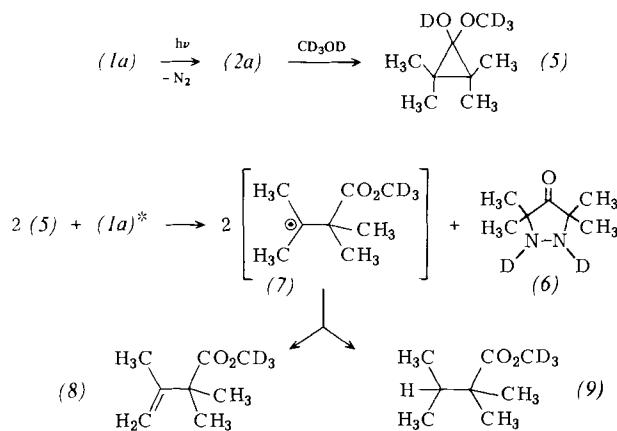


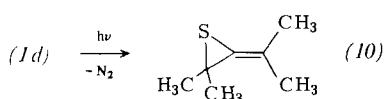
(1a) wurde für die Ursache eines beschleunigten Übergangs $S_1(1a) \rightarrow T_1(1a)$ und damit der Reaktionsträgheit von (1a) angesehen^[1].

Tabelle 1 zeigt die Einflüsse von Solvens und Temperatur auf die bemerkenswerte Konkurrenz der Photoextrusion von N_2 und CO aus (1a). In Methanol bei 5 °C beträgt das Verhältnis von [3 + 2]- zu [4 + 1]-Cycloeliminierung $(92 \pm 1):(8 \pm 1)$. Die Stickstoffabspaltung wird also durch polare Solventien und niedrige Temperatur begünstigt.

Die viel effektivere ($\Phi_{185} = 0.63 \pm 0.05$) 185 nm-Photolyse von (1a) in Pentan führt zu nur 29% (3) und 15% (4), aber zu 49% des zu (2a) isomeren 2,4-Dimethyl-1-penten-3-ons^[8]. Nach fast zwei Jahrzehnten glückte schließlich der letzte Schritt in Mocks eleganter Strategie zur Erzeugung von (2a)^[3a].



Das Thion (1d) erhielten wir aus Dichlorsulfan^[9] und dem Hydrazon (1c)^[10]. Beide n, π^* -Absorptionen der $C=S$ - und $N=N$ -Chromophore von (1d) zeigten die erwartete niedrige Intensität [λ_{max} (lg ϵ , in Hexan): 234.5 (3.947), 302.5 (2.117), 342 (2.362), 529 (1.102)]. Bestrahlte man (1d) bei 5 °C in $[D_{14}]$ Methylcyclohexan ($\lambda = 350$ nm)^[6a, c, e], entstand bis zu einem Umsatz von 50% nur eine Verbindung (Ausbeute 74%; in Benzol 65% bei 29% Umsatz). NMR-Spektren [in $[D_6]$ Benzol; $\delta(^1H) = 1.55$ (s, 2 CH_3), 1.69, 1.79 (q, $J = 0.6$ Hz, CH_3); $\delta(^{13}C) = 21.1, 21.3$ (CH_3), 28.3 (2 CH_3), 46.5 (quart. C), 114.4, 130.9 ($C=C$)] und der Vergleich mit authentischem (10)^[4b] bewiesen die Isopropylidenthiiiran-Struktur (10) des Photoprodukts. Bei längerer Bestrahlung von (1d) entstanden weitere nicht identifizierte Produkte. Anders als bei der Photolyse von (1a) und (1b)^[2] hatte die Temperatur (−60 bis +90 °C) keinen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Bei −195 °C in $[D_{14}]$ Methylcyclohexan war (1d) photostabil. Die Photolyse von (1d) mit Licht von Wellenlängen >330 nm verlief nur bis 26% Umsatz einheitlich. Nach Bestrahlung von 1-Pyrazolinthion-S-oxiden vom Typ (1e) bei 0 °C in Benzol isolierte man 13–17% der entsprechenden Isopropylidenthiiiran-S-oxide^[11].



