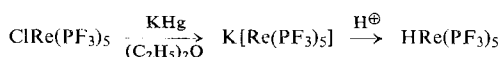


Hydrido-pentakis(trifluorophosphin)rhenium^[1]

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.

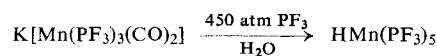
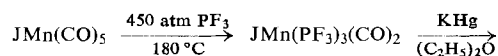


$\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$ ist aber auch mit 40 % Ausbeute durch Reduktion von ReCl_5 mit Cu-Pulver (Molverh. $\approx 1:40$) bei 300 °C unter einem PF_3 -Druck von 250 atm und einem H_2 -Druck von 100 atm direkt zugänglich. Reinigung durch Sublimation.

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.

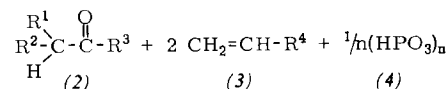
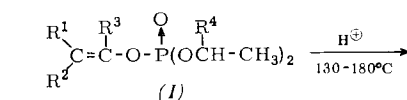
[6] Diese Arbeiten wurden mit Herrn Dr. W. Lang durchgeführt.

Protonenkatalysierte Spaltung von Enol-phosphaten und -phosphonaten

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

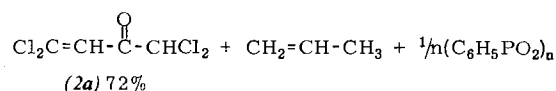
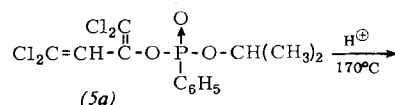
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloß Birlinghoven/Siegbreis

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.

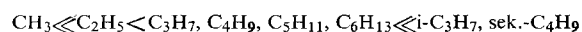


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(2) Ausb. (%)
Cl	Cl	–CH=CCl ₂	CH ₃	74,5
Cl	Cl	–CH=CCl ₂	C ₂ H ₅	61,2
Cl	Cl	–CCl=CCl ₂	C ₂ H ₅	96,3
Cl	Cl	H	CH ₃	75,0
H	Cl	H	CH ₃	33,3
Cl	CO	CH ₃	CH ₃	73,7
	N(CH ₃) ₂			
H	Cl	2,4-Dichlorphenyl	CH ₃	95,3
H	H	2,4-Dichlorphenyl	CH ₃	36,7

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