

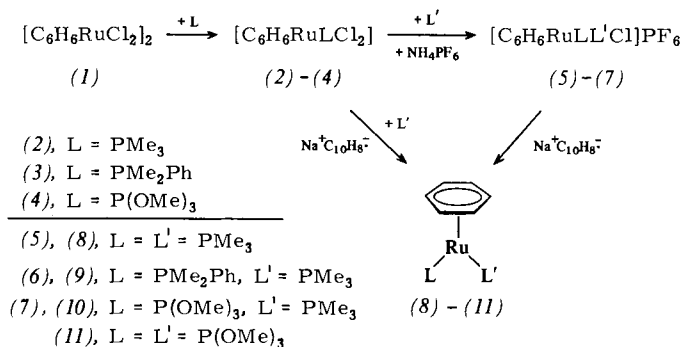
- [2] H. Erdmann, M. von Unruh, Z. Anorg. Allg. Chem. 32, 439 (1902).
 [3] Automatisches Diffraktometer Philips-PW 1100. Kristalldaten: $a = 17.58(1)$, $b = 15.83(1)$, $c = 13.75(1)$ Å, $\alpha = 111.3(1)$, $\beta = 91.2(1)$, $\gamma = 115.3(1)^\circ$; triklin, Raumgruppe P1, $Z = 1$. Bestimmung der Struktur mit 2230 Strukturparametern [$I \geq 3\sigma(I)$] und Verfeinerung bis $R = 0.139$ [As anisotrop, Ph als starre Gruppen (Gesamt-U)].
 [4] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
 [5] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969).

Ein neuer Typ von Ruthenium(0)-Komplexen mit Halbsandwichstruktur: $C_6H_6RuL_2$ ^[1]

Von Helmut Werner und Rainer Werner^[*]

Ruthenium(0)-Komplexe des Typs $C_6H_6RuL_2$ mit $L = CO$, PR_3 , $P(OR)_3$ etc. waren bisher nicht bekannt^[2]. HMO-Rechnungen von Albright und Hoffmann^[3] sagen voraus, daß die Bindungsverhältnisse in $C_6H_6ML_2$ ($M = Fe^{[4]}$, Ru, Os) und $C_5H_5M'L_2$ ($M' = Co, Rh, Ir$) sehr ähnlich sind. Die Cyclopentadienyl-Komplexe $C_5H_5M'L_2$ – vor allem die mit $L = PMe_3$ – sind starke Lewis-Basen; sie reagieren mit Lewis-Säuren wie H^+ , CH_3^+ , CH_3CO^+ , $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$ etc. glatt unter Addition und Bildung stabiler $M-H$, $M-C$ - oder M -Metall-Bindungen^[5].

Es ist uns jetzt gelungen – und zwar auf einem völlig anderen Weg, wie er für die Synthese von $C_5H_5M'(PMe_3)_2$ ($M' = Co, Rh$)^[5] und $C_5H_5M'[P(OMe)_3]_2$ ($M' = Co, Rh$)^[6] gewählt wurde – Benzolruthenium(0)-Komplexe mit tertiären Phosphanen und Phosphiten als Liganden darzustellen:



Entscheidend für die Synthese von (8)–(11) ist die vorteilhafte Verwendung von Natrium-dihydronaphthylid (in Tetrahydrofuran) als Reduktionsmittel; sie ermöglicht sowohl die Umwandlung der leicht zugänglichen Neutralverbindungen (2)–(4) als auch die der daraus erhältlichen Kationen $[C_6H_6RuLL'Cl]^+$ in die erwünschten Ruthenium(0)-Komplexe.

Die Produkte (8)–(11) sind bei niedrigen Temperaturen schmelzende, orange Feststoffe, deren 1H -NMR-Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Verbindungen sind äußerst luftempfindlich und in unpolaren (Benzol, Hexan) sowie in polaren, aprotischen Solventien (Ether, THF) gut löslich.

