

se. MS (EI, 70 eV, 100°C): m/z 648 (0.1%, M^+ von 1), 452 (12, M^+ von 2), 326 (2, $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}^+$), 311 (1, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Se}^+$), 269 (10, $t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^+$), 255 (4, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Se}^+$), 213 (41, $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$), 57 (100, C_4H_9^+). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): 2: $\delta = 1.2$ (s, 9H), 1.7 (s, 18H), 7.5 (s, 2H). In Gegenwart von Iod im Überschuß werden nur diese drei Signale beobachtet; löst man Kristalle von 2 in Benzol, so erscheinen noch die Signale von 1 mit 10–15% der Integrale von 2. 1: $\delta = 1.3$ (s, 18H), 1.45 (s, 36H), 7.4 (s, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, C_6D_6): 2 (in Gegenwart von Iod im Überschuß): $\delta = 31.1$ ($p\text{-CC}_3$), 33.4 ($o\text{-CC}_3$), 35.3 ($p\text{-CC}_3$), 39.9 ($o\text{-CC}_3$), 123.7 ($m\text{-C}$), 153.5 ($p\text{-C}$), 157.7 ($o\text{-C}$). 1: $\delta = 31.4$ ($p\text{-CC}_3$), 33.4 ($o\text{-CC}_3$), 39.3 ($o\text{-CC}_3$), 122.6 ($m\text{-C}$), 156.5 ($o\text{-C}$); diese Verschiebungen stimmen mit denen von reinem 1 überein [8]. $^{77}\text{Se-NMR}$ (15.28 MHz, C_6D_6 , Me_2Se -Standard): 1: $\delta = 472$, 2: $\delta = 474$; für die ^{13}C - und $^{77}\text{Se-NMR}$ -Messungen danken wir M. Dettlaff und Prof. Dr. H. Schumann.

[10] Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2: I-Se 252.9(1), Se-Cl 194.1(3), C-C (Ring) 138.3 bis 140.9, C2-C5 155.4(4), C4-C6 154.7(5); I-Se-Cl 97.5(1), Se-Cl-C2 118.8(2), Se-Cl-C2' 118.8(2), Winkel im Ring 116.6–122.8, Cl-C2-C5 125.2(2).

[11] M. Yoshifujii, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 399.

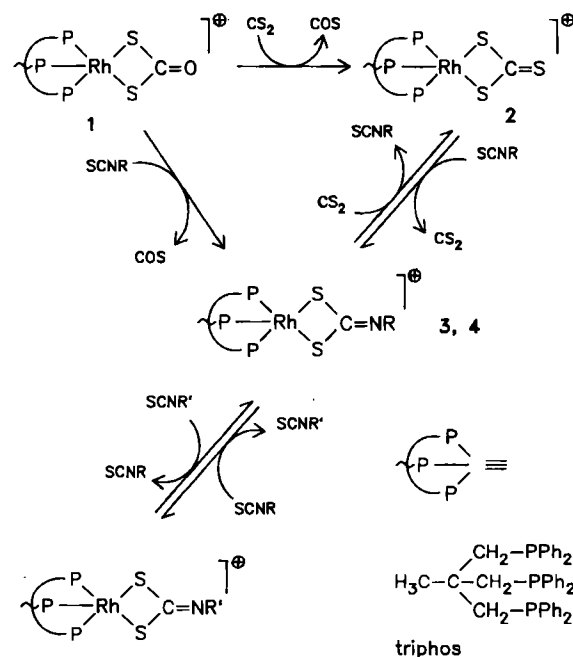
[12] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 289.

[13] ^{13}C -chemische Verschiebungen (20°C, CDCl_3): PhSeSePh 127.7, 129.2, 131.5; PhSeSePh/I_2 (2:1) 128.2, 129.2, 132.4 (breit); PhSeSePh/I_2 (1:1) 128.8, 129.3, 133.1 (75.47 MHz für alle $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren).

