

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> überkompensiert.

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.

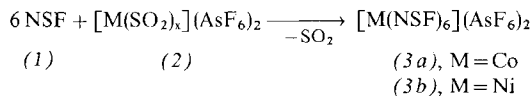
Eingegangen am 28. Dezember 1978 [Z 164]

- [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 Diansions 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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren konnten. In diesem Molekül, einem Referenzsystem für das Verständnis der Octalonenreduktion [5], sind jedoch die Coulomb-Kräfte bei der Tetraanionbildung weniger gravierend.

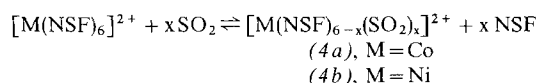
## Stabile Koordinationsverbindungen von „Thiazylfuorid“: Struktur von $[\text{Co}(\text{NSF})_6]^{2+}$ im Kristall<sup>[\*\*]</sup>

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

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



Die Hexakis(thiazyfluorid)-Komplexe von  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  bilden sich in flüssigem  $\text{SO}_2$  aus den Hexafluoroarsenaten (2) und NSF im Überschuß unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  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):  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}) = 1326$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}) = 1155 \text{ cm}^{-1}$ ; (4b):  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}) = 1327$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}) = 1161 \text{ cm}^{-1}$ ].

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

	$\nu_{\text{SN}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{SF}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$d_{\text{SN}}$ [Å]	$d_{\text{SF}}$ [Å]	$\angle$ NSF [°]
N≡S—F (Gas)	1361	641	1.446	1.646	116.5 [a]
[Co(NSF) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	1429	655	1.399(12)	1.569(12)	115.0(7) [b]
[Ni(NSF) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	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 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (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 librationsale Verkürzung nur bei der SF-Bindung zu erwarten ist.

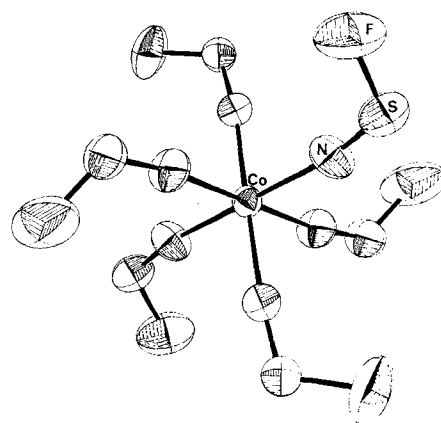


Abb. 1. Struktur des Kations  $\text{Co}(\text{NSF})_2^+$  im Salz (3a),  $M_r = 827.17$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.105(9)$ ,  $b = 9.201(7)$ ,  $c = 9.366(6)$  Å,  $\beta = 90.43(4)^\circ$ ,  $V = 1129$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.432$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 43$  cm<sup>-1</sup> (MoK $\alpha$ ). Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden, Verfeinerung mit absorptionskorrigierten Strukturaktoren von 1102 Reflexen [ $F > 4\sigma(F)$ ] bis  $R = 0.083$ .

### Arbeitsvorschrift

Zu 1–2 g (2–4 mmol) des entsprechenden  $\text{SO}_2$ -Komplexes (2)<sup>[4]</sup> werden bei  $-196^\circ\text{C}$  5 ml  $\text{SO}_2$  und ein 10–20proz. Überschuß an NSF kondensiert. Nach 2–3 h Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  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. Kirchhoff, 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).