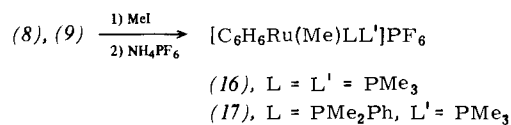
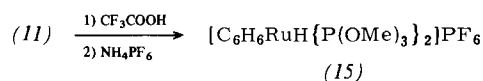
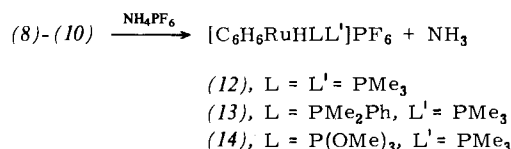
Die Reaktivität von (8)–(11) gegenüber Protonendonoren und Methylidiod bestätigt den stark basischen Charakter des Zentralatoms in C_6H_6RuLL' . Während (8), (9) und (10) bereits mit NH_4PF_6 zu den entsprechenden, sehr stabilen Salzen der Hydridoruthenium-Kationen $[C_6H_6RuHLL']^+$ (12)–(14) reagieren, ist für die Bildung von (15) aus (11) die Verwendung von CF_3COOH nötig. Dies zeigt qualitativ

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von C_6H_6RuLL' (8)–(11) in C_6D_6 (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

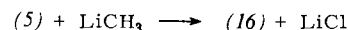
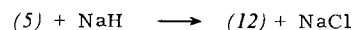
Kom- C_6H_6 [a]	L	L'
(8) 5.10 t [$J_{PH} = 1.1$]	1.29 vt	(=L)
(9) 4.99 t [$J_{PH} = J_{PH'} = 1.1$]	Me: 1.47 d [$J_{PH} = 6.8$] Ph: 7.0–7.5 m	1.01 d [$J_{PH} = 7.6$]
(10) 5.11 dd [$J_{PH} = 0.75$; $J_{PH'} = 1.1$]	3.45 d [$J_{PH} = 12.0$]	1.25 d [$J_{PH} = 8.2$]
(11) 5.26 t [$J_{PH} = 0.8$]	3.47 vt	(=L)

[a] P=Phosphoratom von L, P'=Phosphoratom von L'.

– analog wie bei den Cyclopentadienyl-Komplexen $C_5H_5M'L_2$ – an, daß die Lewis-Basizität von M in $C_6H_6ML_2$ (bzw. C_6H_6MLL') entscheidend von dem Donor/Acceptorvermögen von L (bzw. L und L') abhängt.



Die Darstellung von (12) und (16) gelingt nicht nur ausgehend von (8), sondern auch durch nucleophile Substitution des Chlorid-Liganden in (5) durch H^- bzw. CH_3^- .



(12) reagiert mit überschüssigem NaH (in THF) nicht unter H_2 -Eliminierung zu (8). Im Gegensatz dazu wird bei der Umsetzung von $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]PF_6$ mit NaH der Neutralkomplex $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ gebildet.

Arbeitsvorschrift

(8) aus (2): Zur Suspension von 0.5 mmol (2) in 2 ml THF werden bei $-78^\circ C$ gleichzeitig unter Rühren 1 Äquivalent PMe_3 und 2 Äquivalente Natrium-dihydronaphthylid, jeweils gelöst in THF, zugegeben. Die tiefbraune Reaktionslösung wird bei $-20^\circ C$ zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und die Pentanlösung über eine Kühlfritte filtriert. Nach mehrmaliger fraktionierender Kristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$ erhält man (8) in orangefarbenen Kristallen (Ausbeute ca. 70%). Die Darstellung von (11) aus (4) (das ebenso wie (2) ausgehend von (1) und L in THF, 4 h, $50^\circ C$, erhalten wird) gelingt ganz analog.

