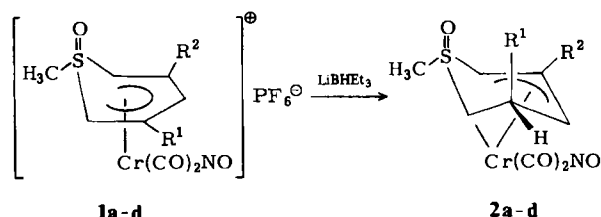


Neuartige η^3,σ -Schwefel-Doppelylidchromkomplexe durch *endo*-Hydridaddition an kationische (λ^6 -Thiabenzol-1-oxid)chromkomplexe**

Von Lothar Weber* und Roland Boese

In kationischen Übergangsmetallkomplexen haben ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden elektrophilen Charakter und addieren Nucleophile kinetisch kontrolliert im Sinne einer *exo*-Addition^[1].

Bei der Umsetzung der Kationen **1a-d** mit LiBHET_3 beobachten wir den seltenen Fall einer *endo*-Hydridaddition an π -gebundene organische Liganden^[3]. Hierbei entstehen aus den kationischen (λ^6 -Thiabenzol-1-oxid)chromkomplexen [(1-Oxo- λ^6 -thiin)chromkomplexen] **1** die Verbindungen **2** mit neuartigen doppelylidischen Liganden^[7].



1, 2	a	b	c	d
R ¹	Ph	Me	Me	<i>t</i> Bu
R ²	Ph	Ph	Me	Ph

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2d** (Fig. 1) beweist durch die *exo*-Position der 3-*tert*-Butylgruppe eine *endo*-Hydridaddition. Der doppelylidische Heterocyclus ist

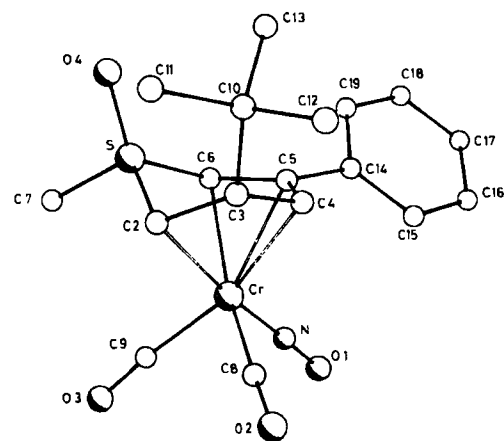
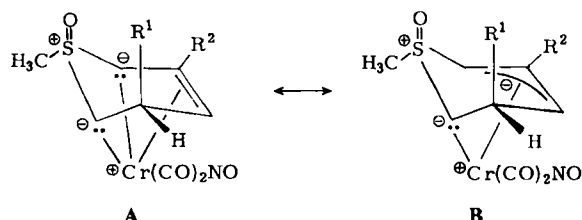


Fig. 1. Struktur des Komplexes **2d** im Kristall [4]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Cr-S 283.9(1), Cr-C2 221.9(4), Cr-C4 224.7(4), Cr-C5 219.3(4), Cr-C6 217.1(4), S-O4 145.6(3), S-C2 171.0(4), S-C6 169.8(4), S-C7 177.9(4), C2-C3 152.2(5), C3-C4 150.3(5), C4-C5 138.2(5), C5-C6 145.6(5); C2-S-C6 95.0(2), S-C2-C3 114.9(3), C2-C3-C4 103.2(3), C3-C4-C5 123.8(3), C4-C5-C6 121.8(3), C5-C6-S 117.8(3).

nunmehr als 4- $\eta^3,2-\sigma$ -Ligand an das $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -Fragment koordiniert. Der η^3 -Allylidteil ist stark verzerrt, so daß die Bindungsverhältnisse am besten durch die Resonanzstrukturen **A** und **B** wiedergegeben werden.

Anders als in der Phosphor-Ylidchemie sind Doppelylidliganden mit Sulfonium-Zentren selten. **2d** ist der erste



Komplex mit einem solchen Liganden, der auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde^[9].

Eingegangen am 7. Februar,
in veränderter Fassung am 28. März 1983 [Z 270]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 620-630

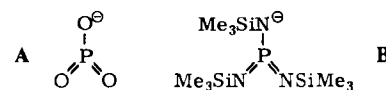
- [1] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* 34 (1978) 3047; P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 207.
- [3] Nur in einem weiteren Fall wurde *endo*-Hydridaddition beobachtet: A. J. Birch, I. D. Jenkins in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 69, Academic Press, New York 1976.
- [4] **2d**: Raumgruppe $Pbcn$; $a=903.0(1)$, $b=1763.3(2)$, $c=2406.6(4)$ pm, $V=3.832(1) \cdot 10^9$ pm³; $Z=8$, $R=0.048$. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50427, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Unter Doppelyliden versteht man sowohl Spezies, die an einem Oniumzentrum zwei Carbanionfunktionen enthalten (C^+-C^-), als auch die Kombination zweier Onium-Carbanion-Einheiten ($\text{C}^+-\text{C}^--\text{C}^+-\text{C}^-$). Analoges gilt für Tripelylide.
- [9] Die Schwefel-Doppelylidliganden $[(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ bzw. $[(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3]^-$ werden beschrieben bei: O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* 45 (1973) 704; H. Schmidbaur, W. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 222; H. Schmidbaur, W. Kapp, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1203; P. Bravo, G. Fronza, G. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) C78; F. B. McCormick, J. A. Gladysz, *ibid.* 218 (1981) C57.

