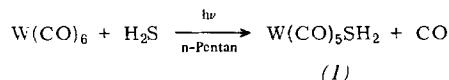
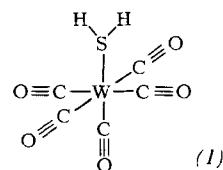


Hinweise auf einen Platin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH}_2)$, der jedoch schon in Lösung in das Hydrid $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})$ übergeht^[3]. Ein zunächst als „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SH}_2$ “ beschriebener^[4a] grüner Mangankomplex hat die Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ ^[4b] (^[10]).

Wir haben gefunden, daß die Photolyse von Hexacarbonylwolfram in Lösung bei gleichzeitigem Durchleiten von H_2S -Gas zu einem relativ beständigen Komplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ (1) führt:



Das diamagnetische Produkt (1) ist aus n-Pentan in grünen, glänzenden Kristallen isolierbar, die sich im N_2 -gefüllten Röhrchen bei ca. 90°C zersetzen; in Lösung (Benzol, Ether, Aceton) zerfällt der Komplex schon bei Raumtemperatur langsam. (1) ist bei 20°C im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung flüchtig.



Alle spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß (1) einen unveränderten H_2S -Liganden enthält:

Das Massenspektrum^[5] zeigt das Molekül-Ion $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2^+$ ($m/e = 358$, bez. auf ^{184}W) mit der erwarteten W/S-Isotopenverteilung sowie alle Fragmente der Reihe $\text{W}(\text{CO})_n\text{SH}_2^+$ ($n = 4$ bis 0); eine weitere Serie des Typs $\text{W}(\text{CO})_n\text{S}^+$ ($n = 4$ –0) ist auf Wasserstoffabspaltung aus $\text{W}(\text{CO})_4\text{SH}_2^+$ (bzw. den CO-ärmeren Fragmenten) und nachfolgende CO-Eliminierungen zurückzuführen.

Im IR-Spektrum von (1) erscheint das charakteristische Pentacarbonyl-Bandenmuster ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2076 (s), 1971 (m), 1935 (st) und 1916 (Sch) cm^{-1} in Benzol). Eine S—H-Valenzabsorption wird bei 2560 cm^{-1} (KBr) beobachtet^[6].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[7] des Komplexes ist das Singulett der H_2S -Protonen im Vergleich zum freien H_2S nach niedrigstem Feld verschoben ($\delta = 0.60 \text{ ppm}$ für (1) bzw. 0.20 ppm für freies H_2S , jeweils in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei -11°C). Die aufgrund von $^{183}\text{W}-^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung zu erwartenden Sattelliten ließen sich nicht beobachten^[8a]. Eine sehr ausgeprägte Tieffeld-Verschiebung des H_2S -Protonensignals von (1) tritt in $[\text{D}_6]$ -Aceton auf; zudem zeigt das Signal eine lineare Temperaturabhängigkeit, wie sie für intermolekulare Wasserstoffbrücken charakteristisch ist [$\delta = 3.93$ (-8°C), 4.39 (-33°C) und 4.65 ppm (-60°C)]; die entsprechenden Signale des freien H_2S findet man bei $\delta = 1.39$, 1.47 und 1.65 ppm^[8b]. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann geschlossen werden, daß die Acidität des Schwefelwasserstoffs durch die Koordination an das Komplexfragment $[\text{W}(\text{CO})_5]$ zunimmt.

Arbeitsvorschrift^[9a]:

0.35 g (1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 150 ml n-Pentan werden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia S-200 W) bestrahlt, gleichzeitig wird trockenes H_2S -Gas durch die Lösung geleitet. Nach 3 h wird das trübe Reaktionsgemisch über Filterflocken filtriert und das grüne Filtrat bei -30°C auf 50 ml eingeengt. Dabei kristallisiert $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ (1) fast vollständig aus. Die grünen Kristalle werden mehrmals mit n-Pentan gewaschen und bei -10°C im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 0.11 g (31%)^[9b].

Eingegangen am 28. Januar 1976 [Z 416]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58802-43-0 / $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$: 14040-11-0.

