

- [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,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.52$  (3), 1.66 (4), 1.78 (5).  $^{77}\text{Se-NMR}$  (47.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Standard:  $\text{SeMe}_2$ , extern): 3:  $\delta = 618.6$  (Linienbreite 64 Hz), 779.1 (110 Hz); 4:  $\delta = 485.2$  (54 Hz), 783.1 (54 Hz); Integrale 3:2. IR (KBr): 5:  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1988 \text{ cm}^{-1}$ . 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]  $P2_1/c$   $C_{2h}^5$ ,  $a = 20.513(7)$ ,  $b = 16.619(5)$ ,  $c = 15.315(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.48(2)^\circ$ ,  $V = 4979.9 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$  (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-Leopoldshafen 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. Böggel, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *ibid.* 1984, 348.  
 [12] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1271.

Rückbindung zur Carbonylgruppe geschwächt wird. In den Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation) werden für alle drei Komplexe Linien der Molekülionen mit einer relativen Intensität zwischen drei und achtzehn Prozent beobachtet; dies unterstreicht die hohe kinetische Stabilität von **2a-c**.

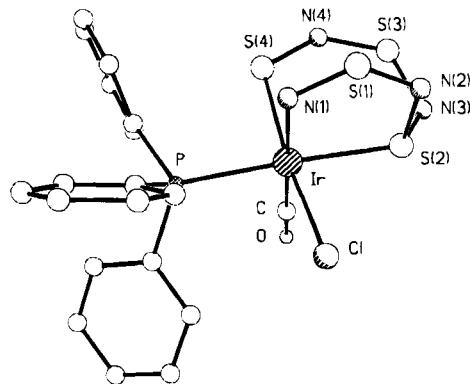
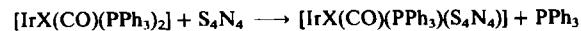


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ir-N1 205.7(5), Ir-S2 239.1(3), Ir-S4 233.5(3), Ir-P 237.5(3), N1-S1 152.8(6), N2-S2 169.2(6), N3-S3 157.5(7), N4-S4 160.8(6), S1-N2 158.1(6), S2-N3 164.6(7), S3-N4 156.0(6), Ir-Cl 241.4(3), Ir-C 190.2(6), 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-C 93.7(2), Cl-Ir-C 94.4(2), N2-S2-N3 103.4(3).

## $\text{S}_4\text{N}_4$ als dreizähniger Ligand in $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_4\text{N}_4)]$ -Komplexen\*\*

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

In allen bisher bekannten Addukten aus  $\text{S}_4\text{N}_4$  und Übergangsmetallhalogeniden ist  $\text{S}_4\text{N}_4$  über ein freies Elektronenpaar an einem Stickstoffatom an das Metallatom koordiniert<sup>[1]</sup>. Die Vaska-Komplexe  $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  **1** reagieren mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  unter Eliminierung von Triphenylphosphan zu  $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_4\text{N}_4)]$  **2**. Der Chlorokomplex **2a** ist bekannt<sup>[2]</sup>, aber nicht ausreichend charakterisiert.



1

2

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<sup>[3]</sup>. Die IR-Spektren von **2a-c** zeigen eine deutliche Verschiebung der  $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Bande um mehr als  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen (**1a**: 1951, **2a**: 2065; **1b**: 1955, **2b**: 2069; **1c**: 1975, **2c**: 2075  $\text{cm}^{-1}$ ). Die erhöhte CO-Bindungsordnung lässt sich durch oxidative Addition von  $\text{S}_4\text{N}_4$  an das Ir-Atom erklären. Sie führt zu einer Minderung der Elektronendichte am Iridium, was zur Folge hat, daß die  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -

Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> 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  $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ -Fragment in eine Schwefel-Stickstoff-Bindung (S4-N1) von  $\text{S}_4\text{N}_4$  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  $\text{PPh}_3$ -Ligand befinden, die die Bindungslängen unterschiedlich beeinflussen. In  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{OsS}_7]$  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<sup>[5]</sup>.

Ein 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.* B40 (1985) 1631.  
 [2] B. J. McCormick, B. Anderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3414.  
 [3] Arbeitsvorschrift: **2a**: 0.12 g (0.65 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4$  und 0.5 g (0.65 mmol) **1a** werden in 50 mL Benzol unter Röhren 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  $\text{S}_4\text{N}_4$  aus, das abfiltriert wird. Kühl man erneut auf 4°C, so fällt nach einigen Stunden **2a** als roter Niederschlag aus. Ausbeute: 0.2 g (40%),  $F_p = 186^\circ\text{C}$ . – **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.

[\*] 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.

