

Die mittleren Längen äquivalenter Fe—S-Bindungen sind 2.303 Å (Fe1—S1, Fe2—S1, Fe3—S1), 2.345 Å (Fe1—S2, Fe2—S3, Fe3—S4), 2.350 Å (Fe1—S4, Fe2—S2,

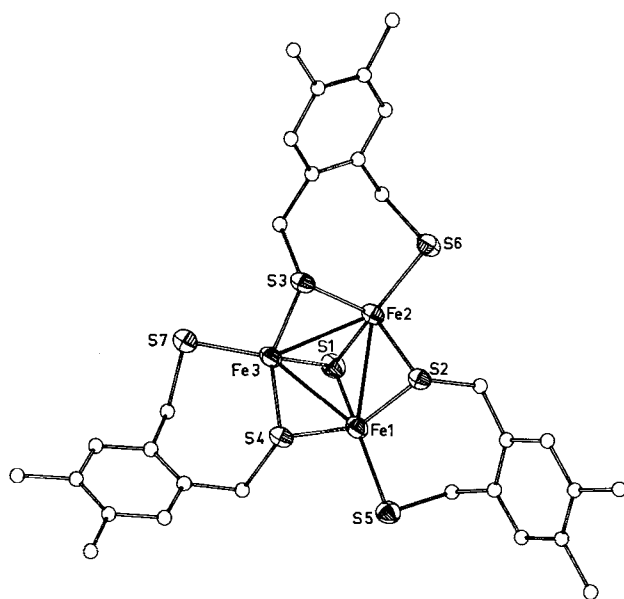


Abb. 1. Struktur des $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12})]^{2+}$ -Ions in Kristallen von (1) mit Schwingungsellipsoiden des zentralen Fe_3S_7 -Gerüsts (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Fe3—S3) und 2.293 Å (Fe1—S5, Fe2—S6, Fe3—S7) mit Standardabweichungen der Einzelwerte von 0.004 Å. Der mittlere Abstand der Fe-Atome des Clusters beträgt 2.799 Å und liegt damit im oberen Bereich der Fe—Fe-Abstände, wie sie in den Zentren der 4Fe-4S- und 2Fe-2S-Ferredoxine^[5] und deren synthetischer Analoga – z. B. 2.746 Å in $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_7\text{H}_7)_4]$ (2)^[6] und 2.698 Å in $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ (3)^[7] – beobachtet wurden. Sowohl im Falle des Zweikern- als auch des Vierkernclusters ist auf die Bedeutung der Metall-Metall-Wechselwirkungen hingewiesen worden^[6,7]. Bei Berücksichtigung der formalen Oxidationsstufe des Eisens (+2 in (1), +2.5 in (2) und +3 in (3)) wird eine etwa lineare Korrelation zwischen Oxidationsstufe und Metall-Metall-Abstand deutlich.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt drei schlecht aufgelöste Fe—S-Schwingungsbanden bei 355, 320 und 298 cm^{-1}

Die zentrale Fe_3S_7 -Einheit von (1) mit den sechs potentiellen Verknüpfungsstellen ist das erste Modell für dreikernige Eisen-Schwefel-Zentren in Proteinen, deren Existenz erst in jüngster Zeit nachgewiesen werden konnte^[1,2]. Die Vermutung allgemeinerer Bedeutung dreikerniger Eisen-Schwefel-Zentren für biologische Prozesse wird gestützt durch Ergebnisse von Untersuchungen an Aconitase^[2,8] und Ferredoxin aus *Desulfovibrio gigas*^[2].

