

geklärt werden. Da die Kopplungen der beiden Ringprotonen $a_{3,5}$ konstant blieben, muß mit keiner wesentlichen Änderung der Spindichtevertellung bei der Bildung der Diastereomere gerechnet werden.

Eingegangen am 30. Mai,
veränderte Fassung am 14. Juli 1986 [Z 1797]

CAS-Registry-Nummern:

1: 104438-67-7; 1(-H): 104438-68-8; 2: 19342-01-9.

- [1] V. Schurig, *Kontakte* 1985, Nr. 1, S. 54.
- [2] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [3] H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, *Angew. Chem.* 90 (1978) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 365.
- [4] H. B. Stegmann, H. Dao-Ba, K. Stolze, K. Scheffler, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 430.
- [5] H. B. Stegmann, H. U. Bergler, K. Scheffler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 389.
- [6] A. A. Volod'kin, V. V. Ershov, N. V. Portnykh, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1967, 409.
- [7] W. H. Pirkle, D. H. Hoover, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 263; A. Mannschreck, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 295.
- [8] K. Scheffler, H. B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin 1970.

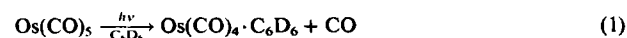
Blitzphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ in Benzollösung: Nachweis von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$ durch schnelle zeitaufgelöste IR-Spektroskopie**

Von Stephen P. Church, Friedrich-Wilhelm Grevels*,
Gong-Yu Kiel, William A. Kiel, Josef Takats und
Kurt Schaffner

Während die Photochemie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eingehend untersucht wurde^[1], ist über entsprechende Photoreaktionen von $\text{Os}(\text{CO})_5$ ^[2] sehr wenig berichtet worden. Die Umsetzungen zu $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ^[3], $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ^[4] und $\text{Os}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ^[5] sind bekannt, doch wurden bisher keine mechanistischen Details veröffentlicht.

Mit der schnellen zeitaufgelösten IR-Spektroskopie haben wir kürzlich $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$ als Zwischenprodukt bei photochemischen Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Benzollösung beobachtet^[6,7]. Wir berichten nun über die ersten Experimente mit der analogen Osmiumverbindung.

Bei der Blitzphotolyse einer $8 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von $\text{Os}(\text{CO})_5$ in CO-gesättigtem C_6D_6 ^[10] ließ sich das in Abbildung 1 dargestellte Transienten-Differenzspektrum aufnehmen. Es enthält vier positive (2097, 2010, 1966 (sh), 1948 cm^{-1}) und zwei negative (2040, 1990 cm^{-1}) Banden im CO-Streckschwingungsbereich. Die positiven Banden unterscheiden sich von den $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Banden in einer Methanmatrix^[11]; wir schreiben sie der Spezies $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ zu, die gemäß Reaktion (1) gebildet werden sollte.



Das charakteristische Vier-Banden-Muster ist im Einklang mit einer C_{2v} -Struktur der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit^[12], wie

[*] Priv.-Doz. Dr. F.-W. Grevels, Dr. S. P. Church, Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Dr. G.-Y. Kiel, Dr. W. A. Kiel, Prof. Dr. J. Takats
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta T6G 2G2 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium (für S. P. C.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. H. Hermann für Zusammenarbeit, Frau K. Fuchs für technische Mitarbeit und Johnson Matthey & Mallory Ltd. für Osmiumtetroxid.

sie auch für das analoge $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ vorgeschlagen wurde^[6]. Die beiden negativen Banden entsprechen dem photochemisch umgesetzten $\text{Os}(\text{CO})_5$; sie erscheinen in dem für die reine Verbindung gemessenen Intensitätsverhältnis von 1:1.4. Dies bestätigt, daß die Absorptionen von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ nicht mit denen des Ausgangskomplexes überlappen.

