

shared with the second Ni to form a 4-membered ring (Ni–Cl, 2,35 Å) and one unshared (Ni–Cl, 2,26 Å). The cyclobutadiene ring is planar and appears to be square or very nearly so (C–C, 1,40 to 1,45 Å). The methyl groups are displaced outwards (*i.e.* away from the Ni atom) by 0,12 to 0,19 Å, probably as a result of steric interference with the Cl atoms. The benzene rings lie between, and approximately parallel to, pairs of C₈H₁₂ groups belonging to different molecules, and undergo a strong rotational disorder in their own planes.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Chemistry Department,
University of Manchester

79. Untersuchungen an Nickelchelatkomplexen SCHIFF'scher Basen mit zum Teil anomalem magnetischem Verhalten

von **Werner Ludwig**

(18. I. 62)

I. Einleitung. – Der Übergang einer Reihe als Festkörper diamagnetischer Ni^{II}-Komplexe in paramagnetische Formen beim Lösen in basischen, selbst zur Koordination befähigten Lösungsmitteln ist schon seit längerer Zeit bekannt und war verständlich unter der Annahme einer Bildung von oktaedrischen Komplexen durch Addition von zwei weiteren Liganden. In einer Anzahl solcher Fälle sind auch derartige Addukte in Substanz isoliert worden, wenn auch die Stöchiometrie nicht immer unter diesen Gesichtspunkten verständlich war. Es seien etwa die von BASOLO & MATOUSH¹⁾ untersuchten Pyridinaddukte von Salicylaldimin- und verwandten Komplexen erwähnt. Ein auch in Lösung leicht untersuchbares Beispiel für die Addition eines bidentaten Liganden, mit welcher ein Stellungswechsel der ursprünglichen Liganden verknüpft ist, wurde im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit beobachtet:

Der rote diamagnetische Acetylacetonimin-Ni^{II}-Komplex addiert etwa in benzolischer Lösung 1 Mol. Acetylaceton unter Bildung des grünen oktaedrischen Komplexes, der bei einem Acetylacetonüberschuss auskristallisiert und rein erhalten werden konnte. Seine Stabilitätskonstante ist von der Grössenordnung 100 und die Gleichgewichtseinstellung sehr rasch, so dass bei allmählicher Acetylacetonzugabe die Farbe der Lösung von rot über braun nach grün wechselt, die für den planaren Komplex im Singulettgrundzustand charakteristische Absorptionsbande bei 552 m μ verschwindet und ein dem Triplettgrundzustand entsprechendes Maximum bei 640 m μ entsteht. Bei genügend tiefer Temperatur ist Acetylaceton imstande, eine annähernde sp³d²-Hybridisierung zu erzwingen. Erwärmen der Lösung führt bei einem nicht zu grossen Acetylacetonüberschuss jedoch zur Dissoziation und zunehmender Rückbildung des planaren Komplexes und damit zur Abnahme des Paramagnetismus mit steigender Temperatur. Eine Eliminierung der SCHIFF'schen Base durch Acetylacetonsubstitu-

¹⁾ F. BASOLO & W. R. MATOUSH, J. Amer. chem. Soc. 75, 5663 (1953).

tion erfolgt nicht ohne weiteres, da sogar eine Umkristallisierung aus reinem Acetylaceton möglich ist. Beim Erwärmen des kristallinen oktaedrischen Komplexes im Vakuum wird ebenfalls Acetylaceton abgegeben und der rote, planare Komplex wiedererhalten.

Auch die grünen N-substituierten Acetylacetonimin- und Salicylaldimin-Komplexe addieren *i.a.* Acetylaceton, wobei der Extinktionskoeffizient der bei 615 m μ liegenden Maxima stark abfällt. Es tritt hier jedoch eine Eliminierung der SCHIFF'schen Base leichter ein. Die Absorptionsbande in der Gegend von 615 m μ wird von MAKI²⁾ und FERGUSON³⁾ einem Übergang $^1A_{1g}$ - $^1B_{3g}$ oder $^1B_{1g}$ zugeordnet, der charakteristisch für einen planaren Ni^{II}-Komplex im Singulettgrundzustand wäre. In Übereinstimmung mit dieser Indizierung bewirkt Acetylaceton, das einen Triplettgrundzustand erzwingt, eine Abnahme der Absorption in diesem Bereich.

Wesentlich schwieriger zu deuten ist jedoch das Auftreten von Paramagnetismus beim Lösen diamagnetischer Komplexe in Solventien, die sonst keine Neigung zur Koordination besitzen, also in Abwesenheit von Teilchen mit stärkeren Donatoreigenschaften, so dass die Bildung einfacher oktaedrischer Komplexe nicht ohne weiteres angenommen werden kann. Ein solcher Lösungsparamagnetismus ist erstmalig beim Ni-Bis-(formylcampher)-äthylendiimin⁴⁾ und später an N-substituierten Salicylaldiminkomplexen beobachtet worden. Er ist *i.a.* kleiner als man für 2 ungepaarte Elektronen pro Nickelatom erwartet. Für 0,1M Lösungen von Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimin) in Chloroform oder Benzol misst man einen Paramagnetismus von ungefähr 2 B.M.⁵⁾ So gut wie alle Komplexe, bei welchen ein solches Verhalten festgestellt worden ist, sind Nickelchelatkomplexe SCHIFF'scher Basen. Es handelt sich ohne Ausnahme um Komplexe mit schwachem Ligandenfeld, was schon allein nahelegt, dass mit abnehmender Ligandenfeldstärke die Tendenz zur Aufgabe der normalen dsp^2 -Bindungsverhältnisse mit einem Singulettgrundzustand zunimmt.

