

Abb. 2. Die beiden möglichen Konformationen von Decaisopropylmetallocenen **A**: Uhrzeigersinn/Uhrzeigersinn, **B**: Uhrzeigersinn/gegen Uhrzeigersinn. Im vorliegenden Fall ist $M = \text{Rh}^+$.

gersinn und **B**: im Uhrzeigersinn/gegen den Uhrzeigersinn). **B** sollte – wie Molekülmodelle^[15] von **2** zeigen – begünstigt sein und **2** liegt in der Tat, wie ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch gefunden wurde^[12], ausschließlich als Diastereomer **B** vor.

Fassen wir zusammen: Der Permethylierung beider Ringe in vollständig permethylierten kationischen 18-Elektronen-Sandwichkomplexen unter Bildung des ersten Decaisopropylmetallocens gelingt mit Metallen aus der zweiten Reihe der Übergangselemente, jedoch nicht mit Metallen aus der ersten Reihe.

Arbeitsvorschrift

2 und **4**: 518 mg (1 mmol) **1** und 5.6 g (100 mmol) KOH (gepulvert) werden im Vakuum bei 60°C 3 h getrocknet. Eine Lösung aus 14.2 g (100 mmol) CH_3I in 20 mL entgastem DME wird zugegeben, einen Tag auf 60°C erhitzt, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wird in CH_2Cl_2 und Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird mit HCl neutralisiert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden mit wässriger HF_3^- -Lösung (5%) ausgeschüttelt, über Na_2CO_3 filtriert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Aceton/Ethanol bei -20°C umkristallisiert. Man erhält 440 mg (55%) **2** (gelbe Kristalle). Korrekte C,H Analyse; ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren siehe Lit. [12]. Komplex **4** ist ausgehend von **3** analog synthetisiert worden (Reaktionszeit 3 h, 80% Ausbeute, siehe Lit. [15]).

Eingegangen am 25. Februar 1994 [Z 6714]

- [1] a) J. S. Miller, A.-J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; b) W. E. Broderick, J. A. Thomson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, *249*, 401.
- [2] a) P. L. Watson, G. W. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51; b) T. J. Marks, *Science* **1982**, *217*, 989.
- [3] a) P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1731; b) R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 155; c) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 1; d) Neueste Übersichten über Komplexe mit sperrigen Cyclopentadienylliganden: J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 97; C. Ianiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
- [4] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311.
- [5] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4607.
- [6] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151.
- [7] a) H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 971; b) H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kaim, M. Moscheroch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12003.
- [8] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5445; b) J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *ibid.* **1982**, *104*, 7549; c) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47.
- [9] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 640.
- [10] In der Zwischenzeit wurde eine alternative Synthese von $[\text{RhCp}_2^*]\text{PF}_6$ beschrieben: U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 75.
- [11] a) Die Kristallstrukturanalyse von **1** bestätigt die gestaffelte Konformation [11b]; b) L. Zsolnai, G. Huttner, D. Buchholz, D. Astruc, unveröffentlicht.
- [12] **2**: ^1H -NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, 25°C , TMS): $\delta = 1.17$ (d, 30 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 1.34 (d, 30 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 2.88 (sept, 10 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); ^{13}C -NMR (50.3 MHz): $\delta = 24.4$ (s), 26.2 (s), 26.7 (s), 114.8 (d, $^1J_{\text{RH}} = 8$ Hz). Mehrere Versuche, die Struktur von **2** zu lösen, waren erfolglos. Die vorhande-

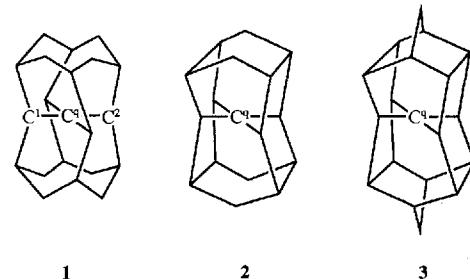
nen röntgenstrukturanalytischen Daten sind jedoch mit Form **B** (Abb. 2) vereinbar [11b].

