

zeigt (4) in Wasser im wesentlichen das gleiche UV-Spektrum wie in Acetonitril. Der pK_{R+} -Wert von (4) beträgt $\geq 8.4^{(8)}$; 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) BF_4 : 53260-32-5 / Triphenylmethyl-tetrafluorborat: 341-02-6.

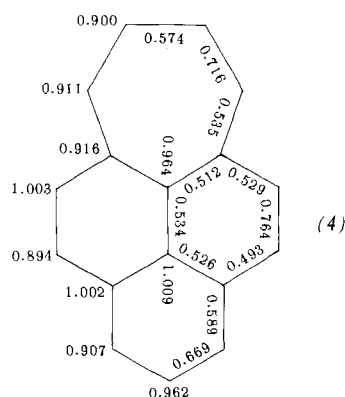
[1] I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, Angew. Chem. 86, 861 (1974);

Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 12 (1974).

[2] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Pancir, Tetrahedron 22, 1355 (1966).

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

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



$\lambda_{max} = 433, 386, 355, 306, 281, 264, 249$ nm. Wir danken Prof. R. Zahradnik 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, V. 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 $(HgJ)_2TiF_6$ [**]

Von Klaus Köhler, Dietrich Breitingen und Gerhard Thiele[*]

Als Reaktionsprodukte in den Systemen $Hg^{2+}/J^-/X^{n-}$ ($X^{n-} = TiF_6^{2-}, ZrF_6^{2-}, SnF_6^{2-}, NO_3^-$ und BF_4^-) lassen sich Mercuriojodonium-Komplexe der Zusammensetzung $(HgJ)_n^+ X^{n-}$ darstellen^[1]. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen der kristallinen Festkörper legen eine Struktur mit planaren, am Jod gewinkelten Ketten für das $(HgJ)^+$ -Kation nahe^[2], wie sie für das isoelektronische AuJ gefunden worden ist^[3,4].

[*] Prof. Dr. D. Breitingen, 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 $(HgJ)_2TiF_6$ – $(HgJ)_2ZrF_6$ und $(HgJ)_2SnF_6$ sind isotyp – standen die mit einem Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphit-Mo-nochromator) im Bereich $0^\circ < \theta \leq 22^\circ$ 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 $(HgJ)_2TiF_6$.

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 $Cmcm-D_{2h}^{17}$; $a = 762.2 \pm 0.6$, $b = 1492.0 \pm 0.9$, $c = 761.3 \pm 0.9$ pm; $Z = 4$; $d_{ber} = 6.27$, $d_{exp} = 6.15$ g·cm⁻³.

Das Gitter durchziehen parallel zur a-Achse gewinkelte Ketten $[JHg_2]^-$ (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.

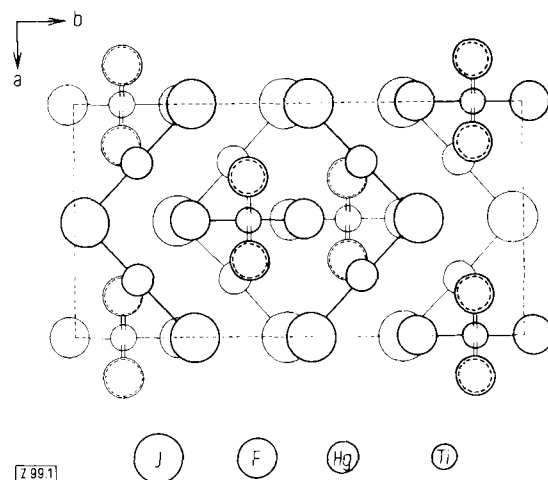


Abb. 1. Struktur von $(HgJ)_2TiF_6$; Projektion auf (001).

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—I ²	264 (4)		
Hg—F ³	2 × 262 (4)		
Hg—J ¹ —Hg	89.4(2)°	≈ 1.560(3) rad	
Hg—J ² —Hg	97.2(2)°	≈ 1.696(3) rad	
J ¹ —Hg—J ²	175.8°	≈ 3.068 rad	

Die Ketten werden in verschiedener Weise über die geringfügig deformierten TiF_6^{2-} -Oktaeder miteinander verknüpft, so daß für die Quecksilberatome eine verzerrt-oktaedrische 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:
(HgI₂)₂TiF₆: 38702-77-1.

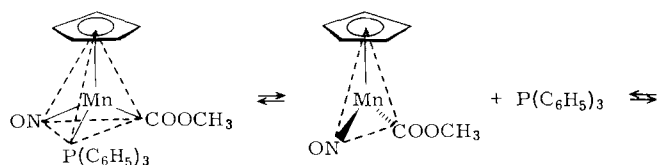
- [1] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.
[2] D. Breitingner u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).
[3] A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 11b, 604 (1956).
[4] H. Jagodzinski, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 112, 80 (1959).
[5] Herrn Dr.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

Nachweis einer chiralen Zwischenstufe bei der Phosphan-Substitution im Komplex

(+)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃^[1]

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

Die Racemisierung von (+)- und (-)-C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)P(C₆H₅)₃ in Benzol- sowie Tetrahydrofuran-Lösung verläuft nach 1. Ordnung in bezug auf die Komplexkonzentration; sie ist unabhängig von der Konzentration an zugesetztem Triphenylphosphan^[2]. In Gegenwart von deuteriertem Triphenylphosphan 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)(COC₆H₅)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 Triphenylphosphan-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 einebnen (Schritt c). Die Begünstigung der Rückreaktion b

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 Bodensteinschen Stationaritätsprinzip nach Vereinfachung

$$\frac{k_c}{k_b} = \frac{k_{mit} \cdot [P(C_6H_5)_3]}{k_{ohne} - k_{mit}}$$

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 Triphenylphosphan-Ligand gegen Tri-*p*-anisylphosphan austauschen. Aus Vorversuchen geht hervor, daß optisch aktives (4) (τ_{1/2} 337 min, Toluol, 20°C) wesentlich langsamer racemisiert als optisch aktives (1) (τ_{1/2} 50 min, Toluol, 20°C).

Führt man die Racemisierung von (+)-(1) ([α]₄₃₆²⁵ +255°; [α]₄₃₆²⁵ -1680°; 2 mg/ml Toluol) in Toluol bei 20°C in Gegenwart eines fünffachen Überschusses von Tri-*p*-anisylphosphan durch und unterbricht die Reaktion 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) ([α]₄₃₆²⁵ +210°; [α]₄₃₆²⁵ -1620°) und als zweite Zone

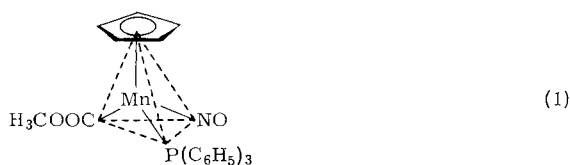


Tabelle 1. Racemisierung von (+)-(1) in Toluol, c=3.86·10⁻³ mol/l. bei 25°C unter Zusatz von P(C₆H₅)₃ im Molverhältnis 1:x.

x	τ _{1/2} [min]	k _{mit} · 10 ⁴ [s ⁻¹]	k _c /k _b · 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 _{ohne} = 5.50 · 10 ⁻⁴ [s ⁻¹]	

(Toluol/Äther 5:1) das optisch aktive Substitutionsprodukt (+)-(4) ([α]₄₃₆²⁵ +130°; [α]₄₃₆²⁵ -815°), dem aufgrund seiner chiroptischen Eigenschaften die gleiche Konfiguration wie (+)-(1) zugeschrieben wird.

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

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