

einen Tag bei 20–25 °C gelagert, im Vakuum eingeeignet und der Rückstand aus Ether/Hexan kristallisiert, wobei **5** [1.4 g, 75%,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 56.5$ , Schmp. 134–136 °C (Zers.)] als gelber Feststoff anfiel. **3**) Die Reaktionslösung wurde 15 min bei –20 °C mit einem Überschuß an Difluorochloressigsäure bzw. Methyljodid gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisieren aus Ether ergab die Verbindungen **6**:  $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  [1.8 g, 66%,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 46.4$ , Schmp. 115 °C (Zers.)] bzw. **7** [1.7 g, 73%,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 48.5$ , Schmp. 165–170 °C (Zers.)] als farblose Kristalle. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (75 MHz):

**4**: ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –30 °C)  $\delta = 167.1$  (s, N=C), 166.1 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 18.0$  Hz, C=O), 165.6 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.0$  Hz, C=O), 161.9 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ ), 137.5 (d,  $^2J(\text{PC}) = 11.3$  Hz, PCC), 133.9 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.6 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.5$  Hz,  $\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 115.9 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 114.0 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 96.5 (d,  $^1J(\text{PC}) = 129.2$  Hz, PC), 84.6 (d,  $^3J(\text{PC}) = 13.2$  Hz, CH), 67.2 (d,  $^2J(\text{PC}) = 13.2$  Hz,  $\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 56.6 (s,  $\text{OCH}_3 + \text{NCH}$ ), 53.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 52.8 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 48.9 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.6$  Hz, NCH), 48.3 (s, NCH) 40.5 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 22.3$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 36.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 33.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.8 (s,  $3 \times \text{CH}_3$ ), 29.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 25.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.1 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**5**: ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta = 181.4$  (d,  $^2J(\text{PC}) = 5.6$  Hz, C=N), 169.4 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 19.4$  Hz), 165.2 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.4$  Hz, C=O), 157.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ ), 135.1 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.2$  Hz,  $\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 (s,  $\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 112.8 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 104.6 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.1$  Hz), 62.3 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 20.1$  Hz, NCH), 54.6 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 53.4 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.0$  Hz, CH), 52.3 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 148.4$  Hz, PC), 51.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 49.8 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 47.8 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 5.6$  Hz, NCH), 37.2 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 20.8$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 32.4 (d, 6.3 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 29.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 28.1 (s,  $3 \times \text{CH}_3$ ), 26.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 25.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.7 (d,  $^3J(\text{PC}) = 2.1$  Hz,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 22.6 (s,  $2 \times \text{CH}_3$ ).

**7**: ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta = 205.3$  (d,  $^2J(\text{PC}) = 8.6$  Hz, C=N), 165.8 (s, C=O), 164.2 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.3$  Hz, CO), 160.1 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ ), 132.4 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 120.4 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 114.5 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 113.1 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 57.8 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.2$  Hz, NC), 56.1 (s, NCH), 55.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 53.2 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 53.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 49.7 (br.,  $2 \times \text{NCH}$ ), 43.9 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 19.6$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 40.5 (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 72.8$  Hz, PC), 38.9 (s, PCC), 34.9 (d,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 28.2$  Hz, CH), 32.6 (d,  $\text{CH}_2$ ), 30.4 (d,  $\text{CH}_2$ ), 26.9 (s,  $3 \times \text{CH}_3$ ), 25.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 25.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23–20 (br.,  $4 \times \text{CH}_3$ ), 15.6 (d,  $^2J(\text{PC}) = 7.1$  Hz,  $\text{PCCH}_3$ ).

