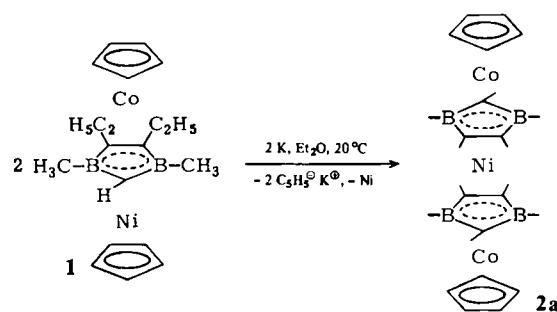


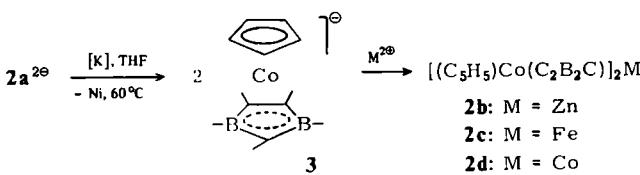
μ,η^5 -1,3-Diborolenyl-Tetradeccker-Sandwichkomplexe**

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

Ferrocen und Cobaltocen reagieren mit Alkalimetall/Alken zu η^5 -Cyclopentadienyl(alken)metall-Komplexen und Cyclopentadienid^[2]. Eine Übertragung dieser Reaktion auf Tripeldecker-Sandwichkomplexe führte bei der Umsetzung von paramagnetischem 1 (32 Valenzelektronen^[3]) mit Kalium unerwartet zum grünen μ,η^5 -1,3-Diborolenyl-Tetradeccker-Sandwichkomplex 2a (81% Ausbeute, Fp = 180 °C). Aus NMR- und massenspektroskopischen [$\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): -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 Tetradeccker-Konstitution, die durch die Röntgen-Strukturanalyse^[4] bestätigt wird. In 2a sind wie in den Bis(μ,η^5 -1,2,5-thiadiaborolen)-Dreikernkomplexen^[1] die Brückenliganden coplanar und zueinander *trans*-angeordnet, das Ni-Atom ist Inversionszentrum. Die Abstände der besten Ringebenen zu den Metallatomen betragen 1.66 Å [(C₅H₅)—Co], 1.59 Å [Co—(C₂B₂C)] und 1.75 Å [(C₂B₂C)—Ni].



Der Neutralkomplex 2a lässt sich mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) zum diamagnetischen Dianion 2a²⁻ (46e) reduzieren [$\delta^1\text{H}$ (D_x-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 [$\delta^1\text{H}$ (D_x-THF): 1.51 (s), 2.04 (s), 0.94 (t), 1.9 und 2.4 (m), 3.97 (s)]. Mit ZnCl₂ setzt sich 3 zum goldgelben 2b um [46e, isoelektronisch mit 2a²⁻; 34% Ausbeute, Fp = 230 °C; $\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): 0.91 (s, 6), 1.22 (t, 6), 2.12 (s, 1), 2.4 und 1.8 (m, 4), 4.10 (s, 5); $\delta^{11}\text{B}$ (C₆D₆): 14.0; m/z = 606 (M^+ , 51% rel. Int.)], während mit FeCl₂·2 THF der paramagnetische 42e-Tetradeccker 2c [60% Ausbeute, Fp = 196 °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 I
Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg I

Dr. H. Pritzow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] 4. Mitteilung über Tetradeccker-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 - η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -1,3-diborolen)cobalt^[5] - mit (C₅H₅)Co(CO)₂ in Mesitylen bei 170 °C [74% Ausbeute, Fp = 209 °C; $\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): 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⁺ [78% Ausbeute; $\delta^1\text{H}$ (CD₂Cl₂): 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 Tetradeccker-Komplexen mit 42 bis 46 Valenzelektronen. Elektronisch stehen die neuen dreikernigen Komplexe [Ausnahme: das paramagnetische 2c mit „high-spin“-d⁶-Fe] in enger Beziehung zu den entsprechenden ein- und zweikernigen Komplexen: Durch formale Einschiebung des 12e-Fragments 1,3-Diborolenylcobalt [(C₂B₂C)Co] zwischen C₅H₅ und Ni in Nickelocen wird 1 und daraus 2a erhalten. Da das 17e-Sandwich-Radikal [(C₅H₅)Co(C₂B₂C)]⁺ dem 5e-Ligand C₅H₅⁺ 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, P2₁/n, a = 8.875(2), b = 15.261(7), c = 10.492(4) Å, β = 91.50(2)°, V = 1420.6 Å³, Z = 2; 3195 unabhängige, beobachtete Reflexe, R = 0.037, R_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 I₂-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^[1] als auch bei der I₂-Oxidation von Thiolen^[2]. Trotzdem sind seit den ersten Versuchen zur Isolierung von *tert*-Butylsulfenyliodid durch Reinboldt und Motzkus^[3] derartige Verbindungen wegen ihrer Instabilität^[4] 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⁻¹ im IR-Spektrum ist der ν(C=O)-Schwingung zuzuordnen; ihre Lage unterscheidet sich deutlich von der entsprechenden des Edukts 1 (1625 cm⁻¹) und von der von Bis(4-methylbenzoyl)disulfid (1692 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)