

Die Atomabstände in (2),  $B = \text{PPH}_3$ , sprechen für eine mesoionische Formulierung des Komplexes: Die P—As-Bindungslänge stimmt ungefähr mit der Summe der Kovalenzradien<sup>[3a]</sup> überein, was auf eine hohe positive Teilladung am Phosphoniumpol schließen lässt. Auch die kurzen P—C<sub>Ph</sub>-Abstände und die großen CPC-Winkel stützen diese Deutung<sup>[3b]</sup>.

Die positive Teilladung des Phosphors wird durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bestätigt, das mit  $\delta = 11.8$  (rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) gegenüber dem Signal von  $\text{PPH}_3$  bei  $\delta = -7$  eine Tieffeldverschiebung zeigt, wie sie für Phosphoniumsalze<sup>[4a]</sup> und Ylide<sup>[4b]</sup> charakteristisch ist. Die entsprechende negative Ladung scheint wesentlich am Arsen lokalisiert zu sein, da die Cr—C<sub>Co</sub>-Abstände im Mittel (189.7 pm) kaum kürzer sind als in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (190.9 pm)<sup>[5]</sup>. Ein geringer Ladungstransfer deutet sich nur für die axialen Carbonylgruppen an, deren Cr—C-Abstände gegenüber den äquatorialen um 5 pm verkürzt sind.

Die As—Cr-Abstände (Mittelwert 248.2 pm) entsprechen Bindungen, wie sie für Carbonylchromkomplexe mit Arsenid<sup>[6a]</sup> oder Arsan-Liganden<sup>[6b]</sup> typisch sind. Das Dreizentren-4 $\pi$ -System Cr...As...Cr der Komplexe vom Typ (1) [ $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}_2\text{AsPh}$ : As—Cr 238 pm]<sup>[1b]</sup> ist in den Addukten (2) nicht mehr vorhanden; die für dieses System charakteristische Absorptionsbande ((1):  $16840 \text{ cm}^{-1}$ ) fehlt im Elektronenspektrum von (2), dessen längstwellige Absorption bei  $26180 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird.

Die Adduktbildung gibt sich daher durch eine Farbaufhellung zu erkennen, die mit dem Verschwinden der langwelligen Bande des Arsiniden-Komplexes einhergeht. Spektroskopisch konnten wir so nachweisen, daß alle bisher beschriebenen Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe<sup>[1, 7]</sup> analoge Addukte im Sinne (1)  $\rightleftharpoons$  (2) bilden, wenn sich auch in manchen Fällen das Gleichgewicht noch bei  $-60^\circ\text{C}$  weitgehend auf der Seite des Ausgangskomplexes befindet. Diese Reaktivität hat ihre Parallelen in der Chemie der Carben-Komplexe, wo das koordinativ ungesättigte Carbenkohlenstoffatom zur Ylid-Bildung mit Phosphanen und Aminen fähig ist<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten sind unter  $\text{N}_2$ -Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen. – Zu 300 mg (0.6 mmol) ClAs[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>[1c]</sup> in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird eine Lösung von 200 mg (0.76 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, bis die intensiv blaue Farbe verschwunden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 20 ml Toluol auf und filtriert über 2 cm Silicagel (Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule: 0.5 × 10 cm). Das Eluat wird eingeengt, der Rückstand aus Dichlormethan in der Kälte umkristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle von (2) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  geben das Solvens bereits bei  $20^\circ\text{C}$  ab, und man erhält nach Trocknen 400 mg (83 %) analysenreines  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Cl})\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Fp} = 115\text{--}117^\circ\text{C}$  (Zers.). – Das IR-Spektrum (*n*-Hexan) zeigt mit Banden bei 2073 (m), 2056 (m), 1999 (w), 1990 (w), 1966 (ss), 1962 (m), 1950 (ss) und 1936 (s) das Vorliegen von Rotameren an.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 163]

[1] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975); b) G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, ibid. 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975); c) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, G. Huttner, ibid. 90, 912 (1978) bzw. 17, 844 (1978).

[2] Syntex P3, Graphitmonochromator,  $\lambda_{\text{Mo}} = 71.069 \text{ pm}$ ,  $\omega$ -Scan (1.5  $\leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ),  $T = -80^\circ\text{C}$ . (2) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2977 unabhängige Reflexe; Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 1021(2)$ ,  $b = 1095(2)$ ,  $c = 1637(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 105.7(2)$ ,  $\beta = 92.3(2)$ ,  $\gamma = 101.8(2)^\circ$ ;  $R_1 = 0.048$ .