Eingegangen am 31. Oktober 1995 [Z8518]

**Stichworte:** Cycloadditionen · Phosphorane · Phosphor-Ylide · Stickstoffverbindungen

- [1] a) P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720; b) P. A. Wender, L. Siggel, J. M. Nuss in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 645.
- [2] a) P. A. Wender, J. L. Mascareñas, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6267; b) A. Rumbo, L. Castedo, A. Mourinho, J. L. Mascareñas, *ibid.* **1993**, *58*, 5585; c) T. A. Engler, M. A. Letavic, K. D. Combrink, F. Takusagawa, *ibid.* **1990**, *55*, 5810.
- [3] a) A. Padwa, T. Kumagi, A. D. Woolhouse, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2339; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 947.
- [4] a) T. Saito, M. Nagashima, T. Karakasa, S. Motoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 411.
- [5] a) A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 396; b) G. Veneziani, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5927.
- [6] a) T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 314; b) J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880; c) M. Granier, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1123; d) F. Castan, M. Granier, T. A. Straw, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1739.
- [7] Für aktuelle Veröffentlichungen zur Synthese komplexer Phosphaheterocyclen siehe z.B.: H. Heydt, U. Bergstrasser, R. Fässler, E. Fuchs, N. Kamel, T. Mackewitz, G. Michels, W. Rösch, M. Regitz, P. Mazerolles, C. Laurent, A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 652.
- [8] a) J. Barluenga, J. Jardún, F. Palacios, V. Gotor, *Synthesis* **1985**, 309; b) Siehe auch: R. Sonnenburg, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 627.
- [9] Einige Beispiele von vier- fünf- und sechsgliedrigen Iminophosphoranen sind bekannt. A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [10] Kristalldaten. **4**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ ,  $M_r = 585.72$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 16.126(6)$ ,  $b = 20.451(4)$ ,  $c = 10.311(2)$  Å,  $\beta = 102.09(3)^\circ$ ,  $V = 3325(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1170 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitkristall-Monochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1264$ ,  $T = 200(2)$  K. Konventionelles  $R = 0.052$  und  $wR2 = 0.133$  für 2783 beobachtete Reflexe und 466 Variablen. Der verfeinerte Term war  $[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0926P)^2]$  mit  $s(F_o^2)$  aus der numerischen Statistik und  $P = \text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2/3$ . **6**:  $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{F}_2\text{ClN}_3\text{O}_7\text{P} \cdot \text{C}_2\text{HF}_2\text{ClO}_2$ ,  $M_r = 846.66$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.345(11)$ ,  $b = 15.750(7)$ ,  $c = 24.284(10)$  Å,  $\beta = 92.47(6)^\circ$ ,  $V = 4335(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.297 \text{ Mg m}^{-3}$ .

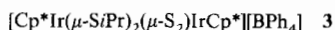
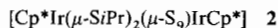
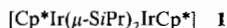
$\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitkristall-Monochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 0.255 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1776$ ,  $T = 293(2)$  K. Konventionelles  $R = 0.085$  und  $wR2 = 0.234$  für 2905 beobachtete Reflexe und 499 Variablen. Der verfeinerte Term war  $[\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.1551P)^2]$  mit  $s(F_o^2)$  aus der numerischen Statistik und  $P = \text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2/3$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-9“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [11] Dieses Phänomen wurde an substituierten Semibullvalenen und Barbalanen beobachtet, bei denen Cope-Umlagerung stattfindet. In diesen Fällen liegt der nichtbindende Atomabstand normalerweise im Bereich von 220–230 pm. Siehe auch: a) L. M. Jackmann, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1512; b) H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955; c) H. Quast, M. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann.* **1995**, 725.
- [12] Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch aufgeklärt. S. García-Granda, R. Santiago-García, noch unveröffentlicht.
- [13] Eine Sequenz von Retro-Michael-Reaktion/Michael-Addition kann die Bildung von **5** aus **4** ebenfalls erklären.
- [14] a) H. Hoberg, J. Barluenga, *Synthesis* **1970**, 142; b) G. Wittig, S. Fischer, M. Tanaka, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1075.

