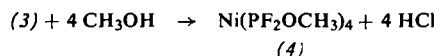
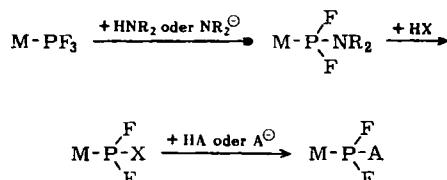


erwähnt, die bei Raumtemperatur lösungsmittelfrei und quantitativ abläuft:



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

Ausgehend von den Trifluorphosphinmetall-Komplexen eröffnet 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.)

Eingegeben am 29. April 1969 [Z 12]

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, Dr. M. Höfler, 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 Trifluorphosphinmetall-Komplexe. — 26. Mitteilung: *Th. Kruck u. A. Prasch*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] *Th. Kruck u. M. Höfller*, Angew. Chem. 79, 582 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 563 (1967).

[3] *Th. Kruck, M. Höfller, 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. Glemsen, E. Niecke u. A. Müller*, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 583 (1966).

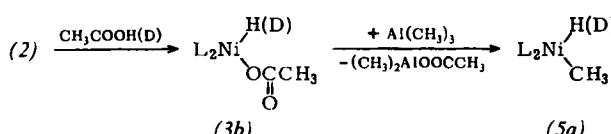
[6] *R. G. Cavell*, J. chem. Soc. (London) 1964, 1992.

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^0 -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 (Deutero-
essigsäure) (b), Phenol (c), Pyrrol (d) oder Cyclopentadien
bei Raumtemperatur führt zu gelben, kristallinen Hydrido-
nickelkomplexen der Zusammensetzung $L_2Ni(H)R$ (3), im
Falle des Cyclopentadiens unter Verdrängung eines L zu
 $LNi(H)C_5H_5$ (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 Raum-
temperatur stabiles, blaßgelbes Hydromethyl- bzw. Hydri-
dophenyl-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 H_2 (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 (ν Ni-H) im Bereich zwischen 1800 und 1940 cm^{-1} ; diese sind bei den entsprechenden deuterierten Derivaten (3b) und (5a) langwellig verschoben (ν Ni-D).

$\text{L}_2\text{Ni}(\text{H}, \text{D})\text{R}$	$\text{R} =$	$\nu\text{Ni}-\text{H(D)}$ (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
$\text{L}_2\text{Ni}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ (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) CH₃COOH in 25 ml Äther zugegeben. Es kristallisieren 2 g (60%) (3).

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 kühlte wieder auf -30°C ab. Nach einiger Zeit fallen 1.2 g (65%) (5a) aus.

Eingegangen am 29. April 1869 [Z 14]

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

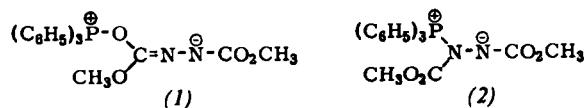
- [1] P. W. Jolly u. K. Jonas, Angew. Chem. 80, 705 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 731 (1968).
 [2] M. L. H. Green u. T. Saito, Chem. Commun. 5, 208 (1969).
 [3] G. Herrmann u. G. Wilke, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).

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

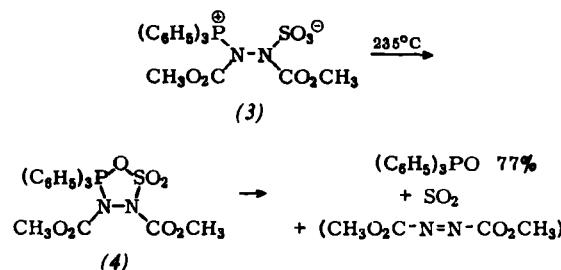
Von F. Brunn und R. Huisgen [**]

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

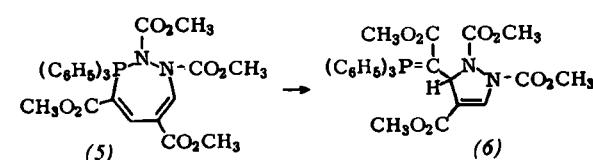
(2) entspricht auch der bekannten hohen elektrophilen Aktivität des Azodicarbonyl-esters-stickstoffs^[5]. Der quasi-1,3-Dipol (2) läßt sich durch Cycloaddition abfangen. Daß nur stark elektrophile Dipolarophile geeignet sind, spricht für einen mehrstufigen Mechanismus mit primärem Angriff auf den anionischen Stickstoff von (2).



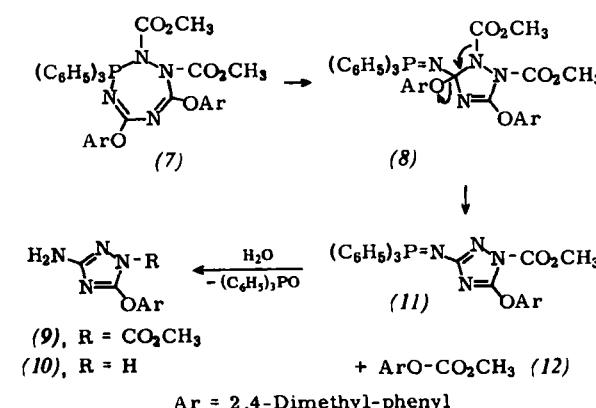
Beim Eindestillieren von Schwefeltrioxid in eine Lösung von (2) in 1,2-Dichloräthan gelangte man zu 82% des Addukts (3) vom Fp = 195.5–197 °C (Zers.); IR (KBr): Ester-C=O = 1740 und 1721 cm⁻¹; ³¹P-NMR (CDCl₃): -53 ppm. Die Thermolyse gemäß Formelschema macht (4) als Zwischenstufe plausibel. Die Spaltung von (3) mit siedendem Wasser gab Triphenylphosphin-oxid und Sulfat-ion.



Der quasi-1,3-Dipol (2) reagierte mit 2 Äquivalenten Propiolsäure-methylester zu 58% des heterocyclischen Methylen-phosphorans (6), das vermutlich aus einem siebgliedrigen Cycloaddukt (5) durch Ringkontraktion hervorgeht. Die ³¹P-Resonanz von -21.5 ppm (CHCl₃) sowie die Verbreite-

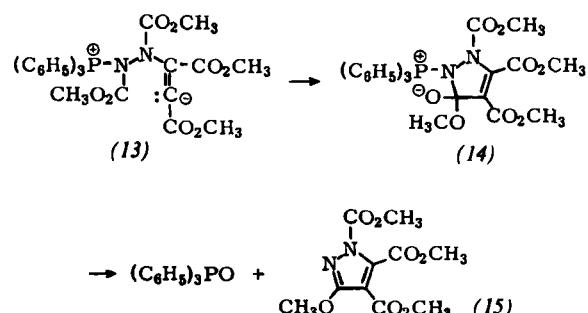


zung des OCH₃-Signals (τ = 6.74) der Estergruppe am Ylen-Kohlenstoff (langsame Umwandlung cis-trans-isomerer Formen^[6]) sprechen für (6); Fp = 201–202 °C (Zers.); das ¹H-NMR-Signal des zum Phosphor β-ständigen Protons bei τ = 4.91 zeigt J_{PH} = 12.0 Hz und eine Allylkopplung mit J_{HH} < 1 Hz. Die Acetolyse von (6) bei 100 °C ergab unter CO₂-Abspaltung 81% Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran und 68% 1,4-Pyrazol-dicarbonsäure-dimethyl-ester (Fp = 122.5–124 °C), der durch Abbau zur 4-Pyrazolsäure identifiziert wurde.

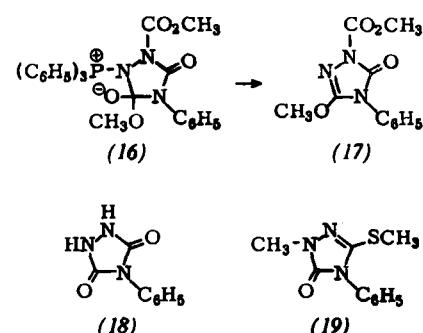


Auch bei der Reaktion von (2) mit 2,4-Dimethyl-phenylisocyanat^[7] wurden zwei Äquivalente dieses Dipolarophils verbraucht. Wir schließen auf eine analoge Primäraddition zu

(7). Das Produkt (8) der Ringkontraktion ist nicht faßbar, sondern spaltet das Methyl-aryl-carbonat (12) (66%, Kp = 120–130 °C (Bad/10 Torr)) ab zum Triazolyl-imino-phosphoran (11); 72%, Fp = 164–165 °C; IR (KBr): CO₂CH₃ = 1754 cm⁻¹; ³¹P-NMR (CDCl₃): -18.5 ppm. Heiße 90-proz. Essigsäure überführte (11) in Triphenylphosphin-oxid und 76% (9) vom Fp = 177–178.5 °C (Zers.). Das aus der alkalischen Hydrolyse von (9) hervorgehende (10) (Fp = 140.5 bis 142 °C) wurde unabhängig synthetisiert.



Überraschenderweise setzte sich (2) mit nur einem Äquivalent Acetylendicarbonsäure-dimethylester um. Wir isolierten 71% des 3-Methoxy-1,4,5-pyrazol-tricarbonsäure-trimethylesters (15) (Fp = 141–142 °C), der sich möglicherweise unter Phosphinoxid-Eliminierung aus (13) über (14) bildet. Die magnetische Nichtäquivalenz der Ester-Methylgruppen (in CDCl₃ τ = 5.89, 5.91, 5.96, 6.13) stützt den chemischen Beweis, den Cookson und Locke^[2] für das analoge, aus (2), C₂H₅ statt CH₃, und Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhaltene Pyrazol-Derivat durchführten.

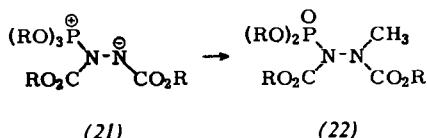
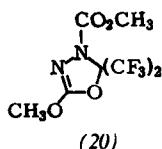


Wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren auch Isocyanate und Isothiocyanate mit einem Äquivalent (2) bei Raumtemperatur. Mit Phenylisocyanat gelangten wir zu 80% des 1,2,4-Triazolons (17) neben Triphenylphosphinoxid. Die Konstitution von (17) [Fp = 168–170 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ = 5.90, 5.97] wurde durch Überführung in 4-Phenylurazol (18) gesichert. Methylisocyanat und p-Phenylen-diisocyanat lieferten (17)-analoge Produkte zu 73 bzw. 68%.

Phenylisothiocyanat verband sich mit (2) zu 71% des 1,2,4-Triazolin-thions [(17), =S statt =O]; Fp = 152–153 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ = 5.93, 5.88. Die alkalische Hydrolyse lieferte 5-Methoxy-4-phenyl-1,2,4-triazolin-3-thion, das durch Synthese eines Abbauprodukts gesichert wurde. Die Thermolyse bei 200 °C gab (19) unter CO₂-Abspaltung und Wanderung von zwei Methylgruppen. Methyl- und Allylisothiocyanat traten mit (2) in entsprechender Weise unter Triphenylphosphin-oxid-Eliminierung zu Addukten zusammen.

Hexafluoracetone reagierte mit (2) bei -40 °C zu 86% Triphenylphosphinoxid und 75% des Addukts der vermutlichen Struktur (20).

Ein öliges Addukt aus Triäthylphosphit und Azodicarbon-säure-diäthylester sprach Morrison^[4] als (22) an, während Ginsburg et al.^[11] eine andere Struktur vorschlugen. Für (22)



spricht die Möglichkeit, die Vorstufe (21) durch Cycloaddition abzufangen. Als wir Trimethylphosphit und Phenylisocyanat in Benzol langsam mit Azodicarbonsäure-dimethyl-ester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH_3 statt C_6H_5 am Phosphor.

Eingegangen am 23. Mai 1969 [Z 1]

[*] Prof. Dr. R. Huisgen und Dr. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
8. München 2. Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- schar und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

 - [1] V. A. Ginsburg, M. N. Vasileva, S. S. Dubov u. A. Y. Yakubovich, J. gen. Chem. USSR (engl. Übers. von Z. obšč. Chim.) 30, 2834 (1960).
 - [2] R. C. Cookson u. J. M. Locke, J. chem. Soc. (London) 1963, 6062.
 - [3] O. Mitsunobu, M. Yamada u. T. Mukaiyama, Bull. chem. Soc. Japan 40, 935 (1967).
 - [4] D. C. Morrison, J. org. Chemistry 23, 1072 (1958).
 - [5] Übersicht: R. Huisgen, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 237 (1954).
 - [6] H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi u. H. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3355.
 - [7] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).

Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0)

Von G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills [**]

Wir bestimmten die Kristallstruktur des vor kurzem von Ösele^[1] dargestellten Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0), um zur Klärung der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesem außerordentlich stabilen Komplex beizutragen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 (C₁, Nr. 2) mit $a = 13.31$, $b = 9.25$, $c = 9.93 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.3^\circ$, $\beta = 104.2^\circ$, $\gamma = 129.2^\circ$; $d_{\text{ber}} = 1.423$, $d_{\text{gem}} = 1.427 \text{ gcm}^{-3}$; $Z = 2$. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoé; MoK_α; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) gemessen. Die Struktur konnte mit konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden bestimmt werden^[5]. Nach zum Teil anisotroper Verfeinerung beträgt der Übereinstimmungsfaktor gegenwärtig $R = 0.086$.

Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0) ist der erste einkernige Carbenkomplex, in dem der Carbenligand nicht durch ein Heteroatom stabilisiert wird. Das Chrom-atom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaeder-ecken werden von CO-Gruppen besetzt ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ 1.88 bis 1.92 Å, C–O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenyl-cyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine $\text{Cr}^0-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)^[2] und weist auf einen erheblichen Doppelbindungs-anteil in dieser Bindung hin.

Die Abstände C²–C²¹ und C³–C³¹ (Abb. 1) sind etwas kürzer als ein C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindungsabstand (1.48 Å)^[3]. Einer der Phenylringe liegt in der Ebene des dreigliedrigen

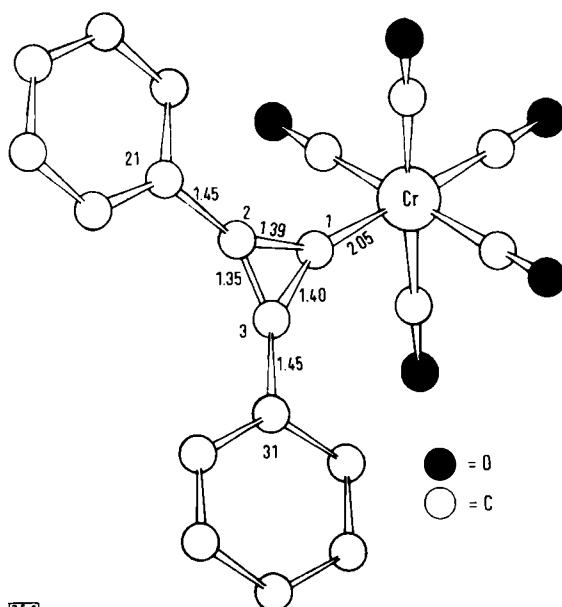


Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenylidene)chrom(0).

Rings, der andere ist – vermutlich wegen der Abstoßung der Phenyl-*ortho*-Wasserstoffatome – um 7.5° aus dieser Ebene herausgedreht.

Der Mittelwert der C–C-Abstände im Dreiring unterscheidet sich nicht wesentlich von dem im aromatischen Triphenylcyclopropenium-Kation (1.37 \AA)^[4]. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C^1-C^2 , C^1-C^3 einerseits und C^2-C^3 andererseits. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich signifikant und deutet auf eine geringfügige Verzerrung des Rings zu einem Cyclopropensystem hin. Diese Beobachtung ist mit der Annahme eines Doppelbindungsanteils in der Bindung C^1-C^1 in Einklang.

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 5]

[*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. S. Schelle
 Anorganisch-Chemisches Laboratorium
 der Technischen Hochschule
 8 München 2, Arcisstraße 21
 Prof. Dr. O. S. Mills
 Department of Chemistry
 The University
 Manchester 13 (England)

- [1] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).
 [2] J. A. Connor u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 334.
 [3] M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960).
 [4] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 88, 198 (1966).
 [5] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

Xe(OTeF₅)₂, Xenon-bis(pentafluoro-orthotellurat)

Von E. Sladky [*]

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure^[1] unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, $\text{FxO}(\text{TeF}_5)_2$ ^[2]. Mit einem etwa fünfzehnmaligen Überschuß an HOTeF_5 wird auch das zweite Fluoratom durch eine F_5TeO -Gruppe ersetzt.

