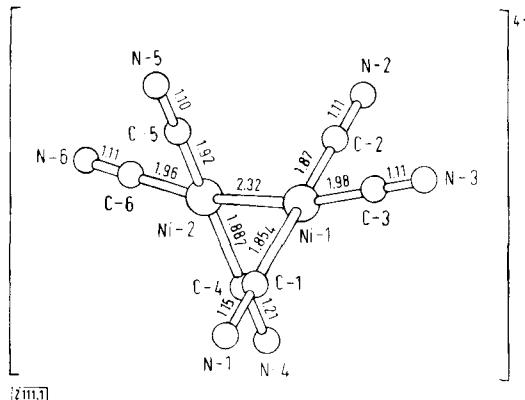


nach enthält das zweikernige Anion zwei nahezu planare Tricyanoniccolat(I)-Einheiten, die über eine Ni–Ni-Bindung miteinander verknüpft und um diese um 82° gegeneinander verdreht sind. Die mittlere Abweichung der Cyano-Liganden von der jeweiligen $\text{Ni}(\text{CN})_3$ -Ebene ist mit 0.04 \AA nahe der Fehlergrenze. Die stärkere Abweichung der Ni-Atome von diesen Ebenen – 0.18 \AA für Ni-1 und 0.16 \AA für Ni-2 – wird als sterischer Einfluß der in der Abbildung nicht dargestellten Kalium-Ionen gedeutet.



Die Ni–Ni-Bindung ist mit 2.32 \AA bemerkenswert kurz; der ihr entsprechende Ni^I-Radius (1.16 \AA) ist von gleicher Größenordnung wie der von Pauling angeführte Ni-Radius in rein metallischen Bindungen. Der mittlere Abstand für die Ni–C-Bindung beträgt $1.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$, für C–N $1.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Die nicht eingezeichneten Winkel Ni-2–Ni-1–C-3 und Ni-1–Ni-2–C-6 weichen deutlich von 180° ab und betragen jeweils 169° .

Eine zusätzliche Verknüpfung der Ni-Atome über Cyanobrücken^[1, 3, 5] kann nunmehr ausgeschlossen werden, da hierfür die Abstände Ni-2–C-1 (2.90 \AA) und Ni-1–C-4 (2.96 \AA) wesentlich zu groß sind.

Die Eigensymmetrie des komplexen Anions im Kristall ist annähernd 2 (C_2); die geringfügigen Abweichungen werden auf die niedrige Gesamtsymmetrie P1 der Struktur zurückgeführt. Die zweizählige Achse liegt vertikal in der Zeichenebene und geht durch den Schwerpunkt der Ni–Ni-Hantel.

Eingegangen am 8. Oktober 1969 [Z 111]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Jarchow
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
2 Hamburg 13, Grindelallee 48

[**] Dr. H. Schulz und Prof. Dr. R. Nast
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

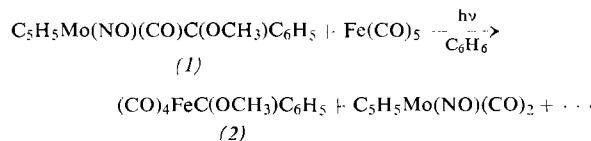
- [1] R. Nast u. W. Pfab, Naturwissenschaften 39, 300 (1952).
- [2] W. Pfab u. R. Nast, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 111, 259 (1959).
- [3] M. A. El-Sayed u. R. K. Sheline, J. Amer. chem. Soc. 78, 702 (1956).
- [4] W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 7, 295 (1958).
- [5] J. R. Miller, Advances inorg. Chem. Radiochem. 4, 133 (1962).
- [6] W. P. Griffith u. A. J. Wickham, J. chem. Soc. (London) A 1969, 834.
- [7] O. Jarchow, noch unveröffentlicht.

