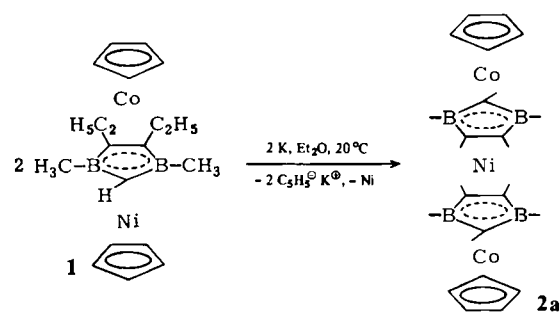


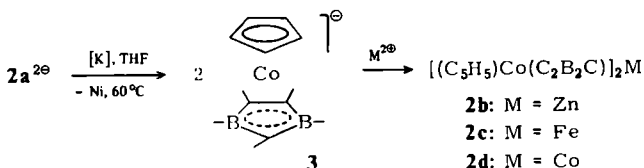
μ, η^5 -1,3-Diborolenyl-Tetradeccker-Sandwichkomplexe**

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

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, $F_p = 180^\circ\text{C}$). 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 Tetradeccker-Konstitution, die durch die Röntgen-Strukturanalyse^[4] bestätigt wird. In **2a** sind wie in den Bis(μ, η^5 -1,2,5-thiadiborolen)-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 [(C_5H_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**²⁻ (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 ZnCl_2 setzt sich **3** zum goldgelben **2b** um [46e, isoelektronisch mit **2a**²⁻; 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-Tetradeccker **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 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 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in Mesitylen bei 170°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**⁺ [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 Tetradeccker-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 C_5H_5 und Ni in Nickelocen wird **1** und daraus **2a** erhalten. Da das 17e-Sandwich-Radikal [(C_5H_5)Co($\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$)][•] 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, $\beta = 91.50(2)^\circ$, $V = 1420.6$ Å³, $Z = 2$; 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 Acylsulfonyliodide - Zwischenstufen der I_2 -Oxidation von Thiocarbonsäuren

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

Sulfonyliodide (RSI) spielen wahrscheinlich eine entscheidende Rolle als reaktive Zwischenstufe sowohl bei der Iodierung in der Schilddrüse^[1] als auch bei der I_2 -Oxidation von Thiolen^[2]. Trotzdem sind seit den ersten Versuchen zur Isolierung von *tert*-Butylsulfonyliodid durch Reinboldt und Motzkus^[3] derartige Verbindungen wegen ihrer Instabilität^[4] kaum untersucht worden.

Wir berichten über die erste Isolierung der kristallinen Acylsulfonyliodide **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 Acylsulfonyliodide **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 $\nu(\text{C}=\text{O})$ -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)