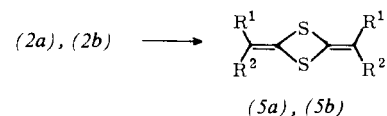


Oligomerisierungen beim Abtauen weitgehend unterblieben und verdünnte Thioketenlösungen entstanden, die über den kühlbaren Hahn 4 in die Vorlage 5 tropften. Die auf diese Weise gewonnenen Thioketenlösungen waren 0.1–0.4 molar und enthielten keine Nebenprodukte. Sie konnten für Umsetzungen oder spektroskopische Untersuchungen direkt weiterverwendet werden.

Zwischen 500 und 580 °C (Temperatur des Quarzrohres 6) erreichte die Thioketenausbeute ihr Maximum. Oberhalb 600 °C trat als Nebenreaktion der Zerfall in Stickstoff, Schwefel und Acetylen-Derivate ein. Die von *Staudinger* gefundenen Produkte konnten wir nicht nachweisen. Dies ist verständlich, da die Blitzthermolysen bei 10^{-4} Torr durchgeführt wurden und somit Folgereaktionen 2. Ordnung der primär gebildeten Teilchen ausgeschlossen sind.

Im allgemeinen arbeiteten wir im 1-g-Maßstab. Macht man jedoch den Kühlfinger 3 mit Hilfe eines Planschliffs 1 drehbar, dann können aufgrund der vergrößerten Kühlfläche auch Mengen bis zu 10 g umgesetzt werden.



bereits oberhalb -120°C zu polymerisieren und konnte deshalb nur indirekt nachgewiesen werden.

Die Dimerisierung oder Oligomerisierung der Thioketene (2a), (2b) und (2d) erfolgt streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Die Halbwertszeiten (Tabelle 1) und die ^{13}C -NMR-Spektren^[11] der Thioketene zeigen, daß sowohl elektronische als auch sterische Effekte für die unterschiedliche kinetische Stabilität verantwortlich sind.

Eingegangen am 26. November 1974 [Z 142]

[1] G. Seybold, *Tetrahedron Lett.* 1974, 555.

[2] Literaturzusammenstellung bei M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* 35, 3470 (1970); 37, 1347 (1972).

Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften einiger Thioketene (2).

Verb.	Ausb. [%] [a]	IR [cm^{-1}] [b]	^1H -NMR δ	λ_{max} [nm]	lg ϵ	Halbwertszeit [c]
(2a)	70	1725	—	627 in CH_2Cl_2	2.31	in CH_2Cl_2 bei 40 °C: 6.10 h
(2b)	73	1725	—	624 in CH_2Cl_2	2.51	in CH_2Cl_2 bei 30 °C: 6.13 h 40 °C: 3.80 h
(2d)	65–75	1758	1.17 (s, 9H) 4.35 (s, 1H) in CFCl_3	575 in CFCl_3	1.00	in CFCl_3 bei 22 °C: 0.98 h

[a] Durch Abfangen mit Dimethylamin ermittelt. Die Strukturen der Thioamide wurden durch Elementaranalysen.

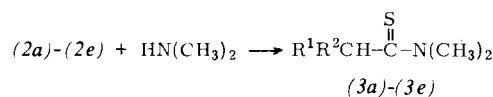
^1H -NMR- und IR-Spektren sowie durch Vergleich mit authentischen Proben gesichert.

[b] Bei -50°C in einer Tieftemperaturkuvette in CH_2Cl_2 aufgenommen.

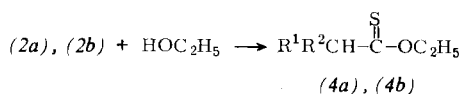
[c] Auf 0.01 M Lösungen bezogen [9].

In Tabelle 1 sind Ausbeuten und physikalische Eigenschaften einiger von uns nach diesem Verfahren hergestellten Thioketene (2) zusammengestellt.

Die Struktur der Reaktionsprodukte (2) folgt eindeutig aus der für Thioketene charakteristischen IR-Bande zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} ^[1, 2, 7, 8], aus NMR-, UV- und Massenspektren sowie aus dem chemischen Verhalten. Mit Dimethylamin bilden sich aus (2a)–(2e) bei -80°C momentan und quantitativ die Thioamide (3). Da weder Ausgangsverbindungen noch Thioketen-Folgeprodukte mit Dimethylamin in dieser Weise reagieren, eignet sich diese Reaktion zur Gehaltsbestimmung von Thioketenlösungen. Mit Alkoholen setzen sich die Thioke-



tene (2a) und (2b) bei Raumtemperatur zu den O-Alkyl-thiocarbonsäureestern (4) um.



