

[3] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 78.

[4] E. Steinrücke, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966; G. Wilke u. E. Steinrücke, zit. in G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966) auf S. 162; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966), S. 156.

Zur Existenz ternärer Verbindungen zwischen Phosphor, Schwefel und Wasserstoff

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und Dipl.-Chem. B. Leutner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Uns gelang erstmals eine Synthese flüchtiger ternärer Verbindungen des Phosphors, Schwefels und Wasserstoffs.

Dazu wurden die Gase $\text{H}_2\text{S} + \text{PH}_3$ oder $\text{D}_2\text{S} + \text{PD}_3$ oder $\text{CH}_3\text{SH} + \text{PH}_3$ im Molverhältnis 1:1 gemischt und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 mmol/min und ca. 0,1 Torr einer elektrodenlosen Glühentladung (900 V bei 90 mA und 27 MHz) [1] ausgesetzt und die Produkte bei -196°C ausgefroren; der Umsatz betrug 0,5–1,0 %. Die unmittelbar hinter der Entladungszone entnommenen Gase wurden entweder direkt in ein Kleinmassenspektrometer [2] geleitet oder bei -180°C in einer IR-Tiefemperaturküvette kondensiert. Es wurden nachgewiesen:

aus $\text{H}_2\text{S} + \text{PH}_3$: H_2PSH neben H_2S_2 und P_2H_4 ,

aus $\text{D}_2\text{S} + \text{PD}_3$: D_2PSD neben D_2S_2 und P_2D_4 ,

aus $\text{CH}_3\text{SH} + \text{PH}_3$: H_2PSCH_3 neben P_2H_4 und CH_3SSCH_3 .

Der massenspektrometrische Nachweis einer Partikel der Summenformel „ H_3PS “ wurde durch die Anwesenheit der massengleichen ($M = 66$) Teilchen H_2S_2 und P_2H_4 erschwert. Beweisend für eine Verbindung H_3PS sind:

1. das häufigere Auftreten des Bruchstücks 63, wenn man nicht reines P_2H_4 , sondern ein $\text{H}_2\text{S}-\text{PH}_3$ -Gemisch einer Entladung aussetzt; daher muß auf die Anwesenheit von PS^+ neben P_2H^+ geschlossen werden,
2. das Auftreten der Masse 63 in den Entladungsgasen von $\text{PD}_3 + \text{D}_2\text{S}$, wofür nur PS^+ verantwortlich sein kann,
3. die Bildung einer analogen Verbindung H_2PSCH_3 aus $\text{CH}_3\text{SH} + \text{PH}_3$, deren starker Hauptpeak der Masse 80 mit dem keiner anderen Verbindung zusammenfällt.

Für die Struktur H_2PSH spricht eine starke und scharfe IR-Bande bei 477 cm^{-1} des bei -180°C ausgefrorenen Gasgemisches, die einer P–S-Einfachbindung [3] zuzuordnen ist. Wie aus der Abnahme dieser Bande folgt, zersetzt sich die farblose Verbindung schon oberhalb -130°C unter Bildung eines amorphen, nicht flüchtigen, unlöslichen [4] gelben Rückstandes, dessen Atomverhältnis P:S von 2:1 bis 6:1 schwankt, da je nach Darstellungsart wechselnde Mengen an ebenfalls leicht zersetzlichen P_2H_4 und H_2S_2 beigemischt sind.

H_2PSCH_3 ist etwas stabiler und liefert noch bei -78°C ein IR-Spektrum mit einer P–S-Frequenz bei 480 cm^{-1} ; bei dieser Temperatur ist jedoch IR-spektroskopisch schon eine langsame Zersetzung zu registrieren. Auch hier bleibt ein gelber nicht flüchtiger Rückstand.

Eingegangen am 18. Juli 1966,
ergänzt am 4. August 1966 [Z 305]

[1] Telefunken-Hochfrequenzgenerator HFG 120.

[2] Quadrupol-Massenspektrometer AMP 3 der Firma Fried. Krupp, Meß- und Analysetechnik, Bremen.

[3] Eine derartige IR-Bande beobachtet man z.B. bei dem in seiner Struktur gesicherten P_4S_3 sowie phosphororganischen Verbindungen. (Vgl. R. A. Chittenden u. L. C. Thomas, Spectrochim. Acta 20, 1690 (1964)).