- [1] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [2] W. Biltz u. E. Keunecke, Z. Anorg. Allg. Chem. 147, 171 (1925).
- [3] D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti u. E. Bonati, Chem. Commun. 1967, 524; R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre u. F. Conti, J. Chem. Soc. A 1971, 522.
- [4] a) W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964); b) E. O. Fischer u. W. Bathelt, unveröffentlicht; vgl. W. Bathelt, Dissertation, TU München 1970.
- [5] Atlas CH4, Ionenquelle TO4; Untersuchungen von Dr. F. Kreißl und W. Uedelhoven. – Der weniger beständige Chromkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ wurde ebenfalls massenspektroskopisch charakterisiert.
- [6] Die Grundschwingungen des H_2S -Moleküls im Gaszustand wurden bei $v_1 = 2615$ (A_1), $v_2 = 1183$ (A_1), und $v_3 = 2354$ (B_1) cm^{-1} zugeordnet: vgl. H. C. Allen Jr., L. R. Blaine u. E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 24, 35 (1956); H. C. Allen Jr. u. E. K. Plyler, ibid. 25, 1132 (1956).
- [7] Jeol C 60 HL; Untersuchungen von Dr. C. G. Kreiter.
- [8] a) Die $^{183}\text{W}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstante ist vermutlich klein; für $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ wurde $^2J(^{183}\text{W}-^1\text{H})$ zu 3.0 Hz gefunden: H. Shortland u. G. Wilkinson, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 318; J. C. S. Dalton 1973, 872. – b) Die Meßprobe enthielt Komplex (1) neben freiem H_2S ; die Temperatur wurde anhand der Signalaufspaltung von Methanol bestimmt.
- [9] a) Alle Operationen unter N_2 -Schutz. b) Als Folgeprodukt von (1) läßt sich ein zweikerniger Komplex $[\text{W}(\text{CO})_4\text{SH}_2]$ isolieren.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (5. April 1976): Über die Salze $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SH}_2](\text{BF}_4)_2$ (zersetzlich) und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SH}_2)(\text{sn})](\text{BF}_4)_2$ (sn = Isonicotinsäureamid) wurde kürzlich berichtet: C. G. Kuehn u. H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 98, 689 (1976).

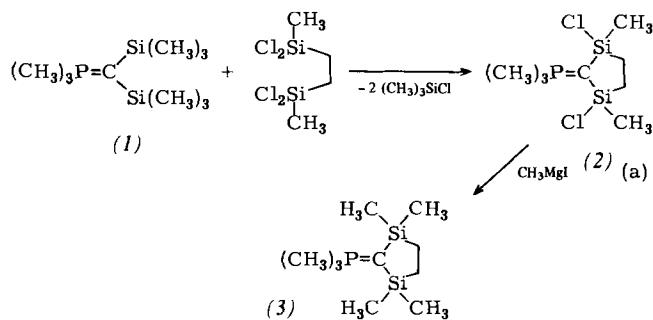
Base-induzierte intramolekulare Cyclisierung silicium-substituierter Phosphor-Ylide

Von Hubert Schmidbaur und Michael Heimann^[1]

Die Einführung von Organosilicium-Substituenten am Carbanion von Phosphor-Yilden gelingt außerordentlich leicht und führt zu deutlich stabilisierten Produkten^[1]. Dabei spielen häufig Umylidierungs- oder Metallierungsschritte eine Rolle, in deren Verlauf die Acidifizierung von Protonen in α -Stellung zum Onium-Zentrum des Ylids für synthetische Zwecke nutzbar wird^[2].

Bei Untersuchungen mit difunktionellen Organosilicium-Reagentien haben wir jetzt gefunden, daß durch zwei Umsilylierungsschritte auch eine Cyclisierung am Carbanion des Ylids erreicht werden kann [Gl. (a)]. Ist jedoch hierfür die Zahl der potentiellen Ringglieder zu gering, so kommt es zu einer ganz anders gearteten Cyclisierung, wenn durch ausreichendes Angebot an Ylid-Base oder durch Metallierung die aciden Wasserstoffatome von Methylgruppen am Phosphor mobilitiert werden [Gl. (b) und (c)].

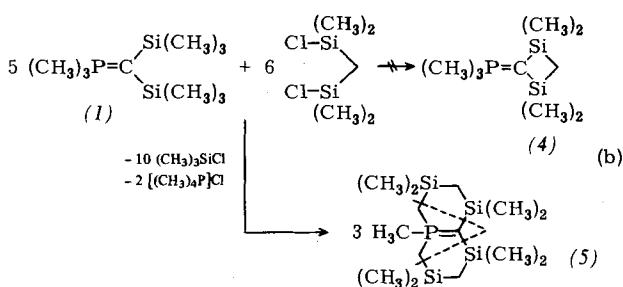
Die Reaktion von Trimethyl-bis(trimethylsilyl)methylenphosphoran (1)^[3] mit 1,2-Bis(methyldichlorsilyl)ethan führt im Sinne einer Umsilylierung unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan schon bei Raumtemperatur und fast quantitativ



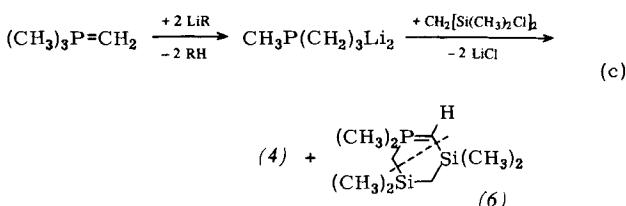
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. M. Heimann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

zum Ylid-Heterocyclus (2). Methylierung mit Grignard-Reagens ergibt daraus das chlorfreie Derivat (3).

