

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

RBX ₂	Reakt.-dauer (Std.)	Produkt (1)	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.-butyldisulfan 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.

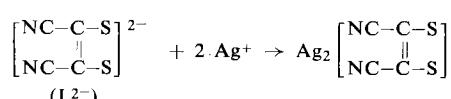
[5] S. Searles jr. u. R. E. Mann, Tetrahedron Letters 1965, 2899.

[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

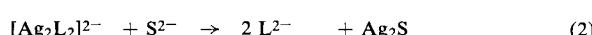
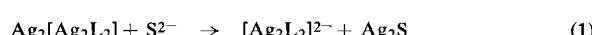
Von Hermann Wernet^[*] und Gerhard Bähr †

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].

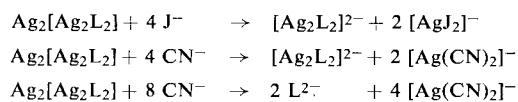


Später wurde als Produkt auch ein komplexes Anion [AgL₂]³⁻ diskutiert^[3].

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

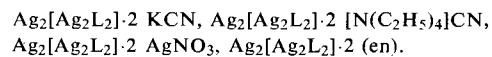


Die Reaktionsschritte (1) und (2) überlagern sich, jedoch läuft (1) sehr viel schneller ab. Jodid koordiniert lediglich das kationische Silber. Cyanid hingegen vermag im Überschuß auch den Dithiolat-Liganden zu verdrängen.



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.

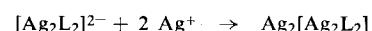
Wir konnten auch Additionsverbindungen des Silbersalzes darstellen und ihre Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmen, z. B.:



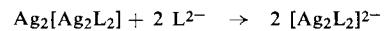
In jedem Falle entsteht bei der Umsetzung von L²⁻ mit Ag⁺ zunächst der lösliche Anionenkomplex,



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-