

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 HPF_6 -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. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; b) T. J. Marks, *Science* **1982**, 217, 989.
- [3] a) P. Jutz, *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. Janiak, 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. Moscherloch, 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 $[\text{RhCp}^*\text{PF}_6]$ beschrieben: U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 75.
- [11] a) Die Kristallstrukturanalyse von 1 bestätigt die gestaffelte Konformation [11 b]; 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, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 1.34 (d, 30 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 2.88 (sept, 10 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz); ^{13}C -NMR (50.3 MHz): $\delta = 24.4$ (s), 26.2 (s), 26.7 (s), 114.8 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8$ Hz). Mehrere Versuche, die Struktur von 2 zu lösen, waren erfolglos. Die vorhande-

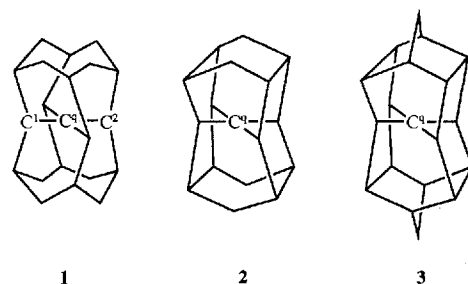
nen röntgenstrukturanalytischen Daten sind jedoch mit Form B (Abb. 2) vereinbar [11 b].

- [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, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 1.30 (d, 15 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 2.90 (Hept, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ 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, $^1J_{\text{Rh-C}} = 8.1$ 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 überdacht ist. Mit ab-initio-Rechnungen detailliert charakterisiert wurden beispielsweise 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 (HOMO) 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).

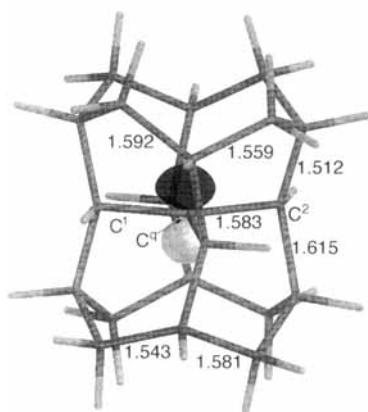


Abb. 1. Auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete Struktur mit ausgewählten C-C-Bindungslängen [Å] und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von **1** (Symmetrie: S_4). Der C^1 - C^2 -Winkel beträgt 168.8° . Das HOMO ist im wesentlichen ein am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiertes p-artiges Orbital mit einem freien Elektronenpaar. Eine leichte Abweichung von der radialen 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 gesättigten 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*-Geometrieoptimierungen 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 Å. Einige dieser Bindungen sind somit relativ lang, was aber für gespannte Kohlenwasserstoffe nicht ungewöhnlich ist (vgl. die Bindungslängen von 1.53–1.61 Å 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 Å), wenngleich sie in **1** und 1^{+} etwas größer sind als die Bindungslängen des in Kronenkonformation verliegenden freien Cyclooctans (1.535 Å nach HF/6-31G*-Rechnung). Die vier zentralen C-C-Bindungen werden durch die Ionisierung von 1.583 Å im neutralen Octaplan auf 1.618 Å im Radikalkation verlängert. Die auffälligste Folge der Ionisierung ist jedoch, daß die der Einebnung entgegenwirkenden Kräfte, die die zentrale C_5 -Einheit in **1** verzerren, 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_2^{2+})^[11], ist das Octaplan-Radikalkation der erste beschriebene *einfach* geladene gesättigte Kohlenwasserstoff mit einem planaren quartären Kohlenstoffatom.

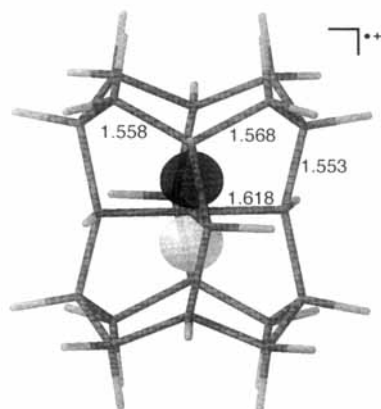


Abb. 2. Auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete Struktur mit ausgewählten C-C-Bindungslängen [Å] und das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) von 1^{+} (Symmetrie: C_{4h}). Das SOMO ist ein halb gefülltes p-Orbital, das am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die dargestellte Oberfläche des Orbitals 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^[12] und/oder genaue (G2-)Rechnungen durchgeführt wurden^[13] (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 Nullpunktschwingungsenergien 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 verzerrenden 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^[15] und als Salz isoliert^[16] 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 Nullpunktsschwingungsenergien 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 Basissätze 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 S₂- und an der C_{4v}-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]. Schwingungsspektroskopische Befunde und/oder Stabilitätskriterien ermöglichen Voraussagen über die Metall-Ligand-Verknüpfung^[1], die häufig, aber nicht in allen Fällen zutreffend sind.

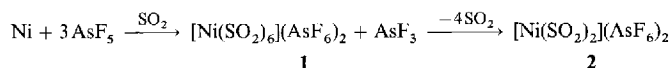
[*] Prof. Dr. R. Mews, E. Lork, J. Petersen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität
Postfach 33 0440, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 421/218-4267

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

In der Organoubergangsmetallchemie dominiert die η¹-S- und die side-on-η²-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)_n](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(OSO)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 zwi-

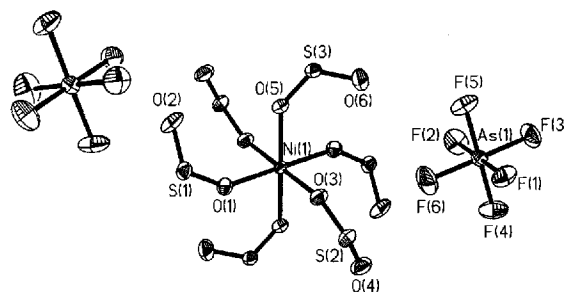


Abb. 1. Struktur von Verbindung **1** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni-O 203.3(3)–204.4(3), O_μ-S 144.3(4)–145.0(4), S-O, 140.5(4)–141.8(4), As-F 169.6(4)–173.3(3); Ni-O-S 139.8(2)–145.6(2), O-S-O 116.2(2)–117.5(2), F-As-F 89.2(2)–90.7(2).

schen 139.8(2) und 145.6(2)°. In Einklang mit früher entwickelten Bindungsmodellen^[1,3] 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-O_i) 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