

METALLOMETHANE

VII *. ^{199}Hg -NMR-STUDIEN AN MERCURIMETHANEN $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ (X = Cl, Br, I UND CN)

DIETRICH K. BREITINGER **, WOLFRAM KRESS, RAYMOND SENDELBECK,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

und KENZOE ISHIWADA,

KONTRON GmbH, Oskar-v.-Miller-Str. 1, D-8057 Eching (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. August 1982)

Summary

^{199}Hg NMR spectra of the partly newly prepared mercurimethanes $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($1 \leq n \leq 4$; X = Cl, Br, I and CN) have been measured. The chemical shifts $\delta(^{199}\text{Hg})$ indicate increasing deshielding of the mercury nuclei with increasing n and in the series $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{CN}$. The effects in the shifts are assigned to changes in the paramagnetic contributions to shielding. The influences of different ligands X on $\delta(^{199}\text{Hg})$ with a fixed n are explained by changes in population and extension of the $6p$ orbitals of mercury. The variations of $\delta(^{199}\text{Hg})$ with n correlate with the course of excitation energies ΔE . The coupling constants $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ decrease with growing *trans* influence of the ligands X.

Zusammenfassung

^{199}Hg -NMR-Spektren der teilweise neu dargestellten Mercurimethane $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($1 \leq n \leq 4$; X = Cl, Br, I und CN) wurden gemessen. Aus den chemischen Verschiebungen $\delta(^{199}\text{Hg})$ ergibt sich zunehmende Entschirmung der Quecksilberkerne mit wachsendem n und in der Reihe $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{CN}$. Die Effekte bei den Verschiebungen werden unterschiedlichen paramagnetischen Beiträgen zur Abschirmung zugeschrieben. Die Einflüsse verschiedener Liganden X auf $\delta(^{199}\text{Hg})$ bei festem n werden durch Änderungen von Population und Ausladung der $6p$ -Orbitale des Quecksilbers erklärt. Die Variationen von $\delta(^{199}\text{Hg})$ mit n

* Mitteilung. Für VI, siehe Lit. 16.

** Korrespondenzautor.

korrelieren mit dem Gang der Anregungsenergien ΔE . Die Kopplungskonstanten ${}^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ verringern sich mit wachsendem *trans*-Einfluss der Liganden X.

Einführung

FT-NMR-Spektren des Quecksilbernuklids ${}^{199}\text{Hg}$ ($I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 16.84%) sind inzwischen fast routinemässig erhältlich [1]. In Fortsetzung unserer eigenen NMR-Studien an Quecksilbermethanen [2] berichten wir hier über ${}^{199}\text{Hg}$ -FT-NMR-Untersuchungen an Verbindungen des Typs $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($1 \leq n \leq 4$) mit $X = \text{Cl, Br, I}$ und CN .

Synthese und Eigenschaften der Verbindungen

Tetramercurimethane und die partiell mercurierten Methane mit $X = \text{Halogen}$ können auf den in [2] und [3] beschriebenen Wegen dargestellt werden. Die Verbindungen $\text{CH}_2(\text{HgX})_2$ und $\text{CH}(\text{HgX})_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$ und CN) lassen sich bequem auch durch Metathese der entsprechenden Acetate erhalten. Die Iodide zeigen eine mit wachsendem n sich vertiefende Gelbfärbung; alle anderen Verbindungen sind farblos. Hohe thermische Stabilität ist allen Substanzen gemeinsam. Im Unterschied zu den Methylquecksilberverbindungen sind die Verbindungen mit $n \geq 2$ geruchlos. Da die Löslichkeiten mit wachsendem n und in der Reihe CN, Cl, Br, I stark abnehmen und die Endglieder jeweils nur noch in Dimethylsulfoxid (DMSO) ausreichend löslich sind, wurden alle Verbindungen in $\text{DMSO}-d_6$ NMR-spektrometrisch untersucht.

${}^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektren

In den ${}^{199}\text{Hg}$ -(^1H)-NMR-Spektren tritt jeweils ein Signal mit negativer Verschiebung gegenüber $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ auf (Vorzeichen nach IUPAC-Konvention [4]). Den nichtentkoppelten Spektren sind sofort die Kopplungskonstanten ${}^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ zu entnehmen, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit den aus ^1H -NMR-Spektren ermittelten Werten übereinstimmen. Sie lassen sich ohne Mühe unter ähnlichen Bedingungen wie die rauschentkoppelten Spektren registrieren, da der Nuclear Overhauser Effect (NOE) offensichtlich keine Rolle spielt [5]. Die Relaxation der ${}^{199}\text{Hg}$ -Kerne wird dominierend durch Anisotropie der chemischen Verschiebung und variable Beiträge von Spinrotation bestimmt [1,6,7].