[4] Es wurden die Lösungsmittel CS_2 , C_6H_6 und H_2O eingesetzt; mit Basen in wäßriger Lösung wie NaOH tritt Zersetzung ein.

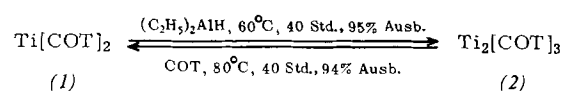
Bis-cyclooctatetraen-titan und Tris-cyclooctatetraen-dititan [1]

Von Dr. H. Breil und Prof. Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bis-cyclooctatetraen-titan, $\text{Ti}[\text{COT}]_2$ (1), entsteht in Form tief violetter Kristalle in Ausbeuten über 80 %, wenn man $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctatetraen (COT) bei 80°C mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 0,2:2:2 erhitzt. Die Verbindung ist schwer löslich, dennoch erhält man tiefrote Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie kann aus heißem Toluol umkristallisiert werden. Analog erhält man Tris-cyclooctatetraen-dititan, $\text{Ti}_2[\text{COT}]_3$ (2), in Form gelber Kristalle, wenn man bei einem Molverhältnis von 0,2:0,4:2 arbeitet (Ausbeute 80 %). Auch dieser Komplex ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich.

Beide Verbindungen sind extrem luftempfindlich. Sie lassen sich gemäß folgender Gleichung ineinander überführen:



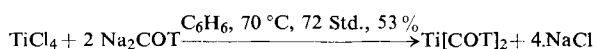
Läßt man auf eine Suspension von (2) in Cyclohexan Äthanol einwirken, so tritt spontane Reaktion ein, und man erhält neben Titanalkoholat in 90-proz. Ausbeute 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien (88:12). Unter gleichen Bedingungen liefert (1) 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien sowie Cyclooctatetraen (15:37:12) in einer Gesamtausbeute von 70 %.

(1) und (2) reagieren mit Formaldehyd oder CO_2 unter Druck ($\approx 50\text{ atm}$) zu Hydroxymethyl- bzw. Carbonsäurederivaten ungesättigter Cyclooctane, die über mehrere Stufen in Methylcyclooctane umgewandelt wurden. In allen Fällen erhielt man Mono-, Di- und Trimethylcyclooctane, die wir analog auch aus Methyljodid und Dinatrium-cyclooctatetraen gewinnen konnten. Aus dem Auftreten von mono-, di- und trisubstituierten Derivaten des Cyclooctans muß man schließen, daß sowohl bei den Titankomplexen als auch beim Dinatriumcyclooctatetraen während der Umsetzungen Ummetallierungen eintreten, und daß nicht, wie von Reppe et al. [2] beim Na_2COT beschrieben, ausschließlich eine Reaktion in 1,4-Stellung eintritt.

Das chemische Verhalten der Cyclooctatetraen-Titan-Komplexe wies darauf hin, daß die Cyclooctatetraenmoleküle zumindest teilweise als quasiaromatische, planare 10 π -Elektronensysteme, d.h. also als Dianionen [3] an Ti^{2+} -Atome gebunden sein sollten.

Die Röntgenstrukturanalyse hat die von uns vorgeschlagene Tripeldecker-Struktur von (2) im Prinzip bestätigt [4]. Die Struktur von (1) ist noch nicht bekannt.

Für das Vorliegen von Dianionen spricht auch folgender Syntheseweg:



Nach dieser Methode konnten wir folgende Komplexe herstellen: $\text{V}[\text{COT}]_2$, $\text{Cr}_2[\text{COT}]_3$, $\text{Mo}_2[\text{COT}]_3$, $\text{W}_2[\text{COT}]_3$, $\text{Co}[\text{COT}]$, $\text{Ni}[\text{COT}]$.

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 309]

[1] DBP 1191375 (28. April 1960/16. Dez. 1965), Studiengesellschaft Kohle, Mülheim/Ruhr.

[2] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[3] Th. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960).

[4] H. Dietrich u. H. Dierks, Angew. Chem. 78, 943 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).