

perimentell auf 2.78 eV, für Di-tert.-butyltriketon ($n_1 = 9.00$, $n_2 = 10.28$, $n_3 = 11.59$ eV) auf 2.59 eV. Eine Abnahme der Aufspaltungen entspräche – bei Vernachlässigung auf n_1 und n_3 verschieden stark wirkender elektronischer Effekte der Alkylgruppen R – einer zunehmenden Verdrillung sowie Vergrößerung des Helixradius in der Reihe $R = \text{CH}_3 \approx \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Die beobachteten Aufspaltungen stimmen überdies gut mit theoretischen Vorhersagen (2.72 eV)^[10] für ein hypothetisches Cyclopropantrion über ein. Innerhalb der Reihe der Di-, Tri- und Tetraketone^[11] resultiert eine zunehmende n-Aufspaltung.

Eingegangen am 23. Juni 1971,
in veränderter Form am 13. September 1971 [Z 553]

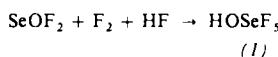
Pentafluoro-orthoselensäure

Von Konrad Seppelt^[*]

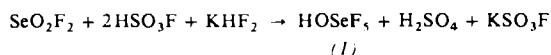
Die Verbindungen der Nichtmetalle der vierten Periode (As, Se, Br) gleichen im allgemeinen ihren Homologen der dritten Periode, während beim Übergang zur fünften Periode oft eine Erhöhung der Koordinationszahl zu beobachten ist, z. B. SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$. So sollte ein dem Schwefeloxidtetrafluorid analoges Selenoxidtetrafluorid existieren, beim Tellur findet man hingegen die Pentafluoro-orthotellursäure^[11].

Alle Versuche zur Herstellung von SeOF_4 sind jedoch erfolglos geblieben. Fluorierung von Seleninylfluorid, SeOF_2 , mit Halogenfluoriden (ClF_5 , JF_7) ergibt nur Selentetrafluorid, mit elementarem Fluor unter Druck führt sie zum Selenhexafluorid.

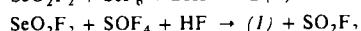
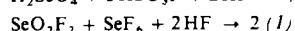
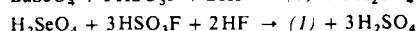
Überraschenderweise bildet sich bei der zuletzt genannten Umsetzung in Gegenwart von Fluorwasserstoff aber die bisher unbekannte Pentafluoro-orthoselensäure (1) neben viel Selenhexafluorid.



Gelegentliche Explosionen im Autoklaven während der Reaktion schon wenig oberhalb Raumtemperatur machen diesen Syntheseweg riskant. Als ungefährlicher erweist sich eine Umsetzung von Seleninylfluorid^[2]:



Diese Reaktion wird in viel überschüssiger Fluoroschwefelsäure durchgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch entweicht beim Erhitzen (1), verunreinigt mit SeO_2F_2 und HF in einer Ausbeute von etwa 30%. Das Produkt kann durch Destillation und fraktionierende Kristallisation gereinigt werden. Unter 10% ist die Ausbeute bei folgenden Umsetzungen:



[*] Dr. K. Seppelt [**]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7
[**] Herrn Dr. R. Geist danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für Fluoroschwefelsäure.

(1) ist ein farbloser, kristalliner Festkörper mit hohem Dampfdruck (0°C: 76 Torr, 15°C: 186 Torr): $F_p = 38^\circ\text{C}$, $K_p = 44^\circ\text{C}$. Die Bruttozusammensetzung wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas, durch das Massenspektrum [$m/e = 188-194$ (F_5SeOH 0.5%), 171-177 (F_5Se 3.8%), 168-174 (F_4SeO 3.8%), 149-155 (F_3SeO 6.5%), 133-139 (F_3Se 9%), 130-136 (F_2SeO 100%), 114 bis 120 (F_2Se 5.3%), 111-117 (FSeO 74%), 95-101 (FSe 3.8%), 92-98 (SeO 13%); 75 eV] und die Elementaranalyse gesichert. Bemerkenswert an (1) sind die ausgeprägte Sublimationsfähigkeit sowie die starke Schmelzpunktsdepression im verunreinigten Zustand – typische Eigenschaften nahezu kugelförmiger Moleküle.

