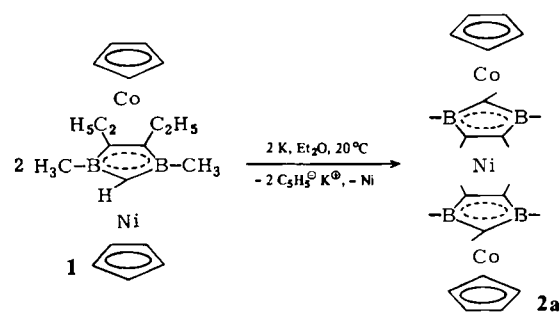


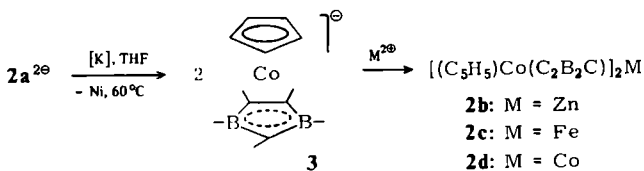
## $\mu, \eta^5$ -1,3-Diborolenyl-Tetradecker-Sandwichkomplexe\*\*

Von Walter Siebert\*, Joseph Edwin, Hubert Wadepohl und Hans Pritzkow

Ferrocen und Cobaltocen reagieren mit Alkalimetall/Alken zu  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(alken)metall-Komplexen und Cyclopentadienid<sup>[2]</sup>. Eine Übertragung dieser Reaktion auf Tripeldecker-Sandwichkomplexe führte bei der Umsetzung von paramagnetischem **1** (32 Valenzelektronen<sup>[3]</sup>) mit Kalium unerwartet zum grünen  $\mu, \eta^5$ -1,3-Diborolenyl-Tetradecker-Sandwichkomplex **2a** (81% Ausbeute,  $F_p = 180^\circ\text{C}$ ). Aus NMR- und massenspektroskopischen [ $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : -22.8, -7.0, 14.9, 18.8, 21.7;  $m/z = 600$  ( $M^+$ , 100% rel. Int.)] sowie den chemischen Befunden ergibt sich für das paramagnetische **2a** (44e) eine Tetradecker-Konstitution, die durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> bestätigt wird. In **2a** sind wie in den Bis( $\mu, \eta^5$ -1,2,5-thiadiborolen)-Dreikernkomplexen<sup>[1]</sup> die Brückenliganden coplanar und zueinander *trans*-angeordnet, das Ni-Atom ist Inversionszentrum. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallatomen betragen 1.66 [( $\text{C}_5\text{H}_5$ )—Co], 1.59 [Co—( $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ )] und 1.75 Å [( $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ )—Ni].



Der Neutralkomplex **2a** läßt sich mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) zum diamagnetischen Dianion **2a**<sup>2-</sup> (46e) reduzieren [ $\delta^1\text{H}(\text{D}_4\text{-THF})$ : 0.30 (s, 6), 0.49 (s, 1), 1.33 (t, 6), 1.7 und 1.8 (m, 4), 4.03 (s, 5)], das in Gegenwart von überschüssigem Kalium langsam unter Ni-Eliminierung in zwei Sandwichanionen **3** (18e) zerfällt [ $\delta^1\text{H}(\text{D}_4\text{-THF})$ : 1.51 (s), 2.04 (s), 0.94 (t), 1.9 und 2.4 (m), 3.97 (s)]. Mit  $\text{ZnCl}_2$  setzt sich **3** zum goldgelben **2b** um [46e, isoelektronisch mit **2a**<sup>2-</sup>; 34% Ausbeute,  $F_p = 230^\circ\text{C}$ ;  $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 0.91 (s, 6), 1.22 (t, 6), 2.12 (s, 1), 2.4 und 1.8 (m, 4), 4.10 (s, 5);  $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 14.0;  $m/z = 606$  ( $M^+$ , 51% rel. Int.)], während mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  der paramagnetische 42e-Tetradecker **2c** [60% Ausbeute,  $F_p = 196^\circ\text{C}$ ;  $m/z = 598$  ( $M^+$ , 100% rel. Int.)] gebildet wird.