Übertragung des Methoxyphenylcarben-Liganden von Molybdän auf Eisen und Nickel^[1]

Von E. O. Fischer und H.-J. Beck^[*]

Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei der thermischen Zersetzung von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)^[2] der Ligand :C(OCH₃)C₆H₅ unter Dimerisierung *cis*- und *trans*- α, α' -Dimethoxystilben bildet^[3]. Inzwischen

gelangen uns mit ihm erstmals auch Übertragungen eines Carbenliganden von Metall zu Metall. Methoxyphenylcarben-carbonyl-cyclopentadienyl-nitrosomolybdän(I) (1)^[4] reagiert in Benzol mit Pentacarbonyleisen unter UV-Bestrahlung zu Methoxyphenylcarben-tetracarbonyleisen(0) (2), das auf herkömmliche Art^[2, 5] nicht dargestellt^[6] werden konnte.



Der rotbraune, luftempfindliche, leicht flüchtige, diamagnetische Eisenkomplex (2) ist aufgrund der Darstellungsweise, der Totalanalyse sowie der spektroskopischen Befunde eindeutig charakterisiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in Deuteroacetan zeigt zwei Singulets der relativen Intensität 5 : 3 bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_5} = 2.54$ und $\tau_{\text{OCH}_3} = 5.15$. Im IR-Spektrum (n-Hexan; LiF-Optik) erscheinen vier ν_{CO}-Banden bei 2055 m (A₁), 1990 m (A₁), 1964 st und 1947 cm⁻¹ st (beide aus E hervorgegangen), die bei Molekül-Symmetrie C_{3v} für eine axiale Position eines asymmetrischen Liganden, wie das bei :C(OCH₃)C₆H₅ der Fall ist, zu erwarten sind^[7, 8].

Das unabhängig die Zusammensetzung von (2) sichernde Massenspektrum^[9] (50 eV) zeigt das Molekülion bei m/e = 288, das für den (CO)₄Fe-Rest erwartete Fragmentierungsmuster [(CO)_nFeL]⁺, n = 4, 3, ..., 0, sowie die typische Massenlinie m/e = 240 für den dimerisierten Carbenliganden. Eine Dipolmomentmessung in Cyclohexan bei 20 °C ergab den Wert von $\mu = 3.19 \pm 0.1 \text{ D}$.

Bisher kann die Frage nach dem Ablauf der Übertragungsreaktion – ob z.B. ein intermediär gebildetes Phenylmethoxycarben übertragen wird, oder ob (2) etwa durch direkte Reaktion von Molekülen (1) mit Fe(CO)₄-Fragmenten entsteht – noch nicht beantwortet werden.

Erwähnt sei auch eine ähnliche Übertragungsreaktion, wobei Tetracarbonylnickel mit (1) schon beim Rühren in Tetrahydrofuran ohne UV-Bestrahlung ein violettes, diamagnetisches, sehr luftempfindliches Produkt ergibt. Aufgrund vorläufiger spektroskopischer Befunde (IR, ¹H-NMR), einer Totalanalyse sowie einem massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewicht m/e = 620 erwarten wir dafür eine trimere Struktur der Summenformel [Ni(CO)C(OCH₃)C₆H₅]₃ mit endständigen CO-Liganden und C(OCH₃)C₆H₅-Gruppierungen.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen müssen unter Schutzgas und wegen der Giftigkeit der Metallcarbonyle im Abzug ausgeführt werden! 1.65 ml (4.8 mmol) (1) und 6.47 ml (48 mmol) Fe(CO)₅ werden in 100 ml Benzol unter intensivem Rühren 5 Std. mit UV-Licht (wassergekühlter Hochdruckbrenner Q81, Quarzlampe GmbH, Hanau) bestrahlt. Anschließend filtriert man über eine G4-Fritte, entfernt das Lösungsmittel bei verminderter Druck, nimmt den braungelben Rückstand mit 5 ml Hexan/Benzol-Gemisch auf und reinigt ihn durch Säulen-chromatographie (Kieselgel, Fa. Merck) mit Hexan und Benzol. Die erste, dunkelrote Zone enthält (2) als rotbraunes, analysenreines Öl (Ausbeute ca. 20% bez. auf (1)), das sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löst.

