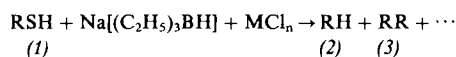


Eingegangen am 5. Oktober 1979 [Z 435]

- [1] C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 95, 1086 (1973).
- [2] J.-H. Fuhrhop, Struct. Bonding (Berlin) 18, 1 (1974); Angew. Chem. 88, 704 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 648 (1976).
- [3] K.-G. Paul, H. Theorell, H. Åkeson, Acta Chem. Scand. 7, 1284 (1953).
- [4] J.-H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, J. Am. Chem. Soc. 94, 7996 (1972).
- [5] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Springer, Berlin 1961, S. 46.
- [6] G. Peychal-Heyling, G. S. Wilson, Anal. Chem. 43, 545, 550 (1971).
- [7] R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, J. Am. Chem. Soc. 99, 1064 (1977); K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, Angew. Chem. 90, 632 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 608 (1978).

Von *Howard Alper* und *Trish L. Prince*<sup>[\*]</sup>

Hydrid-/Übergangsmetallhalogenid-Reagentien sind in den letzten Jahren zunehmend verwendet worden<sup>[2]</sup>. Mit dem neuen System Natrium-triethylhydroborat/wasserfreies FeCl<sub>2</sub> konnten wir jetzt z. B. 2-Naphthalinthiol (*1a*) (Molverhältnis 4:2:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei -78 °C mit 81–85% Ausbeute in Naphthalin (*2a*) umwandeln. In Gegenwart von CoCl<sub>2</sub> statt FeCl<sub>2</sub> bildete sich als Nebenprodukt 2,2'-Binaphthyl (*3a*). VCl<sub>3</sub> ist weniger geeignet. Tabelle 1 zeigt weitere Beispiele.



	R	MCl <sub>n</sub>	Ausb. [%] [a]	
			(2)	(3)
<i>a</i>	2-Naphthyl	FeCl <sub>2</sub>	81–85	27
		CoCl <sub>2</sub>	72	
		VCl <sub>3</sub>	23	
<i>b</i>	2,5-Dichlorphenyl	CoCl <sub>2</sub>	84	8
<i>c</i>	4-Methoxybenzyl	FeCl <sub>2</sub>	63	
<i>d</i>	Triphenylmethyl	FeCl <sub>2</sub>	59	
<i>e</i>	Dodecyl	FeCl <sub>2</sub>	78	

Mit den beschriebenen Reagentien lassen sich nicht nur aromatische, sondern auch benzyliche und nicht-aromatische Thiole in guten Ausbeuten entschwefeln. Die Produkte sind leicht zu isolieren.

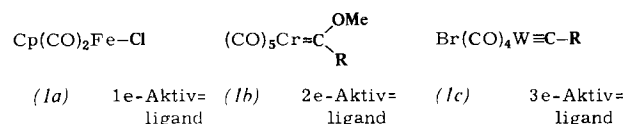
1.5 mmol (*1*) in 2–3 ml THF werden zu 3.0 mmol des wasserfreien Metallchlorids in 2 ml THF gegeben. Nach Zusatz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council unterstützt.

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 439]

- [1] H. Alper, H. N. Paik, J. Org. Chem. 42, 3522 (1977).  
[2] E. C. Ashby, J. J. Lin, J. Org. Chem. 43, 1263, 2567 (1978); F. Sato, Y. Mori, M. Sato, Tetrahedron Lett. 1979, 1405; F. Sato in Y. Ishii, M. Tsutsui: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 2. Plenum Press, New York 1978. S. 81. zit. Lit.

Bei Organoubergangsmetall-Reagentien und -Katalysatoren für die organische Synthese sind normalerweise zwei Arten von Liganden unterscheidbar: „Aktivliganden“ (in den Beispielen (1a)–(1c) hervorgehoben), die direkt an den Reaktionen teilnehmen, und „Passivliganden“, die – *cum grano salis* – nur die Aufgabe haben, dem Übergangsmetall zur Auffüllung seiner Valenzschale Elektronen zuzuführen und in der Rückbindung Elektronen zu entziehen.



Die Umsetzung des leicht herzustellenden Spirokohlenwasserstoffs (2)<sup>[3]</sup> mit Nucleophilen und anschließend mit Wasser führte zu den thermolabilen, nicht destillierbaren Verbindungen (3a)–(3h)<sup>[4]</sup>, die säulenchromatographisch gereinigt und durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR- (Tabelle 1), IR- und Massenspektren charakterisiert wurden. Die Ausbeuten dürften sich teilweise verbessern lassen.