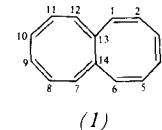
[3] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, H. Lorenz, Chem. Ber. 109, 374 (1976); G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke, O. Orama, Z. Naturforsch. B 31, 1166 (1976); b) J. J. Daly, Perspect. Struct. Chem. 3, 165 (1970).

- [4] a) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 1 ff. (1967); b) H. Schmidbaur, J. Eberlein, W. Richter, Chem. Ber. 110, 677 (1977).
- [5] A. Withaker, J. W. Jeffery, Acta Crystallogr. 23, 977 (1967).
- [6] a) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972); b) F. A. Cotton, T. R. Webb, Inorg. Chim. Acta 10, 127 (1974); F. W. B. Einstein, R. D. G. Jones, Inorg. Chem. 12, 1148 (1973).
- [7] J. v. Seyerl, G. Huttner, Angew. Chem. 90, 911 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 843 (1978); G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, ibid. 87, 714 (1975) bzw. 14, 705 (1975).
- [8] F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973); F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, ibid. 110, 3040 (1977).

#### Dianion und Tetraanion von Octalen

Von Klaus Müllen, Jean F. M. Oth, Hans-Wilhelm Engels und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Octalen<sup>[1]</sup> bei  $-150^\circ\text{C}$  zeigen, daß das Molekül im Grundzustand  $\pi$ -Bindungslokalisation aufweist und in der durch Formel (1) wiedergegebenen Doppelbindungskonfiguration vorliegt. Octalen ist nicht planar, besitzt kein Symmetrieelement und ist deshalb chiral. Wie temperaturabhängige NMR-Untersuchungen (zwischen  $-150$  und  $+140^\circ\text{C}$ ) darüber hinaus erkennen lassen, geht Octalen schnelle, isodynamische Prozesse ein: bereits bei sehr tiefen Temperaturen die Inversion des Cyclooctatrien- oder/und Cyclooctatetraen-Rings und oberhalb von ca.  $70^\circ\text{C}$  eine  $\pi$ -Bindungsverschiebung<sup>[2]</sup>. Die olefinische Natur dieses potentiell aromatischen  $14\pi$ -Elektronensystems ist dadurch zu erklären, daß die Delokalisationsenergie nicht ausreicht, um die Spannung bei der Einebnung der beiden Achtringe zu überwinden<sup>[3]</sup>.



Mono- und polycyclische  $\pi$ -Elektronensysteme erfahren bei der elektrochemischen oder durch Alkalimetall bewirkten Reduktion zu Anionen tiefgreifende Änderungen im  $\pi$ -Bindungszustand und in der Geometrie<sup>[4]</sup>. Bei Octalen erscheint die Darstellung anionischer Derivate besonders reizvoll, da der Aufbau dieses  $(4n+2)\pi$ -Systems aus zwei  $(4n)\pi$ -Cyclooctatetraen-Fragmenten für die ionischen Spezies mehrere Möglichkeiten der Ladungsverteilung und damit der Struktur zuläßt.

Die Messung der klassischen Polarogramme [Dimethylformamid, Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat als Leitsalz, Kalomelelektrode, 1 N KCl (SCE), als Referenz] zeigt an, daß Octalen bei der Reduktion vier Elektronen aufzunehmen vermag. Aus zyklischer Voltammetrie und Potentialsprung-Experimenten geht zudem hervor, daß das erste Elektron reversibel bei  $E_{1/2} = -1.67 \text{ V}$  und die drei weiteren Elektronen in einer gemeinsamen Welle bei  $E_{1/2} = -1.70 \text{ V}$  übertragen werden. Diese zweite Welle entspricht chemisch reversiblen Prozessen, da unter strikt aprotischen Bedingungen keine Folgereaktionen beobachtet werden; die Elektronenübertragungen selbst sind jedoch insofern irreversibel, als die Reoxidationspotentiale gegenüber den Reduktionspotentialen deutlich nach positiveren Werten verschoben werden. Die elektrochemischen Befunde<sup>[5]</sup> ließen erwarten, daß Octalen (1) bei Metallreduk-

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Prof. Dr. J. F. M. Oth  
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Dipl.-Chem. H.-W. Engels, Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

tion ein Radikal-anion ( $1^-$ ), ein Dianion ( $2$ ), ein Radikal-trianion ( $2^-$ ) und auch ein Tetraanion ( $3$ ) bildet.

