

gnal bei $\tau = 6.23$, worauf bei tieferer Temperatur die für (3) erwarteten Signale bei $\tau = 5.75, 5.90$ und 6.30 (1:1:2, Halbwertsbreite bei -95°C noch 4 Hz) erkennbar wurden. Demnach unterliegt (3) bereits bei -65°C einem raschen Austauschprozeß ($k > 60\text{ s}^{-1}$) aller Methoxy-Gruppen. Dies beruht nicht auf einer vollständigen Reversibilität der Cycloaddition, denn es ließ sich aus Lösungen von (3) kein Tetramethoxy-allyl (1) abfangen: Nach Versetzen einer Lösung von (3) mit Phenylisocyanat wurde das Addukt (3) unverändert wiedergewonnen, während (1) unter diesen Bedingungen glatt (4) ergibt. Umgekehrt reagierte (4) nicht mit Tetra-cyanäthylen. Ebenso wenig erhielt man nach Versetzen einer Lösung von (3) mit Methanol Orthomalonsäure-hexamethylester^[2], vielmehr wurde dabei der 1,4-Dipol (2) zu (5) methanolysiert^[1], wie die NMR-Spektren der Lösung nach Versetzen mit CH_3OH [τ bei $\tau = 4.83, 6.11, 6.13$ und 6.67 , (1:3:3:9)] oder CD_3OD [τ bei $\tau = 6.11, 6.13$ und 6.67 (3:3:6)] nahelegen. Demnach ist das Gleichgewicht zwischen (3) und (2) bei Raumtemperatur voll eingestellt, während sich ein Zerfall von (2) in die Komponenten nicht nachweisen ließ.

Das Gleichgewicht zwischen (2) und (3) liegt weitgehend auf der Seite von (3). Dies folgt aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methoxy-Signale in CD_2Cl_2 der äquilibrierenden Mischung ($\tau = 6.16$) mit dem Mittelwert der Signale von (3) bei -95°C ($\tau = 6.06$) und der des Tetramethoxy-allyl-Kations ($\tau = 5.75, \text{CHCl}_3$).

Eingegangen am 20. Juli 1970 [Z 237]

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Lehrstuhl III für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7
Dipl.-Ing. W. Schäfer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] Über völlig reversible zweistufige Cycloadditionen berichten z. B. R. Huisgen, A. Feiler u. P. Otto, Chem. Ber. 102, 3405 (1969).

[2] R. W. Hoffmann u. U. Bressel, Angew. Chem. 79, 823 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 808 (1967).

[3] W. Schäfer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1970.

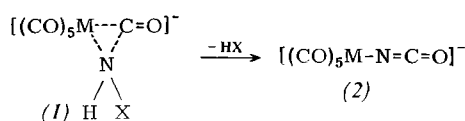
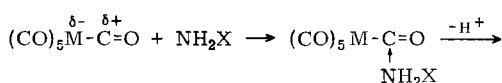
[4] Aus (1) und Fluorschwefelsäure in Chloroform erzeugt.

Hofmann- und Lossen-Umlagerung an Carbonylmetall-Komplexen

Von Wolfgang Beck und Boris Lindenberg^[*]

Die Reaktionen von Carbonylmetall-Komplexen, bei denen im ersten Reaktionsschritt ein Nucleophil am positivierten C-Atom eines CO-Liganden angreift, umfassen die Umsetzungen mit Alkyl- und Aryllithiumverbindungen^[1], Hydroxid- und Alkoxid-Ionen^[2], Ammoniak^[3] und Aminen^[4], Hydrazin^[5] sowie mit dem Azid-Ion^[6]. Letztere Reaktionen der Hexacarbonylderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram mit N_3^- oder N_2H_4 führen zu Isocyanato-Komplexen als stabile Endprodukte.