[\*\*] Neue Reagentien, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, Tetrahedron Lett. 1979, 501.



- [1] Biologisch wichtige Passivliganden-Systeme mit cyclisch verknüpften Donorgruppen: Porphyrin- und Corrin-System.  
 [2] C. Charrier, F. Mathey, J. Organomet. Chem. 170, C41 (1979).  
 [3] C. F. Wilcox Jr., R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).  
 [4] Bei den Verbindungen (3a)–(3h) sowie (6b) handelt es sich jeweils um Gemische von Isomeren, bei denen Cp gemäß (7a) und (7b) mit dem Rest des Moleküls verknüpft ist.



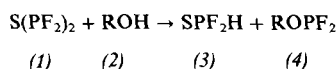
- [5] A. Lüttringhaus, W. Kullick, Makromol. Chem. 44, 669 (1961); Angew. Chem. 70, 438 (1958).

## Allgemeine Methode zur Synthese vielzähliger Fluorophosphan-Liganden<sup>[\*\*]</sup>

Von Ernest R. Cromie, George Hunter und David W. H. Rankin<sup>[\*]</sup>

Während „einzählige“ Fluorophosphate wohl bekannte Liganden sind<sup>[1]</sup>, ist kaum mit vielzähligen Fluorophosphanen<sup>[2]</sup> gearbeitet worden, und nur wenige derartige Liganden sind leicht erhältlich. Sie interessieren u. a. wegen ihrer unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten. CH<sub>3</sub>N(PF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kann beispielsweise zwei Bindungen zu einem einzigen Metallatom bilden<sup>[3]</sup> oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungieren<sup>[4]</sup>. Wir berichten über eine Reaktion, die es ermöglicht, Verbindungen sehr unterschiedlicher Struktur in Fluorophosphate umzuwandeln, die sich als nützliche vielzählige Liganden erweisen könnten.

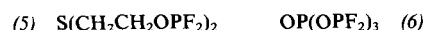
Wir haben beobachtet, daß Bis(difluorophosphino)sulfid (1)<sup>[5]</sup> mit organischen und anorganischen Mono- und Polyhydroxyverbindungen (2) zu Difluorophosphansulfid (3) und den gesuchten Difluorophosphinoxy-Verbindungen (4) reagiert.



Das Produkt (4) ist normalerweise weit weniger flüchtig als (3) und kann deshalb leicht in reiner Form erhalten werden. Ein Überschuß der Hydroxyverbindung (2) sollte vermieden werden, da sie mit (3) langsam zu weniger flüchtigen Produkten (SPFHR, SPHR<sub>2</sub>) reagiert.

R kann fast jede organische Gruppe sein, z. B. primäres, sekundäres und tertiäres Alkyl sowie Aryl und Acyl; es können auch anorganische „Hydroxide“ wie Phosphorsäure verwendet werden. Mit 1,2-Diolen wird PF<sub>3</sub> aus den Primärprodukten eliminiert; man erhält 2-Fluor-dioxaphospholane, die ebenfalls als Liganden interessieren könnten.

Ähnliche Reaktionen gelingen auch mit primären und sekundären Aminen und – langsamer – mit Thiolen. Demnach lassen sich aus geeigneten Substraten Produkte mit nahezu jeder gewünschten Anordnung von Fluorophosphinogruppen herstellen. Als typische Beispiele beschreiben wir die Synthesen von Bis[2-(difluorophosphinoxy)ethyl]sulfid (5) und Phosphoryltrioxytris(difluorophosphan) (6).



[\*] Dr. D. W. H. Rankin, E. R. Cromie, G. Hunter  
 Department of Chemistry, University of Edinburgh  
 West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch Research Studentships (für E. R. C. und G. H.) unterstützt.

## Arbeitsvorschrift

(5): 4 mmol (1)<sup>[5]</sup> werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 1.7 mmol S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> enthält, und 45 min bei Raumtemperatur belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte bei –78 °C und Vakuumdestillation bei Raumtemperatur erhält man 1.4 mmol (5) (80%) in reiner Form. (5) läßt sich unter Schutzgas mit einer Injektionspritze handhaben<sup>[6]</sup>.

