Die Länge der C–C-Bindung zwischen den beiden Ringen (1,48 Å) entspricht einer $C(sp^2)-C(sp^2)$-Einfachbindung (1,47–1,48 Å)[12].

Eingegangen am 10. Mai 1968 [Z 839]

[*] Dr. J. C. J. Bart und Dr. J. J. Daly
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] *G. Märkl*, Angew. Chem. *78*, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. *5*, 846 (1966).

[2] *J. J. Daly*, J. chem. Soc. (London) *A 1966*, 1020.

[3] *F. G. Mann* u. *J. Pragnell*, J. chem. Soc. (London) *C 1966*, 916.

[4] Wir danken Herrn Dr. *Märkl* für eine Probe der Substanz.

[5] *U. W. Arndt* u. *D. C. Phillips*, Acta crystallogr. *14*, 807 (1961).

[6] *A. Almenningen* u. *O. Bastiansen*, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. *4*, 1 (1958); Chem. Abstr. *53*, 11917 (1959).

[7] *J. J. Daly*, J. chem. Soc. (London) *1964*, 3799.

[8] *R. Allman*, Chem. Ber. *99*, 1332 (1966).

[9] *B. Bak*, *L. Hansen-Nygaard* u. *J. Rastrup-Andersen*, J. molecular Spectroscopy *2*, 361 (1958).

[10] *J. J. Daly* u. *P. J. Wheatley*, J. chem. Soc. (London) *A 1966*, 1703.

[11] *J. J. Daly*, J. chem. Soc. (London) *A 1967*, 1913.

[12] *D. R. Lide*, Tetrahedron *17*, 125 (1962).

Kristallstruktur von „$Ir(CO)_3Cl$" = $Ir(CO)_{2,93}Cl_{1,07}$[1]

Von *K. Krogmann*, *W. Binder* und *H. D. Hausen*[*]

Komplexverbindungen mit linearen Metallketten, in denen das Zentralatom eine etwas höhere Oxidationszahl hat als in entsprechenden planaren d^8-Komplexen (z. B. $Mg_{0,82}[Pt(C_2O_4)_2]\cdot 5{,}3\ H_2O$[2]), konnten wir bisher nur beim Platin auffinden. Auf der Suche nach $Ir(d^8)$-Verbindungen, die für die Synthese analoger Ketten dienen könnten, stießen wir beim „$Ir(CO)_3Cl$", das mit dieser Formel erstmals von *Hieber* et al.[3] beschrieben wurde, auf den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Iridium als Zentralatom.

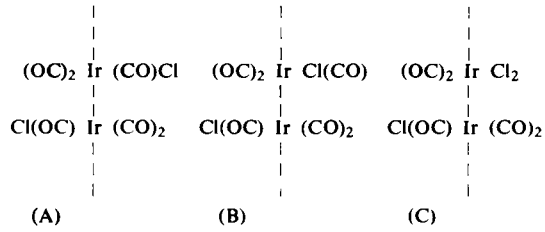
Die Substanz entsteht nach *Fischer* et al.[4] bei 180 °C aus CO und $IrCl_3\cdot xH_2O$, das an Silicagel adsorbiert wurde, in Form braunvioletter, glänzender Nadeln. Die Kristallstrukturbestimmung ergab, daß Ketten mit einem Ir–Ir-Abstand von 2,85 Å vorliegen. Dieser Abstand ist gleich dem in der oben erwähnten Pt-Verbindung, entspricht also der Erwartung für eine partiell oxidierte Kette, wogegen nichtoxidierte Ir^I-Komplexe wie $Ir(CO)_2$ acac einen Abstand von 3,20 Å aufweisen[5]. Wir prüften daher die Zusammensetzung der Verbindung nach: Die gut reproduzierbaren Resultate ergeben die Formel $Ir(CO)_{2,93}Cl_{1,07}$ *(1)* und damit partielle Oxidation des Iridiums.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 5,69, b = 15,20, c = 12,93 Å. Aus dem Zellvolumen (1118,3 Å³), dem Formelgewicht (312,2) und der gemessenen Dichte (3,63 $g\cdot cm^{-3}$) folgt die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle Z = 7,83 ≈8. Die Raumgruppe ist $Cmc2_1$ oder Cmcm.

Da starke Intensitäten nur in den Schichten des reziproken Gitters auftreten, für die h = 2n ist, bildet das Iridium eine Unterzelle mit a' = a/2 = 2,845 Å, was zugleich die Periode der Ir-Ketten ist.

