

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

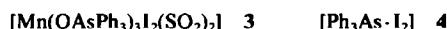
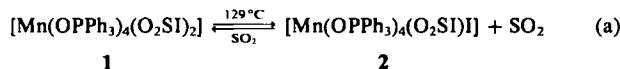
Struktur von Triphenylarsan-Diiod $[\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{I}_2]$, einer Verbindung, die beim thermischen Zerfall von $[\text{Mn}(\text{OAsPh}_3)_3\text{I}_2(\text{SO}_2)_2]$ entsteht**

Von Charles A. McAuliffe*, Brian Beagley,

George A. Gott, Anthony G. Mackie,

Philomena P. MacRory und Robin G. Pritchard

Unser Interesse an der Koordination kleiner Moleküle wie Schwefeldioxid^[11] an Komplexe des Typs $[\text{MnX}_2(\text{PR}_3)]$ führte uns zur Untersuchung anderer Mangan(II)-Systeme. Kürzlich konnten wir zeigen, daß SO_2 „semireversibel“ an den Komplex $[\text{Mn}(\text{OPPh}_3)_4(\text{O}_2\text{SI})_2]$ bindet [Gl. (a)]^[2].



Eine ähnliche Reaktion wie zur Darstellung von 1 haben wir dann mit MnI_2 und OAsPh_3 durchgeführt. Bei Zugabe von Schwefeldioxid zur Suspension einer $\text{MnI}_2/\text{OAsPh}_3$ -Mischung in Propylacetat ändert sich die Farbe von beige nach orange, und bei dem isolierten Feststoff handelt es sich nach den analytischen Daten um den SO_2 -Komplex 3. Für 3 wurden folgende IR-Daten registriert: $\bar{\nu}(\text{O=As}) = 875 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{SO}) = 1248, 1080 \text{ cm}^{-1}$. Um zu prüfen, ob die Bindung von SO_2 in 3 reversibel ist, wurde der Komplex 3 im Vakuum auf ca. 100°C erhitzt; dabei schieden sich an den kalten Teilen des Gefäßes rotviolette Kristalle ab, bei denen es sich nach einer Elementaranalyse ($\text{C}, \text{H}, \text{I}$) und einer Röntgen-Strukturanalyse^[3] um den I_2 -Komplex $[\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{I}_2]$ 4 handelt. Die Molekülstruktur von 4 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Obwohl bereits viele andere Charge-Transfer-Komplexe mit Iod bekannt sind^[4], ist $[\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{I}_2]$ 4 die erste kristallographisch charakterisierte Verbindung mit einer As-I-I-Einheit. Das VIS-Spektrum von 4 in Toluol mit Absorptionsen bei $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12\,200$) und 485 nm ($\epsilon = 850$) ist typisch für Iod-Charge-Transfer-Komplexe. Versuche zur direkten Darstellung des Komplexes aus Ph_3As und I_2 in Ethanol, Aceton oder Toluol schlügen fehl.

[*] Prof. Dr. C. A. McAuliffe, Dr. B. Beagley, Dr. G. A. Gott,

A. G. Mackie, P. P. MacRory, Dr. R. G. Pritchard

Department of Chemistry,

University of Manchester Institute of Science and Technology

Manchester, M60 1QD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Stipendium für G. A. G.) und vom nordirischen Erziehungsministerium (Stipendium für P. P. M.) gefördert.

Das Molekül enthält eine schwach geknickte As-I-I-Einheit mit drei am As-Atom asymmetrisch angeordneten Phenylringen (As1-I2-I1 174.8(1)°). Die schwache Abknickung ist typisch für Diiodkomplexe^[5-9]. Mit ihr einher geht eine Aufweitung des Winkels C13-As1-I2 auf 119.2(3)°. Diese Aufweitung ist nicht auf intramolekulare sterische Effekte zurückzuführen, denn die kürzesten intramolekularen Kontakte (ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome) betreffen die Phenylringe mit C1 und C7 [I2 ··· C1 3.74(1), I2 ··· C12 3.74(1) Å]. Die I-I-Bindung ist länger

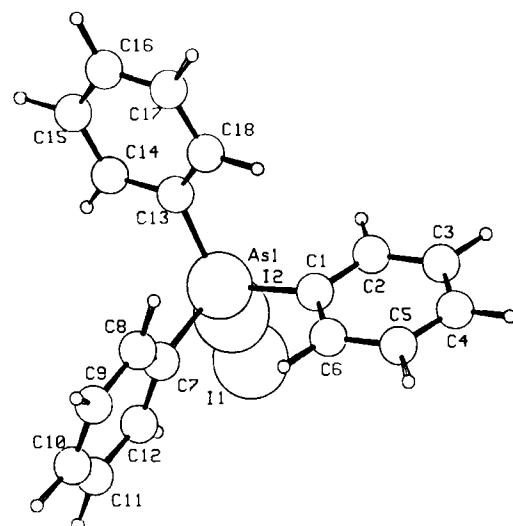


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{I}_2]$ 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-I2 3.005(1), I2-As1 2.64(1); I1-I2-As1 174.8(1), I2-As1-C1-C2 48.5(8), I2-As1-C7-C8 = 169.6(7), I2-As1-C13-C14 49.8(9).