Die Umsetzung von (1) mit Bis(dimethylchlorsilyl)methan führt hingegen zum bicyclischen Ylid (5). Unter Vermeidung des gespannten Vierrings (4) verläuft die Umsilylierung im Molverhältnis 1:2 (Verdrängung beider $(CH_3)_2Si$ -Gruppen von (1) durch je ein Disilylmethan)¹⁴. Der Überschuss an Ylid deprotoniert anschließend nacheinander zwei der drei phosphorständigen Methylgruppen, wodurch der Weg für eine Cyclisierung an diesen Funktionen und damit für die Bildung von (5) frei wird. Der Protonenentzug aus Alkylgruppen von Phosphoniumzentren durch Ylide ist ein Umylidierungsschritt, der das Entstehen entsprechender Mengen an Phosphoniumsalz erklärt (die gestrichelte Linie in Formel (5) lässt die Reaktionskomponenten erkennen).



Die Schließung eines einzigen Sechsringes wird durch Umsetzung der gleichen Disilylmethan-Komponente mit doppelt lithiertem Trimethylmethylenebororan ermöglicht:



Die Metallierung des Ausgangs-Ylids entspricht hier der Deprotonierung durch überschüssige Ylid-Base. Die verbleibenden Wasserstoffatome werden in den Endprodukten durch Protonenverschiebung so auf die Kohlenstoffatome neu verteilt, daß die Ylid-Funktion mindestens einen carbanion-stabilisierenden Silyl-Substituenten aufweist^[11].

(6) entsteht auf diesem Wege als Hauptkomponente eines schwer trennbares Gemisches, in dem auch (4) enthalten ist. Zwar gelingt die Isolierung von (6) durch fraktionierende Destillation, doch wurde für (4) so bisher keine vollständige Reinheit erreicht. Nach Abtrennung von (6) durch Übersführung in dessen Hydrochlorid aus dem Gemisch bleibt jedoch reines (4) zurück. Die cyclischen Silylylide (2)–(6) sind hochreaktive farblose Verbindungen von beträchtlicher thermischer Stabilität. Mit dem Studium ihrer chemischen Reaktionen sind wir beschäftigt^[5].

Arbeitsvorschriften:

Monocyclen (2) und (3): In 100 ml Diethylether werden 14.3 g (1) und 31.6 g [$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$]₂ (61 bzw. 123 mmol) vereinigt. Nach 15 h bei 25°C wird die Reaktionsmischung destilliert: Ausbeute 14.8 g (89 %) (2), $K_p=106-107^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – Zur Lösung von 11.2 g (2) in Ether werden 2 Äquivalente einer CH_3MgI -Lösung eingetropft, das Gemisch 15 h bei 20°C gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat fraktioniert: Ausbeute 5.7 g (61 %) (3), $K_p=42-45^\circ\text{C}/0.1$ Torr. ¹H-NMR (C_6H_6 , TMS ext.): CH_3Si 0.13 (s, 12 H), CH_2 0.87 (s, 4 H), CH_3P 0.97 ppm (d, 9 H; $J(\text{HCP})=12$ Hz).

Bicyclus (5): 4.25 g (1) und 4.38 g $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$ (18.1 bzw. 21.8 mmol) werden ohne Lösungsmittel vereinigt und

48 h auf 80°C erhitzt. Nach Filtration und Destillation isoliert man 2.2 g (58 %) (5), Kp = 80°C/0.1 Torr, Subl. 25–30°C/0.001 Torr; Fp = 58–59°C. ¹H-NMR (s. o.): CH₃Si – 0.07 (s, 12H), –0.25 (s, 6H), –0.29 (s, 6H), CH₂Si – 0.60 (s, 4H), CH₂P 0.27 (d, 4H; J(HCP)=15Hz), CH₃P 0.67 ppm (d, 3H; J(HCP)=11.5 Hz). ¹³C-NMR (in C₆D₅CD₃ gegen C¹, Δ TMS 137 ppm): CH₃Si 17.1 (s), 16.4 (s), 16.1 (s), CH₂Si 12.6 (s), CH₂P 30.9 (d; J(PC)=44.1 Hz), CH₃P 37.9 ppm (d; J(HCP)=69.1 Hz). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, TMS int.): –2.57 (d; J(SiCP)=5.3 Hz), –3.91 ppm (d; J(SiCP)=6.1 Hz). ³¹P-NMR (C₆H₆, H₃PO₄ ext.): {¹H} 6.17 ppm.

