

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 B ₂ S ₂	24	(n-C ₄ H ₉ B) ₂ S ₃ [a]	77.6	73–75/0.1	
C ₆ H ₅ B ₂ S ₂	24 [b]	(C ₆ H ₅ B) ₂ S ₃	90.4		115–117
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ B ₂ S 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.

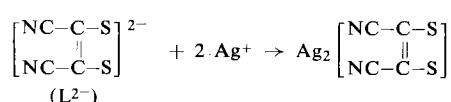
[5] S. Searles jr. u. R. E. Mann, Tetrahedron Letters 1965, 2899.

[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 (L²⁻) mit Silberionen in wäßriger Lösung ist zuerst als einfache Salzbildung beschrieben worden^[1, 2].

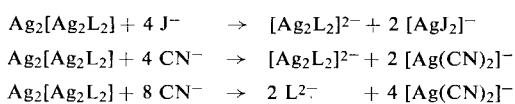


Später wurde als Produkt auch ein komplexes Anion [AgL₂]³⁻ diskutiert^[3].

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

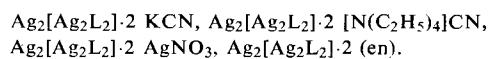


Die Reaktionsschritte (1) und (2) überlagern sich, jedoch läuft (1) sehr viel schneller ab. Jodid koordiniert lediglich das kationische Silber. Cyanid hingegen vermag im Überschuß auch den Dithiolat-Liganden zu verdrängen.

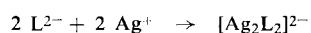


Das Anion [Ag₂L₂]²⁻ bildet mit Tetraäthylammoniumionen ein in Wasser schwerlösliches Salz. Die gelben Kristalle haben einen scharfen Schmelz- und Zersetzungspunkt von 219 °C; sie lösen sich am besten in Aceton und sind, besonders im feuchten Zustand, lichtempfindlich.

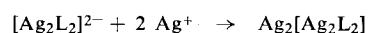
Wir konnten auch Additionsverbindungen des Silbersalzes darstellen und ihre Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmen, z. B.:



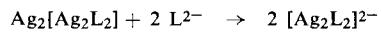
In jedem Falle entsteht bei der Umsetzung von L²⁻ mit Ag⁺ zunächst der lösliche Anionenkomplex,



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 and 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).

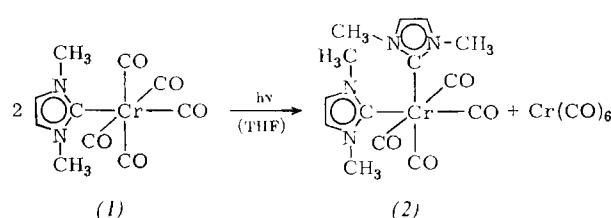
Tetracarbonyl-bis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom(0)^[1]

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) (1) ein zweiter Carbenligand durch photo-induzierte Substitution einer Carbonylgruppe einführen lässt. Bei Bestrahlung einer Lösung von (1) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) bildet sich in ge-

ring Menge gelbes *cis*-[Tetracarbonyl-bis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom(0)] (2), das aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in Diäthyläther leicht von (1) zu trennen ist. Die Reaktion läßt sich als „Dismutierung“ deuten:



Durch Zusatz von wenig Pyridin oder Acetonitril zur Reaktionslösung kann die in reinem THF zu beobachtende geringfügige Zersetzung fast völlig unterdrückt werden; die Ausbeute an (2) steigt deutlich an. Wir nehmen an, daß diese Donorliganden bei der Stabilisierung koordinativ ungesättigter Carbonylmethall-Fragmente eine Rolle spielen. Die Übertragung eines Carbenliganden auf Komplexbruchstücke wie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wurde vor kurzem von E. O. Fischer et al. zur Synthese von Tetracarbonyl-methoxyphenylcarben-eisen(0) ausgenutzt [9].

Die gelben, an der Luft stabilen Kristalle von (2), Fp 227 bis 230 °C (Zers.), sublimieren bei 120 °C/ $\approx 10^{-3}$ Torr unter teilweiser Zersetzung; sie sind in den meisten organischen Solventien mit Ausnahme von THF schwerlöslich. Die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$ ist durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in Benzol) sowie durch das Massenspektrum gesichert [10]: Neben dem Molekülion $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2^+$ ($m/e = 356$) erscheinen unter anderem Fragmente des Typs CrL_2^+ (244), CrL^+ (148) und L^+ (96) ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$).

Die *cis*-Stellung der beiden Carbenliganden im oktaedrischen Komplex (2) ergibt sich aus der Zahl der IR-aktiven C≡O-Valenzschwingungen; entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v} werden vier Absorptionen (1986, 1870, 1847 und 1825 Sch cm^{-1} ; in CHCl_3) beobachtet. Für diese Struktur spricht auch das gegenüber (1) ($\mu = 7.0 \pm 0.1 \text{ D}$) deutlich erhöhte Dipolmoment $\mu = 9.66 \pm 0.1 \text{ D}$ (in Benzol). Einfache Vektoraddition zweier *cis*-ständiger, einen Winkel von 90° einschließender Partialmomente von 7.00 D würde ein Gesamtmoment von 9.90 D ergeben.

