

Wir untersuchen gegenwärtig, ob eine Freisetzung des Hexadiens **10** aus **8** auch mit Propiolsäuremethylester möglich ist. Falls dies gelingt, so sollte sich bei der Ligandenverdrängungsreaktion mit  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  statt **9** der Alkynyl(hydrido)rhodium-Komplex **3** bilden, der einen Katalysezyklus in Gang setzen könnte. Klein et al.<sup>[14]</sup> haben kürzlich gezeigt, daß der Cobaltcluster  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_6]$  Phenylacetylen bei 100 °C katalytisch zu dem linearen, von **10** stereochemisch verschiedenen Hexadienin  $\text{PhC}\equiv\text{CC(Ph)=CHCH=CHPh}$  trimerisiert, wobei über die Natur der einzelnen Reaktionsschritte nur Vermutungen geäußert werden konnten. Unseres Wissens ist die Bildung von **10** aus drei 1-Alkinmolekülen das erste Beispiel einer Oligomerisierungsreaktion, deren schrittweiser Verlauf durch die Isolierung mehrerer wichtiger Zwischenstufen weitgehend geklärt ist.

Eingegangen am 2. August 1994 [Z 7201]

**Stichworte:** Alkintrimerisierung · Dienine · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Rhodiumverbindungen

## Bildung und Struktur neuer Metallo- und Metallapolysulfane $[\text{MS}_y]^+$ ( $y = 2-16$ )\*\*

Ian Dance\*, Keith Fisher und Gary Willett

Die Reaktionen von Liganden mit nackten Metall-Ionen in der Gasphase sind zunehmend besser erforscht und verstanden<sup>[1]</sup>. Reaktionen mit Schwefel wurden bisher nur wenig untersucht<sup>[2,3]</sup>, obwohl die Bildung von Metallapolysulfan-Ionen aus Ethylensulfid bekannt ist<sup>[3,4]</sup>. Bei der Untersuchung der Bildung und Struktur von  $[\text{M}_x\text{S}_y]^+$ -Clustern, die durch Laserablation an Metallsulfiden hergestellt wurden (die Sulfide werden durch Bestrahlen mit einem Laser im Vakuum verdampft und die Produkte als dünne Filme abgeschieden)<sup>[5]</sup>, beobachteten wir die Bildung von Kationen der Zusammensetzung  $[\text{MS}_y]^+$ , die vermutlich aus elementarem Schwefel, der bei der Laserablation freigesetzt wird, entstehen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die meisten Metall-Ionen  $\text{M}^+$  in der Gasphase mit  $\text{S}_8$  reagieren und dabei eine Reihe von Polysulfankomplexen des Typs  $[\text{MS}_y]^+$  ( $y = 6-12$ ) der ersten Übergangsmetallreihe und stellen Dichtefunktionalberechnungen der Strukturen der wichtigsten Spezies vor.

Die gasförmigen Metall-Ionen  $\text{M}^+$  wurden durch Laserablation am Metall selbst (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn), am Metalloxyd (Sc) oder am Metallsulfid (Mn, Fe) in der Ionenfalle eines Fourier-Transformations-Ionencyclotron-Resonanz (FTICR)-Massenspektrometers erzeugt. Dabei hielt eine schwefelgefüllte Kapillare einen Schwefelbasisdruck von  $2-3 \times 10^{-8}$  mbar aufrecht. Nach 0.1–2 s, während derer die in der Ionenfalle befindlichen Metall-Ionen  $\text{M}^+$  durch gegenseitige Stöße relaxierten, wurden alle restlichen Ionen entfernt und dann die Reaktion der thermalisierten Ionen  $\text{M}^+$  mit dem Überschuß an  $\text{S}_8$ <sup>[6]</sup> bis zu 100 s lang aufgezeichnet. Abbildung 1 zeigt ein entsprechendes Massenspektrum der Mangankomplexe.

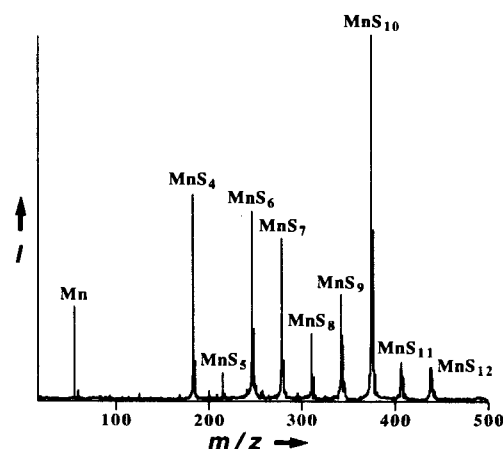


Abb. 1. Massenspektrum der als Produkte der Reaktion zwischen  $\text{Mn}^+$  und  $\text{S}_8$  bei  $2-3 \times 10^{-8}$  mbar entstehenden positiven Ionen. Das Spektrum wurde nach 10 s Reaktionszeit, d. h. nach der völligen Umsetzung von  $\text{Mn}^+$ , aufgenommen.

