

## Das Verhalten von Säurehalogeniden gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen

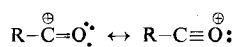
Von E. Lindner [\*]

*In diesem Aufsatz werden Umsetzungen einiger typischer Säurehalogenide der Kohlen- und Trithiokohlensäure sowie der Orthophosphor- und Schwefelsäure mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen verglichen. Mit Lewis-Säuren sind Acylium-, Perfluoracylium-, Thioacylium- und sogar Sulfonyliumionen zugänglich. Ob es sich bei den 1 : 1-Addukten aus Säurehalogenid und Lewis-Verbindung um Acylium- bzw. Sulfonyliumsalze oder Donor-Acceptor-Komplexe handelt, läßt sich aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen sowie elektronen- und vor allem IR-spektroskopisch entscheiden. Bei der Reaktion mit Lewis-Basen wird das Halogenatom im Säurehalogenid durch den Elektronendonator ersetzt, wobei im allgemeinen unpolare Molekülverbindungen oder Komplexe entstehen.*

### 1. Einleitung

Im folgenden wird vergleichend über die Reaktionen einiger typischer Säurehalogenide, die sich formal von der Kohlen- und Trithiokohlensäure sowie der Orthophosphor- und Schwefelsäure ( $\text{RCOX}$ ,  $\text{RCSX}$ ,  $\text{OPX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{POX}$  und  $\text{RSO}_2\text{X}$ ;  $\text{R}$  = organischer oder anorganischer Rest;  $\text{X}$  = Halogen oder Säurerest) ableiten, mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen berichtet.

Besonders bedeutsam waren dabei Untersuchungen über die Abhängigkeit der  $\text{C-O}$ -,  $\text{C-S}$ -,  $\text{P-O}$ - und  $\text{S-O}$ -Bindung von der Acceptor- bzw. Donorstärke der Lewis-Säure bzw. Lewis-Base einerseits und der Elektronegativität des an den Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel gebundenen organischen oder anorganischen Restes andererseits. Lewis-Säuren wie  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  oder  $\text{SbF}_5$ , deren Zentralatome keine freien Elektronenpaare haben, sind in Abhängigkeit von ihrem Acceptorvermögen mehr oder weniger in der Lage, das Halogenatom eines Säurehalogenids aufzunehmen. Während die Lewis-Säure dabei ihre maximale Koordinationszahl erreicht und in ein Anion übergeht, entsteht aus dem Säurehalogenid ein „elektronenarmes“, kationisches System wie



Die so bedingte positive Aufladung der Elemente Kohlenstoff, Phosphor oder Schwefel bewirkt eine merkliche Beteiligung der ursprünglich nichtbindenden Elektronen am Sauerstoff oder am Schwefel, womit zusätzliche  $\pi$ -Bindungsanteile in den  $\text{C-O}$ -,  $\text{C-S}$ -,  $\text{P-O}$ - und  $\text{S-O}$ -Verknüpfungen gewonnen werden. Einen wesentlichen Einfluß auf diese Bindungen übt auch der Rest  $\text{R}$  durch seinen induktiven Effekt aus.

Läßt man dagegen auf Säurehalogenide Lewis-Basen einwirken, so kann das Halogen ebenfalls als Anion abgespalten werden. In diesem Fall wird es aber durch den Elektronendonator ersetzt, wobei in der Regel unpolare Verbindungen entstehen. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Lewis-Säuren werden  $\pi$ -Bindungsanteile der  $\text{C-O}$ -,  $\text{P-S}$ -,  $\text{P-O}$ - und  $\text{S-O}$ -Verknüpfungen nun vermindert; die Bindungsstärke hängt auch in diesen Fällen vom Donorvermögen der Lewis-Base und der Elektronegativität des Restes  $\text{R}$  ab.

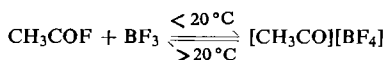
Die soeben geschilderten Phänomene lassen sich besonders gut mit schwingungsspektroskopischen Methoden verfolgen. In den IR-Spektren der kationischen Systeme aus Lewis-Säure und Säurehalogeniden nehmen die Frequenzen der Element-Sauerstoff- oder -Schwefel-Valenzschwingungen erheblich zu, was entsprechend hohe Kraftkonstanten fordert. Bei den Reaktionsprodukten aus Lewis-Basen und Säurehalogeniden sinken die genannten Valenzfrequenzen häufig ungewöhnlich stark ab; die Kraftkonstanten werden somit außerordentlich niedrig.

[\*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

## 2. Acylhalogenide und perfluorierte Acylhalogenide

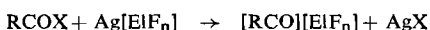
### 2.1. Reaktionen mit Lewis-Säuren

Acyliumsalze sind zwar schon lange bekannt [1], jedoch erstmals von *Seel* [2] als „Carboxonium“-Verbindungen erkannt und nachgewiesen worden. Man erhält sie z. B. durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{COF}$  und  $\text{BF}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und  $\text{SbCl}_5$  unterhalb  $0^\circ\text{C}$ . Ihr salzartiger Charakter wurde durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem  $\text{SO}_2$  bestätigt.

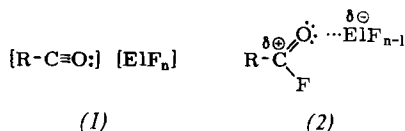


Oberhalb des Kochpunktes von  $\text{CH}_3\text{COF}$  ( $20.8^\circ\text{C}$ ) dissoziiert das Salz weitgehend in die Ausgangskomponenten.

Über stabile Acyliumsalze berichteten erstmalig *Olah* et al. [3], welche diese aufgrund der positiven Ladung des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe als „Oxocarboxonium“-Derivate bezeichneten. Bisher haben sich zur Darstellung von Acyliumsalzen vor allem zwei Methoden durchgesetzt [2, 3], nämlich die Umsetzung von Acylfluoriden mit Lewis-Säuren wie  $\text{BF}_3$  oder  $\text{ElF}_5$  ( $\text{El} = \text{P, As, Sb}$ ) und die Reaktion von Acylchloriden oder -bromiden mit den wasserfreien Silberkomplexen  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  oder  $\text{Ag}[\text{ElF}_6]$  („Silbersalzmethode“) in stark polaren Lösungsmitteln wie Nitromethan oder flüssigem  $\text{SO}_2$ :



Aus präparativen Gründen ist der zweite Weg häufig günstiger. *Olah* et al. [3] isolierten u. a. die thermisch überraschend beständigen, aber äußerst hygroskopischen Acetylium-, Propionylium- und Benzoyliumionen in Form der Salze  $[\text{RCO}][\text{ElF}_n]$ . Die Arsen- und Antimonverbindungen, die zu den weitaus beständigsten gehören, liegen auch bei Raumtemperatur nahezu vollständig als Acyliumsalze (1) vor, während das  $\text{PF}_6^-$ -Derivat unter den gleichen Bedingungen erhebliche Anteile eines polarisierten Donor-Acceptor-Komplexes (2) enthält.



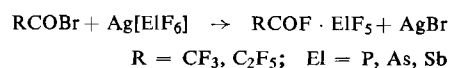
Ob ein 1:1-Addukt des Typs  $\text{RCOF} \cdot \text{ElF}_{n-1}$  als Acylium Salz (1) oder als Donor-Acceptor-Komplex (2) vorliegt, kann durch Leitfähigkeitsmessungen oder

IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [3, 4]. Während bei (1) die Absorption der CO-Valenzschwingung oberhalb  $2290\text{ cm}^{-1}$  und damit im Gebiet der CO-Dreifachbindungen erscheint, beobachtet man sie bei den Verbindungen (2) unterhalb  $1620\text{ cm}^{-1}$ ; sie ist also gegenüber der des freien Säurefluorids nach langen Wellen verschoben.

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen am  $[\text{CH}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$  konnte *Boer* [5] zeigen, daß im festen Zustand isolierte, lineare  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ -Kationen ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) vorliegen, in denen die C-H-, C-C- und C-O-Abstände infolge der positiven Aufladung des C-Atoms der Carbonylgruppe beträchtlich kürzer ( $d(\text{C}-\text{C}) = 1.378\text{ \AA}$ ;  $d(\text{C}-\text{O}) = 1.116\text{ \AA}$ ) als in Aldehyden und Ketonen sind. MO-Berechnungen ergaben folgende Ladungsverteilungen:  $-0.11$  für das C-Atom der  $\text{CH}_3$ -Gruppe;  $1.18$  für das C-Atom der CO-Gruppe;  $-0.35$  für den Sauerstoff und  $0.09$  für jedes H-Atom [5].

