

Wir untersuchen gegenwärtig, ob eine Freisetzung des Hexadienins **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 Alkinyl(hydrido)rhodium-Komplex **3** bilden, der einen Katalysecyclus in Gang setzen könnte. Klein et al.^[14] 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 $\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})=\text{CHCH}=\text{CHPh}$ 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

- [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. Bönnemann, *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 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$ g cm $^{-3}$; 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 $\overline{P}1$, $Z = 2$, $a = 12.011(2)$, $b = 14.538(3)$, $c = 10.504(2)$ Å, $\alpha = 91.50(1)$, $\beta = 100.42(1)$, $\gamma = 84.20(1)^\circ$, $V = 1794.6(5)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.316$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 45^\circ$; 4705 gemessene Reflexe; davon 4705 unabhängig, 3473 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. Für 7 und 8: Philips/STOE-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Methode); Direkte Methoden (Siemens SHELLXTL PLUS (PC)), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrat-Verfahren; für 7: $R = 0.083$, $R_w = 0.049$; Reflex/Parameter-Verhältnis 15.00; Restelektronendichte $+1.02/-1.21$ e Å $^{-3}$; für 8: $R = 0.072$, $R_w = 0.055$; Reflex/Parameter-Verhältnis 17.45; Restelektronendichte $+0.89/-1.11$ e Å $^{-3}$. 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.

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^[1]. Reaktionen mit Schwefel wurden bisher nur wenig untersucht^[2, 3], obwohl die Bildung von Metallapolysulfan-Ionen aus Ethylenulfid bekannt ist^[3, 4]. 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)^[5], 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 M^+ in der Gasphase mit S_8 reagieren und dabei eine Reihe von Polysulfankomplexen des Typs $[\text{MS}_y]^+$ bilden. Wir berichten hier über die Kationen $[\text{MS}_y]^+$ ($y = 6–12$) der ersten Übergangsmetallreihe und stellen Dichtefunktionalberechnungen der Strukturen der wichtigsten Spezies vor.

Die gasförmigen Metall-Ionen M^+ wurden durch Laserablation am Metall selbst (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn), am Metallocid (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 M^+ durch gegenseitige Stöße relaxierten, wurden alle restlichen Ionen entfernt und dann die Reaktion der thermalisierten Ionen M^+ mit dem Überschuß an S_8 ^[6] bis zu 100 s lang aufgezeichnet. Abbildung 1 zeigt ein entsprechendes Massenspektrum der Mangankomplexe.

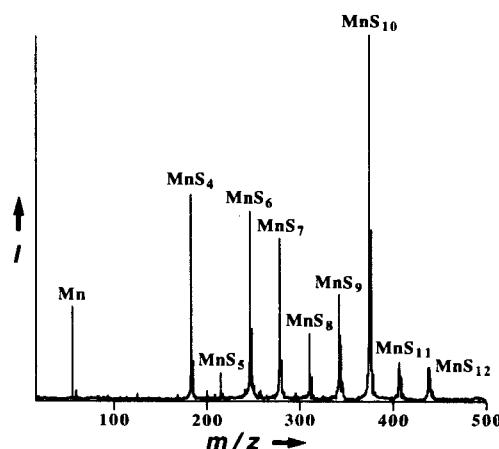


Abb. 1. Massenspektrum der als Produkte der Reaktion zwischen Mn^+ und S_8 bei $2–3 \times 10^{-8}$ mbar entstehenden positiven Ionen. Das Spektrum wurde nach 10 s Reaktionszeit, d. h. nach der vollen Umsetzung von Mn^+ , aufgenommen.

[*] Prof. I. Dance, Dr. K. Fisher, Dr. G. Willett
School of Chemistry, University of New South Wales
Sydney 2052 (Australien)
Telefax: Int. + 61/2/662-2835

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

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^[7].

