

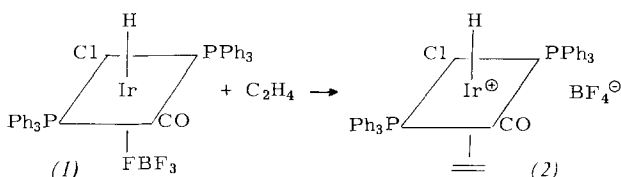
- [4] 90 MHz-¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.04 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.68 (s, 6 H), 1.36–1.50 (m, 1 H), 1.59–1.68 (m, 1 H), 2.26–2.40 (m, 1 H), 3.40–3.53 (m, 1 H), 5.92–6.14 (m, 2 H).
- [5] G. Buchbauer, G. W. Hana, H. Koch, Monatsh. Chem. 107, 387 (1976).
- [6] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. 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^[*]

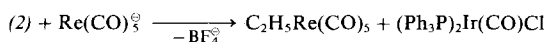
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

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^[**]

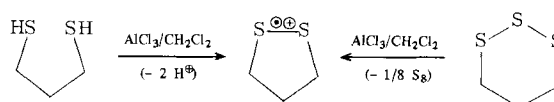
Von Hans Bock und Udo Stein^[*]

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.