Monocyclo (6): Zur Lösung von 6.5 g (72 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 40 ml THF werden bei -10°C zwei Äquivalente n-Butyllithium in n-Hexan gegeben. Nach 15 h Rühren bei 20°C wird mit 600 ml THF verdünnt, auf -20°C gekühlt und innerhalb 5 h 14.8 g (73.5 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$ in 100 ml THF zugetropft. Die Lösung wird eine Woche bei -18°C aufbewahrt, dann das Lösungsmittel bei -10°C abgezogen, vom LiCl filtriert, mit n-Pentan gewaschen und fraktioniert. Ausbeute 8.5 g (6) mit (4) (54 %), $K_p = 100-120^\circ\text{C}/50$ Torr oder $30^\circ\text{C}/0.001$ Torr. (6) kann schrittweise im Rückstand angereichert und schließlich isoliert werden: $K_p = 128^\circ\text{C}/50$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (s. o.): CH_3Si – 0.28 (d, 6 H), – 0.12 (d, 6 H), CH_2Si – 0.62 (s, 2 H), CH_2P 0.01 (d, 2 H; $J(\text{HCP}) = 15$ Hz), CH – 0.89 (d, 1 H; $J(\text{HCP}) = 7.5$ Hz), CH_3P 0.62 ppm (d, 6 H; $J(\text{HCP}) = 12.4$ Hz). $\{^{31}\text{P}\}$ -Experimente sicherten die Zugehörigkeit der Signale zu ein und derselben Verbindung. Nach Zusatz einer dem Gehalt an (6) äquivalenten Menge etherischer HCl zur Mischung und Filtration verbleibt reines (4), $K_p = 65^\circ\text{C}/2$ Torr, $F_p = 23^\circ\text{C}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): CH_3Si 7.3 (s), CH_2 2.9 (d; $J(\text{CSiCP}) = 37$ Hz), CH_3P 20.4 (d, $J(\text{PC}) = 59$ Hz), $>\text{C} = 13.2$ ppm (d; $J(\text{PC}) = 95$ Hz).

Eingegangen am 27. Januar,

in veränderter Form am 3. Februar 1976 [Z 417]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 3607-03-2 / (2): 58802-31-6 / (3): 58802-32-7 / (4): 58802-33-8 /

(5): 58802-34-9 / (6): 58802-35-0 / $[\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2]_2$: 3353-69-3

$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$: 5357-38-0 / $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$: 14580-91-7 /

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
 - [2] N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc. 87, 390 (1965); H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); H. Schmidbaur u. W. Malisch, ibid. 102, 83 (1969); 103, 97, 3448 (1970).
 - [3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).
 - [4] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 104, 150 (1971).
 - [5] Wir danken den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack, und Wackerchemie, Burghausen, für Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division, Brüssel, für finanzielle Unterstützung und Prof. G. P. Van der Kelen für ein ^{29}Si - sowie Doz. Dr. F. H. Köhler für ein ^{13}C -NMR-Spektrum.

Phosphorylierung mit 1-Phosphorylpyrazolen^[]**

Von *Utz Felcht* und *Manfred Regitz* [*]

Die Phosphoryldiazoalkane (*1a*)–(*1c*)^[1] addieren sich regiospezifisch an Propiolsäure-methylester zu den *3H*-Pyrazolen (*2a*)–(*2c*), die unter spontaner sigmatroper [1,5]-Verschiebung der Phosphorylgruppe die 1-Phosphorylpypyrazole (*3a*)–(*3c*) liefern (77–100 %)^[2]. Diese bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß lange Zeit haltbaren Verbindungen eignen sich als Phosphorylierungsreagentien u. a. für Alkohole, Enole, Phenole, Oxime, Amine, α -Aminocarbonsäureester, Hydrazine und Azide (siehe Tabelle 1). Die allgemein als

[*] Prof. Dr. M. Regitz und Dipl.-Chem. U. Felcht
Fachbereich Chemie der Universität
Pfaffenbergstraße, 6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorylierung mit 1-Phosphorylpyrazolen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.