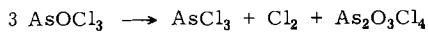


zunimmt [2.04→2.59 mdyn/Å], genau so wie im System $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{POCl}_3$ [2.34→2.98 mdyn/Å]. Die Moleküle sind also auch in den Feinheiten ihres Bindungsverhaltens miteinander verwandt.

Bei etwa 0°C, langsam schon bei -25°C, zerfällt AsOCl_3 unter Bildung von $\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.



Diese Verbindung ist bis 150°C stabil. Ihre Schwingungsspektren zeigen das Verschwinden der As=O-Doppelbindung an, so daß sie nicht die Struktur des $P_2O_3Cl_4$ [$Cl_2P(O)O(O)PCl_2$] haben kann. Sie ist auch nicht flüchtig, sondern zersetzt sich oberhalb 200°C unter Abgabe von $AsCl_3 + Cl_2$ zu „ As_2O_5 “, was im Massenspektrum gut verfolgt werden kann.

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist offenbar ein Polymer. Es kann analytisch rein erhalten werden, ist aber röntgenamorph. Selbst bei 50 h Tempern bei 120°C tritt keine Kristallisation ein. Arsen dürfte hier fünffach oder über Chlorbrücken sechsfach koordiniert sein.

Eingegangen am 14. September 1976 [Z 559]

CAS-Registry-Nummern:

AsOCl₃: 60646-36-8 / AsCl₃: 7784-34-1 / O₃: 10028-15-6 / As₂O₃Cl₄: 60646-37-9.

- [1] *W. Dehnicke u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 225 (1966).*
 - [2] *K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 410 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 377 (1976).*
 - [3] *Rechnung nach der Methode von J. Becher u. R. Matthes, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 2449 (1967).*

S₄N₄ als Brückenligand: Struktur von CuCl·S₄N₄ [**]

Von *Ulf Thewalt* [*]

Additionsverbindungen zwischen S_4N_4 und Lewis-Säuren sind seit längerem bekannt^[1]. In den röntgenographisch untersuchten Verbindungen $SbCl_5 \cdot S_4N_4$ ^[2] und $BF_3 \cdot S_4N_4$ ^[3] fungiert S_4N_4 als einzähniger Ligand, der über ein N-Atom an das Zentralatom der Lewis-Säure gebunden ist. In beiden Verbindungen liegen diskrete Baueinheiten $MX_n \cdot S_4N_4$ vor.

Verbindungen liegen diskrete Bauchinen $M_2\text{N}_3\text{S}_4\text{N}_4$ vor. Da die Bruttoformeln der neuartigen Verbindungen $\text{CuCl}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{CuBr}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{CuCl}_2\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ keinen Schluss auf den Bau der Komplexe zulassen, wurde an $\text{CuCl}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ (1) eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] durchgeführt. Die Verbindung (1) entsteht innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in einer Benzol/Ethanol-Lösung, die S_4N_4 und $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält. Die gut ausgebildeten, anthrazitschwarzen, glänzenden Kristalle sind gegen Luft und Wasser stabil, lösen sich in keinem der gängigen Lösungsmittel und zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Im Kristall liegen Zickzackketten $[\text{Cu}-\text{Cl}]_\infty$ vor, die alle parallel zur z-Achse (Längsachse der Kristalle) orientiert sind (vgl. Abb. 1). Cu-Atome, die in benachbarten Ketten liegen, sind durch je zwei S_4N_4 -Ringe verbrückt. Die resultierende Schicht und die ihr benachbarten gleichartigen Schichten werden untereinander durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Wie in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ist S_4N_4 in (1) über Stickstoff an das Metallatom gebunden, doch geht ein S_4N_4 -Ring in (1) zwei koordinative Bindungen ein. Für das

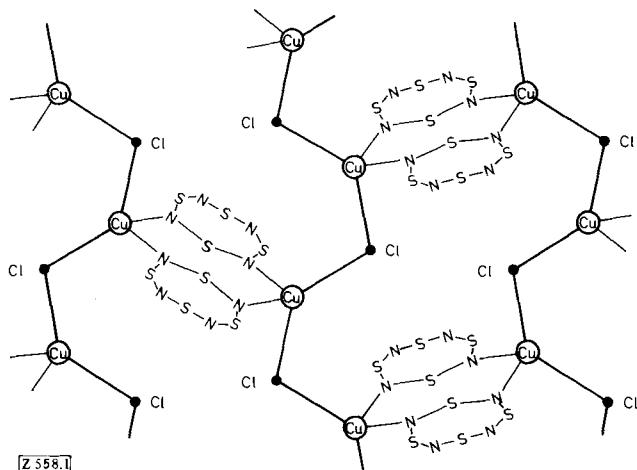


Abb. 1. Schema des Aufbaus einer $[\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4]_x$ -Schicht.

