

Berechnungen:<sup>[9–11]</sup> Sie ergaben C–O-Abstände von 147.8 bis 149.3 pm und C=O-Abstände von 121.5 bis 124.0 pm; für den C–O–C-Bindungswinkel werden Werte von 121.3 bis 124.5° vorausgesetzt.<sup>[11]</sup> Beim Kation **3** sind sowohl der C(2)–O(1)–C(1)-Bindungswinkel als auch die C–O-Bindungslängen mit den durch ab-initio-Methoden ermittelten Werten vergleichbar.<sup>[11]</sup> Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei **3** um ein Oxocarbeniumion handelt.

## Experimentelles

H<sub>2</sub>CO wurde nach Lit.<sup>[12]</sup> hergestellt und gereinigt; AsF<sub>5</sub> wurde aus den Elementen hergestellt und durch fraktionierende Kondensation gereinigt; SbF<sub>5</sub> wurde fraktionierend destilliert und HF mit Fluor getrocknet.<sup>[13]</sup>

In einem KEL-F-Reaktor wurden 3 mmol MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) in ca. 5 g HF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei –196 °C 3 mmol H<sub>2</sub>CO aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf –40 °C erwärmt. Anschließend wurden die überschüssigen Substanzen bei –78 oder –40 °C im dynamischen Vakuum entfernt. Die Verbindungen **3**–MF<sub>6</sub> blieben als farblose Feststoffe zurück.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon T64000, Ar<sup>+</sup>-Laser (λ = 514.5 nm) Spectra Physics; IR: Bruker IFS 113v; NMR: Bruker DPX300.

Eingegangen am 11. Juli 1997 [Z10676]

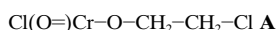
**Stichwörter:** Formaldehyd • Monofluormethanol • Oxonium-Ionen • Schwingungsspektroskopie • Supersäuren

- [1] G. A. Olah, D. H. O'Brien, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3582–3586.
- [2] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 781–782.
- [3] G. A. Olah, S. Yu, G. Liang, G. D. Mateescu, M. R. Bruce, D. J. Donovan, M. Arvanaghi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 571–577.
- [4] G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Vankar, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1958–1961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 1875–1877.
- [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1982**.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**–AsF<sub>6</sub>: Kristalle aus HF, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 632.0(4), *b* = 1101.5(11), *c* = 1031.5(6) pm, β = 107.51(5)°, *V* = 684.8(9) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 2.425 g cm<sup>–3</sup>, Kristallabmessungen 0.20 × 0.19 × 0.12 mm<sup>3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 71.073 pm), 2θ/ω-Scans, 2θ<sub>max</sub> = 50.0°, *T* = 171 K, 2910 gemessene Reflexe, 1199 unabhängige Reflexe, 996 bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe, σ-Schranke 2.0, Lp- und Absorptionskorrektur durch ψ-Scans, μ = 5.035 mm<sup>–1</sup>, min./max. Transmission 0.78/0.91, Strukturlösung: Patterson-, Differenz-Fourier-Synthese, SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, 114 freie Parameter, Wasserstoffatome experimentell aus Δ*F* bestimmt und verfeinert, *R* = 0.0485, *wR* = 0.1194, *R* = Σ ||*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>|| / Σ |*F*<sub>o</sub>|, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen *F*<sup>2</sup> für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = 0.787/–0.980 e Å<sup>–3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407344 angefordert werden.
- [7] U. Blukis, P. H. Kasai, R. J. Meyers, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2753–2760.
- [8] K. Takagi, T. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, *18*, 1174–1175.
- [9] F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7526–7530.
- [10] D. Farcasiu, J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4906–4911.
- [11] R. J. Woods, C. W. Andrews, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 850–858.
- [12] I. F. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2821–2826.
- [13] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 648–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 643–644.