Das IR-Spektrum [gasförmig: 3609 (st, vOH), 1171 (st, δOH), 750 (sst, vSeF) und 436 cm⁻¹ (st, δSeF)] ist überraschend einfach; seine Interpretation, der ein durch die OH-Gruppe nur wenig gestörtes Oktaedermodell zugrunde liegt, ist nur vorläufig. Aufschlußreich ist das ¹⁹F-NMR-Spektrum, ein komplexes Multiplett im Bereich von -65 bis -85 ppm (in CFCl_3 , intern, 56.4 MHz), welches einwandfrei als AB₄-Spektrum gedeutet wird^[13]. So ergibt sich: $\delta_{\text{F}_A} = -77.9$, $\delta_{\text{F}_B} = -68.3$ ppm; $J_{\text{F}_A-\text{F}_B} = 224$ Hz; $R = J/\Delta\delta = 0.395$. Ferner können Seitenbanden beobachtet werden, die vom Isotop ⁷⁷Se herrühren: $J_{^{77}\text{Se}-\text{F}} = 1300 \pm 5$ Hz. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett ($\delta = 7.65$ ppm in CFCl_3 gegen TMS, extern).

(1) ist eine starke, oxidierende Säure, die aus Natriumchlorid sofort unter Erwärmung Chlor freisetzt. Sie greift Glas und Metalle an; diese Aggressivität wird möglicherweise durch in Spuren vorhandenen Fluorwasserstoff gefördert. Teflon und in geringerem Maße auch Quarz sind resistent.

Die Existenz der Pentafluoro-orthoselensäure mit ihrer bis in die Einzelheiten gehenden Ähnlichkeit zur Pentafluoro-orthotellursäure offenbart eine interessante Ausnahme von der viel allgemeineren Analogie der Selen- zur Schwefelchemie.

Eingegangen am 25. Oktober 1971 [Z 557]

[1] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Angew. Chem. 76, 379 (1964); Angew. Chem. internat. Ed. 3, 383 (1964).

[2] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 20 (1957).

[3] R. K. Harris u. K. J. Parker, J. Chem. Soc. 1961, 4736.

Struktur des 2:1-Cycloadditionsproduktes von Diazomethan und 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien

Von Alfred Gieren^[*] sowie Klaus Burger und Josef Fehn^[**]

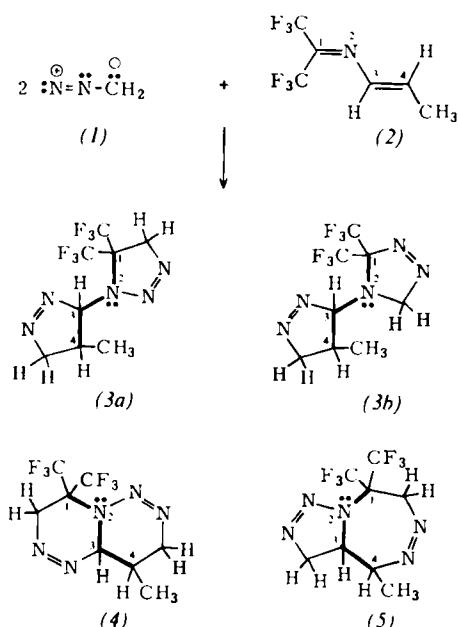
Die Umsetzung von Diazomethan (1) mit 1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-3-aza-2,4-trans-hexadien^[11] (2) ergibt neben einem 1:1-Cycloadditionsprodukt^[2] ein 2:1-Addukt.

Grundsätzlich sind im zweiten Fall drei alternative Additionstypen zu diskutieren, die zu zwei verknüpften Fünfringen (3) – 1,2;3,4-Addition –, zwei kondensierten Sechsringen (4) („criss-cross“-Addition) – 1,3;2,4-Addition – und

[*] Dr. A. Gieren
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 46

[**] Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. J. Fehn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

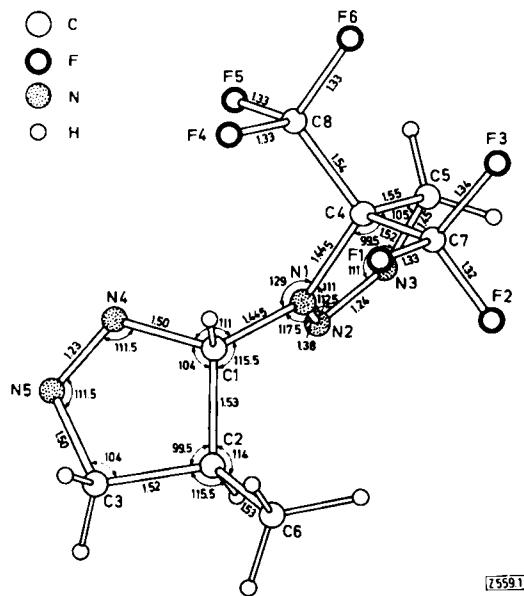
einem 5,7-Bicyclus (5) – 1,4;2,3-Addition – führen könnten (die Ziffern beziehen sich auf das in (2) enthaltene Gerüst eines 2-Aza-1,3-trans-butadiens; vgl. Formelschema). Jeder Additionstyp lässt noch die Wahl zwischen vier Strukturisomeren offen, je nachdem in welcher Position des Dipolarophils die 1- und 3-Positionen des 1,3-Dipols Diazomethan addiert werden. Die zwölf möglichen Konstitutionen konnten durch IR- und NMR-Messungen auf drei – (3a), (3b), (4) – eingeschränkt werden. Eine Röntgen-Strukturanalyse sollte die Entscheidung zwischen diesen bringen und zugleich die Konfiguration und Konformation der Verbindung klären.



Zur dreidimensionalen Röntgen-Strukturanalyse verwendeten wir orthorhomatische, aus Diäthyläther erhaltene Kristalle. Kristallographische Daten: $a = 19.83\text{ Å}$, $b = 12.98\text{ Å}$, $c = 8.82\text{ Å}$; $d_{\text{exp}} = 1.69\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Raumgruppe Pbca. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $C_8H_9N_5F_6$ ($d_{\text{ber}} = 1.68\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Auf einem Siemens-Diffraktometer wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 2154 Reflexe (254 nicht beobachtet, $I < 2\sigma$; $9 \leq 70^\circ$, 9/29-Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen.

Mit direkten Methoden^[3] konnten die Vorzeichen von 294 Strukturfaktoren bestimmt werden. In einer E-Fourier-Synthese waren bis auf die H-Atome alle Atome sichtbar. Die Identität der N- und C-Atome konnte teils aus der E-Fourier-Synthese, teils nach den ersten Verfeinerungszyklen aufgrund der Bindungsabstände eindeutig festgelegt werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperatursfaktoren wurde bis zu einem R-Wert von 9.1% durchgeführt. Die neun höchsten Maxima einer in diesem Stadium berechneten Differenz-Fourier-Synthese zeigten die Wasserstoffflaggen. Unter Einbeziehung der H-Atome wurde die Verfeinerung fortgesetzt (H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop); gegenwärtig beträgt der R-Faktor 6.7%. In der Abbildung ist die Struktur des Moleküls wiedergegeben. Seine Konstitution entspricht der Formel (3a), dem 5,5-Bis(trifluormethyl)-1-(4-methyl-pyrazol-1-in-3-yl)-1,2,3-triazol-2-in.

Der kurze N1–N2-Einfachbindungsabstand im Triazolin-Ring (1.38 Å) und die Winkel an N1 weisen auf eine Um-



Winkel (°):

F1-C7-F2: 107.5	F4-C8-F5: 107
F2-C7-F3: 106.5	F5-C8-F6: 107.5
F3-C7-F1: 106.5	F6-C8-F4: 107
C4-C7-F1: 113.5	C4-C8-F4: 113.5
C4-C7-F2: 111.0	C4-C8-F5: 109.5
C4-C7-F3: 111.5	C4-C8-F6: 112
C7-C4-N1: 110.5	C8-C4-N1: 112.5
C7-C4-C5: 112	C8-C4-C5: 110.5
C7-C4-C8: 111.5	

Abb. Molekülstruktur von 5,5-Bis(trifluormethyl)-1-(4-methyl-pyrazol-1-in-3-yl)-1,2,3-triazol-2-in (3a).

Die Abstände sind auf 0.01 Å und die Winkel auf 0.5° gerundet; die gemittelten Standardabweichungen für diese Größen betragen 0.005 Å bzw. 0.3°.

hybridisierung an N1 von sp^3 nach sp^2 hin. Das freie Elektronenpaar an N1 tritt in Resonanz mit der N=N-Doppelbindung. Entsprechend der Umhybridisierung an N1 sind auch die von diesem Atom ausgehenden C–N-Einfachbindungen von 1.47^[4] auf 1.44 Å verkürzt (sp^3 – sp^2) und somit gleich lang wie die isotope Bindung C5–N3. Im Gegensatz dazu sind die sp^3 – sp^2 -Einfachbindungen (C1–N4, C3–N5) im Pyrazolin-Ring auf 1.50 Å aufgeweitet. Die N=N-Doppelbindungen (1.24 Å) und C–C- (1.53 Å) sowie RF_2C –F-Einfachbindungen (1.33 Å) entsprechen den Erwartungswerten.