- [13] Diskussion der Fehler bei der NMR-spektroskopischen Ermittlung von ΔG^\ddagger -Werten: D. Kost, E. H. Carlson, M. Raban, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 656.
- [14] B. L. Both, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1299.
- [15] **4**: NMR (250 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.24$ (d, 15 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 1.30 (d, 15 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 2.90 (Hept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 5.78 (s, 5 H); ^{13}C -NMR (62.9 MHz): $\delta = 20.3$ (s), 24.5 (s), 27.0 (s), 87.8 (d, $^1J_{\text{RH-C}} = 6.7$ Hz), 112.8 (d, $^1J_{\text{RH-C}}$, $c = 8.1$ Hz). Korrekte C,H-Analyse. Die Röntgenstrukturanalyse von **5** zeigt die einheitliche Orientierung der fünf Isopropylgruppen: M. Cotrait, D. Buchholz, D. Astruc, unveröffentlicht.

Octaplan: ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlich niedriger Ionisierungsenergie und einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom im Radikalkation**

Jennifer E. Lyons, Danne R. Rasmussen, Mark P. McGrath, Ross H. Nobes und Leo Radom*

Wir haben vor kurzem die Alkaplane als eine neue Klasse gesättigter Kohlenwasserstoffe mit einem potentiell planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom vorgeschlagen^[1]. Die Alkaplane bestehen im wesentlichen aus einer $\text{C}^q(\text{CH})_4$ -Einheit mit dem angestrebten planaren quartären Kohlenstoffatom (C^q), die oben und unten von Cycloalkan-Einheiten überdeckt ist. Mit ab-initio-Rechnungen detailliert charakterisiert wurden beispielweise Octaplan **1**, Hexaplan **2** und Biheptaplan **3**^[1, 2].



Nach unseren Rechnungen hat Octaplan eine Struktur mit S_4 -Symmetrie (Abb. 1) und mit der größten Annäherung an die Planarität, die bisher für ein tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom in einem neutralen, gesättigten Kohlenwasserstoff beschrieben wurde^[3]. Der Winkel $\text{C}^1-\text{C}^q-\text{C}^2$, der bei ebener Anordnung 180° beträgt, wurde für Octaplan **1** zu 168.8° bestimmt.

Ein herausragendes Merkmal der elektronischen Struktur der Alkaplane ist, daß das höchste besetzte Molekülorbital (HO-MO) im wesentlichen ein am quartären Kohlenstoffatom lokalisiertes p-Orbital mit einem freien Elektronenpaar ist, wie für Octaplan in Abbildung 1 gezeigt. Daraus sollten sich interessante chemische und physikalische Eigenschaften ergeben. Vor allem ist zu erwarten, daß die Ionisierungsenergien der Alkaplane er-

[*] Prof. L. Radom, J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, Dr. M. P. McGrath
Research School of Chemistry, Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)
Telefax: Int. + 6/249-0750

Dr. R. H. Nobes
Australian National University Supercomputer Facility
Australian National University

[**] Diese Arbeit wurde von der Australian National University gefördert (Stipendium für J. E. L., Zuteilung von Rechenzeit am Fujitsu-VP2200-Rechner).

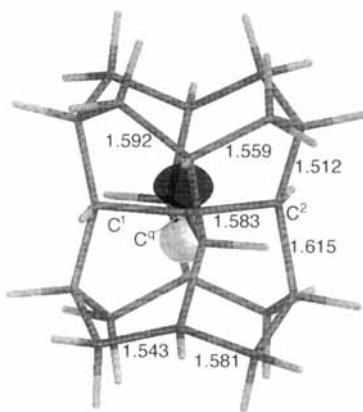


Abb. 1. Auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete Struktur mit ausgewählten C-C-Bindungslängen [\AA] und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von **1** (Symmetrie: S_4). Der $C^1\text{-}C^4\text{-}C^2$ -Winkel beträgt 168.8° . Das HOMO ist im wesentlichen ein am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiertes p-Partikel mit einem freien Elektronenpaar. Eine leichte Abweichung von der radikalen Symmetrie ist erkennbar. Die dargestellte Oberfläche des Orbitals kennzeichnet Orte mit einer Elektronendichte von $0.15 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$.