Eingegangen am 30. April 1981 [Z 935]

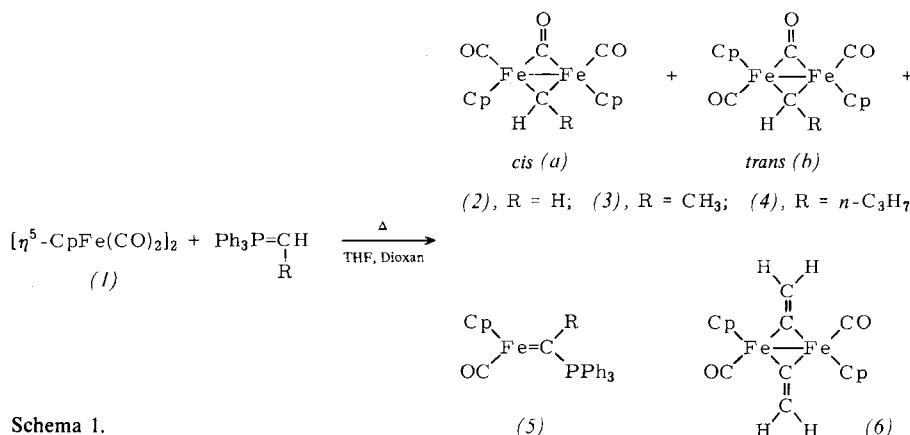
- [1] C. D. Stout, D. Ghosh, V. Pattabhi, A. H. Robbins, J. Biol. Chem. 255, 1797 (1980).
- [2] M. H. Emptage, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, E. Muenck, J. Biol. Chem. 255, 1793 (1980).
- [3] Y. I. Shethna, Biochim. Biophys. Acta 205, 58 (1970).
- [4] D. C. Yoch, D. I. Arnon, J. Biol. Chem. 247, 4514 (1972).
- [5] W. Lovenberg: Iron Sulfur Proteins, Bd. 1 und 3, Academic Press, New York 1973 bzw. 1976.
- [6] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 3523 (1973).
- [7] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 97, 1032 (1975).
- [8] D. M. Kurtz, R. H. Holm, F. J. Ruzicka, H. Beinert, C. J. Coles, T. P. Singer, J. Biol. Chem. 254, 4967 (1979).

Neuartige Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen: Präparativer Zugang zu μ -Alkyliden-Komplexen und unerwartete Acylierungen^[**]

Von Richard Korswagen, Reinhold Alt, Dieter Speth und Manfred L. Ziegler^[*]

Phosphor-Ylide $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'\text{R}''$ erweisen sich bei ihren Reaktionen mit Metallkomplexen erstaunlich vielseitig. Im wesentlichen konnten bisher drei Reaktionstypen unterschieden werden: 1. Ligandenaustausch unter Bildung von Produkten, in denen das Ylid-Kohlenstoffatom als σ -Donor fungiert^[1]; 2. Ligandenaustausch und Umylidierung, wobei formal ein Wasserstoffatom am Ylid-Kohlenstoff durch eine metallorganische Gruppe ersetzt wird^[2]; 3. periphere Ligandenreaktionen, an denen CO-Gruppen des Komplexes beteiligt sind^[3]. Wir haben nun zwei weitere Reaktionstypen bei Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit metallorganischen Substraten gefunden.

Bei der Umsetzung des Eisenkomplexes (1) mit Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ (Schema 1)



Schema 1.

(KBr-Preßling). Vorläufige Ergebnisse aus Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen ($IS=0.58 \text{ mm s}^{-1}$, $EQ=3.08 \text{ mm s}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$) zeigen gute Übereinstimmung mit den an tetraedrisch koordinierten Eisen(II)-Schwefel-Komplexen^[5] gefundenen Werten.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. R. Korswagen, cand. chem. R. Alt, cand. chem. D. Speth
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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

erhielten wir μ -Alkyliden-Komplexe als Hauptprodukte (50–60%). Der μ -Methylen-Komplex (2) tritt sowohl in der *cis*-Form (2a) als auch in der *trans*-Form (2b) auf; beide Isomere können durch Tieftemperatur-Chromatographie rein isoliert werden. Gleiches gilt für den μ -Ethyliden-Komplex (3). Die *cis*/*trans*-Isomere unterscheiden sich geringfügig in ihrer Löslichkeit in unpolaren Solventien (wie erwartet ist die *trans*-Form besser löslich). Für (2a) und (2b) findet man in Lösung bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht ($\approx 3:1$), bei -80°C sind Lösungen der reinen Isomere stabil. (2a) existiert im festen Zustand in zwei Modifikationen [(2a) und (2a')], deren ^1H -NMR-Spektren vollkommen übereinstimmen. Die Verbindungen (2)–(4) wurden durch Elementaranalyse und IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert^[4], das *cis*-Isomer (2a) zusätzlich durch Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[5].