(8) aus (5): Zur Suspension von 0.5 mmol (5) in 2 ml THF werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren 2 Äquivalente Natrium-dihydronaphthylid, gelöst in 2.5 ml THF, zugegeben. Die Aufarbeitung folgt der Vorschrift für (8) aus (2). Entsprechend gelingt die Synthese von (9) aus (6) und von (10) aus (7).

Eingegangen am 23. Juni 1978 [Z 30]

[*] Prof. Dr. H. Werner, cand. chem. R. Werner
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[1] Basische Metalle, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und

durch Chemikalienspenden der Bayer AG, Leverkusen, und Degussa, Hanau, unterstützt. – 11. Mitteilung: H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber., im Druck.

- [2] Aren-Diolefin-Ruthenium(0)-Komplexe sind nach der „Grignard-Methode“ erhalten worden: J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk, S. Schmitt, Chem. Ber. 108, 273 (1975); zit. Lit.
- [3] T. A. Albright, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch Chem. Ber. 111, 1578 (1978).
- [4] Von Eisenkomplexen $C_6R_6FeL_2$ ($L=CO, PR_3$ etc.) sind bisher drei bekannt: $C_6Me_6Fe(CO)_2$ [S. R. Weber, H. H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. 127, 45 (1977)], $C_6H_6Fe(PF_3)_2$ [R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 120] und $C_6H_5MeFe(PF_3)_2$ [D. L. William-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 94, 4042 (1972)].
- [5] a) $M=Co$: H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem. 137, C28 (1977); b) $M=Rh$: R. Feser, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977; vgl. auch [1].
- [6] a) V. Harder, J. Müller, H. Werner, Helv. Chim. Acta 54, 1 (1971); b) H. Neukomm, H. Werner, ibid. 57, 1067 (1974).

Hydrosulfurierung-Thionierung ungesättigter Amide^[**]

Von Howard Alper, Janie K. Currie und Rajeev Sachdeva^[*]

1973 fanden Scheeren et al.^[1], daß Carbonylverbindungen von Tetraphosphordecasulfid und Natriumhydrogencarbonat in Acetonitril oder Ethern in die Thiocarbonylverbindungen überführt werden. Wir haben diese sehr nützliche Methode zur Synthese aromatischer und aliphatischer Thioketone ange-

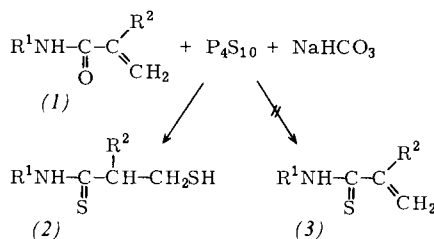


Tabelle 1. Dargestellte *N*-Aryl- β -mercaptoalkyl-thioamide (2a)–(2e).

	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [a]
a	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	45	91–93	1.75 (t, 1 H, SH*), 2.84–3.08 (m, 4 H, CH ₂ CH ₂), 3.67 (s, 3 H, OCH ₃), 6.88 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.52 (d, 2 H, <i>o</i> -H), 8.50 (s, 1 H, NH*)
b	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	46	60–62	1.43 (d, 3 H, CH ₃), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.68–3.17 (m, 3 H, CH ₂ CH), 3.82 (s, 3 H, OCH ₃), 6.93 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.58 (d, 2 H, <i>o</i> -H)
c	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	31	125–126	1.47 (d, 3 H, CHCH ₃), 1.83 (t, 1 H, SH*), 2.23 (s, 6 H, <i>o</i> -CH ₃), 2.95 (m, 2 H, CH ₂), 3.28 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.23 (br. s, 3 H, <i>m</i> -H, <i>p</i> -H)
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	42	89–90	1.42 (d, 3 H, CHCH ₃), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.35 (s, 3 H, <i>p</i> -CH ₃), 2.93 (m, 2 H, CH ₂), 3.20 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.32 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =8 Hz), 7.69 (d, 2 H, <i>o</i> -H)
e	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	56	104–106	1.40 (d, 3 H, CH ₃), 1.63 (t, 1 H, SH*), 2.55–3.20 (m, 3 H, CHCH ₂), 7.35 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.72 (d, 2 H, <i>o</i> -H)

[a] In CDCl₃; mit D₂O austauschbare Protonen sind durch ein Sternchen markiert. *o*=C² und C⁶, *m*=C³ und C⁵, *p*=C⁴ im Phenylsubstituenten.

wendet^[2]. Als wir jedoch ungesättigte Amide mit diesen Reagentien umsetzten, trat eine interessante Reaktion zu den gesättigten Thioamiden ein.