heblich niedriger sind als die anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Die Strukturen und Energien von Octaplan **1** und dem Octaplan-Radikalkation **1⁺** wurden durch Standard-ab-initio-Rechenverfahren^[4–6] mit den Programmen TURBOMOLE^[7], GAUSSIAN 92^[8] und CADPAC^[9] bestimmt. Die in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen Strukturen sind Gleichgewichtsstrukturen^[10], wie HF/6-31G*-Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen auf dem HF/3-21G-Niveau ergaben.

Alle C-C-Bindungslängen in den auf dem HF/6-31G*-Niveau berechneten Strukturen für **1** und **1⁺** betragen zwischen 1.51 und 1.62 \AA . Einige dieser Bindungen sind somit relativ lang, was aber für gespannte Kohlenwasserstoffe nicht ungewöhnlich ist (vgl. die Bindungslängen von 1.53–1.61 \AA in dem Diterpen Lauren-1-en)^[3g]. Die C-C-Bindungslängen in den Cyclooctanringen werden anscheinend durch die Ionisierung wenig beeinflusst (sie betragen zwischen 1.56 und 1.59 \AA), wenngleich sie in **1** und **1⁺** etwas größer sind als die Bindungslängen des in Kronenkonformation verliegenden freien Cyclooctans (1.535 \AA nach HF/6-31G*-Rechnung). Die vier zentralen C-C-Bindungen werden durch die Ionisierung von 1.583 \AA im neutralen Octaplan auf 1.618 \AA im Radikalkation verlängert. Die auffälligste Folge der Ionisierung ist jedoch, daß die der Einebnung entgegenwirkenden Kräfte, die die zentrale C_5 -Einheit in **1** zerren, deutlich vermindert sind. Demzufolge hat das einfach geladene Octaplan-Radikalkation **1⁺** C_{4h} -Symmetrie und ein planar-tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom (Abb. 2). Obwohl planar-tetrakoordinierte Kohlenstoffatome bereits bei Kohlenwasserstoff-Dikationen gefunden wurden (z.B. CH_4^{2+})^[11], ist das Octaplan-Radikalkation der erste beschriebene *einfach* geladene gesättigte Kohlenwasserstoff mit einem planaren quartären Kohlenstoffatom.

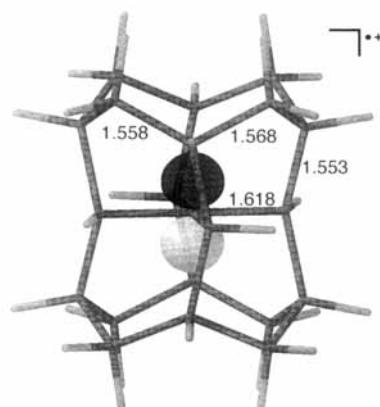


Abb. 2. Auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete Struktur mit ausgewählten C-C-Bindungslängen [\AA] und das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) von **1⁺** (Symmetrie: C_{4h}). Das SOMO ist ein halb gefülltes p-Orbital, das am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die dargestellte Oberfläche des Orbitals kennzeichnet Orte mit einer Elektronendichte von $0.15 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$.

