

Berechnungen:^[9–11] 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° vorausgesagt.^[11] 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.^[11] Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei **3** um ein Oxocarbeniumion handelt.

Experimentelles

H₂CO wurde nach Lit.^[12] hergestellt und gereinigt; AsF₅ wurde aus den Elementen hergestellt und durch fraktionierende Kondensation gereinigt; SbF₅ wurde fraktionierend destilliert und HF mit Fluor getrocknet.^[13]

In einem KEL-F-Reaktor wurden 3 mmol MF₅ (M = As,Sb) in ca. 5 g HF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei –196°C 3 mmol H₂CO 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**–MF₆ blieben als farblose Feststoffe zurück.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon T64000, Ar⁺-Laser($\lambda = 514.5$ nm) Spectra Physics; IR: Bruker IFS 113v; NMR: Bruker DPX300.

Eingegangen am 11. Juli 1997 [Z10676]

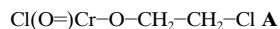
Stichwörter: Formaldehyd • Monofluormethanol • Oxonium-Ionen • Schwingungsspektroskopie • Supersäuren

- [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**, *36*, 1875–1877.
- [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1982**.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**–AsF₆: Kristalle aus HF, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 632.0(4)$, $b = 1101.5(11)$, $c = 1031.5(6)$ pm, $\beta = 107.51(5)$ °, $V = 684.8(9) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 2.425$ g cm^{–3}, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.19 \times 0.12$ mm³, MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ pm), $2\theta/\omega$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 50.0$ °, $T = 171$ K, 2910 gemessene Reflexe, 1199 unabhängige Reflexe, 996 bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe, σ -Schranke 2.0, Lp- und Absorptionskorrektur durch ψ -Scans, $\mu = 5.035$ mm^{–1}, 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 ΔF bestimmt und verfeinert, $R = 0.0485$, $wR = 0.1194$, $R = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o||$, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = 0.787/–0.980 e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinweisnummer 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^{VI}-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^[1] im Detail erst seit 1995 verstanden.^[2] Für die Olefinoxidation mit Chromylchlorid CrO₂Cl₂ 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.^[3, 4] Das Auftreten von Carbonylverbindungen im Produktspektrum wurde teilweise mit Umlagerungsreaktionen bestimmter Endprodukte bei der Aufarbeitung erklärt,^[3, 5] während jüngere Arbeiten die Bedeutung intermedialer Chromkomplexe dieser Carbonylverbindungen unterstreichen. So entsteht bei der Reaktion des CrO₂⁺-Ions mit Ethylen im Massenspektrometer nachweislich O=Cr[…]O=CHCH₃.^[6] Ziel der hier beschriebenen Matrixexperimente war die Isolierung von Intermediaten bei der Olefinoxidation mit CrO₂Cl₂, 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 CrO₂Cl₂ unter thermischen Bedingungen zu kennen. Die Umsetzung von Ethylen mit CrO₂Cl₂ 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 CrOCH₂CH₂Cl-Fragmente im Etard-Komplex und damit **A** als eventuelles Intermediat postulieren.



Im nächsten Schritt wurde CrO₂Cl₂ mit einer Ethylen/Argon-Mischung cokondensiert, die resultierende Matrix mit Licht der Wellenlänge 411 nm (Aktivierung des Cl → Cr-CT-Überganges)^[7] bestrahlt und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt.^[8] 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.