Bei den Verbindungen mit $X = \text{Br}$ und vor allem $X = \text{I}$ treten grössere Halbwertsbreiten der Signale auf, z.B. ca. 30 Hz bei $\text{CH}(\text{HgBr})_3$ gegenüber 10 Hz bei $\text{CH}(\text{HgCN})_3$, die durch Quadrupolrelaxationseffekte verursacht sein dürften.

Die den Spektren entnommenen Daten sind in Tabelle 1 gesammelt. Als Referenz für die chemische Verschiebung von ${}^{199}\text{Hg}$ scheint Dimethylquecksilber extern allgemein akzeptiert [8]; vereinzelt wird jedoch auf $2 M \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2/\text{HClO}_4$ bezogen (z.B. in [9]). Um Anschluss an Daten mit diesem Referenzsystem zu gewinnen, muss dessen Verschiebung von -2284 ppm gegen $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ berücksichtigt werden (vgl. [1]).

In der Reihe CN, Cl, Br, I findet für ein bestimmtes n eine Verschiebung des ${}^{199}\text{Hg}$ -Signals zu niedrigeren Frequenzen bzw. höherem Feld statt, wobei ${}^2J(^{199}\text{Hg}-$

TABELLE 1

^{199}Hg -NMR-DATEN FÜR MERCURIMETHANE $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($X = \text{Cl, Br, I UND CN}$) IN $\text{DMSO-}d_6$; REFERENZ $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

X		n			
		1	2	3	4
Cl	$c(\text{mol dm}^{-3})$	1.0	0.65	0.26	0.10
	$\delta(^{199}\text{Hg})(\text{ppm})$	-852.3	-758.4	-677.3	-622.7
	$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})(\text{Hz})$	221.4	173.3	124.5	
Br	$c(\text{mol dm}^{-3})$	0.49	0.5	0.13	0.11
	$\delta(^{199}\text{Hg})(\text{ppm})$	-965.3 ^a	-889.0	-828.4	-795.4
	$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})(\text{Hz})$	217.7 ^b	166.0	114.7	
I	$c(\text{mol dm}^{-3})$	0.49	0.076	0.01	
	$\delta(^{199}\text{Hg})(\text{ppm})$	-1152.8 ^a	-1109.0	-1080.2	- ^c
	$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})(\text{Hz})$	208 ^b	152.4	- ^c	
CN	$c(\text{mol dm}^{-3})$	1.0	0.6	0.23	0.3
	$\delta(^{199}\text{Hg})(\text{ppm})$	-772.4	-646.1	-533.0	-459.2
	$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})(\text{Hz})$	180.7	158.7	127.0	

^a Daten nach Lit. 1. ^b Aus ^1H -NMR-Spektren nach Lit. 18. ^c Wegen zu geringer Löslichkeit nicht messbar.

^1H) abnimmt. Dagegen stellt man mit wachsendem n für einen bestimmten Substituenten X eine Tieffeldverschiebung fest, die sich mit n und in der Reihe CN, Cl, Br, I abschwächt; $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ wiederum nimmt von $n = 1$ bis 3 kräftig ab.

Diskussion der Ergebnisse

Der Abschirmungstensor eines Kerns kann zerlegt werden in verschiedene Beiträge [10]:

$$\sigma = \sigma_d^{(1)} + \sigma_p^{(2)} + \sigma^{(3)} \quad (1)$$

wobei $\sigma_d^{(1)}$ der diamagnetische Term für das betreffende Atom (Hochfeldverschiebung), $\sigma_p^{(2)}$ der paramagnetische anisotrope Term des Atoms (Tieffeldverschiebung) und $\sigma^{(3)}$ Beiträge von anderen Atomen (Nachbarschaftsanisotropie, Ringströme, intermolekulare Wechselwirkungen, Lösungsmittelmoleküle) sind.

