

Ästen herrühren. Dieser Überlappungsbereich erstreckt sich von  $-1.6$  V bis zur erreichbaren Potentialgrenze des Lösungsmittels.

Das erste Reduktionspotential der Zinkporphyrine wird mit zunehmender Dendrimergeneration negativer, wobei die Werte zwischen 90 und 300 mV negativer sind als die zur Reduktion der zentralen Einheit **6** benötigten Potentiale. Dieser Trend kann mit der zunehmend elektronenreichen Mikroumgebung erklärt werden, die die dendritischen Äste um den Porphyrinkern herum erzeugen. Da dessen Mikroumgebung beim Übergang von **1a** nach **3** immer elektronenreicher wird, wird die Addition von Elektronen an den Porphyrinkern energetisch zunehmend erschwert.

Ein ähnlich starker Effekt der Mikroumgebung auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde bei der Oxidation von **1a**, **2a** und **3** im Vergleich zu der von **6** beobachtet. An einer Platin-elektrode zwischen 0 und 1.2 V zeigen die Komplexe **1a** und **2a** zwei reversible Oxidationsstufen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Abb. 2 unten), in THF dagegen ist lediglich ein Oxidationsstufe zu beobachten, bevor die dem Lösungsmittel zugängliche anodische Potentialgrenze erreicht wird. Im Fall der Verbindung **3** sind die beiden Oxidationsprozesse, die in THF beobachtet werden können, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vollständig irreversibel (Abb. 2 unten). Kontrollexperimente mit **9** zeigen weder in THF noch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  irgendwelche Oxidationsstufen bis in den Bereich der anodischen Potentialgrenze. In allen hier vorgestellten dendritischen Systemen sollte die elektrochemische Oxidation Monokationen erzeugen, in denen das Elektron aus dem Porphyrin- $\pi$ -Elektronensystem entfernt ist. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen erster Reduktion und erster Oxidation, die zwischen 2.37 und 2.56 V variiert. Dieser Wert ähnelt der Potentialdifferenz von  $2.25 \pm 0.15$  V anderer Metallporphyrine<sup>[15]</sup>. In den dendritischen Komplexen sind die ersten Oxidationspotentiale bis zu 300 mV (THF) weniger positiv als der entsprechende Wert des Zinkporphyrins **6**. Wiederum lässt sich dies mit der von den dendritischen Ästen erzeugten elektronenreichen Mikroumgebung erklären, die die Bildung eines Porphyrin-Radikalkations begünstigt.

Im Gegensatz zu konventionellen Substituenteneffekten, bei denen das elektrochemische Verhalten der Metallporphyrine über chemische Bindungen beeinflusst wird (Through-bond-Effekt), haben wir die Redoxcharakteristika von **1a**, **2a** und **3** über einen Through-space-Mechanismus moduliert, nämlich über die Kontrolle der Umgebung des Elektrophors<sup>[16]</sup>. Die elektrochemischen Studien an wasserlöslichen Eisenporphyrin-Analoga von **1a**–**3** als Cytochrom-c-Mimetika werden fortgeführt.

Eingegangen am 6. April 1994 [Z 6830]