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

Metall	Hauptprodukte (t/s)	Nebenprodukte
Sc^+	$[ScS_4]^+$ (1–5), $[ScS_{10}]^+$ (5–50), $[ScS_{12}]^+$ (>50)	$[ScS_2]^+$, $[ScS_6]^+$, $[ScS_8]^+$, $[ScS_9]^+$, $[ScS_{11}]^+$, $[ScS_{13}]^+$, $[ScS_{14}]^+$ [a]
Ti^+	$[TiS_4]^+$ (<8), $[TiS_8]^+$ >8	$[TiS_2]^+$, $[TiOS_6]^+$ [b], $[TiS_{10}]^+$, $[TiS_{12}]^+$ [a]
V^+	$[TiS_4]^+$ (<8), $[VS_8]^+$ (>8)	$[VS_2]^+$, $[VS_5]^+$, $[VS_6]^+$, $[VS_7]^+$, $[VS_9]^+$, $[VS_{10}]^+$
Cr^+	$[CrS_4]^+$ (<10), $[CrS_8]^+$ (>10)	$[CrS_6]^+$, $[CrS_{10}]^+$
Mn^+	$[MnS_4]^+$ (<8), $[MnS_{10}]^+$ (>8)	$[MnS_4]^+$ [a], $[MnS_6]^+$, $[MnS_8]^+$, $[MnS_9]^+$, $[MnS_{14}]^+$, $[MnS_{16}]^+$, $[MnS_{12}]^+$
Fe^+	$[FeS_4]^+$ (<5), $[FeS_{10}]^+$ (>5)	$[FeS_6]^+$, $[FeS_7]^+$, $[FeS_8]^+$
Co^+	$[CoS_4]^+$ (<30), $[CoS_6]^+$ (30–50), $[CoS_9]^+$ (>50)	$[CoS_5]^+$, $[CoS_7]^+$, $[CoS_8]^+$
Ni^+	$[NiS_4]^+$ (<15), $[NiS_{10}]^+$ (>15)	$[NiS_2]^+$, $[NiS_6]^+$, $[NiS_8]^+$
Cu^+	$[CuS_4]^+$ (<20), $[CuS_{12}]^+$ (>20)	$[CuS_4(H_2O)]^+$ [b], $[CuS_8]^+$, $[CuS_{10}]^+$, $[CuS_{13}]^+$, $[CuS_{16}]^+$
Zn^+	$[S_8]^+$	$[ZnS_4]^+$, $[ZnS_4(H_2O)]^+$ [b], $[ZnS_{10}]^+$, $[ZnS_{12}]^+$

[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^[8], 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^[9]. 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 $[M(S_2)_4]$, den Pseudotetraeder $[M(S_2)_2]$, das monocyklische 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

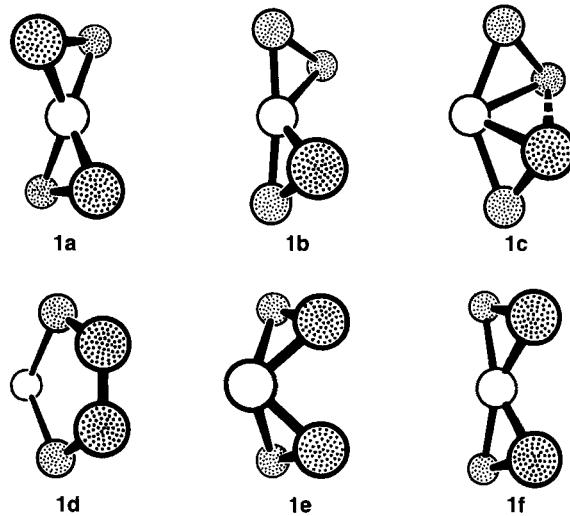


Abb. 2. Stabile Strukturen 1 für $[MS_4]^+$ -Ionen.

