

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Struktur von Tris(diphenylthiophosphinoyl)methanid, einem durch Mesomerie stabilisierten Carbanion**

Von Samuel O. Grim*, Richard D. Gilardi und Samuel A. Sangokoya

Das Carbanion $[(C_6H_5)_2P(S)_3C]^-$ **1** ist ein neuer, vielseitig verwendbarer Chelat-Ligand, mit dem Metallhalogenide unter Anionentausch zu käfigförmigen Komplexen reagieren, in denen er als einfach negativ geladener, dreizähliger Sechselektronen-Donor fungiert^[1]. Das Anion **1** entsteht durch Deprotonierung^[1a] aus dem schon von Issleib et al.^[2] beschriebenen neutralen Methanderivat $[(C_6H_5)_2P(S)_3CH]$ **2**. Vor kurzem stellte Karsch^[3] auch das analoge Anion $[(CH_3)_2P(S)_3C]^-$ **3** her. Die beiden Spezies **1** und **3** sollten durch einen Mesomerieeffekt stabilisiert werden, bei dem die negative Ladung des zentralen Kohlenstoffatoms partiell über die Phosphoratome bis hin zu den Schwefelatomen delokalisiert würde; die Delokalisierung sollte bei planar koordiniertem anionischem C-Atom maximal sein.

Unsere Röntgen-Strukturanalyse am Tetra-*n*-butylammonium-Salz von **1** hat nun ergeben (vgl. Fig. 1), daß die Umgebung des Methanid-C-Atoms tatsächlich planar ist.

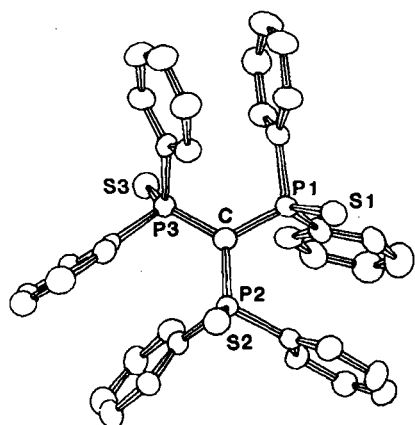


Fig. 1. Struktur des Anions **1** im nBu_4N^+ -Salz, das zusammen mit Aceton (1:1) kristallisiert. Raumgruppe $P2_1$, $a = 1189.4$, $b = 1933.1$, $c = 1259.9$ pm, $\beta = 111.42^\circ$; 3644 Reflexe, $R = 0.070$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: P1–S1 197.4, P2–S2 197.2, P3–S3 198.1, P1–C 176.7, P2–C 177.4, P3–C 174.6; P1–C–P2 116.0, P1–C–P3 122.0, P2–C–P3 121.6.

[*] Prof. Dr. S. O. Grim, S. A. Sangokoya
Department of Chemistry, University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)
Dr. R. D. Gilardi
Naval Research Laboratory
Washington, DC 20375 (USA)

[**] 10. Mitteilung über mehrzählige Phosphor-Liganden. – 9. Mitteilung: [1a].

Im Mittel beträgt der PCP-Bindungswinkel 119.9° , und das C-Atom weicht nur um 6.8 pm von der P_3 -Ebene ab. Zwei der S-Atome befinden sich oberhalb dieser Ebene, das dritte unterhalb. Diese Anordnung ähnelt der stabilen Konformation^[4] von **2** und ist aus sterischen Gründen zu erwarten, obwohl aus den NMR-Daten^[1a] hervorgeht, daß in **1** die Rotation um die C–P-Achsen der CP_3 -Einheit noch bei 178 K nicht eingefroren ist.

Der vermutete Mesomerieeffekt wird durch eine Abnahme der PS-Bindungsordnung und eine Zunahme der CP_3 -Bindungsordnung beim Übergang vom Molekül **2**^[4] zum Anion **1** bestätigt [PS-Abstand (Mittelwert): 194.4→197.6 pm, CP-Abstand (Mittelwert): 188.3→176.2 pm]. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Strukturen von **1** und des durch Mesomerie stabilisierten Dikations $[(CH_3)_3P_3C]^{2+}$ **4**, das gleichfalls eine planare CP_3 -Einheit und zwei stereochemisch äquivalente Phosphoniumgruppen enthält^[5a]. Die zentralen CP-Bindungslängen in **4** (175 pm) entsprechen nahezu denen in **1** (176.2 pm), sie sind im Monoanion sowie im Dikation größer als die Ylid-Bindungen in $Ph_3P=CH_2$ (166.1 pm^[5b]) und $Ph_3P=C=PPh_3$ (162.4 pm^[5c]).