Auch chemisch lassen sich Acyliumsalze nachweisen [3]. Bei der Umsetzung mit Benzol bilden sie in einer nach dem Friedel-Crafts-Mechanismus ablaufenden Reaktion die Ketone. Es ist charakteristisch, daß nur die salzartige Form (1) acylierend wirkt, nicht dagegen (2).

Elektronegative Liganden, z. B. Perfluoralkylgruppen, beeinflussen die C-O-Bindung erheblich. Zur Darstellung von 1:1-Komplexen zwischen Perfluoracylfluorid und Phosphor-, Arsen- oder Antimonpentafluorid eignet sich die „Silbersalzmethode“ [3], wenn man als Lösungsmittel flüssiges  $\text{SO}_2$  verwendet:



Der Vorteil von Säurebromiden liegt auf der Hand, da  $\text{AgBr}$  ein kleineres Löslichkeitsprodukt als  $\text{AgCl}$  hat. Unterhalb  $-25^\circ\text{C}$  gelang es, Trifluoracetyliumhexafluoroantimonat(v) darzustellen [6]. Das Leitfähigkeitsdiagramm [7] (gemessen in flüssigem  $\text{SO}_2$ ) zeigt beim Kochpunkt des  $\text{CF}_3\text{COF}$  ( $-57^\circ\text{C}$ ) einen merklichen Knick. Unterhalb dieser Grenztemperatur steigt die spezifische Leitfähigkeit besonders stark an, d. h.  $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$  ist hier vorzugsweise als 1:1-Elektrolyt  $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$  zu formulieren (Äquivalentleitfähigkeit bei  $-60^\circ\text{C}$ :  $\Lambda_c = 83.6\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ).

Tiefemperatur-IR-Untersuchungen ergaben bei  $2371\text{ cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande mittlerer Intensität, welche bei Raumtemperatur praktisch wieder verschwindet und für eine  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung charakteristisch ist. Aus dem Auftreten von zwei weiteren, im Vergleich zum  $\text{CF}_3\text{COF}$  nach langen Wellen verschobenen Absorptionen bei  $1780$  und  $1631\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des  $\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ , die einer Keto ( $\text{C}=\text{O}$ )-Valenzschwingung zugeordnet werden können, wird geschlossen, daß die Verbindung oberhalb

[1] F. Fairbrother, J. chem. Soc. (London) 1937, 503; R. J. Gillespie, ibid. 1950, 2997; H. Burton u. P. F. G. Prall, ibid. 1950, 2034.

[2] F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 (1943); 252, 24 (1944).

[3] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 (1962).

[4] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957); D. Cook, Canad. J. Chem. 37, 48 (1959); 40, 480 (1962).

[5] F. P. Boer, J. Amer. chem. Soc. 88, 1572 (1966).

[6] E. Lindner u. H. Kranz, Z. Naturforsch. 20b, 1305 (1965).

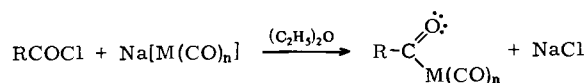
[7] E. Lindner u. H. Kranz, Chem. Ber. 99, 3800 (1966).

–57 °C zu einem erheblichen Teil als polarisierter Donor-Acceptor-Komplex<sup>[6,7]</sup> vorliegt. Während sich CF<sub>3</sub>COF · AsF<sub>5</sub> schon oberhalb –57 °C in CF<sub>3</sub>COF und AsF<sub>5</sub> zersetzt und CF<sub>3</sub>COF · PF<sub>5</sub> überhaupt nicht mehr isolierbar ist, reagiert das thermisch stabilere CF<sub>3</sub>COF · SbF<sub>5</sub> mit Benzol bei 6 °C zu CF<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das – als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt – in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte.

Das homologe 1:1-Addukt C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COF · SbF<sub>5</sub> zeigt bei Raumtemperatur keine Leitfähigkeit (in Nitromethan) und liegt, wie sein IR-Spektrum zeigt, selbst unterhalb –30 °C nur partiell als 1:1-Elektrolyt vor. Bei der Einwirkung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> auf C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COF · SbF<sub>5</sub> entsteht kein Keton<sup>[7]</sup>.

## 2.2. Reaktionen mit Lewis-Basen

Das Verhalten von aliphatischen und aromatischen Acylhalogeniden gegenüber Organometall-Lewis-Basen, insbesondere Carbonylmetallaten, wurde schon vor mehreren Jahren eingehend untersucht<sup>[8–11]</sup>:

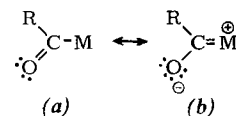


z. B. R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, etc.; M = Mn, Re; n = 5;  
M = Co; n = 4, etc.

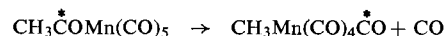
Hierbei werden außerordentlich reaktionsfähige Acylcarbonylmetall-Verbindungen gebildet, von denen einige technisch interessant sind<sup>[10]</sup>. Man kennt auch Derivate, in denen CO-Gruppen durch andere Liganden ersetzt sind, z. B. CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>Co(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub><sup>[12]</sup> und π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, wodurch die Beständigkeit im allgemeinen wesentlich zunimmt<sup>[14]</sup>. Bemerkenswerterweise erhält man bei RCOCo(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub> nur die *trans*-isomeren Komplexe; der Acylrest und der Phosphinligand sind axial um das Co-Atom, die drei CO-Gruppen dagegen äquatorial angeordnet (pseudo-C<sub>3v</sub>)<sup>[15]</sup>. Bei den pseudooktaedrischen Mn-Komplexen des Typs RCOMn(CO)<sub>4</sub>PR<sub>3</sub><sup>[16–18]</sup> sind dagegen *cis*- und *trans*-Form isoliert worden<sup>[17,19]</sup>.

Allen Acylmetall-Verbindungen kommt eine sie kennzeichnende Eigenschaft zu. Durch die starken Donor-

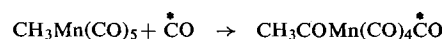
eigenschaften des Metalls werden die Keto-(C=O)-Valenzschwingungsbanden im Sinne der polaren Grenzform (b)



ganz erheblich nach langen Wellen verschoben, was für eine Lockerung der C=O-Bindung spricht<sup>[11]</sup>. Durch Erhitzen unter Luftabschluß wird CO aus den Carbonylacylmetall-Verbindungen abgespalten<sup>[8,9,11]</sup>. Bei Acetylpentacarbonylmangan wurde diese Reaktion mit den Isotopen <sup>14</sup>C<sup>[20]</sup> sowie <sup>13</sup>C<sup>[21]</sup> verfolgt:



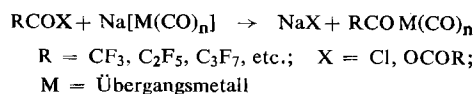
Das abgespaltene CO war ursprünglich endständig, d. h. es gehörte nicht der Acetylgruppe an. Läßt man umgekehrt in einer Druckreaktion <sup>14</sup>CO auf CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub> einwirken, so kann in der Acetylgruppe keine Aktivität festgestellt werden<sup>[22]</sup>:



Analoge Versuche bei Organokobalt-Derivaten führten zu gleichen Ergebnissen<sup>[15]</sup>.

Bei Verwendung teilweise halogenierter Acylchloride, z. B. CH<sub>2</sub>XC<sub>2</sub>Cl (X = F, Cl), beobachtet man bei der Umsetzung mit [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>–</sup> Rotationsisomere des Typs CH<sub>2</sub>XCOMn(CO)<sub>5</sub>, wie aus NMR- und IR-Daten hervorgeht<sup>[23]</sup>.

Perfluorierte Acylhalogenide<sup>[24–27]</sup> oder Carbonsäureanhydride<sup>[11,28,29]</sup> reagieren mit Organometall-Lewis-Basen zu den Carbonylperfluoracylmetall-Verbindungen.



Die Stabilität der Metallkomplexe nimmt durch die Einführung von Perfluoralkylgruppen ganz erheblich zu, weil sie die Metalle von ihrer negativen Aufladung entlasten. Besonders auffallend ist diese Erscheinung beim Kobalt; während CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>Co(CO)<sub>4</sub><sup>[10,14]</sup> sich schon oberhalb –30 °C schnell zersetzt, ist CF<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>Co(CO)<sub>4</sub><sup>[28]</sup> bis 55 °C stabil. Auch Carbonyl-

[8] R. D. Closson, J. Kozikowski u. T. H. Coffield, J. org. Chem. 22, 598 (1957).

[9] W. Hieber, G. Braun u. W. Beck, Chem. Ber. 93, 901 (1960).

[10] R. F. Heck u. D. S. Breslow, Chem. and Ind. 1960, 467.

[11] W. Beck, W. Hieber u. H. Tengler, Chem. Ber. 94, 862 (1961).

[12] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 4438 (1960); R. F. Heck *ibid.* 85, 651, 657 (1963).

