

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<sup>[\*\*]</sup>

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

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<sup>[2]</sup>. Mit dem neuen System Natrium-triethylhydroborat/wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  konnten wir jetzt z. B. 2-Naphthalinthiol (1a) (Molverhältnis 4:2:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 81–85% Ausbeute in Naphthalin (2a) umwandeln. In Gegenwart von  $\text{CoCl}_2$  statt  $\text{FeCl}_2$  bildete sich als Nebenprodukt 2,2'-Binaphthyl (3a).  $\text{VCl}_3$  ist weniger geeignet. Tabelle 1 zeigt weitere Beispiele.

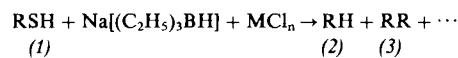


Tabelle 1. Entschwefelung von Thiolen (1) zu Kohlenwasserstoffen (2) und Di-dehydrodimeren (3) mit  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]/\text{MCl}_n$ .

R	MCl <sub>n</sub>	Ausb. [%] [a] (2)	[a] (3)
<i>a</i>	2-Naphthyl	FeCl <sub>2</sub>	81-85
		CoCl <sub>2</sub>	72
		VCl <sub>3</sub>	23
<i>b</i>	2,5-Dichlorophenyl	CoCl <sub>2</sub>	84
<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

[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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 10 ml Wasser wird filtriert. Die Produkte werden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$  aus dem Filtrat extrahiert und, falls erforderlich, durch Säulenchromatographie gereinigt.

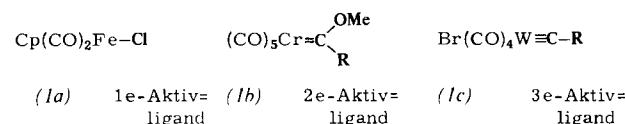
Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 439]

- [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<sup>[\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Johann Ennen, Harald Lhotak,  
Alfons Rensing, Fritz Steinseifer und Annegret Woltermann<sup>[1]</sup>

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 mehrzähligen Viel-elektronenliganden – „maßgeschneidert“ durch lineare, verzweigte oder cyclische<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> 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)<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.

[\*] 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  
 Orleans-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.*