

suchen, die photochemisch induzierte Ladungstrennung in nachfolgenden Redoxprozessen auszunutzen.

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).

Äußerst milde Entschwefelung von Thiolen mit Natrium-triethylhydroborat und Übergangsmetallchloriden^[]**

Von Howard Alper und Trish L. Prince^[*]

Entschwefelungsreaktionen interessieren derzeit besonders im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung auf Heizöl, Koks und andere Energieträger. Auf der Suche nach neuen Entschwefelungsprozessen (vgl. [1]) fanden wir jetzt einen einfachen und äußerst milden Weg zur Umwandlung von Thiolen in Kohlenwasserstoffe.

Hydrid/Übergangsmetallhalogenid-Reagentien sind in den letzten Jahren zunehmend verwendet worden^[2]. Mit dem neuen System Natrium-triethylhydroborat/wasserfreies FeCl₂ 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 CoCl₂ statt FeCl₂ bildete sich als Nebenprodukt 2,2'-Binaphthyl (3a). VCl₃ ist weniger geeignet. Tabelle 1 zeigt weitere Beispiele.

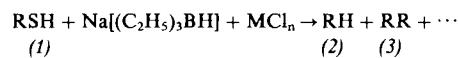


Tabelle 1. Entschwefelung von Thiolen (1) zu Kohlenwasserstoffen (2) und Di-dehydrodimeren (3) mit $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]/\text{MCl}_n$.

R	MCl_n	Ausb. [%] [a]
		(2) (3)
<i>a</i>	FeCl_2	81–85
	CoCl_2	72
	VCl_3	23
<i>b</i>	CoCl_2	84
<i>c</i>	FeCl_2	63
<i>d</i>	FeCl_2	59
<i>e</i>	FeCl_2	78
		8

[a] Isolierte Ausbeuten. Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

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

Arbeitsvorschrift

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

von 8 ml THF wird die Mischung 15–25 min bei Raumtemperatur gerührt und danach auf –78 °C abgekühlt. Man fügt 6.0–6.2 ml einer 1 M $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]$ -Lösung mit einer Spritze zu, röhrt 15–20 min bei –78 °C und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach Zusatz von feuchtem Na_2SO_4 und 10 ml Wasser wird filtriert. Die Produkte werden mit CH_2Cl_2 oder CHCl_3 aus dem Filtrat extrahiert und, falls erforderlich, durch Säulenchromatographie gereinigt.

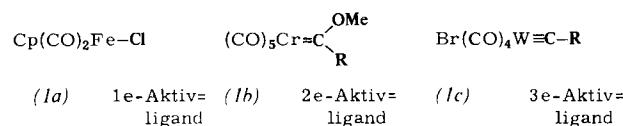
Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 439]

- [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.

Verknüpfung bewährter Donorgruppen der Organoubergangsmetallchemie zu Vielelektronenliganden^[]**

Von Thomas Kauffmann, Johann Ennen, Harald Lhotak,
Alfons Rensing, Fritz Steinseifer und Annegret Woltermann^[1]

Bei Organoübergangsmetall-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.