Wir haben daher Octalen (in  $[D_8]$ -Tetrahydrofuran) für definierte Zeitabstände mit Lithium in Kontakt gebracht und den Fortgang der Reduktion sorgfältig durch Aufnahme der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR- sowie der ESR-Spektren kontrolliert. Nach kurzer Kontaktzeit läßt sich in der Lösung, deren Farbe von blaßgelb nach rot umgeschlagen ist, ein Radikal-anion nachweisen. Wie die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen, liegt neben der neutralen und radikalischen Spezies eine neue diamagnetische Verbindung vor, die als das Dianion ( $2$ ) anzusehen ist. Die Reduktion kann in einem Stadium unterbrochen werden, in dem ausschließlich dieses Ion vorhanden ist. Abbildung 1 zeigt die dabei aufgenommenen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren (siehe auch Tabelle 1). Die Zahl von vier Signalen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Dianions spricht für  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie und damit für eine Struktur ( $2a$ ) mit  $\pi$ -Bindungsdelokalisation. Im Hinblick auf die Gesamtzahl der  $\pi$ -Elektronen ( $14+2=16=4n$ ) sollte man eher eine Struktur ( $2b$ ) erwarten, die ein Cyclooctatetraendianion-Fragment enthält. In einem solchen Fall müßte zur Erklärung des beobachteten  $^{13}C$ -NMR-Spektrums zusätzlich angenommen werden, daß eine schnelle Ladungsverschiebung verbunden mit einer  $\pi$ -Bindungswanderung [ $(2b) \rightleftharpoons (2b)$ ] stattfindet<sup>[6]</sup>.

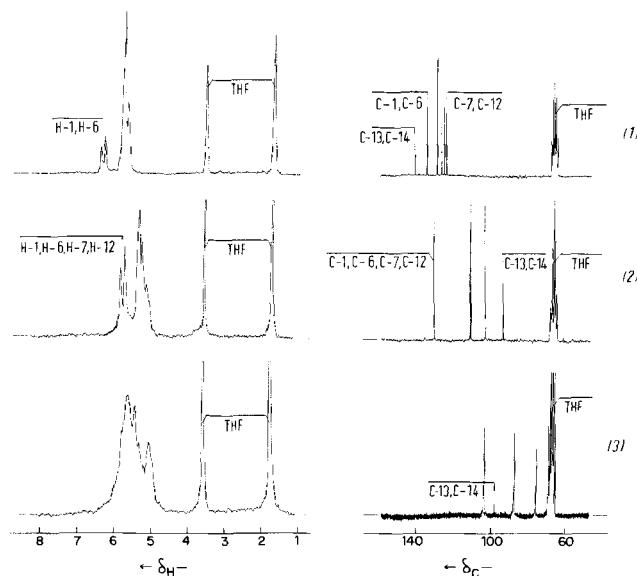
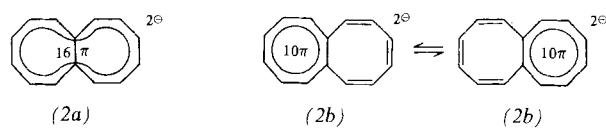
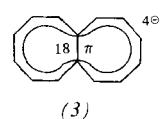


Abb. 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von Octalen (1), seinem Dianion (2) und seinem Tetraanion (3) (als Lithiumsalze) ( $[D_8]$ -THF,  $-80^\circ\text{C}$ ).



Bei Weiterreduktion geht das Dianion ( $2$ ) in ein neues diamagnetisches Anion über, das wie ( $2$ ) im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum vier Signale aufweist (im Verlauf dieser Reduktion treten keine ESR-Signale auf) und somit ebenfalls  $D_{2h}$ -Symmetrie besitzen muß. Nach verlängertem Kontakt zwischen der nun dunkelbraunen Lösung und dem Metall beobachtet man nur noch die Signale dieser Spezies. Die Annahme liegt nahe, daß es sich hierbei um das Tetraanion ( $3$ ) mit delokalisiertem  $18\pi$ -System handelt.