316 Reflexe waren, mit CuK_α-Strahlung photographisch in einem Weißenberg-Goniometer registriert, von meßbarer Intensität. Aus Patterson- und Fouriersynthesen konnte die Lage der leichten Atome entnommen werden, deren Verfeinerung einen R-Wert von bisher 11 % erbrachte.

Im Kristall sind planare Komplexe parallel zur a-Achse, jeweils um 45° versetzt, übereinander gestapelt (A). Diese Komplexe bestehen überwiegend aus $Ir(CO)_3Cl$, die Cl-Koordinationsstelle ist statistisch mit einer solchen für CO vertauschbar (A,B). Das analytisch nachgewiesene „zusätzliche" Chlor dürfte vereinzelt anstelle von CO eingebaut werden, wodurch in der Kette auch *cis*-$Ir(CO)_2Cl_2$-Komplexe auftreten (C).



Ein gewöhnlicher $Ir(CO)_3Cl$-Komplex sollte leichtflüchtig, in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und reaktionsfreudig sein sowie nur geringe Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. *(1)* kann aber nur im CO-Strom langsam sublimiert werden, im Vakuum nicht; es löst sich nur in Solventien, welche die Koordinationssphäre angreifen, wie wäßrige KCN-Lösung oder Pyridin (wobei CO entweicht), ist luftstabil und reaktionsträge. Die Lichtabsorption ist im gesamten sichtbaren Bereich stark für parallel zur Nadel-(a-) Achse polarisiertes Licht, für senkrecht dazu polarisiertes gering. Die Verbindung zeigt eine schwache, kaum temperaturabhängige paramagnetische Komponente $\chi_p = +71{,}0\cdot 10^{-6}$, wenn die gemessene Molsusceptibilität $\chi_{mol} = -31{,}0\cdot 10^{-6}$ um die diamagnetischen Inkremente der beteiligten Atome korrigiert wird.

Aus der Struktur darf geschlossen werden, daß in der Kette relativ starke Bindungen zwischen den Ir-Atomen vorhanden sind. Wegen der Analogie der Eigenschaften von *(1)* zu denen der partiell oxidierten Pt-Verbindungen[2,6] sind in der Kette ebenfalls delokalisierte Ladungen anzunehmen, obwohl hier anders als dort Ladungsunterschiede in der Koordinationssphäre selbst mit $Ir(CO)_2Cl_2$-Einheiten ausgeglichen werden. Auffallend ist der wesentlich geringere partielle Oxidationsgrad (+0,07) beim Ir^I im Vergleich zu Pt^{II} (≈ +0,3).

Eingegangen am 18. Juni 1968 [Z 842]

[*] Doz. Dr. K. Krogmann, Dr. W. Binder und
Dr. H. D. Hausen
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart-N, Schellingstraße 26

[1] Strukturen mit Metallketten. 7. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. W. C. Heraeus GmbH, Hanau unterstützt. – 6. Mitteilung: *K. Krogmann* u. *G. Ringwald*, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] *K. Krogmann*, Z. anorg. allg. Chem. *358*, 97 (1968).

[3] *W. Hieber*, *H. Lagally* u. *A. Mayr*, Z. anorg. allg. Chem. *246*, 138 (1941).

[4] *E. O. Fischer* u. *K. S. Brenner*, Z. Naturforsch. *17b*, 774 (1962).

[5] *C. G. Pitt*, *L. K. Monteith*, *L. F. Ballard*, *J. P. Collman*, *J. C. Morrow*, *W. R. Roper* u. *D. Ülkü*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 4286 (1966).

[6] *K. Krogmann* u. *H. D. Hausen*, Z. anorg. allg. Chem. *358*, 67 (1968).

Flüchtige Übergangsmetall-alkanfluorodithiophosphonate[1]

Von *H. W. Roesky*[*]

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung der Alkanfluorodithiophosphonsäuren R(F)P(S)SH (R = CH_3, C_2H_5)[2]. Diese Verbindungen reagieren mit Übergangsmetallen unter Wasserstoffentwicklung, z.B.

$$2\ Cr + 6\ HS{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle F}{|}}{P}}{-}C_2H_5 \rightarrow 2\ Cr(S{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle F}{|}}{P}}{-}C_2H_5)_3 + 3\ H_2$$