

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 Fragmentionen $m/e = 315$ ($\text{SPFCINPF}_2\text{NPCl}_2$; 97.2 %), 283 ($\text{PFCINPF}_2\text{NPCl}_2$; 33.9), 245 ($\text{SPFNPF}_2\text{NPCl}$; 13.3), 213 ($\text{PFNPF}_2\text{NPCl}$; 17.2), 200 (SPFCINPF_2 ; 8.3), 184 (PF_2NPCl_2 ; 3.3), 168 (PFCINPF_2 ; 8.9), 133 (PFNPF_2 ; 7.2), 114 (PFNPF ; 9.4), 101 (PCl_2 ; 3.3), 85 (PFCI ; 8.9), 69 (PF_2 ; 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 st, 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 ^{19}F -NMR-Spektren sind infolge ^{31}P -Kopplung von höherer Ordnung. — (2a): SPF_2 -Teil $\delta_{\text{F}} = +35.1$, PF_2 -Teil $\delta_{\text{F}} = +67.3$ ppm; (2b): SPFCl -Teil $\delta_{\text{F}} = +3.7$, PF_2 -Teil $\delta_{\text{F}} = +66.9$ ppm (CCl_3F , extern); vergleichsweise findet man bei $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^[2] für den SPF_2 -Teil $\delta_{\text{F}} = +36.4$ und für den PF_2 -Teil $\delta_{\text{F}} = +66.5$ ppm.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.2 mol (41.6 g) PCl_5 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): $K_p = 65^\circ\text{C}/\approx 0.01$ Torr, Ausbeute: 16.7 g (25 %);

(2b): $K_p = 96^\circ\text{C}/\approx 0.01$ 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].

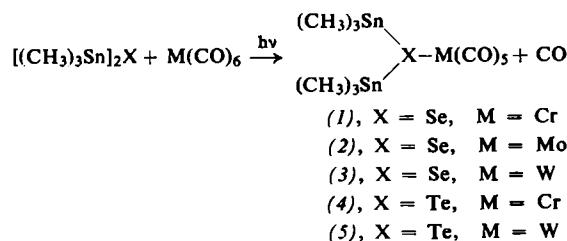
[2] H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Ber., im Druck.

Bis(trimethylstannylylselenid und Bis(trimethylstannylyltellurid 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-, -stannylyl- 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 Organometall-selenide und -telluride hat nun ergeben, daß Bis(trimethylstannylylselenid)^[2] und Bis(trimethylstannylyltellurid)^[3] mit

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



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 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ 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(trimethylstannylyltellurid austauschen.

| Verbindung | X | M | Zers.-P. (°C) | ν_{CO} (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 | 218 | 185 | -14 |
| | | | | 1984 | | | |
| | | | | 1936 | | | |
| | | | | 1914 | | | |
| (2) | Se | Mo | 86 | 2080 | 207 | 164 | -11 |
| | | | | 1998 | | | |
| | | | | 1970 | | | |
| | | | | 1925 | | | |
| (3) | Se | W | 107 | 2070 | 218 | 183 | -10.5 |
| | | | | 1986 | | | |
| | | | | 1934 | | | |
| | | | | 1914 | | | |
| (4) | Te | Cr | 73 | 2085 | 162 | 125 | + 7 |
| | | | | 1970 | | | |
| | | | | 1944 | | | |
| | | | | 1935 | | | |
| (5) | Te | W | 71 | 2069 | 164 | 122 | + 7.5 |
| | | | | 1984 | | | |
| | | | | 1934 | | | |
| | | | | 1919 | | | |

[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 $(\text{CO})_5\text{MX}$ -Gruppierung (3vCO), noch mit der Symmetrie C_s für das gesamte $(\text{CO})_5\text{MXSn}_2$ -Gerüst (5vCO; bei einer mit Sicherheit auszuschließenden sp^2 -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 $(\text{CO})_5\text{MX}$ anzunehmen ist; unter dem Einfluß der symmetrierniedrigenden Liganden wird dann allerdings die Entartung der E_1 -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 Diorganylselenide 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 (Quarzauchschatz, Argon-Gegenstrom) werden 10 mmol Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram und 10 mmol Bis(trimethylstannylyl)selenid in 50 ml über CaH_2 getrocknetem THF gelöst. Unter Röhren 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 orangegelb gefärbt. Zur Synthese von (4) und (5) werden erst nach analog durchgeführter Bestrahlung von 10 mmol Hexacarbonylchrom bzw. Hexacarbonylwolfram 10 mmol Bis(trimethylstannylyl)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 ($K_p = 103^\circ\text{C}/0.1$ Torr).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

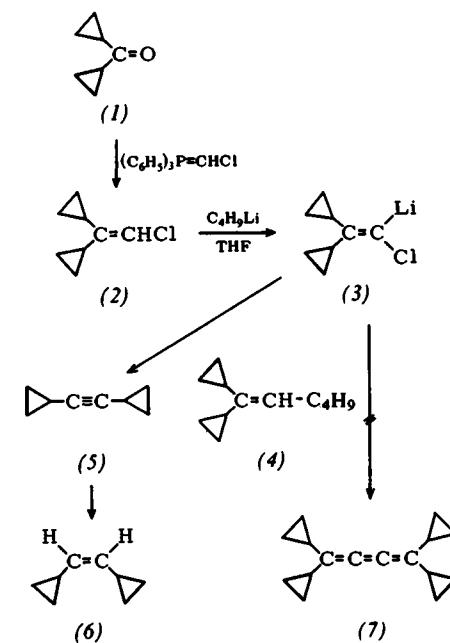
[5] E. O. Fischer u. R. Aumann, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967); S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. 89, 5573 (1967).

Dicyclopropylacetylen durch Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

Von Gert Köbrich und Dieter Merkel^{[*][**]}

Dicyclopropylketon (1) überführten wir durch Chlorolefinierung in 1-Chlor-2,2-dicyclopropylythylen (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 Acetylen (5) mit Lindlar-Katalysator entstand praktisch quantitativ und stereospezifisch *cis*-1,2-Dicyclopropylythylen (6)^[2].

Die mutmaßliche Carbenoid-Zwischenstufe (3) wurde bisher wohl deshalb nicht gefaßt, weil die elektronendrückenden und sperrigen Cyclopropylgruppen einerseits die Metallierung von (2) verlangsamen, zum anderen den Zerfall von (3) beschleunigen^[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 Alkinylgruppen^[3b]) typisch ist.



| Verb. | Ausb. (%) | K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) | 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 (I = C—H); 7.7–8.3 (I <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 (I = C—H); 7.7–9.8 (19 H/m) |
| (5) | 83 [c] | 151/760 | 1.4900 | 3080 u. 3000 (C—H); 2200 (C≡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_2B_2 -System; 9.05–9.9 (8 H/m) |

[a] Messung an Kapillarfilmen. [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°C) (4 : 1 : 1) („Trapp-Mischung“)^[3a] bei 20°C unter Inertgas mit 120 mmol petrolyätherischem 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 (6-m-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°C) 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