Eingegangen am 2. Juli 1982,
in veränderter Fassung am 4. Januar 1983 [Z 81]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 271–281

- [1] a) S. O. Grim, S. A. Sangokoya, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 930; b) S. O. Grim, P. H. Smith, L. C. Satek, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Polyhedron* 1 (1982) 137; S. O. Grim, P. H. Smith, S. Nittolo, H. L. Ammon, L. C. Satek, S. A. Sangokoya, R. J. Khanna, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, J. R. Holden, unveröffentlicht.
- [2] K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 456.
- [3] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 115 (1982) 818.
- [4] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, J.-M. Bassett, S. O. Grim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1645.
- [5] a) B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1267; b) J. C. J. Bart, *Angew. Chem.* 80 (1968) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 730; c) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 582.

Carbonylolefinierungen mit Organo-Molybdän-Verbindungen**

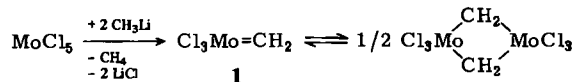
Von Thomas Kauffmann*, Beate Ennen, Jörg Sander und Raphael Wieschollek

Molybdän(v)-chloride scheinen mit CH_3Li (Molverhältnis 1:2) in Tetrahydrofuran (THF) überraschenderweise zu Metylen-Mo-Komplexen zu reagieren: Bei einer systematischen, vergleichenden Untersuchung^[1a] der von d- und f-Metallen induzierten carbanionoiden Reaktivität fanden wir vier Molybdän-Verbindungen, die sich mit Aldehyden und Ketonen unter Carbonylolefinierung umsetzen. Wir schreiben diesen Reagentien, die bisher nur als braune Lösungen hergestellt wurden, die Strukturen **1**, **2b**, **3b** und **4b** zu. Möglicherweise stehen sie – wie bei **1** formuliert – jeweils mit einem Dimer im Gleichgewicht. Das am ein-

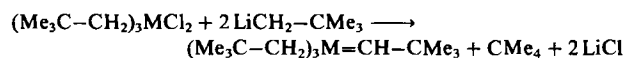
[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/35-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 12. Mitteilung: [1c].

fachsten zugängliche Reagens **1** bildet sich, wenn man 2 mol CH₃Li bei -70 °C in THF/Ether (≈8:2) auf MoCl₅ einwirken läßt. Es wird dabei annähernd 1 mol CH₄ (gefunden 0.85 mol) CH₃Li freigesetzt.



Diese Reaktion erinnert an eine hinsichtlich des Mechanismus noch ungeklärte Synthese von Alkyliden-Metall-Verbindungen (M = Nb, Ta)^[4]:



Die Reagentien **2b**, **4b** und **3b** wurden analog **1** durch Einwirkung von CH₃Li auf die literaturbekannten Verbindungen **2a**^[5] und **4a**^[6] bzw. auf die noch nicht beschriebene Verbindung **3a** (1 mol **4a** + 1 mol NaOEt) in Lösung hergestellt (Molverhältnis 2:1, 3:1 bzw. 2:1).

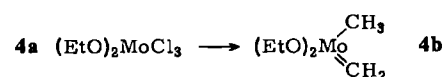
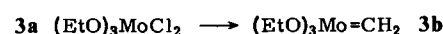
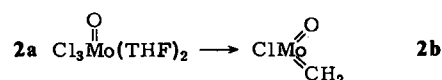


Tabelle 1. Umsetzung der Molybdän-Reagentien mit Carbonylverbindungen in THF/Ether (≈8:2) bei -70 °C; dann Erwärmen auf +20 °C in 15 h und Hydrolyse mit Wasser. Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.