[13] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 5, 889 (1966).

[14] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 1220 (1963).

[15] Z. Nagy-Magos, G. Bor u. L. Markó, J. organometallic Chem. 14, 205 (1968).

[16] R. J. Mawby, F. Basolo u. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 86, 3994 (1964).

[17] R. J. Mawby, F. Basolo u. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 86, 5043 (1964).

[18] W. D. Bannister, M. Green u. R. N. Haszeldine, Chem. Commun. 1965, 54.

[19] C. S. Kraihanzel u. P. K. Maples, J. Amer. chem. Soc. 87, 5267 (1965).

[20] F. Calderazzo u. F. A. Cotton, Inorg. Chem. 1, 30 (1962).

[21] K. Noack u. F. Calderazzo, J. organometallic Chem. 10, 101 (1967).

[22] H. Werner, Angew. Chem. 80, 1017 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 930 (1968).

[23] F. Calderazzo, K. Noack u. U. Schaefer, J. organometallic Chem. 6, 265 (1966).

[24] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 763 (1960).

[25] W. R. McClellan, J. Amer. chem. Soc. 83, 1598 (1961).

[26] R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 85, 1922 (1963).

[27] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. organometallic Chem. 2, 15 (1964).

[28] W. Hieber, W. Beck u. E. Lindner, Z. Naturforsch. 16b, 229 (1961).

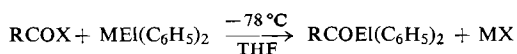
[29] W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 95, 2042 (1962).

perfluoracylmetall-Komplexe lassen sich decarbonylieren [26–29], wobei sich die thermisch und auch gegenüber Luftsauerstoff beständigen Carbonylperfluoralkylmetall-Komplexe bilden. Die höheren Homologen  $\text{C}_2\text{F}_5\text{COCO}(\text{CO})_4$  und  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COCO}(\text{CO})_4$  geben charakteristischerweise schon bei viel tieferen Temperaturen ( $>30$  bzw.  $>0^\circ\text{C}$ ) CO ab [29].

Mit zunehmender Anzahl von F-Atomen wird somit offensichtlich die Carbonylgruppe zwischen Metall und Perfluoralkylrest weitgehend gelockert.

Erwartungsgemäß bewirken die elektronenziehenden Perfluoralkylreste eine Verschiebung der Keto- $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungsbanden gegenüber denen der nichtfluorierten Acylmetallverbindungen nach höheren Frequenzen (vgl. Tabelle 1).

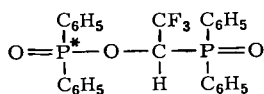
Es wurde auch das Verhalten von Acylhalogeniden gegenüber Organophosphor- und -arsen-Verbindungen studiert. *Issleib* und *Priebe* [30] erhielten erstmals  $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [aus  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ], das mit Sauerstoff leicht zu  $\text{CH}_3\text{COPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  oxidiert werden kann. Da in der Reihe der Amine (welche aber mangels energetisch günstiger d-Orbitale des Stickstoffs eine Ausnahmestellung einnehmen), Phosphine, Arsine und Stibine die Lewis-Basizität abnimmt, sind Vergleiche der Eigenschaften von Perfluoracyldiphenylphosphinen und -arsinen besonders interessant [31].



$\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOR}$ ;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  
 $\text{El} = \text{P}, \text{As}$

Die farblosen bis orangefarbenen Flüssigkeiten sind außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

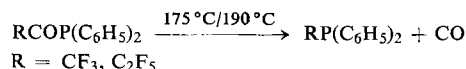
Bei der Oxidation von  $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit molekularem Sauerstoff erhält man entgegen den Erwartungen nicht  $\text{CF}_3\text{COPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , sondern in einem von Lösungsmitteln (Toluol oder Hexan) abhängigen komplizierten Reaktionsablauf den Diphenylphosphinsäure(1-diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoräthyl)-ester [31a]



und  $\text{CO}_2$ . Die Struktur wurde durch alkalischen Abbau zu Diphenylphosphinsäure und Trifluoräthanol sowie durch massen- (Molekül-Massenlinie: 500), NMR-(zwei  $^{31}\text{P}$ -Signale) sowie IR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen. Das Proton am asymmetrischen C-Atom ergibt im Hochauflösungs- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Aufspaltungsschema einer Kopplung erster Ordnung, nämlich ein Dublett von Quartetts von Dubletts (Kopplungskonstanten:  $^2J_{\text{HP}} = 12.5$  Hz;

$^3J_{\text{HP}}^* = 4.7$  Hz;  $^3J_{\text{HF}} = 7.8$  Hz). Im IR-Spektrum sind neben den intensiven P–O- und  $\text{CF}_3$ -Valenzschwingungen vor allem  $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph.}})$  ( $2924\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C}_{\text{aliph.}})$  ( $1092\text{ cm}^{-1}$ ) charakteristisch. Das eigentümliche Oxidationsverhalten von  $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ist auf die elektronenziehende  $\text{CF}_3$ -Gruppe und das freie Elektronenpaar am Phosphor zurückzuführen.

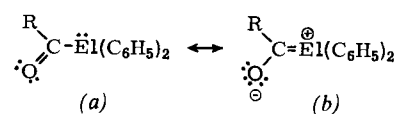
Während sich  $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und die Perfluoracyldiphenylarsine beim Erhitzen unter Luftabschluß zersetzen, spalten Perfluoracyldiphenylphosphine analog den Acylcarbonyl- und Carbonylperfluoracylmetall-Verbindungen quantitativ CO ab und gehen in Perfluoracyldiphenylphosphine über. Offensichtlich wird



die CO-Abspaltung erleichtert, wenn die Ketogruppe unmittelbar von einem starken Elektronendonator und einem elektronegativen Alkylrest umgeben ist.

$\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  läßt sich auch aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{CF}_3\text{J}$  darstellen [32].

Einen Einblick in die Molekülstruktur und das unterschiedliche chemische Verhalten der Perfluoracylphosphine und -arsine gestatten vor allem die IR-Spektren. Für die Phosphine ist es charakteristisch, daß die Keto- $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung recht langwellig bei  $1702\text{ cm}^{-1}$  absorbiert, während die entsprechende Bande in den homologen Arsinen – in Übereinstimmung mit ihren geringeren Donoreigenschaften – bei ca.  $55\text{ cm}^{-1}$  höheren Wellenzahlen liegt [31]. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei den Phosphorverbindungen die Grenzform (b) stärker



als bei den Arsenverbindungen beteiligt ist. Die anderen IR-Daten stützen ebenfalls diese Vorstellung; Kriterien sind insbesondere die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{P}-\text{C}_{\text{acyl}}$ -Valenzschwingungen.

Im übrigen ist das vor kurzem bei der Umsetzung von  $\text{LiSn}(\text{CH}_3)_3$  mit  $\text{CF}_3\text{COCl}$  isolierte  $\text{CF}_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3$  in seinem Verhalten dem  $\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  durchaus an die Seite zu stellen. Infolge der fehlenden Donoreigenschaften des Zinns spaltet die farblose Flüssigkeit beim Erhitzen kein CO ab und verhält sich auch gegenüber trockenem Sauerstoff stabil. In Übereinstimmung damit absorbiert die Keto- $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung recht kurzwellig [32a].

In Tabelle 1 werden die C–O-Valenzschwingungen sowie Kraftkonstanten von (Trifluor)Acetylfluorid und einigen Derivaten verglichen.

[30] K. Issleib u. E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

[31] E. Lindner u. H. Kranz, Z. Naturforsch. 22b, 675 (1967); Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

[31a] E. Lindner, H.-D. Ebert u. P. Junkes, Chem. Ber., im Druck.

[32] M. A. A. Beg u. H. C. Clark, Canad. J. Chem. 40, 283 (1962); 40, 393 (1962).

[32a] E. Lindner u. U. Kunze, J. organometallic Chem. 21, P 19 (1970).

Tabelle 1. C—O-Valenzschwingungen und abgeschätzte Kraftkonstanten von (Trifluor)Acetylfluorid und einigen Derivaten.

