

—2 Hz, s; Int. 6:2:9:6:6. Die Umsetzung von 55 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ mit 14 mmol $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ in Äther ergibt nach Filtration, Destillation und Resublimation 17 % (6): Fp 126–128 °C, Subl. 138 °C/0.1 Torr. 30 % (6) entstehen aus 20 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ ^[5] und 300 mmol feinzerriebenen Lithium in THF (40 Std., Rückfluß): ¹H-NMR (Benzol): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ —25.5 Hz, d, J(HCP) 11.5; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ +9 Hz, s; Int. 3:4^[6].

Eingegangen am 9. Juni 1970 [Z 245]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Vornberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 11. Mitteilung. — 10. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber., im Druck; s. auch dort zit. Lit.

[2] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Angew. Chem. 81, 329 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 372 (1969).

[3] C. G. Pitt, J. Amer. chem. Soc. 91, 6613 (1969).

[4] Vgl. dazu: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 102, 83 (1969).

[5] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Angew. Chem. 82, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 77 (1970).

[6] Alle NMR-Daten für 60 MHz, 35 °C; negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken gegen TMS als externer Standard. Die Identität der neuen Verbindungen wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der Molekulargewichtsbestimmung (nicht (1)) bestätigt.

MINDO/2-Modell von in Kohlenstoff-Dampf existierenden Spezies^[1]

Von Michael J. S. Dewar, Edwin Haselbach und Muthanna Shanshal^[*]

Art und Eigenschaften der in der Gasphase vorkommenden Kohlenstoffspezies finden zunehmend Interesse. Wir haben für drei davon, nämlich C_2 , C_3 und C_5 , Modellrechnungen aufgrund einer kürzlich entwickelten semiempirischen SCF-MO-Methode (MINDO/2^[3]) durchgeführt, welche schon die geometrischen Parameter und Bildungsenergien verschiedenartiger Kohlenstoffverbindungen befriedigend wiederzugeben vermochte. In seiner gegenwärtigen Form eignet sich das Verfahren jedoch nicht zur Anwendung auf Triplett-Zustände; C_4 blieb deshalb unberücksichtigt. Bei Variation der möglichen Geometrie der untersuchten Spezies bestimmten wir die Gleichgewichtsparameter durch parabolische Interpolation.

Danach sollten sowohl C_3 als auch C_5 linear sein. Die C—C-Valenzkraftkonstanten wurden unter Minimisierung der Gesamtenergie bezüglich der Bindungslängen erhalten. In der Tabelle sind den berechneten Werten Ergebnisse experimenteller Untersuchungen gegenübergestellt; während die Struktur von C_5 noch unbekannt ist, wurde C_3 — wie auch aus der Rechnung hervorgeht — als linear gefunden.

	Bildungsenergie (kcal/mol)		Bindungslänge (Å)		Valenzkraftkonstante (dyn/cm·10 ⁻⁵)	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
C_2	167.5	183 ± 10 [4]	1.160	1.24 [5]	15.2	12.17 [5]
C_3	226.5	200 ± 10 [4]	1.275	1.280 [6]	9.54	10.3 [6]
C_5	273.0	240 ± 58 [7]	1.260	(terminal)	9.72	—
			1.305	(zentral)	10.55	—

Die berechneten und gemessenen Bildungsenergien stimmen in Anbetracht der Unzuverlässigkeit der experimentellen Werte^[8] zufriedenstellend überein. Besonders gut ist die Übereinstimmung der Resultate von Rechnung und Experiment für die Bindungslänge und Valenzkraftkonstante von C_3 ; die noch akzeptablen Unterschiede im Falle C_2 sind insofern folgerichtig, daß einer zu geringen Bindungslänge eine zu große Kraftkonstante entsprechen sollte.

Da alle diese Kohlenstoffspezies unvollständig besetzte Valenzorbitale haben, können sie als „Elektronenmangelverbindungen“ angesehen werden. Offenbar läßt sich der Anwendungsbereich des MINDO/2-Verfahrens auf solche Systeme sowie ihre Reaktionen erweitern^[9].

Eingegangen am 5. Juni 1970 [Z 246]

[*] Prof. Dr. M. J. S. Dewar, Dr. E. Haselbach [2] und Dr. M. Shanshal [2] [*]
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, Texas 78712 (USA)

[**] Neue Adresse:
Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität
7 Stuttgart-N, Relenbergstraße 32

[1] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Grant No. AF-FOSR-1059-67, unterstützt.

[2] Robert A. Welch Postdoctoral Fellow.

[3] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970).

[4] W. A. Chupka u. M. G. Inghram, J. Phys. Chem. 59, 100 (1955).

[5] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure — Bd. 1, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1950, S. 513. Die Kraftkonstante wurde aus $\nu_0 = 1855.63 \text{ cm}^{-1}$ für den $a^1\Sigma^+$ -Grundzustand berechnet.

