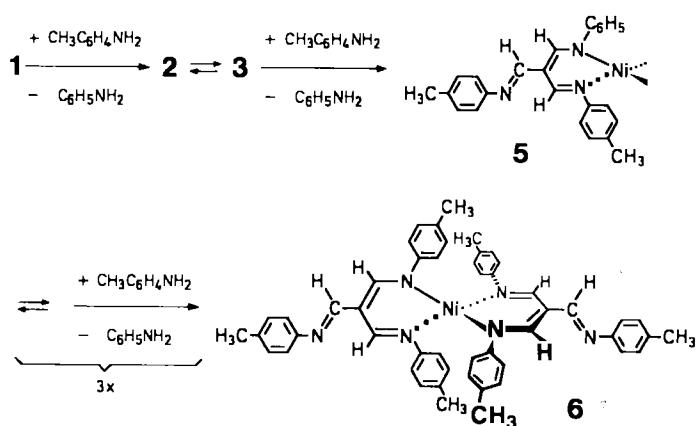


nare (nicht nachweisbare) Form gebildet wird. Wir zeigen nun durch Nachweis der Bindungsisomerisierung von **2** zu **3** und **4**, daß eine spontane Chelatöffnung möglich ist.

Der Austausch der beiden exocyclischen Phenylimino-Substituenten von **1**<sup>[5]</sup> gegen *p*-Tolylimino-Substituenten unter Bildung von **2** ist nach weniger als 5 min bei Raumtemperatur abgeschlossen<sup>[6]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[7a]</sup> des isolierten und in  $\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3$  (3:1) gelösten Nickelkomplexes **2**, das zunächst keine Fremdsignale zeigt, gibt sich der Eintritt der *p*-Tolyliminomethylgruppen in den Chelatring im Laufe mehrerer Tage durch ein neues, später ein zweites Methy singulett<sup>[7b]</sup> für **3** und **4** sowie ein neues Tripl ett für das *p*-Wasserstoffatom der zuvor koordinierten Phenyliminogruppe zu erkennen. Den Verbrauch von **2** mißt man durch die Intensitätsverminderung des Methy singulett der exocyclischen Tolyliminogruppen und der *p*-Absorption der koordinierten Phenyliminogruppen<sup>[7a]</sup>. 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<sup>[8]</sup> 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 Fehlertgrenze den gleichen Wert; die Isomerisierung ist also im inerten Lösungsmittel eine Reaktion erster Ordnung<sup>[9]</sup>.



Die sehr rasche Bildung von **2** aus **1** ermöglicht eine unabhängige Geschwindigkeitsmessung mit irreversibler Ver suchsführung. Das sofort nach der Vereinigung des Nickelkomplexes **1** (0.175 M) mit *p*-Toluidin (3.73 M) in  $\text{DCCl}_3$  aufgenommene <sup>1</sup>H-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<sup>[8]</sup> schließlich zu **6** als einzigem Endprodukt<sup>[7c, 10]</sup>. Das Anwachsen des Methy singulett ( $\delta = +26.6$ ) für die koordinierte *p*-Tolyliminogruppe auf Kosten des Signals ( $\delta = -11.4$ ) für die *p*-Wasserstoffatome in **2**<sup>[7a]</sup> 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 Meßfehlertgrenzen 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  $\text{N}^5\text{Ni}$ -Bindung in **2** eingeleitet werden<sup>[11]</sup>. Da die anschließende  $\text{C}^2\text{C}^3$ -Rotation vermutlich in die freie Aktivierungs enthalpie ( $\Delta G^+ = 26.0 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$ ) der Bindungsisomerisierung eingeht, bedeutet die zu  $k_{\text{iso}}$  ähnliche Geschwindigkeitskonstante der Konfigurationsumkehrung<sup>[3]</sup> keinen Beweis für einen ähnlichen Mechanismus beider Reaktionen<sup>[9]</sup>, 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  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{DCCl}_3$  (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**,  $\text{Fp} = 256\text{--}258^\circ\text{C}$ : A. Weiß, Dissertation, Universität München 1976.
- [6] Arbeitsvorschrift [4]: Zu 100 mg (0.14 mmol) **1** [5] in 5 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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**,  $\text{Fp} = 241.5\text{--}243^\circ\text{C}$ .
- [7] <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{DCCl}_3$ , TMS int.): a) **2**:  $\delta = +25.7$  (8 m-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $+8.6$  (2 H-4'),  $+8.0$  (4 m-H von *p*-Tolyl),  $+6.7$  und  $-2.2$  (2 *p*-CH<sub>3</sub> und 4 *o*-H von *p*-Tolyl),  $-6.6$  und  $-11.4$  (*o*-H und 4 *p*-H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). - b) Gleichgewichtsgemisch **2**/**3**/**4**: Wie bei **2** mit veränderten Intensitäten und zusätzlich  $\delta = +26.4$  (zwei nicht aufgelöste Methy singulett von koordiniertem *p*-Tolylimino) und  $+0.3$  (mit  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , *p*-H von exocyclischem  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). - c) **6**:  $\delta = +371$  (2 H-2, 2 H-4),  $+26.6$  und  $+25.6$  (4 *p*-CH<sub>3</sub> und 8 m-H von koordiniertem *p*-Tolylimino),  $+7.8$ ,  $+6.7$  und  $-2.2$  (4 m-H, 2 *p*-CH<sub>3</sub> und 4 *o*-H von exocyclischem *p*-Tolyl),  $-6.7$  (*o*-H von koordiniertem Tolylimino).
- [8] Formalkinetische Formulierung in [4].
- [9] Das Problem der Intermolekulärität 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;  $\text{Fp}$  (Rohprodukt) =  $276\text{--}279^\circ\text{C}$ . - Unabhängige Synthese von **6**: Ausb. 79%,  $\text{Fp} = 296\text{--}298^\circ\text{C}$ , 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  $\pi(\text{C}^3\text{C}^4\text{N}^5)$ -System gebunden ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen ist noch nicht möglich.

