

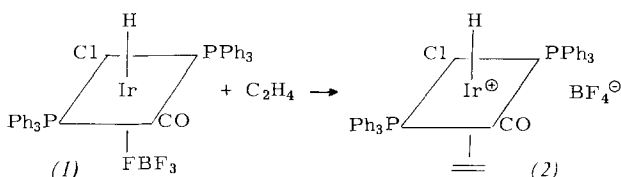
- [4] 90 MHz-¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.04 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.68 (s, 6 H), 1.36–1.50 (m, 1 H), 1.59–1.68 (m, 1 H), 2.26–2.40 (m, 1 H), 3.40–3.53 (m, 1 H), 5.92–6.14 (m, 2 H).
- [5] G. Buchbauer, G. W. Hana, H. Koch, Monatsh. Chem. 107, 387 (1976).
- [6] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3940 (1972).
- [7] B. B. Snider, D. J. Rodini, R. S. E. Conn, S. Sealton, J. Am. Chem. Soc. 101, 5283 (1979); H. Fienemann, H. M. R. Hoffmann, J. Org. Chem. 44, 2802 (1979); H. Mayr, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1980.
- [8] K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1978, 2417; siehe auch D. Hasselmann, Chem. Ber. 107, 3486 (1974).

Ein kationischer Ethylen(hydrido)iridium(III)-Komplex

Von Bernhard Olgemöller und Wolfgang Beck^[*]

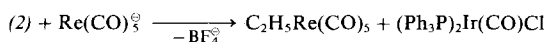
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Hydrido-Olefin-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III) und Iridium(III) treten als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung sowie Hydroformylierung von Olefinen auf^[1]. Wir konnten durch Substitution des Tetrafluorborat-Liganden im Hydrid (1) durch Ethylen den kationischen Iridiumkomplex (2) isolieren. (1) entsteht durch oxidative Addition von HBF₄ an die Vaska-Verbindung *trans*-(Ph₃P)₂Ir(CO)Cl^[2].



Das Salz (2) ist thermolabil (Zersetzung oberhalb 0 °C) und feuchtigkeitsempfindlich. Die Struktur seines Kations läßt sich eindeutig ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Das Signal des in (2) koordinierten Ethylens (δ_{C₂H₄} = 4.37 in CD₂Cl₂ rel. CHDCl₂ = 5.33 bei –43 °C) erscheint gegenüber dem des freien Ethylens (δ_{C₂H₄} = 5.38) bei höherem Feld. Die Hydridabsorption wird als Triplett (²J_{IrH} = 11 Hz) bei δ_H = –7.35 beobachtet. Ein quadratisch-planarer Ethylen-Hydrido-Komplex *trans*-[(Et₃P)₂Pt(C₂H₄)H]⁺ ist schon länger bekannt^[3]. Hydrido-d⁶-Metallverbindungen von – meist cyclischen – Oligoolefinen wurden häufiger beschrieben^[4]. Vor kurzem wurden ein kationischer Ethylen(hydrido)rhodium- sowie erstmals Dihydrido(monoolefin)iridium-Komplexe erhalten^[7b].

Umsetzung des kationischen Iridiumkomplexes (2) mit Pentacarbonylrhenat(–I) in Tetrahydrofuran führt über eine isolierbare blaßgelbe Zwischenstufe unter reduktiver Eliminierung zu Pentacarbonyl(ethyl)rhenium (MS: *m/e* = 355.97, ber. 355.967)^[5]:



Für die Zwischenstufe nehmen wir die Struktur eines bismetallierten Ethans an, wie sie für (CO)₅ReCH₂CH₂Re(CO)₅ nachgewiesen wurde^[6].

Synthese von Carbonyl(chloro)ethylen(hydrido)bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluorborat (2)

Sämtliche Arbeiten sind unter wasserfreiem Argon in getrockneten Lösungsmitteln auszuführen. – Durch eine Suspension von 750 mg (0.86 mmol) (1) in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei –40 °C über Molekularsieb getrocknetes C₂H₄ geleitet. Innerhalb 30 min entsteht eine klare Lösung, die 1 h bei die-

ser Temperatur belassen wird. Bei Zugabe von 40 ml kaltem *n*-Pentan fällt (2) als farbloses, feinkristallines Pulver aus. Man wäscht 2mal mit 10 ml *n*-Pentan von –40 °C und trocknet bei –30 °C im Hochvakuum. Die Verbindung zerfällt oberhalb ca. 0 °C in Ethylen und (1).