Bei schweren Atomen bleibt der Einfluss der Bindungsverhältnisse auf den diamagnetischen Term im Gegensatz zum paramagnetischen Term gering. Die relative chemische Verschiebung schwerer Nuklide sollte demnach im wesentlichen durch $\sigma_p^{(2)}$ und in geringerem Ausmass durch $\sigma^{(3)}$ beherrscht werden.

Bei Quecksilber ($5d^{10}$ -Konfiguration) erfolgt die Bindung hauptsächlich über $6s$ - und $6p$ -Orbitale. Unter Vernachlässigung von $6d$ -Beiträgen lässt sich nach Jameson und Gutowsky [10] eine Näherungsformel für $\sigma_p^{(2)}$ angeben:

$$\sigma_p^{(2)} = - (2e^2h^2\mu_0/12\pi(\Delta E)m^2) \times \langle r^{-3} \rangle \times P_u \quad (2)$$

mit ΔE mittlere Anregungsenergie, P_u p -Orbital-Populationsfaktor des untersuchten

Atoms (Funktion von Koordinationszahl, Hybridisierung der Bindungorbitale und der Ionizität der Bindung am Atom; Minimum 0, Maximum 2) und $\langle r^{-3} \rangle$ Mittel aus der reziproken dritten Potenz des mittleren Radius der p -Funktionen. P_u ist ein Mass für ungleiche Besetzung der p -Orbitale und erreicht den Wert 2 für maximale Anisotropie, wenn ein p -Orbital gefüllt ist und die anderen beiden leer bleiben oder umgekehrt (s -Orbitale tragen nicht zu $\sigma_p^{(2)}$ bei).

Obwohl die Theorie der chemischen Verschiebung schwerer Kerne noch sehr grob und vieles noch nicht verstanden ist, soll versucht werden, die experimentellen Befunde zu diskutieren. Die Hochfeldverschiebung des ^{199}Hg -Signals für ein bestimmtes n in der Reihe CN, Cl, Br, I lässt sich nur bedingt oder nicht mit Eigenschaften wie Elektronegativität oder *trans*-Einfluss von X korrelieren (vgl. [11]). Goggin et al. [11] diskutieren aufgrund ihrer NMR-Daten bei Quecksilber-Halogen-Verbindungen mit der Ordnungszahl des Halogens wachsende Delokalisation der Elektronen des Metallatoms. UV-Spektren der Verbindungen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ in Lösung und als Festkörper zeigen Absorptionen mit in der Reihe X = Cl, Br, I fallender Energie [12], was auf Charge-Transfer-Übergänge Halogen \rightarrow Metall hindeutet. Dies sollte nach Jameson und Gutowsky [10,5] die $6p$ - (vielleicht auch $6d$ -) Orbital-Population vergrössern, damit den Betrag des paramagnetischen Terms $|\sigma_p^{(2)}|$ verringern und zu einer Hochfeldverschiebung führen. CN steht den Resten R in typischen Organoquecksilberverbindungen näher und dürfte eine relativ anisotrope Hg-CN-Bindung ausbilden (möglicherweise mit $5d \rightarrow \pi^*(\text{CN})$ -Rückbindung [13]). Einen zum Einfluss der p -Population gegenläufigen Effekt (Tiefeldverschiebung) müsste die Änderung der Anregungsenergie ΔE bewirken. Schliesslich sollte die bei hohen Elektronegativitätsdifferenzen zu erwartende Orbitalkontraktion [14] über den Faktor $\langle r^{-3} \rangle$ den Betrag $|\sigma_p^{(2)}|$ erhöhen und so einen Beitrag zur Entschirmung leisten. Aufgrund der experimentellen Befunde überwiegen in der Reihe CN, Cl, Br, I Einflüsse der p -Population und des $\langle r^{-3} \rangle$ -Faktors.

Für die chemische Verschiebung eines Kerns in Nachbarschaft zu einem schweren Atom wie Br oder I kommt ein weiterer Beitrag σ_{LS} zur Hochfeldverschiebung durch die Spin-Bahn-Kopplung im schweren Atom in betracht. Untersucht ist bisher nur die Auswirkung auf die Protonenresonanz [15].