(6): 16.5 mmol (1) werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 4.5 mmol 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthält. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur verschwindet das feste Material unter Aufschäumen. Nach 30 min werden die flüchtigen Produkte abgezogen; es bleiben 4.3 mmol (6) (95%) als klare, bei –45 °C nicht flüchtige Flüssigkeit zurück, die man durch fraktionierende Kondensation im Vakuum isoliert<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 3. September 1979 [Z 440]

- [1] J. F. Nixon, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 363 (1970), zit. Lit.  
 [2] C. A. McAuliffe, W. Levason: Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements. Elsevier, Amsterdam 1979, S. 310, zit. Lit.  
 [3] R. B. King, J. Gimeno, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 142.  
 [4] M. G. Newton, R. B. King, M. Chang, N. S. Pantaleo, J. Gimeno, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 531.  
 [5] Herstellung siehe D. E. J. Arnold, E. R. Cromie, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1999.  
 [6] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.81 (4H, t, J = 7 Hz), 4.19 (4H, q, J<sub>PH</sub> = J<sub>HH</sub> = 7 Hz); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 32.4 (d, J<sub>PC</sub> = 3 Hz), 62.1 (t × d, J<sub>FC</sub> = 9 Hz, J<sub>PC</sub> = 3 Hz); <sup>19</sup>F-NMR: δ = –48 (d, J<sub>PF</sub> = 1294 Hz); <sup>31</sup>P-NMR: δ = 112 (t × t, J<sub>PF</sub> = 1294 Hz, J<sub>PH</sub> = 7 Hz); IR (Film): 2970, 2910, 1465, 1425, 1405, 1295, 1200, 1050, 1005, 965, 805, 760, 560 cm<sup>–1</sup>.  
 [7] <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 108 (3P, t × d, J<sub>PF</sub> = 1385 Hz, J<sub>PP</sub> = 28 Hz), –41 (1P, m); <sup>19</sup>F-NMR: δ = –38 (d × d, J<sub>PF</sub> = 1384 Hz, J<sub>FF</sub> = 10 Hz); IR (Gas): 1345, 1042, 988, 867, 728, 529, 469, 399 cm<sup>–1</sup>; Fp = –19 °C, Dampfdruck bei 0 °C: 1 Torr.

## <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektroskopie an katalytisch aktiven Komplexen: Extrem große Spin-Spin-Kopplung zwischen Platin und Zinn<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl-H. Ostojá Starzewski und Paul S. Pregosin<sup>[\*]</sup>

Platin-Phosphan-Komplexe sind in Kombination mit Zinn(II)-chlorid hervorragende Homogenkatalysatoren für Hydrierungs- sowie Hydroformylierungsreaktionen<sup>[1]</sup>. Bei der NMR-Untersuchung der aktiven Zwischenstufen<sup>[2]</sup> beobachteten wir jetzt an *trans*-[PtCl(SnCl<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] die mit <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>119</sup>Sn) = 28 954 Hz bisher größte Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung hinweg (vgl. Tabelle 1)<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. <sup>195</sup>Pt-NMR-Daten einiger Platin-Zinn-Komplexe [a].

Verbindung	<sup>1</sup> J( <sup>195</sup> Pt <sup>119</sup> Sn)	δ( <sup>195</sup> Pt)	Δδ [b]
<i>trans</i> -[PtCl(SnCl <sub>3</sub> )(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [c]	28 954	–4780	–864
<i>trans</i> -[Pt(SnCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [d]	20 410	–5152	–618 [e]
<i>trans</i> -[PtH(SnCl <sub>3</sub> )(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [f]	9 067	–5302	–426
<i>trans</i> -[PtH(SnCl <sub>3</sub> )(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] [f]	10 955	–5322	–428
<i>trans</i> -[PtH(SnCl <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [f]	11 512	–5195	–354
<i>trans</i> -[Pt(C(CO <sub>2</sub> Et)=CHCO <sub>2</sub> Et)(SnCl <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [g]	11 320	–4771	–469

[a] Chemische Verschiebungen (δ-Werte rel. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ext.) und Kopplungskonstanten (in Hz). [b] Δδ = δ[PtX(SnCl<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – δ[PtX(Cl)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. [c] In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –40 °C. [d] In (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO bei –50 °C. [e] δ[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – δ[Pt(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] geteilt durch 2. [f] In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –70 °C. [g] In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

[\*] Dr. P. S. Pregosin, Dr. K.-H. Ostojá Starzewski  
 Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum  
 Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. L. M. Venanzi danken wir für Diskussionsbeiträge.