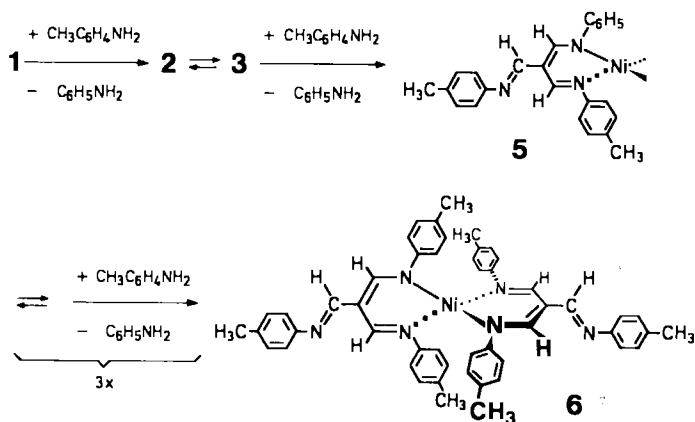


nare (nicht nachweisbare) Form gebildet wird. Wir zeigen nun durch Nachweis der Bindungsisomerisierung von **2** zu **3** und **4**, daß eine spontane Chelatöffnung möglich ist.

Der Austausch der beiden exocyclischen Phenylimino-Substituenten von **1**^[5] gegen *p*-Tolylimino-Substituenten unter Bildung von **2** ist nach weniger als 5 min bei Raumtemperatur abgeschlossen^[6]. Im ¹H-NMR-Spektrum^[7a] des isolierten und in CCl₄/DCCl₃ (3:1) gelösten Nickelkomplexes **2**, das zunächst keine Fremdsignale zeigt, gibt sich der Eintritt der *p*-Tolyliminomethylgruppen in den Chelating im Laufe mehrerer Tage durch ein neues, später ein zweites Methylsingulett^[7b] für **3** und **4** sowie ein neues Triplett für das *p*-Wasserstoffatom der zuvor koordinierten Phenyliminogruppe zu erkennen. Den Verbrauch von **2** mißt man durch die Intensitätsverminderung des Methylsignals der exocyclischen Tolyliminogruppen und der *p*-Absorption der koordinierten Phenyliminogruppen^[7a]. Das schließlich eingestellte Gleichgewicht von **2**, **3** und **4** entspricht der statistischen Verteilung (1:4:4). Die auf nur eine der vier gleich wahrscheinlichen Bindungsisomerisierungen von **2** bezogene Geschwindigkeitskonstante^[8] beträgt $k_{\text{iso}} = 38 (\pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bei $24.5 (\pm 1)^\circ\text{C}$. Ein Parallelversuch mit verdoppelter Konzentration liefert innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Wert; die Isomerisierung ist also im inerten Lösungsmittel eine Reaktion erster Ordnung^[9].



Die sehr rasche Bildung von **2** aus **1** ermöglicht eine unabhängige Geschwindigkeitsmessung mit irreversibler Versuchsführung. Das sofort nach der Vereinigung des Nickelkomplexes **1** (0.175 M) mit *p*-Toluidin (3.73 M) in DCCl₃ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur den Nickelkomplex **2**. Primärprodukte (z. B. **3**) der Bindungsisomerisierung treten nur noch in verschwindenden Stationärkonzentrationen auf, weil sie mit dem überschüssigen *p*-Toluidin sofort und nahezu vollständig unter Substitution der aus dem Chelat freigesetzten, jetzt exocyclischen Phenyliminogruppe zu **5** reagieren. Das wiederholte Wechselspiel von Bindungsisomerisierung und exocyclischer Substitution führt über drei weitere Zwischenprodukte^[8] schließlich zu **6** als einzigem Endprodukt^[7c,10]. Das Anwachsen des Methylsignals ($\delta = +26.6$) für die koordinierte *p*-Tolyliminogruppe auf Kosten des Signals ($\delta = -11.4$) für die *p*-Wasserstoffatome in **2**^[7a] wird zeitlich verfolgt und liefert $k_{\text{iso}} = 64 (\pm 20) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, wenn man für jede der denkbaren Bindungsisomerisierungen die gleiche Geschwindigkeitskonstante annimmt. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßfehlergrenzen mit dem obigen Wert überein und belegt, daß freies *p*-Toluidin die Bindungsisomerisierung nicht meßbar beschleunigt.