Eingegangen am 15. Oktober 1969 [Z 112]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H.-J. Beck
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] 17. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 16. Mitteilung: C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 81, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 761 (1969).
- [2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [3] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller u. H. Werner, J. organometallic Chem. 16, P29 (1969).
- [4] H.-J. Beck, Dissertation, Technische Hochschule München, in Vorbereitung.

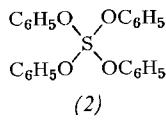
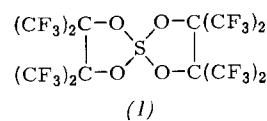
- [5] R. Aumann, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).
[6] V. Kiener, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.
[7] W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkin, R. Bayer u. N. Koizumi, J. Amer. chem. Soc. 87, 3080 (1965).
[8] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 4839 (1966).
[9] Messungen von Dr. A. Prox.

- [1] M. Allan, A. F. Janzen u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 46, 3671 (1968).
[2] E. L. Muettteries u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 81, 1084 (1959).
[3] W. M. Tolles u. W. D. Gwinn, J. chem. Physics 36, 1119 (1962).
[4] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 84, 3058 (1962); G. C. Demitras u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 6, 1903 (1967); K. Baum, J. Amer. chem. Soc. 91, 4594 (1969).

Tetraphenylorthosulfit

Von J. I. Darragh und D. W. A. Sharp^[*]

Bisher war als einziger Ester der orthoschwefeligen Säure das aus Dinatrium-perfluorpinacolat und Schwefeltetrachlorid entstehende^[1] Perfluorpinacol-Derivat (1) bekannt. Es ist uns nun gelungen, durch Umsetzung von Phenoxytrimethylsilan mit Schwefeltetrafluorid im Molverhältnis > 3 : 1 Tetraphenylorthosulfit (2) darzustellen.



Kleinere Molverhältnisse der Reaktanden ergaben analog Phenoxotrifluoroschwefel (3) und Diphenoxodifluoroschwefel (4) sowie Spuren von Triphenoxofluoroschwefel (5). Die Zusammensetzung der Verbindungen (2), (3) und (4) wird durch die Elementaranalyse bestätigt; (5) konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden. Der Ester (2) ist eine weiße, hygrokopische Festsubstanz, deren Hydrolyse zu Phenol und Diphenylsulfit führt.

Die Koordinationsverhältnisse des von vier O-Atomen umgebenen SIV-Atoms in (2) sind deshalb interessant, weil sein nichtbindendes Elektronenpaar sterisch in Erscheinung treten sollte, wonach entweder eine trigonal-bipyramidale oder eine quadratisch-pyramidale Struktur zu erwarten ist. Das komplizierte ¹H-NMR-Spektrum von (2) läßt keine eindeutige Aussage über den räumlichen Bau des Moleküls zu. Hingegen entsprechen die ¹⁹F-NMR-Spektren (vgl. Tabelle) der Verbindungen (3), (4) und (5) weitgehend dem von SF₄^[2], für das mikrowellen-spektroskopisch eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden gefunden worden ist^[3]. Es ist bemerkenswert, daß — wie aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum hervorgeht — die F-Atome in (3) bei Raumtemperatur nicht äquivalent sind; denn bei früheren Untersuchungen monosubstituierter SF₄-Derivate wurde den F-Atomen Äquivalenz zugeschrieben^[4]. Die Spektren von (4) und (5) sind mit der Anordnung der F-Atome in diesen Molekülen an Spitzen einer trigonalen Bipyramide vereinbar. Aus diesen Befunden ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch für (2) eine trigonal-bipyramidale Struktur abzuleiten, in der das einsame Elektronenpaar des Schwefels eine äquatoriale Position einnimmt.

¹⁹F-NMR-Daten von Schwefeltetrafluorid und seinen phenoxy-substituierten Derivaten (gemessen in CD₃CN; externer Standard CCl₃F).

