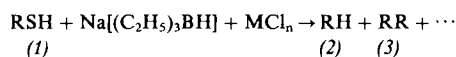


Eingegangen am 5. Oktober 1979 [Z 435]

- [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*^[*]

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.



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

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

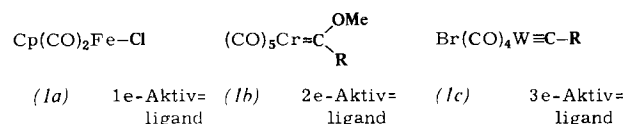
1.5 mmol (1) in 2–3 ml THF werden zu 3.0 mmol des wasserfreien Metallchlorids in 2 ml THF gegeben. Nach Zusatz

[**] 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)^[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.

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