

- [53] Y. Shvo, D. W. Thomas, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2461.
- [54] C. C. Yin, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) 123.
- [55] R. H. Fish, A. D. Thormodsen, G. A. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5234.
- [56] C.-H. Cheng, D. E. Henriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2791.
- [57] C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R. G. Pearson, R. G. Rinker, P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5922; P. Ford, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 31.
- [58] J. C. Bricker, C. C. Nagel, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1444.
- [59] H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Siegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8323.
- [60] E. L. Muetterties, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 1.
- [61] E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2090.
- [62] S. Slater, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1604.
- [63] V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestini, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8289.
- [64] V. W. Day, D. L. Thorn, E. L. Muetterties, unveröffentlicht.
- [65] S. Slater, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3337.
- [66] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2571.
- [67] M. G. Thomas, E. L. Muetterties, R. O. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4645.
- [68] M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 743.
- [69] E. L. Muetterties, E. Band, A. Kokorin, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1552.
- [70] A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23** (1981) 203.
- [71] M. Boudart, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23** (1981) 1.
- [72] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 919.
- [73] J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, *J. Organomet. Chem.* **184** (1980) C33.
- [74] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4541.
- [75] a) M. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4542; b) *ibid.* **103** (1981) 1485.
- [76] a) R. D. Adams, N. M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2579; b) R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [77] J. L. Vidal, W. E. Walker, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 896.
- [78] J. N. Nicholls, D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1395.
- [79] R. L. Pruett, W. W. Walker, US-Pat. 3833 634 (1974), 3957 857 (1976), Union Carbide Corporation.
- [80] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1296.
- [81] R. A. Schunn, G. C. Demitras, H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4023.
- [82] C. Masters, J. A. Van Doorn, DOS 2644 185 (1975), Shell Ltd.
- [83] J. S. Bradley in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1979, S. 165.
- [84] G. C. Demitras, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2796.
- [85] H.-K. Wang, H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2661.
- [86] H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2664.
- [87] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 455.
- [88] W. E. Newton, W. H. Orme-Johnson: *Nitrogen Fixation*, Vol. 1, II, University Park Press, Baltimore, MD 1980.
- [89] J. Kouba, E. L. Muetterties, V. W. Day, unveröffentlicht.
- [90] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. Pruga, P. R. Raithby, M. Schröder, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 610.
- [91] M. J. Buen, M. R. Dutton, G. L. Geoffroy, G. C. Novtak, D. A. Roberts, P. M. Schulman, G. R. Steinmetz, *Organometallics* **1** (1982) 84.
- [92] H. Vahrenkamp, D. Wolter, *Organometallics* **1** (1982) 874.
- [93] V. W. Day, M. F. Fredrich, G. S. Reddy, A. J. Sivak, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8091.
- [94] R. K. Brown, J. M. Williams, M. F. Fredrich, V. W. Day, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** (1979) 2099.
- [95] E. L. Muetterties, A. J. Sivak, R. K. Brown, J. W. Williams, M. F. Fredrich, V. W. Day in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1979, S. 487.
- [96] R. G. Teller, J. M. Williams, T. F. Koetzle, R. R. Burch, R. M. Gavin, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1806.
- [97] R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 370.
- [98] A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4878.
- [99] R. R. Burch, E. L. Muetterties, A. J. Schultz, E. G. Gebert, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5517.
- [100] R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1981) 188.
- [101] a) R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4257; b) R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *ibid.*, im Druck.
- [102] E. B. Meier, R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2661.
- [103] M. Kulzick, R. T. Price, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1982) 1256.
- [104] M. D. Fryzuk, *Organometallics* **1** (1982) 408.
- [105] P. W. Frost, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, D. G. Turner, D. Gregson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1104.
- [106] D. Gregson, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 716.

## ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

### Reversible Öffnung eines Thioketen-Eisen-Clusters mit einer $\mu_2$ -C, $\mu_2$ -S-Thiocarbonylgruppe<sup>[1]</sup>

Von Henning Umland, Frank Edelmann, Detlev Wormsbächer und Ulrich Behrens\*

Die Thiocarbonylgruppe von Thioketonen, Thioketenen und Carbondisulfid fungiert in den bisher bekannten Me-

tallkomplexen meist als Zweielektronendonator. Im Thioketen-Eisen-Cluster **2** wurde nun röntgenographisch erstmals eine C=S-Gruppe nachgewiesen, die für die Metall-Ligand-Bindung sechs Elektronen liefert. Darüber hinaus weist **2** eine weitere strukturelle Besonderheit auf: Es liegt ein dipolares Molekül vor mit einer positiven Ladung an C2 (metallstabilisiertes Carbenium-Ion) und einer negativen Ladung, die im tetraedrischen Fe<sub>2</sub>CS-Clustergerüst delokalisiert ist (vgl. Formel **2a** und Fig. 1). Eine Rotation um die C1–C2-Achse wird bis 100 °C nicht beobachtet (Stabilisierung des Carbenium-Ions durch Hyperkonjugation). [**2a**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>8</sub>]-Toluol, 95 °C):  $\delta$  = 0.91 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.17 (m, CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, 2 CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C):  $\delta$  = 118.7 (C1), 219.3 (C2), 44.6, 45.8 (C3, C7), 38.5, 39.1 (C4, C6), 16.8 (C5), 32.4, 34.4 (C8, C11), 211.1 (CO)].

Markanteste Eigenschaft der Hexacarbonylverbindung **2a** ist ihre bei Raumtemperatur glatt verlaufende Umsetzung mit Triphenylphosphan zum halbgeöffneten Cluster **8a**; mit Trialkylphosphanen sowie Phosphiten reagiert der zweikernige Eisenkomplex analog. Die Struktur von **8a** wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[4]</sup>.

Photochemisch induzierte CO-Abspaltung von **8a** führt zum geschlossenen Cluster **2b**. Durch weitere Phosphan-

[\*] Priv.-Doz. Dr. U. Behrens, H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

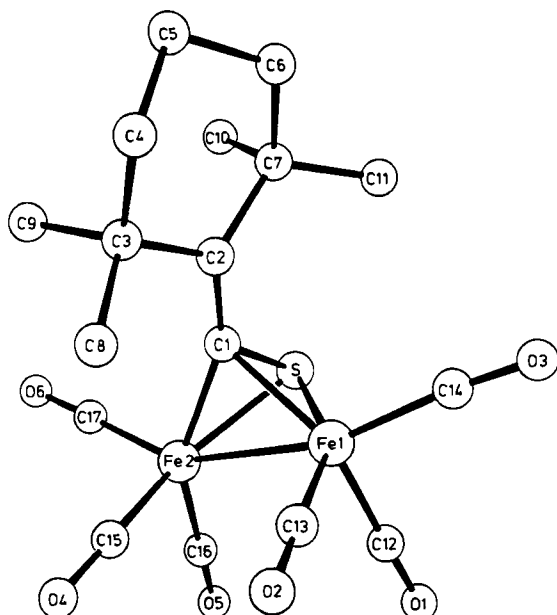
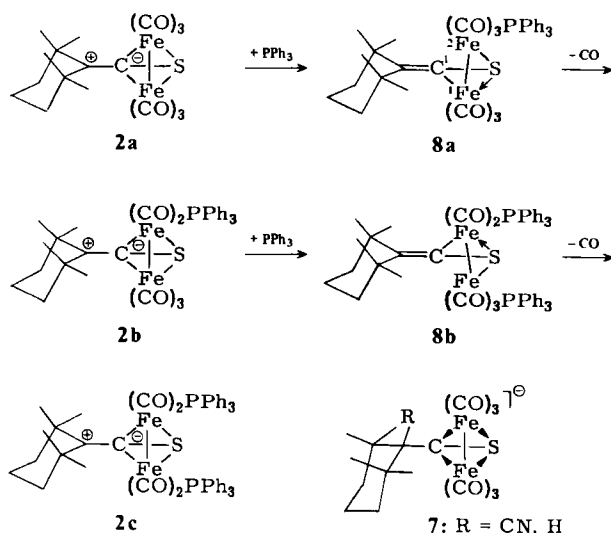


Fig. 1. Struktur des Thioketen-Komplexes **2a** im Kristall.  $R=0.045$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1–Fe1 206.4(9), C1–Fe2 193.8(10), C1–S 173.3(14), Fe1–S 222.9(3), Fe2–S 222.0(3), Fe1–Fe2 251.8(2), C1–C2 136.1(10), C2–C1–Fe1 113.4(7), C2–C1–Fe2 155.2(8), C2–C1–S 129.8(8), C3–C2–C1 118.7(9), C7–C2–C1 121.7(9), C7–C2–C3 118.3(9) [5].

Addition und erneute CO-Eliminierung läßt sich dieser Reaktionscyclus bis zur Bildung der disubstituierten Verbindung **2c** wiederholen. Alle CO-Eliminierungen sind reversibel. Der schrittweise Austausch von CO durch  $\text{PPh}_3$  in **2** stabilisiert das Carbenium-Ion deutlich [ $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta=219.3$  (**2a**),  $210.4$  (**2b**),  $183.7$  (**2c**)].



Anders als Phosphane werden Anionen wie  $\text{CN}^-$  oder  $\text{H}^-$  (aus  $\text{BH}_4^-$ ) von **2a** zu den negativ geladenen Komplexen **7** addiert, wobei der geschlossene tetraedrische Cluster erhalten bleibt.

Eingegangen am 30. September,  
in veränderter Fassung am 12. November 1982 [Z 161]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 156–168

[1] Übergangsmetall-Thioketen-Komplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1332.

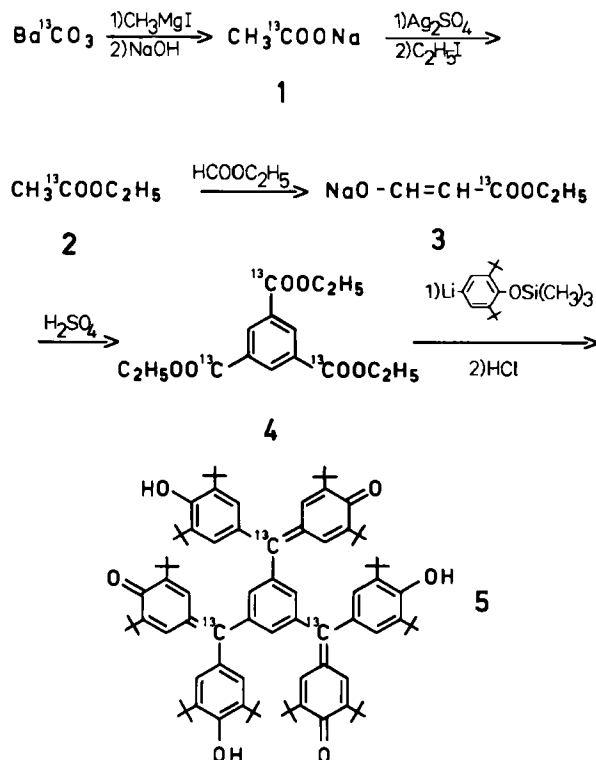
[4] D. Wormsbächer, Dissertation, Universität Hamburg 1982. – Ausgewählte Atomabstände in **8a**: C1–Fe1 198.6(8), C1...Fe2 310.7(8), C1–S 173.5(8), Fe1–S 218.2(2), Fe2–S 227.9(2), Fe1–Fe2 267.5(1), C–C1 134.0(12) pm.

[5] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50259, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Erstmalige $^{13}\text{C}$ -ENDOR-Untersuchung eines organischen Triradikals im Quartettzustand; Synthese eines dreifach $^{13}\text{C}$ -markierten Trisgalvinsols\*\*

Von Klemens Schubert, Burkhard Kirste und Harry Kurreck\*

Bisher konnte die  $^1\text{H}$ -ENDOR(Elektron-Kern-Doppelresonanz)-Spektroskopie zum Studium organischer Multispinsysteme mit schwacher dipolarer Elektronenwechselwirkung bis zu einem Tetraradikal im Quintettzustand erfolgreich angewendet werden<sup>[2]</sup>, während  $^{13}\text{C}$ -ENDOR-Untersuchungen – neben solchen an Dublettmolekülen – nur an Diradikalen im Triplettzustand bekannt waren<sup>[3]</sup>. Wir berichten über die Synthese des dreifach  $^{13}\text{C}$ -markierten Trisgalvinsols **5**, das als Schlüsselverbindung für die Erzeugung von Mono-, Di- und Triradikalen dient. Das Schema zeigt den Aufbau des markierten Trimesinsäureesters **4** aus 97proz. angereichertem  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$  und die Umsetzung von **4** zu **5**.



In Figur 1 sind die ESR- und ENDOR-Spektren der aus **5** durch alkalische  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oxidation zugänglichen

[\*] Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. K. Schubert  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Dr. B. Kirste  
z. Zt. Department of Chemistry, University of Massachusetts  
Boston, MA 02125 (USA)

[\*\*] Teilweise auf der Gordon Research Conference "Radical Ions" (1980) vorgetragen. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.