[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Edwin, H. Wadepohl  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1  
 Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1  
 Dr. H. Pritzkow  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] 4. Mitteilung über Tetradecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [1].

Zur Herstellung der rotbraunen Tricobaltverbindung **2d** (43e) eignet sich die Umsetzung von protoniertem **3** -  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl( $\eta^5$ -1,3-diborolen)cobalt<sup>[5]</sup> - mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  in Mesitylen bei  $170^\circ\text{C}$  [74% Ausbeute,  $F_p = 209^\circ\text{C}$ ;  $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 14.6, 9.3, -10.0, -12.9, -38.1;  $m/z = 601$  ( $M^+$ , 100% rel. Int.)]. Silberionen oxidieren **2d** zum dunkelroten, diamagnetischen 42e-Kation **2d**<sup>+</sup> [78% Ausbeute;  $\delta^1\text{H}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : 1.32 (s, 6), 1.27 (t, 6), 2.19 (s, 1), 2.8 und 2.1 (m, 4), 4.65 (s, 5);  $\delta^{11}\text{B}$ : 18.3].

Diese Ergebnisse zeigen die ungewöhnlichen Ligandeneigenschaften des 1,3-Diborolens zur Konstruktion von Tetradecker-Komplexen mit 42 bis 46 Valenzelektronen. Elektronisch stehen die neuen dreikernigen Komplexe [Ausnahme: das paramagnetische **2c** mit „high-spin“- $d^6$ -Fe] in enger Beziehung zu den entsprechenden ein- und zweikernigen Komplexen: Durch formale Einschlebung des 12e-Fragments 1,3-Diborolenylcobalt [( $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ )Co] zwischen  $\text{C}_5\text{H}_5$  und Ni in Nickelocen wird **1** und daraus **2a** erhalten. Da das 17e-Sandwich-Radikal [( $\text{C}_5\text{H}_5$ )Co( $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ )]<sup>•</sup> dem 5e-Ligand  $\text{C}_5\text{H}_5^\bullet$  entspricht, ist zumindest für den Tripeldecker **1** eine Nickelocen-ähnliche Chemie zu erwarten.

Eingegangen am 29. Juni,  
 in geänderter Fassung am 16. November 1981 [Z 2b]

- [1] W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 746.
- [2] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [3] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.
- [4] Kristalldaten von **2a**: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.875(2)$ ,  $b = 15.261(7)$ ,  $c = 10.492(4)$  Å,  $\beta = 91.50(2)^\circ$ ,  $V = 1420.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 3195 unabhängige, beobachtete Reflexe,  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.049$ .
- [5] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2.

## Isolierung kristalliner Acylsulfenylidide - Zwischenstufen der $\text{I}_2$ -Oxidation von Thiocarbonsäuren

Von Shinzi Kato\*, Eiji Hattori, Masateru Mizuta und Masaru Ishida

Sulfenylidide (RSI) spielen wahrscheinlich eine entscheidende Rolle als reaktive Zwischenstufe sowohl bei der Iodierung in der Schilddrüse<sup>[1]</sup> als auch bei der  $\text{I}_2$ -Oxidation von Thiolen<sup>[2]</sup>. Trotzdem sind seit den ersten Versuchen zur Isolierung von *tert*-Butylsulfenylidiod durch Reinboldt und Motzkus<sup>[3]</sup> derartige Verbindungen wegen ihrer Instabilität<sup>[4]</sup> kaum untersucht worden.

Wir berichten über die erste Isolierung der kristallinen Acylsulfenylidide **2** (Tabelle 1), die durch Umsetzung von Phenylquecksilber-thiocarboxylaten **1** mit Iod erhalten wurden. Das ebenfalls entstehende  $\text{PhHgI}$  läßt sich durch Reaktion mit Piperidinium- oder Kalium-thiocarboxylaten leicht wieder in das Edukt **1** umwandeln.