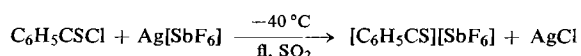
Verbindung	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_{\text{CO}}$ ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )	Lit.
$\text{CH}_3\text{COF}$	1848	13.79	[3]
$\text{CF}_3\text{COF}$	1901	14.59	[33]
$[\text{CH}_3\text{CO}] [\text{PF}_6]$	2297	21.30	[3]
$[\text{CH}_3\text{CO}] [\text{SbF}_6]$	2294	21.23	[3]
$[\text{CF}_3\text{CO}] [\text{SbF}_6]$	2371	22.70	[6, 7]
$\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$	1640	10.86	[11]
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1666	11.22	[14]
$\text{CF}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$	1643	10.90	[11]
$\text{CF}_3\text{COC}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1679	11.38	[28]
$\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			[30]
$\text{CF}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			[34]
$\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1702	11.70	[31]
$\text{CF}_3\text{COAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1758	12.48	[31]
$\text{CF}_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3$	1792	12.96	[32a]

### 3. Thioacylhalogenide

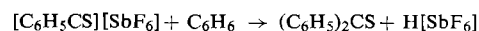
Bei systematischen Untersuchungen interessiert besonders das Verhalten von Thioacylhalogeniden gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen. Bisher ist nur ein Thioacylhalogenid – Thiobenzoylchlorid – in jeder Hinsicht gesichert. *Staudinger* und *Sieglwart* [35] erhielten es bereits 1920 aus Dithiobenzoesäure und Thionylchlorid. Vor einigen Jahren wurde in einem Patent erstmals auch die Darstellung von  $\text{CF}_3\text{CSCl}$  [36] beschrieben.

#### 3.1. Reaktionen mit Lewis-Säuren

Wie aus Abschnitt 2.1 hervorgeht, eignet sich zur Darstellung von Acyliumsalzen besonders die „Silbersalz-methode“. Stöchiometrische Mengen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  und  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  reagieren bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einem extrem hygroskopischen, hellbraunen Komplex, der sich als sogar noch bei Raumtemperatur überraschend stabiles Thiobenzoylium-hexafluoroantimonat(v) erweist [37]:



Der ionische Bau ergibt sich durch Leitfähigkeitsmessungen (Äquivalentleitfähigkeit bei  $-50^\circ\text{C}$ :  $\Lambda_c = 80.9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ), IR-Untersuchungen [ $\nu(\text{C}-\text{S}) = 1332$ ;  $\nu(\text{SbF}_6^-) = 673 (\text{T}_{1u})$ ] und durch Umsetzung mit Benzol:



Thiobenzophenon wird dabei in etwa 40-proz. Ausbeute gebildet. Bei dieser Reaktion wurde erstmals ein Thioacyliumion erhalten; außerdem wurde nachge-

[33] L. J. Bellamy u. R. L. Williams, J. chem. Soc. (London) 1957, 4294.

[34] E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1952, 4014.

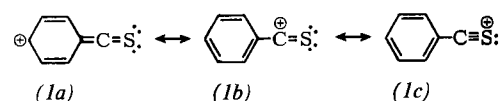
[35] H. Staudinger u. J. Sieglwart, Helv. chim. Acta 3, 824 (1920).

[36] W. J. Middleton, U.S.-Pat. 3113936 (1963), DuPont; Chem. Abstr. 60, 4012 (1964).

[37] E. Lindner u. H.-G. Karmann, Angew. Chem. 80, 567 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 548 (1968).

wiesen, daß der Friedel-Crafts-Mechanismus auch bei Thioacylhalogeniden gilt. *Mayer* und *Scheithauer* [38] erhielten Thiobenzophenon schon früher aus Thiobenzoylchlorid, Benzol und wasserfreiem  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , wobei sie der Reaktion ebenfalls einen Friedel-Crafts-Mechanismus zugrundelegten.

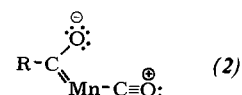
Das  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation läßt sich aufgrund des IR-Spektrums im wesentlichen durch die Grenzformeln (1a)–(1c) beschreiben.



#### 3.2. Reaktionen mit Lewis-Basen

Wesentlich komplizierter als Acylhalogenide und keineswegs einheitlich reagieren Thioacylhalogenide mit Organometall-Lewis-Basen. So setzen sich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  zwar bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF quantitativ zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSMn}(\text{CO})_5$  [39] um; dieses gibt jedoch schon oberhalb  $-70^\circ\text{C}$  pro Mn-Atom ein CO ab. Im Gegensatz zu den Reaktionen des  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anions mit Acylhalogeniden [11], Carbonsäureanhydriden [28, 29] oder sogar Sulfonylhalogeniden, bei denen das Reaktionsprodukt noch einen intakten  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Rest enthält, kann hier also kein derartiges Produkt gefaßt werden. Vielmehr läßt sich eine gegenüber Luftsauerstoff indifferente, unpolare, chromatographisch einheitliche braune Verbindung isolieren, der die Formel  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CSMn}(\text{CO})_4]_n$  zukommt. n beträgt 3 oder 4, je nachdem, ob die Reaktionsmischung schnell oder langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens der „tetrameren“ Mn-Verbindung muß angenommen werden, daß sie im festen Zustand polymer ist; in kleinere Bruchstücke zerfällt sie also erst beim Auflösen. Bemerkenswerterweise sinkt das Molekulargewicht des „Tetrameren“ im Verlaufe einiger Tage auf das des „Trimeren“.

Die am Mangan durch den Austritt von CO entstandene Koordinationslücke wird durch den Schwefel ausgefüllt, wofür insbesondere IR-Daten sprechen. Die bei den Acylpentacarbonylmangan-Verbindungen (vgl. Abschnitt 2.2) beobachtete langwellige Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande weist auf eine erhebliche Beteiligung der polaren Grenzform (2) hin. Ersetzt man in den

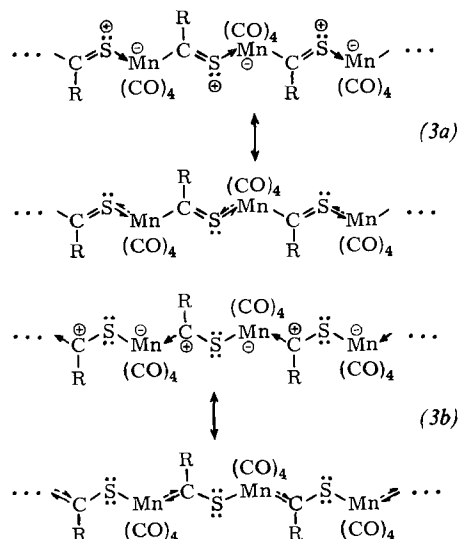


Acylresten den Sauerstoff formal durch Schwefel, so sollte der C—S-Bindungsgrad ebenfalls abnehmen. Berücksichtigt man schließlich noch, daß der Schwefel wegen seines größeren Atomradius leichter polarisierbar ist als Sauerstoff, so wird die Nucleophilie des

[38] R. Mayer u. St. Scheithauer, J. prakt. Chem. 21, 214 (1963).

[39] E. Lindner, Teil der Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1967; E. Lindner, H. Weber u. H.-G. Karmann, J. organometallic Chem. 17, 303 (1969).

Schwefels verständlich, die noch dadurch gesteigert wird, daß der Schwefel in der polaren Grenzform eine negative Ladung trägt. Aus sterischen Gründen scheint eine intramolekulare CO-Abspaltung ausgeschlossen, so daß nur polymere Produkte zu erwarten sind. Man erhält tatsächlich eine Verbindung aus ...-Mn(CO)<sub>4</sub>-C(R)-S-Mn(CO)<sub>4</sub>-C(R)-S-...-Einheiten. Die Verbindung kann entweder als Thioketon- (3a) oder als Carben-Komplex (3b) [40] angesehen werden; auch das IR-Spektrum gestattet keine Entscheidung.



Auffallend ist, daß im IR-Spektrum zwischen 700 und 1500 cm<sup>-1</sup> keine Absorption einer C-S-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Indessen erscheint bei 630 cm<sup>-1</sup> eine neue Bande mittlerer bis schwacher Intensität, die auf eine C-S-Schwingung hinweist (vgl. Tabelle 2). In Übereinstimmung mit den Vorschlägen (3a) und (3b) zeigt das Spektrum außerdem vier sehr kurzwellige C-O-Absorptionen (*cis*-Position der CO-Gruppen) bei 2100, 2020, 2011 und 1955 cm<sup>-1</sup> für *n* = 3 und 2090, 2032, 2008 und 1956 cm<sup>-1</sup> für *n* = 4. Ob (3a) oder (3b) vorliegt, kann nur durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden: der Mn-C-Abstand sollte bei einem Carben-Komplex größer als 2 Å sein [41].

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CSCl reagiert mit der Lewis-Base [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> grundsätzlich anders als mit [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. Alle Ergebnisse mit [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> deuten auf die Bildung eines Dithiolat-Komplexes [42].

Tabelle 2. C-S-Valenzschwingungen und abgeschätzte Kraftkonstanten von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CSCl und einigen Derivaten.

Verbindung	$\nu(\text{C-S})$ (cm <sup>-1</sup> )	$f_{\text{CS}}$ (mdyn/Å)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CSCl	1250	8.03
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CS] [SbF <sub>6</sub> ]	1332	9.12
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CSMn(CO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	630	≈ 2.0

[40] Vgl. z. B. E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

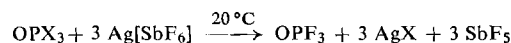
[41] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965).