- [1] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158; b) H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576; c) D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119–157 bzw. **1990**, *29*, 138–175; d) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193–313; e) G. R. Newkome in *Proceedings of the II NATO Science Forum on Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 145–155.
- [2] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647; b) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354–1357; c) E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *ibid.* **1993**, *105*, 1370–1372 bzw. **1993**, *32*, 1308–1311; d) C. Wörner, R. Mühlaupt, *ibid.* **1993**, *105*, 1367–1370 bzw. **1993**, *32*, 1306–1308; e) L.-L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963–968; f) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775–777; g) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400–1401; h) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, R. K. Behera, G. H. Escamilla, M. J. Saunders, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 901–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 917–919; i) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *ibid.* **1992**, *104*, 1540–1542 bzw. **1992**, *31*, 1493–1495.
- [3] a) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1774–1777; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2459–2469; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, 1059–1076.
- [4] a) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376; c) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *ibid.* **1993**, *115*, 9836–9837.
- [5] a) S. K. Panicucci, J. Bixler, G. Bakker, F. Sherman, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5443–5445; b) K. L. Bren, H. B. Gray, *ibid.* **1993**, *115*, 10382–10383; c) M. T. Cruañes, K. K. Rodgers, S. G. Sligar, *ibid.* **1992**, *114*, 9660–9661.
- [6] a) V. T. Taniguchi, W. R. Ellis, Jr., V. Cammarata, J. Webb, F. C. Anson, H. B. Gray, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *201*, 51–68; b) T. Flatmark, K. Dus, H. deKlerk, M. D. Kamen, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1991–1996; c) T. Daido, T. Akaike, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *344*, 91–106; d) K. B. Koller, F. M. Hawkridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7412–7417; e) W. J. Alberty, M. J. Eddowes, H. A. O. Hill, A. R. Hillman, *ibid.* **1981**, *103*, 3904–3910; f) H. A. Harbury, J. R. Cronin, M. W. Fanger, T. P. Hettinger, A. J. Murphy, Y. P. Myer, S. N. Vinogradov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, *54*, 1658–1664; g) P. K. Warne, L. P. Hager, *Biochemistry* **1970**, *9*, 1606–1614; h) G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes c. Evolutionary, Structural, and Physico-chemical Aspects*, Springer, New York, **1990**.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **6** ( $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}$ ):  $M_r = 1046.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$  (zentrosymmetrisches Molökül);  $a = 14.697(8)$ ,  $b = 12.298(9)$ ,  $c = 9.051(4)$  Å,  $\beta = 94.38(2)$ °,  $V = 2520$  Å $^3$ ,  $\text{Mo}_\text{K}$ -Strahlung,  $2\theta = 43^\circ$ , 2887 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und verfeinert bis zu  $R = 0.091$ ,  $R_w = 0.102$  für 1359 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [8] a) G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1443–1444; b) G. R. Newkome, X. Lin, C. D. Weis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 957–960.
- [9] **4** wurde in 65% Ausbeute durch Alkylierung von 2,6-Dihydroxybenzaldehyd mit Ethyl-4-brombutyrat und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in DMF bei 80 °C synthetisiert; die Reaktionsdauer betrug 8 h.
- [10] R. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229–238.
- [11] J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989–6992.
- [12] Die Computer-Simulation von **3** wurde mit dem Programm Insight II (Version 2.3.0, Biosym Technologies, Inc., San Diego, CA, 1993) durchgeführt. Sterische Überfrachtungen im ursprünglichen Input wurden durch Energieminimierung zunächst nach der Methode der größten Gradienten, schließlich nach der konjugierten Gradientenmethode beseitigt und die Struktur bis zu einem Root-mean-square(RMS)-Gradienten von weniger als 0.1 mit dem CVFF-Kraftfeld (DISCOVER, Biosym Technologies) optimiert.
- [13] T. Takano, O. B. Kallai, R. Swanson, R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.* **1973**, *248*, 5234–5255.
- [14] N. Tanaka, T. Yamane, T. Tsukihara, T. Ashida, M. Kudoko, *J. Biochem. (Tokyo)* **1975**, *77*, 147–161.
- [15] J. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5140–5147.
- [16] a) H. L. Chen, P. E. Ellis, Jr., T. Wijesekera, T. E. Hagan, S. E. Groh, J. E. Lyons, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1086–1089; b) P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 181–193; c) T. Wijesekera, A. Matsumoto, D. Dolphin, D. Lexa, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1073–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1028–1030; d) T. G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1338–1339.