Die Identifizierung der diamagnetischen Ionen als Dianion und Tetraanion von Octalen folgt aus dem spezifischen Verlauf der Reduktion (d.h. dem Erscheinen und Verschwinden der einzelnen Spezies), aus den Charakteristika der NMR-Spektren sowie auch aus Reoxidationsexperimenten. Wurde die partiell oder vollständig reduzierte Lösung [(2) bzw. (3)] mit Sauerstoff oxidiert, so erhielt man Octalen als einziges identifizierbares Produkt.

Tabelle 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-chemische Verschiebungen von Octalen (1) [a], seinem Dianion (2) und seinem Tetraanion (3) [b] ( $\delta$ -Werte bezogen auf TMS; in  $[D_8]$ -THF bei  $-80^\circ\text{C}$ ).

(1)	(2) $^1H$ -NMR	(3)
6.39 (H-1, 6)	5.78 (H-1, 6, 7, 12)	5.54
5.78	5.32	
$\langle \delta \rangle = 5.88$	$\langle \delta \rangle = 5.47$	$\langle \delta \rangle = 5.54$
	$\Delta \langle \delta \rangle = 0.41$	$\Delta \langle \delta \rangle = 0.07$
	$^{13}C$ -NMR	
143.15 (C-13, 14)	129.85 (C-1, 6, 7, 12)	100.37
136.94 (C-1, 6)	111.49	86.84
131.89	103.54	75.70
131.79	93.85 (C-13, 14)	89.96 (C-13, 14)
129.45		
127.99		
127.17 (C-7, 12)		
$\langle \delta \rangle = 132.62$	$\langle \delta \rangle = 111.94$	$\langle \delta \rangle = 87.96$
	$\Delta \langle \delta \rangle = 20.68$	$\Delta \langle \delta \rangle = 23.98$

[a]  $^{13}C$ -NMR: Mittelwertspektrum [2] aufgrund der bei  $-80^\circ\text{C}$  schnellen Ringinversionen. [b] Aufgrund der geringen Löslichkeit des Tetraanions (3) konnte die Resonanz der quartären Kohlenstoffatome nur mit geringem Signal-Rausch-Verhältnis (2:1) beobachtet werden und ist deshalb unsicher.

Beim Übergang von (1) zu (2) und (3) erfährt der Schwerpunkt der  $^{13}C$ -NMR-Signale jeweils eine solche Hochfeldverschiebung, wie man sie gemäß der Korrelation von  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen und  $\pi$ -Ladungsdichten erwartet<sup>[7]</sup>. Darüber hinaus läßt sich für beide Ionen die beobachtete Sequenz der zugeordneten Signale auf der Basis der lokalen  $\pi$ -Ladungsdichten voraussagen. Anders als die  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen, welche zur Hauptsache die Ladungsdichten widerspiegeln, sind die  $^1H$ -NMR-chemischen Verschiebungen auch durch feldinduzierte Ringströme beeinflußt. Die überraschend geringe Hochfeldverschiebung der  $^1H$ -NMR-Signalschwerpunkte, die beim Übergang von (1) zu (2) ( $\Delta \langle \delta \rangle = 0.41$ ) und von (2) zu (3) ( $\Delta \langle \delta \rangle = 0.07$ ) erkennbar ist, legt in der Tat den Schluß nahe, daß die ladungsbedingte Hochfeldverschiebung jeweils weitgehend durch den Einfluß eines diamagnetischen Ringstroms kompensiert wird.

Beim  $(4n+2)\pi$ -System (3) entspricht die Existenz eines diamagnetischen Ringstroms der Erwartung, während dies bei (2) nur für den Fall zutrifft, daß das Anion die Struktur (2b) mit rascher Ladungsverschiebung besitzt [Struktur (2a) müßte einen paramagnetischen Ringstrom aufweisen<sup>[8]</sup>]. Versuche zur Klärung dieses Strukturproblems sind im Gange.

Die während der Reduktion aufgenommenen  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren ermöglichen Aussagen über die relative Energie der Anionen des Octalens. Zu dem Zeitpunkt, da das ESR-Signal des Radikal-anions ( $1^-$ ) maximale Intensität erreicht hat, sind die  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren jeweils die Superposition der Einzelspektren von (1) und (2) (mit nur minimalen Linienverbreiterungen). Daraus folgt, daß das Radikal-anion weitgehend disproportioniert und daß die Geschwindigkeitskonstanten aller bimolekularen Elektronenaustauschreaktionen in der NMR-Zeitskala gering sind. Ähnliche Argumente gelten für die Disproportionierung des Radikal-trianions ( $2^-$ ) in (2) und (3).