## Matrixisolierung und Charakterisierung eines reaktiven Intermediates bei der Olefinoxidation mit Chromylchlorid\*\*

Christian Limberg,\* Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel

Obwohl die Oxidation von organischen Verbindungen mit Cr<sup>VI</sup>-Verbindungen schon immer ein respektables Werkzeug in den Händen der Chemiker war, blieben der Reaktionsverlauf und die Natur der Intermediate vielfach unbekannt. So wird der Mechanismus der C–H-Aktivierung bei der Etard-Reaktion aus dem Jahre 1877<sup>[1]</sup> im Detail erst seit 1995 verstanden.<sup>[2]</sup> Für die Olefinoxidation mit Chromylchlorid CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind in der Vergangenheit komplexe Mechanismen formuliert worden, die die Produktvielfalt dieses Reaktionstyps anhand unterschiedlichster Intermediate (z. B. Chromaoxetane, Chromalkoxide und Epoxidkomplexe), von denen allerdings bis heute keines nachgewiesen werden konnte, erklären sollten.<sup>[3, 4]</sup> Das Auftreten von Carbonylverbindungen im Produktspektrum wurde teilweise mit Umlagerungsreaktionen bestimmter Endprodukte bei der Aufarbeitung erklärt,<sup>[3, 5]</sup> während jüngere Arbeiten die Bedeutung intermediärer Chromkomplexe dieser Carbonylverbindungen unterstreichen. So entsteht bei der Reaktion des CrO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions mit Ethylen im Massenspektrometer nachweislich O=Cr<sup>+</sup>...O=CHCH<sub>3</sub>.<sup>[6]</sup> Ziel der hier beschriebenen Matrixexperimente war die Isolierung von Intermediaten bei der Olefinoxidation mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, um dadurch gesicherte Informationen über den wirksamen Reaktionsmechanismus zu erhalten. Die Studien begannen mit dem einfachsten Olefin, Ethylen, und zunächst war es wichtig, dessen Produkte bei der Reaktion mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter thermischen Bedingungen zu kennen. Die Umsetzung von Ethylen mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –80 °C in Dichlormethan liefert nach der Isolierung des resultierenden Etard-Komplexes und dessen Aufarbeitung mit nassem Acetonitril hauptsächlich 2-Chlorethanol. Dementsprechend könnte man CrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-Fragmente im Etard-Komplex und damit **A** als eventuelles Intermediat postulieren.



Im nächsten Schritt wurde CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Ethylen/Argon-Mischung cokondensiert, die resultierende Matrix mit Licht der Wellenlänge 411 nm (Aktivierung des Cl → Cr-CT-Überganges)<sup>[7]</sup> bestrahlt und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt.<sup>[8]</sup> Aus den dabei erhaltenen, in Abbildung 1 dargestellten Spektren folgt, daß in guter Ausbeute (ca. 40 %) ein Produkt entsteht, welches im Cr=O-Bereich

[\*] Dr. C. Limberg  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/545707  
E-mail: Limberg@sun0.urz.uni-heidelberg.de  
Dr. R. Köppe, Prof. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe

[\*\*] C. L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Habilitanden-Stipendien und Sachmittel sowie Professor G. Huttner für seine großzügige Unterstützung.

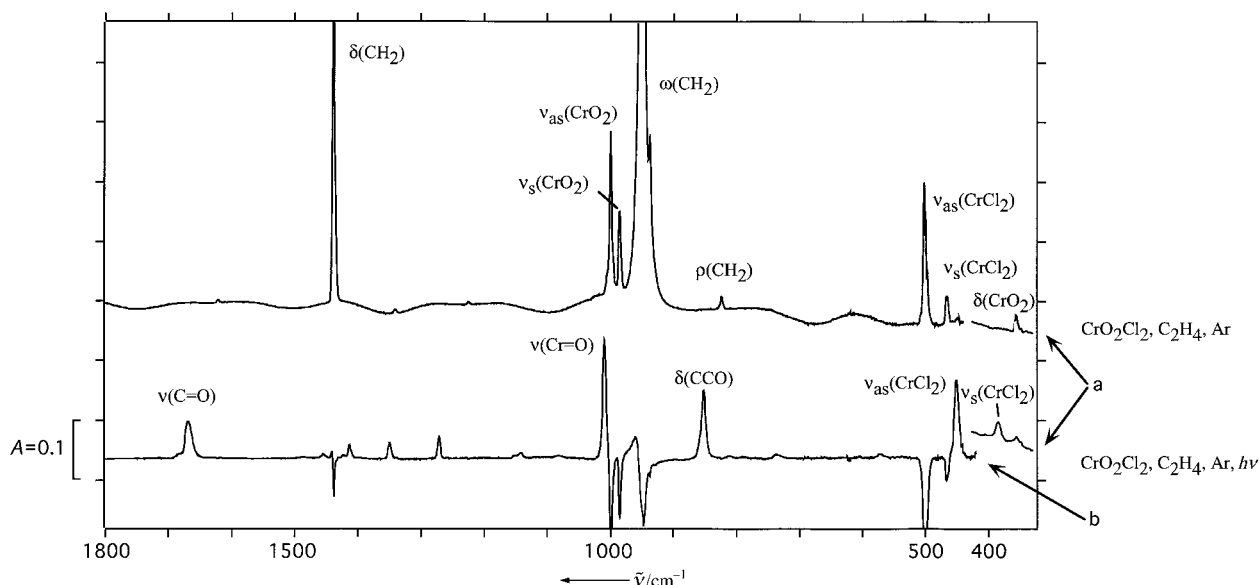
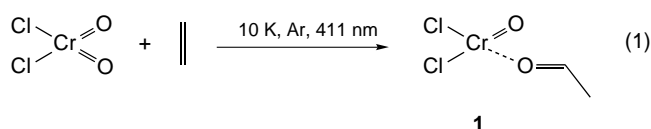


