

[2] D. H. R. Barton u. T. Cohen: Festschrift A. Stoll. Birkhäuser, Basel 1956, S. 117.

[3] D. H. R. Barton, G. W. Kirby, J. B. Taylor u. G. M. Thomas, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 254; J. chem. Soc. (London) 1963, 4545; A. R. Battersby, H. M. Fales u. W. C. Wildman, J. Amer. chem. Soc. 83, 4098 (1961).

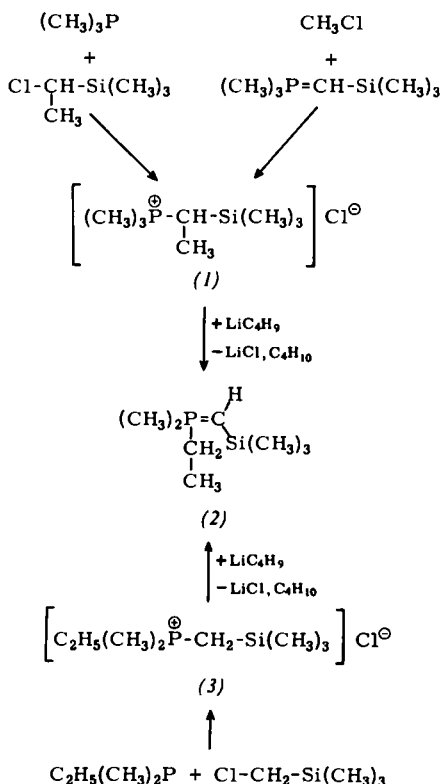
[4] R. A. Abramowitch u. S. Takahashi, Chem. and Ind. 1963, 1039; M. Schiebel, Dissertation, Universität Göttingen, 1965.

Silylverschiebung bei Phosphoryliden

Von H. Schmidbaur und W. Tronich^[*]

Silylreste stabilisieren, Alkylreste destabilisieren die Ylid-Funktion in Trialkyl-alkylen-phosphoranen^[1]. Bei der Überprüfung des gemeinsamen Einflusses von Silyl- und Alkyl-Liganden auf ein Ylid-C-Atom in Alkylen-phosphoranen haben wir einen neuen Typ einer 1,3-Silylverschiebung gefunden.

Aus Trimethylphosphin und 1-Chloräthyl-trimethylsilan kann unter schonenden Bedingungen (8 Tage, <50 °C) ein 1-(Trimethylsilyl)äthyl-trimethylphosphonium-chlorid (1) gewonnen werden. Das gleiche Material ist mit quantitativer Ausbeute auch aus Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran^[1] und Methylchlorid zugänglich (1 Tag, -30 °C). Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man (1) als farblose Kristalle vom Zers.-P. 180–185 °C. Die Deprotonierung dieses Phosphoniumsalzes (1) mit n-Butyllithium bei 20 °C in Diäthyläther/n-Hexan-Suspension, Filtration von abgeschiedenem LiCl und Destillation im Vakuum führen überraschenderweise zum Äthyl-dimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (2), Kp = 83–84 °C/14 Torr, Fp = -32 bis -30 °C, 65 % Ausbeute. Die Struktur



von (2) wird durch das ¹H-NMR-Spektrum^[1] und eine unabhängige Synthese, ausgehend von Äthyl-dimethylphosphin und Chlormethyl-trimethylsilan, bewiesen. Die Strukturen von (1) und (3) wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch gesichert. Die Entstehung von (2) aus (1) bei der Deprotonierung mit n-C₄H₉Li ist als Silylgruppenübertragung von einer phosphorständigen Äthylgruppe auf eine der phosphorständigen

Methylgruppen zu deuten. Dabei tauschen formal ein Proton und ein Trimethylsilyl-Kation ihre Plätze. Experimente mit homologen Verbindungen haben gezeigt, daß die Silylverschiebung verallgemeinerungsfähig ist.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 701]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Tronich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

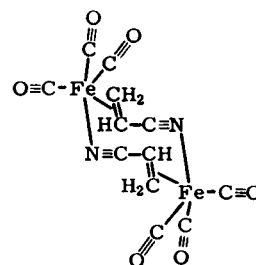
[1] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604 (1968); Angew. Chem. 79, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967).

