

Infolge der größeren Anisotropie des g-Tensors sind die ESR-Signale von Thioketylen gegenüber denen der Ketylen verbreitert. Die Kopplung der Methylprotonen von (1a) wird deshalb unter den gegebenen Bedingungen nicht aufgelöst. Die Zuordnung der Satelliten-Signale basiert auf den Intensitäten und dem Vergleich mit dem Spektrum des Thioketyls mit natürlicher Isotopenverteilung. Vom Quadruplett der ^{33}S -Kopplung sind nur die Komponenten mit $m_I = \pm 3/2$ sichtbar.

Aus der Variation der Linienbreite im Thiocarbonyl- ^{13}C -Dublett kann auf ein positives Vorzeichen von $a_{\text{C}=\text{S}}$ geschlossen werden^[5]. Unsere Untersuchungen an (1b) haben eine Schwefelkopplung $a^{\text{S}} \approx +0.2 \text{ mT}$ ergeben^[1]; analog dazu nehmen wir auch für (1a) $a^{\text{S}} > 0$ an.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten $a_{\text{C}_\text{H}_3}$ und $a_{\text{C}_{\text{tert}}}$ in (1a) mit denen in (2) sowie in einigen substituierten Di-tert-butylmethyl-Radikalen^[6] zeigt, daß die π -Spinpopulation am Thiocarbonyl-C-Atom, ρ_{C} , etwa 0.8 bis 0.9 beträgt, das Di-tert-butylthioketyl also eher den Charakter eines Alkyl- als eines Thiyl-Radikals aufweist. Dieses Ergebnis bestätigt eine INDO-Berechnung von Ohno et al.^[7]. Die gemessenen Kopplungskonstanten lassen sich mit bekannten oder plausiblen σ - π -Parametern reproduzieren^[1]. Hiernach besteht keine Notwendigkeit, eine pyramidale Konfiguration für (1) zu postulieren, wie sie für Ketylen^[8a] und das tert-Butylradikal^[8b] angenommen wird, wenn auch diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden kann.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 790b]

CAS-Registry-Nummern:

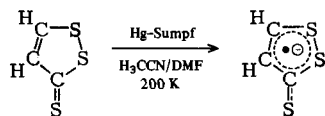
(1a): 63588-77-2.

- [1] C.-P. Klages, geplante Dissertation, Universität Hamburg. Die perfluorierte Spezies $[\text{CF}_3-\text{CS}-\text{CF}_3]^{\bullet}$ wurde schon von G. A. Russell, J. L. Gerlock, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 94, 5209 (1972), beschrieben.
- [2] C.-P. Klages, J. Voß, Angew. Chem. 89, 743 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977).
- [3] Erzeugt mit Kalium in Tetrahydrofuran: N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 82, 4424 (1960).
- [4] Erzeugt mit Kalium-Natrium-Legierung in Dimethoxyethan: G. A. Russell, G. R. Underwood, J. Phys. Chem. 72, 1074 (1968).
- [5] N. M. Atherton: Electron Spin Resonance. Wiley, New York 1973, S. 339 ff.
- [6] D. Griller, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 96, 6715 (1974).
- [7] A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3718 (1975).
- [8] a) G. R. Underwood, Mol. Phys. 22, 729 (1971); b) J. B. Lish, L. F. Williams, O. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 98, 227 (1976); P. J. Krusic, P. Meakin, ibid. 98, 228 (1976); siehe dagegen auch: T. A. Claxton, E. Platt, M. C. R. Symons, Mol. Phys. 32, 1321 (1976); zit. Lit.