Abb. 1. IR-Spektren von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in einer Ethylen/Argon(4/96)-Matrix bei 10 K im Bereich von 1800–330  $\text{cm}^{-1}$ ; obere Spur: Absolutspektrum (a) nach 15 min Aufdampfen der Ausgangsmischung. Untere Spur: Differenzspektrum (b) nach 10 min Bestrahlen mit  $\lambda = 411 \text{ nm}$  sowie Absolutspektrum (a) für den Bereich unterhalb von 400  $\text{cm}^{-1}$ , um einen Eindruck vom Umsatz bei der Reaktion zu vermitteln. Wenn Banden des Ausgangsspektrums mit neugebildeten Banden überlappen, können sich bei der Differenzbildung die Intensitätsverhältnisse leicht verschieben.

eine intensive Bande bei 1009  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, die auf das Vorhandensein von nur *einer*  $\text{Cr}=\text{O}$ -Bindung schließen läßt. Im  $\text{Cr}-\text{Cl}$ -Bereich findet man zwei Banden bei 452 und 385  $\text{cm}^{-1}$ , die nahelegen, daß das  $\text{CrCl}_2$ -Fragment während der Reaktion erhalten geblieben ist, wodurch **A** bereits als Produkt ausgeschlossen werden kann. Diese Befunde sprechen vielmehr für das Teilchen  $\text{O}=\text{CrCl}_2$  als anorganische Komponente des Produktes der Umsetzung, und konsequenterweise muß  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ein O-Atom auf das organische Edukt Ethylen übertragen haben. Auf die Konstitution des resultierenden organischen Produktes liefert eine neue Bande bei 1669  $\text{cm}^{-1}$  einen deutlichen Hinweis. Diese muß zu einer Carbonylverbindung gehören, deren  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande durch Komplexierung an ein Lewis-saures Zentrum zu kleinen Wellenzahlen verschoben ist (die Bildung von – oft auch nur schwachen – Komplexen nach Photoreaktionen in Edelgas-Matrices wird häufig beobachtet<sup>[9]</sup>). Durch Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit konnte weiterhin gezeigt werden, daß nur ein Ethylen-Äquivalent an der Reaktion beteiligt ist, so daß das organische Produkt eine Carbonylverbindung mit einer  $\text{C}_2$ -Einheit sein muß ( $\text{O}=\text{CH}_2$  kann als Produkt ausgeschlossen werden<sup>[10]</sup>). Allein Acetaldehyd erfüllt diese Bedingungen, weshalb dem Produkt des Matrixexperimentes die in Gleichung (1) dargestellte Konnektivität **1**

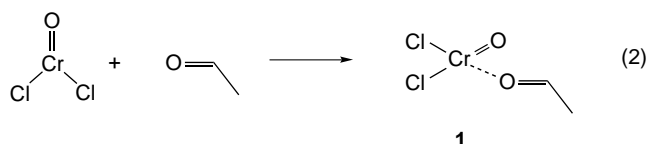


zukunft kommen muß. Um diese weiter zu beweisen, wurde durch Einsatz von  $[\text{D}_4]$ Ethylen die deuterierte Version von **1** synthetisiert, deren IR-Spektrum im Vergleich zum Spektrum

