

spricht die Möglichkeit, die Vorstufe (21) durch Cycloaddition abzufangen. Als wir Trimethylphosphit und Phenylisocyanat in Benzol langsam mit Azodicarbonsäure-dimethyl-ester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH_3 statt C_6H_5 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.

- schafft 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 Ösele^[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 P1 (C₁, Nr. 2) mit $a = 13.31$, $b = 9.25$, $c = 9.93 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.3^\circ$, $\beta = 104.2^\circ$, $\gamma = 129.2^\circ$; $d_{\text{ber}} = 1.423$, $d_{\text{gem}} = 1.427 \text{ gcm}^{-3}$; $Z = 2$. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoé; MoK_α; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) 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 Chrom-atom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaeder-ecken werden von CO-Gruppen besetzt ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ 1.88 bis 1.92 Å, C–O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenyl-cyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine $\text{Cr}^0-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)^[2] und weist auf einen erheblichen Doppelbindungs-anteil 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

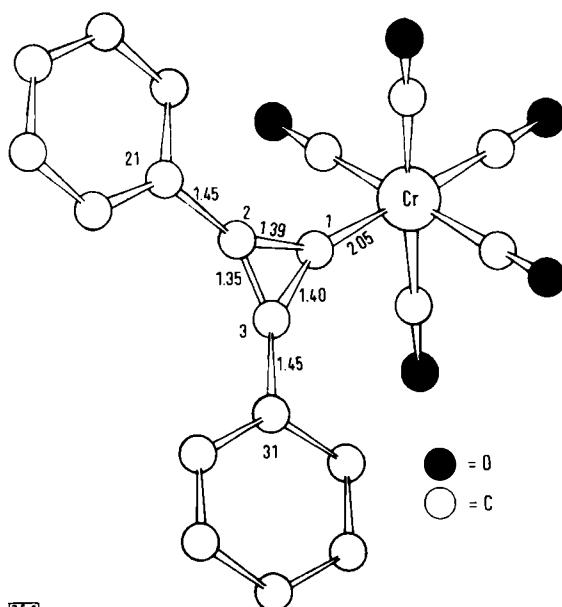


Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenylidene)chrom(0).

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 Triphenylcyclopropenium-Kation (1.37 \AA)^[4]. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C^1-C^2 , C^1-C^3 einerseits und C^2-C^3 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 C^1-C^1 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 E. Sladký [*]

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure^[1] unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF_5 ^[2]. Mit einem etwa fünfzehnmaligen Überschuß an HOTeF_5 wird auch das zweite Fluoratom durch eine $\text{F}-\text{TeO}$ -Gruppe ersetzt.