[42] E. Lindner u. H. Weber, unveröffentlicht.

## 4. Phosphorylhalogenide und Diorganophosphin-säurehalogenide

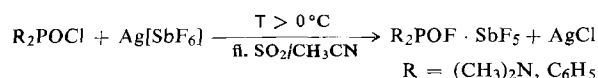
### 4.1. Reaktionen mit Lewis-Säuren

Setzt man Phosphorylhalogenide (OPX<sub>3</sub>; X = Cl, Br) mit Ag[SbF<sub>6</sub>] [39] in einem polaren Lösungsmittel wie Acetonitril um, so scheidet sich zwar aus der Lösung AgX ab, jedoch bildet sich kein Salz [OPX<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Offensichtlich wirkt Ag[SbF<sub>6</sub>] hier als Fluorierungs-



mittel; es entsteht quantitativ OPF<sub>3</sub> ( $\nu(\text{P-O}) = 1415 \text{ cm}^{-1}$ ), unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsverbindungen.

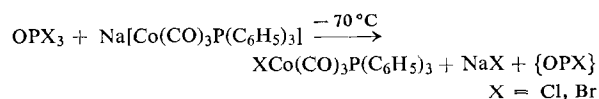
Die Unbeständigkeit von Phosphoryliumionen geht sogar so weit, daß sich nicht einmal organosubstituierte Derivate [R<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup> stabilisieren lassen. Bei der Einwirkung von Bis(dimethylamino)- oder Diphenylphosphinsäurechlorid auf Ag[SbF<sub>6</sub>] in flüssigem SO<sub>2</sub> oder Acetonitril entsprechend



konnten nur Donor-Acceptor-Komplexe der Form  $\text{R}_2\text{P}^{\delta+}(\text{F})\text{O} \cdots \text{SbF}_5^{\delta-}$  nachgewiesen werden [42a].

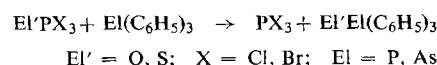
### 4.2. Reaktionen mit Lewis-Basen

Hieber und Duchatsch [43] konnten zeigen, daß die Phosphorylhalogenide OPCL<sub>3</sub> und OPBr<sub>3</sub> Organometall-Lewis-Basen halogenieren. Mit [Co(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> erhält man primär die Halogen-derivate, welche thermolabil sind und alsbald in die



Dicarbonylverbindungen XCo(CO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> übergehen.

Gegenüber neutralen Lewis-Basen, z. B. Triphenylphosphin oder -arsin, verhalten sich Phosphorylhalogenide und Thiophosphorylhalogenide als ausgezeichnete Chalkogenüberträger [44].



Diese Reaktion läßt sich auf beliebige ein- und mehrzählige Organophosphine und -arsine übertragen.

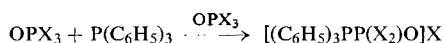
Speziell bei Phosphorylhalogeniden (X = Cl, Br) verläuft die Chalkogenübertragung auf Phosphine über ein extrem hygroskopisches, thermisch stabiles, isolier-

[42a] E. Lindner u. K.-M. Matejcek, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[43] W. Hieber u. H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

[44] E. Lindner, unveröffentlicht.

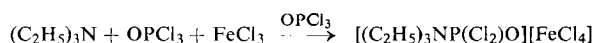
bares Zwischenprodukt. Aufgrund konzentrationsabhängiger Molekulargewichtsbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen, IR-Untersuchungen und seiner Hydrolyseeigenschaften erweist es sich als ionisches Dihalogenphosphoryl-triphenylphosphonium-halogenid mit P–P-Bindung [45]:



Erst geringe Mengen Feuchtigkeit bewirken die beobachtete Chalkogenübertragung:



Die Salze können als Substitutionsverbindungen von Phosphorylhalogeniden aufgefaßt werden. Auch *Gutmann* [46] berichtete schon vor längerer Zeit über ein kristallines Addukt der Zusammensetzung  $\text{OPCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , das in  $\text{OPCl}_3$  in die Ionen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NP}(\text{Cl}_2)\text{O}]^+$  und  $\text{Cl}^-$  zerfällt. Später zeigten *Baaz* und *Gutmann* [47, 48], daß in  $\text{OPCl}_3$ -Lösung auch tertiäre aliphatische Amine als Lewis-Basen substituierend wirken:



Grundsätzlich reagiert auch das in  $\text{OPCl}_3$  sehr gut lösliche  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit dem Lösungsmittel [45]. Das farblose  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsP}(\text{Cl}_2)\text{O}]\text{Cl}$  spaltet jedoch infolge der geringeren Donoreigenschaften des  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  schon oberhalb Raumtemperatur langsam wieder  $\text{OPCl}_3$  ab.

Die Anzahl der IR-Absorptionen in den Spektren der Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{X}_2)\text{O}]\text{X}$  läßt auf niedrige Symmetrie [Punktgruppe  $\text{C}_s$ , mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  als Punktmasse] schließen. Es ergibt sich eine pseudotetraedrische Anordnung der vier Liganden  $[2 \text{X}^-, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{O}]$  um das zentrale Phosphoratom (Abb. 1).

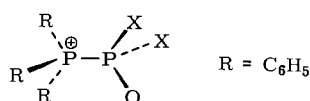


Abb. 1. Strukturmodell der Kationen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{X}_2)\text{O}]$ .

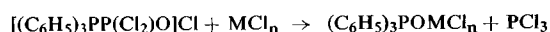
Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, sind in den Phosphoniumsalzen die P–O- sowie die P–Cl-Valenzschwingungsbanden infolge der positiven Aufladung des Phosphors der  $\text{PR}_3$ -Gruppe gegenüber denen der Stammverbindungen  $\text{OPX}_3$  nach höheren Frequenzen verschoben, entsprechend einem größeren Doppelbindungsanteil der P–O- sowie der P–Cl-Bindung.

Dihalogenphosphoryl-triphenylphosphonium-halogenide lassen sich mit Metallhalogeniden gezielt in Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexe mit einer Metall-Sauerstoff-Phosphor-Brücke

Tabelle 3. P–O- und P–Cl-Valenzschwingungen von Phosphorylhalogeniden und deren Substitutionsprodukten  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{X}_2)\text{O}]\text{X}$ .

Verbindung	Struktur	$\nu(\text{P}-\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{P}-\text{X})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{OPCl}_3$	$\text{C}_{3v}$	1290 ( $\text{A}_1$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 577 (\text{E}) \\ 486 (\text{A}_1) \end{array} \right.$
$\text{OPBr}_3$	$\text{C}_{3v}$	1261 ( $\text{A}_1$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 488 (\text{E}) \\ 340 (\text{A}_1) \end{array} \right.$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{Cl}_2)\text{O}]\text{Cl}$	$\text{C}_s$	1320 ( $\text{A}'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 587 (\text{A}')$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{Br}_2)\text{O}]\text{Br}$	$\text{C}_s$	1305 ( $\text{A}'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 564 (\text{A}'') \\ 492 (\text{A}') \\ 479 (\text{A}'') \end{array} \right.$

überführen. Diese präparativ interessante Reaktion gelingt insbesondere, wenn die Metallhalogenide in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther) löslich sind.



Auf diese Weise sind viele neue 1:1-Komplexe erhalten worden  $[\text{MCl}_n = \text{TiCl}_4$  (Komplex: gelb),  $\text{ZrCl}_4$  (blaßgelb),  $\text{VCl}_3$  (rosa),  $\text{FeCl}_3$  (hellgelb) und  $\text{CoCl}_2$  (tiefblau)]. Die durch diese Umsetzung dargestellten  $\text{AlCl}_3$ -[50] und  $\text{NbCl}_5$ -Addukte [51] sind bereits bekannt.

Die Triorganophosphinoxid-Metallhalogenid-Komplexe, welche *Pickard* und *Kenyon* [52] vor vielen Jahren beschrieben, wurden in neuerer Zeit von zahlreichen Autoren [51, 53–56] IR- [57] und UV-spektroskopisch [58] untersucht.

Während *Tyree* et al. [59], *Cotton* et al. [60] sowie *Merijanian* und *Zingaro* [61] diese Untersuchungen auch auf Komplexe mit Triorganoarsinoxiden ausdehnten, berichteten *Tyree* et al. [58, 62], *Gans* et al. [63], *Kohl*, *Lewis* und *Whyman* [64] sowie *Hart* und *Newbery* [65] außerdem über Triphenylphosphinoxid-Metalloxid-

[49] E. Lindner, R. Lehner u. H. Scheer, Chem. Ber. 100, 1331 (1967).

[50] M. J. Frazer, W. Gerrard u. R. Twais, J. inorg. nuclear Chem. 25, 637 (1963).

