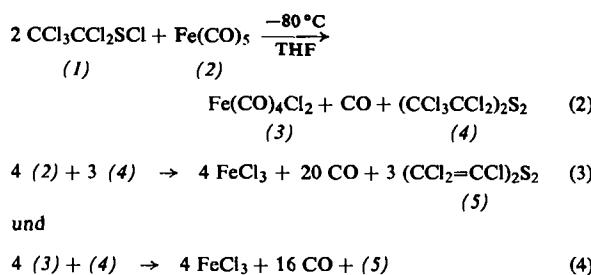
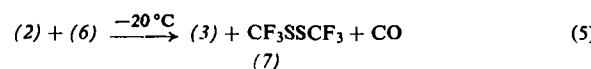


Im Falle von Perchlor- oder Perbromalkansulfenylchloriden, tritt nach der S–S-Knüpfung zusätzlich noch eine teilweise Enthalogenierung der Alkylgruppen ein:



Wird zur Reduktion des Perchloräthansulfenylchlorids (1) Pentacarbonyleisen (2) verwendet, so bildet sich intermedier Tetracarbonyldichloroisen(II) (3), das zusammen mit überschüssigem (2) für die Enthalogenierung der Alkylgruppen verantwortlich ist. Einen Beweis dafür, daß (3) tatsächlich Zwischenprodukt ist, erhält man bei der Umsetzung von Trifluormethansulfenylchlorid (6) mit (2) ohne Lösungsmittel im Einschlußrohr:



Wegen der wesentlich festeren C–F-Bindung bleibt die Reaktion auf der Stufe des gesättigten Disulfids (7) stehen, so daß (3) durch Elementaranalyse und sein IR-Spektrum nachgewiesen werden kann.

Bis(trichlorvinyl)disulfid (5), das insektizid, nematozid und fungizid wirkt, wurde bisher aus $(\text{CCl}_3\text{CHCl})_2\text{S}_2$ und Triäthylamin^[2] bei hohen Reinheitsanforderungen nur in geringer Ausbeute erhalten. Bei unserer Methode beträgt die Ausbeute nach chromatographischer Reinigung 40%.

$[\nu(\text{C}=\text{C}) = 1532$ und 1507 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}–\text{Cl}) + \nu(\text{C}–\text{S}) = 975$, 882 , 865 und 750 cm^{-1} (Film)].

Dabei sind polare Lösungsmittel unbedingt notwendig; in unpolaren Solventien, z.B. n-Heptan, treten Sekundärreaktionen auf. So reagiert das nach den Gl. (2)–(4) gebildete (5) mit (2) oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu hochpolymeren Eisen- und Nickelkomplexen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCl}=\text{CCl}_2)_2]_n$ ^[3] und $[\text{Ni}(\text{SCl}=\text{CCl}_2)_2]_n$ ^[4], welche aufgrund von Elementaranalysen und IR-Spektren charakterisiert worden sind.

Typische Arbeitsvorschriften

Bis(trichlorvinyl)disulfid (5): 7.3 g (27 mmol) $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{SCl}$ in 200 ml THF werden bei -80°C mit 5.6 g (28 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vereinigt. Nach 8 Std. zieht man das THF im Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit n-Heptan auf und filtriert (G3). Das Filtrat (5) kann säulenchromatographisch über basisches Al_2O_3 , Akt. I (Woelm) mit n-Heptan als Elutionsmittel gereinigt werden.

Bis(trifluormethyl)disulfid (7): Auf eine Lösung von 7.3 g (37.3 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 75 ml THF kondensiert man bei -80°C 6 ml CF_3SCl . Nach beendeter Gasentwicklung wird der farblose Niederschlag ($\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$) abgetrennt. Aus dem Filtrat kann (7) ($\text{Kp} = 33$ – 34°C) abdestilliert werden.

Eingegangen am 25. April 1969 [Z 11]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. G. Vitzthum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] Vgl. *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 59.

[2] P. C. Aichnegg, US-Pat. 3 109 032, Chemagro Corp.; Chem. Abstr. 60, 2769 h (1964).

[3] Vgl. auch $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCH}_3)_2]_n$; R. B. King u. M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 4, 1663 (1965).