Die Tatsache, daß ein vergleichsweise kleines Molekül wie Octalen bei niedrigen (d.h. wenig negativen) Potentialen vier

Elektronen aufzunehmen vermag, überrascht im Hinblick auf die beteiligten Coulomb-Kräfte<sup>[9]</sup>. Nach den geschilderten Resultaten ist im Tetraanion (3) der Energiegewinn aufgrund der Delokalisation der Ladungen und der  $\pi$ -Bindungen so groß, daß er sowohl die elektrostatische Energie als auch die mit der Einebnung des Moleküls verbundene Spannungsenergie<sup>[2]</sup> überkompenziert.

Die neue bicyclische  $(4n+2)\pi$ -Spezies (3), die (in Tetrahydrofuran unter Luftausschluß) über Tage hinweg bei Raumtemperatur stabil ist, kann als Analogon des Naphthalins betrachtet werden: Sie besitzt ebenso wie dieses einen Perimeter mit  $\pi$ -Bindungsdelokalisation und besteht formal aus zwei anellierten  $(4n+2)\pi$ -Fragmenten.

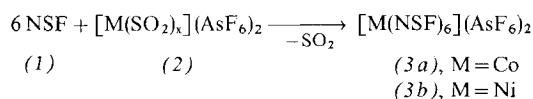
Ein eingegangen am 28. Dezember 1978 [Z 164]

- [1] E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, Angew. Chem. 89, 909 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 871 (1977).
- [2] J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel, Angew. Chem. 89, 910 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 872 (1977).
- [3] N. L. Allinger, C. Gilardeau, Tetrahedron 23, 1569 (1967); D. H. Lo, M. A. Whitehead, J. Am. Chem. Soc. 91, 238 (1969).
- [4] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen, E. Vogel, Helv. Chim. Acta 57, 2387 (1974); T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 82, 3784 (1960).
- [5] J. F. M. Oth, K. Müllen, noch unveröffentlicht.
- [6] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sprechen für die Struktur (2b).
- [7] G. A. Olah, G. D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc. 92, 1430 (1970).
- [8] Aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des Cyclooctatetraens und seines Dianions würde man für (2) [in Form der Struktur (2b)] gegenüber (1) eine Hochfeldverschiebung des Signalschwerpunkts von 0.05 voraussagen.
- [9] Ähnlich ist die Situation bei der Reduktion des Bicyclooctatetraenyls [J. F. M. Oth, K. Müllen, unveröffentlicht; siehe auch L. A. Paquette, G. D. Ewing, S. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc. 98, 279 (1976)], durch die wir das Dianion und Tetraanion (in Form der Lithiumsalze) darstellen und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren konnten. In diesem Molekül, einem Referenzsystem für das Verständnis der Octalendrektion [5], sind jedoch die Coulomb-Kräfte bei der Tetraanionbildung weniger gravierend.

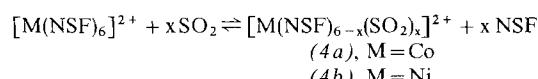
## Stabile Koordinationsverbindungen von „Thiazyllfluorid“: Struktur von $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$ im Kristall<sup>[\*\*]</sup>

Von Bruno Buß, Peter G. Jones, Rüdiger Mews, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick<sup>[\*]</sup>

Die einfachste Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindung, das monomere „Thiazyllfluorid“ (1), ist bei Raumtemperatur wenig beständig<sup>[1]</sup>. Eine Stabilisierung des Moleküls läßt sich durch Einbau als Ligand in Übergangsmetallkomplexe erreichen:



Die Hexakis(thiazyllfluorid)-Komplexe von Co<sup>II</sup> und Ni<sup>II</sup> bilden sich in flüssigem SO<sub>2</sub> aus den Hexafluoroarsenaten (2) und NSF im Überschuß unterhalb -20°C mit nahezu quantitativer Ausbeute. In trockenen Glasgefäßen sind die Salze (3) in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur stabil, in Lösung findet hingegen Ligandenaustausch statt:



[\*] Prof. G. M. Sheldrick, Dr. B. Buß, Dr. P. G. Jones, Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dr. M. Noltemeyer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Niedersächsischen Zahlenlotto unterstützt.  
Für die Benutzung eines Diffraktometers danken wir der University of Cambridge, England.

