Molekül-Ion $\text{Cp}_2\text{CoFeL}^+$ ($\text{L} = \{(1) - \text{H}\}$; $I_{\text{rel}} = 100\%$ bezogen auf $^{11}\text{B}_2^{59}\text{Co}^{56}\text{Fe}$) nur noch die Cp_nM -Ionen Cp_2Co^+ (6), Cp_2Fe^+ (3), CpCo^+ (2) und CpFe^+ (4).

(η -Cyclopentadienyl)cobalt- μ -(1,3,4,5-tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)-(η -cyclopentadienyl)eisen (2)

Ein Gemisch aus 0.58 g (3.05 mmol) (1)^[9], 0.56 g (3.11 mmol) [$\text{CpCo}(\text{CO})_2$] und 0.71 g (2.01 mmol) [$\text{CpFe}(\text{CO})_2$]₂ in 1 ml ($\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) wird 6 h unter N_2 auf 180–200°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert (G3-Fritte). Nach Chromatographieren der Lösung über trockenes Silicagel (Woelm 100–200) wird Hexan abgezogen und Cp_2Fe im Vakuum absublimiert. Das tiefgrüne Produkt kristallisiert aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:4) bei –25°C als lange, stark verwachsene Blättchen. (2) sublimiert ab 120°C und verfließt langsam oberhalb 270°C im geschlossenen Röhrchen. Ausbeute 0.125 g (9.5%).

Eingegangen am 2. September 1977 [Z 836]

CAS-Registry-Nummern:

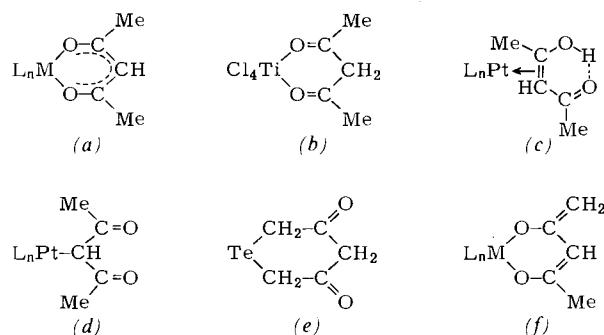
(1): 18067-54-4 / (2): 64475-53-2 / $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: 12078-23-8 / $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$: 12169-77-6.

- [1] 4. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. Siebert, W. Rothermel, Angew. Chem. 89, 346 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 333 (1977).
- [2] W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 483 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 468 (1977).
- [3] M. Bochmann, Diplomarbeit, Universität Marburg 1977.
- [4] W. Siebert, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 597 (1977).
- [5] G. E. Herberich, vorgetragen beim III. Int. Meeting Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [6] D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973).
- [7] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
- [8] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); zit. Lit.
- [9] P. Binger, Angew. Chem. 80, 288 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 286 (1968).

Eine neue Koordinierungsform des Acetylacetons^[**]

Von Joachim von Seyerl, Dietmar Neugebauer und Gottfried Huttner^[*]

Acetylacetone (2,4-Pentandion) ist einer der am besten untersuchten potentiell zweizähnigen Liganden. Neben seiner weit-



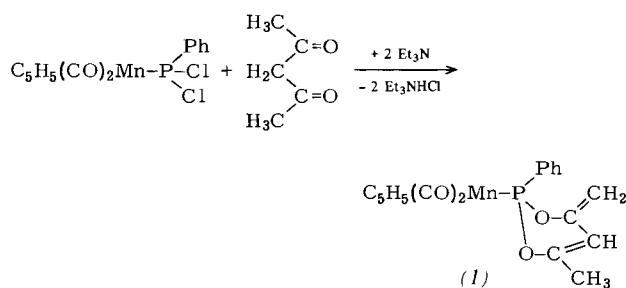
[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. v. Seyerl, D. Neugebauer
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

aus häufigsten Koordination als Enolat (a) wurde in einigen Fällen auch die Bindung als β -Diketon (b), als π -Ligand (c) oder als σ -Organylrest (d, e) beobachtet^[11].

Die Alternative (f), bei der Acetylacetone als Diendiolat auftritt, ist bisher nicht bekannt. Wir berichten nun über ein erstes Beispiel für diese neuartige Koordination.