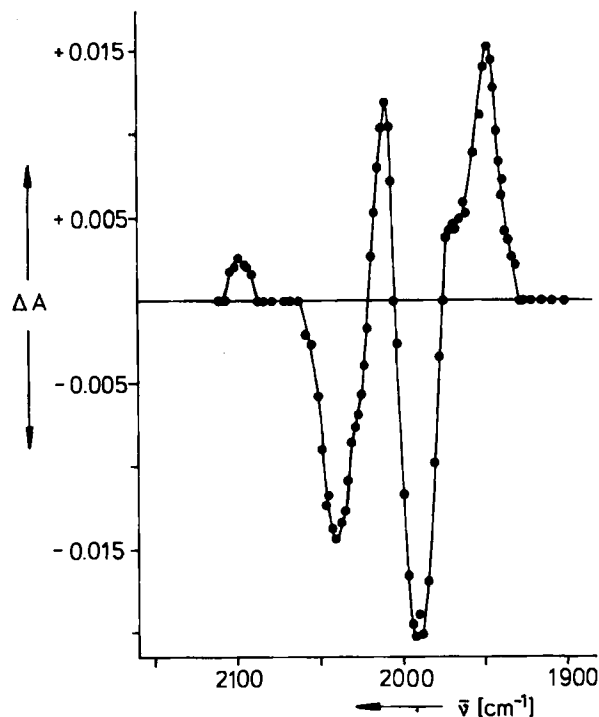
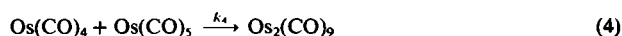
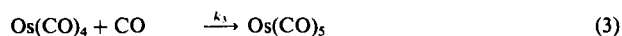
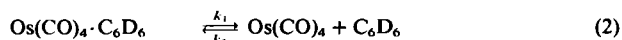


Abb. 1. IR-Differenzspektrum ca. 5 μs nach der Blitzphotolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ in CO-gesättigtem C_6D_6 . Die positiven Banden entsprechen $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$, die negativen dem umgesetzten $\text{Os}(\text{CO})_5$. Der experimentelle Aufbau zur Blitzphotolyse mit schneller IR-Detektion ist bereits beschrieben worden [8, 9]. Anstelle der früher verwendeten konventionellen Blitzlampen wurde ein Excimerlaser (Lambda Physik EMG 200, XeCl-Füllung, $\lambda = 308 \text{ nm}$) als Anregungslichtquelle verwendet. Weitere Einzelheiten siehe Text.

Bei den kinetischen Untersuchungen wurde die Änderung der Absorption an mehreren Stellen im Bereich der Maxima bei $\bar{\nu} = 2010$ und 1948 cm^{-1} im Zeitbereich bis ca. 50 ms verfolgt.

Der Transient $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ wird nach einer Kinetik 1. Ordnung abgebaut. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für das Verschwinden von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ ($[\text{Os}(\text{CO})_5] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CO}] = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ^[13]) ist 940 s^{-1} , d.h. zwei Größenordnungen höher als für $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ unter den gleichen Bedingungen^[6]. Gleichzeitig mit dem Abbau von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ wird $\text{Os}(\text{CO})_5$ zurückgebildet, und es wird kein anderes Produkt beobachtet^[14]. In einem ähnlichen Versuch, jedoch mit einer CO-Konzentration von nur $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ^[13], ist k_{obs} auf 150 s^{-1} erniedrigt. Darüber hinaus entsteht unter diesen Bedingungen auch $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ($\bar{\nu}(\text{CO}) = 2084$ (st), 2042 (vst), 2030–2012 (nicht aufgelöst), 1772 (m) cm^{-1} ^[15]), das im Sekunden-Zeitbereich als permanentes Produkt erscheint. Demnach ist der Abbau von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ von der CO-Konzentration abhängig, und die Bildung von $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ wird durch ein höheres $[\text{Os}(\text{CO})_5]/[\text{CO}]$ -Verhältnis begünstigt. Versuche in C_6D_6 /Cyclohexan-Gemischen ergaben, daß k_{obs} dem Kehrwert der C_6D_6 -Konzentration proportional ist. Diese Befunde lassen sich am einfachsten durch die Reaktionsfolge (2)–(4) deuten.