Wie wir nun fanden, bilden sich Isocyanatopentacarbonylmetallate(0) $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{NCO})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) unter milden Bedingungen (20°C) auch bei der Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_6$ mit Hydroxylamin und Chloramin. Dabei ist folgender Reaktionsmechanismus anzunehmen:



X = OH, Cl

Die Zwischenstufen (1), die als Hydroxamsäure $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHOH}$ bzw. N-Halogenensäureamid $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHCl}$ ($\text{R} = \text{M}(\text{CO})_5$) aufgefaßt werden können, stabilisieren sich unter H_2O - bzw. HCl -Abspaltung zum Isocyanato-Komplex: Dies entspricht der Umlagerung beim Lossen-Abbau von Hydroxamsäuren bzw. beim Hofmann-Abbau von Carbonsäureamiden, so wie die Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ mit N_3^- ^[6] dem Curtius-Abbau von Carbonsäureaziden an die Seite zu stellen ist. Im Gegensatz zu organischen Isocyanaten, die mit Wasser und Alkoholen primäre Amine bzw. Urethane ergeben, sind die Isocyanato-Komplexe solvolysenbeständig.

Bei längerer Reaktionsdauer wirkt Hydroxylamin sowie Chloramin oxidierend auf die Hexacarbonyl unter Bildung von CO_2 und Metalloxiden. Ferner wurde als Nebenprodukt $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ nachgewiesen; Ammoniak entsteht in diesem Fall durch Reduktion oder Disproportionierung von Hydroxylamin. Auch andere Carbonylmetallverbindungen, z. B. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, reagieren mit NH_2OH zu Isocyanato-Komplexen.

Arbeitsvorschrift:

Beim Vereinigen der Suspension des Hexacarbonylmetall-Komplexes in Äthanol mit einer äthanolischen Lösung von Hydroxylamin oder Chloramin (Molverhältnis $\text{M}(\text{CO})_6:\text{NH}_2\text{X} = 1:4$) wird das Gemisch sofort gelb. Schon nach einigen Minuten können aus der filtrierten Lösung mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ die Tetraphenylarsoniumsalze von (2)^[6] durch Zugabe von Wasser gefällt werden.

Eingegangen am 25. Mai 1970 [Z 241]

[*] Prof. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. B. Lindenberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[2] Th. Kruck, M. Höfler u. M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964); 99, 1153 (1966).

[3] H. Behrens, E. Ruyter u. H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 349, 241 (1967); H. Behrens, E. Lindner u. P. Pässler, ibid. 365, 137 (1969).

[4] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 4839 (1966); L. Busetto u. R. J. Angelici, Inorg. chim. Acta 2, 391 (1968).

[5] R. J. Angelici u. L. Busetto, J. Amer. chem. Soc. 91, 3197 (1969).

[6] W. Beck u. H. S. Smedal, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966); W. Beck, H. Werner, H. S. Smedal u. H. Engelmann, Chem. Ber. 101, 2143 (1968); Inorg. chim. Acta 3, 331 (1969).

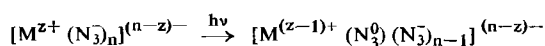
Azido-Metall-Komplexe als N_3 -Quelle

Von Wolfgang Beck und Karl Schorpp^[*]

Die tiefroten Lösungen von Tetraphenylarsonium-Salzen mit den Komplexanionen $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[1] in Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid werden bei Einwirkung von diffusem Tageslicht rasch farblos, wobei das Zentralmetallion unter Bildung von Gold(I)- bzw. Blei(II)-Komplexen reduziert wird und Stickstoff als Oxidationsprodukt des Azid-Liganden entsteht:



Die Farbe dieser Au^{III} - und Pb^{IV} -Komplexe ist durch CT-Übergänge bedingt, die als Elektronenübergänge vom Azid-Liganden zum Metall aufgefaßt werden können^[1]. Der Bildung von Stickstoff geht folgender Primärprozeß^[2] voraus:



An Tetrachloraurat (III) konnte entsprechend diesem Schema eine Einelektronen-Reduktion über Au^{II} nachgewiesen werden^[3].

Wir versuchten durch Abfangreaktionen mit Olefinen das zu erwartende N_3^0 nachzuweisen. Hierzu wurde $AsPh_4[Au(N_3)_4]$ in Acrylnitril, Acrylsäureäthylester oder Acrolein gelöst und der Reaktionsverlauf IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt. In den IR-Spektren der Lösungen treten am Tageslicht unter Abnahme der Intensität der $\nu_{as}N_3$ -Banden des Komplexes $[Au(N_3)_4]^-$ die charakteristischen Absorptionen organischer Azide auf (Tabelle 1).