## Synthese und Charakterisierung der ersten Thiaselane\*\*

Josef Hahn\* und René Klünsch

Selane  $\text{H}_2\text{Se}_x$  und die durch Selen-Schwefel-Austausch von ihnen abgeleiteten Thiaselane  $\text{H}_2\text{S}_y\text{Se}_{x-y}$  sind bisher nur in Form von Organo-<sup>[1]</sup> und Chlorlderivaten<sup>[2]</sup> bekannt. Wir berichten nun über die Synthese und NMR-spektroskopische

[\*] Prof. Dr. J. Hahn, Dipl.-Chem. R. Klünsch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5196

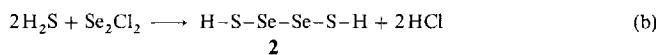
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 301 gefördert.

Charakterisierung von Thiaselane der allgemeinen Zusammensetzung  $H_2S_nSe_n$  sowie über die Isolierung von 1,3-Dithiatriselan  $H-S-Se-S-H$  **1**, einem bei  $-40^\circ C$  schmelzenden Feststoff. Daß es bisher nicht gelungen war, Thiaselane herzustellen, mag insofern überraschen, als die binären Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen  $H_2S_x$  mit Kettenlängen bis zu  $x = 35$  bekannt sind<sup>[1]</sup> und die Überführung von Sulfanen in Thiaselane gemäß der allgemeinen Reaktion (a) nach Rechnungen<sup>[4]</sup>



mit einem geringen Energiegewinn verbunden sein sollte. Außerdem kann nach diesen Rechnungen sowie durch einen einfachen Stabilitätsvergleich zwischen Thiolen und Selenolen erwartet werden, daß Isomere mit  $SH^-$  gegenüber solchen mit  $SeH^-$ -Gruppen begünstigt sind. Unsere Versuche zielten daher zunächst auf die Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Dithiaselanen.

Nachdem Experimente, Thiaselane in Anlehnung an eine schonende Sulfansynthese<sup>[5]</sup> durch Protolyse silylierter Selen-Schwefel-Ketten der allgemeinen Form  $(MePh_2Si)_2S_2Se_n$  und  $(Ph_3Si)_2S_2Se_n$  zu erzeugen, an der Instabilität der Ausgangsverbindungen gescheitert waren<sup>[6]</sup>, brachten Syntheseversuche nach dem Prinzip der aufbauenden Kondensation aus Schwefelwasserstoff und Dichlordiselen den gewünschten Erfolg [Gl. (b)].



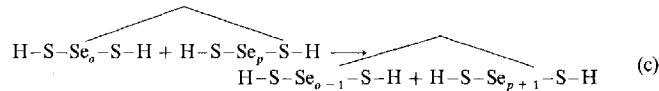
Da die Ausgangsverbindungen in Substanz selbst bei tiefer Temperatur sehr heftig miteinander reagieren, wurde flüssiger Schwefelwasserstoff (im Überschuß vorgelegt) bei  $-78^\circ C$  mit einer stark verdünnten Dichlordiselenlösung (ca. 6 Gew.-% in  $CS_2$ ) umgesetzt. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine orangefarbene Reaktionslösung und eine geringe Menge eines orangefarbenen Feststoffs. In der nach Abkondensieren des Schwefelwasserstoffs bei  $-40^\circ C$  erhaltenen orangefarbenen Lösung sind NMR-spektroskopisch ausschließlich Thiaselane unterschiedlicher Zusammensetzung nachweisbar (Tabelle 1).

Tabelle 1.  $^1H$ - und  $^{77}Se$ -NMR-Parameter ( $\delta$ (Se) bezogen auf  $Me_2Se$ ) der Thiaselane aus der Reaktion (b); gesättigte Lösung in  $CS_2/[D_6]Benzol$  6/1; Meßtemperatur 295 K.

