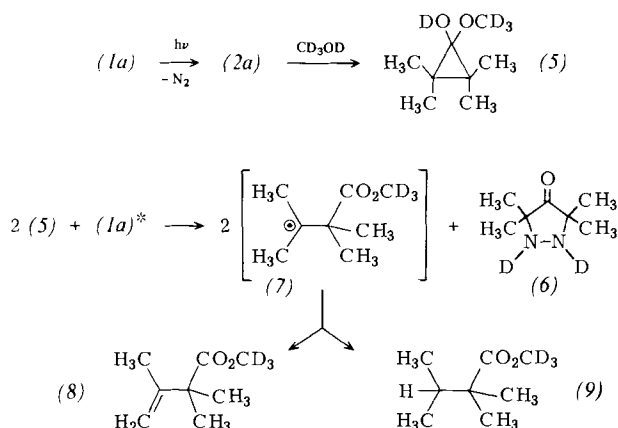


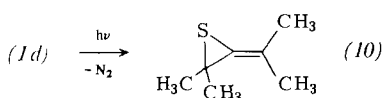
(1a) wurde für die Ursache eines beschleunigten Übergangs  $S_1(1a) \rightarrow T_1(1a)$  und damit der Reaktionsträgheit von (1a) angesehen<sup>[1]</sup>.

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]-Cycloelimierung  $(92 \pm 1):(8 \pm 1)$ . 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<sup>[8]</sup>. Nach fast zwei Jahrzehnten glückte schließlich der letzte Schritt in Mocks eleganter Strategie zur Erzeugung von (2a)<sup>[3a]</sup>.



Das Thion (1d) erhielten wir aus Dichlordisulfan<sup>[9]</sup> und dem Hydrazon (1c)<sup>[10]</sup>. Beide  $n, \pi^*$ -Absorptionen der C=S- und N=N-Chromophore von (1d) zeigten die erwartete niedrige Intensität [ $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ , 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)<sup>[6a, c, e]</sup>, 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)<sup>[4b]</sup> bewiesen die Isopropylidenthiran-Struktur (10) des Photoprodukts. Bei längerer Bestrahlung von (1d) entstanden weitere nicht identifizierte Produkte. Anders als bei der Photolyse von (1a) und (1b)<sup>[2]</sup> 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 Isopropylidenthiran-S-oxide<sup>[11]</sup>.



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. Quast, 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. Hortmann, 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 cm<sup>3</sup> 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. Mazenod, H. Quast, 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.

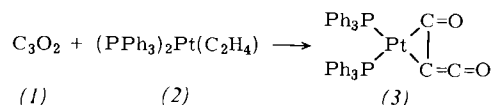
[11] E. Schaumann, H. Behr, G. Adiwidjaja, A. Tangerman, B. H. M. Lammerink, B. Zwanenburg, Tetrahedron 37, 219 (1981).

## Reaktionen von Kohlenstoffsulfoxid mit Platin(0)-Komplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gastone Paiaro und Luciano Pandolfo<sup>[\*]</sup>

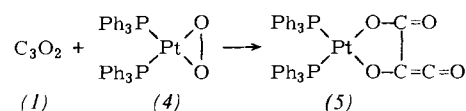
Die Eigenschaften von Carbonsulfoxid (1)<sup>[1]</sup> als Ligand in Übergangsmetallkomplexen wurden bisher nicht systematisch studiert. Bei Umsetzungen mit Übergangsmetallen ist (1) als aktiviertes Olefin anzusehen. Einerseits kann es – analog zu  $C_3S_2$ <sup>[2]</sup> – mit der C=O- oder mit der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

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<sup>-1</sup>) eine Carbonylbande ( $\nu = 1765$  cm<sup>-1</sup>) zeigt. Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid an einer mit Quecksilber überzogenen kugelförmigen Goldelektrode ergaben, 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<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>. 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.  $1625\text{ cm}^{-1}$ ); eine peroxidische O—O-Bindung konnte weder IR-spektroskopisch (keine Bande bei  $\nu=825\text{ cm}^{-1}$ ) noch durch einen Iodtest nachgewiesen werden<sup>[7]</sup>. (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<sup>[8]</sup>.