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° beträgt. Der Komplex **1c** weist eine sekundäre Bindung von etwa 2.5 \AA 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_s -symmetrischen Isomer **1f** ist das Metallatom annähernd rechteckig-planar umgeben, während beim ebenfalls C_s -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 kJ mol^{-1} energieärmer als das Isomer **1a**. Die Isomere **1a**, **b** sind bei Co nahezu energiegleich, **1f** ist um 20 kJ mol^{-1} weniger stabil. Beim Metall Cu schließlich ist Isomer **1d** das stabilste. Die abgesehen von den höheren Übergangsmetallen bevorzugte Koordination von η^2 - S_2 -Einheiten ist in Einklang mit der Dissoziation von S_2 -Einheiten aus $[FeS_4]^+$ durch Stoßaktivierung^[3, 4b].

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 η^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 \AA), 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_8 -

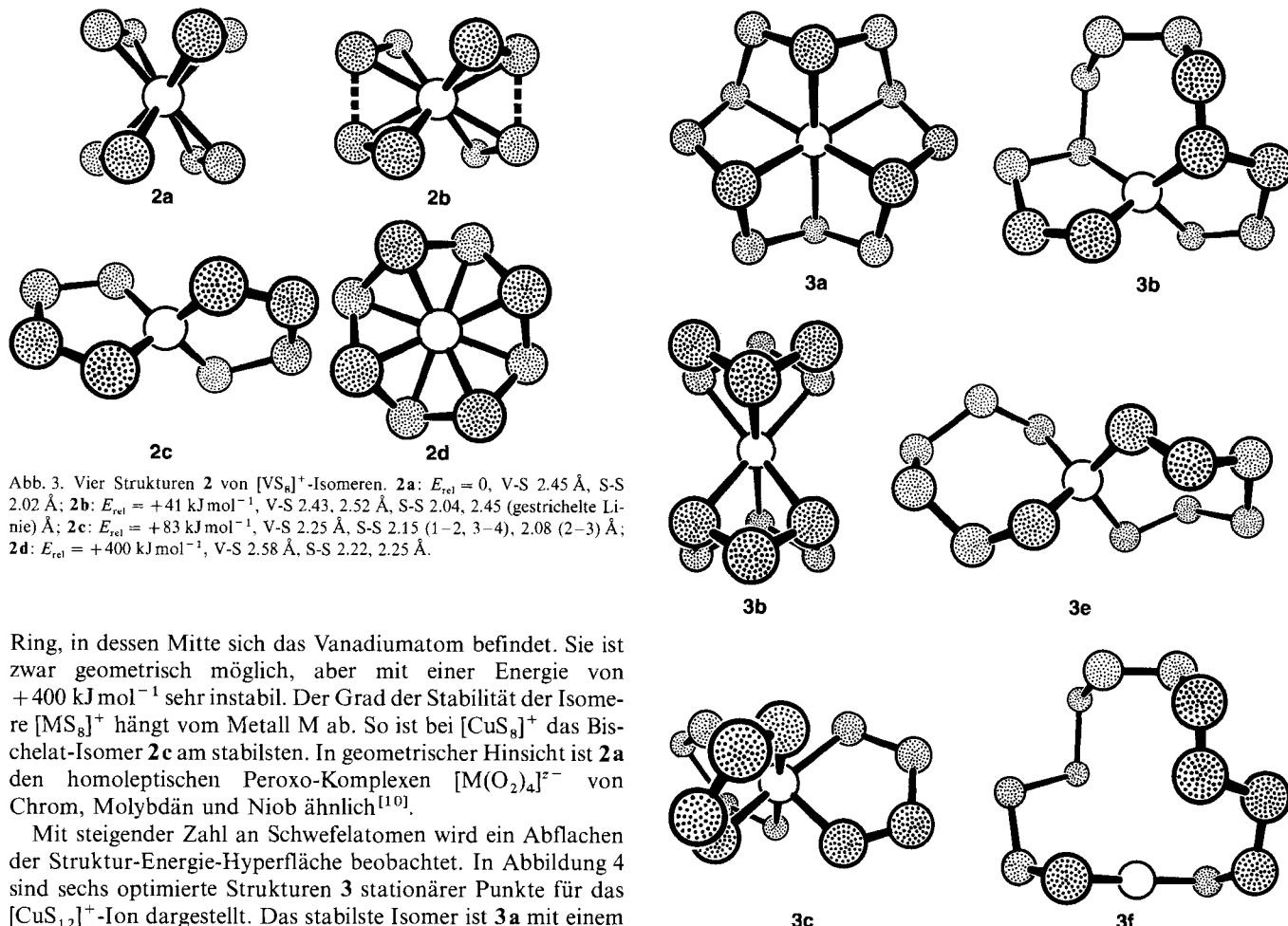


Abb. 3. Vier Strukturen 2 von $[VS_8]^{1+}$ -Isomeren. 2a: $E_{rel} = 0$, V-S 2.45 Å, S-S 2.02 Å; 2b: $E_{rel} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$, V-S 2.43, 2.52 Å, S-S 2.04, 2.45 (gestrichelte Linie) Å; 2c: $E_{rel} = +83 \text{ kJ mol}^{-1}$, V-S 2.25 Å, S-S 2.15 (1-2, 3-4), 2.08 (2-3) Å; 2d: $E_{rel} = +400 \text{ kJ mol}^{-1}$, 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 $[MS_8]^{1+}$ hängt vom Metall M ab. So ist bei $[CuS_8]^{1+}$ das Bis-chelat-Isomer 2c am stabilsten. In geometrischer Hinsicht ist 2a den homoleptischen Peroxo-Komplexen $[M(O_2)_4]^{2-}$ von Chrom, Molybdän und Niob ähnlich^[10].

