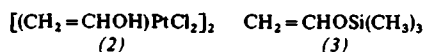
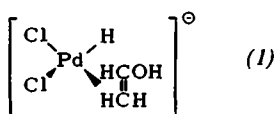


π -Vinylalkohol-tetracarbonyleisen^[1]

Von Helmut Thyret^[*]

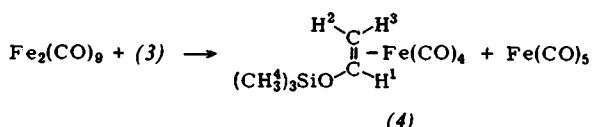
Vinylalkohol konnte bislang noch nicht nachgewiesen werden; diese Tatsache wurde durch theoretische Berechnungen^[2] plausibel gemacht, nach denen Acetaldehyd um 12.9 oder 14.6 kcal/mol stabiler ist als Vinylalkohol. Wahrscheinlicher ist dagegen die Existenz eines π -gebundenen Vinylalkohols; so wurde (1) bei der palladium-katalysierten Oxidation von Äthylen zu Acetaldehyd^[3] als Zwischenstufe angenommen^[4]. Ein experimenteller Beweis steht jedoch noch aus.



Die Existenz eines stabilen π -Vinylalkohol-Komplexes (2)^[5], der über einen Ligandenaustausch am Äthylen-Komplex mit Trimethylsilylvinyläther (3) und anschließende Hydrolyse entstehen soll, konnten wir nicht bestätigen. Selbst bei -10°C entsteht statt (2) augenblicklich neben Hexamethyldisiloxan ein Gemisch (NMR-Spektrum), wie es aus einer säure-katalysierten Kondensation von Acetaldehyd resultiert; es konnten daraus Acetaldehyd und Paraldehyd identifiziert werden^[6]. (2) ließ sich auch mit Methylisocyanat nicht abfangen (s. u.). Es ist demnach auszuschließen, daß der Vinylalkohol-Komplex (2) auf diesem Weg entsteht.

Im folgenden soll über den ersten π -Komplex des Vinylalkohols berichtet werden. Im Prinzip erschien der Weg über die Hydrolyse eines π -Komplexes von (3) aussichtsreich. Dazu ist es aber offenbar notwendig, die Energie der d-Orbitale des Metallatoms anzuheben, um die durch die starke dative Bindung hervorgerufene positive Ladung – und erhöhte Reaktivität – am Sauerstoffatom herabzusetzen; außerdem sollte das Metallatom koordinativ gesättigt sein, damit keine katalytischen Umlagerungen auftreten können. Unter diesen Gesichtspunkten erschien die Tetracarbonyleisen-Gruppe zur π -Bindung an (3) geeignet.

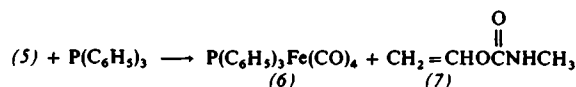
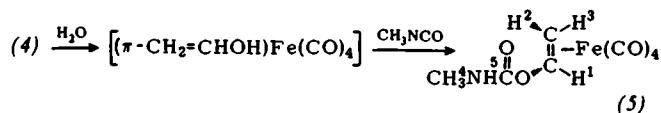
Einem bekannten Verfahren^[7,8] analog wurde π -Trimethylsilylvinyläther-tetracarbonyleisen (4) synthetisiert. (4)



läßt sich durch Kristallisation bei -80°C in reiner Form isolieren. Es zersetzt sich bereits um 0°C . Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum^[9] bestätigt [(4): $\delta = 6.5$ (H^1), 2.75 (H^2), 2.35 (H^3), 0.12 ppm (H^4); $J_{12} = 9.7$, $J_{13} = 4.6$,

$J_{23} = 3.0$ Hz; (3): $\delta = 6.4$ (H^1), 4.3 (H^2), 4.0 (H^3), 0.1 ppm (H^4); $J_{12} = 14.0$, $J_{13} = 6.0$, $J_{23} \approx 0$ Hz].

Zunächst hatten die Versuche den indirekten Nachweis von π -Vinylalkohol-tetracarbonyleisen durch die Abfangreaktion mit Methylisocyanat zum Ziel. Dazu wurde (4) in Gegenwart von drei Äquivalenten Methylisocyanat in Aceton einige Tage bei -25°C hydrolysiert. Die in praktisch quantitativer Ausbeute ausgefallenen gelben Kristalle wurden als π -O-Vinyl-N-methylcarbammat-tetracarbonyleisen (5) identifiziert.



(5) zersetzt sich wie (4) bereits um 0°C . Die NMR-Parameter von (5) sind: $\delta = 6.6$ (H^1), 2.75 (H^2), 2.4 (H^3), 2.70 (H^4), 3.7 ppm (H^5); $J_{12} = 9.8$, $J_{13} = 5.2$, $J_{23} = 4.0$, $J_{45} = 5.0$ Hz.

