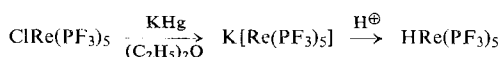


Hydrido-pentakis(trifluorophosphin)rhenium^[1]

Von Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. A. Engelmann

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Die Reduktion einer ätherischen Lösung von Chloro-pentakis(trifluorophosphin)rhenium ($c = 0,12 \text{ mol/l}$)^[2] mit überschüssigem, ca. 1-proz. Kaliumamalgam bei 20 °C liefert Kalium-pentakis(trifluorophosphin)rhenat(–I), das beim Versetzen mit 88-proz. Phosphorsäure den ersten Hydrido-Trifluorophosphin-Komplex eines Metalls der 7. Nebengruppe bildet. Mit D_3PO_4 entsteht die analoge Deuterium-Verbindung.

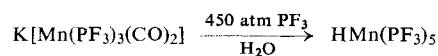
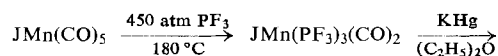


$\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$ ist aber auch mit 40 % Ausbeute durch Reduktion von ReCl_5 mit Cu-Pulver (Molverh. $\approx 1:40$) bei 300 °C unter einem PF_3 -Druck von 250 atm und einem H_2 -Druck von 100 atm direkt zugänglich. Reinigung durch Sublimation.

Das Hydrido-pentakis(trifluorophosphin)rhenium schließt sich in seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität den Monohydrido-Verbindungen $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ des Kobalts und Iridiums^[3] an. Die farblosen zentimeterlangen Kristallnadeln der hydrophoben Verbindung ($\text{Fp} = 42^\circ\text{C}$, Zers. ab 160°C) sublimieren bei 20 °C/10 Torr und sind mehrere Tage an trockener Luft beständig. Die covalente Re–H-Bindung wird durch eine intensive Re–H-Valenzschwingung bei $1882(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ ^[4] ($\tilde{\nu}_{\text{Re}-\text{D}} = 1346(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$) sowie die starke chemische Verschiebung des breiten, unstrukturierten ^1H -NMR-Signals^[5] nach höheren Feldstärken ($\delta = 8,2 \text{ ppm}$; TMS als innerer Standard) bestätigt. Die P–F-Schwingungen liegen bei 971 (sw), 918 (sst), 877 (st), 869 (st) und 860 (m-st) cm^{-1} .

$\text{K}[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]$ fällt als weißes Kristallpulver an, das sich in Äther und Aceton gut löst und in Wasser sofort zum nur schwach sauren $\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$ hydrolysiert. Das den Spektren der Pentakis(trifluorophosphin)-Komplexe $\text{M}(\text{PF}_3)_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ und Os) im P–F-Valenzbereich sehr ähnliche IR-Spektrum [$\tilde{\nu}_{\text{P}-\text{F}} = 942$ (sw), 930 (m), 912 (sw), 863 (sst; b) und 843 (sst; b) cm^{-1} ; in Aceton] deutet auf eine trigonal-bipyramidale Struktur für das $[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]^\ominus$ -Anion hin.

Auch geringe Mengen des Hydrido-pentakis(trifluorophosphin)-mangan konnten durch die Reaktionsfolge



als nahezu farblose Flüssigkeit gefaßt und anhand seines mit dem der Rheniumverbindung nahezu identischen IR-Spektrums identifiziert werden^[6]. Beide Komplexe sind thermisch und gegen Oxidationsmittel beständiger als die analog konstituierten Hydrido-Carbonyl-Komplexe.

Eingegangen am 28. Juni 1966 [Z 272]

[1] XVII. Mittlg. über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. – XVI. Mittlg.: Th. Kruck, N. Derner u. W. Lang, Z. Naturforsch., im Druck. – Über diese Ergebnisse wurde am 2. April 1966 auf der EUCHEM-Conference on the „Chemistry of Metal Hydrides“ in Bristol (England) berichtet.

[2] Th. Kruck, A. Engelmann u. W. Lang, Chem. Ber. 99, (1966), im Druck.

[3] Th. Kruck u. W. Lang, Angew. Chem. 77, 860 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 870 (1965).

[4] Soweit nicht anders vermerkt, Gasaufnahmen mit NaCl-Optik. st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, sw = schwach, b = breit.

[5] Das ^1H -NMR-Spektrum wurde mit einem VARIAN-A-60-NMR-Spektrometer an einer 95-proz. Lösung in Benzol bei 20 °C sowie an einer Schmelze bei 50 °C registriert. Herrn Dr. K. Schwarzhaus danken wir für die Aufnahme der Spektren.

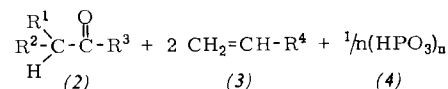
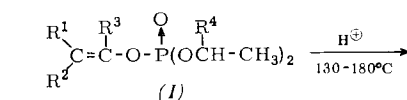
[6] Diese Arbeiten wurden mit Herrn Dr. W. Lang durchgeführt.