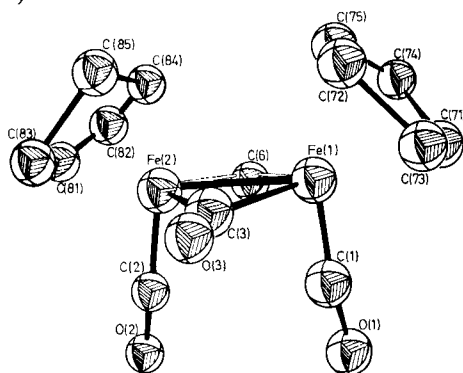
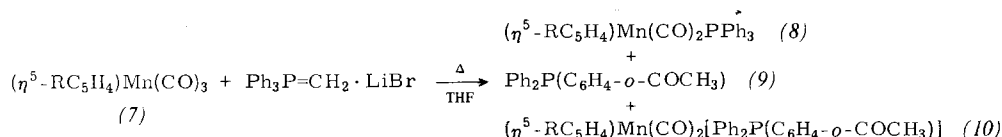


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des μ -Methylen-Komplexes (2a); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Neben den μ -Alkyliden-Komplexen konnten wir jeweils die Organometall-substituierten Ylide (5) isolieren; die Spezies (6) wurde lediglich massenspektroskopisch nachgewiesen. Die Herstellung von μ -Alkyliden-Komplexen via Phosphor-Ylide ist neu (bekannt sind Synthesen mit Diazoalkanen^[6] oder Dihalogalkanen^[7]).

Der Mangankomplex (7b) reagiert mit Methylen- oder Benzylidenphosphoranen unter Ligandenaustausch zu $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-CHRPR}_3^{[1b]}$ und mit Trimethyl(methylen)phosphoran nach Photolyse eines durch periphere Ligandensubstitution an einer CO-Gruppe entstandenen Zwischenproduktes zu $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-CH}_2\text{PMe}_3^{[3b]}$. Wir haben nun die Komplexe (7) in Tetrahydrofuran (THF) mit $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ umgesetzt (Schema 2).



(a), R = H; (b), R = CH₃

Schema 2.

Die Verbindungen (9) und (10) wurden durch Elementaranalyse und IR-, NMR- sowie Massenspektren charakterisiert^[8], der Komplex (10b) zusätzlich durch Röntgen-Strukturanalyse^[9]. Im Verlaufe ihrer Bildung wurde ein Phenylring der Ph_3P -Einheit in *ortho*-Stellung acyliert; das Acylierungsprodukt (9) liegt sowohl gebunden als Ligand in (10) als auch frei vor.

Die Phosphan-Komplexe (8) wurden anhand ihrer Literaturdaten identifiziert. Der Mechanismus der Reaktion ist noch ungeklärt. Eine Beteiligung nicht nur des Ylids, sondern auch einer CO-Gruppe ist evident.