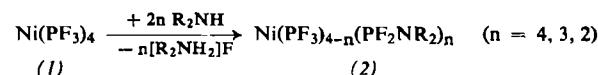
[4] E. Lindner u. G. Vitzthum, Proc. XI. int. Conf. Coordinat. Chem., Haifa und Jerusalem 1968, S. 400.

Zur Synthese von Metallkomplexen mit fluorhaltigen Phosphinliganden^[1]

Von Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume^[*]

Wie bereits früher am Beispiel starker Basen hoher und niedriger Konzentration gezeigt werden konnte^[2,3], liegt im nucleophilen Fluoraustrausch an Trifluorophosphinmetall-Komplexen mit RO^\ominus - und HO^\ominus -Ionen ein allgemeiner und vorteilhafter Syntheseweg für Trialkoxy-, Difluoralkoxy- und Difluorhydroxy-phosphin-Komplexe von Übergangsmetallen vor, die nach herkömmlichen Methoden schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind. Wir haben nun gezielte Solvolysereaktionen am komplex gebundenen PF_3 -Liganden auf Amine als Prototyp relativ schwacher Basen erweitert. Da heute Tetrakis(trifluorophosphin)nickel(0) (1) leicht erhältlich ist, wurden sämtliche Modellreaktionen, die zur Aufstellung eines Reaktionsprinzips nötig waren, bevorzugt daran vorgenommen; die Übertragbarkeit der Methode auf die PF_3 -Komplexe anderer Metalle ist inzwischen gesichert.

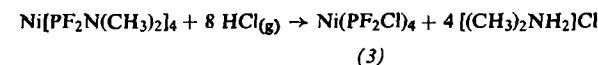
Zur Vermeidung etwaiger Polymerisationsreaktionen^[4] wurden zuerst nur sekundäre Amine mit (1) (Molverhältnis 12:1) umgesetzt.



Wir fanden, daß diese schon bei 0 – 25°C rasch und praktisch quantitativ unter Abscheidung des Ammoniumfluorides wie angegeben reagieren. Solche Aminolysereaktionen, die inzwischen auch mit primären Aminen und mit Natriumamid gelungen sind, ergeben monomere, einheitliche Produkte, d.h. n ist für ein bestimmtes Amin konstant. Nachstehend sind einige der bisher so hergestellten 'Difluor-aminophosphin-Komplexe des Nickels aufgeführt:

Base	Reaktionsprodukt (2)	Eigenschaften
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{Ni}[\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	farblose Kristalle $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2[\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	farbloses Öl
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2[\text{PF}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2]_2$	farbloses Öl
Piperidin	$\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NC}_6\text{H}_10)_3$	farblose Kristalle $\text{Fp} = 41^\circ\text{C}$

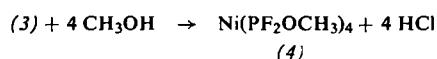
Die Verbindungen (2) ermöglichen u.a. erstmalig die Synthese definierter Komplexe des Chlordifluorophosphins, deren Darstellung durch Substitutionsreaktionen von PCl_2 mit Tetracarbonylnickel wegen der Neigung des freien Liganden zur Dismutation stets zur Bildung komplexer Gemische führt^[5]. Wir machen uns hierzu die leichte Spaltbarkeit der P–N-Bindung zunutze^[6] und setzten die Komplexe (2) bei Raumtemperatur einer Säurespaltung in Äther aus, z.B.:



Nach Abfiltrieren des Ammoniumchlorides und Abziehen des Äthers hinterbleibt das bisher unbekannte Tetrakis(chlорdifluorophosphin)nickel(0) (3) in einer Ausbeute von ca. 70% als klare, farblose Flüssigkeit, die man durch Umkondensieren im Hochvakuum oder durch Destillation ($\text{Kp} \approx 64^\circ\text{C}$ /0.5 Torr) reinigen kann.