als im freien I_2 -Molekül (2.660 Å), was auf das freie Elektronenpaar am Arsenatom zurückzuführen ist, welches mit dem leeren antibindenden σ_u -Orbital der I_2 -Einheit wechselwirkt. Mit 3.005(1) Å liegt die Bindungslänge an der oberen Grenze für ungeladene Diiod-Komplexe^[5-9]; sie wird nur von einigen Triiodid- und Pseudo-Triiodid-Ionen überschritten^[10,11]. Die I-I-Bindungslängen einiger I_2 -Komplexe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Schwächung der I-I-Bindung wird durch eine As-I-Bindung ausgeglichen, bei der es sich zwar nicht um die bisher kürzeste handelt, die aber mit denen anderer Iodarsan-Verbindungen vergleichbar ist^[12-14].

Tabelle 1. Vergleich von I-I-Bindungslängen in einigen Diiodkomplexen.

Verbindung	I-I [Å]	Lit.
I_2	2.660	
$\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{I}_2$	3.005	
9-Cyclohexyladenin · I_2	2.764	[5]
1,4-Dithian · 2I_2	2.787	[6a]
1,4-Diselenan · 2I_2	2.870	[6b]
Hexamethylenetetramin · I_2	2.830	[7]
Hexamethylenetetramin · 2I_2	2.791, 2.771	[7]
N,N' -Ethylenthiobornstoff · 2I_2	3.147	[8]
(Dithizone) ₂ · 7I_2	3.215	[8]
(Ethylenthiobornstoff) ₃ · 3I_2	2.984	[8]
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{I}_2]$	2.804	[9]

Diese Beobachtungen sind aus mehreren Gründen interessant: Während sich SO_2 an $[\text{Mn}(\text{OPPh}_3)_4\text{I}_2]$ unter Bil-

dung des Bisaddukts $[\text{Mn}(\text{OPPh}_3)_4(\text{O}_2\text{SI})_2]$ 1 addiert, reagiert das vermutlich intermediär auftretende $[\text{Mn}(\text{OAsPh}_3)_4\text{I}_2]$ mit SO_2 unter $\text{Ph}_3\text{AsO}/\text{SO}_2$ -Austausch zu „ $[\text{Mn}(\text{OAsPh}_3)_4\text{I}_2(\text{SO}_2)_2]$ “ 3. Wichtiger noch ist die Beobachtung, daß das mangangebundene SO_2 anscheinend aktiviert ist und Ph_3AsO leicht reduziert, wobei in einer komplizierten Reaktion 4 entsteht. Während die Reduktion von Organoarsan(v)-oxiden zu Organoarsan(III)-Verbindungen in stark sauren Medien wohl bekannt ist^[15], legen unsere Beobachtungen nahe, daß die Aktivierung von SO_2 durch das Metall diesen Vorgang stark unterstützt.

Eingegangen am 27. August,
ergänzte Fassung am 27. November 1986 [Z 1909]

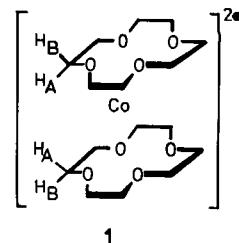
- [1] D. S. Barratt, C. G. Benson, G. A. Gott, C. A. McAuliffe, S. P. Tanner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2661.
- [2] G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1283.
- [3] Röntgen-Strukturanalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{AsI}_2$, $M = 560.05$, $T = 293 \text{ K}$, orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12$, (Nr. 19), $a = 10.990(4)$, $b = 12.056(4)$, $c = 13.963(3) \text{ \AA}$, $V = 1850.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{her.}} = 2.01 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1048$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.04 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und verfeinert (SHELX). Anisotrope thermische Parameter für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome in berechneten Positionen. $R = 0.043$, $R_w = 0.051$ für $w = 0.6584 / (\sigma^2(F_{\text{obs}}) + 0.0005 F^2)$ für 2880 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 940–943.
- [5] D. Van der Heij, *J. Cryst. Mol. Struct.* 3 (1973) 249.
- [6] a) G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 727; b) 14 (1961) 940.
- [7] H. Pritzkow, *Acta Crystallogr.* B31 (1975) 1589.
- [8] F. H. Herbstein, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2367.
- [9] H. Hartl, S. Steidl, *Z. Naturforsch.* B32 (1977) 6.
- [10] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* B28 (1972) 1331.
- [11] R. Fröhlich, K. F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 50.
- [12] K. Henrick, C. L. Raston, A. H. White, S. B. Wild, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2417.
- [13] J. Willemse, J. A. Cras, W. P. Bosman, J. J. Steggerda, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 99 (1980) 65.
- [14] R. Kniep, H. D. Reski, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1982) L83.
- [15] Siehe z. B. E. R. H. Jones, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1958, 294.

