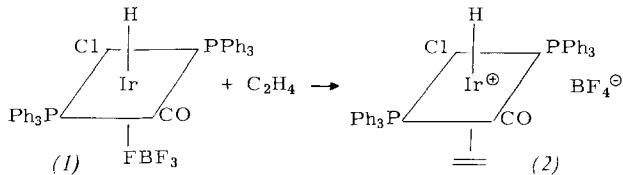


- [4] 90 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 1.04 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.68 (s, 6 H), 1.36–1.50 (m, 1 H), 1.59–1.68 (m, 1 H), 2.26–2.40 (m, 1 H), 3.40–3.53 (m, 1 H), 5.92–6.14 (m, 2 H).
- [5] G. Buchbauer, G. W. Hana, H. Koch, Monatsh. Chem. 107, 387 (1976).
- [6] H. M. R. Hoffmann, 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. Sealfon, J. Am. Chem. Soc. 101, 5283 (1979); H. Fiemann, 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

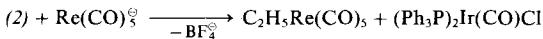
Von Bernhard Olgemöller und Wolfgang Beck<sup>[\*]</sup>  
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Hydrido-Olefin-Komplexe von Cobalt(III), Rhodium(III) und Iridium(III) treten als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung sowie Hydroformylierung von Olefinen auf<sup>[1]</sup>. Wir konnten durch Substitution des Tetrafluoroborat-Liganden im Hydrid (1) durch Ethylen den kationischen Iridiumkomplex (2) isolieren. (1) entsteht durch oxidative Addition von HBF<sub>4</sub> an die Vaska-Verbindung *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)Cl<sup>[2]</sup>.



Das Salz (2) ist thermolabil (Zersetzung oberhalb 0 °C) und feuchtigkeitsempfindlich. Die Struktur seines Kations lässt sich eindeutig <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Das Signal des in (2) koordinierten Ethylens ( $\delta_{C_2H_4} = 4.37$  in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rel. CHDCl<sub>2</sub> = 5.33 bei -43 °C) erscheint gegenüber dem des freien Ethylens ( $\delta_{C_2H_4} = 5.38$ ) bei höherem Feld. Die Hydridabsorption wird als Triplette ( $J_{P_{Ir}H} = 11$  Hz) bei  $\delta_H = -7.35$  beobachtet. Ein quadratisch-planarer Ethylen-Hydrido-Komplex *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)H]<sup>+</sup> ist schon länger bekannt<sup>[3]</sup>. Hydrido-d<sup>6</sup>-Metallverbindungen von – meist cyclischen – Oligoolefinen wurden häufiger beschrieben<sup>[4]</sup>. Vor kurzem wurden ein kationischer Ethylen(hydrido)rhodium- sowie erstmals Dihydrido(monoolefin)iridium-Komplexe erhalten<sup>[7b]</sup>.

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)<sup>[5]</sup>:



Für die Zwischenstufe nehmen wir die Struktur eines bismettalierten Ethans an, wie sie für (CO)<sub>5</sub>ReCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Re(CO)<sub>5</sub> nachgewiesen wurde<sup>[6]</sup>.

### Synthese von Carbonyl(chloro)ethylen(hydrido)bis(triphenylphosphoran)iridium(III)-tetrafluoroborat (2)

Sämtliche Arbeiten sind unter wasserfreiem Argon in getrockneten Lösungsmitteln auszuführen. – Durch eine Suspension von 750 mg (0.86 mmol) (1) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -40 °C über Molekularsieb getrocknetes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> geleitet. Innerhalb 30 min entsteht eine klare Lösung, die 1 h bei die-

ser Temperatur belassen wird. Bei Zugabe von 40 ml kaltem n-Pantan fällt (2) als farbloses, feinkristallines Pulver aus. Man wäscht 2mal mit 10 ml n-Pantan 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. Hutterer, 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, C 45 (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. Mihelic, J. M. Quirk, J. Am. Chem. Soc. 101, 7740 (1979).

## Einelektronen-Oxidation von 1,2-Dithiacycloalkanen<sup>[\*\*]</sup>

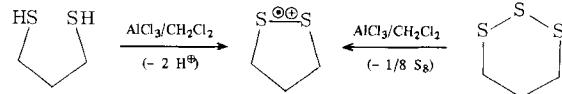
Von Hans Bock und Udo Stein<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1, 3]</sup>. So variieren Abstände d<sub>SS</sub> zwischen 188 und 222 pm (FSSF mit ω=88° und S<sub>2</sub>O mit ω=6°)<sup>[1, 2]</sup> oder Aufspaltungen der Schewelettronenpaar-Ionisierungen ΔIE<sub>1,2</sub> zwischen 0.2 und 1.8 eV (H<sub>3</sub>CSSCH<sub>3</sub> mit ω=85° und α-Liponsäure mit ω=35°)<sup>[1, 3]</sup>. Donorsubstituierte Disulfide mit kleinen Diederwinkeln sollten sich daher in Lösung zu stabilen Radikalkationen<sup>[4]</sup> oxidieren lassen: Hierbei wird die Elektronendichte der Bindung RS—SR verringert und zusätzlich durch Strukturänderungen wie Verkürzung Δd<sub>S<sup>±</sup>S</sub> und Einebnung ω(RS<sup>±</sup>SR)→0°<sup>[5]</sup> eine günstige Ladungsverteilung erreicht.

Das Fünfringdisulfid 1,2-Dithiolan wird als Beispiel vorgestellt (Abb. 1). Sein unbekannter Diederwinkel sollte ca. 30° betragen<sup>[3]</sup>, die Aufspaltung ΔIE<sub>1,2</sub> beträgt 1.75 eV (!) und die „vertikale“ erste Ionisierungsenergie IE<sub>1</sub><sup>†</sup>=8.22 eV ist gegenüber Diethyldisulfid um ungefähr 0.5 eV erniedrigt<sup>[3]</sup>. Die Oxidation gelingt mit AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – was in der Regel IE<sub>1</sub><sup>†</sup><7.9 eV erfordert<sup>[6]</sup> – 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 AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Oxidation von 1,3-Propanedithiol unter Ringschluß oder von 1,2,3-Trithian unter Schwefelabscheidung und Ringverengung:



Im oxidierten Fünfringdisulfid (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>±</sup> bestätigt die Äquivalenz der benachbarten Methylenprotonen bei 300 K (Abb. 1) eine im zeitlichen Mittel planare Gruppe CS<sup>±</sup>SC und der große Faktor g=2.0183 sowie die große <sup>33</sup>S-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 Radikalionen. – 43. Mitteilung: W. Kaim, H. Tesmann, H. Bock, Chem. Ber., im Druck.