Acrylnitril als harte und weiche Base im Di-μ-acrylnitril-bis(tricarbonylisen)

Von M. L. Ziegler^[*]

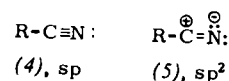
Aus dem System Fe(CO)₅/Acrylnitril(AN) konnten drei Komplexe der Zusammensetzung σ-Fe(CO)₄AN (2), π-Fe(CO)₄AN (3)^[1] und σ,π-[Fe(CO)₃AN]₂ (1)^[2] isoliert werden. In (2) ist die Acrylnitrilmolekel über das Stickstoffatom gebunden, die trigonale Bipyramide des Fe(CO)₅ ist axial substituiert. In (3) koordiniert die olefinische Doppelbindung, die Bipyramide ist äquatorial substituiert.

Acrylnitril ist nach dem HSAB-Konzept^[3] sowohl eine weiche als auch eine harte Base, je nachdem ob die Molekel über die olefinische Doppelbindung oder über das freie Elektronenpaar am Stickstoff reagiert. Man sollte demnach zwischen einer harten und weichen „Position“ am Fe(CO)₅ unterscheiden können, da harte Liganden stets axial^[2] substituieren. Die Röntgenstrukturanalyse von (1) hat nun gezeigt, daß Acrylnitril in diesem Komplex sowohl als harte als auch als weiche Base koordiniert. (1) enthält ein Ring-



system, an dem die beiden Eisenatome und die beiden Acrylnitrilmolekeln beteiligt sind. Die beiden Eisenatome werden jeweils von der einen Acrylnitrilmolekel über das Stickstoffatom und von den anderen über die olefinische Doppelbindung koordiniert. Die Konfiguration an den Eisenatomen ist ein Kompromiß zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer tetragonalen Pyramide. Geht man davon aus, daß eine verzerrte trigonale Bipyramide vorliegt, so haben die olefinischen Doppelbindungen eine äquatoriale CO-Gruppe und die Stickstoffatome eine axiale CO-Gruppe substituiert, wie man es entsprechend (2) und (3) erwarten muß.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Bindung C≡N → Fe nicht linear. Das ist zu verstehen, wenn man eine sp²-Hybridisierung am Stickstoff annimmt. In freien Nitrilen liegen die Resonanzhybride (4) und (5) mit etwa gleichem



Gewicht vor^[4], so daß man bei (1) eine sp²-Hybridisierung annehmen darf.

Die Verbindung (1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe C_i – P₁ mit einer Molekel in der Elementarzelle. Die Gitter-

konstanten sind: $a = 6,40 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 6,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,0^\circ$, $\beta = 106,6^\circ$, $\gamma = 105,4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt. Der vorläufige R-Wert beträgt 20 %.

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 707]

[*] Dr. M. L. Ziegler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] S. F. A. Kettle u. L. E. Orgel, Chem. and Ind. 1960, 49.

[2] E. Schubert u. R. K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966).

[3] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

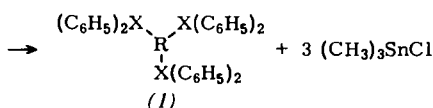
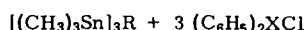
[4] W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora u. J. W. Wallis, J. chem. Soc. (London) 1960, 2182.

Einfache Synthese oligomerer Phenyl-phosphine und -arsine

Von H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer[*]

Definiert zusammengesetzte oligomere Organo-phosphine und -arsine sowie Organophosphino-arsine waren bislang kaum bekannt. Neben Tetraorgano-diphosphinen und -diarsinen, sowie cyclischen Oligomeren wurde nur das Pentaphenyltriphosphan^[1] beschrieben und kürzlich die mögliche Bildung eines Tris(diphenylphosphino)arsins^[2] erwähnt. Wir fanden jetzt in der Umsetzung von Organozinnphosphinen und Organozinnarsinen mit Phenylphosphor- oder -arsenchlorid ein einfaches Verfahren, das stabile Verbindungen mit 2, 3 oder 4 miteinander verbundenen Phosphor- und/oder Arsen-Atomen mit guten Ausbeuten und in hoher Reinheit leicht zugänglich macht.