## Bildung eines neuartigen $\mu$ -Nonasulfidoliganden und dessen Abbau zu einem $\mu$ -Disulfidoliganden in einem Diiridium-Komplex\*\*

Masayuki Nishio, Hiroyuki Matsuzaka, Yasushi Mizobe und Masanobu Hidai\*

Der Reaktivität von Komplexen mit zwei oder mehr Metallatomen in geringem Abstand gilt in letzter Zeit erhebliche Aufmerksamkeit, da durch Aktivierung und Umsetzung von Substraten an der Multimetalatomeinheit dieser Komplexe neuartige Reaktionen erschlossen werden können, die am Monometallzentrum nicht möglich sind. Wir haben gezeigt, daß Thiolato-verbrückte Dirutheniumkomplexe einzigartige Umsetzungen von unterschiedlichen Substraten, wie terminalen Alkinen und Hydrazinen, katalysieren<sup>[1]</sup>. Diese Untersuchungen wurden auf die entsprechenden Thiolato-verbrückten Dirhodium- und Diiridiumkomplexe ausgedehnt. Dabei stellten wir fest, daß der Ir<sup>III</sup>-Komplex **1**<sup>[2]</sup> ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit  $\text{S}_8$  unter Bildung des zweikernigen Ir<sup>III</sup>-Komplexes **2** reagiert, der einen neuartigen  $\mu\text{-S}_9$ -Liganden enthält. Hier berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung von **2** sowie über dessen Reaktion mit  $\text{NaBPh}_4$  zum paramagnetischen  $\mu\text{-S}_2$ -Diiridiumkomplex **3**.

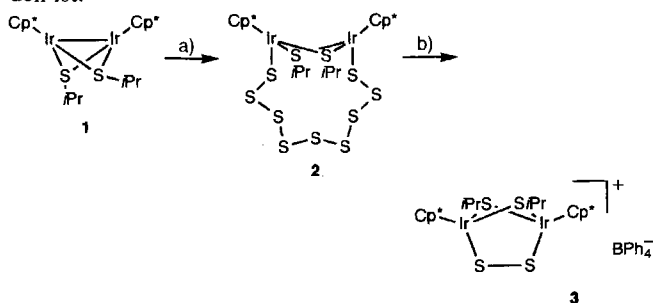


Die Umsetzung von **1** mit  $\text{S}_8$  im Überschuß ( $\text{S}/\text{Ir} \approx 5$ ) in Toluol bei Raumtemperatur lieferte einen orangefarbenen Nie-

[\*] Prof. M. Hidai, M. Nishio, Dr. H. Matsuzaka, Dr. Y. Mizobe  
Department of Chemistry and Biotechnology  
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Tokio 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5800-6945

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur sowie durch JSPS Research Fellowships for Young Scientists (M. N.) gefördert.

derschlag von **2**, das aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan umkristallisiert und als orangefarbener kristalliner Feststoff in 38 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 1). Die Struktur von **2** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1)<sup>[3]</sup>. Das bemerkenswerteste Merkmal von **2** ist eine einzigartige verbrückende Nonasulfido-kette, die an ihren beiden Enden jeweils an ein Ir-Atom gebunden ist.



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a)  $\text{S}_8$ , Toluol, Raumtemperatur; b)  $\text{NaBPh}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /THF, Raumtemperatur.

