

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abschluss 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, dreizähniger 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.

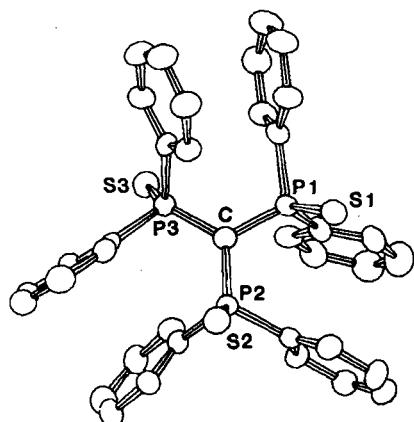


Fig. 1. Struktur des Anions 1 im nBu_4N^+ -Salz, das zusammen mit Aceton (1:1) kristallisiert. Raumgruppe $P2_1$, $a = 1189.4$, $b = 1933.1$, $c = 1259.9$ pm, $\beta = 111.42^\circ$; 3644 Reflexe, $R = 0.070$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: P1–S1 197.4, P2–S2 197.2, P3–S3 198.1, P1–C 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 mehrzähnige 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 $[(CH_3)_2P_3C]^{2+}$ 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 Methylen-Mo-Komplexen zu reagieren: Bei einer systematischen, vergleichenden Untersuchung^[1c] 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].