Eine neuere Deutung des Lösungsparamagnetismus stammt von MAKI²⁾. Sie beruht auf der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zwei Formen des planaren Komplexes, nämlich der normalen im Singulettzustand befindlichen und einer zweiten im Triplettzustand, der sonst von gewöhnlichen oktaedrischen Komplexen eingenommen wird. Zur notwendigen genügenden Annäherung der beiden Grundzustände soll danach ein Solvatationseffekt, der auf Grund einer noch vorhandenen, gewissen Donatoreigenschaft der Lösungsmittelteilchen eine Störung der Orbitale in z -Richtung hervorruft, ausreichen. Die Analyse der Elektronenspektren, insbesondere des Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimins) in Benzol und Chloroform, ergab nach MAKI im grossen und ganzen Übereinstimmung mit der Forderung von zwei planaren Formen des Komplexes. BALLHAUSEN & LIEHR⁶⁾ bestätigten das anschliessend.

Einer anderen schon früher vorgeschlagenen Deutung liegt die Forderung einer tetraedrischen sp^3 -Struktur zugrunde, die beim Übergang in den gelösten Zustand von einem Teil der Komplexmolekeln angenommen werden soll. Das Vorliegen einer

²⁾ G. MAKI, J. chem. Physics 28, 651 (1958); 29, 162 (1958); 29, 1129 (1958).

³⁾ J. FERGUSON, J. chem. Physics 34, 611 (1961).

⁴⁾ H. S. FRENCH, M. Z. MAGEE & E. SHEFFIELD, J. Amer. chem. Soc. 64, 1924 (1942).

⁵⁾ J. B. WILLIS & D. P. MELLOR, J. Amer. chem. Soc. 69, 1237 (1947); H. C. CLARK & A. L. ODELL, J. chem. Soc. 1955, 3431.

⁶⁾ C. Y. BALLHAUSEN & A. D. LIEHR, J. Amer. chem. Soc. 87, 538 (1959).

tetraedrischen Struktur bei den bisher näher untersuchten Komplexen dieser Art erscheint unter den erwähnten Bedingungen bei tiefen Temperaturen, z. B. nach Betrachtungen von HOLM & MCKINNEY⁷⁾, nicht wahrscheinlich, ist aber zumindest für höhere Temperaturen nicht mit Sicherheit auszuschliessen. Die Existenz tetraedrischer Nickel(II)-Komplexe ist immerhin in einigen Fällen an anderen Komplextypen sichergestellt⁸⁾, eine Existenz planarer, paramagnetischer Formen jedoch bisher noch nicht. Zur Erklärung des anomalen magnetischen und sonstigen Verhaltens bei tieferen Temperaturen reicht jedenfalls die Annahme einer Existenz monomerer, paramagnetischer Formen der einen wie der anderen Struktur auch nicht aus, da eine zum Teil sehr starke Assoziatbildung den Magnetismus wesentlich mitzubestimmen scheint.

II. Assoziationsverhalten in Lösung. – Bei eigenen Untersuchungen an verschiedenen N-substituierten Acetylacetonimin- und Salicylaldimin-Ni^{II}-Komplexen wurde eine auffallende Umwandlung zunächst am Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimin) in toluolischer Lösung beobachtet.

Diese Lösungen sind von -90° bis herauf zu etwa Zimmertemperatur rein grün und zeigen in diesem Bereich keine bemerkbare Veränderung. Beim Erwärmen werden sie aber ab etwa 30° mit steigender Temperatur zunehmend dunkler bis sie oberhalb ca. 80° eine dunkelbraune Farbe angenommen haben. Diese Farbänderung ist umkehrbar und vollzieht sich für jede Temperaturänderung sehr rasch. Die zu einer näheren Untersuchung aufgenommenen Spektren ergaben folgendes:

Eine 0,01M toluolische Lösung hat bei Zimmertemperatur das auch für die *n*-alkylsubstituierten Komplexe charakteristische Maximum bei $620\text{ m}\mu$, das jedoch im Unterschied zum schon häufig untersuchten Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimin) einen erheblich kleineren Extinktionskoeffizienten besitzt. Beim Erwärmen derselben Lösung tritt eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten am Maximum auf, die bei 75° einem Faktor von etwa 2 entspricht. Diese Erscheinung ist von keiner wesentlichen Formveränderung der charakteristischen Absorptionskurve zwischen 500 und $700\text{ m}\mu$ begleitet. Eine gleichzeitig erfolgende Verschiebung des Maximums nach grösseren Wellenlängen ist nur sehr gering und beträgt etwa $5\text{ m}\mu$. Der Extinktionskoeffizient wächst bei Zimmertemperatur auch mit abnehmender Konzentration stark; mit zunehmender Konzentration ändert er sich oberhalb von 0,01M jedoch nur noch sehr wenig.

Dieses Verhalten legt nahe, dass ein konzentrations- und stark temperaturabhängiges Gleichgewicht vorliegt, das bei Zimmertemperatur und einer Konzentration oberhalb 0,01M praktisch vollständig auf die Seite eines wohldefinierbaren, einheitlichen Assoziates verschoben ist. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bei höherer Konzentration in Benzol ergaben eine Molekularität von 2. Die Assoziation erfolgt also zu nahezu vollständiger Dimerisierung, aber nicht – oder höchstens ganz erheblich erschwert – zu höherer Polymerisierung. Bei 75° liegt dieses Gleichgewicht bei der erwähnten Konzentration noch nicht nahezu vollständig auf der Seite des Monomeren, da bei weiterer Temperaturerhöhung immer noch eine starke Änderung des Extinktionskoeffizienten festzustellen ist, die ebenfalls beim Übergang zur verdünnten Lösung eintritt:

$t^{\circ}\text{C}$	20	75	20	75	80
c	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005
ϵ_{max}	22	46	28	59	61

⁷⁾ R. H. HOLM & T. M. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. 82, 5506 (1960).

