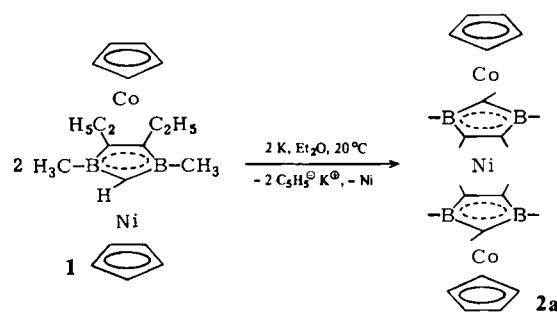


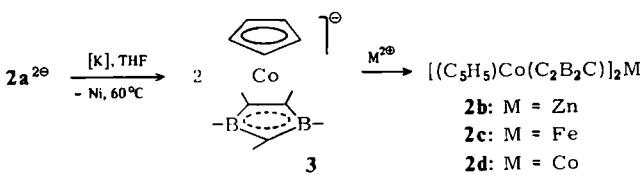
## $\mu,\eta^5$ -1,3-Diborolenyl-Tetradrecker-Sandwichkomplexe\*\*

Von Walter Siebert\*, Joseph Edwin,  
Hubert Wadeohl und Hans Pritzow

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-Tetradrecker-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 Tetradrecker-Konstitution, die durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> bestätigt wird. In 2a sind wie in den Bis( $\mu,\eta^5$ -1,2,5-thiadiiborolen)-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 Å [( $\text{C}_5\text{H}_5$ )—Co], 1.59 Å [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 [ $\delta^1\text{H}$  ( $\text{D}_6$ -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 [ $\delta^1\text{H}$  ( $\text{D}_6$ -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-Tetradrecker 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. Wadeohl  
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. Pritzow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] 4. Mitteilung über Tetradrecker-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 Liganden-eigenschaften des 1,3-Diborolens zur Konstruktion von Tetradrecker-Komplexen mit 42 bis 46 Valenzelektronen. Elektronisch stehen die neuen dreikernigen Komplexe [Ausnahme: das paramagnetische 2c mit „high-spin“-d<sup>6</sup>-Fe] in enger Beziehung zu den entsprechenden ein- und zweikernigen Komplexen: Durch formale Einschiebung des 12e-Fragments 1,3-Diborolenylcobalt [ $(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{Co}$ ] zwischen  $\text{C}_5\text{H}_5$  und Ni in Nickelocen wird 1 und daraus 2a erhalten. Da das 17e-Sandwich-Radikal [ $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ ]<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,  $R = 0.037$ ,  $R_{\text{w}} = 0.049$ .
- [5] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2.

## Isolierung kristalliner Acylsulfenyliodide – Zwischenstufen der I<sub>2</sub>-Oxidation von Thiocarbonsäuren

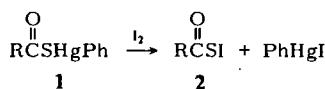
Von Shinzi Kato\*, Eiji Hattori, Masateru Mizuta und Masaru Ishida

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

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

Die Acylsulfenyliodide 2 wurden durch spektroskopische Daten und eine Elementaranalyse charakterisiert. 2b z. B. zeigt im Massenspektrum das Molekülion bei  $m/z = 278$ . Die Bande bei  $1650$  cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum ist der v(C=O)-Schwingung zuzuordnen; ihre Lage unterscheidet sich deutlich von der entsprechenden des Edukts 1 (1625 cm<sup>-1</sup>) und von der von Bis(4-methylbenzoyl)disulfid (1692 cm<sup>-1</sup>), 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. Acylsulfonyliodide 2 durch Umsetzung der Phenylquecksilber-Derivate 1 mit Iod.**

Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	IR [cm <sup>-1</sup> ] v(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-CIC <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 Acylsulfonyliodide **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>15b</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 verminderem Druck abgezogen. Kristallisation des festen Rückstands aus 40 mL *n*-Hexan (-60°C) ergab 0.11 g **2b** (79%) als gelben mikrokristallinen Feststoff.

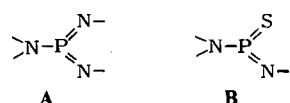
Eingegangen am 6. Mai 1981 [Z 982]

- [1] a) H. Frankel-Conrat, *J. Biol. Chem.* 217 (1955) 373; b) J. P. Daneyh in A. Senning: *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1971, S. 327.
  - [2] J. P. Daneyh, 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 $\sigma^3, \lambda^5$ -Phosphazen-Liganden\*\*

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

## Die Komplexchemie der $\sigma^3,\lambda^5$ -Phosphazene A [Amino-bis(imino)phosphoranel] und B [Amino(imino)thiophos-



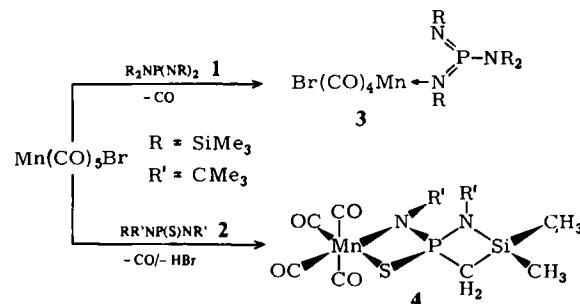
[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Postfach 30 19, D-6900 Heidelberg 1  
**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 beschrkt.

Während das Doppelylid A mit z. B.  $TiCl_4^{[1]}$  oder  $(C_3H_5)_2Pd^{[2]}$  Übergangsmetall-Chelatkomplexe mit dem beim Platin auf anderem Wege<sup>[3]</sup> synthetisierten  $L_2M(NR_2)PR'R''$ -Vierringgerüst ergibt, führt die Umsetzung von B mit  $(Ph_3P)_2P(C_2H_4)$  zu „side-on“-Koordination der  $P=S$ -Gruppe<sup>[4]</sup>. Wir fanden jetzt, daß  $Mn(CO)_5Br$  mit  $R_2N-P(=NR)_2$  1 den Komplex 3 bildet, der einen „end-on“-gebundenen  $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphazhen-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 permanganatsfarbene, 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  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}$ -Restes von einer zur anderen Iminogruppe wird bei tiefen Temperaturen meßbar verlangsamt ( $\Delta G_c^+ = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Erwärmt man 3 und  $\text{Ph}_3\text{P}$  (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*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$  [ca. 80%; <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -50°C):  $\delta = 35.2$ (s)] und *mer*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{ce-}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$  [ca. 20%; <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 54.5$ (s)].

4 bildet aus Ether gelbbraune, wenig lufstempfindliche Kristalle, die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  gut, in Ether und Benzol mäßig und in *n*-Hexan schwer löslich sind. Die NMR-Daten (z. B. findet man im  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -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 Zeitschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 16, 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. Nährstedt, *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]  $^1\text{H-NMR}$  [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).  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>; -60°C sowie 20°C]:  $\delta$  = -1.6 (s);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>CD<sub>3</sub>; -60°C]:  $\delta$ 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)  $\text{cm}^{-1}$ .