Eingegangen am 10. Juni 1980,
in veränderter Form am 11. Februar 1981 [Z 711]

[1] P. S. Engel, Chem. Rev. 80, 99 (1980).

[2] H. Quasi, A. Fuß, A. Heublein, Angew. Chem. 92, 55 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 49 (1980).

[3] a) W. L. Mock, Ph. D. Thesis, Harvard University 1964; b) P. S. Engel, L. Chen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974); als Photolyseprodukte von (1a) wurden CO und N_2 im Verhältnis 3:1 gefunden.

[4] a) W. J. Middleton, J. Org. Chem. 34, 3201 (1969); b) A. G. Hormann, A. Bhattacharjya, J. Am. Chem. Soc. 98, 7081 (1976); c) E. Jongejan, T. S. V. Buys, H. Steinberg, T. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 214 (1978); d) E. Block, R. E. Penn, M. D. Ennis, T. A. Owens, S.-L. Yu, J. Am. Chem. Soc. 100, 7436 (1978).

[5] H. J. Rodriguez, J.-C. Chang, T. F. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 98, 2027 (1976).

[6] a) 14 mg (1a) oder 12 mg (1d) wurden in 0.5 cm³ Lösungsmittel nach Entgasung bei 10^{-5} Torr in abgeschmolzenen Pyrex-NMR-Rohren bestrahlt. b) Probe in einem Brennpunkt des elliptischen Rhodium-Spiegels einer PRA-Lichtquelle, Typ ALH 220, in dessen zweitem Brennpunkt sich eine 1000 W-Hg/Xe-Hochdrucklampe Canrad-Hanovia 977B0010 befand. c) Fokussierte 500 W-Hg-Hochdrucklampe Osram HBO 500 W/2, Quarzoptik. d) Filter WG 335 der Firma Schott und Gen., Mainz. e) Filter UG 1 der Firma Schott und Gen., Mainz.

[7] a) C. H. DePuy, H. L. Jones, W. M. Moore, J. Am. Chem. Soc. 95, 477 (1973); b) B. H. Bakker, T. Reints Bok, H. Steinberg, T. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 96, 31 (1977).

[8] W. Adam, A. Fuß, F. Mazzonod, H. Quasi, J. Am. Chem. Soc. 103, (1981), im Druck.

[9] Methode: R. Okazaki, K. Inoue, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1979, 3673.

[10] R. J. Bushby, M. D. Pollard, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 2401.

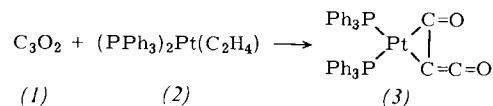
[11] E. Schaumann, H. Behr, G. Adiwidjaja, A. Tangerman, B. H. M. Lammerink, B. Zwanenburg, Tetrahedron 37, 219 (1981).

Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid mit Platin(0)-Komplexen^[**]

Von Gastone Paiaro und Luciano Pandolfo^[*]

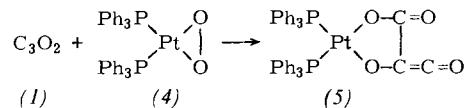
Die Eigenschaften von Carbonsuboxid (1)^[1] als Ligand in Übergangsmetallkomplexen wurden bisher nicht systematisch studiert. Bei Umsetzungen mit Übergangsmetallen ist (1) als aktiviertes Olefin anzusehen. Einerseits kann es – analog zu C_3S_2 ^[2] – mit der $C=O$ - oder mit der $C=C$ -Gruppe reagieren, andererseits kann es – wie Diphenylketen – Carbén-Komplexe^[3] bilden, indem es in CO und C_2O zerfällt^[4].

