

Journal of Organometallic Chemistry, 219 (1981) 69–79
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KOORDINATIONSCHEMIE FUNKTIONELLER PHOSPHORYLIDE

III *. NEUE MANGAN- UND RHENIUM-KOMPLEXE MIT TRIPHENYLPHOSPHONIO-ALKANDITHIOCARBOXYLAT-LIGANDEN

U. KUNZE * und R. MERKEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 3. April 1981)

Summary

As strong nucleophiles, phosphorus ylids easily attack heteroallenes. The addition of isopropylidene triphenylphosphorane to carbon disulfide yields the zwitterionic adduct $\text{Ph}_3\overset{\ominus}{\text{P}}\text{CMe}_2\text{CS}_2^-$, which reacts to bis(isopropylidene)-1,2,4-trithiolane by thermal or, coordinated to transition metals, photochemical activation according to a cycloaddition mechanism. By reaction of the betaine with manganese and rhenium carbonyl halides under exclusion of light, stable monomeric and dimeric *fac*-tricarbonyl complexes with the composition $(\text{CO})_3\bar{\text{M}}(\text{X})\text{S}_2\text{CCMe}_2\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are obtained which are distinguished by their spectra (IR, NMR, UV). The monomeric bromomanganese and -rhenium complexes are isomorphous and crystallize in the space group $P2_1/c$ (monoclinic, $Z = 4$).

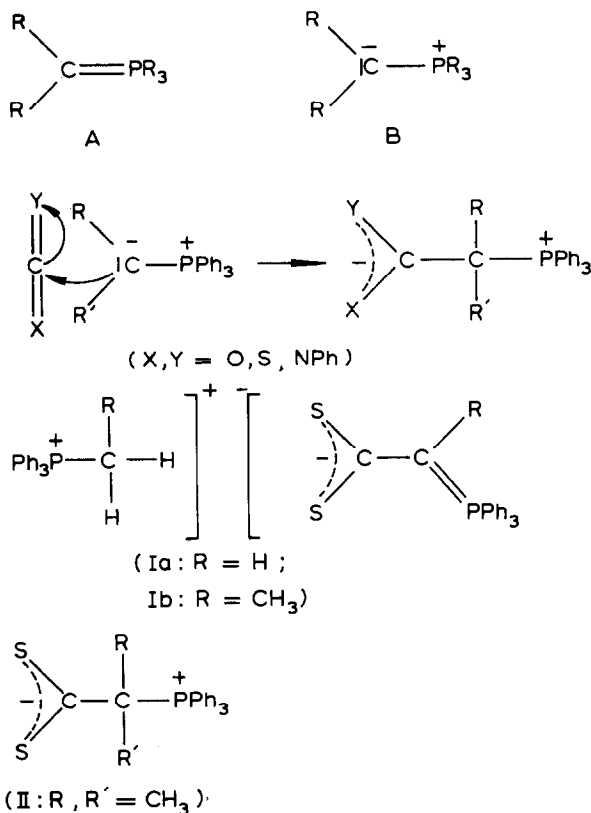
Zusammenfassung

Als starke Nucleophile greifen Phosphorylide leicht Heteroallene an. Bei der Addition von Isopropyliden-triphenylphosphoran an Kohlenstoffdisulfid entsteht das zwitterionische Addukt $\text{Ph}_3\overset{\ominus}{\text{P}}\text{CMe}_2\text{CS}_2^-$, das thermisch oder, am Übergangsmetall koordiniert, photochemisch nach einem Cycloadditionsmechanismus zu Bis(isopropyliden)-1,2,4-trithiolan abreagiert. Unter Lichtausschluss bildet das Betain mit Mangan- und Rheniumcarbonylhalogeniden stabile monomere und dimere *fac*-Tricarbonylkomplexe der Zusammensetzung $(\text{CO})_3\bar{\text{M}}(\text{X})\text{S}_2\text{CCMe}_2\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die sich spektroskopisch (IR, NMR, UV) unterscheiden lassen. Die monomeren Brommangan- und -rhenium-Komplexe sind isomorph und kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ (monoklin, $Z = 4$).

* I. und II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Infolge der Basizität des ylidischen Kohlenstoffatoms (Grenzform B) greifen Alkylidenphosphorane leicht Heteroallene nucleophil an [2–5]. Die primär entstehenden Betaine wurden zu organischen Synthesen herangezogen [6].



Die Stabilität der Betaine ist unterschiedlich und hängt sowohl von den Substituenten am Ylid-Kohlenstoff als auch vom Heteroallen ab. Isothiocyanat-Addukte sind mit Ausnahme des Methylenphosphorans normalerweise beständig [3].

Mit Kohlenstoffdisulfid erhält man dagegen nur bei disubstituierten Yliden stabile Betaine II. Ist wenigstens ein Wasserstoffatom am ylidischen Kohlenstoff vorhanden, so erfolgt spontane Deprotonierung durch das stärker basische Ausgangsyldid und Bildung des Phosphoniumsalzes I [4].