Thiathion-Radikalanionen: Sind $(-\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ -Gruppen Elektronenfallen?^[1, 2]

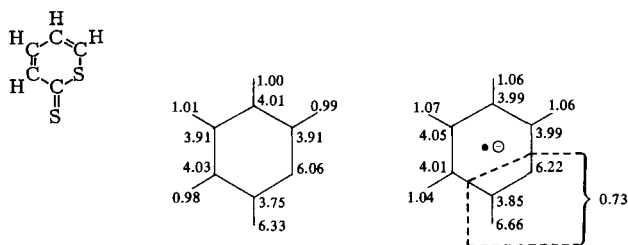
Von Hans Bock, Georg Brähler, Abbas Tabatabai, Andrzej Semkow und Rolf Gleiter^[*]

Dialkyl-thioketone lassen sich elektrochemisch zu Radikalanionen $\text{R}_2\text{C}=\text{S}^{\bullet-}$ reduzieren^[3, 4]. Wir konnten auch in elektronenreiche Thia- und Dithiathione ein zusätzliches Elektron einlagern, z. B. in Trithion^[2]:



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. G. Brähler, Dipl.-Chem. A. Tabatabai, Dr. A. Semkow
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70
Prof. Dr. R. Gleiter
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren der photoelektronenspektroskopische Befund, daß Thiocarbonyldifluorid $\text{F}_2\text{C}^{\ominus}-\text{S}^{\ominus}$ eine polare π_{CS} -Bindung besitzt^[5], sowie Resultate aus INDO-Open-Shell-Berechnungen^[6], wonach z. B. Thiapyran- α -thion und sein Radikalanion folgende Gesamtladungen aufweisen sollten:



Wie ersichtlich wird für das Neutalmolekül ebenfalls ein Elektronenloch am Thiocarbonyl-Kohlenstoff postuliert, und im Radikalanion sollte sich das zusätzliche ungepaarte Elektron vor allem im Bereich (SCS) aufhalten.

Das ESR-Spektrum des Radikalanions von Thiapyran- α -thion (Abb. 1a) zeigt für die 4 nichtäquivalenten Wasserstoffatome erwartungsgemäß 16 Linien gleicher Intensität und kann – abgesehen von der durch das tiefgekühlte Lösungsmittelgemisch bewirkten Anisotropie – mit den in Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten simuliert werden (Abb. 1b).

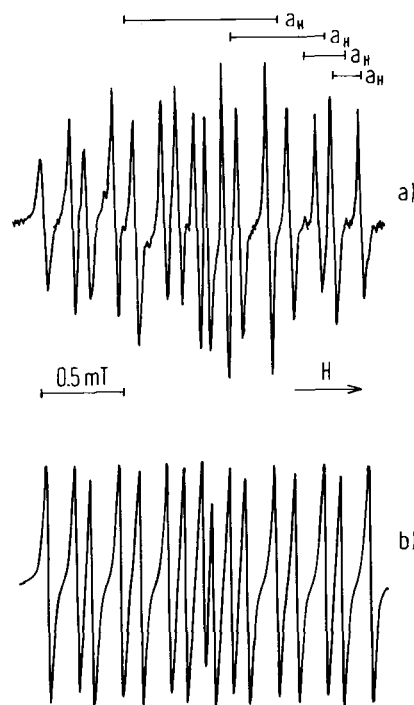
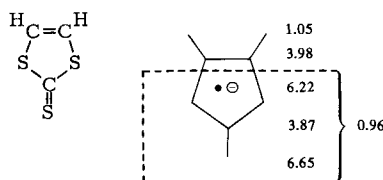


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Thiapyran- α -thion-Radikalanions bei 210 K in Acetonitril/Dimethylformamid (DMF) und b) seine Simulation.

Gemessene und berechnete ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 1) stimmen in Anbetracht des semiempirischen Rechenverfahrens zufriedenstellend überein^[7] und erlauben daher die Zuordnung (Abb. 1). Bemerkenswert ist vor allem die geringe Kopplung im Isotritition-Radikalanion, die nach der McConnell-Beziehung $a_{\pi, \mu} = |Q| \rho_{\pi, \mu}$ einer nur geringen Spinpopulation $\rho_{\pi, \mu}$ an den Ethylen-Kohlenstoffatomen μ entspricht. Auch die INDO-Open-Shell-Gesamtladungen



suggestieren, daß Trithiocarbonat-Einheiten in planaren Radikalanionen als „Elektronenfallen“ wirken können^[8].

