

(a), X = F; (b), X = Cl

Die Produkte sind farblos und reagieren heftig mit Wasser; sie lassen sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren. Ihre Zusammensetzung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse sowie durch das Massenspektrum bewiesen. Das Massenspektrum ergibt für (2a) neben dem Molekülion $m/e = 334$ charakteristische Bruchstücke; im Falle (2b) beobachtet man neben dem Molekülion $m/e = 350$ (28.9%) die Fragmentenion $m/e = 315$ (SPFCINPF₂NPCl₂; 97.2%), 283 (PFCINPF₂NPCl₂; 33.9), 245 (SPFNPF₂NPCl; 13.3), 213 (PFNPF₂NPCl; 17.2), 200 (SPFCINPF₂; 8.3), 184 (PF₂NPCl₂; 3.3), 168 (PFCINPF₂; 8.9), 133 (PFNPF₂; 7.2), 114 (PFNPF; 9.4), 101 (PCl₂; 3.3), 85 (PFCl; 8.9), 69 (PF₂; 27.2), 66 (PCl; 2.8), 63 (SP; 4.4), 50 (PF; 5.6), 45 (PN; 2.8), 36 (HCl; 17.8), 35 (Cl; 5.0), 32 (S; 2.2), 31 (P; 1.7).

Die IR-Spektren zeigen charakteristische Absorptionen, die aber infolge Überlagerungen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. — (2a): $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1400–1300 sst; $\nu(\text{PF})$, $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{P}=\text{S})$ 960–940 sst, 900–860 sst, 780 sst, 735 sst; $\nu(\text{PCl})$ 650 sst, 615 sst und 560 m, 500 sst cm^{-1} . — (2b): $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1340–1300 sst; $\nu(\text{PF})$, $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{P}=\text{S})$ 960–940 sst, 865 sst, 730 sst; $\nu(\text{PCl})$ 645 sst, 610 sst und 495 sst cm^{-1} .

Die ¹⁹F-NMR-Spektren sind infolge ³¹P-Kopplung von höherer Ordnung. — (2a): SPF₂-Teil $\delta_F = +35.1$, PF₂-Teil $\delta_F = +67.3$ ppm; (2b): SPFCI-Teil $\delta_F = +3.7$, PF₂-Teil $\delta_F = +66.9$ ppm (CCl₃F, extern); vergleichsweise findet man bei SPF₂NPF₂NHSi(CH₃)₃ [2] für den SPF₂-Teil $\delta_F = +36.4$ und für den PF₂-Teil $\delta_F = +66.5$ ppm.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.2 mol (41.6 g) PCl₅ tropfen 0.2 mol (1a) bzw. 0.2 mol (1b) [2] unter Rühren und Erwärmen auf 60–80°C. Anschließend erhitzt man unter Rückfluß, bis das Reaktionsgemisch flüssig ist. Nach dem Entfernen des Trimethylchlor-silans im Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert.

(2a): Kp = 65°C/≈0.01 Torr, Ausbeute: 16.7 g (25%);

(2b): Kp = 96°C/≈0.01 Torr, Ausbeute: 31.7 g (45%).

Eingegangen am 22. Dezember 1969 [Z 153]

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky und
Dipl.-Chem. L. F. Grimm
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] 51. Mitteilung über Phosphorverbindungen. — 50. Mitteilung: [2].

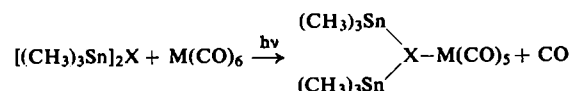
[2] H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Ber., im Druck.

Bis(trimethylstannyl)selenid und Bis(trimethylstannyl)tellurid als Liganden in Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen***)

Von Herbert Schumann und Robert Weis[*]

Kürzlich berichteten wir über die erstmalige Synthese von Pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexen mit Organosilyl-, -germyl-, -stannyl- und -plumbyl-sulfiden als sechstem Liganden [1]. Das Schwefelatom dieser Organometallsulfide ist somit basisch genug, um gegenüber den als Lewis-Säuren anzusehenden Übergangsmetallcarbonylen als σ -Donor und π -Acceptor aufzutreten. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Organometallselenide und -telluride hat nun ergeben, daß Bis(trimethylstannyl)selenid [2] und Bis(trimethylstannyl)tellurid [3] mit

Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur und UV-Bestrahlung [4] ebenfalls unter Verdrängung einer CO-Gruppe reagieren.