Umsetzungen von Phosphorylid-Heteroallen-Addukten mit metallorganischen Lewis-Säuren sind bisher nicht beschrieben, so dass wir uns erstmals mit dem Koordinationsverhalten der Phosphonium-Betaine und den möglichen Folgereaktionen befassen * [1].

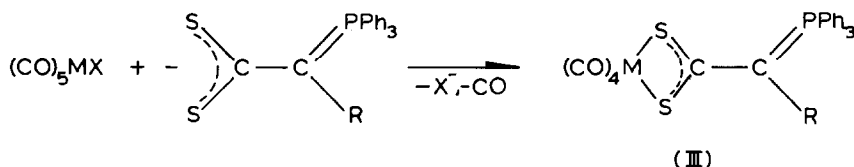
* Reaktionen mit Phosphonio-dithioformiaten, $R_3P^+-CS_2^-$ ("Scarphane"), sind schon länger bekannt, führen aber im allgemeinen nicht zu stabilen Komplexen, sondern gehen unter Abspaltung von Triorganophosphinsulfid in Thiocarbonylkomplexe über [9,10]. Dagegen gelang es Werner und Bertleff [11], durch Einschlebung von Kohlenstoffdisulfid in Triorganophosphinkomplexe des Palladiums und Rutheniums Triorganoscarphane als Chelatliganden einzuführen. Kürzlich wurde auch die Kristallstruktur eines Triphenylscarphan-Iridium-Komplexes veröffentlicht [12].

Die Ausgangsylide stellen wir nach Schöllkopf [7] als Lithiumsalz-Addukte dar, die durch Zugabe des Heteroallens in THF-Lösung praktisch quantitativ in die Betaine übergehen. Die so gewonnenen Betaine bzw. Ylid-Anionen sind analysenrein und unterscheiden sich im Reaktionsverhalten gegen metallorganische Verbindungen nicht von den aus salzfreien Yliden dargestellten Produkten [8].

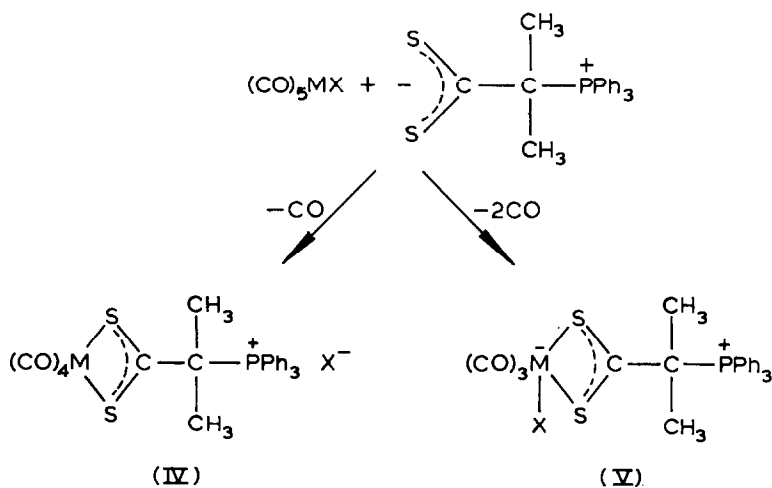
Ergebnisse und Diskussion

1. Komplexchemisches Verhalten der Alkylidenphosphoran-Kohlenstoffdisulfid-Addukte

Bei der Koordination der Phosphorylid-CS₂-Addukte an ein Übergangsmetall ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten, je nachdem, ob man von den anionischen Phosphoranyliden-dithiocarboxylaten (I) oder von den neutralen Phosphonio-alkandithiocarboxylaten (II) ausgeht. Im ersten Fall sollte nucleophile Substitution des Halogenidions und Bildung eines Neutralkomplexes III erfolgen:



Im Unterschied dazu kann der nucleophile Angriff des Betains II entweder zur Bildung eines Phosphoniumsalzes IV oder eines Neutralkomplexes V führen. Wegen der verringerten Basizität der Betaine ist ein Angriff am Carbonylkohlenstoff (Basenreaktion) unwahrscheinlich.