[\*] Prof. I. Dance, Dr. K. Fisher, Dr. G. Willett  
School of Chemistry, University of New South Wales  
Sydney 2052 (Australien)  
Telefax: Int. + 2/662-2835

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert. Den Australian Numerical Simulation and Modelling Services danken wir für die großzügige Bereitstellung von Rechnerkapazität.

- [1] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 722–728.
- [2] Siehe beispielsweise: a) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5155–5163; b) L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *ibid.* **1962**, *27*, 3930–3941; c) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298–1303; d) G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3800–3807; e) C. Hoogzand, W. Hübel in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1968**, Kap. 3; f) D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1666–1668; g) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; h) D. P. Smith, J. R. Strickler, S. D. Gray, M. A. Bruck, R. S. Holmes, D. E. Wigley, *Organometallics* **1992**, *11*, 1275–1288.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–555; siehe hierzu auch: H. Bönemann, *ibid.* **1985**, *97*, 264–279 bzw. **1985**, *24*, 248–263.
- [4] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318.
- [5] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [6] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 85–91.
- [7] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [8] Daten zur Strukturbestimmung. 7: Kristalle aus Methanol/Wasser (3:1), vermessener Kristall  $0.4 \times 0.5 \times 0.25$  mm; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 18.442(2)$ ,  $b = 10.448(1)$ ,  $c = 19.148(3)$  Å,  $\beta = 91.17(1)^\circ$ ,  $V = 3688.7(4)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$  g cm<sup>-3</sup>; max.  $2\theta = 50^\circ$ ; 5903 gemessene Reflexe; davon 5384 unabhängig, 3525 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]. – 8: Kristalle aus Pentan (–30 °C), vermessener Kristall  $0.2 \times 0.3 \times 0.15$  mm; triklin; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12.011(2)$ ,  $b = 14.538(3)$ ,  $c = 10.504(2)$  Å,  $\alpha = 91.50(1)$ ,  $\beta = 100.42(1)$ ,  $\gamma = 84.20(1)^\circ$ ,  $V = 1794.6(5)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.316$  g cm<sup>-3</sup>; max.  $2\theta = 45^\circ$ ; 4705 gemessene Reflexe; davon 4705 unabhängig, 3473 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]. Für 7 und 8: Philips/STOE-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan-Methode); Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS (PC)), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren; für 7:  $R = 0.083$ ,  $R_w = 0.049$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 15.00; Restelektronendichte  $+1.02/-1.21$  e Å<sup>-3</sup>; für 8:  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.055$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 17.45; Restelektronendichte  $+0.89/-1.11$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401093 (7) und 401094 (8) angefordert werden.
- [9] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864–9865.
- [10] a) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327–356; b) H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089–1097.
- [11] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359–1364.
- [12] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [13] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 203–210.
- [14] H. F. Klein, M. Mager, S. Isringhausen-Bley, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1992**, *11*, 3174–3175.

Die Haupt- und Nebenprodukte dieser Reaktion sind in Tabelle 1 für sämtliche Metalle der ersten Übergangsmetallreihe unter Angabe der Reaktionszeiten aufgeführt. Die Umsetzungen der  $M^+$ -Ionen scheinen, unabhängig vom Metall, Reaktionen pseudo-erster Ordnung zu sein. Nur für  $Zn^+$ -Ionen ist nicht das Komplex-Ion, sondern das  $S_8^+$ -Ion das Hauptprodukt. Dies beruht vermutlich auf einem Ladungsaustausch zwischen den  $S_8$ -Molekülen und einem der Zinkpolysulfane, nicht aber auf einem schnellen resonanten Ladungsaustausch mit den  $Zn^+$ -Ionen<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Auflistung der einfach positiv geladenen Kationen, die bei der Umsetzung von thermalisierten gasförmigen Metall-Ionen  $M^+$  mit Schwefeldampf im Überschub bei  $2-3 \times 10^{-6}$  mbar entstehen.