der nichtdeutierten Verbindung alle Veränderungen zeigt, die nach obiger Interpretation zu erwarten sind: Sämtliche Banden, die zuvor dem  $\text{O}=\text{CrCl}_2$ -Fragment zugeordnet worden waren, verbleiben exakt an ihren Positionen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß dieses Teilchen unabhängig schwingt. Die Carbonylbande verschiebt sich leicht ( $\Delta\tilde{\nu} = 18 \text{ cm}^{-1}$ ), da in geringem Maße C-H-Schwingungen (z.B.  $\delta(\text{CH})$ ) einkoppeln, und alle weiteren Banden zeigen wegen ihres hohen C-H-Schwingungsanteils starke Verschiebungen. Verwendet man  $^{18}\text{O}_2\text{CrCl}_2$ <sup>[11]</sup> zur Synthese des  $^{18}\text{O}$ -Isotopomers von **1**, verschieben sich lediglich drei Banden signifikant: die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - ( $\Delta\tilde{\nu} = 29 \text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\nu(\text{Cr}=\text{O})$ -Bande (43  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie eine weitere Bande bei 852  $\text{cm}^{-1}$  (26  $\text{cm}^{-1}$ ), der nach diesem Experiment hauptsächlich ein  $\delta(\text{CCO})$ -Charakter zugeordnet werden kann. Die restlichen Banden wandern nur marginal. Die Reaktion des gemischten Isotopomers  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{CrCl}_2$  führt nicht zu neuen Banden und beweist somit nochmals die Anwesenheit von nur einer  $\text{Cr}=\text{O}$ -Bindung in **1**.

All diese Befunde legen **1** als Produkt der Matrixexperimente bereits schlüssig fest, jedoch waren zusätzlich Rechnungen – zum einen im Hinblick auf die Struktur von **1** und zum anderen, um Informationen über theoretisch zu erwartende Schwingungsfrequenzen zu erhalten – von Interesse. Da DFT-Rechnungen (B3LYP, LanL2DZ, G94)<sup>[12]</sup> gute Ergebnisse für die Struktur von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  lieferten (die Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von denen der Struktur in der Gasphase<sup>[13]</sup> betrugen maximal 0.03 Å bzw. 2°), wurden sie auch bei **1** angewendet. Nach ihnen liegt die stabilste *syn*-Konformation energetisch nur geringfügig (5.1  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) über der stabilsten *anti*-Konformation und ist damit die wahrscheinlichste Anordnung des Produktes ausgehend von einem potentiell im Primärschritt gebildeten Chromaoxetan.<sup>[4]</sup> Da letztere Zwischenstufe jedoch nie bewiesen wurde und Konformere sich in der Matrix ohnehin

photochemisch ineinander umwandeln können, kann eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Struktur nicht getroffen werden. Beide zeigen die Merkmale, die man aufgrund der experimentellen IR-Spektren erwartet: Die Cr=O-Bindung ist kürzer als in CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und auch die Bindung an das Acetaldehyd-Sauerstoffatom ist sehr stark (fast im Bereich von Cr-O-Einfachbindungen<sup>[14]</sup>), woraus zugleich folgt, daß  $\nu(\text{C=O})$  signifikant zu kleinen Wellenzahlen verschoben sein muß (beobachtet:  $\Delta\tilde{\nu} = 52 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber freiem Acetaldehyd<sup>[15]</sup>). Die Enthalpie für Reaktion (1) wurde zu  $-157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet, wobei die Reaktion (2)