$\text{P}(\text{NSiMe}_3)_3^-$ – ein Derivat des monomeren Metaphosphat-Ions als Baustein für einen tricyclischen Rheniumkomplex**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Kerth und Manfred L. Ziegler

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit der Synthese von $\text{R}_2\text{N}-\text{P}(=\text{NR})_2$, $\text{R}=\text{SiMe}_3$ **1**^[1], dem ersten bei Raumtemperatur stabilen Derivat der monomeren Metaphosphorsäure HOPO_2 ^[2], wurde die Frage aktuell, ob das formal dem monomeren Metaphosphat-Ion **A** entsprechende Derivat **B** ebenfalls herstellbar ist.



Ausgehend von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Br}]_2$ **2** und **1** erhielten wir den tricyclischen Rheniumkomplex **3**^[4], der sich vom monomeren $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Br}$ formal dadurch ableiten läßt, daß man Br^- durch den Liganden **B** und Tetrahydrofuran (THF) durch das Doppelylid **1** als 4-Elektronendonator ersetzt und die beiden Ylideinheiten miteinander verknüpft. Versuche, **3** unter den gleichen Bedingungen aus **2** und dem Dimer von **1**^[3a] herzustellen, waren erfolglos.

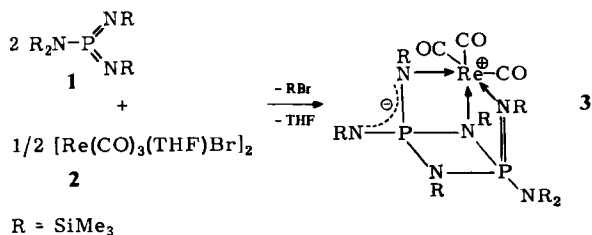
[*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: L. Weber, *Chem. Ber.*, im Druck.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Promotionsstipendium für J. K. unterstützt.

3 bildet hellgelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle, die in Pentan, Benzol und CH_2Cl_2 gut löslich sind. Das ^1H -NMR-Spektrum^[4b] enthält Signale für Protonen sieben unterschiedlicher $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen; dies ist mit einer zusätzlichen Rotationsbehinderung um die $\text{R}_2\text{N}-\text{P}$ -Bindung in Einklang.



Die Kristallstrukturanalyse^[5] bestätigt, daß **3** einen verzerrten Kubus mit fehlender Ecke bildet (Fig. 1). Der Abstand $\text{P2}-\text{N21}$ ist mit 142(2) pm ungewöhnlich kurz; er reicht innerhalb 3σ nahe an die unterste Grenze des bisher kürzesten $\text{P}=\text{N}$ -Abstandes^[3b] von 150.5(4) pm in Monophosphazenen heran. Aufgrund des schlechten Kristallmaterials sowie dessen großer Empfindlichkeit ist die Strukturbestimmung relativ ungenau. Dieser kurze $\text{P}=\text{N}$ -Abstand (U -Wert von P2 (U_{eq}) und N21 : 0.042(4) bzw. 0.042(7) \AA^2) sollte daher nicht überbewertet werden. Bemerkenswert ist die nahezu lineare Anordnung der exocyclischen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}$ -Einheit ($\text{Si13}-\text{N13}-\text{P1}$ 173.9(19)°).