⁸⁾ D. M. GRUEN & R. L. McBETH, J. physic. Chemistry 63, 393 (1959); M. S. GILL & R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. 1959, 3997.

Ein in bezug auf die Farbänderung analoges Verhalten wie das der arylierten Verbindung ist auch am Ni-Bis-(N-cyclohexylsallyaldimin) zu beobachten. Bei tiefen Temperaturen sind konzentrierte toluolische Lösungen ebenfalls grün, bei höheren dunkelbraun. Ein gradueller Unterschied besteht jedoch bezüglich der Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung. Sie liegt in vergleichbaren Temperaturbereichen stärker auf der Seite des Monomeren, so dass die Lösungen bei Zimmertemperatur bereits braun-grün erscheinen. Die Beobachtung des Farbwechsels nach rein grün beim Abkühlen ist hier wegen der Lage des Gleichgewichts, bzw. der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante, nur bei konzentrierteren Lösungen möglich. Da die Löslichkeit dieses Komplexes in Toluol bei der notwendigen tiefen Temperatur zu gering ist, tritt ein starker Effekt nur in übersättigten Lösungen auf. Solche sind jedoch leicht zu erhalten, wenn man lediglich dafür sorgt, dass nach dem Lösen bei höherer Temperatur keine Kriställchen als Keime zurückbleiben. Der Assoziations-Dissoziations-Zyklus kann dann im allgemeinen mehrmals durchlaufen werden bis einmal spontane Kristallisation einsetzt. Die Farbänderungen sind auch bei diesem Komplex leicht umkehrbar. Dieselbe Erscheinung ist in Tetrahydrofuran zu sehen, ohne dass übersättigte Lösungen hergestellt werden müssen, doch ist unter diesen Bedingungen eine Koordination des Lösungsmittels und ein Übergang in den Triplettzustand auf diese Weise weniger ausschliessbar.

Das Spektrum der cyclohexylsubstituierten Verbindung in Toluol bei Zimmertemperatur zwischen 500 und 700 $m\mu$ besitzt bei 605 $m\mu$ ein Maximum und ist in seinem allgemeinen Verlauf dem des arylsubstituierten Komplexes sehr ähnlich. Lediglich das auf der kurzwelligen Seite des Maximums im Grünen liegende Minimum ist erheblich weniger tief, was in der Hauptsache die braun-grüne Farbe der Lösung verursacht. Temperaturanstieg führt zur weiteren Verflachung von Maximum und Minimum, die allmählich völlig verschwinden bis schliesslich eine neue Schulter bei etwa 580 $m\mu$ und eine weitere bei 700 $m\mu$ entstanden sind. Gleichzeitig erfolgt ein allgemeiner Anstieg der Extinktion, der jedoch – wohl infolge der Lage des Gleichgewichts – bedeutend geringer ist als im Falle des arylsubstituierten Komplexes und bei 75° bereits praktisch völlig zum Stillstand gekommen ist.

Der zum Vergleich untersuchte eng verwandte Komplex Ni-Bis-(N-phenylacetylacetonimin) ist in den gleichen Konzentrationsbereichen bei Zimmertemperatur nicht merklich assoziiert. Sein Absorptionsmaximum bei 615 $m\mu$ steigt daher nicht mit der Temperatur an, sondern fällt eher schwach ab. Ein derartiges Verhalten von ϵ_{max} bei gleicher Temperaturerhöhung ist auch bei den in Lösung nicht assoziierten (roten) Komplexen ohne Lösungsparamagnetismus, z. B. Ni-Bis-(acetylaceton)-äthylendiimin und Ni-Bis-(acetylacetonimin), festzustellen, die ein Absorptionsmaximum in der Gegend um 555 $m\mu$ haben.

Ni-Bis-(N-methylsallyaldimin) ist bei Zimmertemperatur nur schwach assoziiert und verhält sich bezüglich desselben Spektralbereichs ähnlich wie die stark assoziierte, arylsubstituierte Verbindung, nur erheblich weniger auffallend. Der Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums (615 $m\mu$) einer 0,01M toluolischen Lösung steigt zwischen 20 und 75° nur um einige Prozent. Bei Zimmertemperatur treten immerhin deutliche Abweichungen vom BEER'schen Gesetz auf, bei 75° wird es jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,02M streng erfüllt. Da bei höheren Temperaturen keine bemerkenswerte Formveränderung der charakteristischen

Absorptionskurve im Sichtbaren erfolgt, unterscheidet sich offenbar das Monomere von demjenigen des cyclohexylsubstituierten Komplexes, dessen Spektrum ganz anderer Art ist. Verschiedenes Assoziationsverhalten, von der Gleichgewichtslage abgesehen, muss jedoch auf Grund dieser Untersuchungen nicht angenommen werden. Die Spektren bei tiefer Temperatur sind ja im erwähnten Bereich ähnlich.