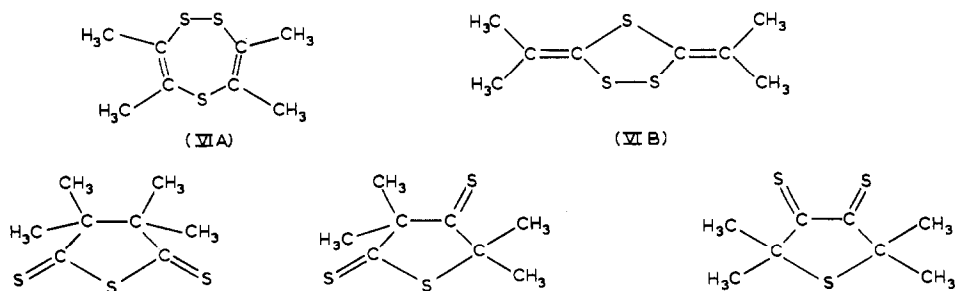
2. Umsetzungen des Isopropylidenphosphoran-CS₂-Addukts mit Pentacarbonylmetallhalogeniden

Das Betain 2-Triphenylphosphonio-isodithiobutyrat (II) reagiert bei Raumtemperatur mit BrMn(CO)₅ zu einer intensiv weinroten Lösung, aus der sich

eine luftstabile, dunkelrote Festsubstanz isolieren lässt, die wahrscheinlich aus einem Isomerenmisch von Tricarbonylkomplexen besteht (s. Abschn. 4). Wegen der Lichtempfindlichkeit der gelösten Substanz konnten keine analysenreinen Proben erhalten werden.

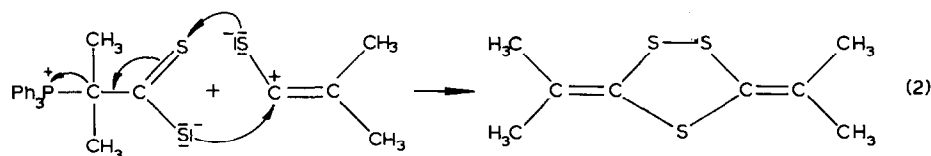
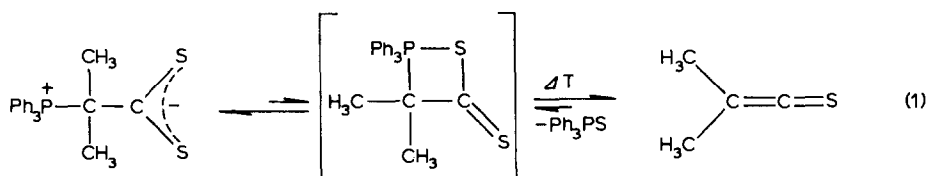
Mit $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ erfolgt dagegen unter diesen Bedingungen keine Umsetzung. Auch beim Arbeiten in siedendem THF ist in der orangefarbenen Lösung IR-spektroskopisch keine Bildung eines Carbonylkomplexes nachweisbar. Nach dem Abkühlen fällt das eingesetzte $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ vollständig wieder aus. Aus dem Filtrat erhält man eine orangefarbene Festsubstanz, aus der sich ähnlich wie bei der Umsetzung mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ ein gelbes organisches Produkt der Bruttozusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_3$ absublimieren lässt. Wie das NMR-Spektrum zeigt, liegt ein Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 5/1 vor, aus dem sich das Hauptprodukt VI durch fraktionierte Sublimation oder Kristallisation abtrennen lässt. Das dunkler gefärbte Nebenprodukt ($\delta(^1\text{H})$ 1.70 ppm) konnte noch nicht identifiziert werden.

Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung wurde von Schaumann und Grabley [13] bei der direkten thermischen Zersetzung des Betains II erhalten. Aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums, das nur zwei Resonanzsignale aufweist, schreiben sie dem Produkt die Struktur eines 1,2,5-Trithiepins (VIA) zu.

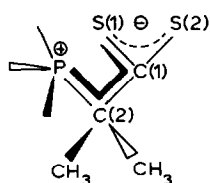


Eigene Versuche bestätigten den Reaktionsverlauf. Wir konnten zeigen, dass die Zersetzung in siedendem THF bereits nach 30 Minuten beendet ist. Wegen der für exocyclische Isopropyliden-Gruppen (z.B. in Terpenen) typischen Methylpeaks im ^1H -NMR-Spektrum (δ 1.93 und 2.02 ppm (s, 1/1) und des sehr intensiven Dimethylthioketen-Fragments im Massenspektrum ($m/e = 86$) erschien uns die Formulierung als 1,2,4-Trithiolan (VIB) wahrscheinlicher. Trithiolane sind recht stabile Heterocyclen und entstehen auf zahlreichen anderen Wegen [14], z.B. bei der Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen [15]. Der Strukturvorschlag VIB wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse [1] bestätigt. Das Molekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse; der Trithiolanring nimmt deshalb exakte Halbsessel-Konformation ein. Die gleiche Bevorzugung der C_2 -Symmetrie beobachtet man auch in Bis(cyclohexyliden)-1,2,4-trithiolan [15], obwohl sie hier nicht kristallographisch bedingt ist.

Die Bildung des Trithiolans (VIB) lässt sich zwanglos durch [1,3–1,2]-Cycloaddition des Betains (PPh_3 -Eliminierung) und des durch Wittig-Reaktion gebildeten Thioketens erklären.