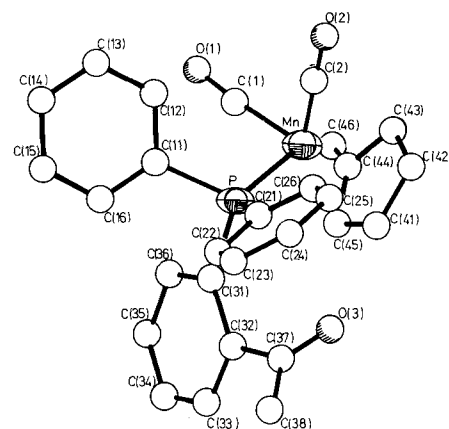


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des peripher acylierten Phosphan-Komplexes (10b); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Arbeitsvorschrift

Herstellung von (2a) und (2b): 2 g (5.65 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]\text{Br}$ werden unter N_2 -Schutz in 100 mL wasserfreiem THF suspendiert. Eine 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wird zugetropft, bis eine klare orange Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von 1 g (2.82 mmol) (1) erhitzt man 24 h unter Rückfluß (mit Dioxan als Lösungsmittel 10 h) und engt die mit 10 g Silicagel (0.05–0.2) versetzte Lösung am Rotationsverdampfer ein. Der braune Rückstand wird mit 200 mL Diethylether extrahiert und die tieferste Lösung zunächst über eine Säule (Al_2O_3 neutral, Aktivität 1; 20×3.5 cm, Ether) „vorchromatographiert“. Die erste, gelbliche Fraktion enthält Ph_3P und wenig Ferrocen. Die zweite, violette und die dritte, orangefarbene Zone werden gemeinsam bei -20°C erneut chromatographiert (Al_2O_3 neutral, Aktivität 1; 25×2.5 cm, Ether). Nach wenig Ph_3P folgt eine violette zweite Zone mit (2b), deren Eluat unter N_2 bei -50°C gesammelt wird. Die hellorange dritte Zone enthält (5), R = H, die rot-orange vierte Zone (2a), das unter gleichen Bedingungen wie (2b) eluiert wird. Bei -50°C werden die Lösungen im Hochvakuum jeweils auf ca. 25 mL eingengt und mit 25 mL *n*-Pentan versetzt. Über Trockeneis scheiden sich nach einigen Tagen rot-violette bzw. kirschrote Kristalle von (2a) bzw. (2a') und dunkelviolette Kristalle von (2b) ab. Die Komplexe sind bei Raumtemperatur luftstabil, die Gesamtausbeute an (2a) und (2b) $[\text{Fp} = 168\text{--}170^\circ\text{C}$ (Zers.)] beträgt 600 mg (63%).

Herstellung von (10a) [(10b) analog]: (7a) wird wie für (1) beschrieben mit dem Ylid umgesetzt. Nach der Vorreinigung auf der Säule enthält das Filtrat immer noch nicht umgesetztes (7a) neben den Produkten (8a), (9) und (10a). Die Etherlösung wird auf 50 mL eingedampft und nach Zugabe von 50 mL *n*-Pentan auf -60°C abgekühlt; dabei kristallisieren neben (10a) hauptsächlich (7a) und (9) aus (die Mutterlauge enthält (7a) neben (8a) sowie PPh_3). Das Kristallgemisch wird in 10 mL Ether gelöst und mit präparativer Schichtchromatographie ($20 \times 20 \times 0.2$ cm, Silicagel 60, Cyclohexan/Diethylether $\approx 1:1$) getrennt. Die gelbe

erste Zone enthält (7a) und (8a), die gelbe zweite Zone (9) und die ebenfalls gelbe dritte Zone (10a). – Die luftstabilen Kristalle von (10a) bzw. (10b) schmelzen bei 168 bzw. 170°C unter Zersetzung, (9) bei 143°C. Die Ausbeuten an (10a) bzw. (10b) betragen 2 bzw. 6%.

Eingegangen am 20. Oktober 1980,
in geänderter Fassung am 24. März 1981 [Z 911]