Ein Übergang zu anderen relativ inerten Lösungsmitteln wirkt sich besonders auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Monomerem und Assoziat aus. Ein Vergleich der Spektren des stark zu Dimerisierung neigenden Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimins) in Toluol, Nitrobenzol und Chloroform lässt bei gleicher Konzentration einen deutlichen Anstieg der Absorption am Maximum bei $618\text{ m}\mu$ in dieser Reihenfolge erkennen, wie er durch Erwärmung der toluolischen Lösung allein auch erreicht werden kann. Die Werte für ϵ_{max} verhalten sich etwa wie 22:24:27. Da auch die Löslichkeit in der gleichen Reihenfolge zunimmt, bedeutet offenbar ein zunehmender Solvatationseffekt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Monomeren. Es ist schwerlich vorstellbar, dass dieser Solvatationseffekt auf Grund von Donatoreigenschaften des Lösungsmittels auf einer Wechselwirkung mit dem Zentralatom beruht, da Wasser (feuchtes Toluol), Pyridin oder Acetylaceton, deren Koordinationsfähigkeit bekannt ist, eine entgegengesetzte Änderung des Extinktionskoeffizienten hervorrufen, die, wie schon oben erwähnt, eine Zunahme des Paramagnetismus bedeutet. Es scheinen eher zunehmende Akzeptoreigenschaften in der Lösungsmittelreihe für das Wachsen des Extinktionskoeffizienten verantwortlich zu sein, die Ursache einer Wechselwirkung mit den basischen Liganden oder eventuell auch mit dem Zentralatom selbst sein könnte. Die Zunahme der Akzeptoreigenschaften des aromatischen Systems beim Übergang vom Toluol zu Nitrobenzol ist verständlich, und beträchtliche Akzeptoreigenschaften des Chloroforms sind wohlbekannt.

Gemeinsam mit einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten am Maximum verschieben sich mit einem Wechsel der Lösungsmittel die Elektronentransferbanden in Richtung grösserer Wellenlängen. Diese Verschiebung ist deutlich stärker, als wenn man die gleiche Erhöhung des Extinktionskoeffizienten nur durch Temperaturerhöhung in toluolischer Lösung hervorruft. Die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel macht sich hier direkter bemerkbar. Donatorteilchen wirken sich auch diesbezüglich umgekehrt aus, nämlich in einem Zurückweichen der Elektronentransferbanden aus dem Sichtbaren.

Der cyclohexylsubstituierte Komplex verhält sich in bezug auf die Assoziation in den verschiedenen Lösungsmitteln ganz entsprechend. Während in toluolischer Lösung bei Zimmertemperatur das Spektrum mit seinem Maximum bei $605\text{ m}\mu$ noch erhalten werden kann, das erst bei höherer Temperatur unter allgemeiner Zunahme der Extinktion im Sichtbaren in das oben erwähnte, den übrigen Komplexen unähnliche Spektrum mit je einer Schulter bei 580 und $700\text{ m}\mu$ übergeht, hat eine Lösung in Chloroform bereits bei Zimmertemperatur das letztere. Der Einfluss einer Zugabe von Donatoren ist ebenfalls gleichartig, aber weniger stark ausgeprägt.

III. Festkörperverhalten. – MEUTHEN, v. STACKELBERG & PACHLER⁹⁾ führten Kristallstrukturanalysen von Cu-Bis-(N-methylsalicylaldimin) (I) und Cu-Bis-(salicyl-

⁹⁾ B. MEUTHEN & M. v. STACKELBERG, Z. anorg. Chem. 305, 279 (1960); K. PACHLER & M. v. STACKELBERG, *ibid.* 305, 286 (1960).

aldehyd)-äthylendiimin (II) durch und stellten fest, dass I und der entsprechende Nickelkomplex isomorph sind. Die planaren Molekeln mit *trans*-Konfiguration sind in der α -Modifikation geldrollenartig so übereinandergelagert, dass jeweils O über N und N über O liegen. Ihr Abstand ist erheblich geringer (ca. 11%), als bei blossem Vorliegen VAN DER WAALS'scher Kräfte zwischen den aromatischen Ringen des Ligandensystems zu erwarten wäre. Es muss daher angenommen werden, dass bedeutende zusätzliche Kräfte, die nur von den Komplexzentren, d. h. vom Zentralatom und den es umgebenden Ligandatomen, ausgehen können, intermolekular wirksam sind. Bei II, das zwangsläufig *cis*-Konfiguration besitzt, liegen Sauerstoff und Stickstoff ebenfalls wechselweise übereinander. In Richtung der Normalen auf die Ebene durch Ligandatome und Zentralatom folgen jedoch abwechselnd ein grösserer und ein kleinerer Molekelabstand aufeinander. Die Molekeln sind also paarweise zusammengelagert und in ihrer Gesamtheit nicht mehr eben, da hier die Bindungskräfte einseitig auf eine Nachbarmolekel wirksam geworden sind.

Die Isomorphie von I mit dem entsprechenden Nickelkomplex lässt erwarten, dass enge Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen der Kupfer- und Nickel-Komplexe dieses Typus bestehen. Andererseits sind unter Umständen aus der Kristallstruktur und dem Festkörperverhalten Aufschlüsse über die Vorgänge in Lösung zu gewinnen, da möglicherweise die intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung ähnlicher Art sind wie im kristallisierten Zustand. Es wurden deshalb im Zusammenhang mit den Beobachtungen in Lösung noch Untersuchungen an den festen, kristallisierten Komplexen vorgenommen.