Wir berichten hier über Reaktionen von (1) mit $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ (2) und mit $(PPh_3)_2Pt(O_2)$ (4). Die Umsetzung von (2) mit (1) ergibt den Komplex (3), dessen IR-



Spektrum neben einer starken Ketenbande ($\nu = 2080$ cm^{−1}) eine Carbonylbande ($\nu = 1765$ cm^{−1}) zeigt. Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid an einer mit Quecksilber überzogenen kugelförmigen Goldelektrode ergeben, daß (3) bei −1.8 V (vs. SCE) irreversibel reduziert wird. Nach potentiostatischer Coulometrie an einer Quecksilberelektrode werden bei der Kathodenreaktion zwei Elektronen übertragen. Diese Befunde machen für (3) – formal das Produkt einer oxidativen Addition von (1) an (2) – die Metallacyclopropan-Struktur^[5] wahrscheinlich.

Die Umsetzung von (1) mit (4) ergibt unter 1,2-Addition der Disauerstoff-Einheit an die $C=C$ -Doppelbindung ein Produkt, dem nach Elementaranalyse und spektroskopischen Eigenschaften die Struktur (5) zukommt^[6]. So weist das IR-



[*] Prof. Dr. G. Paiaro, Dr. L. Pandolfo

Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova
Via F. Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C. N. R. (Roma) unterstützt.

Spektrum starke Keten- und Carbonylbanden auf ($\nu = 2080$ bzw. 1625 cm^{-1}); eine peroxidische O—O-Bindung konnte weder IR-spektroskopisch (keine Bande bei $\nu = 825 \text{ cm}^{-1}$) noch durch einen Iodtest nachgewiesen werden^[7]. (5) isomerisiert in Lösung zu der schon bekannten Verbindung $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)]\text{C}_3\text{O}_2$, deren IR-Spektrum eine intensive Bande bei $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ enthält^[8].

Diese Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid (1) mit den Platinverbindungen (2) und (4) interessieren, weil dabei Komplexe entstehen, in denen „freies“ Keten vorliegt, d. h. der Ligand mit intakter Ketengruppe; daneben ist bedeutsam, daß der Disauerstoffligand in (4) C_3O_2 direkt angreift.

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden in entgasten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit P_4O_{10} hergestellt.

(3): 0.25 mmol (1) werden bei -20°C in eine Lösung von 0.19 mmol (2) in 10 cm^3 Ether eingeleitet; das weiße, mikrokristalline (3) wird abfiltriert. Ausbeute 37%, $\text{Fp} = 128\text{--}129^\circ\text{C}$ (Zers.).

(5): 2.8 mmol (1) werden bei -15°C in eine Lösung von 2.1 g (2.8 mmol) (4) in 30 cm^3 CH_2Cl_2 eingeleitet; das weiße, mikrokristalline (5) wird abfiltriert und mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 41%, $\text{Fp} = 130\text{--}132^\circ\text{C}$ (Zers.). Nach der Elementaranalyse liegt (5) · CH_2Cl_2 vor.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 713a]

- [1] Siehe z. B. T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* 86, 529 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 491 (1974); L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3968 (1977).
- [2] A. P. Ginsberg, W. E. Silverthorn, *Chem. Commun.* 1969, 823.
- [3] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 993; H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2250 (1977).
- [4] Rhodium(II)- und Nickel(0)-Komplexe reagieren auf diese Weise: G. Paiaro, L. Pandolfo, P. Segala, *XII. Natl. Congr. Inorg. Chem.*, Triest, 11.–15. Sept. 1979.
- [5] K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 28, 738 (1973).
- [6] Ähnliche Reaktion bei der Aktivierung von Acetylenen siehe H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6241 (1978).
- [7] $(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ und $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{P}]_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ oxidieren koordinierte Phosphan-Derivate; siehe auch A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8337 (1977).
- [8] Diese Verbindung kann in Lösung direkt aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2)$ und C_3O_2 erhalten werden: K. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobeleva, M. E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1181.

Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid mit Rhodium(II)-Komplexen^[**]

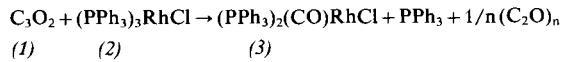
Von Gastone Paiaro und Luciano Pandolfo^[*]

An unsere Studien der Koordinationseigenschaften von Carbonsuboxid (1) in Übergangsmetallkomplexen anknüpfend^[1] untersuchten wir die Reaktionen von Rhodium(II)-Verbindungen mit (1).

Die Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (2) mit (1) in Benzol ergibt neben Triphenylphosphoran *trans*-($\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{RhCl}$ (3) und aus C_2O entstandene Polymere^[2].

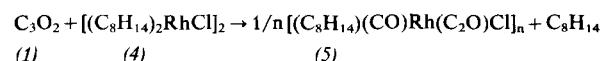
[*] Prof. Dr. G. Paiaro, Dr. L. Pandolfo
Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova
Via F. Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C. N. R. (Roma) unterstützt.

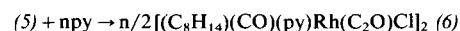


Der Verlauf der Reaktion in CH_2Cl_2 konnte IR-spektroskopisch verfolgt werden: Eine zu Beginn auftauchende intensive Bande bei 2080 cm^{-1} (ν_{Keten}) wird schwächer und verschwindet, während eine Bande bei 1970 cm^{-1} (ν_{CO}) immer stärker wird. Eine Bande bei 2210 cm^{-1} , die ihr Intensitätsmaximum nach 1 h erreicht, ist nach 24 h völlig verschwunden. Nach diesen Befunden könnte die Reaktion durch den nucleophilen Angriff einer dreifach koordinierten Rhodium-Spezies am elektrophilen C-1 in (1) eingeleitet werden. Dabei wird (1) in CO und C_2O gespalten, und es entsteht die thermodynamisch stabile Carbonylrhodium-Verbindung (3)^[3].

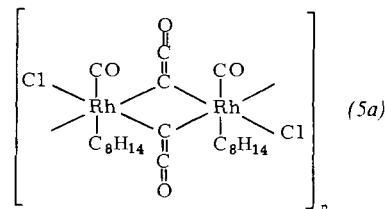
Der Zweikernkomplex $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ (4) reagiert mit (1) in Toluol zum ziegelroten Komplex (5).



Die stabile Verbindung (5) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; nur Chlor-Brücken spaltende Solventien wie Pyridin „lösen“ (5).



Das IR-Spektrum von (5) enthält Banden einer terminalen Carbonylgruppe ($\nu = 2010 \text{ cm}^{-1}$), einer Rh—Cl-Brücke ($\nu = 303 \text{ cm}^{-1}$), einer Keteneinheit ($\nu = 2080 \text{ cm}^{-1}$) und des Cycloocten-Liganden ($\nu = 2935, 2800 \text{ cm}^{-1}$); dieser konnte auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden ($[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid; $\delta = 5.51$ (2H), 2.51 (4H), 1.43 (8H)). Potentiostatische Coulometrie (-1.75 V vs. SCE) an einer Platin-Elektrode zeigt, daß bei der Kathodenreaktion von (5) drei Elektronen übertragen werden. Nach diesen Befunden muß es sich bei (5) um einen polymeren Rhodium(II)-Komplex mit Chlor- und Carben-Brücken der Struktur (5a) handeln^[4].



Kohlenstoffsuboxid (1) reagiert nicht mit $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ in CH_2Cl_2 . Der hier beschriebene Reaktionstyp ist von besonderem Interesse für die katalytische Decarbonylierung^[5].

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit P_4O_{10} hergestellt.

(3): 2.3 mmol (1) werden bei Raumtemperatur in eine Lösung von 2.27 mmol (2) in 100 cm^3 Benzol eingeleitet; der rote Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton kristallisiert. Gelbe Kristalle^[3], $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$.

(5): 1.45 mmol (1) werden bei 0°C in eine Lösung von 1.28 mmol (4) in 50 cm^3 Toluol eingeleitet; dabei färbt sich