Schliesslich können zur Abstufung der chemischen Verschiebungen in der Reihe CN, Cl, Br, I auch Solvationeffekte beitragen. Dies ist trotz der Wahl des gleichen Lösungsmittels DMSO nicht auszuschliessen; so existieren z.B. stabile kristalline DMSO-Solvate von $\text{C}(\text{HgCl})_4$ und $\text{C}(\text{HgBr})_4$ [16], nicht aber von $\text{C}(\text{HgI})_4$. Die chemische Verschiebung $\delta(^{199}\text{Hg})$ zeigt eine starke Lösungsmittelabhängigkeit [1, 17, 8]: bei Organoquecksilberhalogeniden ergeben Solventien steigender Polarität zunehmende Hochfeldverschiebung, offenbar durch verringerten Einfluss des paramagnetischen Terms $\sigma_p^{(2)}$ und/oder Änderung des Terms $\sigma^{(3)}$ (Gl. 1). Die Argumentation bei Goggin et al. [17] erscheint in diesem Punkt nicht ganz schlüssig. Bei einer schwachen Koordination eines zusätzlichen Halogenidions an Methylquecksilberhalogenide in aprotischen Lösungsmitteln wurde von diesen Autoren eine Tiefeldverschiebung festgestellt. Die Lösungsmittelleffekte auf $\delta(^{199}\text{Hg})$ sollen daher durch Felder in Solvathüllen verursacht werden, jedenfalls nicht durch Koordination ähnlich der Bildung von Halogenokomplexen. Dagegen spricht die Existenz fester DMSO-Solvate (s.o.) mit definiert an Quecksilber koordinierten DMSO-Molekeln.

Bei den Halogenverbindungen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ bewirkt wachsendes n erhebliche Verschiebungen der UV-Banden zu niederen Energien ΔE [12], was Tiefeld-

verschiebung für $\delta(^{199}\text{Hg})$ nach Gl. 2 bedeutet; dies ist konsistent mit den beobachteten Trends. Dass die Verschiebung im letzten Schritt von $n = 3$ nach $n = 4$ deutlich geringer ausfällt, könnte mit veränderter Solvation zusammenhängen (vgl. das Verhalten der $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten [2]). Hierfür würde sprechen, dass z.B. CH_3HgCl und $\text{CH}_2(\text{HgCl})_2$ keine kristallinen Solvate mit DMSO bilden, $\text{CH}(\text{HgCl})_3$ ein labiles und $\text{C}(\text{HgCl})_4$ ein relativ stabiles (s.o). Interessanterweise geht mit einer Zunahme des Charge-Transfers, bzw. Abnahme der Polarität der Bindung Hg-X in der Reihe CN, Cl, Br, I eine Abnahme der Shiftdifferenzen zwischen den Gliedern verschiedenen Substitutionsgrades n einher.

Die Abnahme der $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{CN}$ kann mit dem zunehmenden *trans*-Einfluss dieser Liganden erklärt werden; sie folgt der in der Literatur angegebenen "*trans*-Einfluss-Reihe" [11]. Das Absinken dieser Kopplungskonstanten mit steigendem n wurde an anderer Stelle diskutiert [2].

Experimentelles

Die $^{199}\text{Hg}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren der tabellierten Verbindungen wurden mit dem Spektrometer JEOL FX 90 Q bei 15.97 MHz (2.10 T) aufgenommen (D-Lock, 30° -Pulse, 8 K Datenpunkte, 500–75000 Akkumulationen; $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ als externe Referenz). Suszeptibilitätskorrekturen wurden nicht ausgeführt.

TABELLE 2

ANALYSENDATEN DER NEU DARGESTELLTEN MERCURIMETHANE $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($2 \leq n \leq 4$; X = Br, I, CN, OAc)^a

	Analysen (Gef. (ber.)(%))				
	C	H	Hg	N	X(Br, I)
$\text{CH}_2(\text{HgBr})_2$	2.26 (2.09)	0.34 (0.35)	72.0 (69.77)	– –	26.6 (27.79)
$\text{CH}_2(\text{HgI})_2$	1.83 (1.79)	0.39 (0.30)	60.9 (59.97)	– –	36.9 (37.94)
$\text{CH}_2(\text{HgCN})_2$	7.97 (7.71)	0.50 (0.43)	84.0 (85.87)	5.97 (5.99)	– –
$\text{CH}_2(\text{HgOAc})_2$	11.5 (11.25)	1.42 (1.50)	74.6 (75.24)	– –	– –
$\text{CH}(\text{HgBr})_3$	1.63 (1.40)	0.16 (0.12)	70.0 (70.42)	– –	28.0 (28.05)
$\text{CH}(\text{HgI})_3$	1.66 (1.21)	0.09 (0.10)	62.8 (60.45)	– –	38.0 (38.24)
$\text{CH}(\text{HgCN})_3$	6.99 (6.93)	0.18 (0.14)	88.4 (86.86)	6.02 (6.06)	– –
$\text{CH}(\text{HgOAc})_3$	10.6 (10.61)	1.21 (1.26)	76.8 (76.00)	– –	– –
$\text{C}(\text{HgCN})_4$	6.55 (6.53)	– –	86.0 (87.37)	6.08 (6.10)	– –