	$\delta(H)$ [a]	$\delta(Se)$ [a]	$J(Se,H)$ [Hz] [b]		
			$^2J$	$^3J$	$^4J$
$H-S- \begin{array}{l} Se \\ \diagdown \\ H-S \end{array} \quad 1$	3.43	527	3.53	—	—
$H-S- \begin{array}{l} Se \\   \\ H-S- \end{array} \quad 2$	3.52	729	3.65	2.60	—
$H-S^1- \begin{array}{l} Se^2 \\   \\ H-S^5- \end{array} \begin{array}{l} Se^3 \\   \\ Se^4 \end{array} \quad 3$	3.59	685 (2, 4) 918 (3)	3.49	2.10	1.10
$H-S^1- \begin{array}{l} Se^2- \\   \\ Se^3 \\   \\ H-S^6- \end{array} \begin{array}{l} Se^5- \\   \\ Se^4 \end{array} \quad 4$	3.66	682 (2, 5) 887 (3, 4)	3.53	2.54	1.66
$H-S- \begin{array}{l} Se \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ H-S- \end{array} \quad 5$	3.62	750	3.65	—	1.32
$H^a-S^1- \begin{array}{l} Se^2- \\   \\ S^3 \\   \\ H^b-S^6- \end{array} \begin{array}{l} Se^5- \\   \\ Se^4 \end{array} \quad 6$	3.69 (a) 3.68 (b)	749 (2) 954 (4) 690 (5)	3.65 (a, 2) 3.60 (b, 5) 2.32 (b, 4)	— —	1.94 (a, 4)

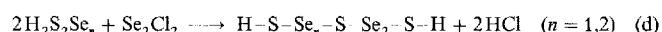
[a] In Klammern sind die den  $\delta$ -Werten zugeordneten Atome angegeben. [b] In Klammern sind die Atome angegeben, zwischen denen die Kopplung besteht.

Das nach Gleichung (b) zu erwartende 1,4-Dithiatetraselan **2** entsteht selbst bei optimaler Reaktionsführung nicht als Hauptprodukt, sondern, als Folge von Disproportionierungsreaktionen, stets zusammen mit 1,3-Dithiatriselan **1** im Molverhältnis 1:1.7 bis 1:3. Weitere Disproportionierungsprodukte sind Disulfan sowie Dithiaselane mit mehr als vier Chalkogenatomen. Die Disproportionierung verläuft während der Reaktion rasch, anschließend deutlich langsamer. Sie läßt sich im Produktgemisch bei  $-78^\circ C$  nahezu einfrieren und kann während der Reaktion durch hohe HCl-Konzentration (Sättigen des flüssigen Schwefelwasserstoffs mit HCl vor Beginn der Umsetzung) in den oben angegebenen Rahmen zurückgedrängt werden. Bei Raumtemperatur (in Ar-Atmosphäre) liegt die Halbwertszeit von Dithiatetraselan **2** in verdünnter  $CS_2$ -Lösung bei ca. 20 h, die des beständigeren Dithiatriselans **1** kann mit ca. 5 d angegeben werden. Aus den Konzentrationsveränderungen in der  $CS_2$ -Lösung ist auf eine schrittweise, unter Übertragung von jeweils einem Selenatom ablaufende Disproportionierung [Gl. (c)] zu



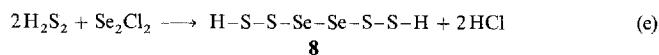
schließen. Dabei entziehen sich die höheren Thiaselane durch ihre zunehmende Schwerlöslichkeit teilweise dem Gleichgewicht und dem NMR-spektroskopischen Nachweis.

1,3,5-Trihiapentaselan **5** und 1,3,6-Trihiahexaselan **6** leiten sich formal von 1,4,7-Trihiahexaselan (nicht nachgewiesen) durch Abspaltung von zwei bzw. einem Selenatom ab. Verbindungen dieses Typs können trotz des hohen  $H_2S$ -Überschusses direkt aus der Sekundärreaktion (d) oder für  $n = 2$  auch durch anschließende Disproportionierung entstehen.