Die Acylsulfenylidide **2** wurden durch spektroskopische Daten und eine Elementaranalyse charakterisiert. **2b** z. B. zeigt im Massenspektrum das Molekülion bei  $m/z$  278. Die Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum ist der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zuzuordnen; ihre Lage unterscheidet sich deutlich von der entsprechenden des Edukts **1** ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) und von der von Bis(4-methylbenzoyl)disulfid ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ), dem möglichen Zerfallsprodukt. Mit Dithiobenzoe-

[\*] Prof. Dr. S. Kato, E. Hattori, M. Mizuta, M. Ishida  
 Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University  
 Yanagido, Gifu 501-11 (Japan)

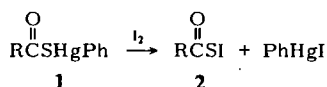


Tabelle 1. Acylsulfenyl iodide 2 durch Umsetzung der Phenylquecksilber-Derivate 1 mit Iod.

| Verb. | R  | Ausb.<br>[%] | Fp<br>[°C] [a] | IR [cm <sup>-1</sup> ]<br>ν(C=O) [b] |
|-------|--|--------------|----------------|--------------------------------------|
| 2a    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 72           | 45–46          | 1667                                 |
| 2b    | 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 79           | 40             | 1650                                 |
| 2c    | 4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 73           | 32             | 1648                                 |
| 2d    | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 64           | 48             | 1678                                 |

[a] Zersetzung. [b] KBr.

säure reagiert 2b zum unsymmetrischen 4-Methylbenzoyl(thiobenzoyl)disulfid<sup>[5a]</sup> in fast quantitativer Ausbeute.

Die Acylsulfenyl iodide 2 sind sowohl als Feststoffe als auch in Lösung (Methanol oder *n*-Hexan) für einige Stunden bei Raumtemperatur stabil; sie zerfallen jedoch schon unterhalb von 50°C oder bei Bestrahlung mit Sonnenlicht unter Freisetzung von Iod.

#### Arbeitsvorschrift

**2b:** Zu einer Suspension von 0.21 g (0.5 mmol) 1b<sup>[5b]</sup> in 30 mL Methanol wurden 5 mL einer 0.1N I<sub>2</sub>-Lösung in CHCl<sub>3</sub> gegeben; die purpurne Lösung färbte sich sofort gelb; sie wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann bei –60°C 1 h stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des weißen Niederschlags (PhHgI) wurde das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Kristallisation des festen Rückstands aus 40 mL *n*-Hexan (–60°C) ergab 0.11 g 2b (79%) als gelben mikrokristallinen Feststoff.

Eingegangen am 6. Mai 1981 [Z 982]

[1] a) H. Frankel-Conrat, *J. Biol. Chem.* 217 (1955) 373; b) J. P. Danehy in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1971, S. 327.

[2] J. P. Danehy, B. T. Doherty, C. P. Egan, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2525.

[3] H. Reinboldt, E. Motzkus, *Chem. Ber.* 72 B (1939) 657.

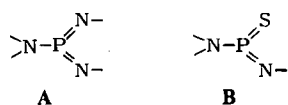
[4] 1973 wurde über die Isolierung eines Penicillin-Derivats, das eine Si-Gruppe enthält, berichtet: L. Field, J. E. White, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 328; *Int. J. Sulfur Chem.* 8 (1976) 539, zit. Lit.

[5] a) S. Kato, H. Watarai, T. Katada, M. Mizuta, K. Miyagawa, M. Ishida, *Synthesis* 1981, 370; b) S. Kato, E. Hattori, H. Sato, M. Ishida, M. Mizuta, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 783.

### Mangan-Komplexe mit „end-on“- und spirocyclisch-gebundenen σ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup>-Phosphazenen-Liganden\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Jürgen Kerth,  
Barbara K. Balbach und Manfred L. Ziegler

Die Komplexchemie der σ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup>-Phosphazene A [Aminobis(imino)phosphorane] und B [Amino(imino)thiophos-

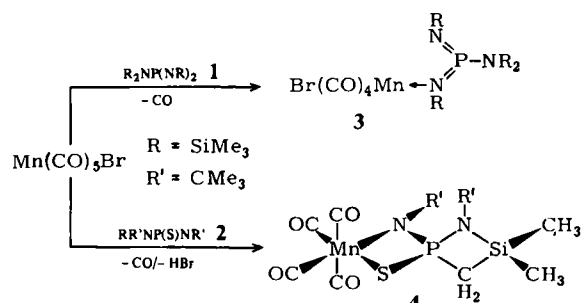


[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, B. K. Balbach  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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

phorane] blieb bisher auf zwei Reaktionstypen beschränkt.