## Bindungsverhältnisse in kristallinem $\text{SeF}_4$ und $\text{TeF}_4$ \*\*

Von Rüdiger Kniep\*, Lutz Korte, Rainer Kryschi und Wolfgang Poll

Selentetrafluorid : $\text{SeF}_4$  liegt in Lösung pseudo-trigonal-bipyramidal vor; die Moleküle sind mit steigender Konzentration zunehmend über intermolekulare Fluorbrücken assoziiert<sup>[1]</sup>. Uns gelang es nun, die Kristallstruktur von  $\text{SeF}_4$  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  $\text{SeF}_4$  wie  $\text{TeF}_4$ <sup>[2]</sup> polymer ist. Da die Strukturanalyse von  $\text{TeF}_4$ <sup>[2]</sup> (Filmtechnik) nur zu relativ ungenauen Bindungslängen und -winkeln führte,

[\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. L. Korte, Dipl.-Chem. R. Kryschi, 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  $\text{TeF}_4$  erneut bestimmt. Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse in  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  ist damit aussagekräftiger.

$\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  wurden durch Umsetzungen von  $\text{SeO}_2$  bzw.  $\text{TeO}_2$  mit  $\text{SF}_4$  im Autoklaven hergestellt<sup>[3,4]</sup> und anschließend durch Destillation bzw. Vakuumsublimation gereinigt. Einkristalle zur Strukturanalyse wurden im Falle von  $\text{TeF}_4$  ( $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$ ) bereits bei der Sublimation erhalten, im Falle von  $\text{SeF}_4$  ( $\text{Fp} = -10^\circ\text{C}$ ) auf dem Einkristalldiffraktometer aus der Schmelze gezüchtet. Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Messung der Reflexintensitäten wurde an beiden Verbindungen bei  $-110^\circ\text{C}$  vorgenommen.  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  kristallisieren mit ähnlicher Gittermetrik in der Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ ; auffallend ist jedoch, daß die  $c$ -Achse in  $\text{TeF}_4$  wesentlich kürzer ist als in  $\text{SeF}_4$ <sup>[5]</sup>.