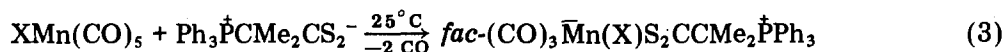
(VI B : 1,2,4 - Trithiolan)



Eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturbestimmung [16] ergab, dass das Betain II im festen Zustand in einer "endo"-Konformation vorliegt, d.h. S(1) steht dem P-Atom gegenüber. Es liegt nahe anzunehmen, dass diese Konformation auch in Lösung erhalten bleibt und zur Stabilisierung des 1,3-Dipols beiträgt. Damit fände auch die scheinbare Diskrepanz der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten [4,13] eine einfache Erklärung. Die relativ hohe Stabilität von II im Vergleich zu klassischen Wittig-Betainen [17] ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Für die Trithiolan-Bildung scheint demnach nicht die Wittig-Reaktion (Gl. 1), sondern die Triphenylphosphin-Eliminierung (Gl. 2) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darzustellen. Die PPh_3 -Abspaltung ist also thermisch aktivierte "β-Eliminierung" aufzufassen. Zur weiteren Klärung des Reaktionsmechanismus werden zur Zeit kinetische Messungen durchgeführt.

3. Umsetzungen des Isopropylidenphosphoran- CS_2 -Addukts unter Lichtausschluss

Da die hohe Lichtempfindlichkeit der Betain-Komplexe die Isolierung reiner Produkte sehr erschwert, wurden im folgenden alle Reaktionen unter striktem Lichtausschluss durchgeführt. Durch Umsetzung des Betains II mit $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ und $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ erhält man violette, schwerlösliche Tricarbonylkomplexe des Typs V (Ausbeute 70–80%), die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenechlorid/n-Hexan analysenrein anfallen.



(II)

(Va: X = Cl;
Vb: X = Br)

TABELLE 1

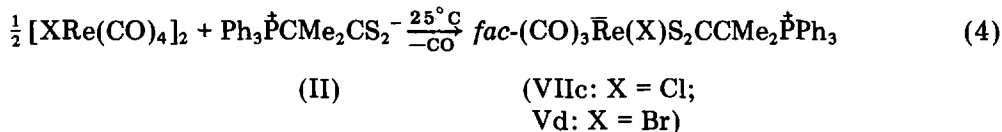
IR-, ^1H -NMR-, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- UND UV-SPEKTREN DES BETAINS II UND DER MANGAN- UND RHENIUMKOMPLEXE Va, b, d UND VIIa—VIIc

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		^1H -NMR ^a $\delta(\text{CH}_3)$ $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ (Hz)	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ^b $\delta(\text{P})$ (ppm)	UV ^c λ (nm) (log ϵ)
	fest, KBr	Lsg., THF			
II ^d			1.96d ^e $J = 19$	26.86 ^f	260sh (3.93) ^f 357 (4.12) 480 (1.62) ^g
Va (Mn)	2010vs 1920vs 1892vs	2012vs 1923s 1900s	1.99d $J = 17.1$	30.69	246 (4.37) 329 (3.55) 516 (3.17)
Vb (Mn)	2018vs 1923vs 1895vs	2012vs 1922s 1900m	1.99d $J = 17.1$	30.71	246 (4.39) 329 (3.56) 519 (3.17)
Vd (Re)	2010vs 1910vs 1880vs	2010vs ^f 1915s 1890m-s	1.95d $J = 16.7$	30.54	243 (4.25) 305 (3.76) 336(sh) (3.47) 458 (3.39)
VIIa (Mn)	2015vs 1929vs 1912vs				
VIIb (Mn)	2014vs 1928vs 1907vs	2016vs 1922s 1897s	(2.04s) ^h	28.90	248 (4.43) 351 (3.66) 517 (3.19)
VIIc (Re)	2010vs 1913s 1890s 1875vs	2010vs ^f 1913m 1890m	(2.03s) ^h	29.16	241 (4.31) 337 (3.52) 450 (3.37)

^a Lsg. THF-dg, int. TMS. ^b Lsg. THF, ext. H_3PO_4 . ^c Lsg. THF, ca. 5 mg/100 ml ($\sim 10^{-4}$ M); log ϵ -Werte für VIIa—VIIc auf die monomere Formeleinheit bezogen. ^d ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lsg. CDCl_3 , int. TMS): δ (ppm) 31.0s (CH_3), 73.6d (CMe_2) ($J = 55$ Hz), 128.5—135.0 (C_6H_5), 251.9s (CS_2). ^e Lsg. CDCl_3 . ^f Lsg. CHCl_3 . ^g Aus Ref. 13. ^h Folgeprodukt.