Bei $[\text{CO}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Os}(\text{CO})_5] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ geht der Abbau von $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$ mit einer weiteren Abnahme der $\text{Os}(\text{CO})_5$ -Bande bei 1990 cm^{-1} einher, woraus sich die Relation $k_4 > k_3$ ergibt. Bei $[\text{CO}] = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Os}(\text{CO})_5] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ kann jedoch Reaktion (4) nicht mehr nennenswert mit Reaktion (3) konkurrieren. Demnach wäre $k_4/k_3 \approx 2$ eine vernünftige Abschätzung.

$\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$ reagiert mit CO um zwei Größenordnungen langsamer als $\text{Os}(\text{CO})_4 \cdot \text{Benzol}$. Dies steht im Gegensatz zu den Pentacarbonylmetall-Benzol-Verbindungen der Chromgruppe, bei denen der Komplex des schwereren Metalls, $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{Benzol}$, deutlich langsamer reagiert als $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Benzol}$ ^[8a]. Das gegenläufige Verhalten der Eisen- und Osmiumspezies könnte der Triplettnatur von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^[16] oder der Beteiligung anderer Zwischenprodukte zuzuschreiben sein.

Eingegangen am 9. Juni 1986 [Z 1807]

[1] a) E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13 (1969) 366; b) G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.

[2] Synthese von $\text{Os}(\text{CO})_5$, siehe [3].

[3] F. Calderazzo, F. L'Epattienier, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1220; P. Rushman, G. N. van Buuren, M. Shiralian, R. K. Pomeroy, *Organometallics* 2 (1983) 693.

[4] J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 95.

[5] F. L'Epattienier, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1290.

[6] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, J. M. Kelly, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 594.

[7] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, unveröffentlicht.

[8] H. Hermann, F.-W. Grevels, A. Henne, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5151.

[9] S. P. Church, F.-W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3830; 24 (1985) 418.

[10] C_6D_6 ist im interessierenden IR-Spektralbereich wesentlich besser durchlässig als C_6H_6 .

[11] M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2276.

[12] Vgl. die CO-Banden in den IR-Spektren von $(\eta^2\text{-Olefin})\text{Os}(\text{CO})_4$ -Komplexen: M. R. Burke, J. Takats, F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4092.

[13] CO-Konzentrationen sind anhand des CO-Drucks unter Verwendung von Literaturdaten für C_6H_6 berechnet: E. Wilhelm, R. Battino, *Chem. Rev.* 73 (1973) 1.

[14] An sämtlichen Punkten des Spektrums in Abb. 1 wurde dasselbe kinetische Verhalten nachgewiesen.

[15] $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ist schon früher als Produkt der Photolyse von $\text{Os}(\text{CO})_5$ in n-Heptan identifiziert worden [4]. Anders als das bekannte dreifach CO-verbrückte unlösliche $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ist $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ einfach verbrückt und löslich.

[16] M. Poliakoff, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 527.

Struktur von Cl_2O_6 im Kristall**

Von Klaus M. Tobias und Martin Jansen*

Mit Ausnahme von Iod(v)-oxid haben die Halogenoxide positive Bildungsenthalpien. Trotz (oder wegen?) der dar-

aus resultierenden Unbeständigkeit (Zerfall und Disproportionierung) ist diese Stoffklasse bereits intensiv untersucht worden^[1]. Dennoch kennt man die Chemie dieser Verbindungen nur lückenhaft. So fehlen häufig zuverlässige Angaben zu den Molekülstrukturen, ohne die stoffsistematische und bindungstheoretische Einordnungen nicht möglich sind. Die Kristallstruktur ist bisher nur von I_2O_5 bestimmt worden^[2].