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 $[CuS_{12}]^{1+}$ -Ion dargestellt. Das stabilste Isomer ist 3a mit einem sechsfach koordinierten Cu-Atom inmitten eines *cyclo-S₁₂*-Rings. Zwei weitere Isomere mit sechsfach koordiniertem Kupferatom sind 3b mit zwei *cyclo-S₆*-Liganden (1,3,5-Koordination) bei einer relativen Energie von $+19 \text{ kJ mol}^{-1}$ und 3c, ein Tris-S₄-Chelatkomplex ($+76 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die vierfache Koordination des Kupferzentrums findet sich in 3d mit einem einzelnen chelatisierenden S₁₂-Liganden (1,4,9,12-Koordination) und 3e mit zwei S₆-Chelatliganden. Die relativen Energien betragen $+34$ bzw. $+86 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das Isomer 3f ist ein CuS₁₂-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 S_y-Ketten hier weniger stabil als Strukturen, in denen eine maximale Zahl an S-S-Bindungen vorliegt.

Für das $[CuS_{16}]^{1+}$ -Ion ist in Analogie zum $[Ag(S_8)_2]^{1+}$ -Ion, das mit AsF_6^- kristallisiert^[11], eine Sandwich-Struktur wahrscheinlich, in der sich das Cu⁺-Ion zwischen zwei S₈-Ringen befindet. Ein interessanter alternativer Strukturtyp für die Ionen $[CuS_{16}]^{1+}$ und $[CuS_{13}]^{1+}$ wäre folgender: Cu⁺ paßt sich – wenn es tetraedrisch koordiniert ist – gut in *cyclo-S₁₆* ein, wobei vier miteinander verbundene CuS₆-Ringe mit vielen möglichen Konformationen entstehen. Das Entfernen der zentralen S₃-Einheit eines der Ringe ergibt eine Chelat-Struktur für das $[CuS_{13}]^{1+}$ -Ion mit derselben tetraedrischen Koordination.