- [1] a) L. Knoll, J. Organomet. Chem. 148, C25 (1978); b) 193, 47 (1980).
[2] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, Z. Naturforsch. B35, 1289 (1980).
[3] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); b) H. Blau, W. Malisch, Angew. Chem. 92, 1063 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1019 (1980).
[4] IR, ν_{CO} [cm^{-1}]: Kristalle (Nujol, KBr) von (2a) 1998 sh, 1962 vs, 1940 s, 1825 w, 1775 s, 1745 s; (2a') 1994 sh, 1973 vs, 1932 s, 1820 m, 1738 vs; (2b) 1998 m, 1952 vs, 1930 s, 1802 sh, 1780 s. In CH_2Cl_2 -Lösung: 1985 vs, 1943 s, 1782 s (cis/trans 3:1). – ^1H -NMR, δ -Werte (300 MHz, CDCl_3 -Lösung, int. TMS, Raumtemperatur): (2a) 10.29 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 4.74 (s, 10H); (2b) 9.54 (s, 2H), 4.77 (s, 10H). – MS, m/z : (2a) 340 (Molekülion, 16.5%); (2b) 340 (Molekülion, 30%).
[5] Monokline Kristalle aus Ether/Pentan, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{P}_2$, $n_D = 1.4900(12)$, $b = 2277.2(22)$, $c = 656.7(16)$ pm, $\beta = 103.69(27)^\circ$, $Z = 4$; 752 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), vorläufiger R -Wert 0.098.
[6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 90, 855 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 800 (1978); W. A. Herrmann, J. Planck, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 103, 63 (1981); W. A. Herrmann, J. Planck, Z. Naturforsch. B35, 680 (1980).
[7] C. E. Sumner Jr., P. E. Reley, R. E. Davis, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 1752 (1980).
[8] IR [cm^{-1}]: (10a) ν_{CO} 1927 vs, 1867 vs, 1855 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} 1690 m; (10b) ν_{CO} 1922 vs, 1863 vs, 1852 vs, 1830 sh, ν_{COCH_3} 1690 s. – ^1H -NMR (300 MHz, δ -Werte, CDCl_3 , int. TMS, 20°C): (10a) 7.89 (m, 1H), 7.46, 7.32 (m, 13H), 4.34 (s, 5H), 1.89 (s, 3H); (10b) 7.89 (br, 1H), 7.42, 7.30 (m, 13H), 4.16 (d, 4H), 1.96 (s, 3H), 1.92 (s, 3H). – ^{31}P -NMR (90 MHz, δ -Werte, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): (10b) 95.92 (br). – MS, m/z : (10b) 494 (Molekülion, 3.5%); (9) 304 (Molekülion, 100%).
[9] Tetragonale Kristalle aus Ether/Pentan, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{P}_4$, $a = 1003.5(4)$, $c = 2392.2(9)$ pm, $Z = 4$; 779 Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$), $R_w = 0.046$.

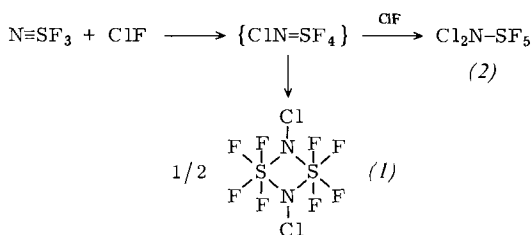
Dimeres *N*-Chloriminoschwefeltetrafluorid, ein Cyclodiazaz- λ^6 -thian mit hexakoordiniertem Schwefel^[**]

Von Alfred Waterfeld und Rüdiger Mews^[*]

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Cyclodiazaz- λ^6 -thiane^[1] enthalten ausschließlich tetrakoordinierte Schwefelatome. Bei der Umsetzung von NSF_3 mit ClF konnten wir neben dem als Produkt dieser Reaktion schon beschriebenen^[2] *N,N*-Dichloramino-schwefelpentafluorid (2) auch das neue Cyclodiazaz- λ^6 -thian (1) mit hexakoordinierten Schwefelatomen isolieren.

Ob der viergliedrige Heterocyclus durch direkte Dimerisierung des *N*-Chlorimino-schwefeltetrafluorids oder über



[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. A. Waterfeld
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

ionische Zwischenstufen entsteht, ist noch ungeklärt. *N*-Alkylimino-schwefeltetrafluoride wie z. B. CH_3NSF_4 ^[3] dimerisieren nicht.