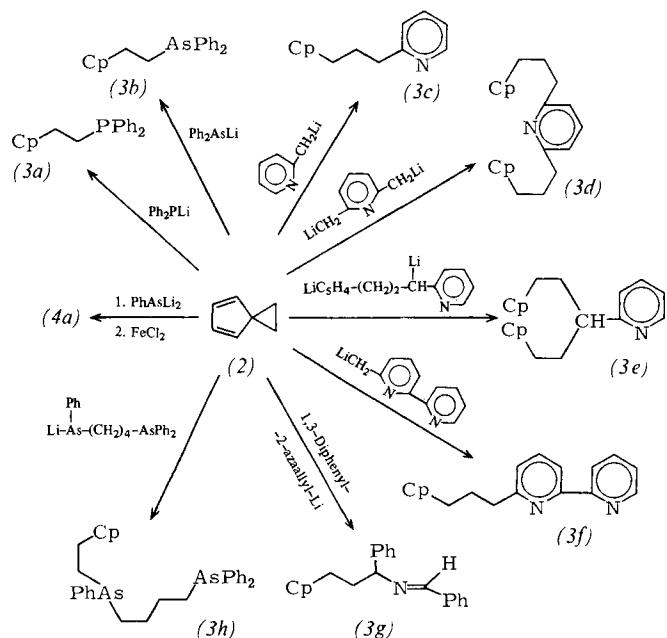


Die Passivliganden sind meist nicht optimal (mangelnde thermodynamische Stabilität der Bindung zum Übergangsmetall, nucleophil angreifbar wie CO oder Hal, toxisch wie CO). Es empfiehlt sich, ihre Aufgabe mehrzähnigen Viel-elektronenliganden – „maßgeschneidert“ durch lineare, verzweigte oder cyclische^[1] Verknüpfung bewährter Donorgruppen – zu übertragen. Da in den d-Elementen ein Sortiment von Metallen verschiedenen Elektronenbedarfs zur Verfügung steht, wird ein komplementäres Sortiment von leicht zugänglichen Vielelektronen-Passivliganden benötigt. Als Ersatz der drei Passivliganden in (1a) wäre z. B. ein 9e-Ligand erforderlich. Die kürzlich publizierte^[2] Synthese der in unserem Laboratorium auf anderem Wege erhaltenen Verbindung (3a) (7e-Ligand) veranlaßt uns, über die Verknüpfung der Cyclopentadienyl(Cp)-Gruppe mit 2e- und 4e-Donorgruppen zu berichten.

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

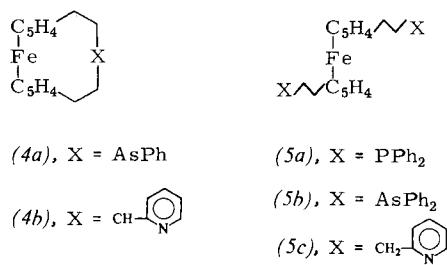
[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Ennen, Dipl.-Chem. H. Lhotak,
Dipl.-Chem. A. Rensing, Dipl.-Chem. F. Steinseifer, A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

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



Zur Charakterisierung wurden einige der anionischen Ligandensteme ohne vorherige Hydrolyse mit FeCl_2 in Ferrocen-Derivate umgewandelt. Die überraschend hohe Aus-

beute an den *ansa*-Ferrocenen (*4a*) und (*4b*) ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß – anders als bei früheren Versuchen^[5] zur Synthese solcher Ferrocene aus Biscyclopentadienen (Ausb. max. 2.6%) – die Biscyclopentadien-Derivate unmittelbar in der stabilen dianionischen Form erzeugt und umgesetzt wurden.



Wie orientierende Untersuchungen zeigen (z. B. Herstellung von (*6b*)), eignet sich auch der Spirokohlenwasserstoff (*6a*) zur Vielelektronenliganden-Synthese.

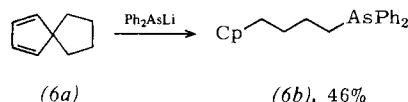
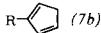


Tabelle 1. Ausbeuten und charakteristische Daten der bisher nicht beschriebenen Verbindungen [4].