Metall	Hauptprodukte ( $t/s$ )	Nebenprodukte
Sc <sup>+</sup>	[ScS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (1–5), [ScS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (5–50), [ScS <sub>12</sub> ] <sup>+</sup> (>50)	[ScS <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>11</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> , [ScS <sub>14</sub> ] <sup>+</sup> [a]
Ti <sup>+</sup>	[TiS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<8), [TiS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> >8	[TiS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [TiOS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [b], [TiS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> , [TiS <sub>12</sub> ] <sup>+</sup> [a]
V <sup>+</sup>	[TiS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<8), [VS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> (>8)	[VS <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [VS <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [VS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [VS <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , [VS <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , [VS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>
Cr <sup>+</sup>	[CrS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<10), [CrS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> (>10)	[CrS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [CrS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>
Mn <sup>+</sup>	[MnS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<8), [MnS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (>8)	[MnS <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [a], [MnS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [MnS <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , [MnS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , [MnS <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , [MnS <sub>11</sub> ] <sup>+</sup> , [MnS <sub>12</sub> ] <sup>+</sup>
Fe <sup>+</sup>	[FeS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<5), [FeS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (>5)	[FeS <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [FeS <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , [FeS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>
Co <sup>+</sup>	[CoS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<30), [CoS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> (30–50), [CoS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (>50)	[CoS <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [CoS <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , [CoS <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>
Ni <sup>+</sup>	[NiS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<15), [NiS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> (>15)	[NiS <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [NiS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , [NiS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>
Cu <sup>+</sup>	[CuS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (<20), [CuS <sub>12</sub> ] <sup>+</sup> (>20)	[CuS <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> [b], [CuS <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , [CuS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> , [CuS <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> , [CuS <sub>16</sub> ] <sup>+</sup>
Zn <sup>+</sup>	[S <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	[ZnS <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , [ZnS <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> [b], [ZnS <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> , [ZnS <sub>12</sub> ] <sup>+</sup>

[a] Wird nur in Spuren gebildet. [b] Entsteht durch vorhandene Spuren an Wasser.

Zusammengefaßt lassen sich die Reaktionen von  $M^+$ -Ionen mit  $S_8$  wie folgt beschreiben: 1. Die relative Geschwindigkeit der Reaktion von  $M^+$  mit  $S_8$  sinkt allgemein mit der Ordnungszahl, mit Ausnahme einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit von  $Fe^+$ : ( $Fe \approx Sc$ ) > ( $Ti \approx V \approx Cr \approx Mn$ ) > ( $Co \approx Ni$ ) > ( $Cu \approx Zn$ ). 2. Für alle Metalle außer Zink ist  $[MS_4]^+$  das Hauptprodukt. 3. Nach längeren Reaktionszeiten finden sich folgende Hauptprodukte:  $[MS_6]^+$  bei  $M = Co$ ;  $[MS_8]^+$  bei  $M = Ti, V, Cr$ ;  $[MS_{10}]^+$  bei  $M = Sc, Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $[MS_{12}]^+$  bei  $M = Sc, Cu$ . 4. Die Ionen mit der jeweils höchsten Masse sind  $[MS_{10}]^+$  bei  $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$ ;  $[MS_{12}]^+$  bei  $M = Ti, Mn, Zn$ ;  $[MS_{14}]^+$  bei  $M = Sc$ ;  $[MS_{16}]^+$  bei  $M = Cu$ . 5. Außer  $[VS_7]^+$  und  $[MnS_7]^+$  kommen die Ionen  $[MS_y]^+$  mit ungeradzahligem  $y$  nicht häufig vor.

Welche Strukturen haben diese neuartigen Komplexe, und nach welchen Strukturprinzipien werden sie gebildet? Zur Beantwortung dieser Fragen ermittelten wir die Struktur-Energie-Hyperflächen der Komplexe mit der etablierten ab-initio-Dichtefunktionaltheorie<sup>[8]</sup>, indem eine Vielzahl postulierter Strukturen jeweils optimiert wurde. Jones et al. nutzten beispielsweise Lokale-Dichtefunktionalmethoden unter Berücksichtigung der Moleküldynamik zur Darstellung der Energiehyperflächen von Schwefelmolekülen<sup>[9]</sup>. Wir beschreiben hier die wesentlichen Resultate für die Ionen  $[MS_4]^+$ ,  $[MS_8]^+$  und  $[MS_{12}]^+$ ; eine detaillierte Darstellung sämtlicher berechneter, geometrischer und elektronischer Strukturen wird an anderer Stelle veröffentlicht.

