

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 stoffsystematische 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.

(signifikant) größeren Cl-O-Abstände im ClO_4^- -Ion (146 und 145 pm) haben, spricht für eine Assoziation von Kationen und Anionen. Aus dieser sicherlich nur schwachen Wechselwirkung resultiert allerdings keine Vorstufe für symmetrische, μ -oxoverbrückte Dimere, denn jedes Kation ist mit zwei Anionen (und umgekehrt) zu polymeren Verbänden verknüpft.

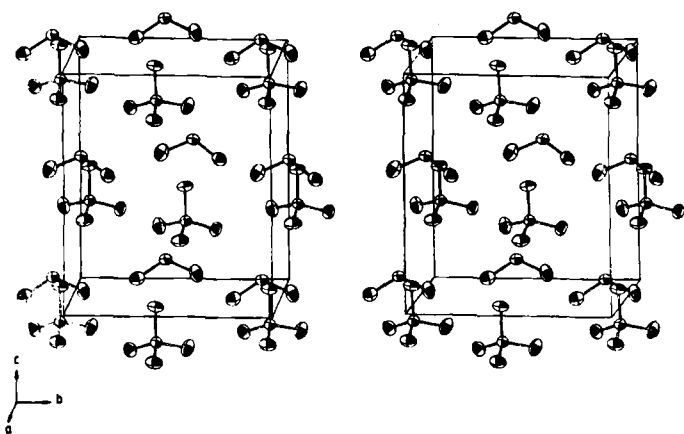


Abb. 1. Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von Cl_2O_6 . Cl1 sowie O1 und O2 gehören zu ClO_2^+ , Cl2 und O3-O6 zu ClO_4^- . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cl1-O1 140.6(2), Cl1-O2 141.0(2), Cl2-O3 146.7(2), Cl2-O4 143.0(2), Cl2-O5 145.7(3), Cl2-O6 141.7(3); O1-Cl1-O2 118.9(3), O-Cl2-O 108.0-110.8.

Da Cl_2O_6 sublimierbar ist, ein Transport als Ionenpaar $\text{ClO}_2^+\text{ClO}_4^-$ aber unwahrscheinlich erscheint, ist für gasförmiges Cl_2O_6 eine molekulare monomere oder dimere Struktur zu erwarten. Tatsächlich fanden wir, daß in der Gasphase ein gemischtes Anhydrid der Chlor- und Perchlorsäure vorliegt^[12].

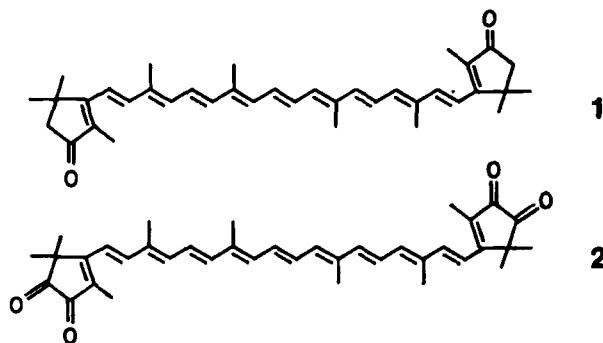
Eingegangen am 26. Juni 1986 [Z. 1831]

Mini-Violerythrine: Warum können C_{38} -Carotinoide blau sein?*

Von Matthias Kummer, Georg Martin und Hans-Dieter Martin*

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Die meisten Carotinoide sind gelb bis rot^[1]. Durch alkalische Hydrolyse von Actinioerythrin, dem roten Pigment der Seeanemone *Actinia equina*, konnte vor Jahren ein blaues Carotinoid, Violerythrin 2, erhalten werden^[2,3]. Eine Erklärung für die drastische Farbvertiefung beim Übergang vom Dinorcanthaxanthin 1 ($\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$)^[4] zu Violerythrin 2 ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) stand bislang aus.