Während das Doppelylid A mit z. B. TiCl<sub>4</sub><sup>[1]</sup> oder (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd<sup>[2]</sup> Übergangsmetall-Chelatkomplexe mit dem beim Platin auf anderem Wege<sup>[3]</sup> synthetisierten L<sub>x</sub>M(NR)<sub>2</sub>PR'R'-Vierringergüst ergibt, führt die Umsetzung von B mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) zu „side-on“-Koordinat der P=S-Gruppe<sup>[4]</sup>. Wir fanden jetzt, daß Mn(CO)<sub>5</sub>Br mit R<sub>2</sub>N—P(=NR)<sub>2</sub> 1 den Komplex 3 bildet, der einen „end-on“-gebundenen σ<sup>3</sup>,λ<sup>5</sup>-Phosphazenen-Liganden enthält, mit RR'N—P(S)=NR' 2 hingegen die Phosphor-Spiroverbindung 4, deren Ringgerüst aus zwei Vierringen mit jeweils vier verschiedenen Elementen besteht.



3 läßt sich aus Hexan als permanganatfarbene, extrem luftempfindliche Kristalle isolieren, die in Ether, Benzol, *n*-Hexan und Dichlormethan sehr gut löslich sind. In Lösung zeigt 3 dynamisches Verhalten: Der bei Raumtemperatur in bezug auf die NMR-Zeitskala rasche intramolekulare Platzwechsel des Br(CO)<sub>4</sub>Mn-Restes von einer zur anderen Iminogruppe wird bei tiefen Temperaturen meßbar verlangsamt ( $\Delta G_s^\ddagger = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Erwärmt man 3 und Ph<sub>3</sub>P (Molverhältnis 1 : 2) in *n*-Hexan 2.5 h auf 40°C, so entstehen mit hoher Ausbeute unkoordiniertes Doppelylid 1 sowie ein Gemisch aus *fac*-Mn(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br [ca. 80%; <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –50°C):  $\delta = 35.2(\text{s})$ ] und *mer*-Mn(CO)<sub>3</sub>-*ce*-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br [ca. 20%; <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 54.5(\text{s})$ ].

4 bildet aus Ether gelbbraune, wenig luftempfindliche Kristalle, die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN gut, in Ether und Benzol mäßig und in *n*-Hexan schwer löslich sind. Die NMR-Daten (z. B. findet man im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum von 4 für die CO-Gruppen die zu erwartenden vier Singulets) sowie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigen die tetraedrische Umgebung des P-Atoms. Der Winkel zwischen Ebene S—P—N(1) und Ebene C—P—N(2) beträgt 92.9°. Im Gegensatz zu dem das Si-Atom enthaltenden planaren Vierring ist der andere Ring geknickt (Winkel zwischen den Ebenen S—Mn—N(1) und S—P—N(1) = 20.8°).

Eingegangen am 28. Juli,  
in geänderter Fassung am 29. Oktober 1981 [Z 998]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 169–174

[1] E. Niecke, R. Kröher, S. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 864.

[2] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.

[3] O. J. Scherer, A. Nahrstedt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 234.

[4] O. J. Scherer, H. Jungmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 953.

[6] <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>: –60°C:  $\delta = 0.45$  (s, 18H), 0.22 (s, 9H), –0.17 (s, 9H); 20°C:  $\delta = 0.45$  (s, 18H), 0.24 (s, 18H)]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>: –60°C sowie 20°C:  $\delta = -1.6$  (s)]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>: –60°C:  $\delta_{\text{CO}} = 227$  (s); das Auftreten eines einzigen CO-Signals ist ein Hinweis auf *trans*-Konfiguration bei 3]. IR [*n*-Hexan; Metallcarbonyl-Bereich:  $\nu = 2030$  (s), 1935 (vs), 1904 (w) cm<sup>-1</sup>].