Abgesehen vom Bereich der C≡O-Valenzschwingungen sind die IR-Spektren der beiden Carben-Komplexe (1) und (2) fast völlig identisch. Das UV-Absorptionsspektrum von (2) in Äthanol zeigt zwei breite Maxima bei 365 (log $\epsilon = 3.35$) und 258 nm (log $\epsilon = 4.39$); die Absorptionskurve von (2) ist gegenüber der von (1) [350 (3.48), 253 nm (log $\epsilon = 4.60$); in Äthanol] etwas zu längeren Wellen verschoben.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) ($[\text{D}_6]$ -Aceton; 25 °C) weist zwei scharfe Singulett-Signale bei $\tau = 6.48$ und 2.93 (Intensitätsverhältnis 3:1) für die N-Methyl- bzw. Ringprotonen auf. Die entsprechenden Signale von (1) liegen bei $\tau = 6.13$ und 3.12 [4].

Arbeitsvorschrift:

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ (1) wird in Abänderung der früher angegebenen Methode [4] durch Erhitzen von Bis(1,3-dimethyl-4-imidazolinium)dekarbonyldichromat(-1) ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ im Hochvakuum auf 120 °C in 90 % Ausbeute dargestellt [11]. Eine Lösung von 1.0 g (3.47 mmol) (1) und 0.16 g (4 mmol) Acetonitril in 75 ml wasser- und luftfreiem THF wird in einem Schlenk-Rohr aus Duranglas mit aufgesetztem Rückflußkühler dem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Hannover, Typ L, 450 W) ausgesetzt; die Lampe ist dabei in einem wassergekühlten Lampenschacht aus Quarz untergebracht. Die bestrahlte Reaktionslösung kommt rasch zum Sieden. Nach 4 Std. wird die Lösung über eine mit Filterflocken bedeckte G4-Fritte abgesaugt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Aus dem hellgelben Rückstand läßt sich mit Di-

äthyläther unverändertes (1) herauslösen. Die zurückbleibenden gelben Kristalle von (2) werden aus THF/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 50 mg (8 %).

Eingegangen am 16. Juni 1970 [Z 249]

[*] Dr. K. Öfele und Dr. M. Herberhold
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböll, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100, 2445 (1967); R. Aumann u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967); E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, ibid. 82, 325 (1970) bzw. 9, 309 (1970).

[3] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards u. G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1322; E. M. Badley, Ph. D. Thesis, University of Sussex 1969.

[4] K. Öfele, J. organometallic Chem. 12, P42 (1968).

[5] K. Öfele, Angew. Chem. 81, 936 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 916 (1969).

[6] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).

[7] K. Öfele, J. organometallic Chem. 22, C9 (1970).

[8] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578, 990 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560, 970 (1967); H.-W. Wanzlick u. H.-J. Schönher, ibid. 80, 154 (1968) bzw. 7, 141 (1968); Chem. Ber. 103, 1037 (1970).

[9] E. O. Fischer u. H. J. Beck, Angew. Chem. 82, 44 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 72 (1970).

[10] Atlas CH 4; Ionenquelle TO 4; 50 eV, Messungen von Dr. J. Müller, München.

[11] Durchgeführt von Dipl.-Chem. W. Golla.

Energieunterschied zwischen enantiomorphen Strukturen?

Von Wolfram Thiemann und Klaus Wagener [*]

Natrium-ammonium-DL-tartrat besteht aus enantiomeren, optisch aktiven Molekülen (Konfigurationsverhältnis 1:1), die unterhalb 27 °C als racemisches Gemisch reiner, enantiomorpher Kristalle (nur aus D- oder L-Molekülen zusammengesetzt) aus der gesättigten wäßrigen Lösung ausgeschieden werden [1]. Mit diesem Salz führten wir folgenden Versuch aus: Eine gesättigte Lösung von etwa 30 g Racemat wurde bei 25.5 °C mit ihrem Bodenkörper ins Gleichgewicht gesetzt. Nach Abtrennen vom Bodenkörper verdünnten wir sie mit reinem Lösungsmittel (Wasser) bis zur Löslichkeitsgrenze von ≈ 0 °C. Beim geringfügigen Unterschreiten dieser neuen Löslichkeitsgrenze fiel nur wenig Bodenkörper (etwa 50 mg) aus. Nach wiederum sorgfältiger Gleichgewichtseinstellung wurden Bodenkörper und Lösung getrennt, der Bodenkörper in Wasser gelöst und seine optische Aktivität so gegen die Lösung als Standard gemessen. Nach vielen Vorversuchen ergaben zehn unter strengen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführte Experimente übereinstimmend eine negative optische Drehung [2] der Bodenkörper-Probe, und zwar $\alpha \approx 10^{-3}$ °.

Zur Klärung dieser bemerkenswerten Erscheinung stellten wir als mögliche Ursachen infrage: 1. Systematische Fehler beim Meßvorgang; sie konnten durch Vertauschen der Küvetten, wiederholte Messungen etc. ausgeschlossen werden. — 2. Optisch aktive Verunreinigungen; dies konnte aufgrund fraktionierender (chromatographischer) Reinigungsprozeduren ausgeschlossen werden. — 3. Bakterielle Kontamination der Lösung, wodurch bevorzugt rechtsdrehendes [2] (= natürliches) Tartrat abgebaut würde. Dieser Fehlerquelle wandten wir am meisten Aufmerksamkeit zu; es zeigte sich folgendes: a) Konzentrierte Lösungen — in offenen Gefäßen — werden innerhalb einer Woche überhaupt nicht in-