Es wurde darauf hingewiesen, daß die terminalen Fünfringe mit der Dicarboxyleinheit annähernd koplanar zur Polyenkette angeordnet seien und dadurch einen Beitrag zur bathochromen Verschiebung leisten könnten^[5]. Da wir an mehreren Beispielen gezeigt haben, daß α -Dicarbonylchromophore selbst über größere Distanzen beträchtliche lone-pair-Aufspaltungen (in eine $n_+ + n'_+$ - und eine $n_+ - n'_+$ -Kombination) aufweisen können^[6,7], stellte sich die Frage nach dem analogen Phänomen im Bis(α -dicarbonyl)chromophor von Violerythrin 2. Dem UV/VIS-Spektrum von 2 kann keine Information über die Lage des $(n_+ + n'_+)\pi^*$ - bzw. $(n_+ - n'_+)\pi^*$ -Übergangs entnommen werden (die breite $\pi\pi^*$ -Absorption verdeckt den in Frage kommenden Bereich). Im folgenden berichten wir über Experimente und Rechnungen, die die Frage beantworten und zugleich die Ursache der Farbvertiefung von 1 nach 2 erhellen.

Durch Oxidation von Trimethylcyclopentenon 3^[8] mit Selenioxyd erhält man in Ausbeuten von 60–70% das 1,2-Diketon 4^[9] ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$, $\epsilon = 19$). Wittig-Carbonyl-olefinierung des Aldehyds 8^[4] mit Methyltriphenylphosphoran 5 führt zum farblosen Vinyl-Derivat 6, das mit Selenioxyd zum orangefarbenen Diketon 7 oxidiert wird [$F_p = 98^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$, $\epsilon = 28$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.37$ (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 5.97 (d, 1H), 6.05 (d, 1H), 6.83 (dd, 1H)]. Durch Wittig-Horner-Reaktion des Aldehyds 8 mit dem Phosphonat 9^[4] ($\text{NaNH}_2/\text{Tetrahydrofuran}$, -15°C) erhält man in Ausbeuten von 40–45% das Mini-Dinorcanthaxanthin 10 als fahlgelbe Schuppen [$F_p = 162^\circ\text{C}$, $\lambda = 355$ (sh), $\epsilon = 15300$, $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$,

- [1] a) M. Schmeisser, K. Brändle, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 41; b) O. H. Ellestad, T. Woldbaek, A. Kjekshus, P. Kleboe, K. Selte, *Acta Chem. Scand. A* 35 (1981) 155; K. Selte, A. Kjekshus, *ibid.* 22 (1968) 3309; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, M. A. Potier, *C. R. Acad. Sci.* 279 (1974) 43; J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, *ibid.* 282 (1976) 53; J.-L. Pascal, J. Potier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 446; C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Commun.* 1968, 888; R. C. Loupec, J. Potier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 80 (1983) 449.
- [2] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1912.
- [3] C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature (London)* 132 (1933) 514.
- [4] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, J. M. Beny, B. Sombet, *Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc.* 6th, 2 (1978) 54.
- [5] A. C. Pavia, J.-L. Pascal, A. Potier, *C. R. Acad. Sci.* 272 (1971) 1495.
- [6] J.-L. Pascal, J. Potier, C. S. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2 1985, 297; *C. R. Acad. Sci.* 298 (1984) 579.
- [7] Vorsicht! Cl_2O_6 reagiert mit organischen Substanzen unter Explosion.
- [8] M. Bodenstein, P. Hartek, E. Padlet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 147 (1925) 233.
- [9] Cc; $a = 556.3(2)$, $b = 861.3(3)$, $c = 978.5(3) \text{ pm}$, $\beta = 100.56(5)^\circ$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens); $\text{MoK}\alpha$; Datensammlung bei -70°C , 666 unabhängige Strukturparameter, davon 661 mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.028$, $R_w = 0.025$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] T. E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3160.
- [11] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266.
- [12] M. Jansen, K. M. Tobias, H. Willner, *Naturwissenschaften*, im Druck.

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. M. Kummer, Dipl.-Chem. G. Martin
Institut für Organische Chemie 1 der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Kleine und mittlere Ringe, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 55. Mitteilung: R. Braun, M. Kummer, H.-D. Martin, M. B. Rubin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1059.