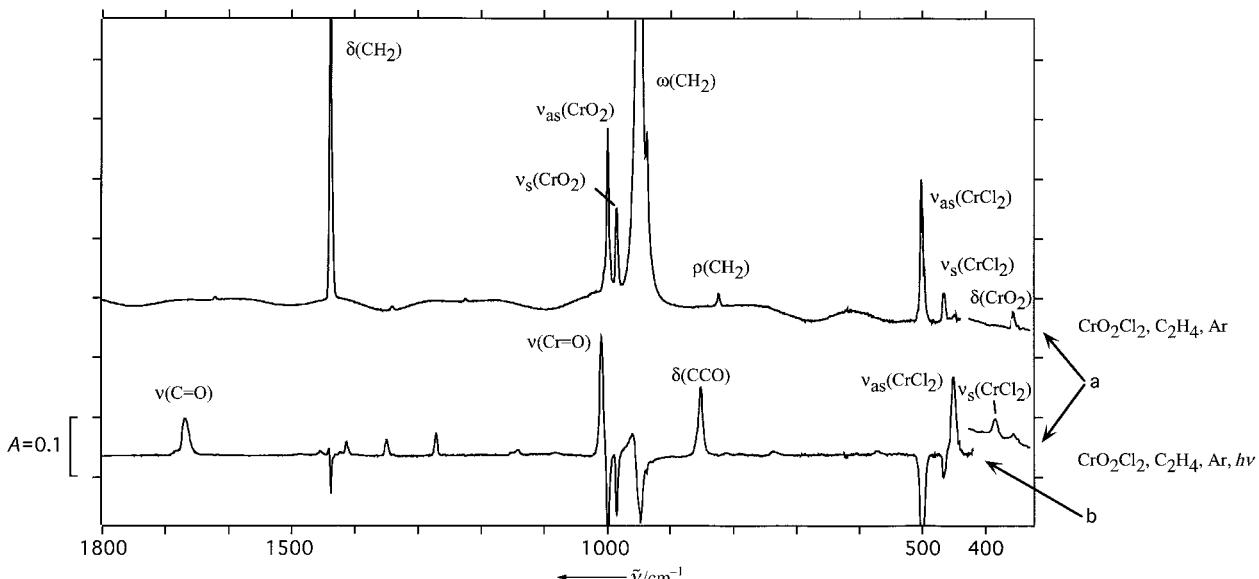
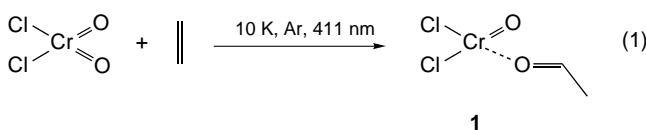


Abb. 1. IR-Spektren von CrO_2Cl_2 in einer Ethylen/Argon(4/96)-Matrix bei 10 K im Bereich von $1800\text{--}330\text{ cm}^{-1}$; obere Spur: Absoluspektrum (a) nach 15 min Aufdampfen der Ausgangsmischung. Untere Spur: Differenzspektrum (b) nach 10 min Bestrahlen mit $\lambda = 411\text{ nm}$ sowie Absoluspektrum (a) für den Bereich unterhalb von 400 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 cm^{-1} zeigt, die auf das Vorhandensein von nur *einer* Cr=O-Bindung schließen läßt. Im Cr-Cl-Bereich findet man zwei Banden bei 452 und 385 cm^{-1} , die nahelegen, daß das 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 CrO_2Cl_2 ein O-Atom auf das organische Edukt Ethylen übertragen haben. Auf die Konstitution des resultierenden organischen Produktes liefert eine neue Bande bei 1669 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-Matrizen wird häufig beobachtet^[9]). 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 C_2 -Einheit sein muß ($\text{O}=\text{CH}_2$ kann als Produkt ausgeschlossen werden^[10]). Allein Acetaldehyd erfüllt diese Bedingungen, weshalb dem Produkt des Matrixexperimentes die in Gleichung (1) dargestellte Konnektivität 1