Da man demgemäß auch den in beiden Versuchen benutzten Solventien keine katalytisch wirksame Donorqua-

lität zubilligen wird, schlagen wir vor, daß die Bindungsisomerisierungen durch monomolekularen Bruch der N⁵Ni-Bindung in **2** eingeleitet werden^[11]. Da die anschließende C²C³-Rotation vermutlich in die freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger = 26.0 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$) der Bindungsisomerisierung eingeht, bedeutet die zu k_{iso} ähnliche Geschwindigkeitskonstante der Konfigurationsumkehrung^[3] keinen Beweis für einen ähnlichen Mechanismus beider Reaktionen^[9], zeigt eine derartige Möglichkeit jedoch auf.

Eingegangen am 16. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 14. März 1984 [Z 657]

- [1] E. A. Halevi, R. Knorr, *Angew. Chem.* **94** (1982) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 288; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 622.
- [2] R. Knorr, F. Ruf, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5424.
- [3] RG-Konstante $6 (\pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C in DCCl₃ (siehe [4]).
- [4] F. Ruf, Dissertation, Universität München 1983.
- [5] a) Ligand von **1**: R. Knorr, A. Weiß, *Chem. Ber.* **115** (1982) 139; b) Nickelkomplex **1**, Fp = 256–258°C; A. Weiß, Dissertation, Universität München 1976.
- [6] Arbeitsvorschrift [4]: Zu 100 mg (0.14 mmol) **1** [5] in 5 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ gibt man 420 mg (3.9 mmol) *p*-Toluidin und entfernt nach 5 min bei Raumtemperatur das Solvens rasch und ohne Erhitzen im Rotationsverdampfer. Der kristalline Rückstand wird aus kalter Benzollösung mit wasserfreiem Ethanol gefällt und gut ausgewaschen: Rohausbeute ca. 90% **2**, Fp = 241.5–243°C.
- [7] ¹H-NMR (DCCl₃, TMS int.): a) **2**: $\delta = +25.7$ (8 *m*-H von C₆H₅), +8.6 (2 H-4'), +8.0 (4 *m*-H von *p*-Tolyl), +6.7 und –2.2 (2 *p*-CH₃ und 4 *o*-H von *p*-Tolyl), –6.6 und –11.4 (8 *o*-H und 4 *p*-H von C₆H₅). – b) Gleichgewichtsgemisch **2/3/4**: Wie bei **2** mit veränderten Intensitäten und zusätzlich $\delta = +26.4$ (zwei nichtaufgelöste Methylsingulets von koordiniertem *p*-Tolylimino) und +0.3 (t mit $^3J = 7 \text{ Hz}$, *p*-H von exocyclischem C₆H₅). – c) **6**: $\delta = +37.1$ (2 H-2, 2 H-4), +26.6 und +25.6 (4 *p*-CH₃ und 8 *m*-H von koordiniertem *p*-Tolylimino), +7.8, +6.7 und –2.2 (4 *m*-H, 2 *p*-CH₃ und 4 *o*-H von exocyclischem *p*-Tolyl), –6.7 (8 *o*-H von koordiniertem Tolylimino).
- [8] Formalkinetische Formulierung in [4].
- [9] Das Problem der Intermolekularität bei der nach ähnlichem Konzept studierten Bindungsisomerisierung eines oktaedrischen Cobalt(III)-tris(acetylacetonats) tritt also hier nicht auf: Vgl. J. P. Collman, J.-Y. Sun, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1273; F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., Wiley, New York 1967, S. 319, 320.
- [10] Isolierung von **6**: Nach Abziehen von *p*-Toluidin im Hochvakuum löst man den Rückstand in wasserfreiem Benzol und fällt **6** mit wasserfreiem Ethanol; Fp (Rohprodukt) = 276–279°C. – Unabhängige Synthese von **6**: Ausb. 79%, Fp = 296–298°C, Spektren identisch.
- [11] Vgl. dazu den „swinging-gate“-Mechanismus eines planaren Pd-Chelats, an dem allerdings Solvens beteiligt ist: W. G. Rohly, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7939. – Anstelle einer Zwischenstufe mit trikoordiniertem Nickel könnte man auf Vorschlag eines Gutachters auch die vorübergehende Bildung von $\sigma(\text{N}^1)\text{-}\pi(\text{Azaallyl})$ chelaten annehmen, in denen das Nickelatom zunächst an das $\pi(\text{C}^3\text{C}^4\text{N}^3)$ - und dann an das $\pi(\text{C}^2\text{C}^4\text{N}^3)$ -System gebunden ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen ist noch nicht möglich.