Für den bei allen Reaktionen entstehenden kleinen Komplex  $[MS_4]^+$  untersuchten wir zunächst die in Frage kommenden

Strukturen, nämlich den Tetraeder  $[M(S_4)_4]$ , den Pseudotetraeder  $[M(S_2)_2]$ , das monocyclische Chelat  $[MS_4]$  und  $[M(\eta^4-S_4)]$ . Die Zahl der S-S-Bindungen variiert dabei zwischen 0 und 4. Die Energieminimierungen dieser Isomere für  $M = Sc, V, Mn, Co$  und  $Cu$  ergaben, daß die günstigsten Bindungsenergien oftmals aus Anordnungen von  $S_2$ -Gruppen um das Metallatom mit niedriger Symmetrie resultierten. Die grundlegenden Strukturmerkmale der Ionen  $[MS_4]^+$  lassen sich anhand der sechs Strukturen 1a–f in Abbildung 2 beschreiben. Die  $D_2$ -symmetrische

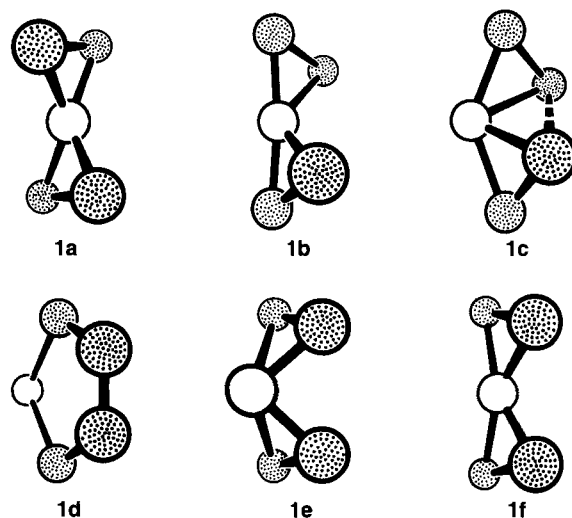


Abb. 2. Stabile Strukturen 1 für  $[MS_4]^+$ -Ionen.

Struktur 1a ist ein pseudo-tetraedrischer Komplex  $[M(S_2)_2]$  mit maximalem Abstand zwischen den  $S_2$ -Gruppen, während in 1b ( $C_2$ -Symmetrie) sich die  $S_2$ -Gruppen einander soweit annähern, daß einer der S-M-S-Winkel nahezu  $180^\circ$  beträgt. Der Komplex 1c weist eine sekundäre Bindung von etwa 2.5 Å Länge zwischen den zwei  $S_2$ -Gruppen auf, im  $C_{2v}$ -symmetrischen 1d verschmelzen die  $S_2$ -Gruppen zu einer  $S_4$ -Gruppe, die das Metallatom chelatisiert. Beim  $C_2$ -symmetrischen Isomer 1f ist das Metallatom annähernd rechteckig-planar umgeben, während beim ebenfalls  $C_2$ -symmetrischen 1e das Metallatom sich außerhalb der Ebene befindet, die durch die beiden  $S_2$ -Gruppen gebildet wird. Die Isomere 1a, 1c und 1e haben bei Sc sehr ähnliche Energien und sind die stabilsten. Im Falle von V und Mn ist das stabilste Isomer 1b etwa  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  energieärmer als das Isomer 1a. Die Isomere 1a, b sind bei Co nahezu energiegleich, 1f ist um  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil. Beim Metall Cu schließlich ist Isomer 1d das stabilste. Die abgesehen von den höheren Übergangsmetallen bevorzugte Koordination von  $\eta^2-S_2$ -Einheiten ist in Einklang mit der Dissoziation von  $S_2$ -Einheiten aus  $[FeS_7]^+$  durch Stoßaktivierung<sup>[3, 4b]</sup>.

