

Abb. 2. Kalottenmodell von 1; a) Vorderansicht, b) Seitenansicht.

(Abb. 2a), dadurch aber nicht völlig unangreifbar, wie die Seitenansicht (Abb. 2b) zeigt. In der Tat reagiert **1** rasch mit Basen^[8].

Die Stabilisierung des Diazen-Liganden durch N-H...S-Wasserstoffbrücken folgt aus den Abständen (Abb. 1). X-H...S-Brücken (X = O, N, S) sind im allgemeinen schwach ($\Delta H_f^{298}(\text{HSH}\cdots\text{SH}_2) = 7.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[9], können aber in besonderen Fällen, z. B. (Amid)NH...S(Cysteinat)-Brücken bei Ferredoxinen, wesentlich höhere Bindungsenergien von bis zu 80 kJ mol^{-1} aufweisen^[10].

Die N-H...S-Brücken in **1** müssen aufgrund der kurzen Abstände erhebliche Stärke besitzen. 220 pm sind unseres Wissens der kürzeste bisher beobachtete H...S-Abstand überhaupt; 278 pm für den längeren Teil der trizentrischen H-Bindung sind immer noch deutlich weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien von H und S (285–305 pm)^[11]. Die wichtige Rolle der H-Brücken folgt fernerhin aus der Stereochemie von **1**. Von den theoretisch möglichen Stereoisomeren des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{-Fragment}$ ^[12] wird in **1** ausschließlich jenes Isomer gefunden, das die maximale Zahl von N-H...S(Thiolat)-Brücken erlaubt. Für die H-Brücken in **1** läßt sich in Anlehnung an die $\Delta H_{\text{NH}\cdots\text{S}}$ -Werte für Ferredoxine^[10] somit eine Gesamtenergie von mindestens 70 kJ mol^{-1} abschätzen, wodurch $\Delta H_f(\text{N}_2\text{H}_2)$ alleine durch H-Brücken um ca. 30 % verringert wird.

In Nitrogenasen sollten also Komplexierung und Stabilisierung durch 4z- π -Bindung, sterische Abschirmung und H-Brücken die Bildung der Diazenstufe gemäß Abbildung 3

in isolierten N_2 -Komplexen auch noch nie beobachtet worden sind.

Wenn in Nitrogenasezentren also Bauprinzipien wie in **1** verwirklicht sind, sollte die Umwandlung von N_2 in N_2H_2 als der schwierigste Reduktionsschritt erleichtert und eventuell sogar exoenergetisch werden.

Eingegangen am 2. Mai 1989 [Z 3317]

- [1] F. J. Bergersen, J. R. Postgate (Hrsg.): *A Century of Nitrogen Fixation Research*, The Royal Society, London 1987.
- [2] J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* 170 (1988) 27.
- [3] Vgl. dazu: D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 639, zit. Lit.
- [4] S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3162.
- [5] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutzgas mit wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. 480 mg (1.09 mmol) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_2\text{S}_4)]^{[12]}$ in 20 mL DMF werden bei -60°C mit einer Spritze portionsweise mit 70 mL Luft versetzt, wobei die Farbe von braun-gelb nach tiefblau umschlägt. Nach 1 h wird mit 20 mL CH_3OH überschichtet. Innerhalb von 7 d fallen bei -25°C neben gelben Mikrokristallen von $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{N}_2\text{S}_4)]$ schwarze Kristalle von **1** aus. Nach Waschen mit 25 mL DMF und 10 mL CH_3OH bleibt **1** analysenrein zurück. Ausbeute: 80 mg (17%).
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Diffraktometer Nicolet R3m/V, $T = 200 \text{ K}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$, Graphitmonochromator, ω -Scan, $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$, direkte Methoden (SHELXTL-PLUS), 4166 Reflexe, davon 3490 unabhängige und 2787 mit $F > 4\sigma(F)$. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, N_2H_2 -Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und isotrop verfeinert. 212 verfeinerte Parameter, $R = 5.5\%$, $R_w = 4.1\%$, P_2/c , $a = 1198.9(3)$, $b = 1332.2(3)$, $c = 1187.9(3) \text{ pm}$, $\beta = 108.99(2)^\circ$, $V = 1794(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53837, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Vgl. dazu: D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 97 (1985) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 981, zit. Lit.
- [8] Die Produkte konnten bislang noch nicht charakterisiert werden. Diese Reaktion von **1** ist jedoch im Hinblick auf die basenkatalysierte Disproportionierung von N_2H_2 -Komplexen wichtig. Vgl. dazu: D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) 309.
- [9] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond*, North Holland, Amsterdam 1976; R. C. Kerns, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6587.
- [10] R. P. Sheridan, L. C. Allen, C. W. Carter, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 5052.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [12] D. Sellmann, H. Kunstmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4183.