[6] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure — Bd. 3, Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1966, S. 591. Die Kraftkonstante wurde aus $\nu_0 = 1230 \text{ cm}^{-1}$ berechnet; vgl. W. Weltner jr. u. D. McLeod, J. Chem. Phys. 40, 1305 (1964).

[7] J. Drowart, R. P. Burns, G. DeMaria u. M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 31, 1131 (1959).

[8] D. M. Kern, J. Chem. Educ. 33, 272 (1956).

[9] M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. M. Shanshal, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3505 (1970).

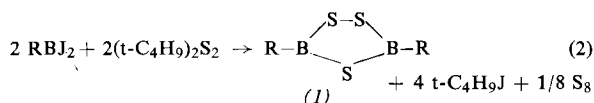
Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung durch Organodihalogenborane

Von Max Schmidt und Falk R. Rittig^[*]

Mit Jodboranen setzen sich Disulfane unter Bildung von Jod und Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung in einer Redox-Reaktion zu den entsprechenden Thioboranen um^[1], z. B.:

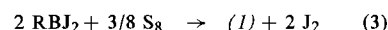


Wir fanden jetzt, daß Di-tert.-butyldisulfan mit Organodijodboranen anders reagiert: Es entstehen in einer Substitutionsreaktion unter C—S-Spaltung 3,5-Diorgano-1,2,4,3,5-trithiadiborane (1), tert.-Butyljodid und Schwefel.



Bei dieser neuen Darstellung des fünfgliedrigen Bor-Schwefel-Rings werden die Reaktanden bei Raumtemperatur z. B. in Hexan vereinigt, nach mehrstündigem Rühren die flüchtigen Komponenten des Gemisches abgezogen und der kristalline Rückstand umkristallisiert.

Bei solchen im Gegensatz zu den sonstigen Redox-Reaktionen mit Jodboranen nicht merklich exothermen Umsetzungen ist — besonders beim Zutropfen des Disulfans zum Jodboran — Jodbildung zu beobachten, die eine Redox-Reaktion des entstehenden Schwefels mit unverbrauchtem Jodboran anzeigt^[2]:



Auch mit der schwächeren Lewis-Säure Phenyldichlorboran ist eine analoge Umsetzung grundsätzlich möglich, allerdings nur bei höherer Temperatur.

Experimentelle Daten zu den Umsetzungen von Organodihalogenboranen mit Di-tert.-butyldisulfan.

RBX ₂	Reakt.-dauer (Std.)	Produkt (I)	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)
n-C ₄ H ₉ BJ ₂	24	(n-C ₄ H ₉ B) ₂ S ₃ [a]	77,6	73–75/0,1	
C ₆ H ₅ BJ ₂	24 [b]	(C ₆ H ₅ B) ₂ S ₃	90,4		115–117
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ BJ ₂	24 [b]	(p-CH ₃ -C ₆ H ₄ B) ₂ S ₃	86,8		124–126
C ₆ H ₅ BCl ₂	16 [c]	(C ₆ H ₅ B) ₂ S ₃	44,1		114–115

[a] Bildung eines Polymeren als Nebenprodukt; [b] in n-Hexan; [c] Erhitzen unter Rückfluß (Badtemperatur 160–170 °C).

Alle Versuche wurden unter Stickstoff in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt, die Produkte durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Wie bei der Spaltung von Di-tert.-butylsulfan durch Halogenborane über 1:1-Addukte als Zwischenverbindungen^[3] sowie der Spaltung unsymmetrischer Äther durch Halogenborane^[4] sollte die Substitution bei der in Gl. (2) formulierten Reaktion durch die intermediäre Ausbildung eines energetisch begünstigten Carboniumions bevorzugt sein; analog verlaufende Spaltungen von Di-tert.-butylperoxid werden untersucht.

Weitere Fälle einer C–S-Spaltung in Di-tert.-butyldisulfan sind am Beispiel der Reaktionen mit Dichlorcarben^[5] und mit Hexacarbonylmolybdän^[6] bekannt geworden.

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 248]

[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. F. R. Rittig
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] W. Siebert, F. R. Rittig, K. J. Schaper u. M. Schmidt, Progr. organometallic Chem., Proc. fourth int. Conf. organometallic Chem., Bristol 1969, Beitrag R 3.

[2] M. Schmidt, W. Siebert u. F. R. Rittig, Chem. Ber. 101, 281 (1968).

[3] M. Schmidt u. F. R. Rittig, Chem. Ber., im Druck.

[4] W. Gerrard u. M. F. Lappert, J. chem. Soc. (London) 1951, 1020; 1952, 1486.