Beim Erwärmen (30 °C) dimerisieren die Diarylthioketene (2a) und (2b) zu Bismethyldithietanen (5), die bereits von *Schönberg* beschrieben wurden^[10].

Dagegen oligomerisieren die Thioketene (2c)–(2e) bei Raumtemperatur zu komplizierten Gemischen. (2f) beginnt

[3] C. D. Hurd u. R. I. Mori, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 5359 (1955); L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* 333, 1 (1904).

[4] H. Staudinger u. J. Siegart, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 49, 1918 (1916).

[5] K. P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 766, 32 (1972).

[6] G. Seybold u. U. Jersak, noch unveröffentlicht.

[7] A. Krantz u. J. Laurenzi, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6768 (1974).

[8] E. Schaumann u. W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974).

[9] Wir danken Herrn Dr. H. U. Wagner für die rapid-spektroskopischen Untersuchungen.

[10] A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese u. K. Praefcke, *Chem. Ber.* 103, 1705 (1969).

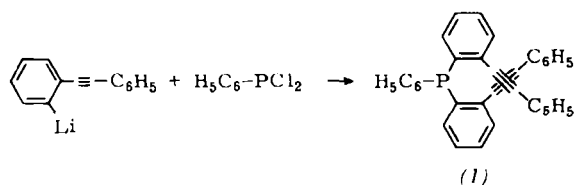
[11] J. Firl, Ch. Heibl u. G. Seybold, unveröffentlicht.

Ein neuer Cyclobutadien-Rhodium(I)-Komplex

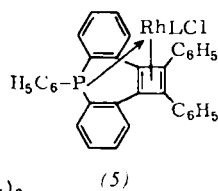
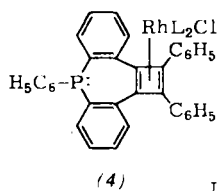
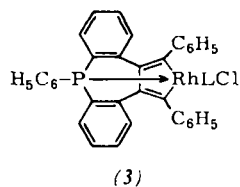
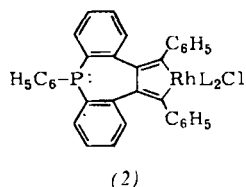
Von Werner Winter^[*]

Alkynylphosphane vom Typ $\text{R}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ verhalten sich ambivalent gegenüber Übergangsmetallen. So könnte die Bisacetylen-Verbindung (1) mit z. B. RhL_3Cl (L = Triphenylphosphan) nicht nur eine P–Rh-Koordination oder einen Acetylen- π -Komplex ergeben, sondern auch zu (2)–(5) reagieren. Molekülmodelle zeigen jedoch, daß (3) ausscheidet, da der Abstand des P-Atoms im gewinkelten Phosphpepin-Ring zum Rh-Atom ca. 5–6 Å betragen müßte.

[*] Dr. W. Winter
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18



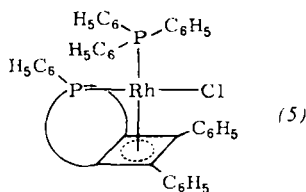
o,o'-Bis(phenyläthynyl)-triphenylphosphan (1) läßt sich darstellen, indem man unter N₂ zu *o*-Lithio-tolan^[1] in siedendem wasserfreiem Äther Dichlor(phenyl)phosphan tropft [42 % Ausb., Fp = 150–151 °C (Xylol); IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2210 cm⁻¹ (schwach); FT-¹³C{¹H}-NMR (in ¹²CDCl₃), TMS intern, δ = 96.3 ppm, d, J_{CP} = 5 Hz; δ = 88.7 ppm, d, J_{CP} = 7 Hz (—C≡C—); FT-³¹P{¹H}-NMR (in CHCl₃), H₃PO₄ extern, δ = +11.9 ppm; MS = 462].



L = P(C₆H₅)₃

Erhitzt man äquimolare Mengen (1) und RhL₃Cl in Benzol unter N₂ 15 min am Rückfluß, so fällt nahezu quantitativ ein feinkristalliner, schwarzvioletter Komplex aus (Zers.-Punkt 211 °C), der unter N₂ bei Raumtemperatur unbeschränkt haltbar ist. Im Filtrat lassen sich zwei Triphenylphosphan-Gruppen nachweisen. Dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalyse ergeben die Summenformel C₅₂H₃₈P₂RhCl·C₆H₆. Im IR-Spektrum können weder Schwingungen von freien noch von komplexierten C≡C-Gruppierungen aufgefunden werden.

Somit kommt nur die Cyclobutadien-Struktur (5) in Frage. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei einem Rh—P-Abstand von ca. 2.3 Å das Übergangsmetall-Atom etwa über der Mitte des Cyclobutadien-Rings liegt.