Bindungsverhältnisse in kristallinem SeF₄ und TeF₄**

Von Rüdiger Kniep*, Lutz Korte, Rainer Krysch und Wolfgang Poll

Selentetrafluorid :SeF₄ liegt in Lösung pseudo-trigonalbipyramidal vor; die Moleküle sind mit steigender Konzentration zunehmend über intermolekulare Fluorbrücken assoziiert^[1]. Uns gelang es nun, die Kristallstruktur von SeF₄ zu bestimmen und Aussagen über die Art der intermolekularen Wechselwirkungen und die Molekülstruktur im Kristall zu machen. Von vornherein war nicht auszuschließen, daß auch kristallines SeF₄ wie TeF₄^[2] polymer ist. Da die Strukturanalyse von TeF₄^[2] (Filmtechnik) nur zu relativ ungenauen Bindungslängen und -winkeln führte,

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. L. Korte, Dipl.-Chem. R. Krysch, Dr. W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

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

haben wir die Kristallstruktur von TeF_4 erneut bestimmt. Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse in SeF_4 und TeF_4 ist damit aussagekräftiger.

SeF_4 und TeF_4 wurden durch Umsetzungen von SeO_2 bzw. TeO_2 mit SF_4 im Autoklaven hergestellt^[3,4] und anschließend durch Destillation bzw. Vakuumsublimation gereinigt. Einkristalle zur Strukturanalyse wurden im Falle von TeF_4 ($F_p = 130^\circ\text{C}$) bereits bei der Sublimation erhalten, im Falle von SeF_4 ($F_p = -10^\circ\text{C}$) auf dem Einkristalldiffraktometer aus der Schmelze gezüchtet. Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Messung der Reflexintensitäten wurde an beiden Verbindungen bei -110°C vorgenommen. SeF_4 und TeF_4 kristallisieren mit ähnlicher Gittermetrik in der Raumgruppe $P2_12_12_1$; auffallend ist jedoch, daß die c -Achse in TeF_4 wesentlich kürzer ist als in SeF_4 ^[5].

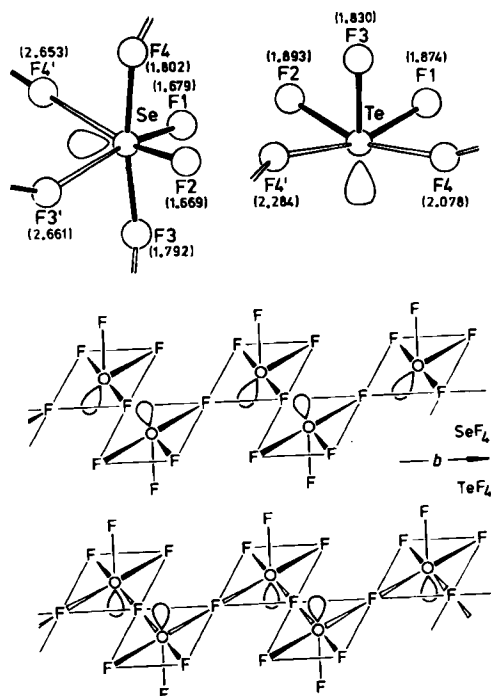


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur und Koordination in SeF_4 (links) und TeF_4 (rechts) mit Angaben der Bindungslängen (Standardabweichungen 0.006 bzw. 0.005 Å). Bindungswinkel (Standardabweichungen 0.3 bzw. 0.2°): F_1SeF_2 96.9, F_1SeF_3 85.7, F_1SeF_4 87.2, $\text{F}_1\text{SeF}_3'$ 171.0, $\text{F}_1\text{SeF}_4'$ 77.1, F_2SeF_3 85.5, F_2SeF_4 87.5, $\text{F}_2\text{SeF}_3'$ 78.5, $\text{F}_2\text{SeF}_4'$ 169.5, F_3SeF_4 169.3, $\text{F}_3\text{SeF}_3'$ 86.3, $\text{F}_3\text{SeF}_4'$ 102.5, $\text{F}_4\text{SeF}_3'$ 100.3, $\text{F}_4\text{SeF}_4'$ 83.6, $\text{F}_3'\text{SeF}_4'$ 108.6, $\text{SeF}_3\text{Se}'$ 150.1, $\text{SeF}_4\text{Se}''$ 139.9. – F_1TeF_2 86.8, F_1TeF_3 87.6, F_1TeF_4 83.9, $\text{F}_1\text{TeF}_4'$ 162.5, F_2TeF_3 84.2, F_2TeF_4 161.3, $\text{F}_2\text{TeF}_4'$ 88.2, F_3TeF_4 79.2, $\text{F}_3\text{TeF}_4'$ 75.3, $\text{F}_4\text{TeF}_4'$ 95.9, $\text{TeF}_4\text{Te}'$ 154.1. – Unten: Polymere Struktur in TeF_4 , sowie Lage und Abfolge von Monomeren in einem entsprechenden Ausschnitt der SeF_4 -Struktur (schematische Darstellung).