α,β -Ungesättigte Amide (1), durch Behandlung aromatischer Amine mit Acryloyl- oder Methacryloylchlorid erzeugt, reagieren mit P₄S₁₀ und NaHCO₃ in Acetonitril in Ausbeuten von 31–56 % zu den β -Mercaptoalkyl-thioamiden (2) (Tabelle 1). Das erwartete ungesättigte Thioamid (3) wurde nicht isoliert.

¹H-NMR- (Tabelle 1) und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektren sind mit den Strukturen (2) im Einklang. In den Massenspektren treten die Molekülionen auf, die zunächst H₂S verlieren

[*] Prof. Dr. H. Alper^[+], J. K. Currie, R. Sachdeva
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario (Canada) K1N 9B4

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

und danach unter Abspaltung des Olefins in das Isothiocyanat-Radikalkation übergehen.

Die Umwandlung von (1) in (2) könnte durch Michael-Addition von SH[−] an das ungesättigte Amid unter anschließender Überführung der Carbonyl- in die Thiocarbonylfunktion vor sich gehen. Als Alternative könnte zunächst (3) entstehen und durch Michael-Addition von SH[−] das Produkt (2) bilden.

Durch die beschriebene Reaktion kann ein Thioamid mit einer Thiolgruppe erzeugt werden, die weiterführende Umsetzungen, u. a. zu Heterocyclen, ermöglicht^[3].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): Zu einer Lösung von 5–10 mmol (1) in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren 1.5 Äquivalente P₄S₁₀ und danach 6.0 Äquivalente NaHCO₃ gegeben. Die Mischung wird 1–2 h bei 70°C (oder über Nacht bei 30°C) gerührt, im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Ether versetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird die Etherlösung getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Das rohe (2) wird durch Chromatographie an Silicagel mit Benzol/Ether (5:1) als Elutionsmittel gereinigt.

Eingegangen am 27. Juni 1978 [Z 36]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7766-37-2 / (1b): 7274-71-7 / (1c): 54054-63-6 / (1d): 2918-73-2 / (1e): 2918-77-6 / (2a): 67523-61-9 / (2b): 67523-62-0 / (2c): 67523-63-1 / (2d): 67523-64-2 / (2e): 67523-65-3 / P₄S₁₀: 12066-62-5.

[1] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, Synthesis 1973, 149.

[2] Siehe z. B. H. Alper, H. N. Paik, J. Am. Chem. Soc. 100, 508 (1978).

[3] R. K. Olsen, J. O. Currie, Jr. in S. Patai: The Chemistry of the Thiol Group. Part 2. Wiley, New York 1974, S. 519ff.

Synthese von 1 λ ⁶,2,4-Thiadiazetidin-3-onen aus Tris(imido)schwefel(VI)-Derivaten und Sulfonylisocyanaten^[**]

Von Frank-Michael Tesky, Rüdiger Mews, Bernt Krebs und M. Ramakrishna Udupa^[*]

Charakteristische Reaktionen von Schwefelverbindungen des „Ypsilonontrien“-Typs (RN=)₃S^{VI} verlaufen unter Erhöhung der Koordinationszahl des zentralen S^{VI}-Atoms^[2]. Bei der Umsetzung des *tert*-Butylderivats (1), R=CH₃, mit Sulfo-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. F. M. Tesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. M. R. Udupa
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.