Durch Entfernen des Lösungsmittels bei  $-50^\circ C$  ist das Thiaselangemisch als orangefarbener Feststoff zugänglich, der oberhalb  $-40^\circ C$  in ein dunkelrotes Öl übergeht. Der Feststoff ist nicht mehr vollständig in  $CS_2$  löslich, jedoch weist der lösliche Anteil in etwa die ursprüngliche Thiaselanverteilung auf. 1,3-Dithiatriselan **1** läßt sich im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) bei  $-45^\circ C$  aus dem orangefarbenen Feststoff sublimieren. Es kann bei  $-78^\circ C$  frei von leichter flüchtigen Disproportionierungsprodukten aufgefangen und als hellgelber, bei  $-40^\circ C$  unter Zersetzung schmelzender Feststoff isoliert werden. Als einzige Verunreinigung ist das schwerer flüchtige 1,4-Dithiatetraselan **2** mit 3–5 Mol-% enthalten.

Mit einem Verfahren analog zu der oben beschriebenen Synthesemethode lassen sich auch Gemische schwefelreicherer Thiaselane herstellen. Die Tetrahiatiaselane **7–9** (Tabelle 2) entstehen bei der Synthese von 1,2,5,6-Tetrahiahexaselan **8** durch Eintropfen einer  $Se_2Cl_2$ -Lösung (ca. 4 Gew.-% in  $CS_2$ ) in lösungsmittelfreies, mit HCl gesättigtes Disulfan (Molverhältnis 1:100) bei  $-78^\circ C$  [Gl. (e)]. Auch mit dieser Kondensations-



reaktion geht eine Disproportionierung einher, und die Tetrahiatiaselane mit einem, zwei oder drei Se-Atomen **7**, **8** bzw. **9** liegen im Molverhältnis 1.5:1:0.5 nebeneinander vor.

Die eindeutige Identifizierung der Thiaselane in den Gemischen gelang  $^1H$ - und  $^{77}Se$ -NMR-spektroskopisch. Die wichtig-

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Parameter ( $\delta(\text{Se})$  bezogen auf  $\text{Me}_2\text{Se}$ ) der Thiaselane aus der Reaktion (e); Reaktionslösung:  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  6/1; Meßtemperatur 295 K;  $\delta(\text{Se})_{\text{ber.}}$  wurde mit der Gleichung in Schema 1 ermittelt.

	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{Se})_{\text{exp.}}$ [a]	$\delta(\text{Se})_{\text{ber.}}$	$J(\text{Se}, \text{H})$ [Hz]	$^3J$	$^4J$
$\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{Se}$ 7	4.20	1059	1055	2.49		
$\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{Se}$ 8	4.23	967	955	2.84	1.54	
$\text{H}-\text{S}^1-\text{S}^2-\text{Se}^3-\text{Se}^4$ 9	4.25	948 (3, 5) 834 (4)	945 855	[b]	[b]	

[a] Siehe Tabelle 1. [b] Nicht bestimmt.

sten Zusammenhänge zwischen Struktur und NMR-Parametern sind im folgenden zusammengefaßt.

1. Die Zahl der in einem Molekül enthaltenen Se-Atome lässt sich aus der Zahl der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auftretenden  $^{77}\text{Se}$ -Satellitenpaare<sup>[7]</sup> ableiten (Abb. 1). Innerhalb eines Moleküs nimmt der Betrag der Kopplungskonstante mit der Zahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen ab.

2. Die  $\delta(\text{H})$ -Werte<sup>[8]</sup> steigen mit zunehmender Kettenlänge (1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3  $\rightarrow$  4, 5  $\rightarrow$  6, Tabelle 1, 7  $\rightarrow$  8  $\rightarrow$  9, Tabelle 2). In geringerem Maße resultiert eine Tieffeldverschiebung auch beim

Austausch eines Selen gegen ein Schwefelatom bei gleichbleibender Kettenlänge (3  $\rightarrow$  5, 4  $\rightarrow$  6, Tabelle 1).