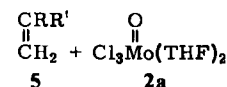
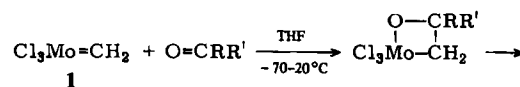
Reagens	Substrat	Molverhältnis Reagens/ Substrat	Ausbeute [%] an Olefin vom Typ 5	zurückge- wonnene Carbonyl- verbindung [%]
1 [a]	Heptanal	2:1	65	25
	Benzaldehyd	2:1	65	30
	<i>p</i> -Methoxy- benzaldehyd	2:1	84	3
	Acetophenon	2:1	53	41
2b	<i>p</i> -Methoxy- benzaldehyd	2:1	93	0
	Acetophenon	2:1	49	39
	Benzophenon	2:1	2	80
3b	Heptanal	2:1	67	0
	Benzaldehyd	1:1	25	72
	Benzaldehyd	2:1	45	41
	Benzaldehyd	3:1	70	19
	<i>p</i> -Methoxy- benzaldehyd	2:1	31	48
	Acetophenon	3:1	2	94
4b [a]	Heptanal	1:1	32	50
	Hexanal	1:1	44	45
	Benzaldehyd	1:1	24	51
	<i>p</i> -Methoxy- benzaldehyd	2:1	4	72
	Acetophenon	3:1	2	91

[a] Mit Benzophenon fand keine Umsetzung statt.

Zur Carbonylolefinierung wurden die Reagentien durch Zugabe von CH₃Li zum jeweiligen Molybdän(v)-chlorid bei -70 °C erzeugt. Nach Zusatz der Carbonylverbindungen wurde 1–2 h gerührt und dann langsam auf 20 °C erwärmt. Aus Tabelle 1 geht unter anderem hervor (Umset-

zungen mit *p*-Methoxy-benzaldehyd und Acetophenon), daß die Reaktivität in der Reihe **4b** < **3b** < **1** ≈ **2b** ansteigt.

Konkurrenzversuche mit Heptanal/Diethylketon (1:1) ergaben, daß **1**, **3b** und **4b** Aldehydgruppen olefinieren, ohne Ketogruppen anzugreifen.



Vermutlich erfolgen die Carbonylolefinierungen wie für **1** formuliert^[7]. Der Nachweis des postulierten Produkts **2a** gelang noch nicht.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Fassung am 27. Dezember 1982 [Z 105]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 222–227

[1] c) T. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2301.

[4] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3359.

[5] C. A. McAuliffe, A. Werfali, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, *Inorg. Chim. Acta* 60 (1982) 87.

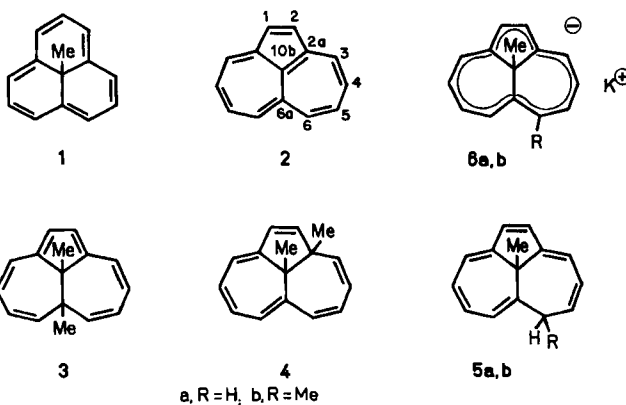
[6] D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 1958, 4647.

[7] Analoge Formulierungen von Carbonylolefinierungen mit einem Alkyliden-Ta-Komplex: R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5399.

Direkte Synthese eines [13]Annulenid-Ions**

Von Bernd C. Becker, Gerd Neumann, Hans Schmickler und Klaus Müllen*

Die vergeblichen Versuche, 9b-Methylphenalen **1** aus ionischen Phenalenvorläufern zu gewinnen^[2], verdeutlichen die Schwierigkeit, *peri*-anellierte polycyclische π -Systeme an angularen Zentren zur Reaktion zu bringen. Wir konnten nun durch reduktive Alkylierung von Aceheptylen **2** ein Analogon von **1** mit 14 π -Perimeter (**6a**) synthetisieren.



[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. B. C. Becker, G. Neumann, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Reduktive Umwandlungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].