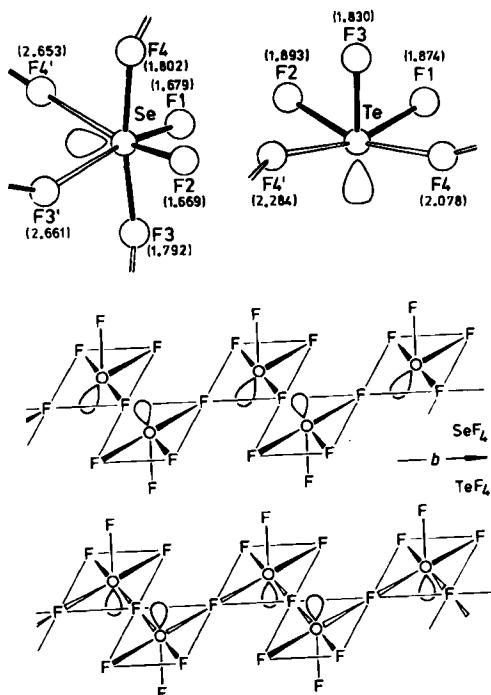


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur und Koordination in  $\text{SeF}_4$  (links) und  $\text{TeF}_4$  (rechts) mit Angaben der Bindungslängen (Standardabweichungen 0.006 bzw. 0.005 Å). Bindungswinkel (Standardabweichungen 0.3 bzw. 0.2°):  $\text{F1SeF2}$  96.9,  $\text{F1SeF3}$  85.7,  $\text{F1SeF4}$  87.2,  $\text{F1SeF4'}$  171.0,  $\text{F1SeF4''}$  77.1,  $\text{F2SeF3}$  85.5,  $\text{F2SeF4}$  87.5,  $\text{F2SeF3'}$  78.5,  $\text{F2SeF4'}$  169.5,  $\text{F3SeF4}$  169.3,  $\text{F3SeF3'}$  86.3,  $\text{F3SeF4'}$  102.5,  $\text{F4SeF3'}$  100.3,  $\text{F4SeF4'}$  83.6,  $\text{F3'SeF4'}$  108.6,  $\text{SeF3'Se'}$  150.1,  $\text{SeF4Se'}$  139.9. –  $\text{F1TeF2}$  86.8,  $\text{F1TeF3}$  87.6,  $\text{F1TeF4}$  83.9,  $\text{F1TeF4'}$  162.5,  $\text{F2TeF3}$  84.2,  $\text{F2TeF4}$  161.3,  $\text{F2TeF4'}$  88.2,  $\text{F3TeF4}$  79.2,  $\text{F3TeF4'}$  75.3,  $\text{F4TeF4'}$  95.9,  $\text{TeF4Te'}$  154.1. – Unten: Polymere Struktur in  $\text{TeF}_4$ , sowie Lage und Abfolge von Monomeren in einem entsprechenden Ausschnitt der  $\text{SeF}_4$ -Struktur (schematische Darstellung).

In Abbildung 1 sind oben Molekülstruktur und Koordination der Verbindungen dargestellt. Selen bindet in  $\text{SeF}_4$  vier Fluoratome derart, daß unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaars am Selen eine verzerrte pseudo-trigonale Bipyramide mit längeren axialen Se-F-Bindungen resultiert. In Einklang mit dem Elektronenpaarabstoffsungs(VSEPR)-Modell ist die Anordnung  $\text{F}_{\text{ax}}\text{-Se-}\text{F}_{\text{ax}}$  nicht linear, sondern zu der dem freien Elektronenpaar abgewandten Seite gewinkelt ( $169.3^\circ$ ); ebenso ist der Winkel  $\text{F}_{\text{eq}}\text{-Se-}\text{F}_{\text{eq}}$  kleiner als  $120^\circ$ . 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  $\text{SeF}_4$ -Molekül nicht si-

gnifikant beeinflussen. Anders liegen die Verhältnisse bei  $\text{TeF}_4$  (siehe auch<sup>[2]</sup>). Hier bindet Tellur fünf Fluoratome (verzerrte tetragonale Pyramide), von denen zwei (*cis*-ständig in der tetragonalen Ebene) mit jeweils einem weiteren benachbarten Telluratom verbrücken. Die Brückenbindungen sind zwar länger als die terminalen Bindungen, jedoch deutlich kürzer als die intermolekularen  $\text{F}\cdots\text{Se}$ -Kontakte in  $\text{SeF}_4$ . Es ist zu erwarten, daß das freie Elektronenpaar am Tellur eine pseudo-oktaedrische Koordination des Zentralatoms vervollständigt; in Übereinstimmung damit befindet sich das Telluratom 0.3 Å unterhalb der Ebene der vier Fluoratome. Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen in kristallinem  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  können auf den jeweiligen Hybridisierungsgrad des Chalkogens zurückgeführt und im Sinne von  $\text{sp}^3\text{d}$ - ( $\text{SeF}_4$ ; pseudo-trigonal-bipyramidal) bzw.  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -Zuständen ( $\text{TeF}_4$ ; pseudo-oktaedrisch) beschrieben werden.

Die in Richtung [010] verlaufende polymere Struktur von  $\text{TeF}_4$  sowie Lage und Abfolge von  $\text{SeF}_4$ -Monomeren in einem entsprechenden (ebenfalls in [010]-Richtung verlaufenden) Ausschnitt der  $\text{SeF}_4$ -Struktur sind in Abbildung 1 unten schematisch dargestellt. Die Verkürzung der  $c$ -Achse in  $\text{TeF}_4$  beruht auf den starken Fluorbrücken innerhalb des polymeren Strukturverbandes. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Anordnungen der Strukturelemente von  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  in den [010]-Richtungen besteht auch für die dreidimensionalen Kristallverbände. Es ist nicht auszuschließen, daß bei  $\text{SeF}_4$  durch weitere (druckinduzierte) Annäherung der axialen Fluoratome an Selenatome benachbarter Moleküle eine Strukturumwandlung möglich ist, bei der die Struktur von  $\text{TeF}_4$  entsteht.

Die chemische Ähnlichkeit von  $\text{SeF}_4$  und  $\text{SF}_4$ <sup>[6]</sup> scheint eine weitere Bestätigung in der – allerdings bis  $-160^\circ\text{C}$  fehlgeordneten – Kristallstruktur von  $\text{SF}_4$  zu erhalten<sup>[7]</sup>; danach ist eine Bildung von fluorverbrückten Assoziaten in kristallinem  $\text{SF}_4$  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. Oppenard, W. C. Smith, E. L. Muettteries, 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:  $\text{SeF}_4$ : 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/cm<sup>3</sup>. –  $\text{TeF}_4$ : 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/cm<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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 $\text{Mo}_4\text{S}_4$ -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