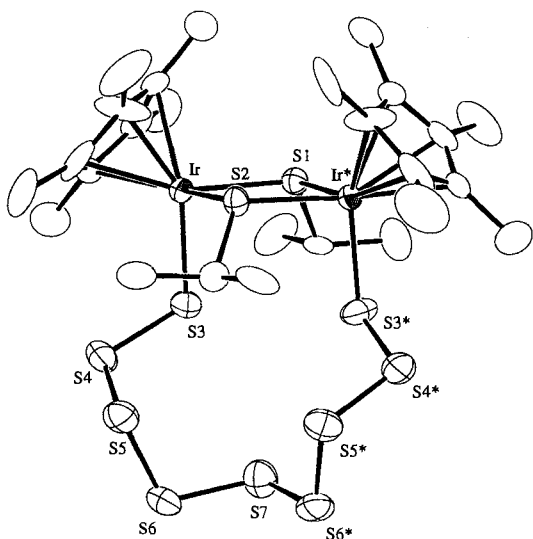


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ir...Ir\* 3.702(1), Ir-S(1) 2.393(4), Ir-S(2) 2.366(4), Ir-S(3) 2.360(4), S(3)-S(4) 2.048(7), S(4)-S(5) 2.062(7), S(5)-S(6) 2.051(6), S(6)-S(7) 2.048(7), Ir-S(3)-S(4) 114.3(2), S(3)-S(4)-S(5) 108.5(3), S(4)-S(5)-S(6) 105.5(3), S(5)-S(6)-S(7) 106.4(3), S(6)-S(7)-S(6)\* 109.4(5), Ir-S(3)-S(4)-S(5) 107.7(3), S(3)-S(4)-S(5)-S(6) 84.0(3), S(4)-S(5)-S(6)-S(7) 80.5(4), S(5)-S(6)-S(7)-S(6)\* 94.2(4).

Unter den zahlreichen beschriebenen, in unterschiedlichen Metallkomplexen vorkommenden Polysulfidoliganden<sup>[4]</sup> ist der Nonasulfidoligand unseres Wissens der mit der längsten Schwefelkette, und die bekannten Beispiele sind auf die Monometallkomplexe  $[\text{MS}_9]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag}^{[5]}$ ,  $\text{Au}^{[6]}$ ) beschränkt. Die obige Reaktion unterscheidet sich erheblich von der mit den entsprechenden Ru-Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*]$ , bei der ausschließlich die  $\mu\text{-S}_2$ -Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})_2(\mu\text{-S}_2)\text{RuCp}^*]$  entstehen ( $\text{R} = \text{iPr}^{[7]}$ ,  $\text{tBu}^{[8]}$ ).

Die Struktur von **2** enthält eine kristallographische Spiegelebene senkrecht zur Ir-Ir-Verbindungsline. Der Abstand von 3.702(1) Å zwischen den beiden Ir-Atomen läßt vermuten, daß keine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung vorliegt. Die  $\text{Ir}_2\text{S}(1)\text{S}(2)$ -Einheit ist nahezu planar; die beiden iPr-Gruppen sind *cis*-ständig an diese Schwefelatome gebunden. Die geometrischen Parameter im  $\mu\text{-S}_9$ -Liganden (S-S 2.048(7)–2.062(7) Å; S-S-S 105.5(3)–109.4(5)°) sind nicht ungewöhnlich und ähneln denen in  $\text{S}_8$ <sup>[9]</sup> sowie denen in  $[\text{MS}_9]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ). Die An-

ordnung der sieben Schwefelatome von S(4) bis S(4)\* ist in Richtung auf den S(2)-Thiolatoliganden abgewinkelt, weshalb die beiden iPr-Gruppen im Festkörper nicht äquivalent sind.

Im Einklang mit dieser Struktur weist das bei  $-40^\circ\text{C}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zwei Dubletts bei  $\delta = 0.83$  und 1.16 sowie zwei Septetts bei  $\delta = 1.87$  und 2.20 auf, die den beiden iPr-Gruppen zuzuordnen sind, und darüber hinaus ein Singulett bei  $\delta = 1.54$  für die Methylprotonen der Cp\*-Liganden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat eine Koaleszenz der iPr-Methylsignale zu einem breiten Singulett auf, während das Cp\*-Singulett im wesentlichen unverändert blieb, was vermutlich auf Fluktuationen des  $\mu\text{-S}_9$ -Liganden bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist.