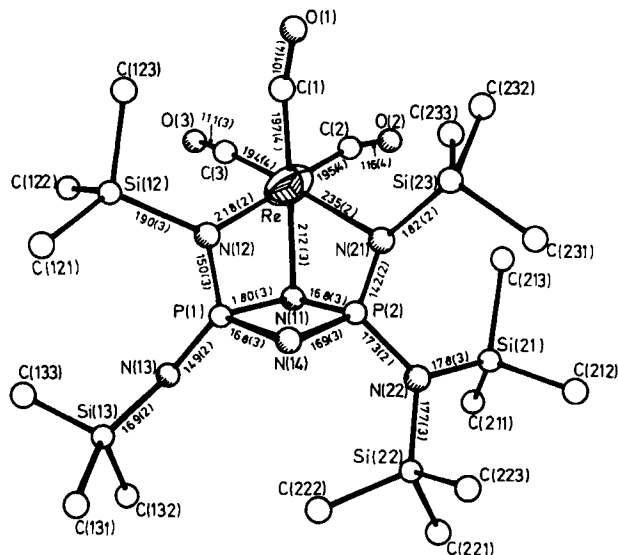


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall (die Me_3Si -Gruppen an N11 und N14 wurden weggelassen). Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°]: $\text{N11}-\text{Re}-\text{N12}$ 65.8(9), $\text{N11}-\text{Re}-\text{N21}$ 64.1(9), $\text{N12}-\text{Re}-\text{N21}$ 89.6(9), $\text{P1}-\text{N12}-\text{Re}$ 106.1(13), $\text{P1}-\text{N11}-\text{Re}$ 98.0(12), $\text{N11}-\text{P1}-\text{N12}$ 89.8(13), $\text{P2}-\text{N21}-\text{Re}$ 96.6(11), $\text{P2}-\text{N11}-\text{Re}$ 97.7(11), $\text{N11}-\text{P2}-\text{N21}$ 100.3(14), $\text{N11}-\text{P1}-\text{N14}$ 85.0(13), $\text{N11}-\text{P2}-\text{N14}$ 88.8(13), $\text{P1}-\text{N11}-\text{P2}$ 90.8(14), $\text{P1}-\text{N14}-\text{P2}$ 94.7(15).

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 272]

[1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.

[2] Übersicht: F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 313.

[3] a) R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C47; b) S. Pohl, *ibid.* 142 (1977) 195.

[4] a) **3**: Zu 1100 mg (3 mmol) frisch destilliertem **1** [1b] in 5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 tropft man bei Raumtemperatur 635 mg (0.75 mmol) **2** in 10 mL CH_2Cl_2 , rührt 15 min und zieht das Lösungsmittel ab. Den gelben, schmierigen Rückstand eluiert man mit 8 mL Pentan (ca. 10 min unter leichtem Erwärmen und Rühren), filtriert über Filterflocken und kühlt 1

d auf -30°C und 1 d auf -90°C . Die hellgelben Kristalle werden nach dem Abtrennen mit 1 mL kaltem Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet; Ausbeute 490 mg (35%). – b) ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS int.): δ = 0.648 (s), 0.540 (s), 0.482 (s), 0.36 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.75$ Hz), 0.355 (s), 0.347 (s), 0.329 (s); ^{13}C [^1H]-NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, TMS int., 183 K): δ = 199.3 (s), 195.8 (s), 195.6 (s) (3 CO); ^{31}P [^1H]-NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): δ = 10.3 (d), -18.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 16.9$ Hz); IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ = 2018, 1915, 1895 cm^{-1} .

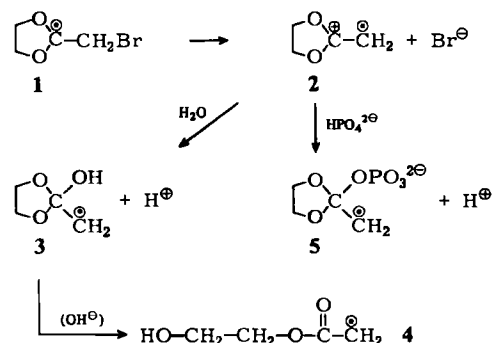
[5] Monoklin, Raumgruppe C_2^2-P_2 , $Z = 2$; $a = 1105.5(5)$, $b = 1763.2(7)$, $c = 1171.5(5)$ pm, $\beta = 103.98(8)^\circ$; 2151 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$; $R_w = 0.079$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50385, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1,1-Dialkoxytrimethylen-Radikalkationen

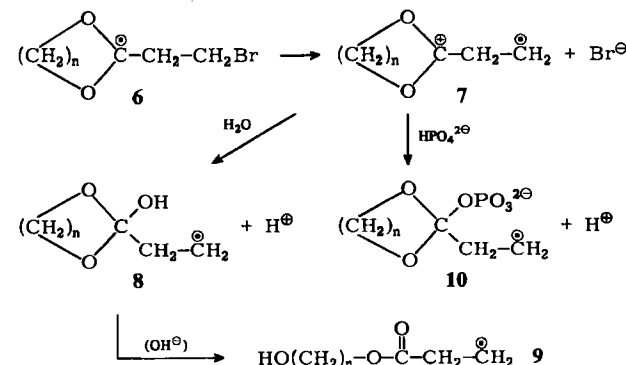
Von Günther Koltzenburg, Günter Behrens und Dietrich Schulte-Frohlinde*

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Radikal **1** dissoziiert in wäßriger Lösung sehr schnell in Br^\ominus und das ESR-spektroskopisch nachweisbare 1,1-Dialkoxyethylen-Radikalkation **2**, das mit H_2O , OH^\ominus und $\text{HPO}_4^{2\ominus}$ zu den Radikalen **3**, **4** bzw. **5** reagiert^[1].



Wie wir nun fanden, zerfällt auch das zu **1** homologe Radikal **6a** überraschenderweise unter ähnlichen Bedingungen in die zu **3–5** homologen Radikale **8a–10a** (Tabelle 1). Wir nehmen an, daß das 1,1-Dialkoxytrimethylen-Radikalkation **7a** als Zwischenstufe auftritt. Das ringhomologe Radikal **6b** verhält sich analog.



6a–10a, $n = 2$; **6b–10b**, $n = 3$

[*] Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Dr. G. Koltzenburg, Dr. G. Behrens
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1