In Abbildung 1 sind oben Molekülstruktur und Koordination der Verbindungen dargestellt. Selen bindet in SeF_4 vier Fluoratome derart, daß unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Selen eine verzerrte pseudo-trigonale Bipyramide mit längeren axialen Se-F-Bindungen resultiert. In Einklang mit dem Elektronenpaarabstoßungs(VSEPR)-Modell ist die Anordnung $\text{F}_{ax}\text{-Se-F}_{ax}$ nicht linear, sondern zu der dem freien Elektronenpaar abgewandten Seite gewinkelt (169.3°); ebenso ist der Winkel $\text{F}_{eq}\text{-Se-F}_{eq}$ kleiner als 120° . Über die axialen Fluoratome wird die Koordination benachbarter Moleküle in zweiter Sphäre erhöht (verzerrt oktaedrische Fluorkoordination); die intermolekularen Wechselwirkungen sind nach der Größe ihres $\text{F} \cdots \text{Se}$ -Abstandes als so schwach einzustufen, daß sie die Bindungsverhältnisse im SeF_4 -Molekül nicht si-

gnifikant beeinflussen. Anders liegen die Verhältnisse bei TeF_4 (siehe auch ^[2]). Hier bindet Tellur fünf Fluoratome (verzerrte tetragonale Pyramide), von denen zwei (*cis*-ständig in der tetragonalen Ebene) mit jeweils einem weiteren benachbarten Telluratome verbrücken. Die Brückenbindungen sind zwar länger als die terminalen Bindungen, jedoch deutlich kürzer als die intermolekularen $\text{F} \cdots \text{Se}$ -Kontakte in SeF_4 . Es ist zu erwarten, daß das freie Elektronenpaar am Tellur eine pseudo-oktaedrische Koordination des Zentralatoms vervollständigt; in Übereinstimmung damit befindet sich das Telluratome 0.3 Å unterhalb der Ebene der vier Fluoratome. Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen in kristallinem SeF_4 und TeF_4 können auf den jeweiligen Hybridisierungsgrad des Chalkogens zurückgeführt und im Sinne von sp^3d - (SeF_4 ; pseudo-trigonal-bipyramidal) bzw. sp^3d^2 -Zuständen (TeF_4 ; pseudo-oktaedrisch) beschrieben werden.

Die in Richtung [010] verlaufende polymere Struktur von TeF_4 sowie Lage und Abfolge von SeF_4 -Monomeren in einem entsprechenden (ebenfalls in [010]-Richtung verlaufenden) Ausschnitt der SeF_4 -Struktur sind in Abbildung 1 unten schematisch dargestellt. Die Verkürzung der c -Achse in TeF_4 beruht auf den starken Fluorbrücken innerhalb des polymeren Strukturverbandes. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Anordnungen der Strukturelemente von SeF_4 und TeF_4 in den [010]-Richtungen besteht auch für die dreidimensionalen Kristallverbände. Es ist nicht auszuschließen, daß bei SeF_4 durch weitere (druckinduzierte) Annäherung der axialen Fluoratome an Selenatome benachbarter Moleküle eine Strukturumwandlung möglich ist, bei der die Struktur von TeF_4 entsteht.

Die chemische Ähnlichkeit von SeF_4 und SF_4 ^[6] scheint eine weitere Bestätigung in der – allerdings bis -160°C fehlgeordneten – Kristallstruktur von SF_4 zu erhalten^[7]; danach ist eine Bildung von fluorverbrückten Assoziaten in kristallinem SF_4 nicht anzunehmen.

Eingegangen am 26. August 1983,
in veränderter Fassung am 23. März 1984 [Z 532]

- [1] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 12.
- [2] A. J. Edwards, F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2977.
- [3] A. L. Oppgard, W. C. Smith, E. L. Muetterties, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3853.
- [4] D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1926.
- [5] Kristallographische Angaben: SeF_4 : 1220 (1378) Reflexe; $R = 5.9\%$; $P2_12_12_1$; $a = 5.169(1)$, $b = 5.548(1)$, $c = 11.345(2)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.16$ g/cm³. – TeF_4 : 1525 (1608) Reflexe; $R = 6.0\%$; $P2_12_12_1$; $a = 5.214(4)$, $b = 6.229(5)$, $c = 9.414(7)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 4.37$ g/cm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 186.
- [7] L. Korte, Dissertation, Universität Düsseldorf 1983.

$[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_4(\mu\text{-S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$, eine Verbindung mit cubanähnlichem Mo_4S_4 -Cluster

Von Thomas C. W. Mak, Khalid S. Jasim und Chung Chieh*

Molybdän und Eisen sind die wichtigsten Übergangsmetalle in Nitrogenase, dem maßgebenden Enzym für die

* Prof. Dr. C. Chieh, Dr. K. S. Jasim
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
University of Waterloo
Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1
Prof. Dr. T. C. W. Mak
The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories