

zeigt (4) in Wasser im wesentlichen das gleiche UV-Spektrum wie in Acetonitril. Der pK_{R+} -Wert von (4) beträgt ≥ 8.4 ^[8]; dies ist ungefähr eine pK -Einheit mehr als der Wert für das 8-Cycloheptatrienylheptafulvenyl-Kation ($pK_{R+} = 7.1$ ^[9], 7.49^[10]). Unseres Wissens ist (4) das stabilste bisher bekannte Kohlenwasserstoff-Kation.

Eingegangen am 25. Juli 1974 [Z 93b]

CAS-Registry-Nummern:

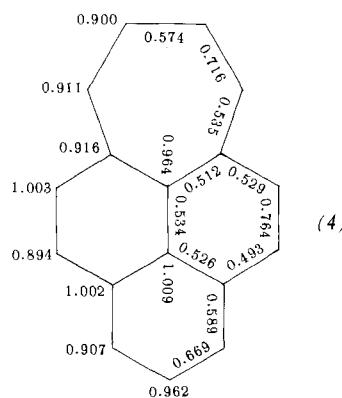
(1): 53260-28-9 / (2): 53260-41-6 / (3): 53260-42-7 / (4): 53260-31-4 / (4) BF₄: 53260-32-5 / Triphenylmethyl-tetrafluoroborat: 341-02-6.

[1] I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, Angew. Chem. 86, 861 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 12 (1974).

[2] R. Zahradník, J. Michl u. J. Pancíř, Tetrahedron 22, 1355 (1966).

[3] (4) ergab eine korrekte C,H-Analyse.

[4] Prof. Zahradník hat uns freundlicherweise die folgenden PPP-LCI-SCF-Ergebnisse für (4) zur Verfügung gestellt (π -Elektronendichten, π -Bindungsordnungen und Elektronenspektrum):



$\lambda_{\text{max}} = 433, 386, 355, 306, 281, 264, 249 \text{ nm}$. Wir danken Prof. R. Zahradník und Dr. Z. Slanina für die Berechnungen.

[5] H-5,10 und H-4,11 wurden aufgrund der berechneten π -Elektronendichten an den betreffenden C-Atomen zugeordnet [4].

[6] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5846 (1960); T. Schaeffer u. W. G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963); J. R. Leto, F. A. Cotton u. J. S. Waugh, Nature 180, 978 (1957).

[7] H. Prinzbach, U. Freudenberger u. U. Scheidegger, Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967).

[8] Die pK_{R+} -Werte in 20proz. wäßrigem Acetonitril wurden mit den üblichen spektrophotometrischen Methoden bestimmt. Die Absorption bei 475 nm wurde bei verschiedenen pH-Werten jeweils 90 s nach der Herstellung der Lösung gemessen. Der so erhaltene pK_{R+} -Wert von 8.4 ist die untere Grenze, da die Intensität der Absorption im pH-Bereich um pK_{R+} mit der Zeit abnimmt. 180 s nach Herstellung der Lösung wurde für (4) nur noch $pK_{R+} = 8.1$ gemessen.

[9] I. Fleming, J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 1019.

[10] Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, Chem. Lett. 1973, 1169.

Kristallstruktur von (HgJ)₂TiF₆^[**]

Von Klaus Köhler, Dietrich Breitinger und Gerhard Thiele^[*]

Als Reaktionsprodukte in den Systemen Hg²⁺/J⁻/Xⁿ⁻ (Xⁿ⁻ = TiF₆²⁻, ZrF₆²⁻, SnF₆²⁻, NO₃⁻ und BF₄⁻) lassen sich Mercuriodonium-Komplexe der Zusammensetzung (HgJ)_n⁺Xⁿ⁻ darstellen^[11]. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen der kristallinen Festkörper legen eine Struktur mit planaren, am Jod gewinkelten Ketten für das (HgJ)⁺-Kation nahe^[22], wie sie für das isoelektronische AuJ gefunden worden ist^[3, 4].

[*] Prof. Dr. D. Breitinger, Dr. K. Köhler und Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Egerlandstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für die Kristallstrukturbestimmung an (HgJ)₂TiF₆ – (HgJ)₂ZrF₆ und (HgJ)₂SnF₆ sind isotyp – standen die mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator) im Bereich $0^\circ < \vartheta \leq 22^\circ$ gemessenen Intensitäten von 490 unabhängigen Reflexen (davon 255 mit $I < 3\sigma$) zur Verfügung^[5]. Die Verfeinerung des mit Fourier-Methoden entwickelten Strukturmodells führte nach Absorptionskorrektur^[6] mit anisotropen Temperaturfaktoren zum R-Wert 0.083 (Koordinaten in Tabelle 1).

Tabelle 1. Atomkoordinaten für (HgJ)₂TiF₆.

Atom	Punktlage	x	y	z
Hg	8g	0.2581	0.3583	0.25
J ¹	4c	0.5	0.2329	0.25
J ²	4c	0.5	0.9742	0.25
Ti	4c	0	0.1092	0.25
F ¹	4c	0	0.2371	0.25
F ²	4c	0	0.9821	0.25
F ³	16h	0.1769	0.1099	0.4205

Kristalldaten: Raumgruppe .Cmc_m-D_{2h}¹⁷; a = 762.2 ± 0.6, b = 1492.0 ± 0.9, c = 761.3 ± 0.9 pm; Z = 4; d_{ber} = 6.27, d_{exp} = 6.15 g · cm⁻³.

Das Gitter durchziehen parallel zur a-Achse gewinkelte Ketten J¹[JHg₂J]⁺ (Liniengruppe Nr. 10 der Bhagavantam-Klassifizierung^[7], Faktorgruppe isomorph C_{2v}-mm), die paarweise koplanar in Ebenen mit z = 0.25 und z = 0.75 angeordnet sind (Abb. 1); Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

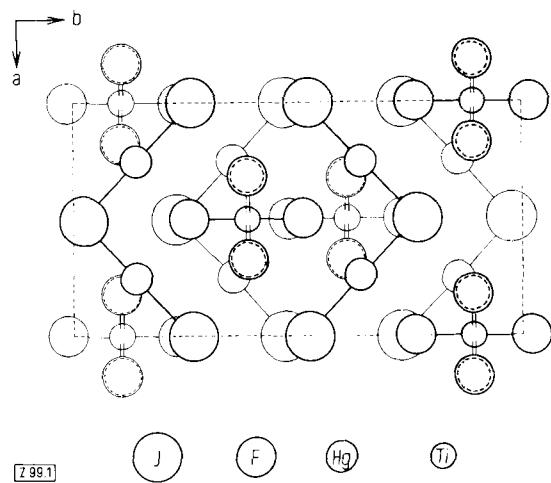


Abb. 1. Struktur von (HgJ)₂TiF₆: Projektion auf (001).

Tabelle 2. Atomabstände [pm] und Bindungswinkel (in Klammern Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Hg–J ¹	262.7(4)	Ti–F ¹	190.8(60)
Hg–J ²	261.8(4)	Ti–F ²	189.6(60)
Hg–F ¹	267 (4)	Ti–F ³	187.2(20)
Hg–F ²	264 (4)		
Hg–F ³	2 × 262 (4)		
Hg–J ¹ –Hg	89.4(2) ^o ± 1.560(3) rad		
Hg–J ² –Hg	97.2(2) ^o ± 1.696(3) rad		
J ¹ –Hg–J ²	175.8 ^o ± 3.068 rad		

Die Ketten werden in verschiedener Weise über die geringfügig deformierten TiF₆²⁻-Oktaeder miteinander verknüpft, so daß für die Quecksilberatome eine verzerrt-okaedrische Umgebung entsteht. Als Folge dieser Wechselwirkungen weicht der Bindungswinkel am Quecksilber vom Idealwert 180° für sp- oder ds-Hybridisierung ab.

In befriedigender Übereinstimmung mit den röntgenographisch bestimmten Werten lassen sich die Bindungswinkel am Jod aus den Schwingungsspektren berechnen^[8].

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 99]

CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{HgJ}_2\text{TiF}_6$: 38702-77-1.

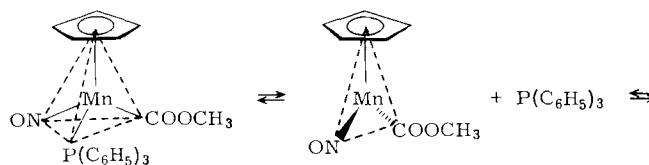
- [1] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.
- [2] D. Breitinger u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).
- [3] A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 11b, 604 (1956).
- [4] H. Jagodzinski, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 112, 80 (1959).
- [5] Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Messungen.
- [6] Th. Hahn, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1960, 25.
- [7] S. Bhagavanam u. T. Venkatarayudu: Theory of Groups and its Application to Physical Problems. Academic Press, New York 1969, Kap. II.
- [8] D. Breitinger u. K. Köhler, noch unveröffentlicht.

Nachweis einer chiralen Zwischenstufe bei der Phosphan-Substitution im Komplex



Von Henri Brunner, Jean Aclasis, Manfred Langer und Wolfgang Steger*

Die Racemisierung von (+)- und (-)-C₅H₅Mn(NO)-(COOCH₃)P(C₆H₅)₃ in Benzol- sowie Tetrahydrofuran-Lösung verläuft nach 1. Ordnung in bezug auf die Komplexbildung; sie ist unabhängig von der Konzentration an zugesetztem Triphenylphosphoran^[2]. In Gegenwart von deuteriertem Triphenylphosphoran wird P(C₆D₅)₃ in den Komplex eingebaut^[3]. Dabei erweisen sich die Geschwindigkeitskonstanten für Racemisierung und Phosphanaustausch als gleich. Diese Befunde sind vereinbar mit dem einfachen dissoziativen Racemisierungsmechanismus (1), dessen Geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Spaltung der Mn—P-Bindung ist^[2, 3].



Auch der neue Benzoyl-Komplex (+)-C₅H₅Mn(NO)-(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃ (+)-(1) racemisiert in Lösung nach 1. Ordnung. Im Gegensatz zum Ester (+)-C₅H₅Mn(NO)-(COOCH₃)P(C₆H₅)₃ ist die Racemisierung hier jedoch konzentrationsabhängig; sie verläuft in verdünnten Lösungen geringfügig schneller als in konzentrierten. Ferner wird die Racemisierung von (+)-(1) durch Zusatz von P(C₆H₅)₃ verlangsamt (Tabelle 1). Da sich bei den polarimetrischen Messungen die Phosphankonzentration nicht ändert, kann die zeitliche Drehwertsänderung für jeden Phosphanzusatz nach 1. Ordnung ausgewertet werden.

Eine Deutung dieser Konzentrations- und Triphenylphosphoran-Abhängigkeit wird durch Erweiterung des einfachen Dissoziationsmechanismus (1) möglich [vgl. (2)].

Die bei Dissoziation von (+)-(1) (Reaktionsschritt a) entstehende chirale Zwischenstufe (2) kann entweder mit P(C₆H₅)₃ unter Erhaltung der Konfiguration zu (+)-(1) zurückreagieren (Schritt b) oder sich unter Chiralitätsverlust einebenen (Schritt c). Die Begünstigung der Rückreaktion b

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. J. Aclasis, Dr. M. Langer und Dipl.-Chem. W. Steger
 Fachbereich Chemie der Universität
 84 Regensburg, Universitätsstraße 31

gegenüber c erklärt die Verlangsamung der Racemisierung bei höheren Konzentrationen sowie bei Zusatz von P(C₆H₅)₃. Es bleibt zu klären, ob es sich bei (3) um eine Zwischenstufe oder um einen Übergangszustand handelt. Die Annahme der chiralen Zwischenstufen (2) und (2') hingegen wird durch kinetische und stereochemische Argumente gestützt. Ähnliche Zwischenstufen wurden bei der Reaktion von C₅H₅Fe(CO)₂R mit Nucleophilen postuliert^[5].

Aus Schema (2) ergibt sich mit dem Bodenstein'schen Stationaritätsprinzip nach Vereinfachung

$$\frac{k_c}{k_b} = \frac{k_{\text{mit}} \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]}{k_{\text{ohne}} \cdot k_{\text{mit}}}$$

k_b und k_c bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionsschritte b und c in (2) sowie k_{mit} und k_{ohne} die Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung von (+)-(1) mit und ohne Zusatz von P(C₆H₅)₃. Tabelle 1 zeigt, daß sich für die Konkurrenzkonstante k_c/k_b bei Variation von Komplex- zu Triphenylphosphankonzentration von 1:1 bis 1:20 ein konstanter Wert ergibt. Die beobachtete P(C₆H₅)₃-Abhängigkeit der Racemisierung ist also auch quantitativ mit Schema (2) vereinbar.

In Lösungen von (1) läßt sich der Triphenylphosphoran-Ligand gegen Tri-p-anisylphosphoran austauschen. Aus Vorversuchen geht hervor, daß optisch aktives (4) ($\tau_{1/2}$ 337 min, Toluol, 20°C) wesentlich langsamer racemisiert als optisch aktives (1) ($\tau_{1/2}$ 50 min, Toluol, 20°C).

Führt man die Racemisierung von (+)-(1) ($[\alpha]_{546}^{25} + 255^\circ$; $[\alpha]_{436}^{25} - 1680^\circ$; 2 mg/ml Toluol) in Toluol bei 20°C in Gegenwart eines fünffachen Überschusses von Tri-p-anisylphosphoran durch und unterbricht die Reaction nach 50 min, so erhält man nach Chromatographie an SiO₂ bei -25°C zu etwa gleichen Teilen als erste Zone (Toluol/Äther 10 : 1) unverändertes (+)-(1) ($[\alpha]_{546}^{25} + 210^\circ$; $[\alpha]_{436}^{25} - 1620^\circ$) und als zweite Zone

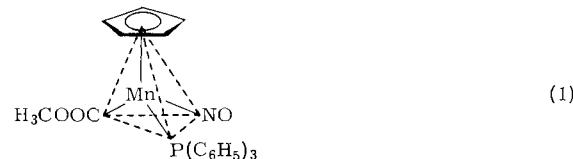


Tabelle 1. Racemisierung von (+)-(1) in Toluol, c = 3.86 · 10⁻³ mol/l. bei 25°C unter Zusatz von P(C₆H₅)₃ im Molverhältnis 1:x.

x	$\tau_{1/2}$ [min]	$k_{\text{mit}} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$k_c/k_b \cdot 10^2$ [mol/l]
1	22.1	5.23	7.5
2	23.7	4.87	6.0
3	25.2	4.58	5.8
4	26.5	4.36	5.9
5	28.0	4.13	5.8
6	29.0	3.98	6.1
7	30.6	3.78	5.9
8	32.0	3.61	5.9
10	34.5	3.35	6.0
20	45.0	2.57	6.8
0	21.0		$k_{\text{ohne}} = 5.50 \cdot 10^{-4}$ [s ⁻¹]

(Toluol/Äther 5:1) das optisch aktive Substitutionsprodukt (+)-(4) ($[\alpha]_{546}^{25} + 130^\circ$; $[\alpha]_{436}^{25} - 815^\circ$), dem aufgrund seiner chiroptischen Eigenschaften die gleiche Konfiguration wie (+)-(1) zugeschrieben wird.

Nach Schema (2) ist also die Substitution von Triphenylphosphoran durch andere Liganden unter Retention der Konfiguration möglich, obwohl ein dissoziativer Mechanismus vorliegt.