Besonderes Interesse finden Halogenoxide mit geradzähliger Oxidationsstufe des Halogenatoms, da diese dann – zumindest jeweils das Monomer – ungerade Gesamtelektronenzahlen aufweisen. Neben ClO_2 ist bei den Chloroxiden ClO_3 (bzw. Cl_2O_6) eine solche Verbindung. Über die Struktur von ClO_3 besteht keine einheitliche Auffassung. Je nach Aggregatzustand und Nachweismethode werden folgende Spezies diskutiert: Ein pyramidales Monomer^[3], zwei symmetrische Dimere mit Cl–Cl-Bindung oder doppelt μ -oxoverbrückt^[4], ein unsymmetrisches Dimer (gemischtes Anhydrid)^[1a] oder ein ionisch-gemischvalentes Dimer ($\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$)^[5]. Vor allem die ionisch-gemischvalente Formulierung wird durch das chemische Verhalten von Cl_2O_6 als „Lieferant“ von Perchloratgruppen, etwa bei der Darstellung wasserfreier Perchlorate, gestützt^[1a,6]. Wir berichten nun über die eindeutige Strukturcharakterisierung von Cl_2O_6 im Kristall.

Cl_2O_6 ^[7] wurde in Anlehnung an das klassische Verfahren von Bodenstein et al.^[8] aus ClO_2 und O_3 dargestellt. Deutlich verbessern ließ sich die Ausbeute durch Vereinigung der beiden Gase über einen Daniellschen Hahn und Ausfüllung des Reaktionsraumes mit Raschig-Ringen, wodurch eine gute Durchmischung der Gase erreicht und die Verweildauer in der Reaktionszone erhöht wurde. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierende Kondensation gereinigt. Das so erhaltene, reine Cl_2O_6 ist als kristalliner Festkörper transparent rotbraun. Es reagiert heftig mit Wasser und oxidierbaren Substanzen^[7]. Unterhalb -30°C kann es gefahrlos gelagert werden. Zur Kristallzüchtung wurde reines Cl_2O_6 an einen Kühlfinger ($-2^\circ\text{C} \rightarrow -25^\circ\text{C}$) sublimiert, wo es sich in Form derber Einkristalle abschied. Die Einkristalle ($F_p = 3^\circ\text{C}$) wurden für die Röntgen-Strukturanalyse unter Schutzgas in Mark-Röhrchen eingeschmolzen.

Die Kristallstrukturanalyse^[9] zeigt zweifelsfrei, daß Cl_2O_6 im festen Zustand ionisch als Chlorylperchlorat, $\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$, vorliegt. In erster Näherung können die Ionen als „isoliert“ beschrieben werden. Ihre Schwerpunkte sind annähernd wie beim CsCl-Strukturtyp angeordnet. Die ClO_2^+ -Dipole ordnen sich ferroelektrisch. Diese polare Anordnung spiegelt sich wider in einer gleichsinnigen Ausrichtung der ClO_4^- -Tetraeder mit jeweils einer ihrer dreizähligen Achsen nach [001] (vgl. Abb. 1).

Das ClO_2^+ -Ion hat innerhalb der Fehlergrenzen C_{2v} -Symmetrie (Strukturdaten siehe Abb. 1). Die Abstände und Winkel stimmen gut mit den Werten überein, die für ClO_2GeF_5 ^[10] gefunden wurden; gegenüber gasförmigem ClO_2 ($147.5(3) \text{ pm}$, $117.7(1.7)^\circ$) sind die Werte deutlich verringert. Da beim Übergang $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^+$ ein Elektron aus einem antibindenden Molekülorbital entfernt wird, war eine Verkürzung der Cl–O-Bindungslänge zu erwarten, wenn vielleicht auch nicht im beobachteten Ausmaß (Abb. 1). Dagegen ist die Aufweitung des Bindungswinkels gegenüber dem in ClO_2 – ebenfalls erwartet^[11] – mit 1.2° nur gering. Der Mittelwert der Bindungslängen im ClO_4^- -Ion (144.2 pm) entspricht der Erwartung; allerdings liegt die Streuung der Einzelwerte deutlich über dem experimentellen Fehler. Daß stets gerade diejenigen Sauerstoffatome, die die kleineren intermolekularen Abstände zum Chlorton in ClO_2^+ (250 und 251 pm) aufweisen, zugleich die

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. K. M. Tobias
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.