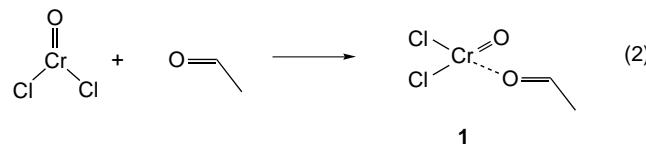


zukommen muß. Um diese weiter zu beweisen, wurde durch Einsatz von $[D_4]Ethylen$ die deuterierte Version von **1** synthetisiert, deren IR-Spektrum im Vergleich zum Spektrum

der nichtdeuterierten Verbindung alle Veränderungen zeigt, die nach obiger Interpretation zu erwarten sind: Sämtliche Banden, die zuvor dem O=CrCl₂-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 ¹⁸O₂CrCl₂^[11] zur Synthese des ¹⁸O-Isotopomers von **1**, verschieben sich lediglich drei Banden signifikant: die $\nu(\text{C}=\text{O})$ - (Δ $\tilde{\nu} = 29 \text{ cm}^{-1}$) und die $\nu(\text{Cr}=\text{O})$ -Banden (43 cm⁻¹) sowie eine weitere Bande bei 852 cm⁻¹ (26 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 ¹⁸O¹⁶O¹⁶CrCl₂ führt nicht zu neuen Banden und beweist somit nochmals die Anwesenheit von nur einer Cr=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)^[12] gute Ergebnisse für die Struktur von CrO₂Cl₂ lieferten (die Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von denen der Struktur in der Gasphase^[13] betragen maximal 0.03 Å bzw. 2°), wurden sie auch bei **1** angewendet. Nach ihnen liegt die stabilste *syn*-Konformation energetisch nur geringfügig (5.1 kJ mol⁻¹) über der stabilsten *anti*-Konformation und ist damit die wahrscheinlichste Anordnung des Produktes ausgehend von einem potentiell im Primärschritt gebildeten Chromaoxetan.^[4] 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_2Cl_2 , und auch die Bindung an das Acetaldehyd-Sauerstoffatom ist sehr stark (fast im Bereich von Cr-O-Einfachbindungen^[14]), woraus zugleich folgt, daß $\nu(\text{C}=\text{O})$ signifikant zu kleinen Wellenzahlen verschoben sein muß (beobachtet: $\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber freiem Acetaldehyd^[15]). Die Enthalpie für Reaktion (1) wurde zu $-157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, wobei die Reaktion (2)

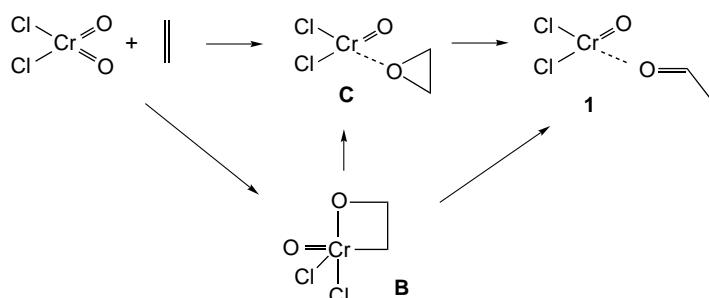


bereits mit $-144.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm verläuft und damit die Produktbildung auch vom energetischen Standpunkt her erklärt. Schwingungsfrequenzrechnungen ergaben, daß sich die IR-Spektren verschiedener Konformere im Vergleich mit dem Fehler, der bei den Rechnungen auftritt, nur wenig unterscheiden,^[16] 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 ^{18}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 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_2Cl_2 zugemessen worden.^[3, 4, 17] 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.^[18] Wahrscheinlicher ist jedoch die intermediäre Bildung des in Schema 1 gezeigten



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

Oxiranaddukt **C** – entweder direkt aus den Edukten oder über **B** –, welches bereits früher Erwähnung als Intermediat gefunden hat^[4] und zu **1** isomerisieren könnte. Solche Lewis-Säure-katalysierten Umlagerungen von Oxiranen in Carbonylverbindungen sind aus der präparativen Chemie hinreichend bekannt,^[19] und es ist sehr gut möglich, daß im vorliegenden Fall die benötigte Aktivierungsenergie photochemisch statt thermisch zugeführt wurde.^[20] Um die Rolle von **1** bei der Reaktionsführung unter inertnen 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_2Cl_2 bei -50°C ohne Bestrahlung und der Dekomplexierung des anfallenden Etard-Komplexes hauptsächlich Chlorethanol 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°C in einem Freon-Gemisch gelöst werden und die Lösung anschließend zur Glasbildung auf 77 K abgeschreckt wird, beobachtet man nach der Bestrahlung bei dieser