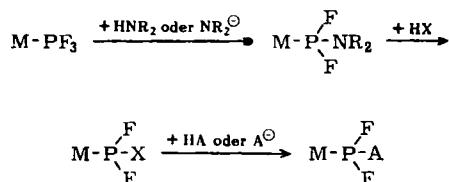
Aufgrund der hohen Reaktivität der P–Cl-Bindung und der geringen Nucleophilie des Chloridions sind an den PF_2Cl -Komplexen nucleophile Cl-Substitutionen durch schwache und schwächste Basen möglich; sie werden so zum Ausgangspunkt einer Reihe von PF_2Y -Komplexen (Y vorerst OR, CN) von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Als Prototyp derartiger Reaktionen sei hier nur die Methanolysse von (3)

erwähnt, die bei Raumtemperatur lösungsmittelfrei und quantitativ abläuft:



Die Difluormethoxyverbindung (4) kann nach Abziehen des überschüssigen Methanols als ein in Pentan mäßig lösliches, im Vakuum destillierbares, farbloses Öl isoliert werden.

Ausgehend von den Trifluorophosphinmetall-Komplexen öffnet sich durch Anwendung des nachstehend schematisch zusammengefaßten Reaktionsprinzips der Weg zu einer Fülle von Metallkomplexen mit fluorhaltigen Phosphinliganden.



(R = H, organischer Rest; X = Säurerest; HA, A[⊖] = schwaches bis mittelstarkes nucleophiles Agens.)

Eingegangen am 29. April 1969 [Z 12]

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, Dr. M. Höfner, Dipl.-Chem. H. Jung und H. Blume
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

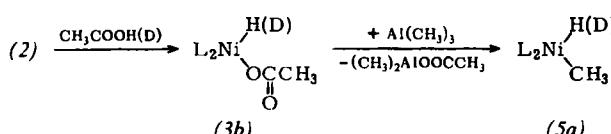
- [1] 3. Mitteilung über Fluor-Austauschreaktionen an Trifluorophosphinmetall-Komplexen. — 2. Mitteilung: [3]. Zugleich 27. Mitteilung über Trifluorophosphinmetall-Komplexe. — 26. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prasch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [2] Th. Kruck u. M. Höfner, Angew. Chem. 79, 582 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 563 (1967).
- [3] Th. Kruck, M. Höfner, K. Baur, P. Junkes u. K. Glinka, Chem. Ber. 101, 3827 (1968).
- [4] F. Seel, K. Ballreich u. R. Schmutzler, Chem. Ber. 94, 1173 (1961).
- [5] O. Glemser, E. Niecke u. A. Müller, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 583 (1966).
- [6] R. G. Cavell, J. chem. Soc. (London) 1964, 1992.

Hydrido- und Alkyl(aryl)hydrido-Komplexe des Nickels

Von K. Jonas und G. Wilke [*]

Vor einiger Zeit berichteten Jolly und Jonas^[1] über Bis[bis(tricyclohexylphosphin)nickel]distickstoff ($\text{L}_2\text{Ni}_2\text{N}_2$) ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$) (1), den ersten Ni^{10} -Komplex mit molekularem Stickstoff als Ligand. In (1) ist das Stickstoffmolekül locker gebunden; die tiefrote toluolische Lösung verliert beim Durchleiten von Argon den Stickstoff und geht in eine rotgelbe Lösung von L_2Ni (2) über.

Die Umsetzung von Bis(tricyclohexylphosphin)nickel (2) mit aciden Verbindungen HR wie HCl (a), Essigsäure (Deuterioessigsäure) (b), Phenol (c), Pyrrol (d) oder Cyclopentadien bei Raumtemperatur führt zu gelben, kristallinen Hydridonickelkomplexen der Zusammensetzung $\text{L}_2\text{Ni}(\text{H})\text{R}$ (3), im Falle des Cyclopentadiens unter Verdrängung eines L zu $\text{LNi}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5$ (4). Kürzlich wurde (3a) auch aus L_2NiCl_2 und NaBH_4 hergestellt^[2]. Weitere Umsetzung von (3b, c) mit Trimethylaluminium oder Phenyllithium liefert bei Raumtemperatur stabiles, blaßgelbes Hydridomethyl- bzw. Hydridophenyl-bis(tricyclohexylphosphin)nickel (5a bzw. 5b), z. B.