Einen weiteren Strukturbeweis für (5) lieferte die Reaktion mit Triphenylphosphan:

(6) wurde durch Schmelzpunkt ($190^\circ\text{C}^{[10]}$: $199\text{--}200^\circ\text{C}$) und IR-Spektrum ($\nu_{\text{C=O}}$: 2051 (A_1), 1978 (A_1) und 1945 cm^{-1} ($\text{E}^{[10]}$) identifiziert, (7) durch sein NMR-Spektrum charakterisiert [$\delta = 7.15$ (H^1), 4.55 (H^2), 4.3 (H^3), 2.7 (H^4), 3.0 ppm (H^5); $J_{12} = 14.0$, $J_{13} = 6.5$, $J_{23} = 1.0$, $J_{45} = 5.0$ Hz].

Nachdem somit zum ersten Mal die Existenz eines π -Vinylalkohol-Komplexes indirekt nachgewiesen worden war^[11], konnte π -Vinylalkohol-tetracarbonyleisen auch direkt gefaßt werden, und zwar durch Hydrolyse von (4) mit wenig 5-proz. wäßriger Trifluoressigsäure-Lösung in Aceton über

[1] Vorgetragen: V¹⁸ Internat. Conf. Organomet. Chem., Moskau 1971.

[2] I. Radom, W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 93, 289 (1971).

[3] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier u. A. Sabel, Angew. Chem. 74, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 (1962).

[4] R. Jira, J. Sedlmeier u. J. Smidt, Liebigs Ann. Chem. 693, 99 (1966).

[5] Y. Wakatsuki, S. Nozakura u. S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 273 (1969).

[6] Wird Äthylvinyläther anstelle von (3) eingesetzt, verläuft die Reaktion völlig analog; es tritt dann nur Acetaldehyddiäthylacetal statt Hexamethyldisiloxan auf.

[7] H. D. Murdoch u. E. Weiß, Helv. Chim. Acta 46, 1588 (1963).

[8] E. Körner von Gustorf, M. C. Henry u. C. DiPietro, Z. Naturforsch. 21b, 42 (1966).

[9] Alle Spektren in $[\text{D}_6]$ -Aceton mit Hexamethyldisiloxan ($\delta = 0$) als innerem Standard.

[10] A. Reckziegel u. M. Birgogne, J. Organometal. Chem. 3, 41 (1965).

[11] Einem Komplex $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CHOH}]^+$, für den die Struktur eines π -Vinylalkohol-Komplexes vorgeschlagen worden war [12], kommt nach dem angegebenen NMR-Spektrum die Alternativstruktur [12]

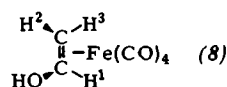
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{—CH=O} \parallel \dots$

[12] J. K. P. Ariyaratne u. M. I. H. Green, J. Chem. Soc. 1964, 1.

[13] Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum wurde am Anorganisch-chemischen Laboratorium der TU München aufgenommen. Wir danken Herrn Dr. C. G. Kreiter.

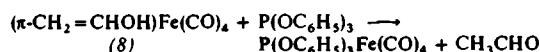
[*] Dr. H. Thyret
Consortium für elektrochemische Industrie
8 München 25, Zielstattstraße 20

einige Tage bei -90°C . Bei -75°C erhält man das NMR-Spektrum^[13] von π -Vinylalkohol-tetracarbonylisen (8). Der Komplex zersetzt sich bereits oberhalb von -70°C .



Die NMR-Parameter schließen sich eng an die der übrigen Komplexe an: $\delta = 6.9$ (H^1), 2.8 (H^2), 2.35 ppm (H^3); $J_{12} = 10.0$, $J_{13} = 4.9$, $J_{23} = 3.0$ Hz.

Ein weiterer Strukturbeweis ist die Reaktion mit Triphenylphosphit, bei der quantitativ Acetaldehyd entsteht:

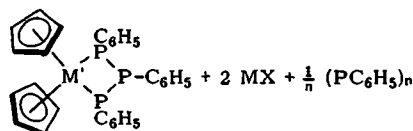
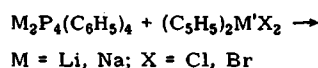


Eingegangen am 10. März 1972 [Z 614]

Bis(π -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphanato- P^1, P^3)-titan und -zirkonium^[1]

Von Kurt Issleib, Grete Wille und Frieder Krech^[*]

Die Umsetzungen der 1,4-Dialkalimetall-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphane mit Bis(π -cyclopentadienyl)-titan- oder -zirkonium-dihalogeniden führen nicht wie im Falle der Lithiumdialkylphosphide^[2] zu Verbindungen vom Typ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MPR}_2]_2$, sondern liefern (im Gegensatz zu Angaben von H. Köpf^[3]) bei gleichzeitigem Abbau der P_4 -Kette die Bis(π -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphanato)-metall-Komplexe (1) und (2).