Die adiabatische Ionisierungsenergie von Octaplan wurde auf dem MP2/6-31G*//HF/6-31G*-Niveau zu 4.63 eV berechnet (Tabelle 1). Rechnungen zu einigen Molekülen, für die experimentell bestimmte Befunde vorliegen^[1,2] und/oder genaue (G2)-Rechnungen durchgeführt wurden^[1,3] (z.B. NH_3 , CH_2 , CH_4), zeigen, daß die auf dem MP2/6-31G*-Niveau erhaltenen Ionisierungsenergien meistens 0.3–0.7 eV niedriger als die experimentell bestimmten sind. Daraus folgt, daß die Ionisierungsenergie von Octaplan etwa 5 eV beträgt. Sie ist damit verblüffend niedrig und ähnlich groß wie die experimentell bestimmten Ionisierungsenergien der Alkalimetalle Lithium und Natrium (5.39 bzw. 5.14 eV)! Der niedrigste experimentell bestimmte Wert^[12] für einen neutralen, gesättigten Kohlenwasserstoff beträgt 7.1 eV für Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[14].

Tabelle 1. Berechnete Gesamtenergien [Hartree] und relative Energien [eV] von Octaplan **1** und dem Octaplan-Radikalkation **1⁺**.

	Gesamtenergie		relative Energie [a]	
	HF/6-31G*	MP2/6-31G* [b]	MP2/6-31G* [b]	MP2/6-31G* [b, c]
1	–811.05341	–813.86176	0	0
1⁺	–810.93030	–813.69199	4.62	4.63

[a] Die Ionisierungsenergie von **1** ist die Energie von **1⁺** relativ zu der von **1**. [b] Berechnet für auf dem HF/6-31G*-Niveau optimierte Strukturen. [c] Unter Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungsenergien aus auf dem HF/3-21G-Niveau bestimmten skalierten Schwingungsfrequenzen (Skalierungsfaktor: 0.9).

Das in Abbildung 2 dargestellte Orbital ist das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) des Octaplan-Radikalkations **1⁺**, das beim Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO von Octaplan **1** hervorgeht. Während das SOMO in **1⁺** nahezu radialsymmetrisch ist, ist das HOMO im neutralen **1** in Richtung auf die benachbarten C-C-Bindungen verzerrt (Abb. 1). Es ist somit kein mit einem freien Elektronenpaar besetztes Orbital mit reinem p-Charakter, sondern trägt geringfügig zu den Bindungen zwischen dem zentralen C-Atom und seinen vier benachbarten C-Atomen bei. Octaplan **1** hat demnach eine niedrigere (S_4)-Symmetrie als **1⁺**. Beim Übergang von **1** zu **1⁺**, d.h. bei der Ionisierung, wird die geringfügige Beteiligung des höchsten besetzten Molekülorbitals an den vier zentralen C-C-Bindungen aufgehoben, diese Bindungen also geschwächt und die Stärke der zerzerrenden Kräfte senkrecht zur mittleren Ebene vermindert.

Die für Octaplan **1** vorausgesagte, auffallend niedrige Ionisierungsenergie dürfte Eigenschaften zur Folge haben, die sich völlig von denen anderer neutraler, gesättigter Kohlenwasserstoffe unterscheiden. Möglicherweise kann das Octaplan-Radikalkation durch Oxidation von Octaplan gebildet^[1,5] und als Salz isoliert^[1,6] werden.

Eingegangen am 24. Februar 1994 [Z 6707]

- [1] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3320.
- [2] M. P. McGrath, D. R. Rasmussen, L. Radom, unveröffentlicht.
- [3] Zu früheren Untersuchungen im Zusammenhang mit planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen siehe a) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181; b) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419; c) J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 311; d) A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**; e) R. Keese, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 844; f) B. R. Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 399; g) W. C. Agosta in *The Chemistry of Alkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1992**, S. 927–962, zit. Lit.
- [4] Die Strukturen wurden durch Rechnungen auf dem Hartree-Fock-Niveau mit einem modifizierten 6-31G*-Basissatz erhalten, in dem fünf reine d-Funktionen anstelle der sechs kartesischen Gauß-Funktionen zweiter Ordnung des Standard-Basissatzes verwendet wurden. Die Schwingungsfrequenzen wurden