Beide Fünfringsysteme liegen in „Briefumschlag“-Konformation vor, wobei die Spitze jeweils von den der N=N-Doppelbindung gegenüberliegenden C-Atomen gebildet wird. Durch die Umhybridisierung von N1 ist der Triazolin-Ring aber deutlich eingebnet. Während C2 im Pyrazolin-Ring 0.49 Å aus der Ebene der restlichen Ringatome herausragt, weist C4 im Triazolin-Ring einen Abstand von nur 0.11 Å auf. Die beiden Ringe bilden einen durch die besten Ebenen durch alle 5-Ringatome definierten Winkel von 86°.

Die Stellung der benachbarten Substituenten – Triazolinyl und Methyl – am Pyrazolin-Ring ist *trans*-dipseudoäquatorial. Auch der Pyrazolin-Ring nimmt als Substituent des Triazolin-Rings eine pseudoäquatoriale Position ein. Die deutliche Asymmetrie der Außenwinkel an den Brückenatomen N1 und C1 (129° gegen 117.5°, 115.5° gegen 111°) verhindert die konformativen Spannungen zwischen den beiden Ringsystemen. Die Konformation wird zu einem beträchtlichen Teil von den sterischen Wechselwirkungen im Molekül bestimmt.

Die Winkel an den CF_3 -Gruppen zeigen die für diese Gruppen scheinbar typische Streckung des Tetraeders.

Eingegangen am 4. November 1971 [Z 559]

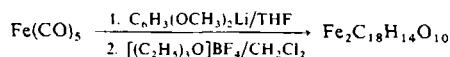
- [1] K. Burger, G. Dirnsteiner u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971).
 - [2] K. Burger, J. Fehn u. A. Gieren, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 - [3] Programm von K. Zechmeister; W. Hoppe, J. Gassmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Crystallographic Computing. Munksgaard, Copenhagen 1970, S. 26.
 - [4] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chemical Society, London 1965, S. 19s.

Übergangsmetall-Carben-Komplexe als π -Liganden —

[Äthoxy(2,6-dimethoxyphenyl)carben-tetracarbonyl-eisen(0)]tricarbonyleisen(0)^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Eberhard Winkler, Gottfried Huttner und Dieter Reagle¹⁾

Bei Untersuchungen zur Darstellung von Carben-carbonyl-eisen-Komplexen setzten wir Pentacarbonyleisen mit 2,6-Dimethoxyphenyl-lithium (Molverhältnis 1:1) in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur um. Nach Äthylierung des dabei gebildeten Acylmetallats ließen sich chromatographisch aus dem Reaktionsprodukt tiefrote Kristalle der durch Totalanalyse gesicherten Bruttozusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ ($\text{Fp}=98^\circ\text{C}$) in geringer Ausbeute isolieren.



Damit übereinstimmend tritt im Massenspektrum (50 eV, Atlas-CH₄) das Molekül-Ion bei m/e = 502 (bez. auf ⁵⁶Fe) auf. Das Fragmentierungsverhalten der Verbindung beweist das Vorliegen von sieben CO-Liganden. Im IR-Spektrum (KBr) erscheinen hierfür sieben ν_{CO} -AbsorPTIONen bei 2083 st, 2025 sst, 2004 sst, 1981 sst, 1965 sst, 1935 st, 1895 m cm⁻¹, die auf eine geringe Symmetrie der Fe₂(CO)₇-Gruppierung hinweisen. Die Bande bei 1895 cm⁻¹ läßt auf einen CO-Liganden mit partiellem Brückencharakter schließen. ¹H-NMR-Untersuchungen lassen jedoch erkennen, daß eine Lösung der Kristalle – unerwartet – zwei Komponenten, vermutlich im Gleichgewicht, enthält. Das Spektrum ([D₆]-Aceton) zeigt eine stark aufgespaltene Signalgruppe für Phenylprotonen bei 3.5–4.0 τ, drei Singulets bei 5.59, 6.02 und 6.00 τ im Verhältnis 1:2:1, die den Methoxygruppen zugeordnet werden können, sowie zwei Triplets bei 8.67 und 9.00 τ im Verhältnis 1:1 für die Methylprotonen der Äthoxygruppe. Die Signale der Methylenprotonen werden durch die sehr intensiven Singulets der Methoxygruppen verdeckt.