(1), $\text{M}' = \text{Ti}$

(2), $\text{M}' = \text{Zr}$

Die Metall-Phosphor-Vierringstruktur in (1) und (2) wird durch Molmassebestimmungen sowie ^{31}P -NMR-Daten bewiesen.

(1) bildet dunkelviolette, (2) orangefarbene Kristalle, die im festen und gelösten Zustand diamagnetisch [$-\chi_d$ bei $295^{\circ}\text{K} = -0.60$ und $-0.62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für (1) bzw. (2)], im festen Zustand relativ luftbeständig, in Lösung hingegen leicht oxidabel sind, (2) leichter als (1). Die Komplexe lösen sich monomolekular in Dioxan (kryoskopisch nach Beckman), sind in THF, Dioxan, Benzol und Toluol gut, in Petroläther und n-Hexan schwer löslich und zersetzen sich in Wasser und Alkoholen.

Die Massenspektren (70 eV) zeigen neben dem Molekülion ($m/e = 502$) als Fragmente u. a. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{PC}_6\text{H}_5)_2^+$,

[*] Prof. Dr. K. Issleib, Dr. G. Wille und Dr. F. Krech
Sektion Chemie der Universität
DDR-402 Halle, Weinbergweg

$(\text{PC}_6\text{H}_5)_3^+$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$, $(\text{PC}_6\text{H}_5)_2^+$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}^+$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$, C_6H_5^+ ($m/e = 394, 324, 262, 216, 185, 178, 113, 77$; $\text{M} = \text{Ti}$).

Die ^{31}P -NMR-Spektren von (1) und (2) [in THF, 85-proz. H_3PO_4 extern] entsprechen einem AX_2 -Typ, wie die Tabelle zeigt.

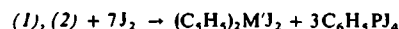
	δ (ppm)	J_{PP} (Hz)
(1)	$P_A = +180.9 \pm 1$ $P_B = -184.9 \pm 1$	323.0 ± 10
(2)	$P_A = +181.4 \pm 1$ $P_B = -90.7 \pm 1$	338.5 ± 10

Die gegenüber (2) größere chemische Verschiebung δP_B von (1) ist auf eine größere Elektronendelokalisierung $P_B \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$ zurückzuführen, was mit der leichteren Reduzierbarkeit von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{2+}$ übereinstimmt.

Zur Charakterisierung von (1) und (2) dienen Abbaureaktionen in Dioxan mit ätherischer HCl-Lösung und Jod. Die Zersetzung erfolgt sofort unter Farbänderung von Violett nach Rot bzw. von Orange nach Farblos.



Die Umsetzung mit Jod gestattet durch Hydrolyse des Oxidationsproduktes $\text{C}_6\text{H}_5\text{PJ}_4$ und Rücktitration des Jods die Bestimmung des Metall-Phosphor-Verhältnisses.



Arbeitsvorschrift:

Zu einer heißen Suspension von $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 6$ Dioxan, $\text{Li}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4$ Dioxan, $\text{Na}_2\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2$ Dioxan oder $\text{K}_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2$ THF in Dioxan läßt man innerhalb 30 min die äquimolare Menge $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ in Dioxan tropfen. Es tritt sofort ein Farbumschlag nach Dunkelviolett bzw. Orange auf. Das Reaktionsgemisch wird 30 min unter Rückfluß gekocht und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand versetzt man mit Toluol. Nach Abtrennen des Alkalihalogenids über eine G4-Fritte wird die Lösung bis auf etwa 10 ml eingengt. Während des Aufbewahrens im Kühlschrank kristallisiert (1) bzw. (2) aus. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Fp unter Argon für (1) $243\text{--}245^{\circ}\text{C}$ und für (2) $233\text{--}235^{\circ}\text{C}$; Ausbeute je nach Ansatz 43–60%. Sämtliche Arbeiten werden unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittelmenge richtet sich nach dem Mengenverhältnis der Komponenten. Beispiel: 12.1 g $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 6$ Dioxan in 80 ml Dioxan, 3 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 100 ml Dioxan und 80 ml Toluol. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ wird hier aus dem Filtrat nach Einengen isoliert.

Eingegangen am 29. Februar 1972 [Z 624]

[1] Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, 66. Mitteilung. – 65. Mitteilung: K. Issleib u. F. Krech, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 47 (1971).

[2] K. Issleib u. H. Häckert, Z. Naturforsch. 21b, 519 (1966).

[3] H. Köpf, Angew. Chem. 83, 914 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 840 (1971).