Das FT-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von (1,2,7-Triphenyl-7*H*-dibenzo[*b,f*]-η-cyclobuta[*d*]phosphepin)(triphenylphosphan)rhodium(1)-chlorid (5) [in CH₂Cl₂ (N₂); 0.1 M H₃PO₄ in D₂O, extern; 36.43 MHz] weist ein ABX-System auf. Das Fehlen eines Signals bei höherem Feld ($\delta > 0$) macht deutlich, daß das Phosphepin-P-Atom koordinativ an Rh gebunden ist. Die δ_1 - und δ_2 -Werte bei -32.3 und -45.3 ppm sprechen für einen Rh^I-Komplex (zum Vergleich: RhL₃Cl, δ = -31.5 und -48.0 ppm; Rh^{III}L₃Cl₃, δ = +0.5 und -15.1 ppm^[2]). Rh^{III}-Komplexe mit Rhodacyclopentadien-Struktur analog (2) haben δ -Werte zwischen -22 und -27 ppm^[3].

Die nicht äquivalenten Atome P¹ und P² koppeln mit ¹⁰³Rh (J_{RhP^1} = 158 Hz, J_{RhP^2} = 173 Hz). Für Rh^{III}-Komplexe findet man dagegen Kopplungskonstanten von 84–115 Hz^[2] und 120 Hz (Rhodacyclopentadien-Komplexe)^[3].

Die Kopplungskonstante ²J_{P¹P²} = 36 Hz ist mit den Werten für Rh^I-Komplexe (36–38 Hz) vergleichbar (Werte für Rh^{III}-Komplexe bei ca. 23 Hz)^[2]. Die Zuordnung der δ - und J_{RhP} -Werte zu P¹ und P² ergibt sich aus der Tatsache, daß die Signale der P-Atome *trans* zu Cl generell bei tieferem Feld liegen als die der P-Atome *cis* zu Cl und daß die Kopplungskonstante J_{RhP} des P-Atoms *trans* zu Cl größer ist als die des P-Atoms *cis* zu Cl^[2] (vgl. dazu den „*trans*-Effekt“ bei Pt-PR₃-Komplexen^[4]). Die *cis*-Stellung der beiden P-Atome in (5) wird auch dadurch bewiesen, daß nicht äquivalente, *trans*-ständige Phosphan-Liganden ²J_{PP}-Werte von 300–500 Hz zeigen.

Eingegangen am 23. Oktober 1974 [Z 130]
in veränderter Form am 19. November 1974

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54100-67-3 / (5): 54100-68-4 / Rh(P(C₆H₅)₃)₂Cl: 14694-95-2 / *o*-Lithio-tolan: 42168-23-0 / Dichlor(phenyl)phosphan: 644-97-3.

[1] J. E. Mulvaney u. L. J. Carr, *J. Org. Chem.* 33, 3286 (1968); E. Müller u. G. Zoumstas, *Chem.-Ztg.* 98, 41 (1974).

[2] T. H. Brown u. P. J. Green, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2359 (1970).

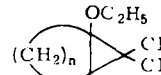
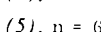
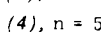
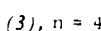
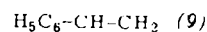
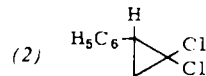
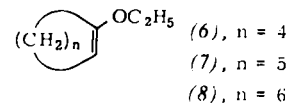
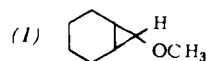
[3] W. Winter, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.

[4] A. Pidcock, R. E. Richards u. L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1707.

Anodische Oxidation von Cyclopropan-Derivaten^{[1][**]}

Von Meinolf Klehr und Hans J. Schäfer^[*]

Die Reaktivität des dreigliedrigen Ringes gegenüber Elektrophilen, Radikalen und Oxidantien ähnelt der der Doppelbindung^[2]. Es erschien präparativ lohnend und mechanistisch aufschlußreich zu prüfen, inwieweit sich die Befunde der anodischen Oxidation von Olefinen^[3] auf Cyclopropan-Derivate übertragen lassen. Nach Shono^[4] ist anodisch die 1,3-Addition von Nucleophilen unter Ringöffnung zu erwarten. Die Cyclopropan-Derivate (1)–(5) werden nur wenig anodisch oxidiert als vergleichbar substituierte Olefine (Tabelle 1).



Die anodische Oxidation von (1)–(5) ergibt die in Tabelle 2 aufgeführten Produkte.

[*] Dipl.-Chem. M. Klehr und Prof. Dr. H. J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.