Tabelle 1. $\nu_{as}N_3$ -Banden der organischen Azide, die sich aus Azido-Komplexen und Olefinen bilden.

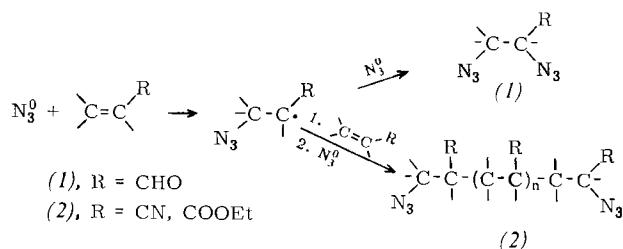
Olefin	$\nu_{as}N_3(cm^{-1})[a]$
Acrylnitril	2112
Äthylacrylat	2132, 2107
Acrolein	2157, 2110
Cyclohexan	2141, 2114

[a] Die $\nu_{as}N_3$ -Banden der Azido-Komplexe ($\approx 2030\text{ cm}^{-1}$) unterscheiden sich deutlich von denen der organischen Azide.

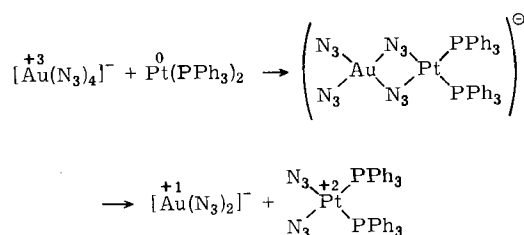
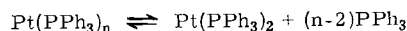
Im 1H -NMR-Spektrum nimmt bei Lichteinwirkung die Intensität der Signale der olefinischen Protonen ab, während gleichzeitig neue Linien aliphatischer Protonen erscheinen. Mit $[AsPh_4]_2[Pb(N_3)_6]$ und Acrylnitril oder Acrolein entstehen die gleichen Produkte.

Bei längerer Lichteinwirkung auf die Lösungen von $AsPh_4[Au(N_3)_4]$ in den genannten Olefinen wird Au^{III} bis zum Metall reduziert; speziell mit Acrolein erhält man schon nach einigen Stunden bei Raumtemperatur einen zusammenhängenden Goldfilm an der Wand des Reaktionsgefäßes.

Bei der photochemischen Umsetzung der Azido-Komplexe mit Acrylsäureäthylester oder Acrylnitril tritt Polymerisation ein^[4]. Für einen Radikalkettenmechanismus mit N_3^0 als Kettenstarter spricht dabei die Stabilität der Lösungen im Dunkeln und die Beobachtung, daß die Polymerisation an der dem Licht zugewandten Seite des Reaktionsgefäßes einsetzt. Folgender Reaktionsverlauf ist mit den experimentellen Daten vereinbar^[5]:



Die Reaktion von $AsPh_4[Au(N_3)_4]$ mit Cyclohexen in THF führt dagegen vermutlich — analog zur Reaktion von Cyclohexen mit *N*-Bromsuccinimid oder hochverdünntem Brom — nicht zur Addition an die Doppelbindung, sondern zur Substitution in Allylstellung: im Massenspektrum der Reaktionslösung wurde das Signal des Molekülions von Diazidocyclohexen festgestellt.



Eine N_3 -Gruppen-Übertragung erfolgt auch bei der Reaktion von $Pt(PPh_3)_n$ ($n = 3, 4$) mit $AsPh_4[Au(N_3)_4]$ in THF/Benzol. Formal wirkt hier N_3 als Pseudohalogen in einer oxidati-

ven Additionsreaktion analog den Umsetzungen von Halogenen^[6] oder Dicyan^[7] mit $Pt(PPh_3)_n$. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion jedoch nach einem Brückenmechanismus^[8].

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 242]

[*] Prof. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. K. Schorpp
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] W. Beck u. W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 169 (1967); W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöhlmann, E. Schuierer u. K. Feldl, Chem. Ber. 100, 2335 (1967).