P_{14}Pr_4 – das erste hexacyclische Organophosphan**

Von Marianne Baudler*, Harald Jachow, Bernhard Lieser, Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Seitdem eine Vielzahl polycyclischer Phosphorwasserstoffe P_nH_m ($m < n$) massenspektrometrisch nachgewiesen worden ist^[1], gilt das Interesse der Strukturaufklärung dieser Verbindungen. Besser als die Phosphorwasserstoffe selbst sind deren Organoderivate P_nR_m zur Untersuchung geeignet, da sie leichter löslich und kristallisierbar sowie einfacher herzustellen sind. In diesem Zusammenhang wurden zahlreiche bi- und tricyclische sowie einige tetra- und pentacyclische

[*] Prof. Dr. M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 199. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 198. Mitteilung: M. Baudler, C. Wiaterrek, K. Kazmierczak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

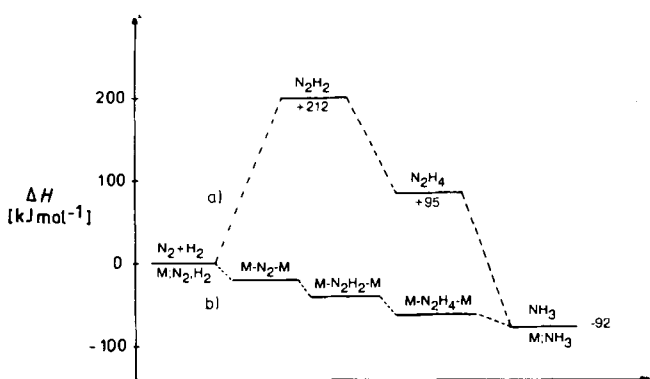
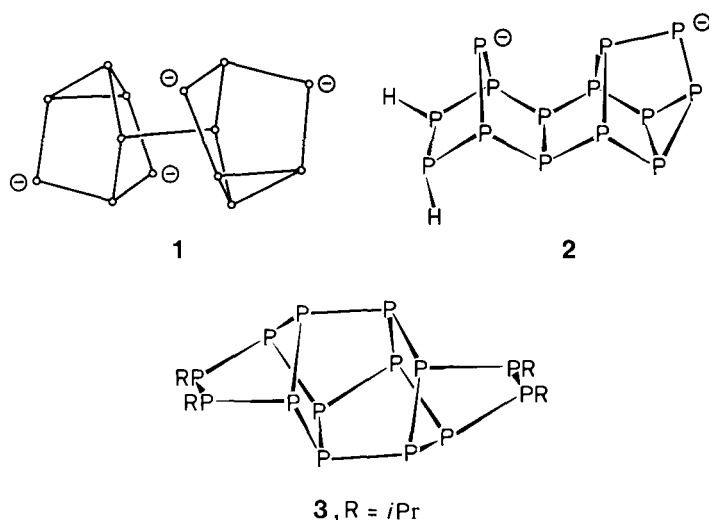


Abb. 3. Energetische Verhältnisse bei Reaktionen zwischen N_2 und H_2 ; a) ohne Metallbeteiligung, b) Vorschlag für den Ablauf über metallstabilisierte Zwischenstufen.

begünstigen. Dem Stabilisierungseffekt durch H-Brücken kommt dabei besondere Bedeutung zu, weil solche H-Brücken für einen Vorläufer- N_2 -Komplex nicht zu erwarten und

Organophosphane synthetisiert und ihre Strukturen aufgeklärt^[1].

Bereits 1975 berichteten Fritz et al.^[2] über das „anorganisch“ substituierte Tetradecaphosphan $P_{14}(SiMe_3)_4$, das bei der Synthese von $P_7(SiMe_3)_3$ als Nebenprodukt entsteht, aber strukturell nicht näher charakterisiert wurde. Nach Meinung der Autoren enthält die Verbindung das gleiche Nortricyclen-analoge Bauelement wie $P_7(SiMe_3)_3$ ^[3] und „besteht aus zwei P_7 -Einheiten, die über ein P-Atom einer jeden Einheit verknüpft sind“. Das entsprechende $P_{14}(4)$ -Gerüst **1** konnten einige Jahre später von Schnering et al.^[4] durch Kristallstrukturanalyse des Polyphosphids $Na_4P_{14}(en)_6$ (en = Ethylendiamin) verifizieren. Für das Tetradecaphosphid $Li_2H_2P_{14}(thf)_6$ haben wir durch kernresonanzspektroskopische Studien hingegen Struktur **2** gefunden^[5]. Die Synthese und Strukturuntersuchung eines Tetraorganotetradecaphosphans waren daher von aktuellem Interesse. Wir haben jetzt mit Tetraisopropyltetradecaphosphan **3** ein hexacyclisches Phosphan unerwarteter Struktur gefunden.



Thermolysiert man das Produktgemisch aus der Reaktion von Dichlor(isopropyl)phosphan mit weißem Phosphor und Magnesium, das bis zu ca. 15 Mol-% aus alkylreichen Polycyclophosphanen $P_n iPr_m$ ($n = 9-16$, $m = 6-9$) besteht, wird **3** laut Massenspektrum zu ca. 3 Mol-% gebildet; daneben entstehen $P_9 iPr_3$, $P_9 iPr_5$, $P_7 iPr_5$, $P_{11} iPr_5$, $P_7 iPr_3$ und kleine Anteile P-reicherer Isopropylcyclophosphane. Durch schrittweise säulenchromatographische Trennung des Thermolysats läßt sich **3** auf etwa 40% anreichern und anschließend durch Kristallisation aus THF analysenrein isolieren.

Das Tetradecaphosphan **3** bildet gelbe, nadelförmige, THF-haltige Kristalle, die unter THF-haltigem Schutzgas beständig sind. Sie lösen sich in THF und warmem Benzol, nicht aber in Cyclohexan oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Bei erhöhter Temperatur ($> 90^\circ C$) oder im Hochvakuum wird THF abgegeben, wobei ein gelber, unlöslicher Feststoff ($Fp = 121^\circ C$, geschlossenes Rohr) zurückbleibt. **3** ist oxidationsempfindlich, besonders in Lösung. Im Massenspektrum (Feldionisation) tritt ausschließlich das Signal für das M^+ -Ion (m/z 606) auf.

Die neue Verbindung **3** enthält nicht das Gerüst **1** oder **2**, wie das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (THF, $25^\circ C$, 121.497 MHz) zeigt, das eine Reihe stark überlagerter Multipletts zwischen $\delta = +77$ und -25 , aber keine Signale in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen typischen Hochfeldbereich^[6] aufweist. In Einklang damit ergab eine Einkristall-

Strukturanalyse^[7], daß es sich bei **3** um 3,4,10,11-Tetraisopropylhexacyclo[6.6.0.0^{2,6}.0^{5,14}.0^{7,12}.0^{9,13}]tetradecaphosphan handelt (Abb. 1), das aufgrund seiner Chiralität als Enantiomerenpaar vorliegt.

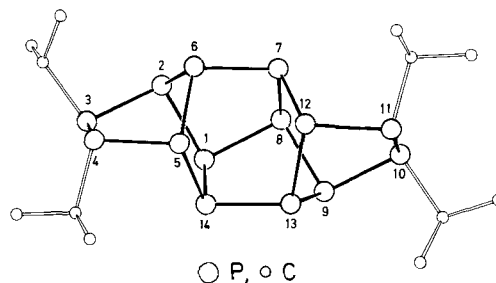


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1–P8 218.6, P8–P9 218.6, P1–P2 219.2, P2–P3 219.0, P9–P10 219.2, P3–P4 222.4, P10–P11 222.4, P13–P14 222.5, P6–P7 222.7, P7–P8 226.5, P1–P14 226.9, übrige P–P 220.1 bis 221.2; P2–P1–P8 92.9, P1–P8–P9 93.6, P11–P12–P13 93.3, P4–P5–P6 93.4, P2–P6–P7 96.4, P9–P13–P14 97.8, P6–P7–P12 96.4, P5–P14–P13 97.1, P1–P2–P3 97.3, P8–P9–P10 98.6, P9–P13–P12 99.2, P2–P6–P5 99.7, P8–P9–P13 99.5, P1–P2–P6 99.9, übrige P–P 101.9 bis 105.6.