Die Strukturen 2 der Komplexe  $[MS_8]^+$ , die vor allem bei den frühen Übergangsmetallen (Sc bis Cr) gebildet werden, wurden durch Berechnungen an  $[VS_8]^+$  untersucht. Das stabilste Isomer ist 2a (Abb. 3), in dem sich vier  $\eta^2-S_2$ -Einheiten in einer Anordnung um das Vanadiumzentrum gruppieren, die zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren liegt. Das Isomer 2b mit einer relativen Energie von  $+41 \text{ kJ mol}^{-1}$  hat eine ähnliche Struktur, jedoch zwei sekundäre S-S-Wechselwirkungen (2.45 Å), die die  $S_2$ -Gruppen zu zwei Paaren verbinden. Eine Verstärkung dieser sekundären Wechselwirkungen führt zur Bischelat-Struktur  $[V(S_4)_2]^+$  2c mit einer Energie von  $+83 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Struktur 2d besteht aus einem *cyclo-S*-

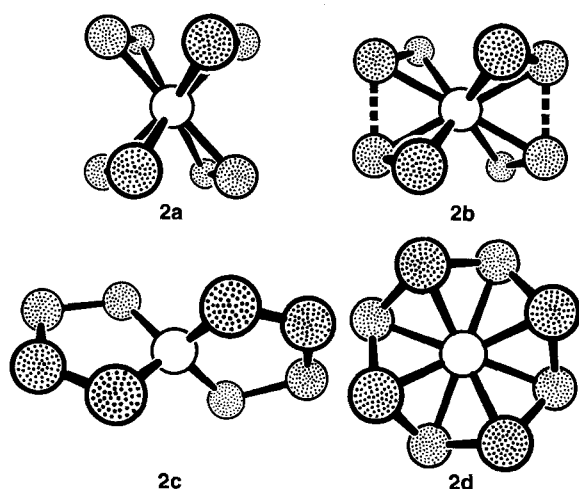


Abb. 3. Vier Strukturen **2** von  $[\text{VS}_8]^+$ -Isomeren. **2a**:  $E_{\text{rel}} = 0$ , V-S 2.45 Å, S-S 2.02 Å; **2b**:  $E_{\text{rel}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$ , V-S 2.43, 2.52 Å, S-S 2.04, 2.45 (gestrichelte Linie) Å; **2c**:  $E_{\text{rel}} = +83 \text{ kJ mol}^{-1}$ , V-S 2.25 Å, S-S 2.15 (1–2, 3–4), 2.08 (2–3) Å; **2d**:  $E_{\text{rel}} = +400 \text{ kJ mol}^{-1}$ , V-S 2.58 Å, S-S 2.22, 2.25 Å.

Ring, in dessen Mitte sich das Vanadiumatom befindet. Sie ist zwar geometrisch möglich, aber mit einer Energie von  $+400 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr instabil. Der Grad der Stabilität der Isomere  $[\text{MS}_8]^+$  hängt vom Metall M ab. So ist bei  $[\text{CuS}_8]^+$  das Bis-chelat-Isomer **2c** am stabilsten. In geometrischer Hinsicht ist **2a** den homoleptischen Peroxo-Komplexen  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$  von Chrom, Molybdän und Niob ähnlich<sup>[10]</sup>.

Mit steigender Zahl an Schwefelatomen wird ein Abflachen der Struktur-Energie-Hyperfläche beobachtet. In Abbildung 4 sind sechs optimierte Strukturen **3** stationärer Punkte für das  $[\text{CuS}_{12}]^+$ -Ion dargestellt. Das stabilste Isomer ist **3a** mit einem sechsfach koordinierten Cu-Atom inmitten eines *cyclo*- $\text{S}_{12}$ -Rings. Zwei weitere Isomere mit sechsfach koordiniertem Kupferatom sind **3b** mit zwei *cyclo*- $\text{S}_6$ -Liganden (1,3,5-Koordination) bei einer relativen Energie von  $+19 \text{ kJ mol}^{-1}$  und **3c**, ein Tris- $\text{S}_4$ -Chelatkomplex ( $+76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die vierfache Koordination des Kupferzentrums findet sich in **3d** mit einem einzelnen chelatisierenden  $\text{S}_{12}$ -Liganden (1,4,9,12-Koordination) und **3e** mit zwei  $\text{S}_6$ -Chelatliganden. Die relativen Energien betragen  $+34$  bzw.  $+86 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das Isomer **3f** ist ein  $\text{CuS}_{12}$ -Monocyclus mit linearer Koordination des Kupfers und einer Energie von  $+83 \text{ kJ mol}^{-1}$  relativ zu **3a**. Zwar wurde eine Vielzahl weiterer möglicher Konfigurationen und Konformationen untersucht, aber offenbar sind Chelate mit kürzeren  $\text{S}_n$ -Ketten hier weniger stabil als Strukturen, in denen eine maximale Zahl an S-S-Bindungen vorliegt.

