

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. $\nu_{\text{AS}}\text{N}_3$ -Banden der organischen Azide, die sich aus Azido-Komplexen und Olefinen bilden.

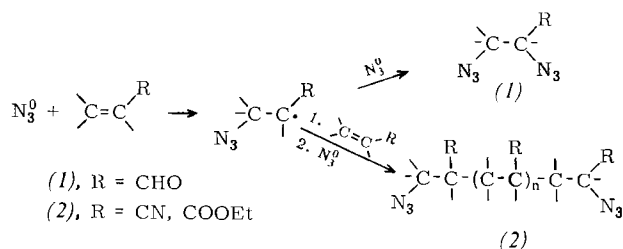
Olefin	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3(\text{cm}^{-1})[\text{a}]$
Acrylnitril	2112
Äthylacrylat	2132, 2107
Acrolein	2157, 2110
Cyclohexan	2141, 2114

[a] Die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Banden der Azido-Komplexe ($\approx 2030\text{ cm}^{-1}$) unterscheiden sich deutlich von denen der organischen Azide.

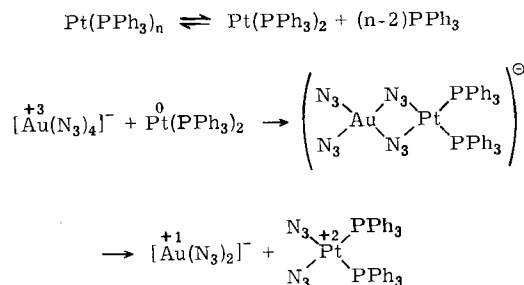
Im ^1H -NMR-Spektrum nimmt bei Lichteinwirkung die Intensität der Signale der olefinischen Protonen ab, während gleichzeitig neue Linien aliphatischer Protonen erscheinen. Mit $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ und Acrylnitril oder Acrolein entstehen die gleichen Produkte.

Bei längerer Lichteinwirkung auf die Lösungen von $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ 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 $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ 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 Moleküliions von Diazidocyclohexen festgestellt.



Eine N_3 -Gruppen-Übertragung erfolgt auch bei der Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$ ($n = 3, 4$) mit $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ 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 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$. 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

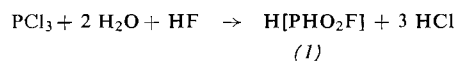
- [1] *W. Beck u. W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 169 (1967); W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöhlmann, E. Schuierer u. K. Feldt, Chem. Ber. 100, 2335 (1967).*
- [2] *H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. N.F. 11, 65 (1957).*
- [3] *R. L. Rich u. H. Taube, J. physic. Chem. 58, 6 (1954).*
- [4] Unabhängig von uns berichteten *C. Bartocci u. F. Scandola, Chem. Commun. 1970, 531*, über die photochemische Zersetzung von $[\text{Pt}(\text{dien})\text{N}_3]\text{NO}_3$ 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, $\text{H[PHO}_2\text{F]}^{[**]}$

Von *Hans Falius*^[*]

Während die sich von der Orthophosphorsäure ableitenden Fluorosäuren, $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$ und $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$, schon lange bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, die Fluorophosphor(III)-säure (fluorophosphorige Säure), $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}]$ (1), rein zu isolieren. Im Hydrolyseprodukt von PF_3 sowie in wässriger Lösung von $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ 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 Röhner*^[3] aus P_4O_6 und HF dargestellte Addukt nicht $\text{H}[\text{PHO}_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{HF} \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$ zu sein^[4].

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



Die Bildung von $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ (2) und $\text{H}_2[\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5]$ (3) als Nebenprodukte dieser Umsetzung läßt sich nicht unterdrücken. Bei Verwendung von DF und D_2O erhält man die deuterierte Säure, $\text{D}[\text{PDO}_2\text{F}]$ (4).

Die Säure (I) 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 $0\text{--}30^\circ\text{C}$ 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[PHO₂F] (5) und Li[PDO₂F] (6) glatt erhalten werden.