Das Molekül ist aus zwei Norbornan-analogen $P_7 iPr_2$ -Teilstrukturen aufgebaut, die durch drei Nullbrücken (P1–P8, P6–P7, P13–P14) derart miteinander verbunden sind, daß ein zentraler Sechsring (P5, P6, P7, P12, P13, P14) resultiert. Es hat im Kristall nahezu eine C_2 -Achse, die durch die Mitte der Bindung P1–P8 und der Verbindungslinie zwischen jeweils zwei gegenüberliegenden Sechsringatomen verläuft. Die Länge der P–P-Bindungen variiert zwischen 218.6 (P1–P8, P8–P9) und 226.9 pm (P1–P14). Die Isopropylsubstituenten sind jeweils annähernd orthogonal zur „ C_2 -Achse“ in *all-trans*-Stellung angeordnet. Bei der Packung von **3** im Kristall entstehen Kanäle, in die wechselnde Mengen Lösungsmittel (THF) eingelagert werden.

Löst man eine Durchschnittsprobe der Kristalle (30 mg) in kaltem $[D_8]THF$, so zeigen die zwischen -40 und $0^\circ C$ aufgenommenen $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektren ausschließlich die Signale für das im Kristall vorliegende Molekül (Isomer **3a**)^[9]. Bei $+10^\circ C$ treten zunehmend weitere 1H -Resonanzen^[9] auf, die nach einer detaillierten Interpretation des $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$ -DEPT-NMR-Spektrums von **3**^[10] den Konfigurationsisomeren **3b** und **3c** entsprechen. **3b** unterscheidet sich von **3a** durch Inversion an P^3 und P^4 oder P^{10} und P^{11} , **3c** durch Konfigurationsumkehr an allen isopropylsubstituierten P-Atomen. In Lösung haben **3a** und **3c** C_2 -Symmetrie, während **3b** asymmetrisch ist; alle drei Diastereomere liegen als Enantiomerenpaare vor. Nach ca. 15 min bei $+10^\circ C$ ist die für **3** charakteristische Isomerenpopulation (**3a/3b/3c** = 4/4/1) erreicht. Diese Befunde belegen zweifelsfrei eine Moleküldynamik, wie sie bereits bei den Polycyclophosphanen $P_9 R_3$ ($R = tBu, Et$)^[11] und $P_{11} iPr_3$ ^[12] gefunden wurde. Ein Vergleich der Isomerisierungsbedingungen (Temperatur, Zeit) ergibt, daß die Inversionsbarriere bei **3** niedriger als bei $P_{11} iPr_3$, aber höher als bei $P_9 tBu_3$ ist.

Die Konstitution von **3** bestätigt erneut die herausragende Bedeutung des Norbornan-analogen $P_7(5)$ -Strukturelements beim Aufbau polycyclischer Phosphangerüste^[11]. Die schon früher massenspektrometrisch identifizierte Phosphorwasserstoff-Verbindung $P_{14}H_4$ ^[6], für die zunächst eine dem Phosphid **2** analoge Struktur angenommen wurde^[5], sollte sehr wahrscheinlich die Stammverbindung von **3** und somit Hexacyclo[6.6.0.0^{2,6}.0^{5,14}.0^{7,12}.0^{9,13}]tetradecaphosphan sein.