Kristalle des stark assoziierenden Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldehyd) zeigen bei Erwärmung wie die toluolischen Lösungen eine sehr starke kontinuierliche Zunahme der Absorption. Oberhalb 120° zerspringen grössere Kristalle dabei sehr heftig. Eingeschlossenes Lösungsmittel ist als Ursache jedoch auszuschliessen, da erhaltengebliebene Kristalle dasselbe auch wieder beim Abkühlen tun und kein feststellbarer Gewichtsverlust auftritt. Ein solcher Zyklus kann von einem geeigneten Präparat auch im Hochvakuum mehrmals durchlaufen werden. Zur näheren Untersuchung wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 200° während eines solchen Zyklus gemacht. Die Temperaturerhöhung und Abkühlung wurde schrittweise vorgenommen und vor jeder Exposition das Präparat einige Stunden auf konstanter Temperatur gehalten. Die so erhaltenen Aufnahmen zeigten, dass unter diesen Bedingungen keine eigentliche Änderung der Kristallstruktur eintritt, sondern eine stark unterschiedliche thermische Änderung der Gitterkonstanten Ursache des erwähnten Verhaltens ist. Danach treten offenbar auch im Festkörper intermolekulare Kräfte auf, die hier schon weit unter dem Schmelzpunkt ($\sim 270^\circ$ bei geringer Zersetzung) ungewöhnlich stark temperaturabhängig sind. Dass beim Aufheizen eine Kristallumwandlung weder röntgenographisch noch unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachten war, schliesst jedoch nicht ohne weiteres aus, dass bereits unterhalb 200° eine andere Modifikation als bei Zimmertemperatur stabil ist. Es ist möglich, dass eine Umwandlung starken Hemmungen unterworfen ist, wenn es sich dabei um einen sogenannten Umklappvorgang handelt. Eine derartige Umwandlung konnte nun aber an einem der Nickelkomplexe beobachtet werden.

Erwärmt man gut ausgebildete, reine Kristalle des Ni-Bis-(salicylaldehyd)-äthylendiimin, so beginnt bei 105° eine eigenartige Umwandlung, die sich innerhalb eines

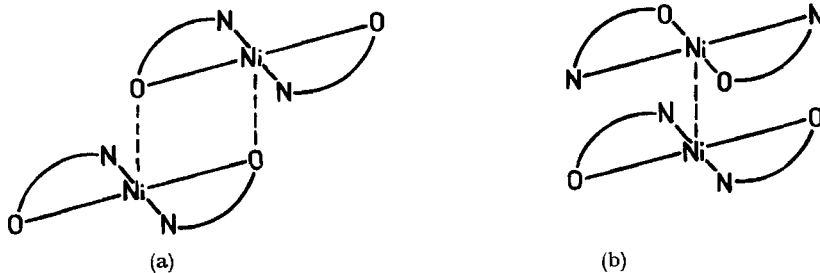
ganzen Kriställchens oder grosser Kristallbereiche plötzlich vollzieht und offensichtlich nicht über eine Keimbildung abläuft. Betrachtet man diesen Vorgang unter dem Polarisationsmikroskop, nachdem man etwa ein Kriställchen auf Dunkelheit eingestellt hat, dann beobachtet man, dass sich dieses plötzlich entweder insgesamt oder in einzelnen scharf begrenzten, parallel zueinander liegenden Teilen nacheinander aufhellt. Beim Abkühlen beginnt dieselbe Erscheinung ab 95°. Häufig wird die Reihenfolge, in der sich die Kristalle umwandeln, bei mehreren Umwandlungszyklen eingehalten, wie wenn jeder Teil eine eigene, bestimmte Aktivierungsenergie zu überwinden hätte. Die Umwandlung eines frischen Präparats erfolgt jedoch zunächst in der Regel weniger leicht als nach dem Durchlauf einiger derartiger Zyklen. Bei den angegebenen Temperaturen handelt es sich um Optimalwerte einer Reihe verschiedener Präparate. Verunreinigungen hemmen die Umwandlung ausserordentlich stark, so dass es vorkommen kann, dass sie zunächst überhaupt ausbleibt und die Hochtemperaturmodifikation sich erst ab etwa 300° über die Dampfphase bildet. Eine Reinigung durch Sublimation liefert nur dann leicht umwandelbare Präparate, wenn grössere Kriställchen erhalten werden. Feine Pulver wandeln sich schwerer um, was auf eine Hemmung auch infolge von Gitterstörungen schliessen lässt. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den Vorstellungen über Umklappvorgänge. RÖNTGEN-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen liessen erkennen, dass es sich dabei um eine Änderung der Kristallstruktur handelt, die durch Gleiten kristallographischer Ebenen entstanden gedacht werden kann – ein Bedingung, die für Umklappvorgänge erfüllt sein muss.

Kristallisiert man Ni-Bis-(salicylaldehyd)-äthylendiimin aus erwärmtem Nitrobenzol, in dem es im Gegensatz zu den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist, so erhält man Kristalle, die $\frac{1}{2}$ Mol. Nitrobenzol pro Mol. Komplex enthalten. Diese zeigen beim Erwärmen ebenfalls eine Umwandlung, wobei es sich jedoch nicht mehr um einen Umklappprozess handelt, sondern um eine gewöhnliche, über eine Keimbildung ablaufende Festkörperreaktion. Bei höherer Temperatur wird das Nitrobenzol ohne erhebliche Veränderung des Kristallhabitus abgegeben, und es entsteht die normale Hochtemperaturmodifikation des Komplexes, die beim Abkühlen wieder das Umklappen zeigt. Es scheint eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komplexmolekeln, die bei Normaltemperatur erheblich ist, durch den Einbau von Nitrobenzol ähnlich wie durch Temperaturerhöhung aufgehoben zu werden. Ni-Bis-(salicylaldehyd)-äthylendiimin zeigt bei Erwärmung über die Umwandlungstemperatur keine bedeutende Zunahme der Extinktion. Eine solche tritt erst bei erheblich höheren Temperaturen ein, was dann bei allen derartigen Nickelkomplexen mit und ohne Lösungsparamagnetismus der Fall ist. Das Ausbleiben einer erheblichen Extinktionszunahme bei mässiger Erwärmung hängt wohl damit zusammen, dass die dsp^2 -Bindungsverhältnisse auch in der freien Molekel sehr stabil sind. Es tritt ja selbst in Pyridin kein Paramagnetismus auf.