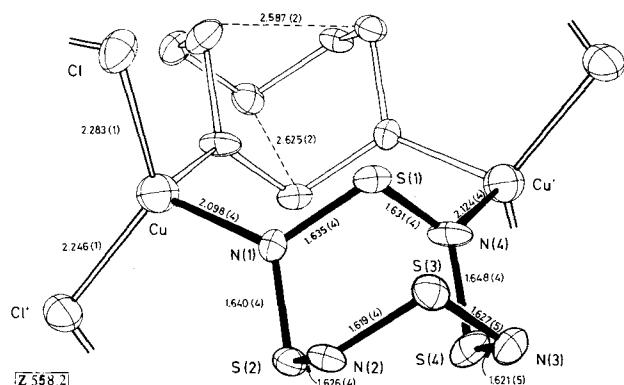


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CuCl}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ (1) mit Abständen in Å. Die Ringinnenswinkel in der S_4N_4 -Einheit sind an $\text{S}(1)$ 103.6(2)°, $\text{S}(2)$ 104.4(2)°, $\text{S}(3)$ 104.8(2)°, $\text{S}(4)$ 103.9(2)°, $\text{N}(1)$ 112.8(2)°, $\text{N}(2)$ 113.6(2)°, $\text{N}(3)$ 113.7(2)°, $\text{N}(4)$ 112.6(2)°; weitere Bindungswinkel: $\text{Cl}—\text{Cu}—\text{Cl}'$ 129.1(1)°, $\text{N}(1)—\text{Cu}—\text{N}(4)$ 103.9(2)°, $\text{Cu}—\text{Cl}—\text{Cu}'$ 110.0(1)°, $\text{S}(1)—\text{N}(1)—\text{Cu}$ 120.6(2)°, $\text{S}(2)—\text{N}(1)—\text{Cu}$ 125.3(2)°, $\text{S}(1)—\text{N}(4)—\text{Cu}'$ 126.9(2)°, $\text{S}(4)—\text{N}(4)—\text{Cu}'$ 119.9(2)°.

Cu-Atom ergibt sich eine tetraedrische Koordination. Überraschend ist, daß sich die S_4N_4 -Gruppe in (1) in ihren Abmessungen nur wenig und in ihrer Konformation gar nicht von freiem S_4N_4 ^[6] unterscheidet: Die N-Atome liegen an den Ecken eines Quadrates (exakt in einer Ebene), die S-Atome befinden sich abwechselnd über und unter diesem Quadrat, und es treten zwei kurze transannulare S··S-Abstände auf. Die S_4N_4 -Gruppe in den Komplexen $SbCl_5 \cdot S_4N_4$ und $BF_3 \cdot S_4N_4$ besitzt eine hierzu inverse Konformation, wobei die S-Atome die Ecken eines Quadrates bilden^[2, 3].

Eingegangen am 13. September 1976 [Z 558]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 60788-82-1.

- [1] J. Weiss, *Fortschr. Chem. Forsch.* 5, 635 (1966); K. J. Wynne u. W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 6, 107 (1967).
 - [2] D. Neubauer u. J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 303, 28 (1960).
 - [3] M. G. B. Drew, D. H. Templeton u. A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 6, 1906 (1967).
 - [4] Kristalldaten: monoklin-prismatisch-c; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 9.053(2)$, $b = 11.755(4)$, $c = 6.749(2)$ Å, $\beta = 104.48(2)^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{redu}} = 2.705$, $d_{\text{exp}} = 2.71$ g · cm $^{-3}$. – Die Strukturbestimmung und -verfeinerung basiert auf 1636 unabhängigen für $0 \leq 2\delta \leq 28^\circ$ auf einer Siemens-AED-Anlage mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.69071$ Å) vermessenen Reflexen; $R = 0.057$, $R_w = 0.059$. Zu den Rechnungen wurden Programme von *Sheldrick* [5] benutzt.