Eingegangen am 8. April 1980 [Z 587]

- [1] B. R. James, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1979); R. L. Pruett, *ibid.* 17, 1 (1979).
- [2] W. Beck, B. Olgemöller, U. Nagel, H. Bauer, H. Löbermann, J. Organomet. Chem., im Druck. – Die *trans*-Struktur von (1) wurde inzwischen röntgenographisch bestimmt.
- [3] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 598.
- [4] R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res. 12, 331 (1979); J. Müller, H. Menig, G. Hutter, A. Frank, J. Organomet. Chem. 185, 251 (1980).
- [5] Die Reaktivität von (2) gegenüber Nucleophilen sollte allgemein für Synthesen nutzbar sein.
- [6] W. Beck, B. Olgemöller, J. Organomet. Chem. 127, C45 (1977).
- [7] a) H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979), zit. Lit.; b) R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, J. Am. Chem. Soc. 101, 7740 (1979).

Einelektronen-Oxidation von 1,2-Dithiacycloalkanen^[**]

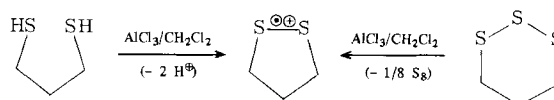
Von Hans Bock und Udo Stein^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die elektronenreiche Schwefel-Schwefel-Bindung in Disulfiden XSSX verändert sich mit den Substituenten X und mit dem Diederwinkel ω(XS–SX) beträchtlich^[1–3]. So variieren Abstände *d*_{SS} zwischen 188 und 222 pm (FSSF mit ω = 88° und S₇O mit ω = 6°)^[1,2] oder Aufspaltungen der Schwefelelektronenpaar-Ionisierungen Δ*E*_{1,2} zwischen 0.2 und 1.8 eV (H₃CSSCH₃ mit ω = 85° und α-Liponsäure mit ω = 35°)^[1,3]. Donorsubstituierte Disulfide mit kleinen Diederwinkeln sollten sich daher in Lösung zu stabilen Radikalkationen^[4] oxidieren lassen: Hierbei wird die Elektronendichte der Bindung RS–SR verringert und zusätzlich durch Strukturänderungen wie Verkürzung Δ*d*_{SS} und Einebnung ω(RS[⊖]SR) → 0°^[5] eine günstige Ladungsverteilung erreicht.

Das Fünfringdisulfid 1,2-Dithiolan wird als Beispiel vorgestellt (Abb. 1). Sein unbekannter Diederwinkel sollte ca. 30° betragen^[3], die Aufspaltung Δ*E*_{1,2} beträgt 1.75 eV (!) und die „vertikale“ erste Ionisierungsenergie *IE*₁ = 8.22 eV ist gegenüber Diethyldisulfid um ungefähr 0.5 eV erniedrigt^[3]. Die Oxidation gelingt mit AlCl₃/CH₂Cl₂ – was in der Regel *IE*₁ < 7.9 eV erfordert^[6] – deshalb, weil offenbar „adiabatische“ Strukturänderungen in der Lösung das entstehende 1,2-Dithiolan-Radikalkation zusätzlich stabilisieren und so das Oxidationspotential verringern.

Das energetisch günstige 1,2-Dithiolan-Radikalkation entsteht auch bei der AlCl₃/CH₂Cl₂-Oxidation von 1,3-Propanedithiol unter Ringschluß oder von 1,2,3-Trithian unter Schwefelabscheidung und Ringverengung:



Im oxidierten Fünfringdisulfid (CH₂)₃S₂[⊖] bestätigt die Äquivalenz der benachbarten Methylenprotonen bei 300 K (Abb. 1) eine im zeitlichen Mittel planare Gruppe CS[⊖]SC und der große Faktor *g* = 2.0183 sowie die große ³³S-Isoto-

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. B. Olgemöller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. U. Stein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 44. Mitteilung über Radikationen. – 43. Mitteilung: W. Kaim, H. Tesmann, H. Bock, Chem. Ber., im Druck.