Bei den in Lösung nicht oder nur schwach assoziierten grünen Komplexen konnten an den Festkörpern keine Beobachtungen, die auf starke intermolekulare Kräfte schliessen liessen, gemacht werden. Das nicht assoziierende Ni-Bis-(N-phenylacetylacetonimin) liegt nach einer teilweise durchgeführten Kristallstrukturaufklärung, für die wir Herrn Prof. J. D. DUNITZ auch an dieser Stelle bestens danken möchten, im Kristallverband nicht paarweise assoziiert vor. Eine diesbezügliche Untersuchung

des in Lösung stark assoziierenden, entsprechenden Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimins) ist noch nicht abgeschlossen.

IV. Diskussion. – Auf Grund der Beobachtung, dass die α -Modifikation des Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimins) bei Erwärmung oberhalb 200°, sowohl als Festkörper als auch in Diphenyllösungen, in eine unlösliche Modifikation mit normalem Paramagnetismus von 3,2 B.M. übergeht, wurde von HARRIS, LENZER & MARTIN¹⁰⁾ eine Polymerstruktur für die paramagnetische Form vorgeschlagen. Diese soll auf einer Nickel-Ligandsauerstoff-Wechselwirkung zwischen übereinandergelagerten Molekeln beruhen, so dass eine oktaedrische bzw. tetragonale Anordnung von Ligandatomen für jedes Zentralatom erreicht wird. Die paramagnetische Form ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit jedoch nur pulverförmig zu erhalten, und es war daher eine Kristallstrukturanalyse nicht durchführbar. Inzwischen wurden von denselben Autoren¹⁰⁾ und auch von HOLM¹¹⁾ paramagnetische Modifikationen von Nickelkomplexen des gleichen Typs hergestellt, doch liegen auch von diesen noch keine endgültigen Strukturbestimmungen vor. Zur Deutung der Art der Assoziatbildung und des anomalen magnetischen Verhaltens in Lösung wurde die von HARRIS *et al.* für den Festkörper vorgeschlagene Ni-O-Wechselwirkung bisher übernommen. In der Reihe der *n*-alkylierten Salicylaldimin-Komplexe besitzt nur die N-Methylverbindung stärkeren Lösungsparamagnetismus. Verlängerung der C-Kette bewirkt schon beim Übergang zu Äthyl weitgehendes Verschwinden desselben, und Modellbetrachtungen weisen auch darauf hin, dass für *n*-Alkylsubstituenten, die grösser als Methyl sind, sich infolge ihrer Rotation eine sterische Hinderung zu einer derartigen Assoziation ergibt. Dieses Bild wird jedoch dadurch getrübt, dass Komplexe mit erheblich grösseren Substituenten am Ligandstickstoff sogar zu sehr viel stärkerer Assoziation neigen als selbst



die N-Methylverbindung, wie oben durch das Verhalten der Spektren des N-Phenyl- und N-Cyclohexyl-Komplexes gezeigt wurde. Da in diesen Fällen trotz grösserer Substituenten die Tendenz zur Assoziatbildung stärker ist, müssen wohl Änderungen in der Ligandenfeldstärke verantwortlich gemacht werden, die allerdings nach den Verschiebungen der Banden bei 615 $m\mu$ nur klein sein sollten. Dass die Assoziation bei grossen Substituenten nicht über die Bildung eines Dimeren hinausgeht, wäre jedoch durch sterische Hinderung erklärbar, wenn man annimmt, dass nach der Dimerisierung die Substituenten stärker aus der Molekelebene herausragen und dadurch

¹⁰⁾ C. M. HARRIS, S. L. LENZER & R. L. MARTIN, *Austr. J. Chemistry* 11, 331 (1958).

¹¹⁾ R. H. HOLM, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, p. 341 (Sixth Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Detroit 1961).

eine Polymerisierung erschweren. Bei Vorliegen einer Ni-O-Wechselwirkung (Schema a) würde in einer asymmetrischen Gesamtanordnung nur die Koordinationszahl 5 erreicht werden.

