

BERICHTIGUNGEN

E. ENDRES, H. J. KELLER, M. MEGNAMISI-BÉLOMBÉ und D. NÖTHE, Kristallisierte Koordinationsverbindungen von 1,2-Benzochinondioximen mit den Metall-Ionen Ni(II), Pd(II) und Cu(II): Festkörper mit Metall-Metall-Wechselwirkungen, Z. Naturforsch. 30b, 535 [1976].

(Z. Naturforsch. 31b, 1159–1160 [1976].)

Diese Veröffentlichung fußt auf Ergebnissen meiner Diplomarbeit (M. MEGNAMISI-BÉLOMBÉ*, Heidelberg 1972) und Dissertation (M. MEGNAMISI-BÉLOMBÉ, Heidelberg 1974). Da ich mich seit der Promotion in den USA befinde, wurde mir leider keine Gelegenheit gegeben, mich zur endgültigen Fassung der Veröffentlichung zu äußern. Deshalb möchte ich folgende, mir erforderlich erscheinende Richtigstellungen mitteilen:

1. Im Titel sollte es heißen:

„Kristallisierte Koordinationsverbindungen von 1,2-Benzochinondioximen mit den Metall-Ionen Ni(II), Pd(II) und Pt(II): Festkörper mit ausgedehnten Metall-Metall-Wechselwirkungen“, bzw.

„Crystallized Coordination Compounds of 1,2-Benzoquinonedioximes with the Metal Ions Ni(II), Pd(II), and Pt(II): Solids with Extended Linear Metal-Metal Interactions.“

2. Die Zusammenfassung sollte lauten:

„Metal Complexes obtained by reacting various 1,2-benzoquinonedioximes, RbqdH (R = H, CH₃, CH₃O, Cl, and bqdH = Benzoquinonedioxime), with metal salts of Ni(II)¹, Pd(II), and Pt(II) show evidence of considerably extended metal-metal interactions in the solid state. According to preliminary X-ray studies, the intermolecular interactions in these diamagnetic complexes are accomplished by direct metal-metal contacts. The intermetallic interactions obviously are greatly influenced by different substituents (*i. e.*, R) at the 4-position of the 1,2-benzoquinone ring, as manifested by the bulk properties of the solids.“

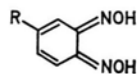
3. Der letzte Absatz der Einleitung sollte lauten:

„Um weitere Informationen über die ‚elektronischen‘ Einflüsse des komplexierten Liganden auf die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkungen und

damit auf die Festkörpereigenschaften des kristallisierten Komplexes zu erhalten, haben wir Koordinationsverbindungen von 1,2-Benzochinondioximen synthetisiert, über die im folgenden berichtet wird.“

4. Der Abschnitt 2.1.1. sollte lauten:

„Synthese der 1,2-Benzochinondioxime: Die als Liganden eingesetzten 1,2-Benzochinondioxime der Formel



(mit R = H, CH₃, CH₃O, Cl) wurden nach einem früher angegebenen Verfahren aus den entsprechenden Benzofuroxanen (bzw. Benzofurazan-Oxiden) durch Reduktion mit Natriumhydrogensulfid erhalten. Sie wurden anhand ihrer Elementaranalysen sowie anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren eindeutig identifiziert.“

5. In der Fußnote auf Seite 536 sollte es heißen:

„Benzofuroxane“ bzw. „Benzofurazan-Oxide“ und nicht „Benzofuroxan-Oxide“.

6. Der Abschnitt 2.1.2.2. sollte gestrichen werden.

7. Der Abschnitt 3.1. sollte lauten:

„1,2-Benzochinondioxim-Komplexe der Ionen Ni(II)¹, Pd(II) und Pt(II): Diese d⁸-Komplexe fallen in nadelförmigen Kristallen an, deren oben erwähnte Spektren auf die in Abb. 1 schematisch aufgezeichnete molekulare Struktur schließen lassen.

Für die Derivate M(BCD)₂ (wo BCD = Monoanion des 1,2-Benzochinondioxims, d. h. R = H) liegen auch exakte röntgenographische Daten vor.

Die stark anisotropen optischen Eigenschaften der isolierten Festkörper deuten eine stapelartige Anordnung der einzelnen planaren Moleküle im Gitter an. Wie kürzlich von J. WEISS und I. LEICHERT durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, kristallisiert das Pt(BCD)₂ in einer Kolumnarstruktur, das Pd(BCD)₂ u. a. in einer als α bezeichneten Modifikation, die Kolumnar-

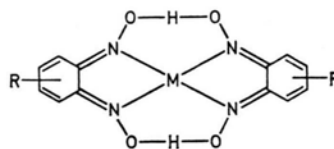


Abb. 1. Schematische molekulare Struktur der M(RBCD)₂-Komplexe.