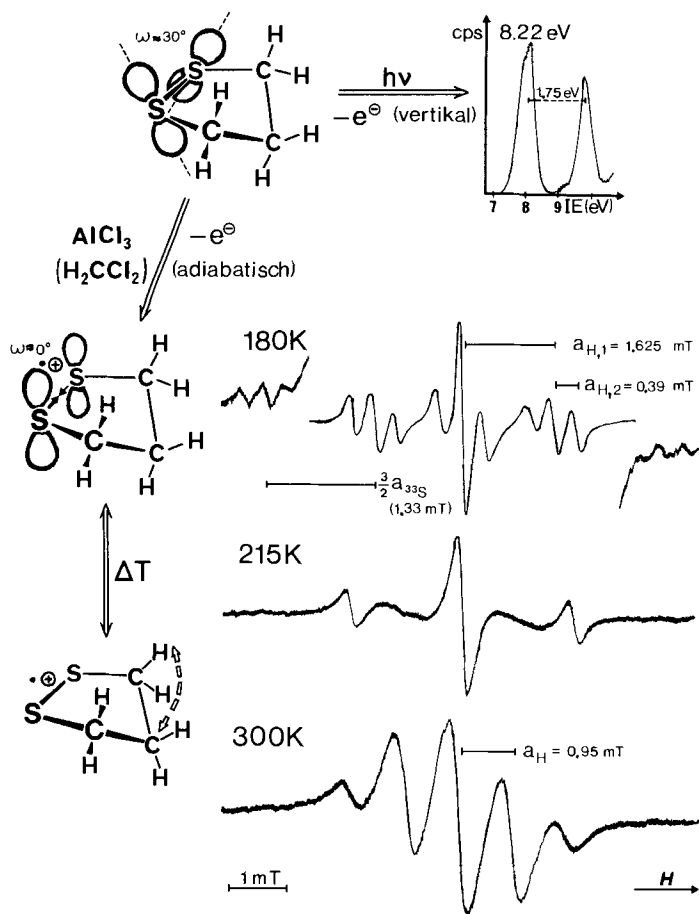
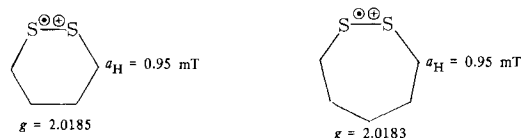


Abb. 1. Das instabile 1,2-Dithiolan lässt sich in Benzol-Lösung durch Oxidation von 1,3-Propandithiol mit Iod unter Ausschluß von Licht und unter Zusatz des Polymerisationsinhibitors Et_3N herstellen und nach Abziehen des Lösungsmittels bei 300 K durch rasches Erwärmen auf 350 K in ein Photoelektronen-Spektrometer verdampfen [1]. Die erste PE-Bande mit „vertikalem“ Maximum bei 8.22 eV ist von der zweiten, ebenfalls einer Schwefelelektronenpaar-Kombination zuzuordnenden Ionisierung 1.75 eV entfernt und erstreckt sich mit ihrem niederenergetischen Fuß bis etwa 7.3 eV. Die Einelektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ergibt ein persistentes Radikalkation, dessen $\text{CS}^{\oplus}\text{SC}$ -Gerüst nach geometrie-optimierten INDO-Open-Shell-Berechnungen völlig eingeebnet sein sollte. Das Tieftemperatur-ESR-Spektrum zeigt entsprechend den beiden verschiedenartigen Paaren benachbarter Methylenprotonen ein Triplett von Triplets. Bei Randverstärkung werden die ^{33}S -Isotopenkopplungen von 1.33 mT sichtbar; der Faktor $g = 2.0183$ ist gegenüber dem des freien Elektrons $g = 2.0023$ stark erhöht. Die zentrale Methylen-Brücke beginnt oberhalb 200 K merklich durchzuschwingen, und bei 300 K beobachtet man das Quintett der vier nun innerhalb der ESR-Zeitskala äquivalenten Nachbarprotonen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienformen wird für 1,2-Dithiolan-Radikalkation eine Aktivierungsbarriere von etwa 8 kJ/mol abgeschätzt [1].

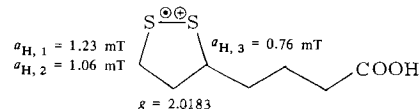
penkopplung eine hohe Spindichte an den Schwefelzentren^[7,8]. Die Interpretation der ESR-Daten wird durch INDO-Open-Shell-Rechnungen gestützt; die Bindungsverkürzung $\Delta d_{\text{S}^{\oplus}\text{S}}$ sollte etwa 10 pm betragen^[1].

Sechsring- und Siebenringdisulfide können zu den homologen 1,2-Dithian- bzw. 1,2-Dithiepan-Radikalkationen oxidiert werden, welche erwartungsgemäß – die überwiegend in der Disulfidbrücke lokalisierte positive Ladung wird teilweise hyperkonjugativ auf die benachbarten Methylengruppen übertragen – vergleichbare ESR-Spektren aufweisen:



Unterschiede zeigen sich hingegen beim Austausch der H_2C - gegen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ -Kettenglieder: 4,4-Dimethyl-Substitution des 1,2-Dithiolan-Radikalkations erhöht die Aktivierungsbarriere für die Molekülfuktuation (Abb. 1) von 8 auf 18 kJ/mol. Besonders ausgeprägt ist eine solche Versteifung des Molekülgerüsts beim 4,4,6,6-Tetramethyl-1,2-dithiepan-Radikalkation, das bei 300 K lediglich ein Triplett für die zwei benachbarten axialen Methylenprotonen zeigt.