[2] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. N.F. 11, 65 (1957).

[3] R. L. Rich u. H. Taube, J. physik. Chem. 58, 6 (1954).

[4] Unabhängig von uns berichteten C. Bartocci u. F. Scandola, Chem. Commun. 1970, 531, über die photochemische Zersetzung von $[Pt(dien)N_3]NO_3$ mit UV-Licht, wobei zugesetztes Acrylamid in wäßriger Lösung polymerisiert, was von den Autoren als Beweis für das Auftreten von N_3 -Radikalen angeführt wurde.

[5] H. Schäfer, Angew. Chem. 82, 134 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 158 (1970), konnte durch Elektrolyse von NaN_3 in Essigsäure N_3 -Gruppen an Olefine addieren, wobei Azidoalkane entstehen.

[6] R. Ugo, Coordinat. Chem. Rev. 3, 319 (1968).

[7] B. J. Argento, P. Fitton, J. E. McKeon u. E. A. Rick, Chem. Commun. 1969, 1427.

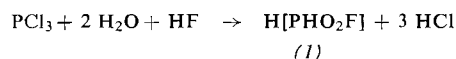
[8] H. Taube u. H. Myers, J. Amer. chem. Soc. 76, 2103 (1954); R. Snellgrove u. E. L. King, ibid. 84, 4609 (1962).

Einfache Synthese der Fluorophosphor(III)-säure, $H[PHO_2F]$ ***

Von Hans Falius^[*]

Während die sich von der Orthophosphorsäure ableitenden Fluorosäuren, $H_2[PO_3F]$ und $H[PO_2F_2]$, schon lange bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, die Fluorophosphor(III)-säure (fluorophosphorige Säure), $H[PHO_2F]$ (1), rein zu isolieren. Im Hydrolyseprodukt von PF_3 sowie in wäßriger Lösung von $H_2[PHO_3]$ und HF konnten Blaser und Worms^[1] die Bildung von (1) aufgrund des Reaktionsverhaltens nachweisen. Centofanti und Parry^[2] erhielten Milligrammengen der Säure, verunreinigt mit PF_3 , bei der Dismutierung von flüssigem $PHOF_2$. Hingegen scheint das von Heinz und Röhrner^[3] aus P_4O_6 und HF dargestellte Addukt nicht $H[PHO_2F] \cdot H_2O$, sondern $HF \cdot H_2[PHO_3]$ zu sein^[4].

Die sechsatomige Verbindung (1) hat als erste nur je ein an dasselbe Phosphoratom gebundenes H- und F-Atom. Sie entsteht rasch nach



Die Bildung von $H_2[PHO_3]$ (2) und $H_2[P_2H_2O_5]$ (3) als Nebenprodukte dieser Umsetzung läßt sich nicht unterdrücken. Bei Verwendung von DF und D_2O erhält man die deuterierte Säure, $D[PDO_2F]$ (4).

Die Säure (1) ist bei Raumtemperatur flüssig ($d_4^{20} = 1.587\text{ g cm}^{-3}$; $n_D^{20} = 1.3682$). Beim Erwärmen zersetzt sie sich ab $\approx 70^\circ\text{C}$ unter Aufschäumen (Phosphinbildung); beim Abkühlen erstarrt sie bei $\approx -100^\circ\text{C}$ zu einem Glas. Aus wenigen Dampfdruckwerten im Bereich $0-30^\circ\text{C}$ wurde auf $K_p = 209^\circ\text{C}$ extrapoliert. Die Verdampfungsenthalpie beträgt $\Delta H_{298} = 8300\text{ cal mol}^{-1}$, die Verdampfungsentropie $\Delta S_{298} = 17.2\text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Demnach tritt im Dampfzustand Assoziation auf.

(1) wird in wäßriger Lösung hydrolysiert, so daß es nicht gelingt, auf diesem Wege Salze herzustellen. In nichtpolaren Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich. Durch Umsetzung ätherischer Lösungen von (1) bzw. (4) und LiBr konnten vorerst $Li[PHO_2F]$ (5) und $Li[PDO_2F]$ (6) glatt erhalten werden.