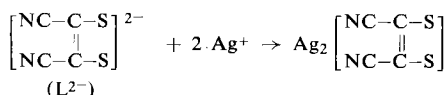
[5] S. Searles jr. u. R. E. Mann, Tetrahedron Letters 1965, 2899.

[6] R. N. Jowitt u. P. C. H. Mitchell, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 39 (1968).

Das „Silbersalz“ des cis-1,2-Dicyan-1,2-äthylendithiols

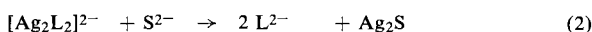
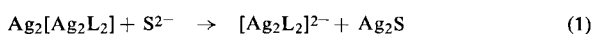
Von Hermann Wernet^[*] und Gerhard Bähr †

Die Reaktion von cis-1,2-Dicyan-1,2-äthylendithiolat (L^{2–}) mit Silberionen in wäßriger Lösung ist zuerst als einfache Salzbildung beschrieben worden^[1,2].

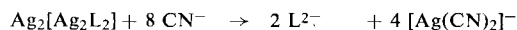
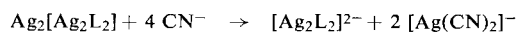
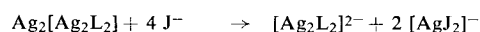


Später wurde als Produkt auch ein komplexes Anion [Ag₂L₂]^{3–} diskutiert^[3].

Aufgrund weiterer Untersuchungen gelang uns nun der Nachweis, daß diese Reaktion zur Komplexverbindung Ag₂[Ag₂L₂] führt, die je zwei verschieden gebundene Silberatome enthält. So reagieren Sulfidionen mit dem in Wasser praktisch unlöslichen mikrokristallinen Salz Disilber-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-äthylendithio)diargentat(I) sukzessiv nach

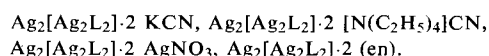


Die Reaktionsschritte (1) und (2) überlagern sich, jedoch läuft (1) sehr viel schneller ab. Jodid koordiniert lediglich das kationische Silber. Cyanid hingegen vermag im Überschuß auch den Dithiolat-Liganden zu verdrängen.

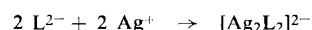


Das Anion [Ag₂L₂]^{2–} bildet mit Tetraäthylammoniumionen ein in Wasser schwerlösliches Salz. Die gelben Kristalle haben einen scharfen Schmelz- und Zersetzungspunkt von 219 °C; sie lösen sich am besten in Aceton und sind, besonders im feuchten Zustand, lichtempfindlich.

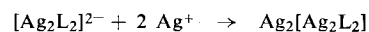
Wir konnten auch Additionsverbindungen des Silbersalzes darstellen und ihre Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmen, z. B.:



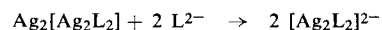
In jedem Falle entsteht bei der Umsetzung von L^{2–} mit Ag⁺ zunächst der lösliche Anionenkomplex,



der durch überschüssige Silberionen gefällt wird.



Bei weiterem Ligandenzusatz wird schließlich das kationische Silber koordiniert.



Eingegangen am 29. Juni 1970 [Z 250]

[*] Dr. H. Wernet
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstrasse 4

[1] G. Bähr und G. Schleitzer, Chem. Ber. 90, 438 (1957).

[2] G. Bähr, Angew. Chem. 73, 628 (1961).

[3] J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).

Tetracarbonyl-bis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom(0)^[1]

Von Karl Öfele und Max Herberhold^[*]

Bei der Synthese von Übergangsmetall-Carben-Verbindungen durch Umwandlung einer bereits koordinierten Carbonyl-^[2] oder Isocyanid-Gruppe^[3] in einen Carbenliganden sind bisher stets neutrale Komplexe mit einem einzigen Carbenliganden am Zentralmetall erhalten worden. Auch bei den Reaktionen heteroaromatischer Kationen mit den Hydrogencarbonylmetallat-Ionen [HCr(CO)₅][–]^[4,5] oder [HFe(CO)₄][–]^[5] sowie von 3,3-Dichlorcyclopropen-Derivaten mit Na₂Cr(CO)₅^[6] oder Palladiummetall^[7] wird nur ein Carbenligand pro Zentralmetall in den Komplex eingeführt. Die einzigen bekannten Verbindungen mit zwei Carbengruppen pro Metallatom sind Quecksilber-Komplexe des Typs [Hg(Carben)₂]²⁺^[8]; es ist jedoch fraglich, inwieweit die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung in diesen Kationen mit der Metall-Carben-Koordinationsbindung in den vorher erwähnten Komplexen gleichgesetzt werden darf.

Wir konnten nun zeigen, daß sich in Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) (I) ein zweiter Carbenligand durch photo-induzierte Substitution einer Carbonylgruppe einführen läßt. Bei Bestrahlung einer Lösung von (I) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) bildet sich in ge-