Die selektive $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation ermöglicht es, auch biologische Wirkstoffe wie α -Liponsäure, die als Coenzym bei der Brenztraubensäure-Decarboxylierung eine wichtige Rolle spielt^[9], in ihre Radikalkationen umzuwandeln:



Eingegangen am 5. Mai 1980 [Z 588]

- [1] Dissertation U. Stein, Universität Frankfurt 1979. Für Dialkyldisulfide gelten die Regressionen $d_{\text{SS}} = 209 - 0.073 \omega(\text{CS} - \text{SC})$ mit $SE = 1.3$ pm sowie $\Delta E_{1,2} = 0.13 + 1.78[\cos \omega(\text{CS} - \text{SC})]$ mit $SE = 0.1$ eV.
- [2] Vgl. P. H. Laur in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. III. Marcel Dekker, New York 1972, S. 112f.; R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975). S_2O -Struktur: R. Steudel, T. Sandorf, R. Reinhard, ibid. 89, 757 (1977) bzw. 16, 716 (1977).
- [3] Vgl. H. Bock, G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 150 (1972); Chem. Ber. 107, 68 (1974); M. F. Guimon, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, Tetrahedron Lett. 1975, 441; B. Solouki, H. Bock, Inorg. Chem. 16, 665 (1977).
- [4] J. Gillbro [Chem. Phys. 4, 476 (1974)] sowie R. L. Petersen, D. J. Nelson, M. C. R. Symons [J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 225] konnten nach γ -Bestrahlung das instabile $\text{H}_3\text{CS}^{\oplus}\text{SCH}_3$ nachweisen. Bekannt sind auch Komplexe $\text{R}_2\text{S}^{\oplus}\text{SR}_2$ mit „SS-Dreielektronenbindung“ [W. K. Musker, T. L. Wolford, P. B. Roush, J. Am. Chem. Soc. 100, 6416 (1978); K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. 12, 436 (1979); zit. Lit.].
- [5] Vgl. z. B. die MNDO-Hyperfläche für das Hydrazin-Radikalkation $\text{H}_2\text{N}^{\oplus}\text{NH}_2$ [H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, J. Am. Chem. Soc. 102, 4421 (1980)], welche die Bindungsverkürzung $\Delta d_{\text{N}^{\oplus}\text{N}}$ = 30 pm und die völlige Einebnung [S. F. Nelsen, V. E. Peacock, C. R. Kessel, J. Am. Chem. Soc. 100, 7876 (1978)] korrekt voraussagt.
- [6] Vgl. H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C14 (1977); Zusammenfassung: H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein, A. Tabatabai in J. Bargon: Computational Methods in Chemistry. Plenum Press, New York 1980, S. 103.
- [7] Die experimentelle Korrelation von g -Faktoren mit S-Spindichten $\rho_{\text{S}} = -56.45 + 28.17 g$ für Radikationen S-substituierter π -Systeme [Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1978] liefert $\rho_{\text{S}} \approx 0.4$.
- [8] Aus der Beziehung $a^{33}\text{S} = Q_{\text{S}}\rho_{\text{S}} + 2Q_{\text{CS}}\rho_{\text{C}}$ [M. Karplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961)] folgt mit $Q_{\text{S}} = 3.3$ mT und $Q_{\text{CS}} = 0$ [Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1978] übereinstimmend als S-Spindichte $\rho \approx 0.4$.
- [9] Vgl. z. B. F. Hucho, Angew. Chem. 87, 614 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 591 (1975); J. K. Howie, J. H. Houts, D. T. Sawyer, J. Am. Chem. Soc. 99, 6323 (1977) sowie zit. Lit.

Die Bedeutung isoselektiver Temperaturen für die Existenz linearer Freie-Energie-Beziehungen^[**]

Von Bernd Giese und Woo-Bung Lee^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Konkurrenzreaktionen von Molekülen X_i mit den Reaktionspartnern Y_1 und Y_2 wird in vielen Fällen eine Koinzidenz der Selektivitäten $\lg(k_{i,1}/k_{i,2})$ in einem schmalen Temperaturbereich, der isoselektiven Temperatur T_{is} , beobachtet^[1]. Oberhalb und unterhalb von T_{is} ist die Selektivitätsabstufung der Moleküle X_i einander genau entgegengesetzt.

[*] Prof. Dr. B. Giese, W.-B. Lee
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.