

- 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.

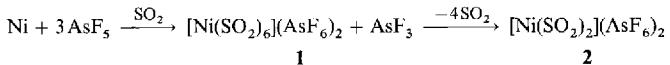
* Prof. Dr. R. Mews, E. Lork, J. Petersen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 49/218-4267

** 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-

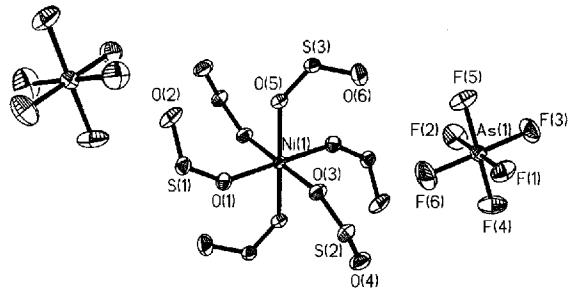


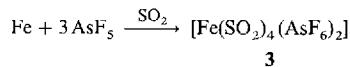
Abb. 1. Struktur von Verbindung **1** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni-O 203.3(3)–204.4(3), O₂-S 144.3(4)–145.0(4), S-O 140.5(4)–141.8(4), As-F 169.6(4)–173.3(3); Ni-O-S 139.8(2)–145.6(2), O-S-O 116.2(2)–117.5(2), F-As-F 89.2(2)–90.7(2).

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

in Verbindungen der Zusammensetzung $[ML_n(SO_2)]^{2+}$ mit $n = 1, 2$ wird dieser Strukturtyp sicherlich häufig zu finden sein.

Für das Produkt der von P. A. W. Dean^[15] durchgeführten Oxidation von Eisen mit AsF_5 in flüssigem SO_2 wurde die Zahl der SO_2 -Liganden nicht näher definiert. Eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts **3**^[16] zeigt, daß hier vier SO_2 -Liganden



gebunden sind, und das Koordinationsoktaeder des Eisenzentrums durch zwei *cis*-gebundene $FAsF_5$ -Liganden ergänzt wird (Abb. 2). Komplex **3** verliert bei Raumtemperatur rasch einen Teil der SO_2 -Liganden.

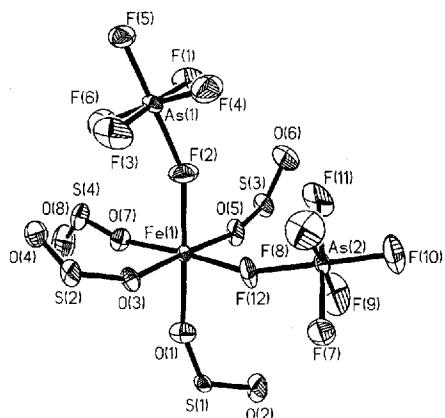


Abb. 2. Struktur von Verbindung **3** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Fe-O 207.5(7)-212.3(6), O-O-S 141.4(7)-144.4(7), S-O 137.3(9)-141.8(7), As(1)-F(2) 180.2(6), As(1)-F 167.6(6)-171.6(6), As(2)-F(12) 176.3(5), As(2)-F 167.9(7)-169.9(6); Fe-O-S 142.6(4)-164.5(5), O-S-O 117.2(5)-119.4(5), Fe(2)-As(1) 155.7(4), Fe(2)-As(2) 148.2(3).

Experimentelles

1 wurde in Anlehnung an die Vorschrift aus Lit. [8] durch Oxidation von Ni-Pulver mit AsF_5 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur in einem druckfesten Schlenk-Gefäß [17] mit Porzellanfräte hergestellt. Nach Filtration der Reaktionslösung und Abkondensieren des Lösungsmittels unter Eigendruck bei 0°C in den zweiten Schenkel des Reaktionsgefäßes fiel 1 in grünen Kristallen an. Die Entfernung des Lösungsmittels SO_2 erfolgte durch Abdampfen unter Normaldruck bei 0°C . Die Herstellung [14], Isolierung und Präparation der Einkristalle von 3 erfolgte in analoger Weise [18].