1D- und 2D-NMR-Untersuchungen zum Sprungmechanismus von Co^{II} -Ionen in [12]Krone-4-Stapeln**

Von Franz L. Dickert*, Wolfgang Gmeiner,
Walter Gumbrecht und Harald Meißner
Dr. Heinz Kimmel zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Kronenether [12]Krone-4 ([12]K4) bildet mit zweiwertigen Metallionen wie Mg^{II} , Co^{II} , Ni^{II} und Fe^{II} Sandwichkomplexe^[1,2] der Zusammensetzung $[\text{M}^{II}([\text{12}]K4)_2]^{2\ominus}$. Die Protonen der CH_2 -Gruppen im koordinierten [12]K4 sind chemisch nicht äquivalent^[2], so daß sich trotz identischer Anordnung beider [12]K4-Liganden in Komplexen wie 1 zwei $^1\text{H-NMR}$ -Signale ergeben, die bei 1 aufgrund

des paramagnetischen Zentralions sehr große chemische Verschiebungen haben (Abb. 1, Signale ④ und ⑤). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird jedoch nur ein Signal^[2] beobachtet. Um schnelle Fluktuationen innerhalb der Liganden anzudeuten^[2], werden die chemisch jeweils äquivalenten Protonen in den Kronenethern durch Ringe symbolisiert (Abb. 3, Ringe A und B).



1

Bei Zugabe von freiem Kronenether [12]K4 zu einer Lösung von $[\text{Co}^{II}([\text{12}]K4)_2][\text{ClO}_4]_2$ in deuteriertem Nitromethan macht sich der Ligandenaustausch [Gl. (a)] durch $^1\text{H-NMR}$ -Linienverbreiterungen bemerkbar (Abb. 1). Die Koordination von Nitromethan lässt sich ausschließen, da man für das Solvens nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal erhält. Wie die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite dieses Signals zeigt, liegt auch kein schneller Austauschprozeß vor^[3]. Nach Leitfähigkeitsmessungen findet auch keine Koordination von Perchlorat-Ionen statt^[3].



1



1'

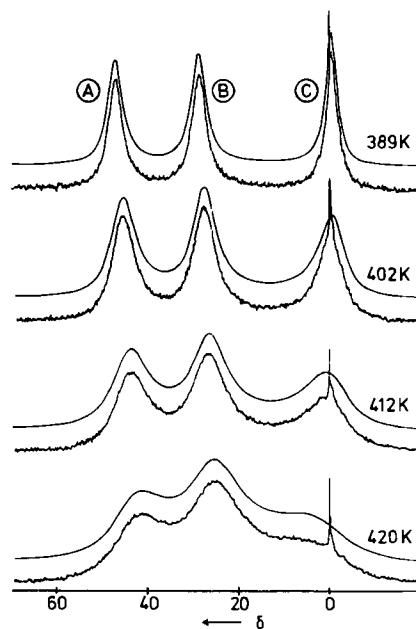


Abb. 1. Experimentelle und simulierte 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 0.4 M $[\text{Co}^{II}([\text{12}]K4)_2][\text{ClO}_4]_2$ und 0.38 M [12]K4 in CD_3NO_2 . ④, ⑤: Signale von koordiniertem [12]K4; ⑥: Signal von freiem [12]K4.

2D- $^1\text{H-Austausch-NMR}$ -Spektren^[4,5] liefern über Kreuzsignale den Hinweis, zwischen welchen Resonanzlagen ein Transfer von Magnetisierung über einen chemischen Prozeß erfolgt (Abb. 2). Derartige Austauschprozesse werden durch reziproke Verweilzeiten charakterisiert. Die „Mischzeit“, der Zeitraum des Magnetisierungstransfers in der 2D-NMR-Spektroskopie, muß nun so ge-

* Prof. Dr. F. L. Dickert, Dipl.-Chem. W. Gmeiner, Dr. W. Gumbrecht, Dipl.-Chem. H. Meißner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. R. Benn, Mülheim an der Ruhr, danken wir für anregende Diskussionen.