Die farblose Verbindung (1) schmilzt bei 4°C , der Dampfdruck bei 20°C beträgt etwa 7 Torr. Während sie sich in Glasgefäßen bei Raumtemperatur zersetzt, scheint sie in passivierten Metallgefäßen stabil zu sein.

Charakterisiert wurde (1) durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden. Das EI-Massenspektrum (70 eV, kalte Quelle) zeigt neben dem Molekülion bei m/z 314 (36%) die Fragmente $(\text{M}-\text{ClF})^+$ 260 (20), CINSF_4^+ 157 (85), CINSF_3^+ 138 (34), SF_3^+ 127 (40), NSF_3^+ 103 (12), SF_2^+ 89 (100). Im FI-Massenspektrum wird neben M^+ auch $(\text{M}-\text{ClF})^+$ gefunden. Die IR- und Raman-Spektren weisen keine Koinkidenzen auf^[4], das Molekül ist wahrscheinlich zentrosymmetrisch mit *trans*-Anordnung der beiden Chloratome. Die NMR-Daten sind unter der vereinfachten Annahme eines A_2B_2 -Spektrums näherungsweise: $\delta(\text{F}_A) = 76.1$, $\delta(\text{F}_B) = 49.4$, $J(\text{AB}) = 141$ Hz.

Arbeitsvorschrift

In einen Monelzylinder werden 22.9 g (0.42 mol) ClF und 21.8 g (0.212 mol) NSF_3 bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf -78°C , dann auf Raumtemperatur erwärmt (Vorsicht! Bei zu schnellem Erwärmen kommt es zu heftigen Explosionen). Fraktionierende Kondensation (-50 , -95 , -196°C) im Ölpumpenvakuum ergibt in der ersten Kühlfalle 1.2 g (1) (3.6% Ausbeute) und in der zweiten Falle 5.3 g (2) (11.8%)^[2], das geringe Anteile Verunreinigungen^[5] enthält.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 910]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 79593-52-5 / (2): 22650-46-0 / ClF: 7790-89-8 / NSF_3 : 15930-75-3.

- [1] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976); F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, ibid. 91, 231 (1979) bzw. 18, 235 (1979); H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönfelder, Z. Naturforsch. B33, 1072 (1978).
[2] A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1969).
[3] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
[4] Allerdings wurden die Spektren in unterschiedlicher Phase aufgenommen [IR (gas): 970 (s), 930 (vw), 889 (vs), 854 (vw), 811 (s), 777 (m), 617 (w), 578 (sh), 568 (m); Raman (flüss.): 665 (m), 611 (w), 536 (w), 463 (w), 369 (vw), 350 (s), 293 (w), 207 (w), 182 (w)].
[5] SF_3NSF_4 und $(\text{SF}_3)_2\text{NH}$, die auf anderem Wege besser zugänglich sind (A. Waterfeld, R. Mews, noch unveröffentlicht).

Cyanierung tertiärer Alkylchloride: Eine neue Methode zur geminalen Dialkylierung von Ketonen^[**]

Von Manfred T. Reetz und Ioannis Chatziiosifidis^[*]

Die ambidenten Cyanid-Ionen^[1] reagieren mit $\text{S}_{\text{N}}2$ -aktiven primären und sekundären Alkylhalogeniden gemäß der Kornblum-Regel^[2] und dem HSAB-Prinzip^[3] am C-Atom unter Bildung von Nitrilen^[4]. Bei tertiären Alkylhalogeniden wird lediglich HX eliminiert^[5]. Werden $\text{S}_{\text{N}}1$ -Bedingungen gewählt, so findet in einer Ritter-Reaktion *N*-Alkylierung statt^[6]. Um das klassische Problem der Cyanierung tertiärer Alkylhalogenide [(1)→(3)] dennoch zu lösen, setzten wir diese mit dem leicht zugänglichen Trimethylsilylcyanid^[7] (2) in Gegenwart katalytischer Mengen SnCl_4 um.

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. I. Chatziiosifidis
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.