^a Bestimmungsmethoden: C, H und N mit Universalverbrennungsautomat Heraeus CHN-Mikro nach Monar; Hg nach Carius-Aufschluss durch Atomabsorptionsspektrometrie (Perkin-Elmer 400); Halogene nach Aufschluss mit NaBH_4 argentometrisch (Metrohm Potentiograph E 336).

Darstellung der Verbindungen

Die Methylquecksilberverbindungen wurden nach Literaturangaben (z.B. [19]), die Verbindungen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgCl})_n$ ($n = 2$ und 3) und $\text{C}(\text{HgX})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) nach veröffentlichten eigenen Methoden [2,3] hergestellt.

Bis(bromoquecksilber)methan $\text{CH}_2(\text{HgBr})_2$

Zu 1.50 g (9.38 mmol) $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_2$ [20] und 10.2 g (28.3 mmol) HgBr_2 in 100 ml CH_3OH wurden langsam 10.0 ml 2.00 *M* wässrige NaOH getropft. Allmählich schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der isoliert und aus DMSO umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle, Smp. 255°C . Ausbeute 4.55 g (7.91 mmol) = 84.3%. Analog liess sich $\text{H}_2\text{C}(\text{HgI})_2$ aus HgI_2 und $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_2$ herstellen. Gelbliches Pulver, Smp. 237°C . Ausbeute 50%.

Bis(acetoxyquecksilber)methan $\text{CH}_2(\text{HgOAc})_2$ ($\text{Ac} = \text{OCCH}_3$)

1.06 g (6.64 mmol) $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_2$ und 6.30 g (19.8 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in 70 ml H_2O wurden mit 10.0 ml 1.35 *M* wässriger NaOH versetzt. Der Endpunkt der Reaktion machte sich durch Bildung von gelbem HgO bemerkbar. Nach Abziehen des H_2O schieden sich farblose Kristalle ab, die zur Entfernung von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und $\text{Hg}_2(\text{OAc})_2$ aus 0.1 *M* HOAc umkristallisiert wurden. Reinheitsprüfung mit H_2S : kein schwarzes Sulfid! Smp. 181°C . Ausbeute 1.95 g (3.66 mmol) = 55.1%.

Bis(cyanoquecksilber)methan $\text{CH}_2(\text{HgCN})_2$

0.500 g (0.938 mmol) $\text{H}_2\text{C}(\text{HgOAc})_2$ in 30 ml H_2O und 2 ml 1 *M* HOAc wurden mit 0.150 g (2.30 mmol) KCN in wenig H_2O versetzt. Der sofort fallende weisse Niederschlag wurde abgetrennt und aus CH_3CN umkristallisiert. Farblose Kristalle, Zersetzung $> 270^\circ\text{C}$. Ausbeute 0.250 g (0.535 mmol) = 57.0%. Völlig entsprechend sind auch die Bis(halogenomercuri)methane über $\text{H}_2\text{C}(\text{HgOAc})_2$ zugänglich.

Tris(bromoquecksilber)methan $\text{HC}(\text{HgBr})_3$ wurde wie $\text{HC}(\text{HgCl})_3$ [2] hergestellt. Farbloses Pulver, das wie $\text{HC}(\text{HgCl})_3$ bei langsamer Kristallisation aus DMSO ein instabiles kristallines Solvat $\text{HC}(\text{HgBr})_3 \cdot \text{DMSO}$ bildet. Ausbeute 50%.