Tabelle 1. Experimentell nach der Bestrahlung einer $\text{Cr}^{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$ - oder $\text{Cr}^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ -haltigen Ethylen/Argon(4/96)-Matrix gemessene und mit der Kombination B3LYP/LanL2DZ berechnete Schwingungsfrequenzen ν in cm^{-1} (in Klammern relative Intensitäten I, keine Skalierung) des stabilsten *syn*-Konformers von **1** (^{16}O bzw. ^{18}O -Isotopomer). Die letzte Spalte zeigt eine qualitative Zuordnung, die auf den Rechnungen und den Isotopenverschiebungen basiert.

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

Temperatur einen Anstieg des Acetaldehyd-Anteiles unter den Oxidationsprodukten auf 35 %, vergleichbar in etwa mit der beim Matrixexperiment erzielten Ausbeute.^[21] Folglich wird **1** auch bei der thermischen Reaktion von Ethylen mit CrO₂Cl₂ intermediär von Bedeutung sein. Andere Olefine werden thermisch von CrO₂Cl₂ quantitativ zu Carbonylverbindungen oxidiert,^[3] 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.^[5]

Mit dieser Arbeit ist es somit erstmals gelungen, ein Intermediat bei einer Olefinoxidation mit CrO₂Cl₂ 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. Séances 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. Séances 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. Kretzschmar, 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 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 1 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. Khoshkho, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 603–612.
 - [11] Die Synthese von ¹⁸O₂CrCl₂ gelang ausgehend von wasserfreiem CrCl₃ durch Umsetzung mit Na¹⁸OH, Oxidation mit Cl₂ und Behandlung des resultierenden Chromates mit wasserfreier HCl im Überschuß. Die Anreicherung betrug ca. 70–80 %. IR-Daten von Cr¹⁸O₂Cl₂ (Cr¹⁸O¹⁶OCl₂): $\tilde{\nu}$ = 960 (992) [v_{as}(CrO₂)], 943 (951) [v_s(CrO₂)], 502 [v_{as}(CrCl₂)], 461 [v_s(CrCl₂)] 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 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 CrO₂Cl₂ beschreibt die reale Struktur fast ideal ($\Delta r < 0.01 \text{ \AA}$, $\Delta(\text{Winkel}) < 1^\circ$), und somit ist diese Funktional/Basisatz-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 ($\Delta r < 0.05 \text{ \AA}$, $\Delta(\text{Winkel}) < 4^\circ$) von der B3LYP/LanL2DZ-Struktur, die der IR-Spektrberechnung 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 Chroomylchlorid selbst gefunden. Zur DFT-Struktur- und -Schwingungsfrequenzberechnung für CrO₂Cl₂ 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: v_s(CrCl₂): 10, v_{as}(CrCl₂): 6, δ (CCO): 18, v(C=O): 20, v(C=O): 1 cm⁻¹; der maximale Unterschied wurde für eine Bande ermittelt, die für *syn*-**1** bei 535, für *anti*-**1** jedoch bei 576 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 CrO₂Cl₂ unumgesetzt bleibt, reagiert freies CrO₂Cl₂ 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.

S₄NR (R = Methyl, n-Octyl) als neuer Chelatligand in Titanocenkomplexen und erstmalige Darstellung kleiner Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen S_nNR (n = 5,6)**

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

In jüngerer Zeit konnten wir zeigen, daß Titanocendicarbonyl [Cp₂Ti(CO)₂] **1** mit S-S-Bindungen einiger Homo- und Heterocyclen unter Einschub der Titanocen-Einheit und Freisetzung der zwei CO-Liganden reagiert.^[1] Auf diese Weise wurden eine Reihe neuartiger Chelatkomplexe hergestellt, die nützliche Reagenzien 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.