(1), X = Se, M = Cr

(2), X = Se, M = Mo

(3), X = Se, M = W

(4), X = Te, M = Cr

(5), X = Te, M = W

Die Produkte (1), (2) und (3) werden durch gemeinsame Bestrahlung der beiden entsprechenden Reaktanden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten; hingegen muß zur Synthese von (4) und (5) wegen der hohen Lichtempfindlichkeit von Bis(trimethylstannyl)tellurid durch UV-Bestrahlung von Cr(CO)₆ bzw. W(CO)₆ in THF zunächst die vollständige Bildung der sehr reaktionsfähigen Pentacarbonylmetall-THF-Komplexe erreicht werden, welche sodann im Dunkeln das THF gegen den neuen Liganden Bis(trimethylstannyl)tellurid austauschen.

| Verbindung | X | M | Zers.-P. (°C) | νCO (cm ⁻¹) | $\nu_{\text{as}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm ⁻¹) | $\nu_{\text{s}}\text{Sn}_2\text{X}$ [a] (cm ⁻¹) | δCH_3 [b] (Hz) |
|------------|----|----|---------------|------------------------------------|--|---|------------------------------|
| (1) | Se | Cr | 84 | 2060 1984 1936 1914 | 218 | 185 | -14 |
| (2) | Se | Mo | 86 | 2080 1998 1970 1925 | 207 | 164 | -11 |
| (3) | Se | W | 107 | 2070 1986 1934 1914 | 218 | 183 | -10.5 |
| (4) | Te | Cr | 73 | 2085 1970 1944 1935 | 162 | 125 | + 7 |
| (5) | Te | W | 71 | 2069 1984 1934 1919 | 164 | 122 | + 7.5 |

[a] Raman-Spektrum; wir danken Herrn Doz. Dr. E. Lindner, Erlangen, für die Aufnahme der Spektren.

[b] 5-proz. Lösung in Benzol, gegen TMS extern.

Alle Verbindungen sind leuchtend gelb und empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser; ihre thermische Beständigkeit reicht an die der analogen Organometallsulfid-Komplexe heran. Die IR-Spektren der in Cyclohexan gelösten Verbindungen zeigen vier CO-Valenzschwingungen. Dieser Befund ist zunächst weder mit der Lokalsymmetrie C_{4v} für die (CO)₅MX-Gruppierung (3νCO), noch mit der Symmetrie C_s für das gesamte (CO)₅MXSn₂-Gerüst (5νCO; bei einer mit Sicherheit auszuschließenden sp²-Hybridisierung am Atom X) im Einklang. Wie aus den Frequenzwerten der CO-Valenzschwingungen hervorgeht, ist der Einfluß der Chalkogenidliganden auf die Bandenlage dieser Schwingungen sehr gering, so daß bei der Betrachtung der CO-Valenzschwingungen durchaus eine C_{4v}-Symmetrie für die Gruppierung (CO)₅MX anzunehmen ist; unter dem Einfluß der symmetrierniedrigenden Liganden wird dann allerdings die Entartung der E₁-Schwingung aufgehoben [5].

Die Existenzfähigkeit und die bemerkenswerte Stabilität der Verbindungen (1)–(5) demonstriert, daß auch Organozinn-selenide und Organozinn-telluride in gleicher Weise wie Diorganozinn-selenide oder -telluride trotz ihrer geringen Basizität

zur Bildung von σ -Donor- π -Acceptor-Komplexen befähigt sind. Die Blockierung eines der beiden freien Elektronenpaare am Chalkogenatom bewirkt keineswegs eine zur Spaltung der Zinn-Chalkogen-Bindung führende Bindungsschwächung.

Arbeitsvorschrift:

In einer Bestrahlungsapparatur (Quarztauchschacht, Argon-Gegenstrom) werden 10 mmol Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram und 10 mmol Bis(trimethylstannyl)selenid in 50 ml über CaH_2 getrocknetem THF gelöst. Unter Rühren bestrahlt man die Lösung mit einem Hg-Hochdruckbrenner^[4]. Leichter Unterdruck in einem zur Messung der CO-Entwicklung angeschlossenen Gasometer begünstigt die Reaktion, die nach 3 Std. Bestrahlungsdauer beendet ist; die Lösung hat sich orange-gelb gefärbt. Zur Synthese von (4) und (5) werden erst nach analog durchgeführter Bestrahlung von 10 mmol Hexacarbonylchrom bzw. Hexacarbonylwolfram 10 mmol Bis(trimethylstannyl)tellurid zugegeben, und die Reaktionsmischung wird weitere 2 Std. bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lassen sich die Reaktionsprodukte (in allen Fällen hellgelbe Pulver; Ausbeuten 80–90%) aus Pentan bei -40°C umkristallisieren.

Eingegangen am 15. Januar 1970 [Z 160]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und cand. phil. R. Weis
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, O. Stelzer u. W. Gick, *Angew. Chem.* 81, 256 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 271 (1969); H. Schumann, W. Gick u. R. Weis, *Proc. IV int. Conf. organometallic Chem.*, Bristol 1969, U 4.

[2] I. Ruidisch u. M. Schmidt, *J. organometallic Chem.* 1, 160 (1963).