Interessanterweise führte die Umsetzung von **2** mit  $\text{NaBPh}_4$  (3 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /THF bei Raumtemperatur zum Abbau des  $\mu\text{-S}_9$ -Liganden, wobei eine Ein-Elektronen-Oxidation der Dimetalteinheit unter Bildung des Komplexes **3** (formal  $\text{Ir}^{\text{III}}$ / $\text{Ir}^{\text{IV}}$ ) stattfindet. Das Schicksal der eliminierten „ $\text{S}_7^-$ “-Einheit konnte nicht geklärt werden. Das Produkt **3**, das in Form dunkelgrüner Kristalle in 44 % Ausbeute isoliert wurde, ist paramagnetisch; sein EPR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist ein breites Singulett bei  $g = 2.07$  auf. Die Struktur von **3** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert<sup>[3]</sup>. Wie in Abbildung 2 ge-

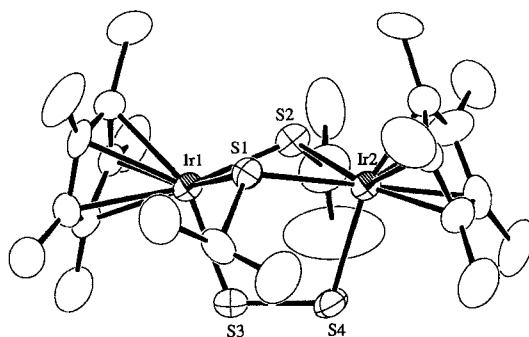


Abb. 2. Struktur des Kations in **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ir(1)···Ir(2) 3.5559(6), Ir(1)-S(1) 2.384(3), Ir(1)-S(2) 2.263(4), Ir(1)-S(3) 2.334(3), Ir(2)-S(1) 2.463(3), Ir(2)-S(2) 2.384(3), Ir(2)-S(4) 2.389(4), S(3)-S(4) 1.997(5), Ir(1)-S(3)-S(4) 108.8(2), Ir(2)-S(4)-S(3) 109.7(2).

zeigt, hat das Kation in **3** eine zweikernige Struktur, in der zwei Cp\*-Ir-Einheiten durch einen  $\text{S}_2$ - und zwei SiPr-Liganden verbrückt sind. Die  $\text{Ir}(1)\text{Ir}(2)\text{S}(1)\text{S}(2)$ -Einheit in **3** ist mit einem Diederwinkel von ca.  $143.1^\circ$  entlang der S-S-Verbindungsline gefaltet, und die  $\text{Ir}(\mu\text{-S}_2)\text{Ir}$ -Einheit ist im wesentlichen planar ( $\text{Ir}(1)\text{-S}(3)\text{-S}(4)\text{-Ir}(2)$ -Torsionswinkel  $0.9(3)^\circ$ ); die Ir-S(Disulfido)-Abstände ( $\text{Ir}(1)\text{-S}(3)$  2.334(3),  $\text{Ir}(2)\text{-S}(4)$  2.389(4) Å) liegen in dem für Ir-S-Einfachbindungen angegebenen Bereich<sup>[10]</sup>. Der S-S-Abstand im Disulfidoliganden ist mit 1.997(5) Å wesentlich kürzer als der in  $\text{HSSH}$  (2.055 Å)<sup>[9]</sup> und ähnelt dem der  $\eta^1\text{-}\eta^1\text{-S}_2$ -Liganden in bekannten Dirutheniumkomplexen<sup>[7, 11]</sup>. Der Abstand von 3.5559(6) Å zwischen den beiden Ir-Atomen deutet darauf hin, daß keine bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegt. Da sich die Koordinationsumgebungen der beiden Ir-Atome nicht wesentlich unterscheiden, ist anzunehmen, daß das ungepaarte Elektron über den  $\mu\text{-S}_2$ -Liganden und die beiden Ir-Atome delokalisiert ist.