3. Die Umgebung der  $^{77}\text{Se}$ -Kerne hat erwartungsgemäß einen sehr starken Einfluß auf deren magnetische Abschirmung.  $\delta(\text{Se})$  eines gegebenen Se-Atoms ist entsprechend der Gleichung in Schema 1 von der Zahl der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Se- und S-Atome abhängig. Analog wie bei den Alkanen<sup>[9]</sup> und Phos-

$$\delta(\text{Se}) = -227 + i\alpha_x + j\beta_x + k\gamma_x \pm 5$$

X = S, Se

i, j, k = Zahl der S- oder Se-Atome in  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Position

$$\alpha_{\text{S}} = 377, \beta_{\text{S}} = 264, \gamma_{\text{S}} = -34$$

$$\alpha_{\text{Se}} = 311, \beta_{\text{Se}} = 254, \gamma_{\text{Se}} = -36$$

Schema 1. Berechnung von  $\delta(\text{Se})$  mit Verschiebungskrementen.

phanen<sup>[10]</sup> verursachen  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständige Nachbaratome eine Tieffeldverschiebung,  $\gamma$ -ständige dagegen eine Hochfeldverschiebung. Der höheren Elektronegativität entsprechend sind die Schwefelkonstanten stets die positiveren (stärkere Tieffeldverschiebung).

Die Konstitution der Thiaselane 1–9 folgt somit eindeutig aus der Strukturabhängigkeit der NMR-Parameter (Punkte 1–3). Damit wurden den bekannten kettenförmigen Interchalkogen-Wasserstoff-Verbindungen von Sauerstoff und Schwefel,  $\text{H}-\text{S}-\text{O}-\text{H}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{S}-\text{O}-\text{H}$ <sup>[12]</sup>, die von Schwefel und Selen zur Seite gestellt. Im Gegensatz zu den erstgenannten Oxasulfanen, die nur in Matrix bzw. durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten, sind die Thiaselane in präparativem Maßstab zugänglich, so daß es aussichtsreich scheint, neben  $\text{H}-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-\text{H}$  1 auch höhere Homologe in reiner Form isolieren und ihre chemischen Reaktionen studieren zu können.

## Experimentelles

Die Synthese der Thiaselane erfolgte unter inertnen Bedingungen (Argonatmosphäre). Alle verwendeten Glasgeräte müssen vollständig fettfrei sein und durch Auskochen in konzentrierter Salzsäure acidifiziert werden.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{Se}_n$ : 300 mL (280 g, 4.2 mol) über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrockneter Schwefelwasserstoff wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  einkondensiert. Anschließend wurde trockenes ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Unter Beibehaltung der Kühlung wurde unter starkem Rühen innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 5 g (22 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  in 70 mL  $\text{CS}_2$  aus einem mit einem Teflonhahn ausgestatteten, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Tropftrichter zugetropft. Es wurde 1 h nachgerührt und anschließend überschüssiges  $\text{H}_2\text{S}$  abkondensiert. Zum vollständigen Entfernen des  $\text{H}_2\text{S}$  im Vakuum (1 mbar) wurde bis auf  $-50^{\circ}\text{C}$  erwärmt.

$\text{H}_2\text{S}_4\text{Se}_n$ :  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  wurden analog zur oben gegebenen Vorschrift umgesetzt. Zu 20 mL (27 g, 0.4 mol) vorgelegtem, mit HCl-Gas gesättigtem  $\text{H}_2\text{S}_2$  wurde eine Lösung von 0.92 g (4 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  in 20 mL  $\text{CS}_2$  getropft. Das schwerer als  $\text{H}_2\text{S}$  flüchtige  $\text{H}_2\text{S}_3$  läßt sich bei den erforderlichen tiefen Temperaturen nicht vollständig entfernen.