Tris(acetoxyquecksilber)methan $\text{HC}(\text{HgOAc})_3$

In einer Lösung von 1.60 g (6.90 mmol) $\text{HC}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_3$ [20] in 150 ml abs. THF wurden 6.40 g (20.0 mmol) wasserfreies $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ suspendiert und langsam unter N_2 eine Suspension von 0.760 g (20.0 mmol) CH_3OLi in 40 ml abs. THF zugetropft. Nach zweitägigem Rühren wurde der Niederschlag abgetrennt und zweimal aus 0.1 *M* HOAc umkristallisiert. Mit H_2S -Wasser darf kein schwarzes HgS entstehen. Zersetzung $> 280^\circ\text{C}$. Ausbeute 2.10 g (2.65 mmol) = 38.4%.

Tris(iodoquecksilber)methan $\text{HC}(\text{HgI})_3$ und Tris(cyanoquecksilber)methan $\text{HC}(\text{HgCN})_3$ wurden analog zu $\text{H}_2\text{C}(\text{HgCN})_2$ durch Metathese aus $\text{HC}(\text{HgOAc})_3$ hergestellt. $\text{HC}(\text{HgI})_3$: gelbes Pulver, wenig löslich in DMSO . Ausbeute 82%. $\text{HC}(\text{HgCN})_3$: farbloses Pulver, instabiles DMSO -Solvat. Ausbeute 83%.

Tetrakis(cyanoquecksilber)methan $\text{C}(\text{HgCN})_4$ [21,22]

0.100 g (0.0952 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ [23,24] wurden in 15 ml 0.5 *M* HOAc gelöst und mit 0.065 g (1.0 mmol) KCN in 2 ml H_2O tropfenweise versetzt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgetrennt und bei Raumtemperatur i.V. über CaCl_2 getrocknet. Die Substanz erwies sich danach als wasserfrei (Analyse. IR-Spektrum). Ausbeute 0.053 g (0.058 mmol) = 61.0%.

Dank

Die Autoren D.K.B., W.K. und R.S. danken Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für Bereitstellung von Institutsmitteln, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für finanzielle Unterstützung und der Firma KONTRON GmbH, Eching, für Messzeit am NMR-Spektrometer.

Literatur

- 1 M.A. Sens, N.K. Wilson, P.D. Ellis und J.D. Odom, *J. Magn. Resonance*, 19 (1975) 323.
- 2 D.K. Breitinger, K. Geibel, W. Kress und R. Sendelbeck, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 7.
- 3 D.K. Breitinger, W. Morell und K. Grabetz, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 390.
- 4 *Pure Appl. Chem.*, 29 (1972) 627.
- 5 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Faraday II*, (1976) 1653.
- 6 R. Benn, H. Günther, A. Maercker, V. Menger und P. Schmitt, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 295.
- 7 D.G. Gillies, L.P. Blaauw, G.R. Hays, R. Huis und A.D.H. Clague, *J. Magn. Resonance*, 42 (1981) 420.
- 8 R. Garth Kidd und R.J. Goodfellow in R.K. Harris und B.E. Mann (Eds.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, S. 266.
- 9 P. Peringer, *Inorg. Chimica Acta*, 39 (1980) 67.
- 10 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1714.
- 11 P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, D.M. McEwan, A.J. Griffiths und K. Kessler, *J. Chem. Research (S)*, (1979) 194; *J. Chem. Research (M)*, (1979) 2315.
- 12 D.K. Breitinger und W. Kress, in Vorbereitung.
- 13 P. Burroughs, S. Evans, A. Hamnett, A.F. Orchard und N.V. Richardson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 921.
- 14 D.P. Graig, A. Maccoll, R.S. Nyholm, L.E. Orgel und L.E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, (1954) 332.
- 15 I. Morishima, K. Endo und T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 3356.
- 16 D.K. Breitinger, G. Petrikowski, G. Liehr und R. Sendelbeck, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 17 P.L. Goggin, R.J. Goodfellow und N.W. Hurst, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 561.
- 18 A.J. Brown, O.W. Howarth und P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1589.
- 19 P.L. Goggin und L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1423.
- 20 D.S. Matteson in Gmelin, *Handb. der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl.*, Bd. 48, Teil 16, Berlin, 1977, S. 34 ff.
- 21 W. Morell, Dissertation, Universität Erlangen, 1976.
- 22 D. Grdenić, M. Sikirica und B. Korpar-Čolig, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 1.
- 23 D. Grdenić, B. Kamenar, B. Korpar-Čolig, M. Sikirica und G. Jovanovski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 646.
- 24 K.G. Strothkamp, J. Lehmann und S.J. Lippard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75 (1978) 1181.