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(phenyldichlorphosphoran)-mangan reagiert mit Acetylacetone in Gegenwart von Triethylamin glatt zur Verbindung (1):



Im Massenspektrum von (1) beobachtet man neben dem Molekülion M^{\oplus} ($m/e = 382$) als charakteristische Fragmente $\text{M}^{\oplus} - 2\text{CO}$ (326), $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPPh(O)}^{\oplus}$ (244) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\oplus}$ (120). – Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für die *cis*-Diendiolat-Gruppe zu erwartenden Signale (δ -Werte, int. TMS, [D_8]-Toluol): H^a 3.75, H^b 4.32, H^c 4.58, H^d 1.25 (vgl. Abb. 1). Die Struktur von (1) wurde röntgenographisch gesichert^[22]. Der Diendiolat-Rest ist streng planar. Die CC-Abstände dieses „Liganden“ lassen die für die Dien-Struktur erwartete Bindungslängenalternanz nicht erkennen, da im Kristall die *exo*-Methylengruppe und die Methylgruppe zu gleichen Teilen fehlgeordnet sind.

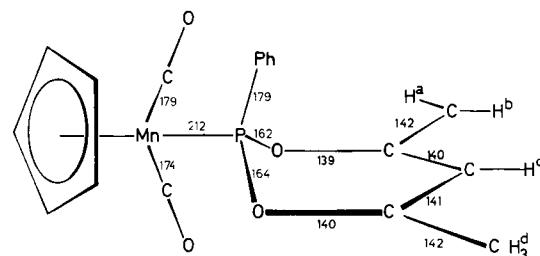


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) mit Atomabständen [pm] und Bezeichnung der H-Atome im 1,3-Dien-2,4-diolat-Rest. Die CC-Abstände sind über Einfach- und Doppelbindungen gemittelt, da im Kristall Methyl- und Methylengruppen fehlgeordnet auftreten.

Die ungewöhnliche doppelte Enolisierung des Acetylacetons dürfte durch die Möglichkeit zur Bildung von zwei kovalenten, sehr stabilen P—O-Bindungen induziert werden.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten Reagenzien auszuführen. – Zur Lösung von 1 g (2.82 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPhCl}_2)$ in 6 ml frisch destilliertem Acetylaceton gibt man 2 ml Triethylamin und röhrt 16 h bei 10°C. Nach Abfiltrieren von Triethylammoniumchlorid wird die Reaktionslösung an Silicagel (Merck, 0.06–0.2 mm) bei –15°C chromatographiert (Säule, 30 × 2.5 cm). Der Vorlauf (*n*-Pentan/Toluol 2:1) enthält $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ und wenig Ausgangsverbindung. Aus der Hauptfraktion (Toluol) lassen sich durch Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 500 mg (45%) analysenreines (1) isolieren.

Eingegangen am 22. September 1977 [Z 838]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64314-94-9 / $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPhCl}_2)$: 12276-83-4 / Acetylacetone: 123-54-6.

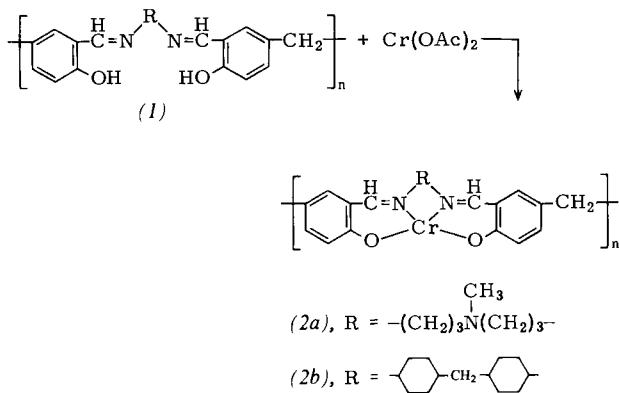
- [1] J. P. Collman, Angew. Chem. 77, 154 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 132 (1965); B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, ibid. 83, 239 (1971) bzw. 10, 225 (1971); D. W. Thompson, Struct. Bonding 9, 27 (1971).
- [2] Messung: Syntex-P2₁; Lösung: Syntex-XTL. a = 746.8, b = 1506.5, c = 1500.9 pm, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4; 1249 Reflexe ($I \geq 3\sigma$); R = 0.061.

Additionsverbindungen mit polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexen

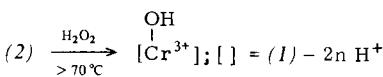
Von Wolfgang Sawodny und Manfred Riederer^[*]

Die Komplexchemie von Chrom in der Oxidationsstufe +2 ist wenig entwickelt, da die meisten organischen Liganden dem starken Reduktionsvermögen des Cr²⁺-Ions nicht standhalten. Erst in den letzten Jahren sind solche sehr luftempfindliche Komplexe bekannt geworden^[1, 2]. Komplexe mit Schiffbase-Liganden wurden noch nicht beschrieben.

Wir haben nun durch Reaktion der Polymere (1) mit Cr²⁺ stabile Schiffbase-Komplexe (2) erhalten.