Tabelle 1. Thiathion-Radikalanionen: Aufnahmetemperatur T des ESR-Spektrums, gemessene ($a_{H,\mu}$) und berechnete ($a_{H,\mu}^{INDO}$) Kopplungskonstanten für die Wasserstoffatome an den verschiedenen Zentren μ .

Verbindung	T [K]	μ	$a_{H,\mu}$ [mT]	$a_{H,\mu}^{INDO}$ [mT]
	210	①	0.158	0.187
		②	0.246	0.437
		③	0.514	0.837
		④	0.861	1.052
	250	①	0.726	0.837
		②	0.241	0.410
	200	①	0.950	1.054
		②	0.274	0.481
	200	①	0.056	0.043

Eingegangen am 13. Juli 1977 [Z 791]

CAS-Registry-Nummern:

Tabelle 1 (linke Spalte, von oben nach unten): 63609-38-1 / 63609-39-2 / 63588-75-0 / 63588-76-1.

- [1] 14. Mitteilung über Radikalanionen und 23. Mitteilung über die elektronische Struktur von Schwefelverbindungen. – 13. bzw. 24. Mitteilung: H. Bock, W. Kaim, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 306 (1977) bzw. R. Bartetzko, R. Gleiter, Inorg. Chem., im Druck.
- [2] Diplomarbeit A. Tabatabai, Universität Frankfurt 1976; Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1977.
- [3] G. A. Russell, J. L. Gerlock, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 94, 5209 (1972), berichten über $(F_3C)_2C=S^{\bullet-}$.
- [4] C.-P. Klages, J. Voß, Angew. Chem. 89, 744 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977), gelang es erstmals, Dialkylthiokeyle wie $[(H_3C)_3C]_2C=S^{\bullet-}$ zu erzeugen. Wir danken Herrn Voß für persönliche Vorausmitteilung.
- [5] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, Chem. Ber. 105, 3865 (1972).
- [6] A. Semkow, unveröffentlicht. Die INDO-Parameter stammen von P. E. Stevenson, D. L. Burkey, J. Am. Chem. Soc. 96, 3061 (1974). Vgl. hierzu auch A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3718 (1975).
- [7] Die Regressionsgerade $a_{H,\mu}^{INDO} = 1.09 a_{H,\mu}^{exp} + 0.10$ hat eine Standardabweichung von 0.108 mT [2].
- [8] H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, R. Gleiter, J. Meinwald, unveröffentlicht.

$[\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$, ein Metallcluster mit Cubanstruktur

Von Josef Deutscher, Suheil Fadel und Manfred L. Ziegler^[*]

Bei der Darstellung von $C_5H_5Mo(CO)_3C_4H_7$ nach einer Literaturvorschrift^[1] aus dem Dimer $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$, 2-Butenylchlorid und Natriumamalgam kann unter geeigneten Bedingungen ein bisher nicht bekanntes Nebenprodukt isoliert werden: Tetrakis(tricarbonyl- η^5 -cyclopentadienyldimolybdänquecksilber), $[C_5H_5Mo(CO)_3HgMo]_4$ (1), unseres Wissens der erste Metallcluster mit Cubanstruktur, bei dem das Cubangerüst nur aus Metallatomen (Mo, Hg) aufgebaut ist.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. J. Deutscher, Dipl.-Chem. S. Fadel Anorganisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die neuartige Verbindung (1) wurde durch Elementaranalyse, 1H -NMR- und IR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. (1) zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei Banden $[CH_2Cl_2: 2020$ (vs), 1943 (sh), 1930 (vs) $cm^{-1}]$. Im 1H -NMR-Spektrum tritt nur ein Signal bei $\delta = 5.5$ auf, das den Cyclopentadienylringen zugeordnet werden muß. Die Kristallstrukturanalyse^[2] ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur des Moleküls. In dem leicht deformierten Würfelskelett sind die Ecken abwechselnd mit Molybdän- und Quecksilberatomen besetzt, an jedem der vier Hg-Atome befindet sich noch eine $Mo(C_5H_5)(CO)_3$ -Gruppe.