[51] D. Brown, J. F. Easey u. J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. (London) A 1966, 258.

[52] R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. (London) 1906, 262.

[53] J. C. Sheldon u. S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 80, 4775 (1958).

[54] D. M. L. Goodgame u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1961, 3735.

[55] K. Issleib u. H. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem. 314, 113 (1962).

[56] H. Clees u. F. Huber, Z. anorg. allg. Chem. 352, 200 (1967).

[57] F. A. Cotton, R. D. Barnes u. E. Bannister, J. chem. Soc. (London) 1960, 2199.

[58] S. M. Horner u. S. Y. Tyree jr., Inorg. Chem. 2, 568 (1963).

[59] D. J. Phillips u. S. Y. Tyree jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1806 (1961).

[60] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame u. F. A. Cotton, Inorg. Chem. 1, 239 (1962); G. A. Rodley, D. M. L. Goodgame u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. (London) 1965, 1499.

[61] A. Merijanian u. R. A. Zingaro, Inorg. Chem. 5, 187 (1966).

[62] S. M. Horner u. S. Y. Tyree jr., Inorg. Chem. 1, 122 (1962).

[63] P. Gans u. B. C. Smith, J. chem. Soc. (London) 1964, 4172.

[64] F. J. Kohl, J. Lewis u. R. Whyman, J. chem. Soc. (London) A 1966, 630.

[65] F. A. Hart u. J. E. Newbery, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1334 (1966).

halogenid-Komplexe. Die Verbindungen lassen sich in der Regel durch direkte Einwirkung von Triphenylphosphinoxid auf Metallhalogenide darstellen und enthalten mehr  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  als dem Verhältnis 1 : 1 entspricht. Hingegen war die Bildung der wenigen bisher bekannten Triarylphosphinoxid-Metallhalogenid-1 : 1-Addukte [50, 51, 66] als zufällig anzusehen.

Die intensiven  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{M})$ -Banden [49] liegen je nach Acceptorstärke des Metalls zwischen 1160 und 950  $\text{cm}^{-1}$  und sind im Vergleich zu denen von  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (1191  $\text{cm}^{-1}$ ) zum Teil erheblich nach längeren Wellen verschoben. Da das Metallatom jeweils nur an einen Phosphinoxidrest gebunden ist, nimmt der  $(\text{p} \rightarrow \text{d})_{\pi}$ -Rückgabebindungsanteil der O-P-Bindung stark ab. Dies sei an zwei Titanverbindungen veranschaulicht; 2  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot \text{TiCl}_4$  [53]:  $\nu(\text{P}-\text{O}) = 1130 \text{ cm}^{-1}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POTiCl}_4$  [49]:  $\nu(\text{P}-\text{O}) = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

Schwieriger sind die  $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{M})$ -Valenzschwingungen zuzuordnen; mit Sicherheit gelang dies beim  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POAlCl}_3$  [49, 67] und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POCoCl}_2$  [49] (vgl. Tabelle 4). Die vereinfachte Berechnung der Kraftkonstanten für die P-O- bzw. Al-O-Bindung nach dem Drei-Massen-Modell ergibt  $f_{\text{PO}} = 7.5 \text{ mdyn/\AA}$  bzw.  $f_{\text{AlO}} = 1.7 \text{ mdyn/\AA}$ ; die beiden P-O- und Al-O-Oszillatoren sind also stark miteinander gekoppelt. Durch Anwendung der Siebertschen Näherungsformel [68] lassen sich Bindungsgrade von 1.7 für die P-O- und 0.3 für die Al-O-Bindung abschätzen. Die relativ kleine Kraftkonstante der schwachen Al-O-Bindung, die charakteristisch für diesen Anlagerungskomplex ist, kann durch experimentelle Befunde bestätigt werden [49]. Bei den stärkeren Acceptoren  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  und insbesondere  $\text{NbCl}_5$  absorbieren die  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{M})$ -Valenzschwingungen im Einklang mit einer festeren Metall-Sauerstoff-Bindung bei ungewöhnlich niedrigen Frequenzen. Verwendet man schließlich  $\text{MoCl}_5$  oder  $\text{WCl}_6$ , beobachtet man sogar eine Verschiebung des Sauerstoffs vom Phosphor zum Metall [49, 62, 69, 70].

Tabelle 4. Einige P-O-M-Valenzschwingungen von Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1 : 1-Komplexen.

Verbindung	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{M})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{M})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POAlCl}_3$	388	1156	[45, 50]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POCoCl}_2$	417	1152	[49]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POTiCl}_4$	—	1060	[49]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POZrCl}_4$	—	1054	[49]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PONbCl}_5$	—	$\begin{cases} 939 \\ 953 \end{cases}$	[49, 51]

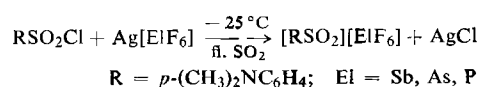
## 5. Sulfonylhalogenide und perfluorierte Sulfonylhalogenide

### 5.1. Reaktionen mit Lewis-Säuren

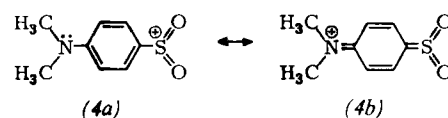
Klages et al. [71] konnten durch Umsetzung von  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Br}$  mit  $\text{Ag}[\text{ClO}_4]$  nachweisen, daß  $p$ -Toluolsulfonyliumionen vermutlich in flüssigem  $\text{SO}_2$  unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  existieren. Nimmt man anstelle von  $\text{Ag}[\text{ClO}_4]$  das schon mehrmals mit Erfolg angewendete

$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ , so stellt man bei Raumtemperatur lediglich Halogenaustausch fest [72].  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  oder  $\text{FSO}_2\text{Cl}$  reagieren mit  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  überhaupt nicht [73]. Organo-sulfonyliumionen lassen sich selbst durch starke Lewis-Säuren nur dann stabilisieren, wenn der Schwefel, bei aromatischen Systemen unter Beteiligung von chinoiden Grenzformen, seine positive Ladung auf den organischen Rest übertragen kann [72].

So gelingt gemäß



aus  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  [mit dem als starkem Elektronendonator fungierenden  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Rest] und den Komplexen  $\text{Ag}[\text{ElF}_6]$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  die Darstellung der (für  $\text{El} = \text{Sb}$ ) bis Raumtemperatur beständigen, aber sehr hygroskopischen  $p$ -Dimethylamino-benzol-sulfonyliumionen (4). Die Beteiligung der chinoiden



Grenzform (4b) bedingt eine Farbvertiefung der Komplexe. Dieser Effekt wird besonders bei dem in flüssigem  $\text{SO}_2$  leicht löslichen  $p$ -Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(v) deutlich, dessen tieforange Farbe [ $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  ist zitronengelb] sicherlich für die chinoiden Form (4b) spricht. Einen weiteren Beweis liefern die Elektronenspektren. Während  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  ein intensives Maximum im sichtbaren Bereich bei 24509  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, erscheint die für das Kation charakteristische Bande bathochrom verschoben bei 21413  $\text{cm}^{-1}$ . Die ionische Struktur des Antimon-Komplexes geht auch aus Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan (vgl. Tabelle 5) hervor.

Infolge des Konjugationseffektes [Grenzform (4b)] absorbieren die symmetrische und die asymmetrische  $\text{SO}_2$ -Schwingung von  $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$  bei höheren Frequenzen als die entsprechenden Schwingungen in  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$  (vgl. Tabelle 7). Der verstärkte O-S-Doppelbindungscharakter  $[(\text{p} \rightarrow \text{d})_{\pi}]$  sowie die intensive Absorptionsbande bei 662  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{SbF}_6^-)$  ( $\text{T}_{1u}$ )] sprechen ebenfalls für den ionischen Bau. Die Stabilität des  $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$ -Kations nimmt mit den geringer werdenden Acceptoreigenschaften der Lewis-Säuren  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$  und  $\text{BF}_3$  ab.

[66] M. E. Peach u. T. C. Waddington, J. chem. Soc. (London) 1962, 3450.

[67] E. W. Wartenberg u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 329, 269 (1964).

[68] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

[69] C. G. Barraclough, J. Lewis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1959, 3552.

[70] F. A. Cotton u. R. M. Wing, Inorg. Chem. 4, 867 (1965).

[71] F. Klages u. K. Hoheisel, Chem. Ber. 96, 2057 (1963); F. Klages u. F. E. Malecki, Liebigs Ann. Chem. 691, 15 (1966).

[72] E. Lindner u. H. Weber, Chem. Ber. 101, 2832 (1968).

[73] E. Lindner, unveröffentlicht.