Die Verbindungen zwischen dieser neuartigen Metallo-/Metallapolysulfan-Chemie und den von Rauchfuss et al.^[12] beschriebenen Reaktionen von Metallen mit S₈ sowie den Strukturen von Metallkomplexen der Polythiacycloalkane^[13, 14] sollten nicht übersehen werden. Der Unterschied zu diesen Arbeiten besteht darin, daß bei den $[MS_8]^{1+}$ -Ionen sämtliche metallhalti-

Abb. 4. Die optimierten Strukturen von sechs $[CuS_{12}]^{1+}$ -Isomeren. 3a: $E_{rel} = 0$, Cu-S 2.77 Å, S-S (alternierend) 2.09, 2.25 Å; 3b: $E_{rel} = +19 \text{ kJ mol}^{-1}$, Cu-S 2.78 Å, S-S 2.16 Å; 3c: $E_{rel} = +76 \text{ kJ mol}^{-1}$, Cu-S 2.60 Å, S-S 1.97, 2.30 Å; 3d: $E_{rel} = +34 \text{ kJ mol}^{-1}$, Cu-S 2.34, 2.53 Å; 3e: $E_{rel} = 2.30 \text{ Å}$; 3f: $E_{rel} = +83 \text{ kJ mol}^{-1}$, 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^[15-17] 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*, 169–179; 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] Niedrigerenergetische Elektronenstoß-Massenspektren der Schwefelatmosphäre zeigten einen Gehalt von mehr als 80 % S₈ mit Spuren von S₅⁺ und S₆⁺; H. M. Fales, Q.-L. Pu, R. T. Mason, L. K. Pannel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *106*, 273–281.

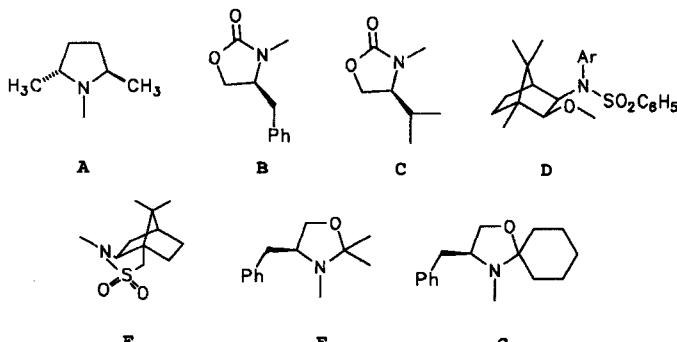
- [7] Nach 50 s sind immer noch nicht umgesetzte Zn^{+} -Ionen vorhanden. Die relevanten Ionisierungsenergien betragen für Zn 9.4 eV und für S_8 9.04 eV. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [8] Programm DMol, V. 2.3, Biosys 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.

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 $SOCl_2$), 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 Auxiliar **A–H** wurde nach einer Vorschrift von Masamune^[5] hergestellt. Zur Herstellung von **1c** und **1d** wurden zunächst die entsprechend substituierten Ethylmalonate aus Diethylmalonat durch Kon-



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



densation mit Aceton (mit $ZnCl_2$ in Ac_2O)^[6a], nachfolgende Addition von Methyl- bzw. Ethylmagnesiumiodid in Gegenwart von $CuCl$ ^[6a] und anschließende partielle Hydrolyse^[6b] 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 Auxiliar **B**^[7] ließ sich der Ethylester nicht selektiv hydrolysieren^[8]. 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

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^[1]. 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 entfernter C-Atomen der Carbonsäure bleibt dabei erhalten, während sie am C2-Atom vollständig verloren geht^[2]. 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^[3]. Kürzlich wurden auch diastereoselektive Cyclisierungen durch Kupplung photochemisch erzeugter Radikale beschrieben^[4].

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 Auxiliar mit den Cosäuren **2** elektrolysiert. Es werden sieben Auxiliare

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. B. Klotz-Berendes, Dr. M. Grehl^[1+], Dr. R. Fröhlich^[1+]
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.