	Ausb. [a] [%]	Fp (korrig.) [°C]	Phenyl/Pyridyl(en)	¹ H-NMR (δ -Werte) Cyclopentadienyl	Alkylen
(3b)	68	Öl	7.1–7.6 (m, 10H)	5.9–6.5 (m, 3H) 2.7–2.9 (m, 2H)	2.0–2.6 (m, 4H)
(3c)	43	Öl	8.5–8.6 (m, 1H) 7.4–7.8 (m, 1H) 6.9–7.2 (m, 2H)	6.0–6.5 (m, 3H) 2.9–3.0 (m, 2H)	1.9–2.8 (m, 6H)
(3d)	17	Öl	7.3–7.5 (m, 1H) 6.9–7.0 (m, 2H)	5.9–6.6 (m, 6H) 2.7–3.0 (m, 8H)	2.4–2.6 (m, 4H) 1.7–1.9 (m, 4H)
(3e)	43	Öl	8.4–8.7 (m, 1H) 7.3–7.7 (m, 1H) 6.9–7.2 (m, 2H)	5.8–6.4 (m, 6H) 2.7–3.0 (m, 5H)	1.7–2.3 (m, 8H)
(3f)	36	Öl	8.2–8.8 (m, 3H) 7.4–7.7 (m, 2H) 7.1–7.4 (m, 2H)	6.1–6.6 (m, 3H) 3.0–3.1 (m, 4H)	2.5–2.9 (m, 2H) 2.1–2.4 (m, 2H)
(3g)	87	Öl	7.0–8.0 (m, 10H)	5.9–6.6 (m, 3H) 8.26 (s, 1H) 4.33 (t, 1H) 2.8–3.0 (m, 2H) 2.0–2.6 (m, 4H)	8.26 (s, 1H) 4.33 (t, 1H) 2.8–3.0 (m, 2H) 2.0–2.6 (m, 4H)
(3h)	39	Öl	7.1–7.5 (m, 15H)	5.9–6.4 (m, 3H) 2.8–2.9 (m, 2H)	1.4–2.7 (m, 12H)
(4a)	28	117 [b]	7.2–7.6 (m, 5H)	4.05 (s, 8H)	2.0–2.8 (m, 8H)
(4b)	16	104 [c]	8.63 (dd, 1H) 6.9–7.8 (m, 3H)	4.08 (mc, 8H)	1.9–2.9 (m, 9H)
(5a)	37	106 [b]	7.1–7.6 (m, 20H)	3.81 (s, 8H)	2.1–2.5 (m, 8H)
(5b)	53	101 [b]	7.1–7.6 (m, 20H)	3.90 (s, 8H)	2.0–2.6 (m, 8H)
(5c)	16	35 [b]	8.4–8.6 (m, 2H) 7.4–7.7 (m, 2H) 6.9–7.2 (m, 4H)	3.98 (s, 8H) 2.7–2.9 (m, 4H) 2.3–2.5 (m, 4H) 1.8–2.1 (m, 4H)	2.7–2.9 (m, 4H) 2.3–2.5 (m, 4H) 1.8–2.1 (m, 4H)
(6b)	46	Öl	7.2–8.0 (m, 10H)	5.9–6.4 (m, 3H) 2.7–2.9 (m, 2H)	1.4–2.5 (m, 8H)

[a] Bezozen auf (2); [b] aus Petrolether; [c] aus Diethylether.

- [1] Biologisch wichtige Passivliganden-Systeme mit cyclisch verknüpften Donorgruppen: Porphyrin- und Corrin-System.
[2] C. Charier, 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)-(3b) sowie (6b) handelt es sich jeweils um Gemische von Isomeren, bei denen Cp gemäß (7a) und (7b) mit dem Rest des Moleküls verknüpft ist.



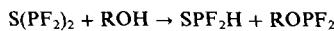
- [5] A. Lüttringhaus, W. Kullik, Makromol. Chem. 44, 669 (1961); Angew. Chem. 70, 438 (1958).

Allgemeine Methode zur Synthese vielzähniger Fluorphosphan-Liganden^{**}

Von Ernest R. Cromie, George Hunter und David W. H. Rankin[†]

Während „einzähnige“ Fluorphosphane wohlbekannte Liganden sind^[1], ist kaum mit vielzähnigen Fluorphosphaphen^[2] gearbeitet worden, und nur wenige derartige Liganden sind leicht erhältlich. Sie interessieren u. a. wegen ihrer unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten. $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$ kann beispielsweise zwei Bindungen zu einem einzigen Metallatom bilden^[3] oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen fungieren^[4]. Wir berichten über eine Reaktion, die es ermöglicht, Verbindungen sehr unterschiedlicher Struktur in Fluorphosphane umzuwandeln, die sich als nützliche vielzähnige Liganden erweisen könnten.