Für das  $[\text{CuS}_{16}]^+$ -Ion ist in Analogie zum  $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$ -Ion, das mit  $\text{AsF}_6^-$  kristallisiert<sup>[11]</sup>, eine Sandwich-Struktur wahrscheinlich, in der sich das  $\text{Cu}^+$ -Ion zwischen zwei  $\text{S}_8$ -Ringen befindet. Ein interessanter alternativer Strukturtyp für die Ionen  $[\text{CuS}_{16}]^+$  und  $[\text{CuS}_{13}]^+$  wäre folgender:  $\text{Cu}^+$  paßt sich – wenn es tetraedrisch koordiniert ist – gut in *cyclo*- $\text{S}_{16}$  ein, wobei vier miteinander verbundene  $\text{CuS}_6$ -Ringe mit vielen möglichen Konformationen entstehen. Das Entfernen der zentralen  $\text{S}_3$ -Einheit eines der Ringe ergibt eine Chelat-Struktur für das  $[\text{CuS}_{13}]^+$ -Ion mit derselben tetraedrischen Koordination.

Die Verbindungen zwischen dieser neuartigen Metallo-/Metallapolysulfan-Chemie und den von Rauchfuss et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen Reaktionen von Metallen mit  $\text{S}_8$  sowie den Strukturen von Metallkomplexen der Polythiacycloalkane<sup>[13, 14]</sup> sollten nicht übersehen werden. Der Unterschied zu diesen Arbeiten besteht darin, daß bei den  $[\text{MS}_n]^+$ -Ionen sämtliche metallhalti-

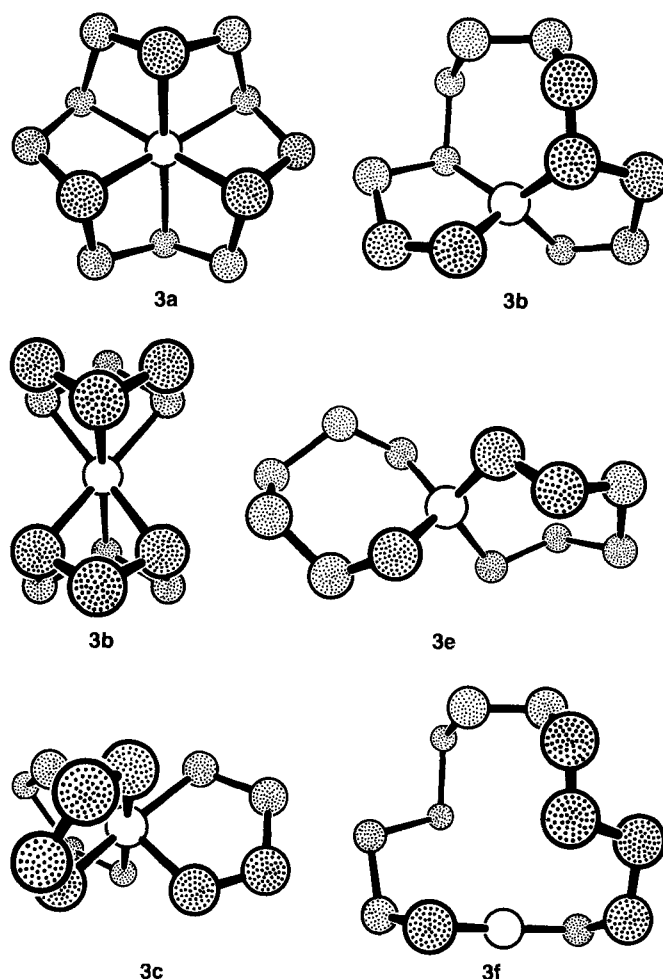


Abb. 4. Die optimierten Strukturen von sechs  $[\text{CuS}_{12}]^+$ -Isomeren. **3a**:  $E_{\text{rel}} = 0$ , Cu-S 2.77 Å, S-S (alternierend) 2.09, 2.25 Å; **3b**:  $E_{\text{rel}} = +19 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Cu-S 2.78 Å, S-S 2.16 Å; **3c**:  $E_{\text{rel}} = +76 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Cu-S 2.60 Å, S-S 1.97, 2.30 Å; **3d**:  $E_{\text{rel}} = +34 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Cu-S 2.34, 2.53 Å; **3e**:  $E_{\text{rel}} = 2.30 \text{ Å}$ ; **3f**:  $E_{\text{rel}} = +83 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Cu-S 2.24 Å.

gen Reaktanten formal die Oxidationsstufe  $+1$  aufweisen. Mit dieser Arbeit wird die dritte Phase der Metall-Polysulfid-Chemie eingeleitet, die sich bereits beim Wechsel von protischen zu aprotischen Medien<sup>[15–17]</sup> vielfältig auffächerte, was sich nun beim Übergang in die reine Gasphase fortsetzt.