Protonenkatalysierte Spaltung von Enol-phosphaten und -phosphonaten

Von Dr. K. Pilgram^[*] und Dr. H. Ohse^[**]

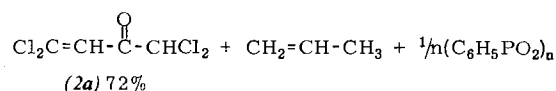
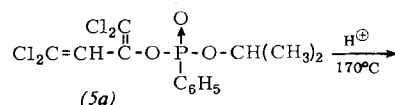
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloß Birlinghoven/Siegbreis

Bis(sek.-alkyl)-alkenyl-phosphate (1) werden bei 130 bis 180 °C in Gegenwart katalytischer Mengen ($\leq 0,5\%$) konz. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure zu Ketonen (2), Alkenen (3) und Poly-metaphosphorsäure (4) gespalten.

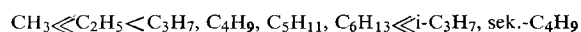


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(2) Ausb. (%)
Cl	Cl	–CH=CCl ₂	CH ₃	74,5
Cl	Cl	–CH=CCl ₂	C ₂ H ₅	61,2
Cl	Cl	–CCl=CCl ₂	C ₂ H ₅	96,3
Cl	Cl	H	CH ₃	75,0
H	Cl	H	CH ₃	33,3
Cl	CO	CH ₃	CH ₃	73,7
	N(CH ₃) ₂			
H	Cl	2,4-Dichlorphenyl	CH ₃	95,3
H	H	2,4-Dichlorphenyl	CH ₃	36,7

sek.-Alkyl-alkenyl-phosphonate, z. B. (5a), reagieren analog:



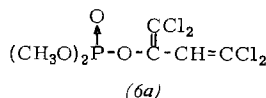
Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird überwiegend vom Alkylrest des Phosphor- oder Phosphonsäureesters bestimmt und nimmt in der Reihe



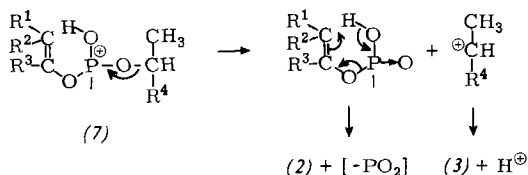
zu. Diese Reihe gilt auch für die Olefinbildungstendenz bei der Dehydratisierung entsprechender Carbinole.

Die Methode scheint in vielen Fällen der sauren oder alkalischen Hydrolyse von Enol-phosphaten überlegen zu sein. Beispielsweise liefert (6a) in 57-proz. Schwefelsäure innerhalb 3 Std. bei 80 °C noch kein (2a), und nach weiteren 3 Std. bei 95 °C nur eine Ausbeute von 29%. Die säurekatalysierte

Spaltung der Isopropyl- und sek.-Butylester (5) bei 170 °C lieferte dagegen innerhalb weniger Minuten (2a) in über 70-proz. Ausbeute.



Wahrscheinlich zerfällt das durch Protonierung intermediär gebildete Phosphoniumion (7) über Enol-phosphorsäure und ein Carboniumion in das Keton (2), Meta-phosphat, Olefin (3) und ein Proton:



Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279a]

[*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

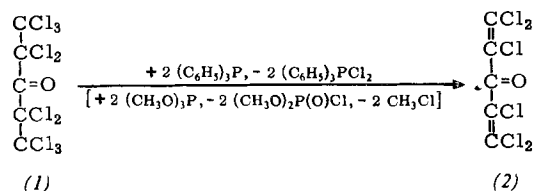
[**] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

Enthalogenierung von Perchlorketonen mit Triphenylphosphin, Trialkyl- und Triarylphosphiten

Von Dr. K. Pilgram[*] und Dr. H. Ohse[**]

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloß Birlinghoven/Siegbkreis

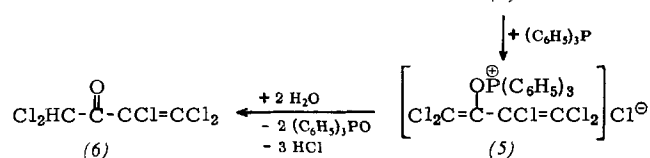
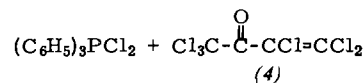
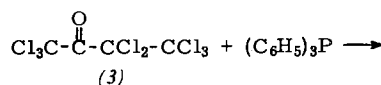
Durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf Perchlorketon (1) bei 5 bis 35 °C in Äther ist Perchlor-divinylketon (2) leicht zugänglich (Ausb. = 91,2%, Kp = 69 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,5661$, $d_4^{20} = 1,6963$; [1]: Kp = 94–95 °C/0,6 Torr, $n_D^{20} = 1,5682$). Triphenylphosphindichlorid wird vor der Isolierung von (2) zweckmäßig durch Wasserzugabe in Triphenylphosphinoxid übergeführt. Aus (1) und Trimethylphosphit entsteht neben (2) (Ausb. = 95,3%) auch Phosphorsäure-dimethylester-chlorid (Ausb. 100%). Bei



beiden Enthalogenierungsmethoden tritt als Zwischenstufe eine Verbindung auf, deren Retentionszeit im Gaschromatogramm zwischen der von (1) und (2) liegt; es handelt sich dabei wahrscheinlich um Perchlor-äthyl-vinyl-keton.