Die bisherigen Kenntnisse über die Kristallstruktur des Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimins) und das oben beschriebene Verhalten desselben und analoger Komplexe in Lösung und als Festkörper machen jedoch eine andere Art der Assoziatbildung wahrscheinlich (b), die auf einer Metall-Metall-Wechselwirkung beruht. Als Ursache derselben wäre etwa eine *d-p*-Bindung zwischen den Zentralatomen anzunehmen. Auf diese Weise entstände ein paramagnetisches Dimeres, das in der Anordnung der Einzelmolekeln derjenigen im Festkörper sehr ähnlich wäre. Diese Wechselwirkung verträgt sich auch mit der beim Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimin) feststellbaren Abnahme starker intermolekularer Kräfte mit steigender Temperatur im Kristallverband. Die dabei auftretende starke Absorptionszunahme wäre dann auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse des Zentralatoms zurückführbar, die sowohl unter Erhaltung des Diamagnetismus als auch unter Entstehung von Paramagnetismus erfolgen könnte, je nachdem, ob die «freien» Einzelmolekeln bei noch ausreichender Kristallfeldstärke diamagnetisch oder anderenfalls paramagnetisch sind. Paramagnetische Monomere in Lösung sind kürzlich von HOLM im *m*- und *p*-Toluylsalicylaldimin-Komplex gefunden worden. Ein Auftreten von Ni-Ni-Wechselwirkung dieser Art ist auch imstande, die Zunahme des Paramagnetismus mit steigender Temperatur bei den von HARRIS dargestellten und untersuchten kristallisierten *o*-Hydroxyacetophenonimin-Komplexen zu erklären. Von diesen Komplexen, die in der normalen, bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation diamagnetisch sind, wurden von denselben Autoren paramagnetische Formen dadurch erhalten, dass sie sie in Diphenyl erhitzten und die Lösungen abschreckten. Sie machten dabei ausserdem die Beobachtung, dass konzentriertere Lösungen Kristallisate von geringerem Paramagnetismus lieferten. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist ohne weiteres verständlich, wenn ein Gleichgewicht $A_2 \rightleftharpoons 2 A$ vorliegt, wobei A_2 das erwähnte Dimere mit einem und A ein paramagnetisches Monomeres mit zwei ungepaarten Elektronen pro Ni-Atom bedeutet. Eine Ni-O-Wechselwirkung ist dagegen nicht imstande, eine Abnahme des Paramagnetismus mit steigender Konzentration oder eine Zunahme desselben mit steigender Temperatur zu erklären. Letzteres jedenfalls dann nicht, wenn damit keine Kristallumwandlung verbunden ist. Ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht lediglich zwischen zwei monomeren Formen mit verschiedenem Magnetismus ist auch nicht ohne weiteres denkbar.

Vorliegen einer *d-p*-Bindung fordert für Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimin) starken Lösungsparamagnetismus. Nach kürzlich publizierten Messungen von HOLM¹¹⁾ ist das auch tatsächlich der Fall. Es wurde in benzolischer Lösung in einem Konzentrationsbereich, in welchem bereits praktisch vollständige Dimerisierung eingetreten sein sollte, ein Magnetismus von 3,08 B.M. gemessen. Dieser Wert ist höher als man erwarten würde, doch sind unter Umständen grössere Anteile des Bahnmoments bei derartigen Bindungsverhältnissen dafür verantwortlich. Auch die starke Wasserempfindlichkeit des Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum im Sichtbaren (siehe «Absorptionskurven» unter V!) lässt selbst in getrockneten Lösungsmitteln noch eine Erhöhung des Paramagnetismus, die ja parallel läuft mit einem Abfall der Absorption in diesem Bereich, durch Wassereinfluss möglich erscheinen.

Die verschiedenen Absorptionskurven des Ni-Bis-(N-methylsalicylaldimins) und Ni-Bis-(N-cyclohexylsalicylaldimins) in Konzentrations- und Temperaturbereichen, in welchen nach den Ausführungen unter II beide Komplexe kaum mehr assoziiert vorliegen, sind anscheinend auf verschiedene Monomere zurückzuführen. Magnetische Messungen bei höheren Temperaturen, die darüber weiteren Aufschluss geben könnten, liegen jedoch noch nicht vor.

V. Experimentelles. – *Extinktionsmessungen.* Die Aufnahme der Absorptionskurven erfolgte mit dem BECKMAN-Spektrophotometer (DU) durch punktförmige Messung der Extinktion. Um bei erhöhter Temperatur messen zu können, wurde die Küvettenhalterung zwischen Aluminiumplatten montiert, die mit thermostatisiertem Wasser durchspült werden konnten. Zur Abdichtung der Küvettedeckel diente eine Kunststoffolie.

Bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ergab sich die Schwierigkeit, dass bereits Spuren von Feuchtigkeit die Absorption deutlich veränderten. Diese Wasserempfindlichkeit war besonders gross beim stark zur Assoziation neigenden Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimin), so dass bisher eine genauere, quantitative Verfolgung des Gleichgewichts mit der einfachen Untersuchungstechnik nicht mit genügender Sicherheit durchgeführt werden konnte. Hierzu sind Messungen in sehr verdünnten Lösungen notwendig, die, obwohl auf übliche Weise getrocknete Lösungsmittel und ein im Vakuum sublimiertes Präparat verwendet wurden, nicht genau genug erschienen. Die unter II berichteten Untersuchungsergebnisse werden dadurch jedoch nicht im Wesen beeinträchtigt.

RÖNTGEN-Aufnahmen. Die Pulverdiagramme wurden mit einer Hochtemperatur-DEBYE-SCHERRER-Kammer unter Verwendung von Ni- K_{α} -Strahlung erhalten. Die Reflexe des Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimins) zeigten mit steigender Temperatur bis 200° lediglich eine kontinuierliche, jedoch starke Verschiebung infolge Änderung der Gitterkonstanten. Ni-Bis-(salicylaldehyd)-äthylendiimin verhielt sich in bezug auf die Verschiebung fast aller Reflexe ganz ähnlich, doch trat am Umwandlungspunkt eine starke Veränderung der Intensitätsverhältnisse auf, was auf eine Veränderung hauptsächlich der Grösse der Elementarzelle schliessen lässt. Die röntgenographischen Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Herrn Prof. Dr. J. D. DUNITZ vom Organisch-chemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule Zürich danke ich bestens für die Übernahme der Kristallstrukturuntersuchungen am Ni-Bis-(N-phenylacetylacetonimin) und Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimin). Ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. H. GRÄNIGER vom Laboratorium für Festkörperphysik der Eidg. Technischen Hochschule Zürich für die Überlassung seiner RÖNTGEN-Einrichtung zur Durchführung der Pulveraufnahmen.