Vermutlich verläuft der Abbau über eine durch Wechselwirkung mit  $\text{Na}^+$  induzierte heterolytische Spaltung der S-S-Bindung im  $\mu\text{-S}_9$ -Liganden. Um einen tieferen Einblick in diese Reaktion zu erhalten, wurden die Redoxeigenschaften von **2** und **3** cyclovoltammetrisch bestimmt<sup>[12]</sup>. Im Cyclovoltammogramm von **3** treten Peaks für zwei reversible und eine irrever-

sible Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.45$  und  $+0.66$  V bzw.  $E_p = +1.3$  V auf, die den Redoxpaaren  $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]$ ,  $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$  bzw.  $[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]/[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$  zuzuordnen sind. Das Cyclovoltammogramm von **2** weist nur einen Peak für eine irreversible Oxidation bei  $E_p = +0.58$  V auf, die sich dem Ein-Elektronen-Oxidationsvorgang zuordnen läßt, der mit der Abbaureaktion des Liganden einherzugehen scheint. Das Cyclovoltammogramm des bei diesem Potential gebildeten Oxidationsprodukts ist mit zwei Peaks für reversible Oxidationen bei  $E_{1/2} = -0.44$  und  $+0.65$  V dem von **3** im wesentlichen ähnlich. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die durch elektrochemische Oxidation aus **2** entstehende Spezies sehr instabil ist und durch den Abbau des  $\mu\text{-S}_2$ -Liganden schnell in das Kation  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-SiPr})_2(\mu\text{-S}_2)\text{IrCp}^*]^+$  umgewandelt wird.

### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von **1** (541 mg, 0.672 mmol) in Toluol (20 mL) wurde  $\text{S}_8$  (200 mg, 0.780 mmol) gegeben und das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$  gab **2** als orangefarbenen kristallinen Feststoff (282 mg, 38.4%). C,H-Analyse: ber. (gef.): C 28.55 (28.54), H 4.05 (4.10) %.

**3:** Zu einer Lösung von **2** (75 mg, 0.069 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) wurde  $\text{NaBPh}_4$  (70 mg, 0.20 mmol) in THF (15 mL) gegeben und das Gemisch 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der resultierende dunkelgrüne Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Zugabe von Hexan zu dem konzentrierten Extrakt erhielt man **3** in Form dunkelgrüner Nadeln (33 mg, 44%). C,H-Analyse: ber. (gef.): C 50.53 (50.00), H 5.43 (5.58) %.

Eingegangen am 4. Dezember 1995 [Z 8609]

**Stichworte:** Iridiumverbindungen · Sulfide

- [1] M. Hidai, Y. Mizobe, H. Matsuzaka, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 1, zit. Lit.; S. Kuwata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3619; M. Nishio, H. Matsuzaka, Y. Mizobe, T. Tanase, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, 13, 4214; H. Matsuzaka, Y. Takagi, Y. Ishii, M. Nishio, M. Hidai, *ibid.* **1995**, 14, 2153.
- [2] Der Komplex **1** wurde durch Reduktion von  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}(\mu\text{-SiPr})_2\text{IrCp}^*\text{Cl}]$ , das man durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{IrCp}^*\text{Cl}]$  mit  $i\text{PrSH}$  erhielt, mit Natriumamalgam hergestellt. Einzelheiten zur Synthese und zur Struktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^*]$  werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [3] Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**: Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), Messung bei Raumtemperatur, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), Strukturlösung und -verfeinerung mit dem TEXSAN-Programmpaket [13]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit voller Matrix anisotrop verfeinert (H-Atome auf idealisierten Lagen einbezogen). – Kristalldaten von **2**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 9.2698(9)$ ,  $b = 19.217(1)$ ,  $c = 10.149(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.77(1)^\circ$ ,  $V = 1811.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.006 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ , Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.10 \times 0.60 \text{ mm}^3$ , 4588 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan), davon 4282 unabhängig, 2742 beobachtet mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 80.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1060$ , 184 Parameter,  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.051$ , min./max. Reste elektronendichte  $-3.49/+6.26 \text{ e \AA}^{-3}$  (um Ir-Atom). – Kristalldaten von **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 15.720(2)$ ,  $b = 9.679(2)$ ,  $c = 16.565(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.93(1)^\circ$ ,  $V = 2446.3(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.613 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.10 \times 0.90 \text{ mm}^3$ , 6156 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan), davon 5947 unabhängig, 4775 beobachtet mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 56.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1174$ , 512 Parameter,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.021$ , min./max. Reste elektronendichte  $-1.03/+1.54 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-7“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: techd@chemcrs.cam.ac.uk).
- [4] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742; J. Wachter, *ibid.* **1989**, 101, 1645 bzw. **1989**, 28, 1613; A. Müller, E. Dietman, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
- [5] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 69.
- [6] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 246.