Beide Mangankomplexe zeigen im Carbonylbereich drei intensive Absorptionen mit praktisch gleicher Frequenzlage (Tab. 1), die mit einer facialen Tricarbonylstufe zu vereinbaren sind [18] (gestörte C_{3v} -Symmetrie, alle $\nu(\text{CO})$ IR-aktiv). Die $\nu(\text{CS})$ -Absorptionen sind so intensitätsschwach, dass keine Zuordnung getroffen werden kann. Sie dürften im Bereich $1100\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ zu lokalisieren sein.

Die analogen Rheniumkomplexe Vc, Vd lassen sich besser aus den dimeren Tetracarbonylmetallhalogeniden darstellen, wobei die Chlorverbindung vorwiegend als Dimeres VIIc anfällt. Ionogene Komplexe des Typs IV wurden nicht beobachtet.



Zur endgültigen Absicherung von Va—Vd als zwitterionische Neutralkomplexe führten wir von Vb und Vd Tieftemperatur-Kristallstrukturbestimmungen

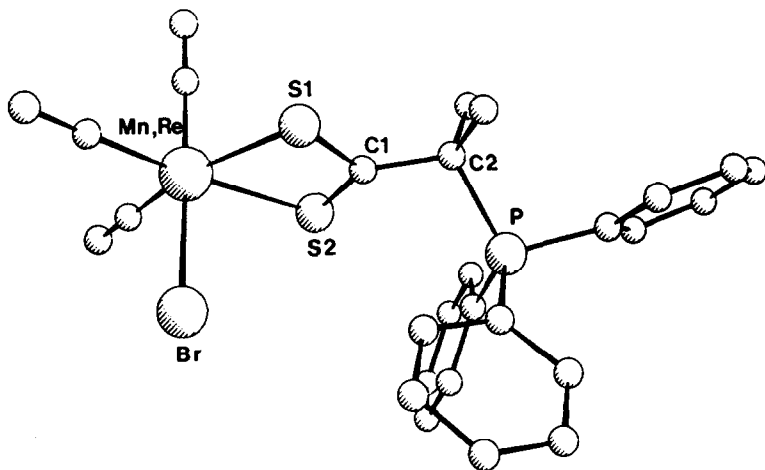
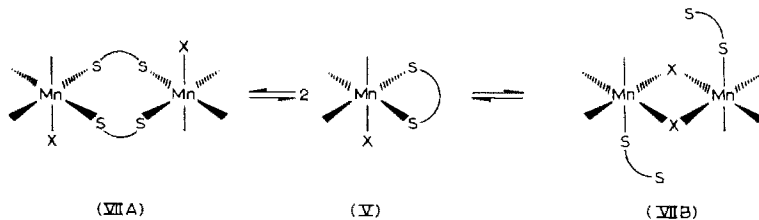
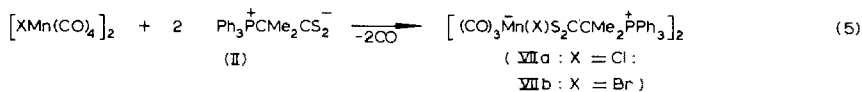


Fig. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von Vb und Vd (-110°C). Die wichtigsten Abstände und Winkel (\AA bzw. $^{\circ}$) betragen bei der Manganverbindung: $\text{Mn-S}(1) = 2.351(1)$, $\text{Mn-S}(2) = 2.380(1)$, $\text{S}(1)\text{-C}(1) = 1.691(5)$, $\text{S}(2)\text{-C}(1) = 1.675(5)$, $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.522(6)$, $\text{P-C}(2) = 1.863(5)$, $\text{S}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(2) = 112.5(3)^{\circ}$ und bei der Rheniumverbindung: $\text{Re-S}(1) = 2.488(1)$, $\text{Re-S}(2) = 2.503(1)$, $\text{S}(1)\text{-C}(1) = 1.717(4)$, $\text{S}(2)\text{-C}(1) = 1.664(4)$, $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.526(5)$, $\text{P-C}(2) = 1.876(4)$, $\text{S}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(2) = 113.6(2)^{\circ}$.

durch [1]. Beide Komplexe kristallisieren isomorph in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Fig. 1) und zersetzen sich bei Raumtemperatur im Röntgenstrahl. Die Zersetzlichkeit der Kristalle beruht vermutlich auf dem Bruch der labilen $\text{P-C}(2)$ -Bindung und würde die Lichtempfindlichkeit der Komplexe erklären. Im Gegensatz zum freien Betain II liegt der koordinierte Ligand in der offenen Konformation vor, d.h. die Ebene des Chelatrings steht senkrecht zur $\text{P-C}(2)\text{-C}(1)$ -Ebene. Dadurch ist die Cyclisierung (Wittig-Reaktion) erschwert, so dass die Komplexbildung zu einer thermischen Stabilisierung des Betains führt. Andererseits zeigt die leichte Spaltbarkeit der $\text{P-C}(2)$ -Bindung unter Lichteinwirkung, dass die Trithiolanbildung hier photochemisch aktiviert wird. Obwohl ein Komplex-Ligand-Dissoziationsgleichgewicht in Lösung nicht mit Sicherheit auszuschließen ist, sprechen die Molekülspektren der Komplexe Va–Vd (IR, NMR, UV) gegen das Vorliegen grösserer Mengen an freiem Ligand (s. unten).