Präparate. Die Darstellungen der Präparate sind bereits in der Literatur beschrieben; eine Zusammenstellung ausgearbeiteter Methoden findet sich unter 12). Lediglich die Darstellung des Ni-Bis-(N-phenylacetylacetonimins) ist zu erwähnen.

Zur Lösung von 0,1 Mol Ni-Bis-(acetylacetonat) und 0,2 Mol N-Phenylacetylacetonimin in trockenem Toluol wurde in der Siedehitze 0,4 Mol Anilin in toluolischer Lösung getropft. Die Umsetzung erfolgt, wenn während des Siedens das Reaktionswasser in einem mit metallischem Natrium beschickten Extraktionsapparat laufend entzogen wird. Zum Schluss der Reaktion befindet sich nur wenig Ungelöstes im Reaktionsgemisch. Man filtriert und lässt nach eventuellem Einengen zur Kristallisation abkühlen. Nach Umkristallisation aus Benzol und einstündigem Trocknen des Präparats bei 105° ergab die Analyse:

$C_{22}H_{24}O_2N_2Ni$	Ber. C 64,90	H 5,94	N 6,88	Ni 14,42%
(407,12)	Gef. „ 65,13	„ 6,03	„ 6,81	„ 14,35%

ZUSAMMENFASSUNG

Spektrophotometrische Untersuchungen an Lösungen von im kristallinen Zustand diamagnetischen Nickelchelatkomplexen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration lassen eine zum Teil sehr starke Assoziation erkennen. Unter Mit-

12) C. M. HARRIS, Austr. J. Chemistry 14, 420 (1961).

verwendung kryoskopischer Daten kann für den Fall des Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimins) auf eine Assoziation geschlossen werden, die nicht über ein Dimeres hinausgeht. Die intermolekularen Wechselwirkungen, die sich auch im Festkörperverhalten äussern, erlauben die Vermutung einer Metall-Metall-Bindung.

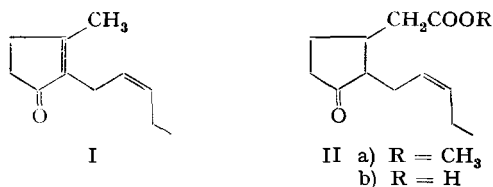
Anorganisch-chemisches Institut der
Universität Zürich

80. Isolement et détermination de la structure du jasmonate de méthyle, constituant odorant caractéristique de l'essence de jasmin¹⁾

par E. Demole, E. Lederer et D. Mercier

(18 I 62)

Introduction. – L'huile essentielle de la fleur de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.) a déjà fait l'objet de recherches chimiques nombreuses. Dès 1899, HESSE & MÜLLER²⁾ identifièrent, dans cette essence, l'acétate de benzyle, l'acétate de linalyle³⁾, le *d*-linalol, l'alcool benzylique, l'indol, l'antranilate de méthyle et une cétone nouvelle, la jasmonone (I)⁴⁾. Ce n'est qu'en 1933 que la structure de cette dernière fut établie, grâce aux travaux de RUZICKA & PFEIFFER⁷⁾ et de TREFF & WERNER⁸⁾. Comme le β,γ -hexénol⁹⁾ et les nonadiène-2,6 al¹⁰⁾ et -ol¹¹⁾ naturels, la jasmonone (I)



¹⁾ Ce travail a été effectué en 1957/1958 au cours d'un séjour de l'un de nous (E. D., adresse actuelle: Laboratoires de Recherches de FIRMENICH & CIE., Genève) dans le service du Professeur E. LEDERER (adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (S. et O.), France) à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris.

²⁾ A. HESSE & F. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 565, 765 (1899); A. HESSE, *ibid.* **32**, 2611 (1899); **33**, 1585 (1900); **34**, 291, 2916 (1901); **37**, 1457 (1904).

³⁾ Il s'agit, en ce qui concerne l'acétate de linalyle, d'une erreur. NAVES [Helv. **42**, 1237 (1959)] a démontré l'inexistence de cet ester dans l'essence de jasmin, fait confirmé par nos propres résultats.

⁴⁾ Cette cétone n'est pas rigoureusement caractéristique de l'essence de jasmin. Elle existe également dans les essences de fleur d'oranger⁵⁾, de jonquille⁵⁾ et de menthe⁶⁾.

⁵⁾ Y. R. NAVES & G. MAZUYER, Natural perfume materials, Reinhold 1947, p. 202 et 226.

⁶⁾ H. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. **80**, 538 (1947); R. H. REITSEMA, J. Amer. Pharm. Assoc., Scient. Edit. **47**, 265 (1958).

⁷⁾ L. RUZICKA & M. PFEIFFER, Helv. **16**, 1208 (1933).

⁸⁾ W. TREFF & H. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 640 (1935).

⁹⁾ L. CROMBIE & S. H. HARPER, J. chem. Soc. **1950**, 873; S. H. HARPER & R. J. D. SMITH, J. chem. Soc. **1955**, 1512.

¹⁰⁾ C. JUTZ, Chem. Ber. **92**, 1983 (1959).

¹¹⁾ L. RUZICKA, H. SCHINZ & B.-P. SUSZ, Helv. **27**, 1561 (1944).