Metathese CS_2 -ähnlicher Heteroallene an 1,1-Dithio-Komplexen von Rhodium(III)

Von Claudio Bianchini*, Andrea Meli und Franco Vizza

Die metall-unterstützte Metathese von ungesättigten Verbindungen wie Alkenen^[1], Alkinen^[2] und Nitrilen^[3] hat technische und wissenschaftliche Bedeutung. Es ist allgemein anerkannt, daß die Spaltung und die Bildung von chemischen Bindungen in metallacyclischen Zwischenstufen mechanistisch wichtige Schritte dieser Reaktionen sind. Wir fanden nun einen neuen Typ einer metall-unterstützten Metathesereaktion, an der CS_2 -ähnliche Heteroallene beteiligt sind (Schema 1).



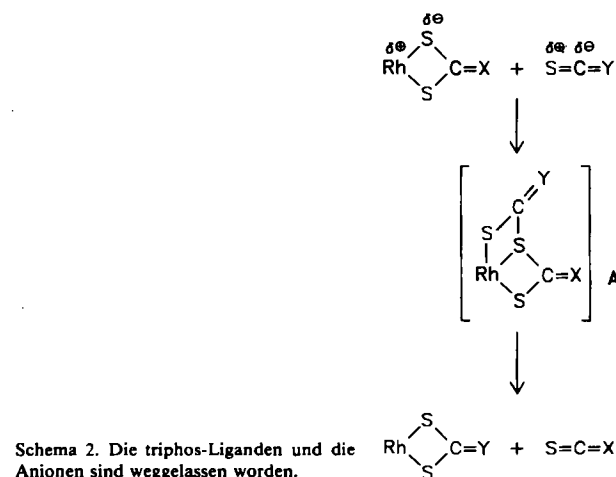
Schema 1. Die Anionen BPh_4^- sind weggelassen worden. 3, R=Ph; 4, R=Et.

[*] Dr. C. Bianchini, Dr. A. Meli, Dr. F. Vizza
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica
dei Composti di Coordinazione del C.N.R.
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

Der Dithiocarbonatkomplex 1^[4] reagiert in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur mit äquimolaren Anteilen CS_2 quantitativ zum Trithiocarbonat 2^[5] (rote Kristalle) und zu COS. Bei Umsetzung von 2 mit SCN-R (R=Ph, Et) im Molverhältnis 1:2 fallen die Dithiocarbonimidsäure-Derivate 3, R=Ph^[6], bzw. 4, R=Et^[7], als dunkel-violette Kristalle aus, und es entweicht CS_2 . Diese Reaktionen sind reversibel, d.h., die Zugabe von CS_2 zu 3 oder 4 im Molverhältnis 2:1 führt quantitativ zur Rückbildung von 2 und zur Freisetzung des Organoisothiocyanats. 3 und 4 können auch direkt aus 1 mit äquimolaren Anteilen an SCN-Ph bzw. SCN-Et dargestellt werden. Auch diese Isothiocyanate werden durch das Rhodiumsystem metathetisiert; so lassen sich z.B. 3 und 4 ineinander umwandeln. Die einzige Bedingung ist ein zweifacher Überschuß des jeweiligen Isothiocyanats.

Verbindung 1 und auch die verwandten Derivate 2, 3 und 4 sind koordinativ und elektronisch ungesättigt. Die beiden Schwefelatome decken, obwohl sie über π -Wechselwirkungen Elektronendichte auf das Rhodiumzentrum übertragen können, den Elektronenbedarf des Metalls nicht vollständig, so daß es ein elektrophiles Zentrum bleibt^[8]. Alle diese Verbindungen enthalten polarisierte Rh-S-Bindungen, die die heterolytische Aktivierung von H_2 ^[8] fördern können. Darüber hinaus neigt 1 zur photochemischen^[9] oder thermischen^[10] Eliminierung von CO oder COS. Wird COS eliminiert, so dimerisiert das [(triphos)RhS]⁺-Fragment unter Bildung von [(triphos)Rh(μ -S)₂Rh(triphos)]²⁺^[9,11]. Auch 2, 3 und 4 zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt, diese Neigung zur cheletropen Eliminierung von Heteroallen-Einheiten aus den RhSC(X)S-Ringen (X=S, NR)^[10].

Eine mechanistische Interpretation der Reaktionen in Schema 1, die diesen Ergebnissen und Betrachtungen gerecht wird, ist in Schema 2 angedeutet. Demnach verläuft die Metathese über metallacyclische Zwischenstufen des Typs A, die durch [2+2]-Cycloaddition entstehen^[12]. Der letzte Reaktionsschritt ist der Austritt einer der beiden Heteroallen-Einheiten aus den Zwischenstufen A. Dieser Vorgang kann $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden^[13].