Ungewöhnlich koordiniert ist das den Cluster aufbauende Molybdän, das lediglich drei Bindungen zu den Quecksilberatomen bildet. Ein Hydridligand am Molybdän kann aufgrund des 1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Das Molybdän der $Mo(C_5H_5)(CO)_3$ -Gruppe befolgt die 18-Elektronenregel. Der Cyclopentadienylring ist statistisch angeordnet; da er weder von den Symmetriebedingungen noch von der Struktur her Beschränkungen unterliegt, erscheint freie Drehbarkeit möglich.

Zur Beschreibung des Clusters geeignet ist auch die Annahme, daß zwei jeweils nur aus Quecksilber- oder Molybdänatomen aufgebaute Tetraeder mit identischem Schwerpunkt um 90° gegeneinander verdreht sind.

Während bei den bekannten Cubanen sowie Dicubanen am Aufbau des Würfels neben Metallen immer noch Nichtmetalle beteiligt sind (z. B. $[CH_3HgOSi(CH_3)_3]_4$ ^[3] bzw. $Zn_7O_8(CH_3)_{14}$ ^[4]), besteht das Cubangerüst von (1) nur aus Quecksilber und Molybdän.

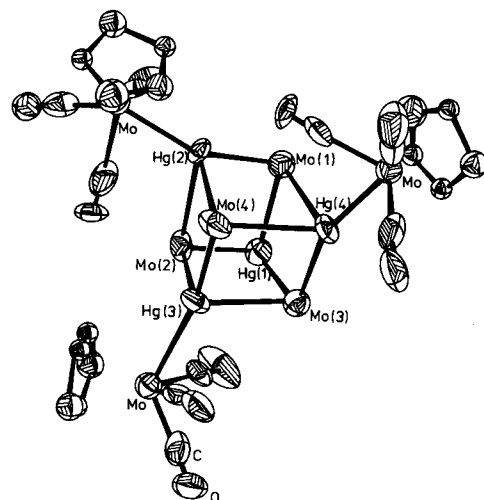


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Cubans (1); die $Mo(CO)_3(C_5H_5)$ -Gruppe an Hg(1) wurde der besseren Übersicht halber weggelassen. Von den statistisch verteilten Cyclopentadienylringen ist nur eine Lage angegeben. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Hg(3)—Mo	269.2(3)	Mo(1)—Hg(1)—Mo(3)	90.83(9)
Hg(1)—Mo(1)	319.2(3)	Mo(1)—Hg(1)—Mo(2)	80.84(8)
Hg(1)—Mo(2)	316.2(3)	Mo(1)—Hg(1)—Mo	103.62(9)
Hg(1)—Mo(3)	255.9(3)	Mo(2)—Hg(1)—Mo(3)	86.00(9)
		Hg(2)—Mo(1)—Hg(4)	93.8 (1)
		Hg(2)—Mo(1)—Hg(1)	99.9 (1)
		Hg(1)—Mo(1)—Hg(4)	88.18(8)

Arbeitsvorschrift

5 g (≈ 10 mmol) $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$, in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst, werden in einen Dreihalskolben mit Abfluß zu Natriumamalgam [15 ml (≈ 1 mol) Hg und 0.6 g (25 mmol) Na] gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nicht umgesetzte Natriumamalgam wird entfernt, und man tropft zur Lösung 17 g (0.2 mol) 2-Butenylchlorid und rührt weitere 24 h. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von gelbgrün nach