[*] Prof. Dr. U. Thewalt

Prof. Dr. U. Fliegel
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

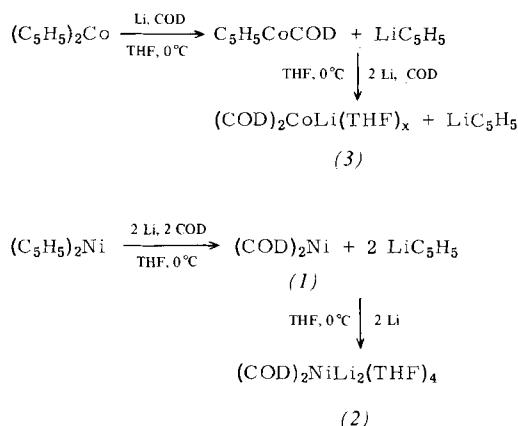
- [5] G. M. Sheldrick, Cambridge, unveröffentlicht.
 - [6] Abstände und Winkel in freiem S_2N_4 [7]: $\langle S-N \rangle = 1.616 \text{ \AA}$, $S \cdots S = 2.58$ und 2.59 \AA ; $\langle SNS \rangle = 113^\circ$, $\langle NSN \rangle = 105^\circ$.
 - [7] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963).

Bis(η -1,5-cyclooctadien)cobaltlithium

Von *Klaus Jonas, Richard Mynott, Carl Krüger, Janine C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay*^[*]

Nickel(0)-Olefin-Komplexe, die keine ausgesprochenen π -Acceptoren als Liganden enthalten, bilden mit Lithium definierte Dilithium-Nickel-Olefin-Komplexe^[1]. Wir berichten hier über ein weiteres Beispiel dieser Verbindungsklasse.

Metallocen-Komplexe $(C_5H_5)_2M$ reagieren mit Alkalimetallen unter Ablösung der beiden C_5H_5 -Ringe zu Alkalimetall- C_5H_5 und elementarem Übergangsmetall^[12]. Im Fall des Cobaltocens und Nickelocens haben wir nun gefunden, daß die Übergangsmetall-Abscheidung ausbleibt, wenn 1,5-Cyclooctadien (COD) zugesetzt wird. Es lassen sich dann der neue Cobalt-Komplex (3) sowie die schon bekannten Nickel-Komplexe (1)^[3] und (2)^[11] mit hohen Ausbeuten isolieren [z. B. (3): 85%]^[7].



Wird (3) aus Ether umkristallisiert, so erhält man

(COD)₂CoLi(THF), (3a),

bei Zusatz von Dimethoxyethan (DME) kristallisiert gelbes

$$(\text{COD})_2\text{CoLi}(\text{DME})_3 \quad (3b)$$

Die neuen Cobalt-Komplexe (3) wurden durch Metallanalysen sowie durch Umsetzungen mit CO charakterisiert, wobei unter Verdrängung des COD vier CO pro LiCo verbraucht werden. Laut IR-Spektrum (THF) sind in (3) und im isoelektronischen (1) alle vier Doppelbindungen komplexiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{D}_8\text{-THF}$, RT) von (3b) zeigt für das Cyclooctadien zwei breite Signale bei $\tau = 7.57$ ($-\text{CH}_2$) und $\tau = 7.9$ ($\text{CH}=\text{CH}$) im Intensitätsverhältnis 2:1.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von (3a) [$a=14.094(1)$, $b=18.799(3)$, $c=17.500(3)$ Å, $\beta=97.74(1)^\circ$, Raumgruppe C2/c, 3219 Reflexe, davon 1485

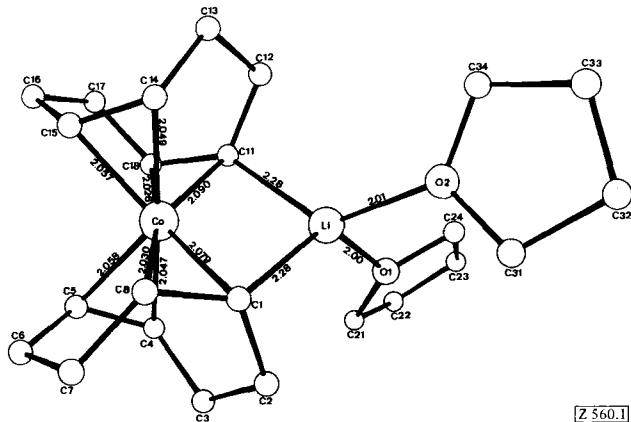


Abb. 1. Kristallstruktur von $(\text{COD})_2\text{C}_8\text{Li}(\text{THE})_2$ (3g).