Schema 2. Die triphos-Liganden und die Anionen sind weggelassen worden.

Der Ersatz von COS in 1 durch CS_2 oder SCN-R ist anscheinend eine bevorzugte Reaktion, die bei Zugabe äquivalenter Anteile der Coreaktanten quantitativ abläuft. Bei 2 und 3 (oder 4) scheint dagegen die thermodynamische Stabilität vergleichbar zu sein. Die gegenseitige Umwandlung läuft nur dann quantitativ ab, wenn CS_2 oder SCN-R in großem Überschuß eingesetzt werden, während bei Re-

aktionen im Molverhältnis 1:1 Mischungen von **2** und **3** (oder **4**) erhalten werden. In Einklang mit der geringeren Stabilität des Dithiocarbonat-Komplexes **1** lassen sich **2** und **3** (oder **4**) auch dann nicht in **1** überführen, wenn ein großer Überschuß an COS verwendet wird.

Arbeitsvorschrift

2: Zu einer Lösung von 1.14 g (1 mmol) **1** in 30 mL CH_2Cl_2 werden 0.06 mL (1 mmol) CS_2 addiert. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von rotbraun nach leuchtend rot um. Gleichzeitig entwickelt sich COS. Bei Zugabe von Ethanol (40 mL) kristallisiert **2** aus; rote Kristalle, die mit Ethanol und Petroether gewaschen werden, Ausbeute 95%.

3, 4 werden analog **2** aus **1** und SCNR, $\text{R} = \text{Ph, Et}$, synthetisiert; Ausbeute 95%. Eine alternative Darstellungsmethode ist die Behandlung von **2** mit SCNR (in CH_2Cl_2) im Molverhältnis 1:2. Die Umwandlung von **3** in **4** und von **4** in **3** wird durch Zugabe von SCNEt bzw. SCNPh im Überschuß zur Lösung von **3** bzw. **4** in CH_2Cl_2 erreicht.

Die Bildung von COS, CS_2 und SCNR im Verlauf der Reaktionen wurde gaschromatographisch verfolgt. Alle beschriebenen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 27. März,
veränderte Fassung am 4. Mai 1987 [Z 2166]

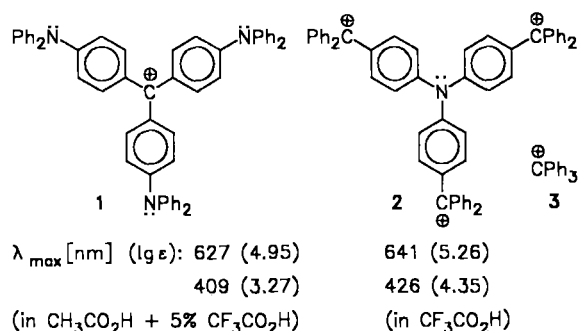
- [1] Neuere Übersichten über die Metathese-Reaktion: a) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 449; b) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; c) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 28.
- [2] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1975) 1592.
- [3] R. H. A. Bosma, G. C. N. Van Den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 115.
- [4] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1024. 1: $A_M(\text{Nitroethan}) = 43 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- [5] **2:** IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 995 \text{ cm}^{-1}$ (C=S); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF, 298 K): $\delta = 9.92$ (d, $J(\text{P-Rh}) = 101 \text{ Hz}$); $A_M(\text{Nitroethan}) = 43 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- [6] **3:** IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1570$ (C-N), 1590 cm^{-1} (N-Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 34.19$ (d, $J(\text{P-Rh}) = 98 \text{ Hz}$); $A_M(\text{Nitroethan}) = 42 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- [7] **4:** IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (C-N); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 33.70$ (d, $J(\text{P-Rh}) = 98 \text{ Hz}$); ^1H -NMR: $\delta = 4.40$ (q, NCH_2CH_3), 1.35 (t, NCH_2CH_3); $A_M(\text{Nitroethan}) = 42 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- [8] C. Bianchini, A. Meli, unveröffentlicht.
- [9] C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chem.* (1987), im Druck.
- [10] C. Bianchini, A. Meli, unveröffentlicht.
- [11] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4617.
- [12] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre, R. Hoffmann, *Organometallics* 5 (1986) 1733.
- [13] Aufgrund des schnellen intramolekularen Austauschs der drei Phosphoratom des triphos-Liganden am Metall tritt in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von **1-4** ein Dublett ($A_X\text{-X}$ -Spinsystem) auf (siehe [5-7]).

