

spricht die Möglichkeit, die Vorstufe (21) durch Cycloaddition abzufangen. Als wir Trimethylphosphit und Phenylisocyanat in Benzol langsam mit Azodicarbonsäure-dimethylester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH₃ statt C₆H₅ am Phosphor.

Eingegangen am 23. Mai 1969 [Z 1]

[*] Prof. Dr. R. Huisgen und Dr. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] V. A. Ginsburg, M. N. Vasileva, S. S. Dubov u. A. Y. Yakubovich, J. gen. Chem. USSR (engl. Übers. von Z. obšč. Chim.) 30, 2834 (1960).

[2] R. C. Cookson u. J. M. Locke, J. chem. Soc. (London) 1963, 6062.

[3] O. Mitsunobu, M. Yamada u. T. Mukaiyama, Bull. chem. Soc. Japan 40, 935 (1967).

[4] D. C. Morrison, J. org. Chemistry 23, 1072 (1958).

[5] Übersicht: R. Huisgen, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 237 (1954).

[6] H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi u. H. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3355.

[7] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).

Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0)

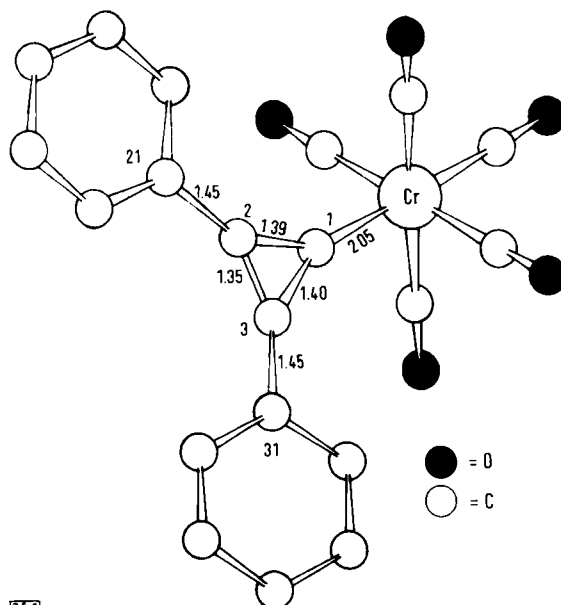
Von G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills^(*)

Wir bestimmten die Kristallstruktur des vor kurzem von Öfele^[1] dargestellten Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0), um zur Klärung der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesem außerordentlich stabilen Komplex beizutragen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ (C₁, Nr. 2) mit a = 13.31, b = 9.25, c = 9.93 Å; α = 91.3, β = 104.2, γ = 129.2°; d_{ber} = 1.423, d_{gem} = 1.427 gcm⁻³; Z = 2. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoë; MoKα: λ = 0.71069 Å) gemessen. Die Struktur konnte mit konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden bestimmt werden^[5]. Nach zum Teil anisotroper Verfeinerung beträgt der Übereinstimmungsfaktor gegenwärtig R = 0.086.

Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0) ist der erste einkernige Carbenkomplex, in dem der Carbenligand nicht durch ein Heteroatom stabilisiert wird. Das Chromatom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaederecken werden von CO-Gruppen besetzt (Cr—C=O 1.88 bis 1.92 Å, C—O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenylcyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine Cr⁰—C(sp²)-Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)^[2] und weist auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil in dieser Bindung hin.

Die Abstände C²—C²¹ und C³—C³¹ (Abb. 1) sind etwas kürzer als ein C(sp²)—C(sp²)-Einfachbindungsabstand (1.48 Å)^[3]. Einer der Phenylringe liegt in der Ebene des dreigliedrigen



[Z 1]

Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0).

Rings, der andere ist – vermutlich wegen der Abstoßung der Phenyl-ortho-Wasserstoffatome – um 7.5° aus dieser Ebene herausgedreht.

Der Mittelwert der C—C-Abstände im Dreiring unterscheidet sich nicht wesentlich von dem im aromatischen Triphenylcyclopropenyl-Kation (1.37 Å)^[4]. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C¹—C², C¹—C³ einerseits und C²—C³ andererseits. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich signifikant und deutet auf eine geringfügige Verzerrung des Rings zu einem Cyclopropensystem hin. Diese Beobachtung ist mit der Annahme eines Doppelbindungsanteils in der Bindung Cr—C¹ in Einklang.

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 5]

[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. S. Schelle
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21
Prof. Dr. O. S. Mills
Department of Chemistry
The University
Manchester 13 (England)

[1] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).

[2] J. A. Connor u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 334.

[3] M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960).

[4] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 88, 198 (1966).

[5] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

Xe(OTeF₅)₂, Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat)

Von F. Sladky^(*)

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure^[1] unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF₅^[2]. Mit einem etwa fünffachen Überschuß an HOTeF₅ wird auch das zweite Fluoratom durch eine F₅TeO-Gruppe ersetzt.