Eingegangen am 26. Juli 1994 [Z 7173]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Dünne Filme · Laserablation · Massenspektrometrie · Metallapolysulfane

- [1] K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121.
- [2] J. E. Bartmess, J. G. Kester, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1877–1880.
- [3] J. R. Gord, B. S. Freiser, *Anal. Chim. Acta* **1989**, *225*, 11–24.
- [4] a) T. J. Carlin, M. B. Wise, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2743–2745; b) M. B. Wise, D. B. Jacobsen, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1590, 6744; c) R. L. Hettich, T. C. Jackson, E. M. Stanko, B. S. Freiser, *ibid.* **1986**, *108*, 5086–5093; d) T. C. Jackson, T. J. Carlin, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *72*, 169–185; e) T. J. MacMahon, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 421–427.
- [5] a) I. G. Dance, K. J. Fisher, D. Rice, G. D. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5141; b) J. H. El Nakat, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 746–748; c) *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2957–2958.
- [6] Niederenergetische Elektronenstoß-Massenspektren der Schwefelatmosphäre zeigten einen Gehalt von mehr als 80%  $\text{S}_8$  mit Spuren von  $\text{S}_3^+$  und  $\text{S}_6^+$ : H. M. Fales, Q.-L. Pu, R. T. Mason, L. K. Pannel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *106*, 273–281.

- [7] Nach 50 s sind immer noch nicht umgesetzte  $\text{Zn}^{+}$ -Ionen vorhanden. Die relevanten Ionisierungsenergien betragen für Zn 9.4 eV und für  $\text{S}_8$  9.04 eV. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [8] Programm DMol, V. 2.3, Biosym Technologies Inc., San Diego, USA. Die Berechnungen wurden mit Double-Zeta-Basisätzen mit Polarisationsfunktionen unter Annahme eines frozen core durchgeführt. Das Korrelationsfunktional nach Vosko-Wilk-Nusair [8a] und das Austauschfunktional nach Becke [8b] mit nicht-lokalen Korrekturen wurden hier angewendet. Es werden ausschließlich Spin-beschränkte Rechnungen an einfach positiv geladenen Ionen mit einer geraden Anzahl an Elektronen präsentiert. Details der elektronischen Strukturen werden später veröffentlicht. a) S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2547.
- [9] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1989**, 89, 6823.
- [10] M. Roch, J. Weber, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4571–4580, zit. Lit.
- [11] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 895.
- [12] P. P. Paul, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3316–3317; S. Dev, E. Ramli, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2514–2519; E. Ramli, T. B. Rauchfuss, C. A. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4043–4044.
- [13] A. J. Blake, M. Schroeder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 1.
- [14] S. C. Rawle, S. R. Cooper, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, 72, 1.
- [15] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742–757.
- [16] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323; A. Müller, E. Dieman, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
- [17] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 509–621.

## Diastereoselektive Kupplung anodisch erzeugter Radikale mit chiralen Amidgruppen\*\*

Bruno Klotz-Berendes, Hans J. Schäfer\*, Matthias Grehl und Roland Fröhlich

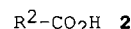
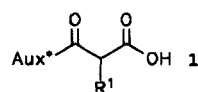
Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Durch anodische Decarboxylierung von Carbonsäuren werden Radikale (Kolbe-Elektrolyse) oder Carbokationen (Nicht-Kolbe-Elektrolyse) selektiv und einfach für die Synthese zugänglich<sup>[1]</sup>. Die Radikale lassen sich für Homo- und Heterokupplungen oder für inter- und intramolekulare Additionen an Doppelbindungen nutzen. Die Konfiguration stereogener Zentren am C3-Atom oder entfernteren C-Atomen der Carbonsäure bleibt dabei erhalten, während sie am C2-Atom vollständig verloren geht<sup>[2]</sup>. Mit chiralen Auxiliaren könnte es dagegen gelingen, an C2 ein stereogenes Zentrum zu bilden. Solche Induktionen sind für Kolbe-Elektrolysen noch nicht beschrieben, während einige Fälle für Nicht-Kolbe-Elektrolysen bekannt sind<sup>[3]</sup>. Kürzlich wurden auch diastereoselektive Cyclisierungen durch Kupplung photochemisch erzeugter Radikale beschrieben<sup>[4]</sup>.