	F axial (ppm)	F äquatorial (ppm)	J _{F-F} (Hz)
SF ₄	-116.4 [2]	-69.4 [2]	78 [2]
C ₆ H ₅ OSF ₃ (3)	- 79.1 d	-30.5 t	67.7
(C ₆ H ₅ O) ₂ SF ₂ (4)	- 67.4 s, breit		
(C ₆ H ₅ O) ₃ SF (5)	- 70.8 s, breit		
(C ₆ H ₅ O) ₄ S (2)			

Eingegangen am 23. Oktober 1969 [Z 115]

[*] Dr. J. I. Darragh und Prof. Dr. D. W. A. Sharp
Chemistry Department
The University
Glasgow, W. 2 (Großbritannien)

Zur Reinterpretation des einem nichtentarteten Zustand des Benzolradikal-Anions zugeschriebenen ESR-Spektrums^{[[**]]}

Von J. Kelm und K. Möbius^[*]

Köhnlein, Böddeker und Schindewolf^[1] beobachteten an durch Reduktion von Benzol mit Na-K-Legierung in Dimethoxyäthan/Tetrahydrofuran (DME/THF) erzeugten Lösungen von Benzol(-) oberhalb 0 °C ein 15-Linien-ESR-Spektrum, das sie aufgrund der Annahme, daß das ungepaarte Elektron das symmetrische Benzolorbital besetzt, interpretierten. Diese Beobachtung ist von besonderem Interesse, weil sie darauf hindeutet, daß Gegenionen die Orbitalentartung aufheben und das symmetrische MO stabilisieren könnten.

Wir versuchten, das 15-Linien-Spektrum zu reproduzieren, und stellten dabei fest, daß es nur auftritt, wenn das Lösungsmittel DME/THF mit LiAlH₄ getrocknet wird; das Spektrum tritt nicht auf, wenn man das Lösungsmittel allein mit Na-K-Legierung unter Hochvakuum trocknet (vgl. [1b, 2]).

Wie Wormington und Bolton^[3] gelang es uns, jede der 15 Linien in eine Unterstruktur von mehr als 13 Komponenten aufzulösen. Versuche, diese Unterstruktur durch Hyperfeinstruktur(HFS)-Aufspaltungen von vier äquivalenten Alkalimetallionen zu simulieren, konnten nicht den schwachen Intensitätsabfall der Randlinien wiedergeben. Wormington und Bolton^[3] simulierten die Unterstruktur unter Annahme einer zusätzlichen HFS-Aufspaltung mit mindestens sieben weiteren Protonen.

Tabelle 1. g-Faktoren (unkorrigiert um Effekte 2. Ordnung) von Benzol(-) und X in Abhängigkeit von der Temperatur.

T (°C)	Benzol(-)	T (°C)	X
-32	2.002787	+25	2.002829
-64	2.002810	-30	2.002841
-84	2.002828	-70	2.002838

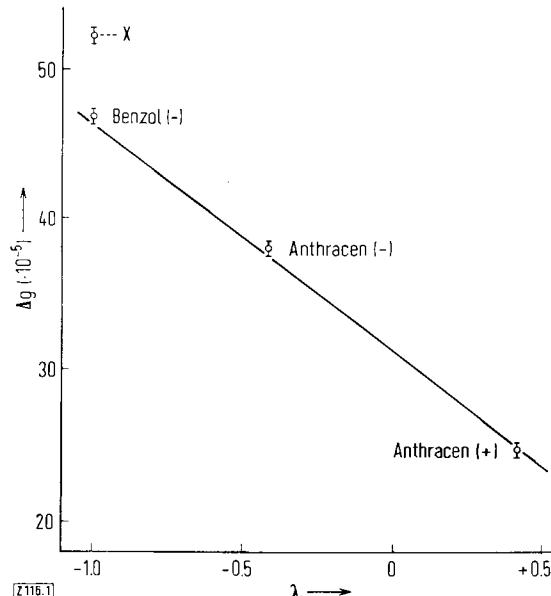


Abb. 1. Stonesche Gerade, $\Delta g = f(\lambda)$.