Tieffarbige, durchkonjugierte Multi-Triphenylmethylum-Ionen**

Von Dieter Hellwinkel*, Heinz Stahl und Heinrich Georg Gaa

Von den monokationischen „konventionellen“ Triphenylmethylum-Farbstoffen vom Kristallviolett-Typ **1** lassen sich durch Vertauschung der Funktionalitäten die trikationischen „inversen“ Analoga **2** ableiten. **1** und **2** zeigen praktisch gleiche längstwellige Absorptionen im Elektronenspektrum und die gleiche grüne Farbe^[1].

Dies läßt sich zwanglos mit dem charakteristischen HMO-Grenzorbitalschema für den hier vorliegenden alternierenden Gerüsttyp erklären. Das Schema ist durch zwei



nichtbindende (n) und die durch entgegengesetzt gleiche Energiebeiträge davon abgesetzten schwach bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitale b, a gekennzeichnet (Abb. 1).

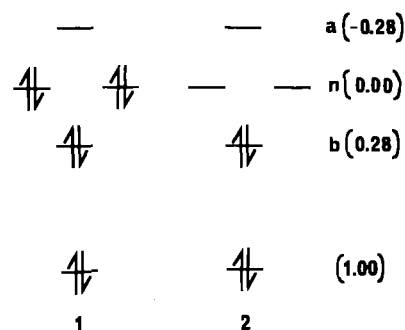


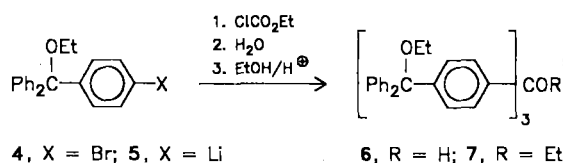
Abb. 1. Grenzorital-Besetzungsschema für konventionelle Triphenylmethylum-Ionen **1** und deren trikationische „inverse“ Analoga **2** in der Hückel-Näherung (Energien in β -Einheiten).

Aus den unterschiedlichen Besetzungen des Grenzoritalbereichs der Farbstoffe vom Typ **1** und **2** folgt, daß auf der Stufe der Hückel-Näherung sogar mit völlig gleichen längstwelligen Elektronenanregungen zu rechnen ist.

Entfernt man nun auch noch die beiden Elektronen im schwach bindenden Molekülorbital b, so zeichnet sich ein neuer Chromophortyp ab, der – entsprechend einer Grenzanregung $1.00\beta \rightarrow b(0.28\beta)$ – im UV/VIS-Spektrum kürzerwellig als **2** [$b(0.28\beta) \rightarrow n$, $\lambda_{\text{max}} = 641 \text{ nm}$], aber immer noch längerwellig als das gelbe Triphenylmethylum-Ion **3** [$1.00\beta \rightarrow n$, $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$]^[2] absorbieren sollte.

In die Realität umgesetzt haben wir diese Idee jetzt durch Austausch auch der letzten N-Donorfunktion in **2** durch ein Carbeniumzentrum. Hierzu ließen wir das aus Benzophenon mit 4-Bromphenyllithium zugängliche Schlüsselreagens **4**^[3] nach Brom-Lithium-Austausch zu **5** mit Chlorameisensäure-ethylester zum Trisether des Tetraalkohols **6** reagieren, der mit Ethanol den Tetrakisethylether **7** lieferte.

Mit Trifluoressigsäure liefert **7** ausschließlich das gelbe Triktion **8**, das nichts anderes als ein über einen Isolator verknüpft und somit konjugativ getrenntes dreifaches Trityliumsystem ist^[4]. Erst stärkere Säuren wie Schwefelsäure oder Trifluormethansulfonsäure setzen dann aus **7** oder **8** das neuartige rotviolette Tris[4-(diphenylmethyl)phenyl]methylum-Ion **9** frei, das beim Verdünnen



[*] Prof. Dr. D. Hellwinkel, Dipl.-Chem. H. Stahl, Dipl.-Chem. H. G. Gaa
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG gefördert.