Nach den Anschauungen über den Enthalogenierungsmechanismus^[2] von α,β -Dibromverbindungen mit Trialkylphosphiten^[3,4] und Triphenylphosphin^[5] nehmen wir an, daß das Phosphin (Phosphit) primär das zur Carbonylgruppe α -ständige Chloratom als Kation ablöst, gefolgt von dem Austritt eines β -Chloratoms als Anion.

Perchlorbutanon (3) reagiert in ätherischer Triphenylphosphin-Lösung ebenfalls glatt und liefert nach Wasserzugabe 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6) (Ausb. = 82,1%, Kp = 89 °C/9 Torr, $n_D^{20} = 1,5440$, $d_4^{20} = 1,6628$; [6]: Kp = 99 bis 100 °C, $n_D^{20} = 1,5442$). Im ersten Schritt wird Perchlor-methylvinyl-keton (4) gebildet. Ein zweites Mol Triphenylphosphin bildet mit (4) ein Enolphosphoniumsalz (5), welches außerordentlich solvolyssempfindlich ist und mit Wasser zu 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-3-on (6), Triphenylphosphinoxid und



HCl zerfällt. (4) ist mit einem auf anderem Wege leicht zugänglichen Präparat identisch. Trialkylphosphite reagieren mit (3) in erster Stufe analog zu (4), Alkylchlorid und Phosphorsäure-dialkylester-chlorid. Mit einem zweiten Mol Trialkylphosphit tritt Perkow-Reaktion ein.

Triphenylphosphit setzt sich mit (3) bei Raumtemperatur glatt zu Triphenoxyphosphordichlorid und (4) (Ausb. = 96,3%, Kp = 44 °C/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5319$) um. Ein Triphenylphosphit-Überschuß bleibt ohne Einfluß, so daß man (4) aus der im Ölbad erwärmten Mischung kontinuierlich abdestillieren kann.

Eingegangen am 1. Juli 1966 [Z 279b]

[*] Neue Anschrift: Shell Development Co., Modesto, Calif. (USA).

[**] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

[1] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 1726 (1956).

[2] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 737 (1964).

[3] V. S. Abramov u. S. Pall, Chem. Abstr. 52, 9949 (1958).

[4] S. Dershowitz u. S. Proskauer, J. org. Chemistry 26, 3595 (1961).

[5] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Tetrahedron Letters 13, 583 (1962).

[6] A. Roedig u. H.-J. Becker, Chem. Ber. 89, 906 (1956).

Über eine neuartige Umlagerung in der Ligninchemie

Von Dr. H. Nimz

Organisch-Chemisches Institut der Universität und
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und
der Polysaccharide, Heidelberg

Nach gegenwärtigen Vorstellungen besteht das Lignin aus Phenylpropan-Bausteinen, die durch C-C- und C-O-Bindungen miteinander verknüpft sind. Zu den wichtigsten Bindungstypen gehören Glycerin- β -aryläther-Bindungen und Phenylcumaraneinheiten.

Bei Modellversuchen zum Ligninabbau haben wir eine bisher nicht bekannte Umlagerung zwischen diesen beiden Bindungstypen gefunden: Wird der Guajacylglycerin- β -dihydroconiferyläther (1) (300 mg) mit Wasser (70 ml) im zugeschmolzenen Rohr unter Stickstoff 7 Tage auf 100 °C erhitzt, so bilden sich das Phenylcumaran (3)^[1] (32 %) und Dihydroconiferylalkohol (4) (41 %). Als Nebenprodukte lassen sich chromatographisch zwei höhermolekulare Phenole nachweisen, deren Strukturen noch nicht bestimmt wurden. Das Verhältnis der Ausbeuten von (3) und (4) steigt mit der Verdünnung des Ausgangsmaterials an. Ein entsprechendes Ergebnis erhält man, wenn man Guajacylglycerin- β -coniferyläther [Verbindung (1)], aber mit ungesättigter Seitenkette] mit Wasser erhitzt. Dagegen wird der Methyläther (2) unter gleichen Bedingungen nicht verändert.

Die Umlagerung von (1) in (3) ist bisher nur unter den beschriebenen Bedingungen beobachtet worden. Beim Erhitzen mit 2 N NaOH ergibt (1) unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd einen Styryläther^[2,3]. Auch mit heißer, ver-