

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

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

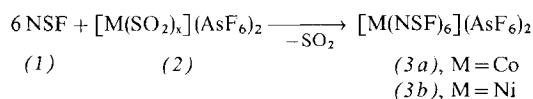
Eingegangen am 28. Dezember 1978 [Z 164]

- [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, *Helvetica 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 ^1H -NMR-Daten sprechen für die Struktur (2b).
- [7] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1430 (1970).
- [8] Aufgrund der ^1H -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. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 279 (1976)], durch die wir das Dianion und Tetraanion (in Form der Lithiumsalze) darstellen und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisieren konnten. In diesem Molekül, einem Referenzsystem für das Verständnis der Octalen-Reduktion [5], sind jedoch die Coulomb-Kräfte bei der Tetraanionbildung weniger gravierend.

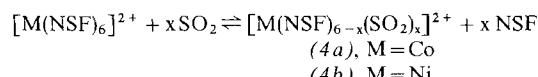
Stabile Koordinationsverbindungen von „Thiazylfuorid“: Struktur von $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$ im Kristall^[**]

Von *Bruno Buß, Peter G. Jones, Rüdiger Mews, Mathias Noltemeyer und Georg M. Sheldrick^[*]*

Die einfachste Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindung, das monomere „Thiazyllfluorid“ (1), ist bei Raumtemperatur wenig beständig¹¹. Eine Stabilisierung des Moleküls lässt sich durch Einbau als Ligand in Übergangsmetallkomplexe erreichen:



Die Hexakis(thiazyfluorid)-Komplexe von Co^{II} und Ni^{II} bilden sich in flüssigem SO_2 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): $v_{as}(SO) = 1326$, $v_s(SO) = 1155 \text{ cm}^{-1}$; (4b): $v_{as}(SO) = 1327$, $v_s(SO) = 1161 \text{ cm}^{-1}$].

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

	ν_{SN} [cm $^{-1}$]	ν_{SF} [cm $^{-1}$]	d_{SN} [Å]	d_{SF} [Å]	α NSF [°]
N≡S—F (Gas)	1361	641	1.446	1.646	116.5 [a]
[Co(NSF) ₆] $^{2+}$	1429	655	1.399(12)	1.569(12)	115.0(7) [b]
[Ni(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)¹³. 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.

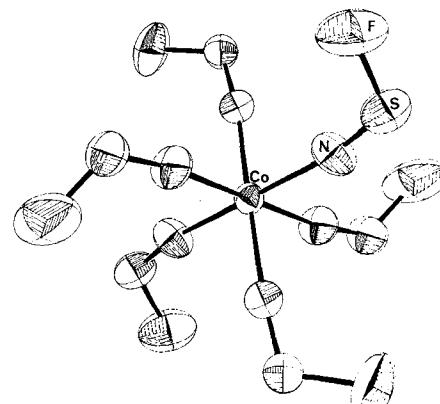


Abb. 1. Struktur des Kations $\text{Co}(\text{NSF})_2^+$ im Salz (3a), $M_r = 827.17$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.105(9)$, $b = 9.201(7)$, $c = 9.366(6)$ Å, $\beta = 90.43(4)^\circ$, $V = 1129$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.432$ g cm $^{-3}$, $\mu = 43$ cm $^{-1}$ (Mo K α). Strukturbestimmung 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_2 -Komplexes (2)^[4] werden bei -196°C 5 ml SO_2 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.

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. Ibers, 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).