Setzt man die dimeren Tetracarbonylmanganhalogenide mit dem Betain II um, erhält man zu Va, Vb isomere Komplexe VIIa, VIIb, die sich im IR-Spektrum wenig, im UV- und NMR-Spektrum aber deutlich von den einkernigen Komplexen Va, Vb unterscheiden (Tab. 1). Es liegt nahe, für VIIa, VIIb die bis($\mu\text{-S, S}'$)-verbrückte Zweikern-Struktur VIIA anzunehmen, da Halogenbrücken die weniger stabile einzählige Ligandenfunktion VIIB bedingen würden [19].

Die dimeren Komplexe VIIa, VIIb unterscheiden sich im Feststoff-IR-Spektrum von den Monomeren Va, Vb nur durch eine geringe kurzweilige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (Tab. 1). Da Zahl und Intensität der Banden unverändert bleiben, müssen die Zweikern-Komplexe in der inversionssymmetrischen *anti*-Form vorliegen [20]. Die konzentrationsabhängigen Lösungsmittelspektren von Va, Vb und VIIa, VIIb sind identisch und stimmen in der Frequenzlage mit den Feststoff-Spektren der Zweikernkomplexe überein. Da sich Va, Vb aus der



Lösung unverändert wieder abscheiden lassen, handelt es sich wohl eher um eine zufällige Koinzidenz. Grundsätzlich stehen aber V und VII im Gleichgewicht, d.h. die Energiebarriere zwischen beiden Formen ist gering [19]. So neigen die Zweikern-Komplexe VIIa, VIIb beim Umkristallisieren zur Bildung von Gemischen mit den Monomeren, besonders der Chlorkomplex VIIa.

^1H -NMR-Spektren von Va, Vb, Vd und VIIa–VIIc lassen sich nur in Tetrahydrofuran- d_8 aufnehmen und sind wegen der nicht allzu hohen Löslichkeit und leichten Zersetzlichkeit der Komplexe wenig charakteristisch. Immerhin findet man eindeutige Unterschiede zwischen freiem Ligand und Komplex und zwischen Einkern- und Zweikern-Komplexen. Va, Vb, Vd lösen sich weitgehend unzersetzt, wie das im Rahmen der Messgenauigkeit korrekte Integrationsverhältnis zwischen aromatischen und aliphatischen Protonen zeigt. Die $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante ist übereinstimmend gegenüber dem freien Liganden wegen der unterschiedlichen Konformation um ca. 2 Hz reduziert. In den Spektren der dimeren Komplexe VIIb, VIIc beobachtet man nur ein Singulett bei δ 2.03 ppm, das sicher auf ein organisches Folgeprodukt zurückzuführen ist. Erwartungsgemäss sind die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale aller Komplexe gegenüber dem freien Liganden II um 3–4 ppm nach tiefem Feld verschoben, da der Phosphor im koordinierten Liganden stärker entschirmt wird.

Den besten experimentellen Beweis für das postulierte Gleichgewicht zwischen Einkern- und Zweikern-Komplex liefern die Elektronenspektren in stark verdünnter THF-Lösung. Wie frühere Untersuchungen an einkernigen und halogenverbrückten zweikernigen Mangankomplexen mit schwachen Donorliganden gezeigt haben, erfährt die nahe UV-Absorption im Bereich 375–425 nm eine signifikante bathochrome Verschiebung beim Übergang vom Einkern- zum Zweikern-Komplex [19]. In den hier betrachteten Komplexen erscheinen diese Übergänge bei kleineren Wellenlängen, aber die Verschiebung erfolgt im gleichen Sinne. Man erkennt zum Beispiel, dass der Bromrheniumkomplex Vd in Lösung überwiegend monomer, die Chlorverbindung VIIc aber dimer vorliegt. Die für die Farbe der Komplexe verantwortlichen langwelligen Absorptionen der chromophoren Dithiocarboxylat-Gruppen unterscheiden sich dagegen nur wenig. Hier ist naturgemäss die Abhängigkeit vom Metall dominierend; man beobachtet eine bathochrome Verschiebung in der Reihe Rhenium, freier Ligand, Mangan.