- [7] Y. Mizobe, M. Hosomizu, S. Kuwata, J. Kawabata, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; Y. Mizobe, M. Hosomizu, J. Kawabata, M. Hidai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1226.
- [8] A. Hörnig, C. Rietmann, U. Englert, T. Wagner, U. Kölle, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2609.
- [9] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 367.
- [10] A. Venturelli, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 116, 4824; M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Milus, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 557; M. Herberhold, G.-X. Jin, A. L. Rheingold, *ibid.* **1991**, 124, 2245; D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5329.
- [11] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3328; D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 922; M. Kawano, C. Hoshino, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5185.
- [12] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{nBu}_4\text{NBF}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit:  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  (**2**),  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$  (**3**); Bezugselektrode: gesättigte Kalomelektrode.
- [13] TEXSAN: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corp., 1985 und 1992.

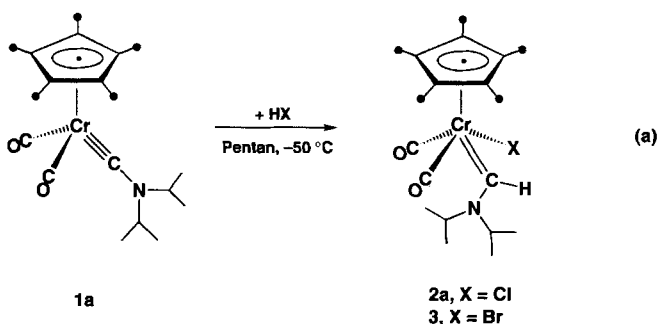
## Carbenkomplexe des zweiwertigen Chrms\*\*

Alexander C. Filippou\*, Dirk Wössner, Bernhard Lungwitz und Gabriele Kociok-Köhn

Professor Dr. Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche einkernige Chrom(0)-Carbenkomplexe sind seit ihrer Entdeckung durch E. O. Fischer<sup>[1]</sup> hergestellt worden und haben in der metallorganischen Chemie und in der organischen Synthese einen besonderen Stellenwert erlangt<sup>[2,3]</sup>. Im Vergleich dazu sind Carbenkomplexe des Chrms in höheren Oxidationsstufen äußerst selten. So gelang die Synthese von einigen  $\text{Cr}^{\text{I}}$ -Carbenkomplexen durch Oxidation von  $\text{Cr}^0$ -Vorstufen<sup>[4]</sup> oder durch Transmetallierung von  $[(\text{tmeda})\text{CrCl}_2]$  mit  $\text{LiCH}_2\text{Ph}$ <sup>[5]</sup> ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin). Carbenkomplexe des zweiwertigen Chrms sind – anders als analoge Molybdän(II)- und Wolfram(II)-Komplexe – unbekannt<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktionen erster Chrom(II)-Carbenkomplexe.

Die Umsetzung von **1a**<sup>[7]</sup> mit einem Äquivalent wasserfreier HCl oder HBr in Pentan bei  $-50^\circ\text{C}$  führt selektiv zu den Chrom(II)-Aminocarbenkomplexen **2a** und **3** [Gl. (a)]; die Punkte am Cyclopentadienylliganden stehen für Methylgruppen. Diese werden als rote Feststoffe isoliert, welche bei 57 bzw.



[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. D. Wössner, Dr. B. Lungwitz, Dr. G. Kociok-Köhn  
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/28468639  
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.