Tris(trimethylstannyl)phosphin und Tris(trimethylstannyl)-arsin reagieren in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur in Argonatmosphäre mit Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid unter Eliminierung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Tris(diphenylphosphino)phosphin (1a), Tris(diphenylphosphino)arsin (1b), Tris(diphenylarsino)phosphin (1c) bzw. Tris(diphenylarsino)arsin (1d):

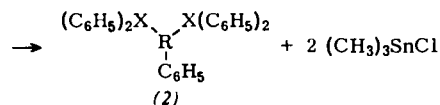
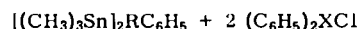


	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	P	P	118–120	85
(b)	P	As	120–123	59
(c)	As	P	169–172	60
(d)	As	As	143–147	51

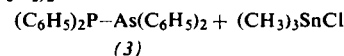
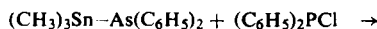
Nach sechsstündigem Rühren werden die ätherischen Lösungen im Vakuum eingengt und die Verbindungen durch Zusatz von Pentan gefällt. Trimethylzinnchlorid kann aus dem Filtrat mit quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Verbindungen (1a)–(1d), die durch mehrmaliges Umfällen aus Äther/Pentan in reiner Form erhalten werden, sind extrem sauerstoffempfindlich und zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Gelbfärbung. Nach der Zersetzung von (1a) konnten Triphenylphosphin, Tetraphenyldiphosphin und gelbes Phenylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ isoliert werden.

Analog gelang es uns, durch Umsetzung von Diphenylphosphorchlorid oder Diphenylarsenchlorid mit Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin oder Bis(trimethylstannyl)phenylarsin^[3] erstmals Bis(diphenylarsino)phenylphosphin (2a), Bis(diphenylphosphino)phenylarsin (2b) sowie Bis(diphenylarsino)phenylarsin (2c) und durch Umsetzung von Di-

phenylphosphorchlorid mit Trimethylstannyl-diphenylarsin Diphenylphosphino-diphenylarsin (3) zu synthetisieren:



	X	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	As	P	155–158	90
(b)	P	As	125–129	66
(c)	As	As	185–190	65



Fp = 115–117 °C; Ausb. 71 %

Die Verbindungen (2a)–(2c) und (3) gleichen in ihren Eigenschaften den dreifach substituierten Phosphinen und Arsenen, doch nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff in der Richtung $\text{RX}_3 \rightarrow \text{RX}_2 \rightarrow \text{RX}$, also mit zunehmender Substitution des Zentralatoms R durch Phenylreste, ab.

Alle Verbindungen sind in reiner Form farblose, kristalline Festkörper, die sich in Diäthyläther, Cyclohexan und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut und ohne Zersetzung lösen. Die Strukturen konnten durch vollständige Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektren gesichert werden^[4]. In den IR-Spektren findet man neben den von den Substituenten P und As abhängigen Schwingungsbanden der Phenylkerne die für die Symmetrie C_{3v} geforderten Banden $\nu_{\text{as}}\text{RX}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{RX}_3$ bei 486 und 427 cm^{-1} (1a), 357 und 280 cm^{-1} (1b), 311 und 274 cm^{-1} (1c) und 285 und 262 cm^{-1} (1d), die für die Symmetrie C_{2v} geforderten Banden $\nu_{\text{as}}\text{RX}_2$ und $\nu_{\text{s}}\text{RX}_2$ bei 354 und 282 cm^{-1} (2a), 311 und 293 cm^{-1} (2b) und 293 und 262 cm^{-1} (2c), sowie die für die Symmetrie C_3 geforderte Bande $\nu\text{P}-\text{As}$ bei 353 cm^{-1} (3).

Eingegangen am 1. und 15. Dezember 1967 [Z 693]

[*] Doz. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. A. Roth und
Dipl.-Chem. O. Stelzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] E. Wiberg, M. Van Ghemen u. G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 (1963).

[2] T. A. George u. M. F. Lappert, Chem. Commun. 1966, 463.

[3] H. Schumann u. A. Roth, unveröffentlicht.

[4] Perkin-Elmer 221, in Nujolsuspension, Beckman IR 11, in Nujolsuspension zwischen Polyäthylen.

Synthese von 9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo-[a c g i]cyclododecen

Von H. A. Staab und E. Wehinger[*]

9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo-[a c g i]cyclododecen (1), das uns wegen seiner gekreuzt fixierten Dreifachbindungen interessierte^[1], konnte erhalten werden, als Bis(2-bromphenyl)acetylen bei -40°C mit n-Butyllithium metalliert und mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid cyclisiert wurde. Präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF_{254} ; Benzin, 60 bis 70 °C/Benzol 1:1) ergab (1) in farblosen Kristallen vom Fp = 221–222 °C (aus Benzin, 60 bis 70 °C). Die Struktur (1) wird durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (M^+ bei $m/e = 352$) und die Hydrierung (Pd/C, Benzin) zu 9,10,19,20-Tetrahydrotetrabenzo-[a c g i]cyclododecen^[2] bewiesen. Die bemerkenswert kurz-