Die gelb-grüne Verbindung (2a) und die grüne Verbindung (2b) entstehen mit mehr als 90 % Ausbeute und sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Überraschend ist ihre hohe Stabilität. Nach wochenlangem Lagern an Luft sind keinerlei Veränderungen zu beobachten. Eine Oxidation zum Cr³⁺-Komplex mit äquivalenten Mengen Wasserstoffperoxid gelingt erst beim Erhitzen:



Im IR-Spektrum der Komplexe (2) finden sich die für koordinierte Schiffbasen charakteristischen Banden ((2a): 1615, 1525, 1320 cm⁻¹; (2b): 1615, 1525, 1322 cm⁻¹). Aus magnetischen Messungen bei Raumtemperatur (22°C) ist auf eine „low spin“-Konfiguration des d⁴-Systems zu schließen (μ_{eff} für (2a) 2.97, für (2b) 2.93 μ_B), wie dies auch für Komplexe von Chrom(II) mit o-Phenylenbis(dimethylarsan) gefunden wurde^[2b].

Additionsverhalten

Die Eigenschaft monomerer Schiffbase-Komplexe, zusammen mit einem oder mehreren Molekülen Lösungsmittel auszukristallisieren, ist schon lange bekannt^[3]. Diese Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen wurde aber bisher

kaum gezielt untersucht. Erste Ansätze hierzu von H. Krebs und Mitarbeitern^[4] bei Cu²⁺- und Ni²⁺-Komplexen sind noch unveröffentlicht.

Wir haben nun das Additionsverhalten von polymeren Schiffbase-Komplexen einer Reihe von Metallionen studiert und gefunden, daß der Chelatkomplex (2b) die höchste Zahl von Gastmolekülen pro Koordinationszentrum aufnehmen kann. Zur Erzeugung der Addukte wurde der polymere Komplex im festen Zustand bei Raumtemperatur einer mit potentiellen Gastmolekülen gesättigten Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck ausgesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Additionsvermögen des polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexes (2b).

Gastmolekül (G)	Molverhältnis G/Cr ²⁺ im Addukt mit (2b)
CH ₃ OH	4.81
Pyridin	4.00
Benzol	3.12
H ₂ O	2.87
CCl ₄	1.77
Cyclohexan	1.54
Cumol	1.20
n-Pentan	1.16

In den meisten Fällen wird so innerhalb 2 h ein Gleichgewicht erreicht (Thermowaage). Die Menge an addierbaren Gastmolekülen ist offenbar sowohl von der Polarität als auch der Größe und Gestalt des Gastes abhängig. Die Additionsverbindungen sind nur unter Gleichgewichtsbedingungen stabil. An der Luft findet eine langsame Abgabe der addierten Komponente statt. Durch Erhitzen läßt sich der Gast quantitativ entfernen; der Vorgang ist reversibel. Beispielsweise sind zur völligen Freisetzung des an (2b) addierten Benzols in benzolgesättigter Stickstoffatmosphäre 160°C notwendig; knapp oberhalb dieser Temperatur ist bereits wieder eine merkliche Addition zu beobachten.

Die polymeren Schiffbasenkomplexe zeichnen sich im Vergleich mit monomeren Verbindungen durch wesentlich höheres Additionsvermögen gegenüber einer großen Zahl von Neutralmolekülen aus. Sogar oberhalb von deren Siedepunkten tritt eine Addition ein, wobei die Reversibilität annähernd erhalten bleibt.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt.

2 mmol polymere Schiffbase (1) werden in frisch destilliertem Dimethylformamid (DMF) heiß gelöst und in der Lösung 4 mmol Natrium-acetat unter Rühren suspendiert. 2 mmol frisch hergestelltes Chrom(II)-acetat werden in möglichst wenig DMF gelöst und bei 100°C zugetropft. Man läßt 24 h bei dieser Temperatur weiterreagieren, saugt den nach Abkühlen erhaltenen amorphen Niederschlag ab, wäscht ihn mit DMF und H₂O, extrahiert danach 24 h mit Methanol (Soxhlet) und trocknet am Hochvakuum bei 105°C.

Zur Darstellung der Additionsverbindungen wird ein getrockneter N₂-Strom in einer Intensiv-Waschflasche mit Gastmolekülen gesättigt und 2 d über den Schiffbase-Komplex geleitet.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 839a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64425-30-5 / (1b): 64425-31-6 / (2a): 64475-70-3 / (2b): 64440-58-0.

[1] L. F. Larkworthy, J. M. Tabatabai, Inorg. Chim. Acta 21, 265 (1977); J. Chem. Soc. Dalton 1976, 814; L. F. Larkworthy, K. C. Patel, J. K. Trigg, J. Chem. Soc. A 1971, 2766.

[*] Prof. Dr. W. Sawodny, Dipl.-Chem. M. Riederer
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm