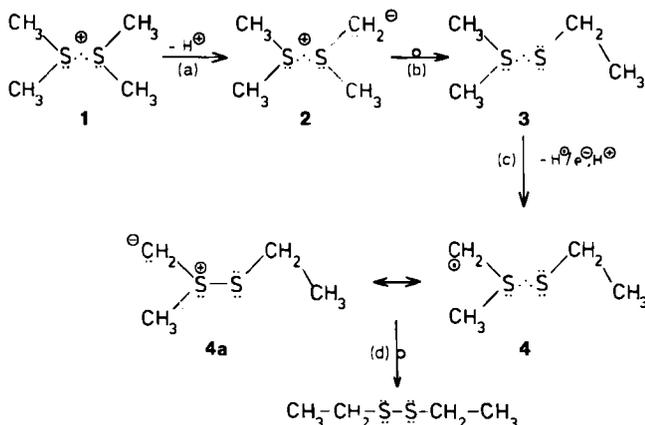


Abb. 1. Ausbeuten an 1,2-BMTE und EtSSEt in Abhängigkeit von der eingesetzten Me_2S -Konzentration in wäßrigen, N_2O -gesättigten Lösungen bei pH 7. (Ausbeuten [G]: Zahl der pro 100 eV absorbierten Strahlenenergie gebildeten Moleküle; höchste EtSSEt-Ausbeute entspricht ca. 40% der $(\text{Me}_2\text{S} \cdot \cdot \text{SMe}_2)^\ominus$ -Ausbeute.)

Interessanter als die Bildung von 1,2-BMTE ist zweifellos die Bildung von EtSSEt. Da dieses Produkt nur bei hohen Me_2S -Konzentrationen beobachtet wird, deutet sich die Beteiligung eines weiteren Me_2S -Moleküls an. Besonders bemerkenswert ist, daß Sauerstoff ($2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) die Ausbeute an EtSSEt nicht beeinflusst. Freie EtS^\ominus -Radikale können daher an der EtSSEt-Bildung nicht beteiligt sein, da O_2 hinreichend schnell mit EtS^\ominus reagiert^[10]. Die gegenläufigen Ausbeuten an 1,2-BMTE und EtSSEt zeigen deutlich, daß mit zunehmender Stabilisierung von $(\text{Me}_2\text{S} \cdot \cdot \text{SMe}_2)^\ominus$ bei hoher Me_2S -Konzentration neue, mit der Deprotonierung des über die Gleichgewichtseinstellung erzeugten molekularen Radikalkations konkurrierende Reaktionswege eingeschlagen werden. Die Bildung von EtSSEt hängt also nicht nur mit der Existenz von $(\text{Me}_2\text{S} \cdot \cdot \text{SMe}_2)^\ominus$ zusammen, sondern erfolgt direkt aus diesem. Mechanistisch kann das nur durch eine Umlagerung erklärt werden, d. h. pro beteiligtem Me_2S -Molekül muß eine Methylgruppe über die Schwefelbrücke wandern. Die Ausbeute an EtSSEt bei $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Me}_2\text{S}$ entspricht ca. 40% der Ausbeute an $(\text{Me}_2\text{S} \cdot \cdot \text{SMe}_2)^\ominus$.



Für die Bildung des Umlagerungsproduktes schlagen wir folgenden Mechanismus vor: In der ersten Stufe wird das C-Atom in α -Stellung zu einem der Schwefelatome unter Erhalt der sonstigen in sich stabilisierten elektronischen Grundstruktur innerhalb der 3-Elektronenspezies 1 deprotoniert. Das Carbanion 2 lagert sich um [Reaktion (b)]; das neutrale Radikal 3 hat ebenfalls eine 3e-Bindung und

sollte in Analogie zu allen σ^2/σ^* -Bindungssystemen im Gleichgewicht



vorliegen. Die Dimerisierung der ${}^\ominus\text{SCH}_2\text{CH}_3$ -Radikale könnte zu EtSSEt führen, stünde aber im Widerspruch zu der beobachteten Bildung von EtSSEt auch in Gegenwart von O_2 . Die Bildung von EtSSEt kann deshalb nur durch eine schnelle, zweite Umlagerung innerhalb der bezüglich O_2 -Addition vermutlich inerten 3-Elektronenspezies 3^[10] verstanden werden. Die einfachste Weise, einen solchen Schritt zu formulieren, schließt eine Wasserstoffatomabspaltung oder einen mit Deprotonierung gekoppelten Elektronentransfer ein [Reaktion (c)]. Sowohl von 4 als auch insbesondere von der äquivalenten ionischen Form 4a ist eine Umlagerung in EtSSEt zu erwarten.

Isotopeneffekt-Experimente untermauern den vorgeschlagenen Mechanismus. Sowohl für Reaktion (a) als auch besonders für Reaktion (c) sollte ein ausgeprägter Unterschied zwischen den H- und D-substituierten Verbindungen auftreten. In der Tat wurde bei der Oxidation von $(\text{CD}_3)_2\text{S}$ selbst bei einer Konzentration von 0.16 mol dm^{-3} noch kein Diethyldisulfid gefunden. Stattdessen wird aber ein Vielfaches an Sulfoxid als Produkt beobachtet, dessen Bildung also offensichtlich in Konkurrenz zur Umlagerung verläuft.

Entsprechende Ergebnisse wurden auch bei der Oxidation anderer Sulfide erhalten. So entsteht z. B. aus Diethylsulfid, Et_2S , über das Radikalkation $(\text{Et}_2\text{S} \cdot \cdot \text{SEt}_2)^\ominus$ mit 3e-Bindung das Umlagerungsprodukt Di-*sec*-butyldisulfid. Die zwei Stufen dieser Umlagerung erinnern sehr an die Wittig- und Stevens-Umlagerungen.

Eingegangen am 27. August,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1984 [Z 975]

- [1] G. Meissner, A. Henglein, G. Beck, *Z. Naturforsch. B* 22 (1967) 13.
- [2] M. Bonifačić, H. Möckel, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 675.
- [3] K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 436.
- [4] M. Göbl, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 691.
- [5] M. Göbl, M. Bonifačić, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5984.
- [6] B. C. Gilbert, D. K. C. Hodgeman, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 1748.
- [7] R. L. Peterson, D. J. Nelson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 225.
- [8] H. J. Möckel, T. Freyholdt, J. Weiss, I. Molnár in I. Molnár: *Practical Aspects of Modern HPLC*, de Gruyter, Berlin 1982, S. 161 ff.
- [9] H. J. Möckel, *J. Chromatogr.* 317 (1984) 589.
- [10] K. Schäfer, M. Bonifačić, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2777.

Phosphaalkenyl-rheniumkomplexe – eine neue Substanzklasse mit P=C-Bindung**

Von Lothar Weber* und Klaus Reizig

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

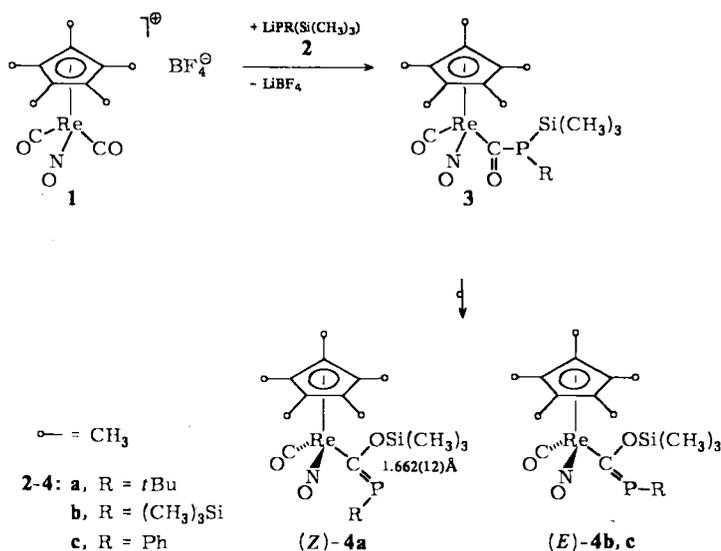
Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sind theoretisch und präparativ sehr interessant^[1-6]. Die Synthese der P=C-Bauelemente gelingt im wesentli-

*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa AG unterstützt.

chen durch Umsetzung organisch gebundener Carbonylgruppen mit mehrfach silylierten Phosphanen. Bisher fehlen jedoch Berichte über die Herstellung von Kohlenstoff-Phosphor-Mehrfachbindungssystemen aus Carbonylliganden, welche an Übergangsmetalle koordiniert sind. Wir berichten hier erstmals über eine solche Reaktionssequenz, die zum neuen Verbindungstyp der Phosphaalkenyl-Komplexe **4** führt.