Eine entsprechende Hydridoäthyl-Verbindung ist bei Raumtemperatur nicht stabil, wie die Umsetzung von (3b) mit Triäthylaluminium zeigt. Unter β -Eliminierung von Wasserstoff wird Äthylen abgespalten, und unter $\text{H}_2(\text{HD})$ -Entwicklung (pro g-Atom Ni genau 1 mol) entsteht das bekannte Äthylenbis(tricyclohexylphosphin)nickel^[3]. Die Verbindungen (5) sind im Gegensatz zu (3) und (4) lichtempfindlich; sie spalten unter Rotfärbung im wesentlichen CH_4 (CH_3D) bzw. C_6H_6 ab. Mit Deuterioessigsäure erhält man aus (3d) den Acetatohydrido-Komplex (3b), aus (5a) ebenfalls (3b) neben der berechneten Menge CH_3D .

Die IR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) zeigen intensive Banden ($\nu\text{Ni}-\text{H}$) im Bereich zwischen 1800 und 1940 cm^{-1} ; diese sind bei den entsprechenden deuterierten Derivaten (3b) und (5a) langwellig verschoben ($\nu\text{Ni}-\text{D}$).

$\text{L}_2\text{Ni}(\text{H}, \text{D})\text{R}$	R =	$\nu\text{Ni}-\text{H}(\text{D})$ (cm^{-1}); (KBr)
(3a)	Cl	1910
(3b)	OOCCH_3	1920 ($\nu\text{Ni}-\text{H}$) 1360 ($\nu\text{Ni}-\text{D}$) überdeckt
(3c)	OC_6H_5	1940
(3d)	NC_4H_4	1910
(5a)	CH_3	1800 ($\nu\text{Ni}-\text{H}$) 1300 ($\nu\text{Ni}-\text{D}$)
(5b)	C_6H_5	1805
$\text{LNi}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5$ (4)		1920

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3a) erscheint für den am Nickel gebundenen Wasserstoff ein Triplet bei 34.6τ ($\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 73.5 \text{ Hz}$)^[2]. In (5a) haben wir den am Nickel gebundenen Wasserstoff durch seine Kopplung mit der Methylgruppe nachgewiesen: Deuteriertes (5a) zeigt für die Methylgruppe ein Triplet bei 10.6τ ($\text{J}_{\text{P}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 6.5 \text{ Hz}$); dieses tritt bei der entsprechenden H-Verbindung (5a) zweifach aufgespalten bei 10.7τ auf ($\text{J}_{\text{P}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{H}-\text{Ni}-\text{CH}_3} = 1.6 \text{ Hz}$).

Darstellung von (3b) und (5a):

Durch eine Lösung von 3.2 g (2.5 mmol) (1) in 80 ml Toluol leitet man bei Raumtemperatur so lange Argon, bis die Farbe von dunkelrot nach gelbrot umschlägt. Nach weitgehendem Einengen der Lösung im Vakuum werden 0.3 ml (5 mmol) CH_3COOH in 25 ml Äther zugegeben. Es kristallisiert 2 g (60 %) (3b).

2 g (3 mmol) (3b) werden in 40 ml Toluol bei -30°C mit 0.28 ml (3 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ vereinigt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht im Vakuum 30 ml Toluol ab, gibt 10 ml Äther zu und kühl wieder auf -30°C ab. Nach einiger Zeit fallen 1.2 g (65 %) (5a) aus.

Eingegangen am 29. April 1969 [Z 14]

[*] Dr. K. Jonas und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. W. Jolly u. K. Jonas, Angew. Chem. 80, 705 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 731 (1968).

[2] M. L. H. Green u. T. Saito, Chem. Commun. 5, 208 (1969).

[3] G. Herrmann u. G. Wilke, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).

Struktur und Reaktivität des Betains aus Triphenylphosphin und Azodicarbonsäureester [**]

Von E. Brunn und R. Huisgen [*]

Die Umsetzung des Triphenylphosphins mit Azodicarbonsäureester wurde von mehreren Autoren^[1-3] als nucleophiler Angriff auf den Carbonylsauerstoff des Esters gemäß (1) deutet. Wir finden die chemischen Eigenschaften des labilen Addukts, das normalerweise in situ umgesetzt wird, besser mit dem ursprünglichen Formelvorschlag (2)^[4] vereinbar;