Die isolierbaren Salze haben dann eine Zusammensetzung mit  $0 < x < 1$  [(4a):  $v_{\text{as}}(\text{SO}) = 1326$ ,  $v_s(\text{SO}) = 1155 \text{ cm}^{-1}$ ; (4b):  $v_{\text{as}}(\text{SO}) = 1327$ ,  $v_s(\text{SO}) = 1161 \text{ cm}^{-1}$ ].

Die IR-Spektren der Komplexe (3a) und (3b) zeigen eine starke Verschiebung der SN-Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen;  $v_{\text{SF}}$  steigt ebenfalls an:

	$v_{\text{SN}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$v_{\text{SF}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$d_{\text{SN}}$ [Å]	$d_{\text{SF}}$ [Å]	$\alpha_{\text{NSF}}$ [°]
N≡S—F (Gas)	1361	641	1.446	1.646	116.5 [a]
$[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$	1429	655	1.399(12)	1.569(12)	115.0(7) [b]
$[\text{Ni}(\text{NSF})_6]^{2+}$	1438	655	—	—	—

[a] Vgl. [2]; [b] Mittelwerte.

Die daraus abzuleitende Bindungsverstärkung wird durch die Röntgen-Strukturanalyse an (3a) bestätigt. Das Zentralatom [auf der speziellen Punktlage (0, 0, 0)] ist oktaedrisch koordiniert; der CoN-Abstand (Mittelwert 2.093(11) Å) entspricht etwa dem in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (2.114(9) Å)<sup>[3]</sup>. Der NSF-Winkel ändert sich bei der Komplexbildung nur wenig; auffällig ist die starke Verkürzung des SF- und des SN-Abstandes: (3a) zeigt die kürzeste aller bisher bekannten SN-Bindungslängen! Der CoNS-Winkel beträgt im Mittel 170.8(10)°. Wie Abbildung 1 deutlich macht, verhalten sich die S- und N-Atome fast isotrop, obwohl das F-Atom anisotrop schwingt. Das weist darauf hin, daß eine beträchtliche librationale Verkürzung nur bei der SF-Bindung zu erwarten ist.

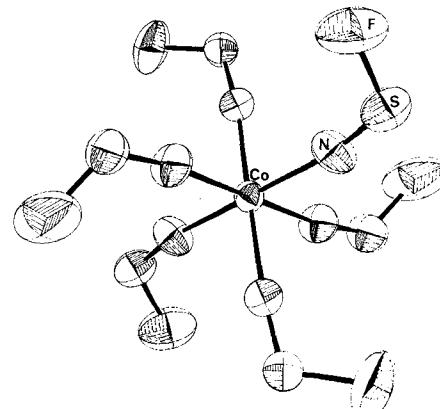


Abb. 1. Struktur des Kations  $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$  im Salz (3a),  $M_r = 827.17$ , monoklin,  $P_{2_1}/n$ ,  $a = 13.105(9)$ ,  $b = 9.201(7)$ ,  $c = 9.366(6)$  Å,  $\beta = 90.43(4)$ °,  $V = 1129$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.432$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 43$  cm<sup>-1</sup> (Mo K<sub>α</sub>). Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden, Verfeinerung mit absorptionskorrigierten Strukturfaktoren von 1102 Reflexen [ $F > 4\sigma(F)$ ] bis  $R = 0.083$ .

### Arbeitsvorschrift

Zu 1–2 g (2–4 mmol) des entsprechenden SO<sub>2</sub>-Komplexes (2)<sup>[4]</sup> werden bei -196°C 5 ml SO<sub>2</sub> und ein 10–20proz. Überschuß an NSF kondensiert. Nach 2–3 h Rühren bei -20°C wird von Ungelöstem abfiltriert und unter verringertem Druck das Lösungsmittel sowie überschüssiger Ligand abgedampft. Zurück bleiben die analysenreinen Produkte.

Ein eingegangen am 14. Dezember 1978 [Z 166]

- [1] O. Glemser, H. Schröder, E. Wyszomirski, Z. Anorg. Allg. Chem. 298, 72 (1959); O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, Chem. Ber. 97, 1704 (1964).
- [2] H. Richert, O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 328 (1961); W. H. Kirchhoff, E. B. Wilson jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 1726 (1963).
- [3] N. E. Kime, J. A. Ihers, Acta Crystallogr. B 25, 168 (1969).
- [4] C. D. Desjardins, J. Passmore, J. Fluorine Chem. 6, 379 (1975); P. A. W. Dean, ibid. 5, 499 (1975).