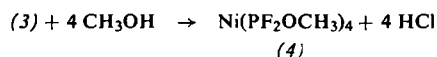
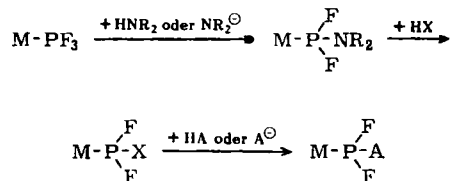


erwähnt, die bei Raumtemperatur lösungsmittelfrei und quantitativ abläuft:



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 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.)

Eingegangen 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, Zulpicher Straße 47

[1] 3. Mitteilung über Fluor-Austauschreaktionen an Trifluorphosphinmetall-Komplexen. — 2. Mitteilung: [3]. Zugleich 27. Mitteilung über Trifluorphosphinmetall-Komplexe. — 26. Mitteilung: Th. Kruck u. A. Prash, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

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

[3] Th. Kruck, M. Höfler, 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).

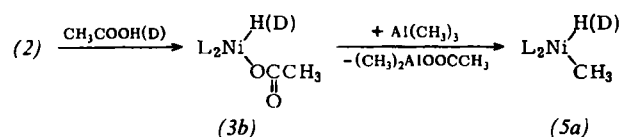
[6] R. G. Cavell, J. chem. Soc. (London) 1964, 1992.

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 (L₂Ni)₂N₂ (L = (C₆H₁₁)₃P) (1), den ersten Ni⁰-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 L₂Ni (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 L₂Ni(H)R (3), im Falle des Cyclopentadiens unter Verdrängung eines L zu LNi(H)C₅H₅ (4). Kürzlich wurde (3a) auch aus L₂NiCl₂ und NaBH₄ 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 H₂(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 CH₄ (CH₃D) bzw. C₆H₆ ab. Mit Deuterioessigsäure erhält man aus (3d) den Acetatohydrido-Komplex (3b), aus (5a) ebenfalls (3b) neben der berechneten Menge CH₃D.

Die IR-Spektren der Verbindungen (3), (4) und (5) zeigen intensive Banden (νNi—H) im Bereich zwischen 1800 und 1940 cm⁻¹; diese sind bei den entsprechenden deuterierten Derivaten (3b) und (5a) langwellig verschoben (νNi—D).

L ₂ Ni(H,D)R	R =	νNi—H(D) (cm ⁻¹); (KBr)
(3a)	Cl	1910
(3b)	OOCCH ₃	1920 (νNi—H) 1360 (νNi—D) überdeckt
(3c)	OC ₆ H ₅	1940
(3d)	NC ₄ H ₄	1910
(5a)	CH ₃	1800 (νNi—H) 1300 (νNi—D)
(5b)	C ₆ H ₅	1805
LNi(H)C ₅ H ₅ (4)		1920

Im ¹H-NMR-Spektrum von (3a) erscheint für den am Nickel gebundenen Wasserstoff ein Triplett bei 34.6 τ (J_{P—H} = 73.5 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 Triplett bei 10.6 τ (J_{P—Ni—CH₃} = 6.5 Hz); dieses tritt bei der entsprechenden H-Verbindung (5a) zweifach aufgespalten bei 10.7 τ auf (J_{P—Ni—CH₃} = 6.6 Hz, J_{H—Ni—CH₃} = 1.6 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%) (3b).

2 g (3 mmol) (3b) werden in 40 ml Toluol bei -30 °C mit 0.28 ml (3 mmol) Al(CH₃)₃ vereinigt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht im Vakuum 30 ml Toluol ab, gibt 10 ml Äther zu und kühlt 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).

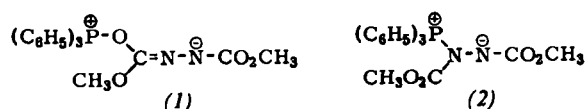
[3] G. Herrmann u. G. Wilke, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).

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

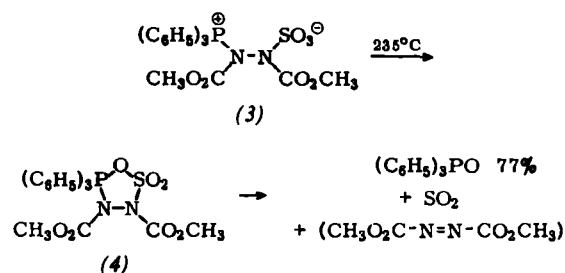
Von E. Brunn und R. Huisgen[*]

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

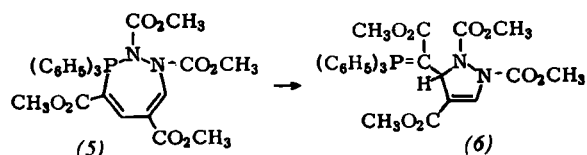
(2) entspricht auch der bekannten hohen elektrophilen Aktivität des Azodicarbonsäureester-stickstoffs^[5]. Der quasi-1,3-Dipol (2) läßt sich durch Cycloaddition abfangen. Daß nur stark elektrophile Dipolarophile geeignet sind, spricht für einen mehrstufigen Mechanismus mit primärem Angriff auf den anionischen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



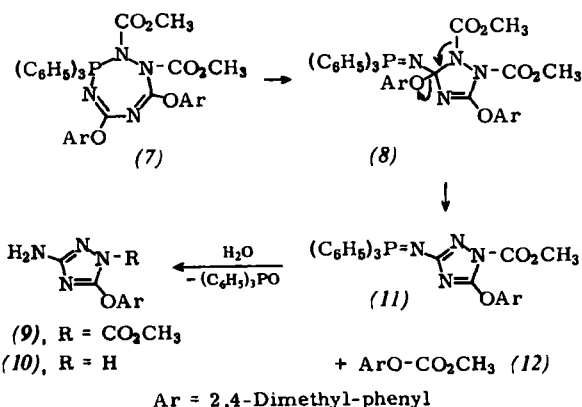
Beim Eindestillieren von Schwefeltrioxid in eine Lösung von (2) in 1,2-Dichloräthan gelangte man zu 82% des Addukts (3) vom Fp = 195.5–197°C (Zers.); IR (KBr): Ester-C=O = 1740 und 1721 cm⁻¹; ³¹P-NMR (CDCl₃): -53 ppm. Die Thermolyse gemäß Formelschema macht (4) als Zwischenstufe plausibel. Die Spaltung 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 Methylenphosphorans (6), das vermutlich aus einem siebengliedrigen Cycloaddukt (5) durch Ringkontraktion hervorgeht. Die ³¹P-Resonanz von -21.5 ppm (CHCl₃) sowie die Verbreite-

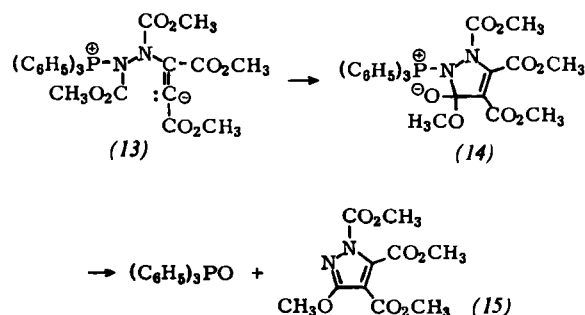


rung des OCH₃-Signals (τ = 6.74) der Estergruppe am Ylen-Kohlenstoff (langsame Umwandlung *cis-trans*-isomerer Formen^[6]) sprechen für (6); Fp = 201–202°C (Zers.); das ¹H-NMR-Signal des zum Phosphor β-ständigen Protons bei τ = 4.91 zeigt J_{PH} = 12.0 Hz und eine Alkylkopplung mit J_{HH} < 1 Hz. Die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

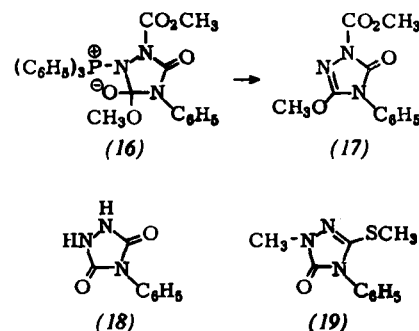


Auch bei der Reaktion von (2) mit 2,4-Dimethyl-phenylcyanat^[7] wurden zwei Äquivalente dieses Dipolarophils verbraucht. Wir schließen auf eine analoge Primäraddition zu

(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.

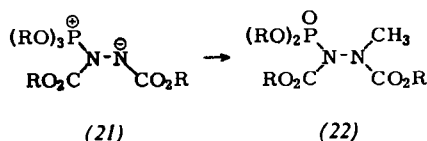
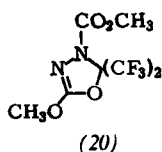


Wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren auch Isocyanate und Isothiocyanate mit einem Äquivalent (2) bei Raumtemperatur. Mit Phenylisocyanat gelangten wir zu 80% des 1,2,4-Triazolons (17) neben Triphenylphosphin-oxid. Die Konstitution von (17) [Fp = 168–170°C; ¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ = 5.90,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

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

Ein öliges Addukt aus Triäthylphosphit und Azodicarbonsäure-diäthylester sprach Morrison^[4] als (22) an, während Ginsburg et al.^[1] 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-dimethylester versetzten, ließen sich 84% (17) fassen; die Reaktion passiert wohl eine (16) analoge Zwischenstufe mit OCH₃ statt C₆H₅ 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.

[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)

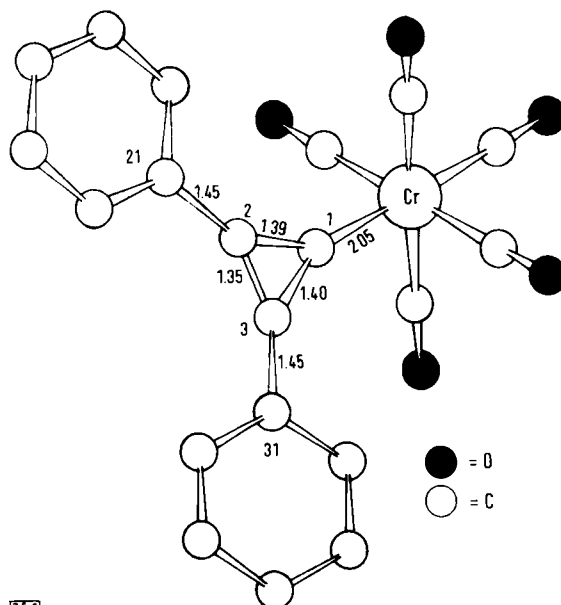
Von G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills^(*)

Wir bestimmten die Kristallstruktur des vor kurzem von Öfele^[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 P $\bar{1}$ (C₁, Nr. 2) mit a = 13.31, b = 9.25, c = 9.93 Å; α = 91.3, β = 104.2, γ = 129.2°; d_{ber} = 1.423, d_{gem} = 1.427 gcm⁻³; Z = 2. 1976 Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoë; MoKα: λ = 0.71069 Å) 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 Chromatom ist oktaedrisch koordiniert (Abb. 1). Fünf Oktaederecken werden von CO-Gruppen besetzt (Cr—C=O 1.88 bis 1.92 Å, C—O 1.10–1.15 Å), die sechste vom 2,3-Diphenylcyclopropenyliden-Rest. Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff ist mit 2.05 ± 0.01 Å wesentlich kürzer als für eine Cr⁰—C(sp²)-Einfachbindung zu erwarten wäre (2.21 Å)^[2] und weist auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil 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



[Z 1]

Abb. 1. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)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 Triphenylcyclopropenyl-Kation (1.37 Å)^[4]. Während jedoch alle Abstände im aromatischen dreigliedrigen Ring innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, findet man im Komplex etwas unterschiedliche Bindungslängen für C¹—C², C¹—C³ einerseits und C²—C³ 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 Cr—C¹ 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 F. Sladky^(*)

Xenondifluorid reagiert mit der äquimolekularen Menge Pentafluoro-orthotellursäure^[1] unter HF-Abspaltung quantitativ zu Fluoroxenon-pentafluoro-orthotellurat, FXeOTeF₅^[2]. Mit einem etwa fünffachen Überschuß an HOTeF₅ wird auch das zweite Fluoratom durch eine F₅TeO-Gruppe ersetzt.