[3] H. Schumann u. B. Jutzi, unveröffentlicht (Kp = $103^\circ\text{C}/0.1$ Torr).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

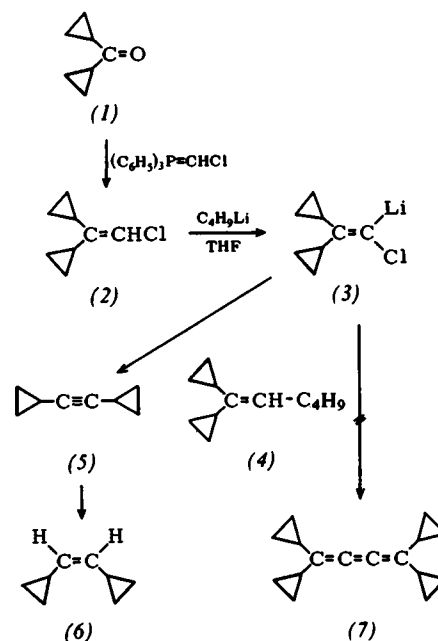
[5] E. O. Fischer u. R. Aumann, *Angew. Chem.* 79, 900 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 879 (1967); S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5573 (1967).

Dicyclopropylacetylen durch Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

Von Gert Köbrich und Dieter Merkel[*][**]

Dicyclopropylketon (1) überführten wir durch Chlorolefinierung in 1-Chlor-2,2-dicyclopropyläthylen (2)^[1], dessen Umsetzung mit *n*-Butyllithium in THF zwischen -110 und $+20^\circ\text{C}$ das bislang unbekannte Dicyclopropylacetylen (5) als beständige, farblose Flüssigkeit ergab, daneben 1,1-Dicyclopropyl-1-hexen (4). Durch katalytische Hydrierung des Acetylens (5) mit Lindlar-Katalysator entstand praktisch quantitativ und stereospezifisch *cis*-1,2-Dicyclopropyläthylen (6)^[2].

Die mutmaßliche Carbenoid-Zwischenstufe (3) wurde bisher wohl deshalb nicht gefaßt, weil die elektronendrückenden und sperrigen Cyclopropylgruppen einerseits die Metallierung von (2) verlangsamten, zum anderen den Zerfall von (3) beschleunigten^[3]. Interessant ist die Tatsache, daß (3) keine dimerisierende α -Eliminierung zum Butatrien (7) eingeht, wie sie bei analogen β,β -Dialkylderivaten unter ähnlichen Bedingungen beobachtet wird^[3a], sondern wegen der „olefinähnlichen“ dreigliedrigen Ringe^[4] eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung erleidet, die für ungesättigte β -Substituenten (Aryl-^[5], Alkenyl- und Alkynylgruppen^[3b]) typisch ist.



| Verb. | Ausb. (%) | Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) | n_D^{20} | IR (cm^{-1}) [a] | NMR [b] |
|-------|-----------|-------------------------------------|------------|---|--|
| (2) | 71 | 70/13 | 1.5028 | 3080 u. 3005 (C-H); 1620 (C=C) | 4.24 (1 = C-H/s); 7.7–8.3 (1 <i>cis</i> -Allyl-H/m); 8.8–9.7 (9 H/m) |
| (4) | 10 [c] | 95/13 | 1.4725 | 3075, 3000 u. 2955–2855 (C-H); 1650 (C=C) | 4.95 (1 = C-H/t); 7.7–9.8 (19 H/m) |
| (5) | 83 [c] | 151/760 | 1.4900 | 3080 u. 3000 (C-H); 2200 (C \equiv C, Raman-Bande) | 8.6–9.3 (2 H/m); 9.3–9.6 (8 H/m) |
| (6) | 97 [d] | 140/760 | 1.4803 | 3070 u. 3000 (C-H); 1690 u. 1660 (C=C) 1043, 1015, 949 u. 886 | 5.38 (2 = C-H) u. 8.41 (2 Allyl-H) als A ₂ B ₂ -System; 9.05–9.9 (8 H/m) |

[a] Messung an Kapillarfäden. [b] τ -Skala; Messung in CCl_4 mit TMS als innerem Standard. [c] Bezogen auf (2). [d] Bezogen auf (5).

Arbeitsvorschrift:

100 mmol (2), das nach allgemeiner Vorschrift^[6] aus (1) bereitet und destillativ (Drehbandkolonne) gereinigt war, setzte man in 200 ml THF oder THF/Äther/Petroläther ($50-70^\circ\text{C}$) (4 : 1 : 1) („Trapp-Mischung“)^[3a] bei 20°C unter Inertgas mit 120 mmol petrolätherischem Butyllithium um und rührte die Mischung über Nacht weiter. Das nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung anfallende Rohprodukt enthielt (5) und (4) in 83% bzw. 10% Ausbeute (bezogen auf (2), gaschromatographisch ermittelt), die nach fraktionierender Destillation an einer Drehbandkolonne in ca. 97-proz. Reinheit und nach präparativ-gaschromatographischer Trennung (6m-Säule SE 30) frei von Verunreinigungen isoliert wurden. Die Hydrierung von 10 mmol (5) mit 0.5 g Lindlar-Katalysator und 0.2 g Chinolin^[7] in einer Schüttelente (70 min bei 20°) ergab 97% (6) neben 3% tiefersiedenden Produkten, die man präparativ-gaschromatographisch entfernte.

Eingegangen am 31. Januar 1970 [Z 150]

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. D. Merkel
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße