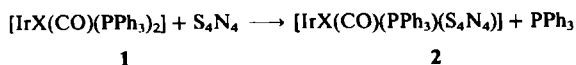


- [2] K. Endrich, *Dissertation, Universität Heidelberg* 1986.
- [3] T. B. Rauchfuß, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
- [4] $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.52 (3), 1.66 (4), 1.78 (5). $^{77}\text{Se-NMR}$ (47.7 MHz, CDCl_3 , Standard: SeMe_2 extern): 3: δ = 618.6 (Linienbreite 64 Hz), 779.1 (110 Hz); 4: δ = 485.2 (54 Hz), 783.1 (54 Hz); Integrale 3:2. IR (KBr): 5: $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ = 1988 cm^{-1} . Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Se) und wurden durch Felddesorptions-Massenspektrometrie charakterisiert.
- [5] H. Eggert, D. Nielsen, L. Henriksen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1725.
- [6] $\text{P}2_1/c$ C_{2h}^2 , $a = 20.513(7)$, $b = 16.619(5)$, $c = 15.315(3)$ Å, $\beta = 107.48(2)^\circ$, $V = 4979.9$ Å³, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle). Stoe-Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$) $2.5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 4805 gemessene Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, Patterson- (Rh, Se) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 4.0$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51978, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1589.
- [8] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2053.
- [9] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1060.
- [10] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5317.
- [11] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314; A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *ibid.* 1984, 348.
- [12] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1271.

S₄N₄ als dreizähniger Ligand in (IrX(CO)(PPh₃)(S₄N₄))-Komplexen**

**Von Frank Edelmann, Herbert W. Roesky*,
Claudia Spang, Mathias Noltemeyer und
George M. Sheldrick**

In allen bisher bekannten Addukten aus S_4N_4 und Übergangsmetallhalogeniden ist S_4N_4 über ein freies Elektronenpaar an einem Stickstoffatom an das Metallatom koordiniert^[1]. Die Vaska-Komplexe $[IrX(CO)(PPh_3)_2]$ **1** reagieren mit S_4N_4 nach Eliminierung von Triphenylphosphan zu $[IrX(CO)(PPh_3)(S_4N_4)]$ **2**. Der Chlorokomplex **2a** ist bekannt^[2], aber nicht ausreichend charakterisiert.



a, X = Cl; b, X = Br; c, X = I

Die Komplexe **2a–c** sind intensiv rot, luftstabil und hydrolysebeständig. Die Reinheit konnte dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol; **2a**: $R_f=0.8$) überprüft werden^[3]. Die IR-Spektren von **2a–c** zeigen eine deutliche Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande um mehr als 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen (**1a**: 1951, **2a**: 2065; **1b**: 1955, **2b**: 2069; **1c**: 1975, **2c**: 2075 cm^{-1}). Die erhöhte CO-Bindungsordnung läßt sich durch oxidative Addition von S_4N_4 an das Ir-Atom erklären. Sie führt zu einer Minderung der Elektronendichte am Iridium, was zur Folge hat, daß die $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F. Edelmann, Dipl.-Chem. C. Spang,
Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

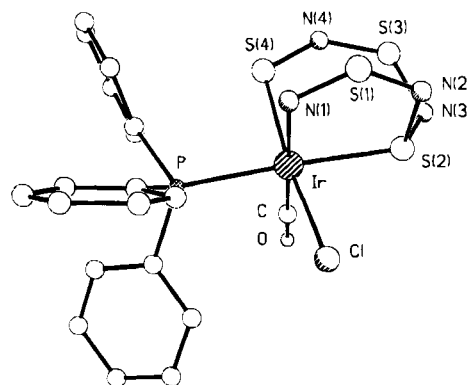


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ir-N1 205.7(5), Ir-S2 239.1(3), Ir-S4 233.5(3), Ir-P 237.5(3), N1-S1 152.8(6), N2-S2 169.2(6), N3-S3 157.5(7), N4-S4 160.8(6), S1-N2 158.1(6), S2-N3 164.6(7), S3-N4 156.0(6), S2-Ir 241.4(3), Ir-C 190.2(6), C-O 111.9(8), N1-Ir-S2 86.7(2), S2-Ir-S4 95.0(1), S2-Ir-Cl 79.6(1), N1-Ir-C 176.8(3), S4-Ir-C 94.3(2), N1-Ir-P 90.1(2), S4-Ir-P 89.9(1), C-Ir-P 89.8(2), N1-Ir-S4 82.4(2), N1-Ir-Cl 88.9(2), S4-Ir-Cl 170.0(1), S2-Ir-Cl 93.7(2), Cl-Ir-C 94.4(2), N2-S2-N3 103.4(3).

Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] von **2a** erhielten wir nach der Diffusionsmethode aus Benzol/Hexan. Die Kristalle enthalten pro mol **2a** zwei mol Benzol. Die Struktur von **2a** (Abb. 1) ist dadurch ausgezeichnet, daß sich das [IrCl(CO)PPh₃]-Fragment in eine Schwefel-Stickstoff-Bindung (S4-N1) von S₄N₄ eingeschoben hat und S2 das Iridiumatom unter Bildung eines Bicyclo[4.3.0]-Gerüsts koordiniert. Von den beiden das Ir-Atom koordinierenden S-Atomen hat eines (S4) die Koordinationszahl (KZ) 2 und das andere (S2) die KZ 3. Das S-Atom mit der niedrigeren KZ sollte die höhere Elektronendichte und damit den kürzeren Ir-S-Abstand haben, was tatsächlich gefunden wird: Ir-S4 233.5(3), Ir-S2 239.1(3) pm. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Überlegung, daß sich in *trans*-Stellung zu S4 das Cl-Atom und zu S2 der PPh₃-Ligand befinden, die die Bindungslängen unterschiedlich beeinflussen. In [(Me₃P)₂OsS₂] mit gleichen Phosphanliganden findet man jedoch, daß das S-Atom mit der KZ 3 eine kürzere Os—S-Bindung hat als die beiden S-Atome mit der KZ 2^[5].

Eingegangen am 2. Juni,
ergänzte Fassung am 4. Juli 1986 [Z 1798]

- [1] A. Gieren, C. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447** (1978) 179; U. Thewalt, B. Müller, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 828; U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 221; U. Thewalt, *Angew. Chem.* **88** (1976) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 765; R. Christophersen, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1631.
- [2] B. J. McCormick, B. Anderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 3414.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: **2a**: 0.12 g (0.65 mmol) S_4N_4 und 0.5 g (0.65 mmol) **1a** werden in 50 ml Benzol unter Rühren 4 h auf 50°C erhitzt, wobei die gelben Lösungen rotbraun werden. Die noch warme Lösung wird filtriert, das Filtrat mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und in 0.5 h auf 4°C abgekühlt. Dabei fällt nicht umgesetztes S_4N_4 aus, das abfiltriert wird. Kühlt man erneut auf 4°C, so fällt nach einigen Stunden **2a** als roter Niederschlag aus. Ausbeute: 0.2 g (40%), Fp = 186°C. - **2b** und **2c** lassen sich analog darstellen. **2b**: Ausbeute 0.18 h (39%), Zers. bei 190°C. **2c**: Ausbeute 0.6 g (29%), Zers. bei 192°C.

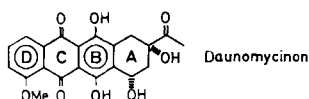
[4] $2a \cdot 2C_6H_6$ kristallisiert triklin, $a = 1041.5(2)$, $b = 1249.3(2)$, $c = 1299.1(2)$ pm, $\alpha = 88.60(2)$, $\beta = 78.88(2)$, $\gamma = 86.12(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.723 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.42 \text{ mm}^{-1}$. Verfeinert auf $R(F) = 0.030$ für 2544 absorptionskorrigierte Daten mit $F > 3\sigma(F)$ mit einem Reitermodell für die H-Atome und die restlichen Atome anisotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51977, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

[5] J. Gotzig, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 814.

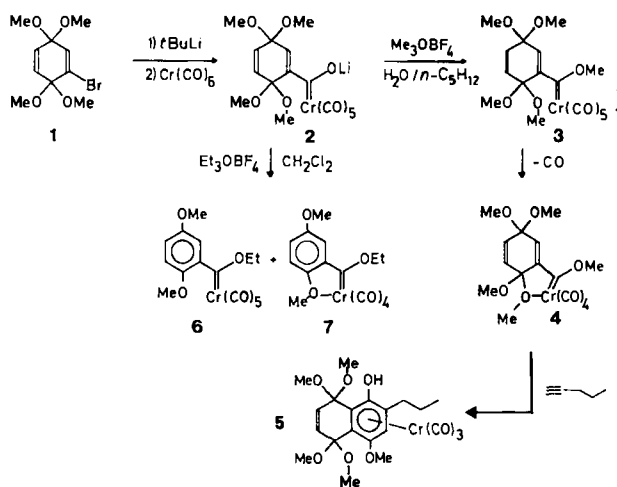
Carbenkomplexe mit Chinonbisketal-Funktionen**

Von Karl Heinz Dötz*, Michael Popall, Gerhard Müller und Klaus Ackermann

Carben(carbonyl)übergangsmetall-Komplexe eignen sich als Synthesebausteine für Anthracyclinone^[1-4]. So können beispielsweise aus Arylcarbenkomplexen durch regiospezifische Anellierung die Ringe B und C des Daunomycinon-Gerüsts aufgebaut werden. Es erschien zweckmäßig, den chinoiden Ring C über den Carbenkomplex direkt einzuführen, um eine spätere selektive Oxidation^[5] zu umgehen. Deshalb haben wir Synthese und Reaktionsverhalten von Carbenkomplexen mit Chinonbisketal-Funktionen untersucht.