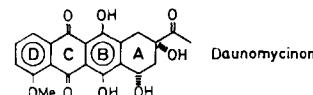
[4]  $2a \cdot 2C_6H_6$  kristallisiert triklin,  $a = 1041.5(2)$ ,  $b = 1249.3(2)$ ,  $c = 1299.1(2)$  pm,  $\alpha = 88.60(2)$ ,  $\beta = 78.88(2)$ ,  $\gamma = 86.12(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.723 \cdot 10^6$  g m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MöK}) = 4.42$  mm<sup>-1</sup>. Verfeinert auf  $R(F) = 0.030$  für 2544 absorptions-korrektierte 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 Zeitschriftenzitates angefordert werden.

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

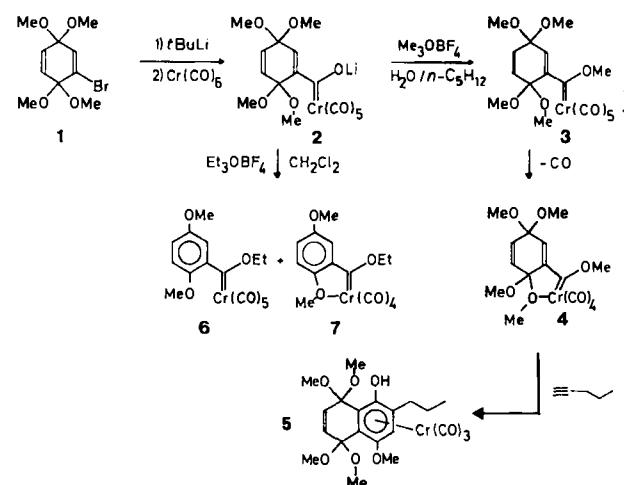
## Carbenkomplexe mit Chinonbisketal-Funktionen\*\*

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

Carben(carbonyl)übergangsmetall-Komplexe eignen sich als Synthesebausteine für Anthracyclinone<sup>[1-4]</sup>. 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<sup>[5]</sup> 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  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  in Pentan/Wasser zu 3 methyliert wird, reagiert es mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  in Methylenchlorid unter Aromatisierung zu 6, das teilweise sofort zu 7 decarboxyliert wird<sup>[6]</sup>.



[\*] 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<sup>[7]</sup> einen fünfgliedrigen Metallacyclus mit kurzer Cr-C(Carbonyl)- und langer Cr-O-Bindung (2.226(2) Å) auf (Abb. 1

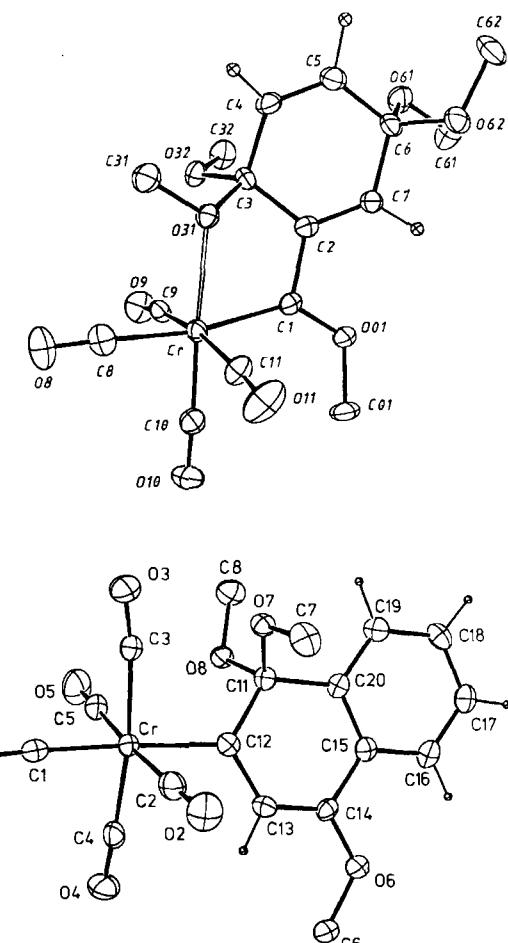


Abb. 1. Strukturen von 4 (oben) und 12a (unten) im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radius, ohne Methyl-H-Atome) [7]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 4: Cr-C1 1.978(3), Cr-C8 1.895(3), Cr-O31 2.226(2), Cr...O32 3.332(2), C1-O01 1.321(3), C1-C2 1.497(4), 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 1.16.0(2), Cr-C1-O01 1.36.1(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-C1-C2 1.045(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 Molekülgéometrie erklärt den in Aceton-Lösung bei Raumtemperatur raschen Austausch der Cr-koordinierten Methoxygruppe mit der geminalen, freien Methoxygruppe. Aus der Koaleszenztemperatur von  $-73^\circ\text{C}$  lässt sich eine Aktivierungsenthalpie von 9 kcal/mol für diesen Prozeß abschätzen<sup>[8]</sup>. Die leichte Öffnung des Chelattrings 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.