Der Aufbau der neuen Verbindung war anhand dieser Daten noch nicht zu deuten. Die röntgenographische Strukturaufklärung^[2] führte zu der in der Abbildung wiedergegebenen Geometrie.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. E. Winkler, Dr. G. Huttner und
Dipl.-Chem. D. Regler
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

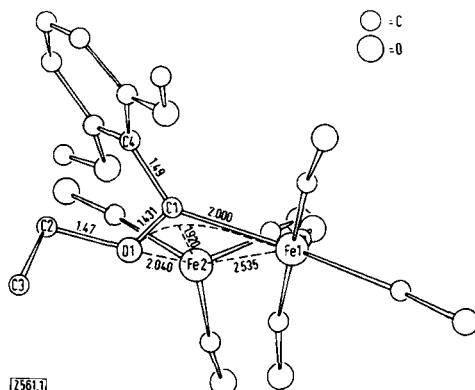


Abb. Struktur von $\text{Fe}_{2}\text{C}_{1.8}\text{H}_{1.1}\text{O}_{1.0}$

Das Molekül enthält eine Tetracarbonyl-äthoxy(2,6-di-methoxyphenyl)carben-eisen-Gruppierung (Zentralmetall: Fe1), die über das Carben-System Fe1-C1-O1 an eine Fe(CO)₃-Gruppe gebunden ist. Der Carbenrest ist, anders als in einkernigen Carbenkomplexen, nicht mehr streng eben gebaut: Das Carbenkohlenstoffatom C1 befindet sich 0.197 Å über der durch die Atome Fe1, C1, C4 und O1 gelegten besten Ebene. Die Anordnung der Substituenten an C1 entspricht trotzdem weit eher einer trigonal-planaren als einer tetraedrischen Konfiguration. Durch die π -Bindung an Fe2 wird die Bindung C1-O1, die in einkernigen Carben-Komplexen Längen um 1.33 Å^[3] aufweist, bis zur Länge einer C—O-Einfachbindung aufgeweitet. Die Verbindung kann daher als das erste Beispiel eines Komplexes angesehen werden, in dem das am Carben-System Fe1-C1-O1 zentrierte Vier-Elektronen-Drei-Zentren- π -System als π -Ligand gegenüber dem Acceptor Fe(CO)₃ wirkt. Weitere Untersuchungen zur Klärung der Ligandeneigenschaften von Carben-Komplexen sind an gelbbraunem Fe₂C₁₃H₁₂O₉ (Fp = 39 °C) in Gange.

Arbeitsvorschrift:

Bei Raumtemperatur werden 4.14 g (30 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol in 50 ml Äther mit 30 mmol n-Butyllithium in 15 ml n-Hexan vereinigt und 3 Std. gerührt. Die so entstandene trübe, gelbe Lösung wird bei -50°C zu 5.83 g (30 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C wird das tiefrote Reaktionsgemisch in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und bei -20°C mit 5.70 g (30 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{BF}_4^-$ in 20 ml Methylenchlorid umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit n-Hexan extrahiert, der Extrakt filtriert und auf 20 ml eingeengt. Auf einer mit Hexan vorbereiteten, auf -10°C gehaltenen Chromatographiersäule (2 x 55 cm; Silicagel, Fa. Merck) ergibt Elution mit n-Hexan umgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und mitentstandenes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sowie ein gelbes, instabiles, vorerst nicht untersuchtes Öl. Mit Hexan/Benzol (3:1) wird die nächstfolgende tiefrote, den neuartigen Komplex enthaltende Zone eluiert. Umkristallisation aus Pentan ergibt 250 mg $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (Ausbeute 1.6%).

Eingegangen am 18. November 1971 [Z 561]

- [1] 41. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. –
40. Mitteilung: E. O. Fischer u. M. Leupold, Chem. Ber., im Druck.
[2] 1956 unabhängige, von Null verschiedene Diffraktometer-Daten;
Übereinstimmungsfaktor $R = 0.06$.
[3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.