Eingegangen am 16. März 1994 [Z 6766]

- [1] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *46*, 47-100; W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 101-112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 98-109.
- [2] Beispieleweise: D. F. Burow in *Nonaqueous Solvents*, Vol. 3 (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York, 1970, S. 138; R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 278-279.
- [3] A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 31-81.
- [4] R. Hoppenheit, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 874-881.
- [5] R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 29-34.
- [6] G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1283-1284.
- [7] Ebenfalls O-gebunden ist SO_2 in $[\text{Cd}(\text{CN})_4\text{SO}_2](\text{AsF}_6)_2$, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 949-951.
- [8] C. D. Desjardins, J. Passmore, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *6*, 379-388.
- [9] R. Hoppenheit, W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1116-1121.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **1** ($As_2F_{12}NiS_6O_{12}$): $M = 820.9$; Kristallgröße $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 785.3(2)$, $b = 870.2(2)$, $c = 1513.6(3) \text{ pm}$, $\beta = 93.51(3)^{\circ}$, $V = 1.032.4(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.641 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 4.884 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter

Kristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100°C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus 5752 Intensitäten gesammelt ($5.0^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$). Nach Mittelung verblieben 2379 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen an F konvergierten nach einer empirischen Absorptionskorrektur [11] bei $R = 0.0570$, $wR = 0.0449$ für 1765 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 152 Parameter. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [12] durchgeführt. Siehe [16 b].

- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158-166.
- [12] Siemens SHELXTL PLUS: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- [13] R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8069-8072; W. J. Moore, H. W. Baird, H. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1358-1359.
- [14] B. Post, R. S. Schwartz, J. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 372-374; C. H. Holder, Jr., M. Fink, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5323-5325.
- [15] P. A. W. Dean, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *5*, 499-507.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **3** ($As_2F_{12}FeO_8S_4$): $M = 689.93$, Kristallgröße $1.0 \times 0.8 \times 0.4 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 858.1(2)$, $b = 1358.2(3)$, $c = 1481.8(3) \text{ pm}$, $\beta = 99.66(2)^{\circ}$, $V = 1702.5(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.692 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.389 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde analog 1 vermessen. Mit graphitmonochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus 3988 Intensitäten gesammelt ($5.0^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$). Empirische Absorptionskorrektur erfolgte durch ψ -Scans an 16 Reflexen, nach Mittelung verblieben 2971 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen an F^2 konvergierten bei $wR2 = 0.1621$ für alle Daten und 244 Parameter ($R1 = 0.0588$ für 2157 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Die Lösung der Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem [12], die Verfeinerungsrechnungen mit dem Programm SHELXL-93 [19] durchgeführt. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58197 angefordert werden.
- [17] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *J. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1234-1240.
- [18] Wir danken H. Gillant und M. Plikat für die Herstellung von **3**.
- [19] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.

Mit metallhaltigen Brückenbildnern zu löslichen und beständigen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden**

William J. Evans*, Reiner Anwander,
Robert J. Doedens und Joseph W. Ziller

Professor M. Frederick Hawthorne zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Chemie der Lanthanoide überwiegen große, anionische Liganden, die die sterischen und elektronischen Anforderungen dieser großen, elektropositiven Metalle erfüllen. Dagegen ist die Chemie einfacher Lanthanoidkomplexe der allgemeinen Formel LnZ_3 , in der Z ein kleiner, anionischer Ligand wie Methanid, Methanolat, Ethanolat oder Dimethylamid ist, nur wenig entwickelt, da solche Komplexe entweder instabil oder unlöslich sind^[1, 2]. Die einzigen homoleptischen Lanthanoidkomplexe mit kleinen Liganden, die röntgenographisch charakterisiert werden konnten, sind die Hexamethyl-at-Komplexe $[\text{LnMe}_6]^3-$ der späten Lanthanoide Ho, Er und Lu^[21]. Wir beschreiben nun eine Methode zur Synthese von isolierbaren, löslichen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden Z , die auch einen Zugang

[*] Prof. W. J. Evans, Dr. R. Anwander, Prof. R. J. Doedens, Dr. J. W. Ziller
Department of Chemistry, University of California
Irvine, CA 92717 (USA)
Telefax: Int. +714/725-2210

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences des Office of Basic Energy Sciences des Department of Energy und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktorandenstipendium für R. A.) gefördert.