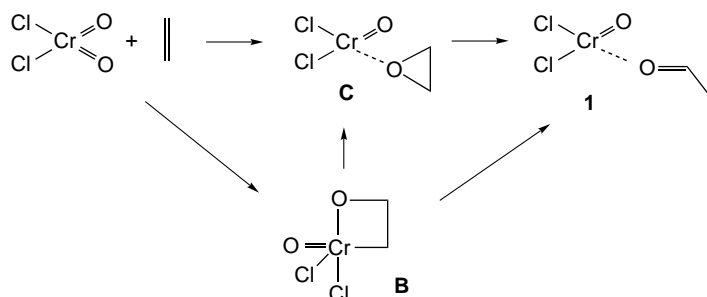


bereits mit  $-144.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm verläuft und damit die Produktbildung auch vom energetischen Standpunkt her erklärt. Schwingungsfrequenzrechnungen ergaben, daß sich die IR-Spektren verschiedener Konformere im Vergleich mit dem Fehler, der bei den Rechnungen auftritt, nur wenig unterscheiden,<sup>[16]</sup> so daß die Zuordnung eines bestimmten Konformers zum experimentellen Spektrum nicht möglich ist. Wie aus Tabelle 1 am Beispiel der stabilsten *syn*-Konformation von **1** hervorgeht, kann das erhaltene Bandenmuster jedoch qualitativ recht gut reproduziert werden. Die für das <sup>18</sup>O-Isotopomer berechneten Bandenverschiebungen, bei deren Bestimmung sich zuvor gemachte Fehler naturgemäß auslöschen, stimmen sogar ausgezeichnet mit den experimentell beobachteten überein. Lediglich in einem Fall ( $852 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde eine zu große Wellenzahl erhalten.

Besonders hervorzuheben ist das Oxochromdichlorid-Molekül in **1** mit Chrom in der seltenen Oxidationsstufe +IV. Diesem war bisher vielfach eine große Bedeutung als Intermediat bei Oxidationen mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugemessen worden.<sup>[3, 4, 17]</sup> Durch die hier beschriebenen Experimente ist nun erstmals die Isolierung und Charakterisierung dieses Teilchens – komplexiert durch Acetaldehyd – gelungen.

Die Tatsache, daß zwischen den Edukten und **1** ein Primärprodukt liegen muß, welches unter H-Wanderung

umlagert, führt zur Frage nach dem Mechanismus der Bildung von **1**. Prinzipiell könnte es sich bei diesem Primärprodukt um ein Chromaoxetan **B** handeln, aus welchem photochemisch ein Diradikal  $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$  erzeugt würde, für das wiederum experimentelle Daten und MO-Berechnungen eine Isomerisierung zu Acetaldehyd favorisieren.<sup>[18]</sup> Wahrscheinlicher ist jedoch die intermediäre Bildung des in Schema 1 gezeigten



Schema 1. Denkbare Mechanismen für die Bildung von **1**.

Oxiranadduktes **C** – entweder direkt aus den Edukten oder über **B** –, welches bereits früher Erwähnung als Intermediat gefunden hat<sup>[4]</sup> und zu **1** isomerisieren könnte. Solche Lewis-Säure-katalysierten Umlagerungen von Oxiranen in Carbo-nylverbindungen sind aus der präparativen Chemie hinreichend bekannt,<sup>[19]</sup> und es ist sehr gut möglich, daß im vorliegenden Fall die benötigte Aktivierungsenergie photochemisch statt thermisch zugeführt wurde.<sup>[20]</sup> Um die Rolle von **1** bei der Reaktionsführung unter inerten Bedingungen und Bestrahlung mit der beim thermischen Experiment in Beziehung zu setzen, wurde versucht, die Befunde in die präparative Chemie zu übertragen. Wie bereits erwähnt, wird nach der Reaktion von Ethylen mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-50^\circ\text{C}$  ohne Bestrahlung und der Dekomplexierung des anfallenden Etard-Komplexes hauptsächlich Chloretanol isoliert. Aber auch Acetaldehyd wird im Produktspektrum gefunden (5%), welches seinen Ursprung prinzipiell in **1**, eingebaut in den Etard-Komplex, haben könnte. Werden nun die Matrix-Bedingungen dadurch simuliert, daß die beiden Reaktanten bei  $-80^\circ\text{C}$  in einem Freon-Gemisch gelöst werden und die Lösung anschließend zur Glasbildung auf  $77 \text{ K}$  abgeschreckt wird, beobachtet man nach der Bestrahlung bei dieser

Tabelle 1. Experimentell nach der Bestrahlung einer Cr<sup>16</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- oder Cr<sup>18</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-haltigen Ethylen/Argon(4/96)-Matrix gemessene und mit der Kombination B3LYP/LanL2DZ berechnete Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  (in Klammern relative Intensitäten *I*, keine Skalierung) des stabilsten *syn*-Konformers von **1** (<sup>16</sup>O bzw. <sup>18</sup>O-Isotopomer). Die letzte Spalte zeigt eine qualitative Zuordnung, die auf den Rechnungen und den Isotopenverschiebungen basiert.