Eingegangen am 18. März 1994 [Z 6773]

- [1] H. J. Möckel, F. Höfler, H. Melzer, *Chromatographia* **1985**, *20*, 471–476; M. Pridöhl, R. Steudel, F. Baumgart, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2577–2585.
- [2] M. Pridöhl, R. Steudel, F. Baumgart, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 169–172; M. Lamoureux, J. Milne, *Polyhedron* **1990**, *9*, 589–595; J. Milne, A. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4534–4538.
- [3] J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 263–272.
- [4] R. Laitinen, T. Pakkanen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1983**, *91*, 337–352.
- [5] J. Hahn, K. Altenbach, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 675–679.
- [6] J. Hahn, A. Dolgner, unveröffentlicht.
- [7] Die charakteristischen Werte der Se, H-Kopplungskonstanten konnten im Falle der Verbindungen 1, 2, 5, 7 und 9 zur Signalzuordnung im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum genutzt werden.

Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Thiaselane aus der Reaktion (b). Die Markierungen an den Signalen kennzeichnen die Satelliten, die durch  $^{77}\text{Se}, ^1\text{H}$ -Kopplung entstehen. Zusätzlich ist die Zahl der Bindungen angegeben, über die die Kerne koppeln; diese Zahl ist an den Strukturformeln wiederholt; Meßfrequenz 300.13 MHz; Meßtemperatur 295 K.

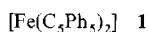
- [8] Die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen der Thiaselane zeigen eine starke Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit. Die Angabe der  $\delta$ -Werte in den Tabellen 1 und 2 in dieser Genauigkeit ist nur zum Vergleich innerhalb der jeweiligen Gemische sinnvoll.
- [9] D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2984–2990.
- [10] M. Baudler, U. M. Krause, J. Hahn, R. Riekehof-Böhmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 35–44.
- [11] R. R. Smardzewski, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3197.
- [12] H. Schmidt, R. Steudel, D. Sülzle, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 941–944.

## Decaphenylferrocen und Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat\*\*

Herbert Schumann\*, Alexander Lentz,  
Roman Weimann und Joachim Pickardt

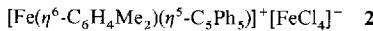
*In memoriam J. J. Zuckerman*

Decaphenylferrocen **1** wurde erstmals 1983 von Slocum et al. beschrieben<sup>[11]</sup>, doch konnte die für dieses Metallocen postulierte symmetrische Sandwichstruktur bis heute nicht bewiesen werden. Masters et al. interpretierten die NMR-Spektren des von ihnen aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  erhaltenen **1** im Sinne eines zwitterionischen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}]^+[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{Ph}_4)]^-$ <sup>[22]</sup>, aber auch dieser Strukturvorschlag konnte nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Eines der für



diese zwitterionische Struktur sprechenden Argumente geht von der Annahme aus, daß durch den erheblichen Raumbedarf von fünf Phenylgruppen deren coplanare Anordnung um das Cyclopentadienylanion verhindert wird, und diese wie in Decaphenylstannocen<sup>[13]</sup> propellerartig angeordnet sind. Damit sollte aber der kurze  $\text{Fe}-\text{Cp}_2$ -Abstand von 170 pm<sup>[44]</sup> ( $\text{Cp}_2$  = Zentrum des Cyclopentadienylliganden), der sich für eine zusätzliche  $\pi$ -Bindungsstabilisierung der Ligand-Eisen-Bindungen in symmetrischen Sandwichverbindungen als notwendig erwiesen hat, nicht mehr einzuhalten sein. Gut erfüllt ist dagegen diese Bedingung bei dem um nur zwei Phenylgruppen ärmeren Octaphenylferrocen<sup>[15]</sup>, beim erst kürzlich beschriebenen Pentaphenylferrocen<sup>[16]</sup> sowie bei Decabenzylferrocen<sup>[17, 8]</sup>, bei dem im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Pentabenzylcyclopentadienylmetall-Komplexen<sup>[19]</sup> alle Benzylgruppen vom Metall weggewandt sind.

Unsere Untersuchungen bestätigten zunächst das Bindungs-längenkriterium. So entsteht aus  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ <sup>[10]</sup> in Xylol bei 80 °C und anschließender Hydrolyse mit konz. HCl nur das orangefarbene Salz **2**, das ein Komplexkation enthält, in dem

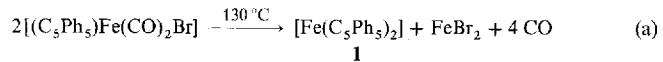


ein sterisch weniger anspruchsvolles Xylolmolekül den zweiten  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Liganden ersetzt<sup>[11]</sup>. Auch ließen sich die zur Synthese

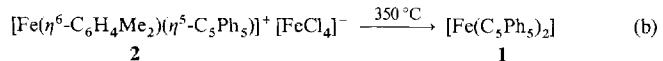
[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. A. Lentz, Dr. R. Weimann, Prof. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB „Anisotrope Fluide“) und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.

von Decaphenylstannocen erfolgreichen Methoden der Metathese oder der Atomverdampfung nicht auf Decaphenylferrocen übertragen. Erhitzt man dagegen  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  zwei Tage in siedendem Xylol [Gl. (a)], entsteht **1**, das in 30 % Aus-



beute als rosafarbene, in allen gängigen Lösemitteln unlösliches, mikrokristallines Pulver isoliert werden konnte. Das gegen 0.1 N HCl inerte und bis 400 °C stabile **1** entsteht auch beim Erhitzen von **2** auf 350 °C [Gl. (b)].



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen winzigen Kristalle von **1** (Abb. 1)<sup>[12]</sup> konnte nur bis auf  $R = 0.159$  verfeinert werden, sodaß eine eingehende Diskussion der Bin-

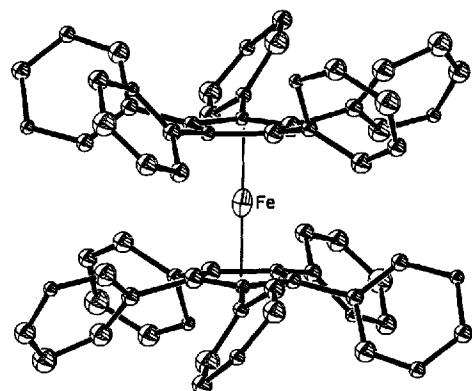
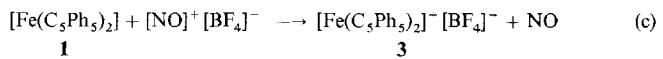


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls von **1** (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der mittlere Abstand des Fe-Atoms zu den C-Atomen des Cp-Liganden beträgt 211 pm.

dungsverhältnisse ausgeschlossen ist. Aber auch diese Strukturanalyse belegt gemeinsam mit den  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR- und den IR- und Raman-Spektren<sup>[13]</sup>, daß ein dem Decaphenylstannocen isostrukturer symmetrischer Sandwichkomplex vorliegt<sup>[14]</sup>. Bei der Oxidation von **1** mit  $\text{NOBF}_4$  erhält man das in polaren Lösemitteln hervorragend lösliche Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat **3** als dunkelrotbraune Kristalle in 81 % Ausbeute [Gl. (c)].



Cyclovoltammetrische Untersuchungen (Abb. 2) zeigen, daß **3** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  reversibel zu **1** reduziert wird, wobei ein Niederschlag von auch in  $\text{CH}_3\text{CN}$  schwerlöslichem **1** festzustellen ist. Das Redoxpotential [mV] für die Einelektronenoxidation von **1** beträgt + 743 (Ag/AgCl). Es liegt damit in der gleichen Größenordnung wie das der Stammverbindung Ferrocen (+ 493<sup>[15]</sup> und + 433<sup>[16]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , + 593 in THF<sup>[16]</sup>), Decabenzylferrocen (+ 333 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , + 563 in THF)<sup>[16]</sup>, Pentabenzylferrocen (+ 443 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[16]</sup> oder Benzylferrocen (+ 403 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>[17]</sup> (jeweils vs. Ag/AgCl).

Das Salz **3** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit zwei Molekülen Lösungsmittel im Kristallgitter<sup>[18]</sup>. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]^+$ -Ionen, in denen die jewei-