- auf dem HF/3-21G-Niveau bestimmt und nach Skalierung mit 0.9 dazu benutzt, die Nullpunktsschwingungenergien zu ermitteln. Verbesserte relative Energien wurden durch Rechnungen (Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2/6-31G*)) an den HF/6-31G*-optimierten Strukturen erhalten, wobei die Näherung der starren Atomrümpfe angewendet wurde.
- [5] Systeme mit offenen Elektronenschalen wurden durchweg mit Restricted-Verfahren (ROHF, RMP2) untersucht: P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 130.
- [6] Eine Beschreibung der verwendeten Basisätze und der theoretischen Methoden findet sich bei W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [7] a) M. Haser, R. J. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104; b) R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, GAUSSIAN 92, Revision E, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [9] R. D. Amos, I. L. Alberts, J. S. Andrews, S. M. Colwell, N. C. Handy, D. Jayatilaka, P. J. Knowles, R. Kobayashi, N. Koga, K. E. Laidig, P. E. Maslen, C. W. Murray, J. E. Rice, J. Sanz, E. D. Simandiras, A. J. Stone, M. D. Su, CADPAC 5: The Cambridge Analytic Derivatives Package, Cambridge, **1992**.
- [10] Daß die HF/6-31G*-Strukturen tatsächlich Gleichgewichtsstrukturen sind, folgt aus Geometrieoptimierungen, ausgehend von verzerrten Strukturen von **1** und **1⁺**, da sich jeweils die Struktur mit der höheren Symmetrie ergab, und aus HF/3-21G-Frequenzberechnungen an der *S₄*- und an der *C_{4h}*-Struktur von **1** bzw. **1⁺**, da durchweg reale Frequenzen ermittelt wurden. Bei verwandten Systemen, für die sowohl HF/6-31G*-Rechnungen als auch HF/3-21G-Schwingungsanalysen durchgeführt werden konnten, haben wir festgestellt, daß die Ergebnisse dieser Rechnungen sehr genau miteinander übereinstimmen.
- [11] a) J. B. Collins, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3436; b) J. A. Pople, B. Tidor, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 533; c) P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 443; d) D. Stahl, F. Maquin, T. Gaumann, H. Schwarz, P. A. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5049; e) M. W. Wong, L. Radom, *ibid.* **1989**, *111*, 1155.
- [12] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, 17.
- [13] L. A. Curtiss, J. A. Carpenter, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9030.
- [14] E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 564.
- [15] Die Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen, Olefinen, Arenen und Aminen, deren Ionisierungsenergie in der Gasphase weniger als 8 eV beträgt, ist mit AlCl₃/CH₂Cl₂ möglich: P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 112, zit. Lit.
- [16] Zur Isolierung stabiler Salze von Radikalkationen siehe a) R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 949; b) F. Gerson, J. Knöbel, U. Buser, E. Vogel, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3781.

Synthese und Struktur von [Ni(SO₂)₆](AsF₆)₂ und [Fe(SO₂)₄(FASF₅)₂]^{**}

Enno Lork, Jan Petersen und Rüdiger Mews*

Die Chemie von SO₂ als Ligand^[1] und als Solvens^[2] ist bereits intensiv untersucht worden. Die Koordinationsmöglichkeiten dieses dreiatomigen Moleküls sind bemerkenswert vielfältig: Sechs unterschiedliche Bindungstypen sind bekannt^[1], wobei die aus der metallorganischen Chemie bekannten Insertionsprodukte nicht berücksichtigt sind^[3]. Schwingungsspektrokopische Befunde und/oder Stabilitätskriterien ermöglichen Voraussagen über die Metall-Ligand-Verknüpfung^[1], die häufig, aber nicht in allen Fällen zutreffend sind.

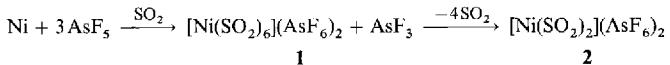
* Prof. Dr. R. Mews, E. Lork, J. Petersen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 49/218-4267

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

In der Organoübergangsmetallchemie dominiert die η^1 -S- und die side-on- η^2 -SO-Koordination bei SO₂-Liganden, aber auch Beispiele mit S- oder SO-gebundenen Brückenliganden sind bekannt. Für ausschließlich O-gebundene SO₂-Liganden gibt es lediglich drei durch Röntgenstrukturanalyse belegte Beispiele aus der Ni^{II}- und Mn^{II}-Chemie^[4–7]. Dabei sind maximal zwei SO₂-Liganden *trans*-ständig mit dem hexakoordinierten Zentralatom verknüpft.