Cr <sup>16</sup> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cr <sup>18</sup> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$\Delta\tilde{\nu}(\text{^{16}O} - \text{^{18}O})$	ber. <b>1</b> ( <sup>16</sup> O) ( <i>I</i> )	ber. $\Delta\tilde{\nu}(\text{^{16}O} - \text{^{18}O})$	Zuordnung
1669	1640	29	1651 (0.58)	26	$\nu(\text{C=O})/\nu(\text{CC})/\delta(\text{CH})$
1453	1453	0	1492 (0.15)	0	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1413	1408	5	1483 (0.26)	4	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1349	1349	0	1434 (0.37)	1	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\delta(\text{CH})$
1271	1266	5	1418 (0.09)	7	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\delta(\text{CH})$
1141	1141	0	1166 (0.18)	1	$\nu(\text{CC})/\delta(\text{CCO})$
1009	966	43	1104 (1.00)	47	$\nu(\text{Cr=O})$
852	826	26	932 (0.12)	6	$\delta(\text{CCO})$
			809 (0.08)	0	$\tau_{\text{r}}(\text{CH}_3), \delta(\text{CH})$
			535 (0.12)	11	$\delta(\text{CrOC})$
452	451	1	425 (0.85)	0	$\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$
385	379	6	362 (0.15)	7	$\nu_{\text{s}}(\text{CrCl}_2)$

Temperatur einen Anstieg des Acetaldehyd-Anteiles unter den Oxidationsprodukten auf 35 %, vergleichbar in etwa mit der beim Matrixexperiment erzielten Ausbeute.<sup>[21]</sup> Folglich wird **1** auch bei der thermischen Reaktion von Ethylen mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  intermediär von Bedeutung sein. Andere Olefine werden thermisch von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  quantitativ zu Carbonylverbindungen oxidiert,<sup>[3]</sup> so daß in diesen Fällen eventuell ein zu **1** analoges Intermediat eine größere Rolle spielt, obwohl natürlich auch andere Mechanismen für die Bildung der Carbonylverbindungen denkbar sind.<sup>[5]</sup>

Mit dieser Arbeit ist es somit erstmals gelungen, ein Intermediat bei einer Olefinoxidation mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  zu isolieren, welches auch das Auftreten von Carbonylverbindungen bei diesem Reaktionstyp erklären könnte.

Eingegangen am 8. August 1997 [Z10808]