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. MEGNAMISI-BÉLOMBÉ, Department of Physics, Stanford University, Stanford, California 94305, USA.

struktur aufweist; das heißt, in dieser Struktur sind die Zentralmetallionen in geradlinigen, ausgedehnten Ketten und die Komplexebenen senkrecht zur Stapelrichtung in äquidistanten Entfernungen angeordnet. Demgegenüber liegen im Nickel(II)-Homologen die Molekülebenen nicht mehr senkrecht zur Stapelrichtung, so daß nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen möglich sind. Das drückt sich auch deutlich in den makroskopischen optischen Eigenschaften, wie z. B. in der wesentlich schwächer ausgeprägten Anisotropie des Reflexionsglanzes der Kristalle, aus. Betrachtet man beispielsweise Einkristalle der kolumnarstrukturierten α -Modifikation des $\text{Pd}(\text{BCD})_2$ unter einem Polarisator, so erscheinen sie kupferartig rot, wenn Polarisationsrichtung und Kristallnadelachse (c -Achse) parallel eingestellt sind; bei senkrechter Einstellung von Analysator und Nadelachse der Kristalle ist ein schwach bläulich getönter silbriger Glanz zu beobachten. Dieser auffallende Dichroismus kommt noch deutlicher beim 4-Chlor-Derivat des Pd(II)-Komplexes zum Vorschein und tritt weniger ausgeprägt in der 4-methoxysubstituierten Verbindung Bis(4-methoxy-1,2-benzochinondioximato)-palladium(II) auf. Ähnliche Wirkung des Substituenten auf die kooperativen Eigenschaften der Kristalle findet man auch bei den Komplexen mit $\text{R} = \text{CH}_3$.

Wenn auch vollständige strukturelle Daten der Komplexe mit $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3O und Cl derzeit nicht bekannt sind, so belegt doch die unterschiedliche optische Erscheinung der Kristalle den Einfluß des Ligandensystems auf die kooperativen Eigenschaften entlang der Metallkette, d. h. das Ligandensystem bestimmt auch in diesen Festkörpern die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkungen. Eine detaillierte Analyse der Reflexionsspektren von Einkristallen dieser Verbindungen ist zur Zeit im Gange.“

8. Die Abschnitte 3.2., 3.2.1. und 3.2.2. sollten gestrichen werden.

9. Die Veröffentlichung sollte schließen mit dem Absatz:

„Es werden somit in allen hier untersuchten kristallisierten Koordinationsverbindungen mit 1,2-Benzochinondioximen als Liganden merkliche und ausgedehnte intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet. Exakte röntgenographische Daten des α - $\text{Pd}(\text{BCD})_2$ und $\text{Pt}(\text{BCD})_2$ zeigen in der Tat, daß diese Wechselwirkungen durch direkte Metall-Metall-Kontakte zustande kommen.“

10. Aus folgenden Gründen sollten alle in dieser Veröffentlichung angeführten Kupferderivate gestrichen werden:

a) Diese Derivate gehören offensichtlich nicht zur Klasse der Koordinationsverbindungen mit ausgedehnten linearen Metall-Metall-Wechselwirkungen (Kolumnarstruktur);

b) $\text{Cu}(\text{BCD})_2$ war schon früher in der Literatur beschrieben¹ worden; im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist nichts Neues über diese Verbindung bekannt geworden (abgesehen von dem eher spekulativen Strukturvorschlag nach Abb. 2);

c) $\text{CuCl}_2 \cdot \text{DMGH}$ (DMGH = Dimethylglyoxim) war bereits früher in der Literatur ausführlicher bearbeitet worden²⁻³; auf Grund der dort gewonnenen Erkenntnisse ist der allgemeine Strukturvorschlag nach Abb. 4, welcher allein auf der Grundlage der Elementaranalysen formuliert wurde, vielmehr als nicht zutreffend anzusehen;

d) Es wird in der vorliegenden Arbeit über die Addukte $\text{CuCl}_2 \cdot \text{RBCDH}$ (RBCDH = 4-substituiertem 1,2-Benzochinondioxim) berichtet, die in Wirklichkeit noch unbekannt sind.

¹ K. BURGER und I. RUFF, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49**(1), 1 [1966] und dort zitierte Literatur.

² W. E. HATFIELD *et al.*, Chem. Commun. **1973**, 133.

³ D. H. DVEDUNG, Acta Chem. Scand. **23**, 2865 [1965].

M. MEGNAMISI-BÉLOMBÉ