Die silylierten Lithiumphosphide **2a-c** reagieren mit einer etherischen Suspension des Komplexkations **1** bei -78°C zu einer orangegelben Lösung, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur rotbraun färbt. Aus dieser Reaktionslösung werden die Phosphaalkenyl-rheniumkomplexe **4a-c** als dunkelrote kristalline Feststoffe isoliert^[7]. Der einleitende Reaktionsschritt dürfte die nucleophile Addition des Phosphids an einen CO-Liganden von **1** sein. In den dabei erhaltenen Phosphinocarbonyl-Komplexen findet bei höheren Temperaturen eine 1,3-Si(CH₃)₃-Verschiebung unter Bildung von **4** statt.



Die Reaktion von **1** mit **2a** läßt sich ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgen. Ein Singulett bei $\delta = 43.2$ (-60°C) wird **3a** zugeordnet^[8]. Oberhalb -40°C verliert dieses Signal an Intensität und kann bei -10°C nicht mehr nachgewiesen werden. Stattdessen wird bei $\delta = 240.1$ ein neues Singulett registriert. Bei 20°C tritt im Verlauf mehrerer Stunden ein weiteres Singulett bei $\delta = 272.8$ auf, während jenes bei $\delta = 240.1$ verschwindet.

Der isolierte Komplex **4a** zeigt in C₆D₆ ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 271.7$. Die Re(CO)(NO)-Gruppe gibt sich im IR-Spektrum (*n*-Hexan) durch starke Banden bei 1970 ($\nu(\text{CO})$) und 1685 cm⁻¹ ($\nu(\text{NO})$) zu erkennen. Eine mittelstarke Bande bei 1050 cm⁻¹ (Nujol) wird der $\nu(\text{SiOC})$ -Schwingung zugeordnet. Neben der charakteristischen Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale beweisen dampfdruckosmometrische *M_r*-Bestimmungen und das *M⁺*-Ion im Massenspektrum den monomeren Aufbau des Komplexes. Die Konfiguration an der P=C-Bindung wurde durch Analyse der ¹³C-NMR-Spektren ermittelt. Neben dem Dublett des Kohlenstoffatoms der P=C-Einheit ($\delta = 241.9$; ¹J(PC) = 80.7 Hz) tritt bei $\delta = 211.0$ ein Singulett des CO-Liganden auf. Das Signal der (CH₃)₃Si-Gruppe wird als Dublett registriert ($\delta = 1.87$, ⁴J(PC) = 8.4 Hz). Unter der Annahme, daß diese PC-Kopplung durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom übertragen

wird^[9], hat **4a** *Z*-Konfiguration. Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt dies^[10].

Wir vermuten daher, daß das ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 240.1$ von dem primär aus **3a** entstehenden *E*-Isomer herrührt, welches sich langsam in das isolierte *Z*-Isomer umlagert. Aufgrund ähnlicher Befunde ordnen wir **4b** und **4c** *E*-Konfigurationen zu^[7].

Die Komplexe **4a-c** sind die ersten Phosphoranaloge von η^1 -Alkenylübergangsmetallkomplexen des Typs L_nM-C(R¹)=CR²R³^[11]. Sieht man von dem kürzlich synthetisierten Phosphavinyliden-Komplex (C₅H₅)(CO)₂Mo=P=C(Si(CH₃)₃)₂^[12] ab, so haben alle bisher bekannten Phosphaalken-Übergangsmetallkomplexe^[13-16] intakte R¹P=CR²R³-Liganden, die über das freie Elektronenpaar am Phosphor oder die Doppelbindung gebunden sind.

Eingegangen am 29. August,
in veränderter Fassung am 24. Oktober 1984 [Z 978]

CAS-Registry-Nummern:

1: 86497-29-2 / **2a:** 89982-51-4 / **2b:** 59624-91-8 / **2c:** 79908-20-6 / **4a:** 93984-98-6 / **4b:** 93984-99-7 / **4c:** 93985-00-3.

- [1] Zusammenfassende Darstellungen: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
- [3] R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.
- [4] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [5] O. I. Koladiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933; *J. Gen. Chem. USSR* 52 (1982) 2101.
- [6] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
- [7] Arbeitsvorschrift: **4a:** Zu einer Suspension von 2.160 g (4.37 mmol) **1** in 50 mL Ether werden bei -78°C langsam 9.1 mL (4.37 mmol) **2a** getropft. Erwärmen auf 20°C führt zur Bildung einer dunkelbraunen Lösung, die 30 min gerührt wird. Hierauf wird im Vakuum eingedampft und der feste Rückstand mit 40 mL Petrolether (Siedebereich $40-60^{\circ}\text{C}$) extrahiert. Der gefilterte Extrakt wird auf ca. 10 mL eingengt. Während 12 h bei -25°C bilden sich dunkelrote Kristalle, die durch Abpipettieren von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.750 g (30%) **4a**, gut löslich in Ether, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Benzol, mäßig löslich in Petrolether; $\text{Fp} = 64^{\circ}\text{C}$. - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 22°C): $\delta = 0.52$ (d, ⁵J(PH) = 1.7 Hz, 9H, OSi(CH₃)₃), 1.51 (d, ³J(PH) = 10.7 Hz, 9H, P-C(CH₃)₃), 1.63 (s, 15H, C₅(CH₃)₅). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 22°C): $\delta = 1.9$ (d, ⁴J(PC) = 8.4 Hz, OSi(CH₃)₃), 10.0 (s, C₅(CH₃)₅), 31.7 (d, ²J(PC) = 12.8 Hz, C(CH₃)₃), 33.8 (d, ¹J(PC) = 39.0 Hz, C(CH₃)₃), 104.2 (s, C₅(CH₃)₅), 211.0 (s, Re-C=O), 241.9 (d, ¹J(PC) = 80.7 Hz, P=C). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 22°C): $\delta = 271.7$ (s). - IR (*n*-Hexan): 1970 (s, $\nu(\text{CO})$), 1685 cm⁻¹ (s, $\nu(\text{NO})$). - CI-MS (Varian MAT 312): *MH⁺* (*m/z* 570). - Analog wurden **4b** und **4c** hergestellt. **4b:** Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 88^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 25.5%. - ³¹P-NMR: $\delta = 212.4$ (s). - ¹³C-NMR: $\delta = 252.5$ (d, ¹J(PC) = 113.5 Hz, C=P), 207.3 (d, ³J(PC) = 19.7 Hz, C=O), 1.7 (s, (CH₃)₃SiO). - **4c:** Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 99^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 37%. - ³¹P-NMR: $\delta = 194.4$ (s). - ¹³C-NMR: $\delta = 230.7$ (d, ¹J(PC) = 106.1 Hz, C=P), 210.5 (d, ³J(PC) = 21.7 Hz, C=O), 0.40 (s, (CH₃)₃SiO).
- [8] Stabile Phosphinocarbonyl-Komplexe des Typs (C₅(CH₃)₅)(CO)₂M-C(O)P(*t*Bu)Si(CH₃)₃ gibt es von Eisen ($\delta^{31}\text{P} = 75.1$ (C₆D₆); L. Weber, K. Reizig, *Chem. Ber.*, im Druck) und Ruthenium ($\delta^{31}\text{P} = 67.4$ (C₆D₆); L. Weber, K. Reizig, unveröffentlicht).
- [9] Ähnliches wird für die *E/Z*-Isomere von 2,4,6-(*t*Bu)₃C₆H₂-P=C(Ph)OSi(CH₃)₃(*t*Bu) beobachtet: M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1983, 1653.
- [10] R. Boese, M. Polk, persönliche Mitteilung.
- [11] D. L. Reger, C. A. Swift, *Organometallics* 3 (1984) 876, zit. Lit.
- [12] A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.
- [13] R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132.
- [14] H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* 96 (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 626, zit. Lit.
- [15] S. Holland, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826.
- [16] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739.