**Stichwörter:** Chrom • Ethylen • Matrixisolation • Oxygenierungen • Zwischenstufen

- [1] A. L. Etard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, 84, 127–129.
- [2] G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1855–1868; *ibid.* **1995**, 117, 7139–7156.
- [3] M. A. Etard, H. M. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1893**, 116, 434–437; S. J. Cristol, K. R. Eilar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4353–4356; R. A. Stairs, D. G. M. Diaper, A. L. Gatzke, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1059–1064; F. Freeman, P. J. Cameran, R. H. Dubois, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3970–3972; F. Freeman, R. H. Dubois, N. J. Yamachika, *Tetrahedron* **1969**, 25, 3441–3446; F. Freeman in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**, Kap. 2, S. 41–118.
- [4] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120–3128.
- [5] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 185–186.
- [6] A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9941–9952.
- [7] J. P. Jasinski, S. L. Holt, J. H. Wood, L. B. Asprey, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 757–771.
- [8] Die Photolysen wurden mit einer 200-W-Hg-Hochdrucklampe in Kombination mit Interferenzfiltern durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-113-V-FT-IR-Spektrometer im Bereich von 4000–400 oder 1000–200  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.
- [9] R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 77–127.
- [10] M. J. Almond, A. J. Downs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 809–817; H. Khoshkhoo, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta A* **1973**, 29, 603–612.
- [11] Die Synthese von  $^{18}\text{O}_2\text{CrCl}_2$  gelang ausgehend von wasserfreiem  $\text{CrCl}_3$  durch Umsetzung mit  $\text{Na}^{18}\text{OH}$ , Oxidation mit  $\text{Cl}_2$  und Behandlung des resultierenden Chromates mit wasserfreier  $\text{HCl}$  im Überschuß. Die Anreicherung betrug ca. 70–80 %. IR-Daten von  $\text{Cr}^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Cr}^{18}\text{O}^{16}\text{OCl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 960$  (992) [ $\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_2)$ ], 943 (951) [ $\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_2)$ ], 502 [ $\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$ ], 461 [ $\nu_{\text{s}}(\text{CrCl}_2)$ ]  $\text{cm}^{-1}$ .
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [13] C. J. Marsden, L. Hedberg, K. Hedberg, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1115–1118.
- [14] P. Stavropoulos, N. Bryson, M.-T. Youinou, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1807–1811.
- [15] C. O. Della Védova, O. Sala, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 505–507.
- [16] Die Tatsache, daß einige der berechneten Banden um ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  von den experimentell gefundenen abweichen, ist nicht ungewöhnlich für derartige Rechnungen und hat ihre Ursache vermutlich in geringen Abweichungen der berechneten von der realen Struktur: Eine mit B-P-Funktional und SV(P)-Basissätzen (Turbomol [R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169]) berechnete Struktur von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  beschreibt die reale Struktur fast ideal ( $\Delta r < 0.01$  Å,  $\Delta(\text{Winkel}) < 1^\circ$ ), und somit ist diese Funktional/Basissatz-Kombination als geeigneter zur Strukturbestimmung (eine Schwingungsfrequenzberechnung ist nicht möglich) zu erachten als die Kombination B3LYP/LanL2DZ. Die daher als verlässlicher einzustufende B-P/SV(P)-Struktur von **1** differiert wiederum geringfügig ( $\Delta r < 0.05$  Å,  $\Delta(\text{Winkel}) < 4^\circ$ ) von der B3LYP/LanL2DZ-Struktur, die der IR-Spektrenberechnung zugrundeliegt, was sich bei der Berechnung recht drastisch auswirken kann. Entsprechend werden die gleichen Abweichungen von den experimentellen Werten auch in dem mit der Kombination B3LYP/LanL2DZ berechneten IR-Spektrum von Chromylchlorid selbst gefunden. Zur DFT-Struktur- und -Schwingungsfrequenzberechnung für  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  vgl. auch: M. Torrent, P. Gili, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9499–9510. Frequenzunterschiede für die stabilsten *syn*- und *anti*-Konformationen:  $\nu_{\text{s}}(\text{CrCl}_2)$ : 10,  $\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$ : 6,  $\delta(\text{CCO})$ : 18,  $\nu(\text{Cr=O})$ : 20,  $\nu(\text{C=O})$ : 1  $\text{cm}^{-1}$ ; der maximale Unterschied wurde für eine Bande ermittelt, die für *syn*-**1** bei 535, für *anti*-**1** jedoch bei 576  $\text{cm}^{-1}$  liegen soll, die aber von so geringer Intensität ist, daß sie im experimentellen Spektrum nicht beobachtet wird; die berechneten Intensitätsverhältnisse der Banden unterscheiden sich nicht signifikant.
- [17] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3287–3294.
- [18] A. Lifshitz, H. Ben-Hamon, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1782–1787; J. G. Serafin, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6019–6026; F. W. McLafferty, *Science (Washington DC)* **1990**, 247, 925–929.
- [19] R. O. C. Norman, J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis*, 3. Aufl., Chapman and Hall, London, **1993**, S. 590.
- [20] C. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, **1995**.
- [21] Während beim Matrixexperiment das restliche  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  unumgesetzt bleibt, reagiert freies  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  nach dem Erwärmen des Freon-Gemisches auf Temperaturen, die das Abpumpen der flüchtigen Bestandteile zulassen, vermutlich thermisch weiter, so daß auch die dabei entstehenden Verbindungen Anteil am Produktspektrum haben.

## **S<sub>4</sub>NR (R = Methyl, n-Octyl) als neuer Chelatligand in Titanocenkomplexen und erstmalige Darstellung kleiner Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen S<sub>n</sub>NR (n = 5,6)\*\***

Ralf Steudel,\* Oliver Schumann, Jürgen Buschmann und Peter Luger

In jüngerer Zeit konnten wir zeigen, daß Titanocendicarbonyl [ $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ] **1** mit S-S-Bindungen einiger Homo- und Heterocyclen unter Einschub der Titanocen-Einheit und Freisetzung der zwei CO-Liganden reagiert.<sup>[1]</sup> Auf diese Weise wurden eine Reihe neuartiger Chelatkomplexe hergestellt, die nützliche Reagentien für die Synthese kettenförmiger

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. O. Schumann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Sekr. C2  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. +30/3142-6519  
E-mail: steudel@schwefel.chem.tu-berlin.de  
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger  
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[\*\*] Schwefelverbindungen, 204. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Sonderforschungsbereich 335). – 203. Mitteilung: K. Hassenberg, R. Steudel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, im Druck.