3: Unter Inertgas werden 24 g (0.987 mol) Magnesiumspäne, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, und 48 g (0.387 mol) weißer Phosphor in 400 mL THF erwärmt, bis sich der Phosphor gelöst hat. Ohne Kühlung tropft man unter starkem Rühren innerhalb von 80 min 111 g (0.766 mol) $i\text{PrPCl}_2$ zu, wobei sich die Lösung anfangs grün, dann gelb färbt und nach ca. 16 min zu sieden beginnt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt; bei Rotfärbung durch Phosphide werden diese mit 40 mL Methylalkohol zersetzt. Man saugt vom Unlöslichen ab, wäscht zweimal mit je 100 mL THF nach und entfernt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird 2 h in 1 L siedendem Cyclohexan gerührt, restliches MgCl_2 abfiltriert und zweimal mit je 100 mL Cyclohexan gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten und Sublimierung von nicht umgesetztem Phosphor bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr (Vorlage -196°C) ergeben 78 g Isopropylphosphan-Gemisch, die anschließend unter starkem Rühren 29 h bei 190°C thermolysiert werden. Das Thermolysat mit 2.8 Mol-% **3** wird in möglichst wenig Cyclohexan gelöst und portionsweise (je 15–16 g) unter ^{31}P -NMR- und massenspektrometrischer Kontrolle chromatographiert (Säule 12×7.8 cm; Füllmaterial Al_2O_3 neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, bei 220°C unter gelegentlichem Umschütteln 6 h bei 12 Torr ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast; Fraktionen: 1. 2 L Cyclohexan, 2. 2 L Cyclohexan/Benzol 10/3, 3. 2 L Cyclohexan/Benzol 5/3, 4. 2 L Benzol, 5. 1 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 8 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten 4. Fraktionen werden 17.4 g Rückstand mit 7.1 Mol-% **1** erhalten. Zur weiteren Anreicherung wird in zwei Portionen erneut chromatographiert (Säule 10×5.8 cm; Füllmaterial unausgeheiztes Al_2O_3 neutral nach Brockmann; Fraktionen: 1. 0.8 L Cyclohexan, 2. 1 L Cyclohexan, 3. 1.5 L Cyclohexan/Benzol 5/3, 4. 0.5 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 5 h). Der Rückstand der 2. Fraktionen (5.5 g mit ca. 30 Mol-% **3**) wird nochmals chromatographisch getrennt (Säule 15×5.8 cm; Füllmaterial wie vorstehend; Fraktionen: 1. 0.8 L Cyclohexan, 2. und 3. je 0.3 L Cyclohexan, 4. 0.5 L Cyclohexan, 5. 1 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 4 h). Durch Kristallisation des Rückstandes der 3. und 4. Fraktion (1.0 g mit 35.8 Mol-% bzw. 1.4 g mit 39.9 Mol-% **3**) aus jeweils 2 mL THF bei -30°C erhält man nach 3–4 d einen gelben Feststoff (0.5 g bzw. 0.6 g), der beim Umkristallisieren aus jeweils 2 mL THF bei Raumtemperatur nach 2 d durchscheinende Kristallnadeln von THF-haltigem **3** (je 160 mg) ergibt; Gesamtausbeute an THF-freiem **3** 200 mg (8% bezogen auf den Anteil im Thermolysat).

Eingegangen am 7. April 1989 [Z 3279]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

3a, 122068-85-3; **3b**, 122169-11-3; **3c**, 122169-12-4; $i\text{PrPCl}_2$, 25235-15-8; **P**, 7723-14-0.

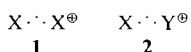
- [1] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
- [3] W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.
- [4] W. Hönl, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Chem. Future Proc. IUPAC Congr. 29th* (Köln 1983) *Abstr. S.* 36.
- [5] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1306; M. Baudler, R. Heumüller, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 7.
- [6] Übersicht: M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe $P1$ (Nr. 2); $a = 935.7$, $b = 1318.1$, $c = 1390.7$ pm, $\alpha = 98.80$, $\beta = 105.09$, $\gamma = 97.42^\circ$, $V = 1610.7 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.250$ g cm⁻³, $F_{000} = 620$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.7218$ mm⁻¹, CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 50^\circ$; 5648 unabhängige Reflexe, davon 3734 mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$. Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN 80); Verfeinerung: P. C. anisotrop, H-Lagen bisher nicht berücksichtigt (SHELX 76); die endgültige Modellierung des fehlgeordnet eingelagerten Solvens-Moleküls THF steht noch aus; $R = 0.068$, $R_w = 0.099$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung siehe [8].
- [8] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [9] ^1H -Resonanzen der Methylprotonen von **3** (300.135 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 1.32$ (**3b**, **c**), 1.30 (**3b**, **c**), 1.288 (sh, **3a**), 1.275 (**3b**, **c**), 1.264 (**3a**), 1.257 (sh, **3b**, **c**), 1.24 (**3a**), 1.22 (**3a**), 1.20 (**3a**), 1.16 (**3b**, **c**), 1.14 (**3b**, **c**), 1.12 (**3b**, **c**), 1.10 (**3a**), 1.06 (**3a**); die übrigen Signale der CH_3 -Protonen sind aufgrund von Überlagerungen nicht beobachtbar.
- [10] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -DEPT-NMR (75.469 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 23°C): $\delta = 30.13$ (s, 2CH; **3c**), 29.92 (s, 2CH; **3a**), 29.80 (s, CH; **3b**), 29.64 (s, CH; **3b**), 28.12 (s, CH; **3b**), 27.96 (s, 2CH; **3c**), 24.99 (s, 2CH₃; **3a**), 24.86 (s, CH₃; **3b**), 24.75 (s, CH₃; **3b**), 24.70 (s, CH₃; **3b**), 24.66 (s, 2CH₃; **3c**), 24.55 (s, 2CH₃; **3c**), 24.46 (s, 2CH₃; **3a**), 24.32 (s, CH₃; **3b**), 23.93 (s, 3CH; **3a**, **b**), 23.03 (s, CH₃; **3b**), 22.95 (s, 3CH₃; **3a**, **b**), 22.74 (s, CH₃; **3b**), 22.66 (s, 2CH₃; **3a**), 22.62 (s, 2CH₃; **3c**), 22.60 (s, 2CH₃; **3c**), 22.56 (s, CH₃; **3b**).
- [11] M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 7.
- [12] M. Baudler, H. Jachow, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 15.

Dithia-Dikationen aus cyclischen und acyclischen Vorläufern durch Gasphasenoxidation („charge stripping“) von 3e/2c-Radikalkationen**

Von Thomas Drewello, Carlito B. Lebrilla, Klaus-Dieter Asmus und Helmut Schwarz*

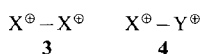
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die interessante 3-Elektronen-2-Zentren(3e/2c)-Bindung ist nicht nur theoretisch eingehend untersucht^[1], sondern auch an vielen Beispielen experimentell verifiziert worden. Insbesondere kationische Spezies dieser Art waren Gegenstand zahlreicher Studien in der Gasphase^[2], in Lösung^[3] sowie in Festkörpern^[4]. Die Ergebnisse lassen keine Zweifel daran, daß dabei sowohl homo- als auch heteronucleare Bindungen der generellen Strukturen **1** bzw. **2** gebildet werden (X, Y: Fragmente mit Schwefel, Selen, Stickstoff, Phosphor, Halogen, Sauerstoff etc.).



Die 3-Elektronen-Hemibindung (formale Bindungsordnung 0.5) kommt dadurch zustande, daß zwei Elektronen ein σ - und ein Elektron ein σ^* -Orbital bevölkern. Die tatsächliche Bindungsstärke wird durch das jeweilige Ausmaß der Überlappung bestimmt, d.h. letztlich durch strukturelle Parameter und die Art der Substituenten. Für $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{\bullet} \cdots \text{S}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$ beispielsweise beträgt die experimentell bestimmte S \cdots S-Bindungsstärke ca. 25 kcal mol⁻¹ [2b, 3j, 3ll] in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Daten^[1b-d]. Qualitativ schlägt sich die Bindungsstärke der 3e/2c-Bindung auch in den λ_{max} -Werten der UV/VIS-Absorptionsspektren nieder. Da λ_{max} in erster Näherung dem $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang proportional ist und die Aufspaltung σ/σ^* mit der Orbitalüberlappung von X,X und X,Y in **1** bzw. **2** zusammenhängt^[1], entspricht eine Blauverschiebung einer Bindungsverstärkung^[3c, k].

Die Tatsache, daß sich ein Elektron der 3e/2c-Bindung bei **1** und **2** in einem σ^* -Orbital befindet, bedeutet, daß es sicherlich leichter als ein normales Bindungselektron entfernt werden kann. Die damit einhergehende Oxidation von **1** und **2** zu den Dikationen **3** bzw. **4** sollte mit einer Bindungsverkürzung zwischen den Heteroatomen einhergehen^[5]. Hierfür gibt es eindrucksvolle Beispiele besonders aus der N/N-Reihe^[4a, 6].



Auch von einigen cyclischen Di- und Polythiaverbindungen ließen sich in Lösung durch Oxidation solche Dikationen herstellen^[3c, d, 7]. Dikationen acyclischer Dithiaverbindungen oder einfacher Thioether konnten hingegen nicht einmal als Transienten gefaßt werden. Hauptursache hierfür ist vermutlich die Tatsache, daß die schwefelzentrierten 3e/2c-Radikalkationen als Vorstufe der Dikationen selbst gute Oxidationsmittel sind und in Lösung generell eher als Elektronenacceptoren fungieren. Daneben können schnelle

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Drewello, Dr. C. B. Lebrilla
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Prof. Dr. K.-D. Asmus
Hahn-Meitner-Institut Berlin G.m.b.H., Bereich Strahlenchemie
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität gefördert. Wir danken Frau Dr. E. Anklam für die Synthese einiger Dithiaverbindungen.