4. Umsetzungen der Ethyliden- und Methylidenphosphoran-CS₂-Addukte mit Pentacarbonylmetallhalogeniden

Das Salzpaar $[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CS}_2]^-$ (Ib) reagiert im Überschuss eingesetzt bereits bei Raumtemperatur mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, $\text{IMn}(\text{CO})_5$ und $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ unter Bildung roter Lösungen, aus denen sich nach der säulenchromatographischen Trennung als Hauptprodukt ein grüner, amorpher Feststoff isolieren lässt. Die analytischen und spektroskopischen Daten sprechen für die Existenz des postulierten Tetracarbonyl-Ylid-Komplexes III. Leider gelang es bisher auch durch modifizierte Arbeitsweise nicht, analysenreine Produkte zu erhalten. Die entsprechenden Methylidenphosphoran-Komplexe verhalten sich ähnlich, sind aber noch instabiler.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoff durchgeführt. Für die Reaktionen unter Lichtausschluss wurden alle Apparaturen mit lichtundurchlässiger Kunststoff-Folie abgedeckt. Zur chromatographischen Trennung verwendeten wir ausgeheiztes Kieselgel (Merck, 0.06–0.2 mm). Die Darstellung der eingesetzten Mangan- und Rhenium-carbonylhalogenide erfolgte nach Literaturvorschriften [21–24].

Die Phosphoniumsalze $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{—CH}_3]\text{Br}^-$, $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{—C}_2\text{H}_5]\text{Br}^-$ und $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{—CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}^-$ wurden in Abänderung der Literaturvorschrift [7] aus Triphenylphosphin und den entsprechenden Alkylbromiden im Einschussrohr dargestellt. Nach dieser Methode entstehen die Produkte in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit. Die entsprechenden Ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ erhält man durch Deprotonierung mit Butyllithium [7,8].

Verwendete Messgeräte. IR: Beckman-Spektralphotometer 4250 und Fourier-Spektrometer IFS 114c von Bruker. NMR: Multikern-Spektrometer WP 80 von Bruker. UV: Acta M VII Spektralphotometer von Beckman. MS: Massenspektrometer MAT 711A von Varian (70 eV, 200°C Quelltemperatur, Direkt-einlass).

I. Umsetzungen der Phosphorylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ mit Kohlenstoffdisulfid

Die Darstellung der Phosphorylid-CS₂-Addukte erfolgte nach Bestmann [4] durch Umsetzung des entsprechenden Alkylidenphosphorans mit Kohlenstoffdisulfid. Abweichend von der Originalvorschrift wurden hier mit Butyllithium dargestellte, salzhaltige Ylide eingesetzt. Die Salzpaare Ia, Ib und das Betain II wurden durch Waschen mit THF gereinigt. Im allgemeinen verlaufen die Umsetzungen quantitativ.

$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCS}_2]^-$ (Ia). Gef.: C, 74.21; H, 5.25; S, 10.65. $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{S}_2$ (628.1) ber.: C, 74.50; H, 5.45; S, 10.20%. IR (fest, KBr): 1590vw, 1490w, 1130s, 1030m, 1018m, 795s, 765(sh) cm^{-1} .

$[\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5]^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CS}_2]^-$ (Ib). Gef.: C, 74.21; H, 5.43; S, 10.60. $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_2$ (656.9) ber.: C, 74.97; H, 5.83; S, 9.76%. IR (fest, KBr): 1583m, 1563m, 1485s, 1455w, 1432s, 1340m, 1195m, 1185m, 1168m, 1112s, 1040m, 998m, 765(sh), 748s, 730s, 715s, 687s, 662(sh) cm^{-1} .

$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CS}_2^-$ (II). Gef.: C, 69.75; H, 5.68; S, 15.50. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{PS}_2$ (380.5)

ber.: C, 69.44; H, 5.56; S, 16.85%. IR (fest, KBr): 1583w, 1481m, 1462w, 1370w, 1350w, 1100w, 1090w, 1042s, 995s, 955s, 750m, 748w, 717w, 705w, 695m cm^{-1} .

II. Bildung von 1,2,4-Trithiolan in Gegenwart von $\text{BrRe}(\text{CO})_5$

Eine Suspension von 1.0 g (2.46 mmol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ und 1.0 g (2.78 mmol) Betain II in 20 ml THF wird eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Es entsteht eine klare, orangerote Lösung, aus der sich beim Abkühlen und Einengen das eingesetzte $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ nahezu vollständig wieder abscheidet. Aus dem Filtrat lässt sich das 1,2,4-Trithiolan absublimieren und durch Umkristallisieren aus Ethylacetat/Methanol nach der Diffusionsmethode reinigen (Ausb. 60%, Smp. 112–113°C). Im Sublimationsrückstand verbleibt neben PPh_3 und PPh_3S noch ein weiteres Produkt unbekannter Zusammensetzung.

Bis(isopropyliden)-1,2,4-trithiolan (VI). Gef.: C, 47.47; H, 5.65; S, 46.65. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_3$ (204.4) ber.: C, 47.02; H, 5.92; S, 47.06%. IR (fest, KBr): 2960vw, 2935vw, 2900w, 2840vw, 1607vw, 1448m, 1365s, 1082m, 1057m, 925w, 906w, 862s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.93 (s), 2.02 (s) ppm. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 24.22 (CH_3), 129.19 ($\text{C}=\text{C}$) ppm. UV (Lsg. CHCl_3 , λ (nm) ($\log \epsilon$)): 240 (4.12), 260 (4.05) (sh), 332 (3.11). MS (M = Molekülpeak, rel. Intensitäten bezogen auf $m/e = 86$ (100)): $m/e = 204$ (53) $[M]^+$, 189 (1) $[M - \text{CH}_3]^+$, 128 (2) $[M - \text{CS}_2]^+$, 113 (6) $[M - \text{CH}_3, \text{CS}_2]^+$, 86 (100) $[\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}]^+$, 71 (31) $[\text{MeC}=\text{C}=\text{S}]^+$.

III. Umsetzungen des Isopropylidenphosphoran- CS_2 -Addukts unter Lichtausschluss

Zu einer Lösung von 2 mmol Metallcarbonylhalogenid (460 mg $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, 550 mg $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, 800 mg $\frac{1}{2} [\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$, 430 mg $\frac{1}{2} [\text{ClMn}(\text{CO})_4]_2$, 520 mg $\frac{1}{2} [\text{BrMn}(\text{CO})_4]_2$, 700 mg $\frac{1}{2} [\text{ClRe}(\text{CO})_4]_2$) wird die äquivalente Menge des Betains II (760 mg) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat (1–3 Tage). Anschliessend wird die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt und das Reaktionsprodukt aus Dichlor-

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN DER METALLKOMPLEXE Va, b, d UND VIIa–VIIc (X = Cl, Br)

Komplex	Smp. (°C) unter Zersetzung	Analysen, gef. (ber.) (%)			
		C	H	S	X
Va	>130 ^a	53.09 (54.11)	3.85 (3.81)	10.94 (11.56)	5.97 (6.39)
Vb	>130 ^a	49.68 (50.10)	3.68 (3.53)	10.17 (10.70)	12.60 (13.33)
Vd	>180 ^a	41.52 (41.10)	2.99 (2.90)	8.42 (8.78)	10.85 (10.94)
VIIa		54.49 (54.11)	4.36 (3.81)	10.16 (11.56)	7.98 (6.39)
VIIb	135	50.20 (50.10)	3.74 (3.53)	10.43 (10.70)	13.96 (13.33)
VIIc	184	43.36 (43.76)	3.41 (3.08)	9.64 (9.34)	5.89 (5.17)

^a Allmähliche Zersetzung.

methan/n-Hexan nach der Diffusionsmethode umkristallisiert (Ausb. ca. 80%). Die analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Friedrich-Naumann-Stiftung sind wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (R.M.) zu Dank verpflichtet. Unser besonderer Dank gilt Herrn Doz. Dr. W. Winter vom Institut für Organische Chemie für die Röntgenstrukturbestimmung des Betains II, des Trithiolans VI und der Metallkomplexe Vb, Vd. Herrn Dr. H.U. Siehl vom gleichen Institut danken wir für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Literatur

- 1 a U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 1 b U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 C.N. Matthews und G.H. Birrum, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 373.
- 3 H.J. Bestmann und S. Pfohl, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 750; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1969) 762.
- 4 H.J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 28.
- 5 H. Salbaum, Dissertation, Univ. Erlangen 1971; H.J. Bestmann, Th. Denzel und H. Salbaum, *Tetrahedron Lett.*, 14 (1974) 1275; H.J. Bestmann und H. Salbaum, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88 (1979) 951.
- 6 H.J. Bestmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 361; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 349.
- 7 U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 71 (1960) 260.
- 8 D.D. Coffman und C.S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3496.
- 9 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 10 I.S. Butler und J. Svedman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 1937.
- 11 H. Werner und W. Bertleff, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 267.
- 12 S.M. Boniface und G.R. Clark, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 263.
- 13 E. Schaumann und F.F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 1702.
- 14 A. Senning (Herausg.), *Topics in Sulfur Chemistry*, Vol. 4, George Thieme Verlag Stuttgart, 1979.
- 15 H. Meier, H.P. Bühl und W. Winter, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1015.
- 16 U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 a M. Schlosser in "Methodicum Chemicum" (Herausg. F. Korte), Bd. 7, S. 529, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academic Press New York, 1976.
- 17 b M. Schlosser und Huynh Ba Tuong, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 675; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 633.
- 18 R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2215.
- 19 C.H. Bamford, J.W. Burley und M. Coldbeck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1846.
- 20 K. Tanaka, Y. Miya-Uchi und T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1545.
- 21 H.E. Podall, J.H. Dunn und H. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1960) 1325.
- 22 W. Hieber und H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 248 (1941) 256.
- 23 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, *Transition Metal Compounds*, Academic Press New York, 1965.
- 24 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.