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

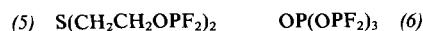


(1) (2) (3) (4)

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 (SPF_2H , SPHR_2) 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_3 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 Fluorphosphinogruppen herstellen. Als typische Beispiele beschreiben wir die Synthesen von Bis[2-(difluorophosphinoxy)ethyl]sulfid (5) und Phosphorylrioxoxytris(difluorophosphans) (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)^[5] werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 1.7 mmol $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 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 Injektionsspritze handhaben^[6].

(6): 16.5 mmol (1) werden in eine gekühlte Glasampulle kondensiert, die 4.5 mmol 100% H_3PO_4 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^[7].

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. Levenson: 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] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81$ (4 H, t, $J = 7$ Hz), 4.19 (4 H, q, $J_{\text{PH}} = J_{\text{HH}} = 7$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 32.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 62.1 (t \times d, $J_{\text{FC}} = 9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -48$ (d, $J_{\text{PF}} = 1294$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 112$ (t \times t, $J_{\text{PF}} = 1294$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7$ Hz); IR (Film): 2970, 2910, 1465, 1425, 1405, 1295, 1200, 1050, 1005, 965, 805, 760, 560 cm $^{-1}$.
[7] $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 108$ (3 P, t \times d, $J_{\text{PF}} = 1385$ Hz, $J_{\text{PP}} = 28$ Hz), -41 (1 P, m); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -38$ (d \times d, $J_{\text{PF}} = 1384$ Hz, $J_{\text{PF}} = 10$ Hz); IR (Gas): 1345, 1042, 988, 867, 728, 529, 469, 399 cm $^{-1}$; $\text{Fp} = -19^\circ\text{C}$, Dampfdruck bei 0°C : 1 Torr.

$^{195}\text{Pt-NMR}$ -Spektroskopie an katalytisch aktiven Komplexen: Extrem große Spin-Spin-Kopplung zwischen Platin und Zinn^{**}

Von Karl-H. Ostoja Starzewski und Paul S. Pregosin[†]

Platin-Phosphan-Komplexe sind in Kombination mit Zinn(II)-chlorid hervorragende Homogenkatalysatoren für Hydrierungs- sowie Hydroformylierungsreaktionen^[1]. Bei der NMR-Untersuchung der aktiven Zwischenstufen^[2] beobachteten wir jetzt an $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ die mit $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn}) = 28954$ Hz bisher größte Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung hinweg (vgl. Tabelle 1)^[3]

Tabelle 1. $^{195}\text{Pt-NMR}$ -Daten einiger Platin-Zinn-Komplexe [a].

Verbindung	$^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{195}\text{Pt})$	$\Delta\delta$ [b]
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ [c]	28954	-4780	-864
$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$ [d]	20410	-5152	-618 [c]
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ [f]	9067	-5302	-426
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)]$ [f]	10955	-5322	-428
$\text{trans-}[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ [f]	11512	-5195	-354
$\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{CHCO}_2\text{Et})-\text{(SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ [g]	11320	-4771	-469

[a] Chemische Verschiebungen (δ -Werte rel. Na_2PtCl_6 ext.) und Kopplungskonstanten (in Hz). [b] $\Delta\delta = \delta[\text{PtX}(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2] - \delta[\text{PtX}(\text{Cl})(\text{PR}_3)_2]$. [c] In CD_2Cl_2 bei -40°C . [d] In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei -50°C . [e] $\delta[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] - \delta[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ geteilt durch 2. [f] In CD_2Cl_2 bei -70°C . [g] In CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

[*] Dr. P. S. Pregosin, Dr. K.-H. Ostoja Starzewski
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstraße 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.