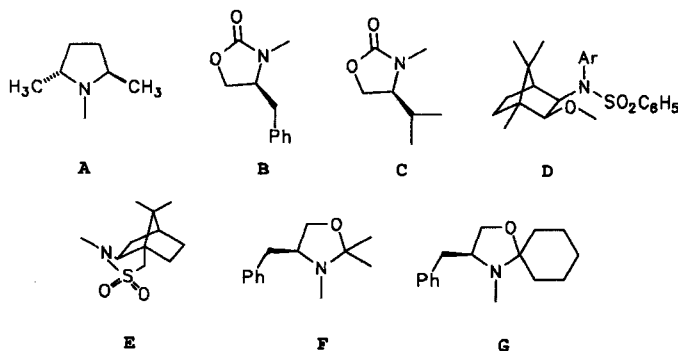
Wir berichten hier über diastereoselektive radikalische Kupplungen durch die Kolbe-Elektrolyse, in denen ein stereogenes Zentrum gebildet wird. Dabei werden 2-substituierte Malonsäureamide **1** mit einem als Amid gebundenen chiralen Auxiliär mit den Cosäuren **2** elektrolysiert. Es werden sieben Auxiliäre

A–G eingesetzt sowie Malonsäureamide **1** und Cosäuren **2** mit unterschiedlich großen Substituenten am C2-Atom genutzt, um deren Einfluß auf das Diastereomerenverhältnis der Kupplungsprodukte (**5:6**) zu prüfen.

Die Malonsäureamide **1a** und **1b** wurden aus den entsprechenden Diethylmalonaten durch partielle Hydrolyse (mit KOH in Ethanol), Umwandlung in das Säurechlorid (mit  $\text{SOCl}_2$ ), dessen Reaktion mit dem Hydrochlorid von A–H (unter Triethylamin-Zusatz in absolutem Dichlormethan) und anschließende Hydrolyse der Estergruppe (mit 20% KOH in Ethanol) in 58–73% Gesamtausbeute gewonnen. Das Auxiliär A–H wurde nach einer Vorschrift von Masamune<sup>[5]</sup> hergestellt. Zur Herstellung von **1c** und **1d** wurden zunächst die entsprechend substituierten Ethylmalonate aus Diethylmalonat durch Kon-



	R <sup>1</sup>	Auxiliar		R <sup>2</sup>
a	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>A</b>	a	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
b	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>A</b>	b	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
c	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>A</b>	c	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>2</sub>
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	rac- <b>A</b>	d	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> CH
e	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>B</b>	e	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C
f	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>C</b>		
g	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>D</b>		
h	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>E</b>		
i	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>F</b>		
j	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>G</b>		



densation mit Aceton (mit  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{Ac}_2\text{O}$ )<sup>[6a]</sup>, nachfolgende Addition von Methyl- bzw. Ethylmagnesiumiodid in Gegenwart von  $\text{CuCl}$ <sup>[6a]</sup> und anschließende partielle Hydrolyse<sup>[6b]</sup> in 26% bzw. 21% Ausbeute gewonnen. Diese Malonate wurden dann, wie bei **1a, b**, über das Säurechlorid in 75–84% Ausbeute in **1c, d** überführt. **1e** ließ sich nicht auf dem für **1a–d** beschriebenen Weg gewinnen. Im entsprechenden Ethyl-2-tert-butylmalonamid mit dem Auxiliär **B**<sup>[7]</sup> ließ sich der Ethylester nicht selektiv hydrolysieren<sup>[8]</sup>. Zur Herstellung von **1e** wurde deshalb das Dianion der 3,3-Dimethylbutansäure mit Benzylchlorformiat umgesetzt (87%). Nach Überführung der Säure in das Säurechlorid wird dieses mit dem Lithiumsalz von **B** in das Amid umgewandelt (93%) und die Benzylgruppe abschließend hydrogenolytisch abgespalten (56–58%). Zur Synthese von

[\*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. B. Klotz-Berendes, Dr. M. Grehl<sup>[+]</sup>, Dr. R. Fröhlich<sup>[+]</sup>  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Elektroorganische Synthese, 60. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom EC Human Capital and Mobility Programme (Nr. ERBCHRXCT 920073) gefördert. – 59. Mitteilung: C. Zielinski, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5621–5624.