In Tabelle 5 sind die Eigenschaften einiger *p*-Dimethylamino-benzolsulfonyl- und -sulfonylium-Verbindungen miteinander verglichen.

Tabelle 5. Eigenschaften von Verbindungen des Typs  $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{X}$  und  $[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+ [\text{X}]^-$ .

X	Farbe	Beständigkeit	Leitfähigkeit ( $\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ )
Cl	gelb	stabil	—
F	beige	stabil	—
SbF <sub>6</sub>	orange	bis 30 °C	74.64
AsF <sub>6</sub>	olivgrün	bis -20 °C	8.26
PF <sub>6</sub>	hellgrün	bis -25 °C	10.58
BF <sub>4</sub>	—	nicht isolierbar	—

## 5.2. Reaktionen mit Lewis-Basen

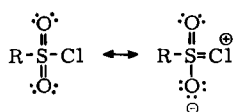
Organometall-sulfonyl- oder -„S-sulfinato“-Komplexe sind erst seit 1964 bekannt [74]. Sie können im wesentlichen auf zwei Wegen dargestellt werden:

a) Durch die Einwirkung von Sulfonylhalogeniden oder Sulfonsäureanhydriden auf Organometall-Lewis-Basen,

b) durch Einschiebung von SO<sub>2</sub> zwischen Metall und Organorest („SO<sub>2</sub>-Insertion“).

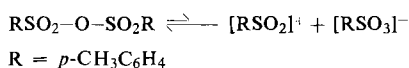
Beide Verfahren sind nicht allgemein anwendbar, ergänzen sich aber.

Zu a). Läßt man  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  auf die Lewis-Base  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  einwirken, so entsteht nicht nur das erwartete Pentacarbonyl-*p*-toluolsulfonylmangan neben  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ , vielmehr bilden sich weitere, zum Teil auch polymere Nebenprodukte [75], die eine Reindarstellung des  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  verhindern. Die Bildung von  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  beruht auf der stark elektronenziehenden Wirkung, die der *p*-Toluolsulfonylrest auf das Cl-Atom ausübt; durch den induktiven Effekt wird das Halogenatom positiv aufgeladen, womit die



S-Cl-Bindung Doppelbindungscharakter erhält [76]. Die Instabilität des  $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$ -Kations bestätigt diese Vorstellungen.

Ersetzt man aber  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  durch das Anhydrid,  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{O}$ , so erfolgt bei Anwesenheit der als Lewis-Basen fungierenden Carbonylmetallate des Mangans, Eisens und Kobalts eine heterolytische Spaltung

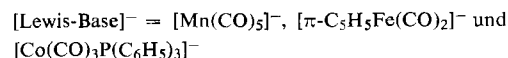
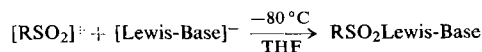


wobei das äußerst instabile  $[\text{RSO}_2]^+$ -Kation mit den genannten Anionen gemäß

[74] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 86, 5051 (1964).

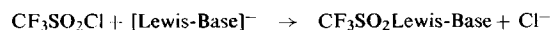
[75] W. Beck, persönliche Mitteilung.

[76] E. Lindner u. H. Weber, Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).



unmittelbar weiterreagiert [76]. Diese Reaktion verläuft – wie die Umsetzung der perfluorierten Carbonsäureanhydride mit Carbonylmetallaten – nahezu quantitativ [28, 29]. Die diamagnetischen Verbindungen  $\text{RSO}_2\text{Lewis-Base}$  sind thermisch außerordentlich beständig. Gegenüber anderen Systemen (z. B.  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  oder  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ ) ist die Methode nicht anwendbar.

Im Gegensatz zu *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid ist  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  zur Einführung einer  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ -Gruppe überhaupt nicht geeignet; in allen Fällen oxidiert es die Carbonylmetallate zu den neutralen Carbonylmetall-Verbindungen [77]. Bei der Kondensation äquimolarer Mengen  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  bei -60 bis -80 °C auf die THF-Lösungen von  $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$  (M = Mn, Re),  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$  konnten aber erstmals die  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ -Verbindungen in Ausbeuten von ca. 20 % isoliert werden [77, 78]:

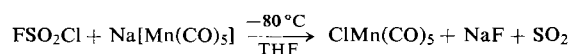


Die perfluorierten Vertreter sind thermisch wesentlich unbeständiger als die Tosyl-Derivate (Tabelle 6).

Tabelle 6. Schmelz- und Zersetzungspunkte von Tosyl- und Trifluormethansulfonyl-Komplexen.

Verbindung	Fp (°C)	Zersetzung (°C)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$		150
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	83	120
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$	65	65
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$		200
$\text{CF}_3\text{SO}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$		150
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		90
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		20
$\text{CF}_3\text{SO}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiCO}$		-30

Bei der Einwirkung von Sulfonylhalogeniden, insbesondere auch  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , auf Carbonylmetallate entstehen als Hauptprodukte die Carbonylchlorometall-Verbindungen, deren Ausbeute weitgehend von der Elektronegativität des an den Schwefel der Sulfonylgruppe gebundenen Restes abhängt. Bezeichnenderweise reagiert  $\text{FSO}_2\text{Cl}$ , welches anstelle der  $\text{CF}_3$ -Gruppe das noch elektroneγαtivere Fluor enthält, mit  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  quantitativ zu  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  [78]



und eignet sich daher als mildes Halogenierungsmittel. Es liegt auf der Hand, diese unerwünschte Reaktion dadurch zu verhindern, daß man statt der Sulfonylchloride die -fluoride verwendet. Infolge der niedrigen Ausbeuten hat dieses Verfahren jedoch keine Bedeu-

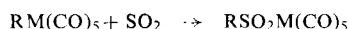
[77] E. Lindner, H. Weber u. G. Vitzthum, J. organometallic Chem. 13, 431 (1968).

[78] E. Lindner u. H. Weber, Angew. Chem. 78, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 727 (1966).

tung erlangt<sup>[79]</sup>. Die Umsetzung von Alkalimetall-organosulfonaten mit halogenierten Carbonylmetall-Verbindungen oder Halogenocarbonylmetallaten diente u.a. zur Darstellung der Cr- und W-Komplexe  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>[80]</sup>.

Schließlich sei noch auf das Verhalten von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  gegenüber Carbonylmetall-Komplexen mit aromatischen Liganden ( $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[79]</sup> und  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ <sup>[81]</sup>) hingewiesen; es entstehen in ca. 10-proz. Ausbeute die in Tabelle 6 aufgeführten  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ -Eisen- und -Nickelverbindungen.

Zu b). Die „ $\text{SO}_2$ -Insertion“ eignet sich vor allem zur Darstellung von Carbonylalkan-, -benzol-, - $\alpha$ -toluol- und - $p$ -toluolsulfonyl-metall-Derivaten, die in hohen Ausbeuten und meist ohne Nebenprodukte entstehen<sup>[74, 79, 80, 82]</sup>, z. B.



Auf diese Weise sind viele Sulfinatokomplexe erhalten worden, die sich vom Mangan<sup>[82]</sup>, Rhenium<sup>[80]</sup> und Eisen<sup>[79]</sup> ableiten:  $\text{RSO}_2\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ). Je nach der Festigkeit der Metall-Kohlenstoff-Bindung läßt man flüssiges  $\text{SO}_2$  entweder schon unterhalb des Siedepunktes von  $\text{SO}_2$  auf die Organometall-Verbindung (z. B.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ <sup>[79]</sup>) einwirken, oder man arbeitet unter Druck bei höheren Temperaturen (ca.  $40^\circ\text{C}$ ) (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ <sup>[80]</sup>). Bemerkenswerterweise kann die „ $\text{SO}_2$ -Insertion“ nicht auf perfluorierte Carbonylorgano-metall-Derivate übertragen werden<sup>[80]</sup>.  $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  nimmt auch unter extremen Bedingungen kein  $\text{SO}_2$  auf; die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist wegen der  $\pi$ -Anteile zu fest.

Das thermische Verhalten der beschriebenen Sulfonyl-Komplexe weicht grundsätzlich von dem der Acylverbindungen ab. In keinem Falle wurde eine  $\text{SO}_2$ -Eliminierung beobachtet<sup>[80]</sup>. Die Zersetzungsreaktionen verlaufen unkontrolliert, wobei in der Regel zunächst CO abgespalten wird.