In den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren (externe Standards: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, CF_3COOH , 85-proz. H_3PO_4) von (1) (vgl. [2]) tritt — entsprechend einem AMX-System — je ein Dublett eines Dubletts auf, im ^1H -Spektrum erscheint zusätzlich ein Singulett-Signal für das OH-Proton.

^1H -NMR: $\delta_{\text{HP}} = -7.89$, $\delta_{\text{HO}} = -14.2$ ppm; $J_{\text{HP}} = 779$, $J_{\text{HF}} = 113$ Hz.

^{19}F -NMR: $\delta = -15.5$ ppm; $J_{\text{FP}} = 1032$, $J_{\text{FH}} = 115$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta = -2.97$ ppm; $J_{\text{PH}} = 785$, $J_{\text{PF}} = 1032$ Hz.

Die Spektren von (4) zeigen je ein Dublett von Triplets mit ^{19}F -NMR: $\delta = -14.6$ ppm; $J_{\text{FP}} = 1030$, $J_{\text{FD}} = 17.3$ Hz und ^{31}P -NMR: $\delta = +2.1$ ppm; $J_{\text{PD}} = 119$, $J_{\text{PF}} = 1027$ Hz.

IR- und Raman-Spektren:

H[PHO ₂ F] (1) Raman	D[PDO ₂ F] (4) Raman	Li[PHO ₂ F] (5) IR	Li[PDO ₂ F] (6) IR
2510 st (p) vPH	1828 st (p) vPD	2462 sst vPH	1747 st vPD
1020 st (p) vPO	1040 st (p) vPO	1247 sst $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$	1241 sst $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$
996 st (p) δHP	947 m (p) vP-OD	1137 sst $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$	1140 sst $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$
952 m (p) vP-OH	890 st (p) vPF	1053 st δHP	855 sst vPF
884 sst (p) vPF	743 st δDP	1010 sst δHP	776 st δDP
524 st	645 s	857 sst vPF	742 st δDP
427 st	583 s	565 st	560 st
412 st	505 st (p)	479 st δ	478 st δ
	408 st	372 st	381 st

vPH hat in (1) eine bemerkenswert hohe Frequenz; PHOF₂ weist einen ähnlich hohen Wert von 2503 cm^{-1} auf [2].

Arbeitsvorschrift:

Zu 27.5 g (0.2 mol) PCl_3 in 30 ml wasserfreiem Äther wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 10.0 g 40-proz. HF (0.2 mol) in 80 ml Äther getropft. Die Trocknung des Äthers ist zur Kontrolle der Wassermenge notwendig. Nach Entfernen von Äther und HCl bei vermindertem Druck fraktioniert man das zurückbleibende Öl, ein Gemisch aus (1), (2) und (3) im Hochvakuum unterhalb 50°C : (1) kondensiert in einer Kühlfalle bei -23°C (CCl_4 fest/flüssig). Nach zweimal wiederholter Destillation unter gleichen Bedingungen, am einfachsten in hintereinandergeschalteten Fällen, beträgt die Ausbeute $\approx 5\text{ g}$ (30 %).

Eingegangen am 26. Mai 1970 [Z 239]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Falius
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Postfach (TU): 7050

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

[1] B. Blaser u. K.-H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 360, 117 (1968).

[2] L. F. Centofanti u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 7, 1005 (1968).

[3] D. Heinz u. M. Röhner, Z. Chem. 9, 113 (1969).

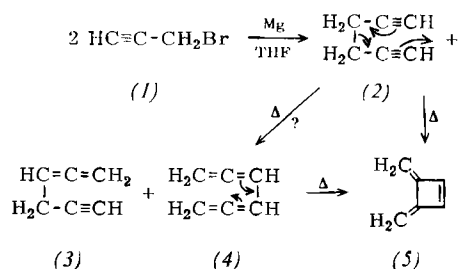
[4] H. Falius, D. Mootz u. H. Altenburg, Angew. Chem. 82, 443 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 459 (1970).

1,2,4,5-Hexatetraen (Biallenyl)

Von Henning Hopf[*]

Bei der Reaktion von Propargylbromid (1) mit Magnesium in Tetrahydrofuran entstehen 1,5-Hexadiin (2), 1,2-Hexadien-5-in (3) und 1,2,4,5-Hexatetraen (Biallenyl) (4) [1]. Von diesen Produkten wurde bisher nur (2) genau charakterisiert.

Wir konnten jetzt beim Arbeiten nach der Vorschrift von Groizeleau-Miginlac [1d] 1,2,4,5-Hexatetraen (4) isolieren und thermisch zu 3,4-Dimethylen-cyclobuten (5) isomerisieren.



Das Gemisch der aus (1) erhaltenen C_6H_6 -Isomeren besteht nach dem Gaschromatogramm aus 60 % (2), 25 % (3) und 15 % (4). Präparativ an einer DBP-Säule bei 30°C und einer Carbowax-Säule bei 60°C rein abgetrenntes 1,2,4,5-Hexatetraen (4) ($n_D^{20} = 1.5356$) kristallisiert bei -78°C in Nadeln vom Fp = -36°C . Es ist bei dieser Temperatur einige Stunden haltbar. Bei Raumtemperatur verfärbt es sich unter Abscheidung eines braungelben, polymeren Materials. Lösungen in Tetrahydrofuran, Diäthyläther oder Pentan sind bei -35°C monatelang beständig.

Die Spektren zeigen die für Allene typischen Merkmale; NMR (δ , ppm): 4.92 (4 H/m); 5.63 (2 H/m); IR (CCl_4): 1951 und 851 cm^{-1} (keine Banden bei 3300 und 2100 cm^{-1}); UV (n-Hexan): Schulter bei 225 nm ($\epsilon = 15000$); Massenspektrum: m/e = 78 (M), 63, 51, 39 [2].

1,2,4,5-Hexatetraen (4) ist als Zwischenstufe der thermischen Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (2) zu 3,4-Dimethylen-cyclobuten vorgeschlagen worden [3–5]. Wir fanden, daß (4) bei der Pyrolyse ($200 \pm 1^\circ\text{C}/35\text{–}65\text{ Torr}$, 15 min) quantitativ in (5) übergeht. Das analoge Verhalten einiger substituierter 1,2,4,5-Hexatetraene ist bekannt [3, 6]. Das Gaschromatogramm des frischen Pyrolysats zeigt nur ein Signal. Retentionszeit und Massenspektrum stimmen mit denen von authentischem (5) überein [2].

Die Halbwertszeit für die Umwandlung von (4) in (5) bei $151 \pm 1^\circ\text{C}$ beträgt ca. 10 min. Für die Isomerisierung von (2) zu (5) bei 151°C läßt sich mit den kinetischen Daten von Huntsman und Wristers [4] eine Halbwertszeit von 16 Tagen errechnen. Sofern diese Reaktion über (4) verläuft, ist demnach die nach Art einer Cope-Umlagerung formulierbare Umwandlung von (2) in (4) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cyclisierung von (2) zu (5).

Eingegangen am 4. Juni 1970 [Z 236]

[*] Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe I, Postfach 6380

[1] a) M. Gaudemar, Ann. Chimie 13, 1, 161 (1956); b) L. Miginlac, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 247, 2156 (1958); c) L. Groizeleau-Miginlac, ibid. 248, 1190 (1959); d) Ann. Chimie 13, 6, 1071 (1961).

[2] Wir danken Dr. U. I. Záhorzky für die Aufnahme der Massenspektren.

[3] L. Skattebøl u. S. Solomon, J. Amer. chem. Soc. 87, 4506 (1965).

[4] W. D. Huntsman u. H. J. Wristers, J. Amer. chem. Soc. 89, 342 (1967).

[5] B. A. W. Coller, M. L. Heffernan u. A. J. Jones, Austral. J. Chem. 21, 1807 (1968).

[6] F. Toda, H. Ishihara u. K. Akagi, Tetrahedron Letters 1969, 2531.