Die lithiierten Chinonbisketale, die durch Halogen/Metall-Austausch aus **1** und **8** zugänglich sind, lassen sich bei tiefer Temperatur an Hexacarbonylchrom und -wolfram unter Bildung der ockerfarbenen Acylmetallate **2** bzw. **9a** bzw. **9b** addieren. Deren Überführung in die neutralen Carbenkomplexe ist stark vom Übergangsmetall, vom Alkylierungsmittel und vom Reaktionsmedium abhängig. Während **2** mit Me_3OBF_4 in Pentan/Wasser zu **3** methyliert wird, reagiert es mit Et_3OBF_4 in Methylenchlorid unter Aromatisierung zu **6**, das teilweise sofort zu **7** decarboxyliert wird^[6].



[*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, M. Popall, Dr. G. Müller, Dr. K. Ackermann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Carbenliganden als Anthracyclinon-Synthone, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 3. Mitteilung: [3].

Auch die Bisketal-Verbindung **3** spaltet leicht einen *cis*-ständigen CO-Liganden ab. Der entstehende Chelatcarbenkomplex **4** weist nach der Röntgen-Strukturanalyse^[7] einen fünfgliedrigen Metallacyclus mit kurzer Cr-C(Carben)- und langer Cr-O-Bindung (2.226(2) Å) auf (Abb. 1

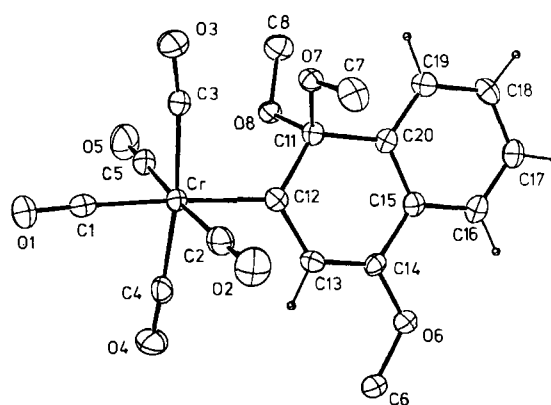
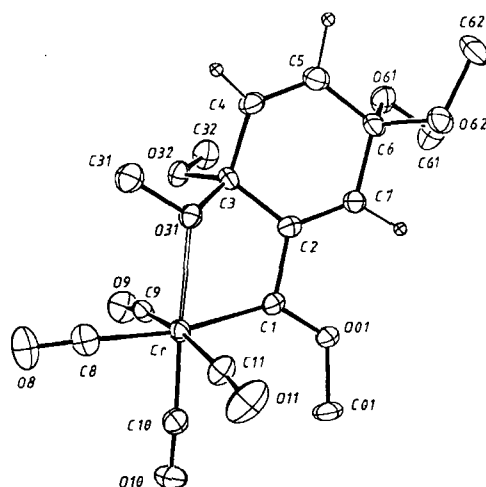


Abb. 1. Strukturen von **4** (oben) und **12a** (unten) im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichem Radius, ohne Methyl-H-Atome) [7]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **4**: Cr-C1 1.895(3), Cr-C8 1.895(3), Cr-O31 2.226(2), Cr...O32 3.332(2), C1-O01 1.321(3), C1-C2 1.497(4), C2-C3 1.505(4), C3-C4 1.505(4), C4-C5 1.323(4), C5-C6 1.501(4), C6-C7 1.499(4), C2-C7 1.328(4), C3-O31 1.441(3), C3-O32 1.431(3); Cr-C1-C2 116.0(2), Cr-C1-O01 136.1(2), O01-C1-C2 108.0(2), C1-C2-C3 114.7(2), C2-C3-O31 103.6(2), C3-O31-Cr 109.6(1); Torsionswinkel Cr-C1-C2-C3 -9.2, Ebenenwinkel Cr, C1, C2, C3/Cr, O31, C3 44.3. - **12a**: Cr-C12 2.045(3), Cr-C1 1.897(4), C12-C13 1.410(4), C13-C14 1.376(4), C14-O6 1.333(4), C14-C15 1.460(4), C15-C20 1.403(4), C20-C11 1.532(4), C11-C12 1.541(4); Cr-C12-C13 121.4(2), Cr-C12-C11 122.8(2), C11-C12-C13 115.8(3).

oben). Der Fünfring hat annähernd Briefumschlag-Konformation, während der Chinonbisketal-Sechsring, bedingt durch die Koordination von O31 an das Cr-Atom, nicht ganz planar ist. Die Molekülgeometrie erklärt den in Aceton-Lösung bei Raumtemperatur raschen Austausch der Cr-koordinierten Methoxygruppe mit der geminalen, freien Methoxygruppe. Aus der Koaleszenztemperatur von -73°C läßt sich eine Aktivierungsenthalpie von 9 kcal/mol für diesen Prozeß abschätzen^[8]. Die leichte Öffnung des Chelatrings ermöglicht bereits unter milden Bedingungen die Koordination eines Alkins, das - wie das Beispiel von 1-Pentin zeigt - unter regiospezifischer Anellierung des Carbenliganden in das Hydrochinon-Gerüst eingebaut wird.