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)  $\text{C}_3\text{O}_2$  direkt angreift.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden in entgasten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  hergestellt.

(3): 0.25 mmol (1) werden bei  $-20^\circ\text{C}$  in eine Lösung von 0.19 mmol (2) in  $10\text{ cm}^3$  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  $-15^\circ\text{C}$  in eine Lösung von 2.1 g (2.8 mmol) (4) in  $30\text{ cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingeleitet; das weiße, mikrokristalline (5) wird abfiltriert und mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Ausbeute 41%,  $\text{Fp}=130\text{--}132^\circ\text{C}$  (Zers.). Nach der Elementaranalyse liegt (5)  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 7134]

- [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. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 993; H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2250 (1977).
- [4] Rhodium(I)- 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  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{O}_2)$  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  $\text{C}_3\text{O}_2$  erhalten werden: K. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobeveva, M. E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1181.

### Reaktionen von Kohlenstoffsuboxid mit Rhodium(I)-Komplexen<sup>[\*\*]</sup>

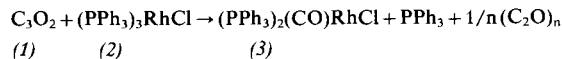
Von Gastone Paiaro und Luciano Pandolfo<sup>[\*]</sup>

An unsere Studien der Koordinationseigenschaften von Carbonsuboxid (1) in Übergangsmetallkomplexen anknüpfend<sup>[1]</sup> untersuchten wir die Reaktionen von Rhodium(I)-Verbindungen mit (1).

Die Umsetzung von  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  (2) mit (1) in Benzol ergibt neben Triphenylphosphan *trans*- $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{RhCl}$  (3) und aus  $\text{C}_2\text{O}$  entstandene Polymere<sup>[2]</sup>.

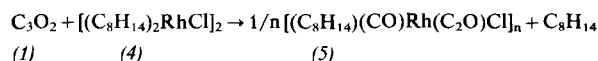
[\*] Prof. Dr. G. Paiaro, Dr. L. Pandolfo  
Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova  
Via F. Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

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

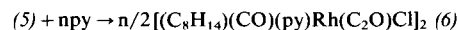


Der Verlauf der Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnte IR-spektroskopisch verfolgt werden: Eine zu Beginn auftauchende intensive Bande bei  $2080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Keten}}$ ) wird schwächer und verschwindet, während eine Bande bei  $1970\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ) immer stärker wird. Eine Bande bei  $2210\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{C}_2\text{O}$  gespalten, und es entsteht die thermodynamisch stabile Carbonylrhodium-Verbindung (3)<sup>[3]</sup>.

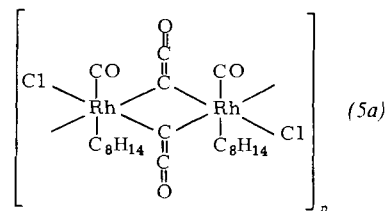
Der Zweikernkomplex  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$  (4) reagiert mit (1) in Toluol zum ziegelroten Komplex (5).



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 ( $-1.75\text{ V}$  vs. SCE) an einer Platinelektrode zeigt, daß bei der Kathodenreaktion von (5) drei Elektronen übertragen werden. Nach diesen Befunden muß es sich bei (5) um einen polymeren Rhodium(III)-Komplex mit Chlor- und Carben-Brücken der Struktur (5a) handeln<sup>[4]</sup>.



Kohlenstoffsuboxid (1) reagiert nicht mit  $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{RhCl}]_2$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Der hier beschriebene Reaktionstyp ist von besonderem Interesse für die katalytische Decarbonylierung<sup>[5]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. (1) wurde durch Dehydratisierung von Malonsäure mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  hergestellt.

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

(5): 1.45 mmol (1) werden bei  $0^\circ\text{C}$  in eine Lösung von 1.28 mmol (4) in  $50\text{ cm}^3$  Toluol eingeleitet; dabei färbt sich