Die Lage der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen hängt weitgehend von der Natur des an die Organosulfonylgruppe gebundenen Restes X ab<sup>[76]</sup>. Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, sind ihre Frequenzen beim  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$  am höchsten und fallen bei gleichbleibendem Organosulfonylrest mit zunehmender Donorstärke von X, insbesondere aber bei den Organometallresten  $\text{X} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$  oder  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bis zu  $200\text{ cm}^{-1}$  ab. Dies läßt sich auch bei den Trifluormethansulfonyl-Derivaten beobachten. Die starke Frequenzabnahme der  $\text{SO}_2$ -Banden ist charakteristisch für Or-

ganometall-Sulfonyl-Verbindungen und weist darauf hin, daß zwischen den Metall- und Schwefelatomen starke  $\pi$ -Bindungen vorhanden sind:

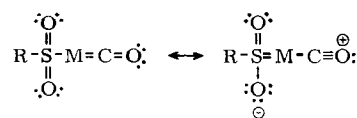


Tabelle 7. Symmetrische und asymmetrische  $\text{SO}_2$ -Valenzfrequenzen einiger charakteristischer Sulfonylhalogenide, Sulfonylium-Verbindungen sowie (Perfluor)Organosulfonylmetall-Komplexe.

Verbindung	$\nu_s(\text{SO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lit.
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1208 \\ 1218 \end{array} \right.$	1411	[76]
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1177	1376	[76]
$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$	1188	1393	[72]
$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1160	1367	[72]
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1192	1404	[83]
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1128 \\ 1132 \end{array} \right.$	1440	[76, 77]
$[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$	1195	1418	[72]
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	$\left\{ \begin{array}{l} 1053 \\ 1044 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1201 \\ 1183 \end{array} \right.$	[82]
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	1045	1207	[76]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1061 \\ 1052 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1194 \\ 1181 \end{array} \right.$	[79]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-p\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1040	1192	[76]
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	1092	1220	[76]
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$	1070	1232	[77]

Die elektronenziehende  $\text{CF}_3$ -Gruppe bewirkt eine erhebliche Zunahme der Frequenzen der  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen. Die niederfrequenten  $\nu_s(\text{SO}_2)$ - und  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ -Schwingungen fordern natürlich eine sehr kurzwellige Lage der C–O-Absorptionen, was auch in allen Fällen beobachtet wurde. Für die Spektren der Mangan- und Rhenium-Komplexe ist es charakteristisch, daß fünf Absorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen auftreten. Die  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie ist infolge der gewinkelten  $\text{RSO}_2$ -Liganden so stark gestört, daß die an sich IR-verbotene  $\text{B}_1$ -Schwingung zusätzlich erscheint und außerdem die Bande der E-Schwingung aufgespalten ist.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In den Abschnitten 2 bis 5 wurde gezeigt, daß Acylium-, Perfluoracylium-, Thioacylium- und sogar Sulfonyliumionen zugänglich sind, wenn auch zum Teil nur unter extremen Bedingungen. Demnach liegt allen hier beschriebenen Umsetzungen von Acyl-, Perfluoracyl-, Thioacyl- oder Sulfonylhalogeniden sowie Carbonsäure- und Sulfonsäureanhydriden mit Organometall-, -phosphor- oder -arsen-Lewis-Basen der gleiche Reaktionsablauf zugrunde. Bei Annäherung eines in einem polaren Medium gelösten nucleophilen Agens an das Säurehalogenid oder -anhydrid verläuft die Reaktion eindeutig über einen Übergangszustand (5) oder (5a) in Richtung auf die Grenzanzordnung, die Ionen (6) bzw. (6a) (heterolytische Spaltung).

Die dabei intermediär entstehenden Kationen (6) und (6a) können nun mit dem nucleophilen Agens, der

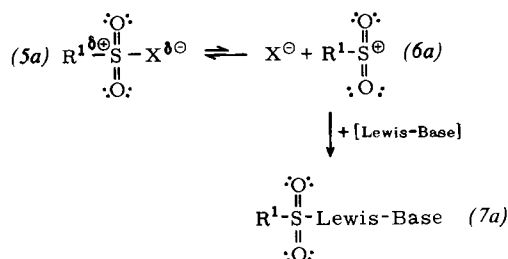
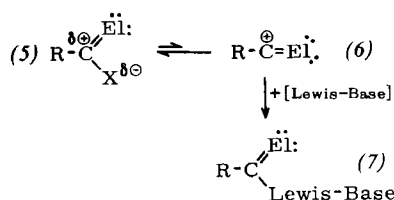
[79] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 88, 4862 (1966).

[80] F. A. Hartmann u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).

[81] E. Lindner u. G. Vitzthum, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[82] F. A. Hartmann u. A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 88, 844 (1966).

[83] M. Spoliti, S. M. Chackalackal u. F. E. Stafford, J. Amer. chem. Soc. 89, 1092 (1967).



El = O; X = Cl, Br, OCOR; R = (Perfluor) Organogruppe;  
 El = S; X = Cl, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
 R<sup>1</sup> = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = Cl, *p*-OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>

Lewis-Base, zu den Derivaten (7) bzw. (7a) reagieren, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die heterolytische Spaltung ist.

In präparativer Hinsicht interessant sind die überraschende Stabilität des Thiobenzoyliumions und die völlig neuartigen, polymeren Tetracarbonylthiobenzoylmangan-Verbindungen. Thioacylhalogenide scheinen – wie ihr Verhalten gegenüber Organometall-Lewis-Basen gezeigt hat – reaktionsfreudiger als andere Säurehalogenide zu sein.

Meinen Mitarbeitern Herren Dr. H. Kranz, Dr. H. Weber, Dr. G. Vitzthum, Dipl.-Chem. H.-G. Karmann, Dipl.-Chem. U. Kunze, Dipl.-Chem. H.-D. Ebert und Dipl.-Chem. K.-M. Matejcek, die entscheidenden Anteil an diesen Untersuchungen gehabt haben, sowie den Herren H. Schieß, R. Lehner und H. Scheer, die ebenfalls wertvolle Beiträge geleistet haben, möchte ich herzlich danken. Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens gilt mein aufrichtiger Dank für das Interesse an dieser Arbeit und deren großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, spreche ich für die finanzielle Unterstützung ebenfalls meinen verbindlichsten Dank aus.

Eingegangen am 29. Januar 1969 [A 741]

## Wege der Energiegewinnung in Anaerobiern<sup>[\*\*]</sup>

Von K. Decker, K. Jungermann und R. K. Thauer<sup>[\*]</sup>

*Biologische Redoxprozesse sind nötig zur Synthese „energiereicher“ Verbindungen, die mit dem universellen Energieträger Adenosinriphosphat (ATP) in enzymgesteuerter Wechselwirkung stehen. Die grundlegenden Chemismen biologischer Energietransformation sind Substratstufen- (SSP) und Elektronentransport-Phosphorylierungen (ETP). Im anaeroben Stoffwechsel werden die zahlreichen verwertbaren Nahrungsstoffe nur wenigen Substratstufen-Phosphorylierungen zugeführt; es ist fraglich, ob es in chemotrophen Anaerobiern eine mit Elektronentransport gekoppelte Energiekonservierung gibt. Zur Lösung dieses Problems scheint zur Zeit die Bestimmung des ATP-Umsatzes (Y<sub>ATP</sub>) in wachsenden Zellen die aussichtsreichste Methode zu sein. Die derzeitigen Kenntnisse über sauerstoffabhängige Enzymreaktionen und ihre molekulare Evolution liefern Ansatzpunkte einer biochemischen Definition aerober und anaerober Organismen.*

### 1. Einleitung

Die biologische Energiegewinnung sollte nach Lavoisier an Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff gebunden sein; über ein Jahrhundert lang beherrschte diese Auffassung die Naturwissenschaften<sup>[1]</sup>. Heute weiß man, daß vor ca. 3·10<sup>9</sup> Jahren, als die ersten Lebewesen auf

der Erde entstanden<sup>[2]</sup>, die Energiegewinnung durch Verbrennungsreaktionen keine Rolle spielen konnte, da die Erde noch von einer sauerstofffreien, reduzierenden Atmosphäre umgeben war<sup>[2,3]</sup>. Die ersten lebenden Organismen waren deshalb höchstwahrscheinlich Anaerobier.

„Leben ohne Sauerstoff“ gibt es auch heute noch auf der Erde; es findet sich dort, wo Fäulnisprozesse oder übergroßer Sauerstoffverbrauch aerober Zellen sauerstoffarme Nischen schaffen. Dieses anaerobe Leben wird entweder durch die Strahlungsenergie der Sonne

[\*] Prof. Dr. K. Decker, Dr. K. Jungermann und Dr. R. K. Thauer, Biochemisches Institut der Universität 78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 7

[\*\*] Nach einem Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 2. Februar 1968 in Freiburg/Breisgau.

[1] A. P. Lavoisier u. P. S. de Laplace 1784: Oeuvres de Lavoisier. Band II, Paris 1864–1893; J. Loeb: Vorlesungen über die Dynamik des Lebens. Barth, Leipzig 1906, S. 30.

[2] D. H. Welte, Naturwissenschaften 57, 17 (1970).

[3] H. Urey: The Planets, their Origin and Development. Yale University Press, New Haven 1952.