unbeobachtet, $R = 0.064$]. Die Bindungswinkel am Cobalt-Atom weichen paarweise so stark vom idealen Tetraeder ab (dieses tritt im isoelektronischen $\text{Ni}(\text{COD})_2$ auf^[4]), daß eher eine trigonale Bipyramide vorliegt. Deren äquatoriale Positionen sind vom Li und von je einer Doppelbindung der beiden olefinischen Liganden besetzt [$\text{C}1-\text{C}8: 1.413(7) \text{\AA}$; $\text{C}11-\text{C}18: 1.419(7) \text{\AA}$]. Durch die Überbrückung zu den axialen Positionen des Co [$\text{C}4-\text{C}5: 1.391(8) \text{\AA}$; $\text{C}14-\text{C}15: 1.401(8) \text{\AA}$] ergibt sich für die COD-Liganden eine stark verzerrte Wannenform. Kurze Li—C-Abstände (Li—C1; Li—C11) deuten auf eine starke Ionenpaar-Wechselwirkung^[5] des tetraedrisch umgebenen Li-Atoms mit C-Atomen der Doppelbindungen in äquatorialen Positionen. Der Li—Co-Abstand [$2.654(8) \text{\AA}$] ist deutlich größer als die Summe der kovalenten Radien beider Atome.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] von (3a) bei Raumtemperatur zeigt nur zwei Signale für das COD bei 69.1 und 34.7 ppm (D_8 -THF) oder bei 69.5 und 33.7 ppm (D_8 -Toluol). Beim Abkühlen einer Lösung in D_8 -THF werden die COD-Signale erst unterhalb -60°C erheblich breiter. In D_8 -Toluol dagegen beginnt die Verbreiterung bereits um 0°C , bei -77°C beobachtet man acht Signale ungefähr gleicher Intensität. Vier Signale liegen bei 79.6, 74.3, 71.5 und 50.7 ppm (alle d, mittlere Verschiebung 69.0 ppm), die restlichen vier bei 38.3, 38.0, 30.2 und 29.0 ppm (alle t, mittlere Verschiebung 33.9 ppm). Die Temperaturabhängigkeiten sind reversibel. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (3a) in D_8 -Toluol bei -77°C ist mit der Struktur des kristallinen Komplexes vereinbar; durch die äquatoriale Lage des Li-Atoms am Cobalt sind vier verschiedene Paare olefinischer und aliphatischer C-Atome zu erwarten. Mit Temperaturerhöhung in D_8 -Toluol wird ein Platzwechsel des Li-Atoms am $(\text{COD})_2\text{Co}$ -Rest beobachtet. Das stark solvatierende D_8 -THF beschleunigt diesen Austausch.

Eingegangen am 20. September 1976 [Z 560]

CAS-Registry-Nummern

(COD)₂CoLi(THF)₂: 60718-95-8 / (C₅H₅)₂Co: 1277-43-6 /

¹³C: 14762-74-4.

- [1] K. Jonas, *Angew. Chem.* **87**, 809 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 752 (1975); K. R. Pörschke, *Dissertation, Universität Bochum* 1975.
 - [2] D. S. Trifan u. L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2746 (1957); H. D. Fritz u. L. Schäfer, *Chem. Ber.* **97**, 1829 (1964); G. E. Watt u. L. J. Baye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2099 (1964); A. B. Brown u. H. Reich, *J. Org. Chem.* **35**, 1191 (1970).
 - [3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966); K. Fischer, K. Jonas u. G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 620 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 565 (1973).
 - [4] H. Diers u. H. Dietrich, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **122**, 1 (1965).
 - [5] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88**, 52 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 48 (1976); R. Zerger, W. Rhine u. G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974).

[*] Dr. K. Jonas [+], Dr. R. Mynott [**], Dr. C. Krüger [***], Dr. J. C. Sekutowski [***] [****] und Dr. Y.-H. Tsay [***]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembeckerstraße 5, D-4330 Mülheim

[+] Korrespondenzautor:

[**] ^{13}C -NMR-Spektren.

[***] Röntgenstrukturanalyse.

[****] *J. C. S.* dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.