Die Oxidation von Ni-Pulver mit AsF₅ in flüssigem SO₂ führt zu [Ni(SO₂)₆](AsF₆)₂^[8]. Über die Art der Ni-Ligand-Verknüpfung und die Zahl *n* der koordinierenden SO₂-Moleküle liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor. Von Passmore und Desjardins^[8] wurde *n* = 2 vorgeschlagen, aus dem IR-Spektrum auf die O-Koordination von SO₂ sowie aus magnetischen Messungen auf eine tetraedrische Umgebung des zentralen Nickelatoms geschlossen. Die Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem von [Mg(OSO₂)₂(μ-F₂AsF₄)₂]_{*n*}^[9], das durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert wurde, weist auf eine Hexakoordination hin.

Wir fanden nun, daß der als gelbes Pulver beschriebene Bis(schwefeldioxid)-Komplex **2** Zerfallsprodukt des in grünen Kristallen anfallenden hexakoordinierten Komplexes **1** ist, dem ersten homoleptischen SO₂-Komplex. **1** ist nur unter SO₂-Über-



druck oder in Kontakt mit flüssigem SO₂ beständig, selbst in SO₂-Atmosphäre tritt rasch Verwitterung ein. Die Strukturbestimmung von **1**^[10] bei –100 °C zeigt, daß das Ni^{II}-Zentrum oktaedrisch von O-gebundenen SO₂-Liganden umgeben ist (Abb. 1). Die Ni-O-Bindungslängen wurden zu 203.3(3)–204.4(3) pm bestimmt, und die Ni-O-S-Winkel variieren zwis-

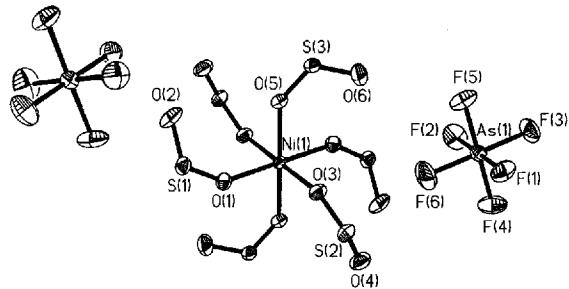


Abb. 1. Struktur von Verbindung **1** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni-O 203.3(3)–204.4(3), O₂-S 144.3(4)–145.0(4), S-O 140.5(4)–141.8(4), As-F 169.6(4)–173.3(3); Ni-O-S 139.8(2)–145.6(2), O-S-O 116.2(2)–117.5(2), F-As-F 89.2(2)–90.7(2).

schen 139.8(2) und 145.6(2)°. In Einklang mit früher entwickelten Bindungsmodellen^[11] ist der S-O-Abstand zu dem koordinierenden Sauerstoffatom d(O_μ-S) mit 144.3(4)–145.0(4) pm im Vergleich zu den Abständen in einem freien SO₂-Molekül (*d*(SO) = 143.1 pm^[14]) etwas gedehnt, der zu den nichtkoordinierenden Sauerstoffatomen *d*(S-O₁) mit 140.5(4)–141.8(4) pm dagegen beträchtlich verkürzt.

Aus unseren Untersuchungen schließen wir, daß die O-Koordination von Schwefeldioxid in der Übergangsmetallchemie nicht so selten ist, wie bisher angenommen wurde, und sie dann auftritt, wenn die Metallzentren in Oxidationsstufen ≥ II vorliegen. Die Labilität dieser Komplexe hat ihre Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalysen verhindert. Die Zahl der isolierbaren homoleptischen SO₂-Komplexe ist sehr begrenzt, als Coligand