

rotbraun um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die braune Schmiede in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf 50 ml im Rotationsverdampfer eingeengt und auf einer Säule chromatographisch getrennt (Kieselgel 0.05–0.2, 5×100 cm, Elutionsmittel CH_2Cl_2). Es werden eine gelbe, eine orange ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_7$) und eine rote Zone ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$) beobachtet. Aus der Lösung der ersten gelben Zone läßt sich ein gelber kristalliner Festkörper isolieren, der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl}$ (1:3) umkristallisiert wird. Ausbeute 10% (1), $\text{Fp}=200^\circ\text{C}$ (Zers.). – Alle Operationen wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt.

Eingegangen am 14. Juli 1977 [Z 792]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63848-12-4 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$: 12091-64-4.

[1] J. J. Eisch, R. B. King, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

[2] Gelbe Kristalle (aus CH_2Cl_2), azentrische tetragonale Raumgruppe D_{4d}^2 , $P42_1c$, $a = b = 1209.5 \pm 0.3$, $c = 1565.9 \pm 0.8$ pm, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 3.153$ g/cm³. Es wurden 1172 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) gemessen und in üblicher Weise korrigiert; $R = 5.0\%$.

[3] H. Schmidbaur, M. Bergfeld, F. Schindler, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 73 (1968).

[4] M. L. Ziegler, J. Weiß, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 905 (1970).

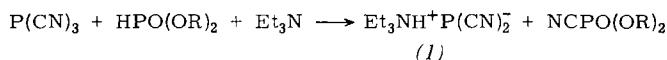
Dicyanophosphid

Von Alfred Schmidpeter und Franz Zwaschka^[*]

Nach dem „Cyanverschiebungssatz“^[1] sollten die im Periodensystem den Halogenen um n Stellen vorausgehenden Elemente E durch Aufnahme von n Cyangruppen die Pseudo-halogene $\text{E}(\text{CN})_n$ bilden. In der ersten Achterperiode ist dieser Satz bis $n=3$ unter anderem durch die Bildung der Pseudo-halogenid-Ionen $\text{E}(\text{CN})_n^-$ erfüllt, in der zweiten bricht ihre Reihe bisher schon mit $n=1$ ab.

$n =$	3	2	1	0
$\text{C}(\text{CN})_3$	$\text{N}(\text{CN})_2$	OCN	F	
$[\text{P}(\text{CN})_2]$	$[\text{SCN}]$	Cl		

Das die Reihe fortsetzende Dicyanophosphid-Ion konnte nun durch Umsetzung von Phosphortricyanid mit Dialkylphosphiten ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dargestellt werden:

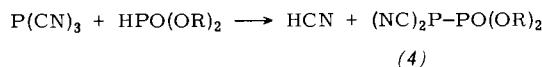


Allerdings ist weder das Triethylammonium- (1) noch das Natriumsalz (2) in Lösung haltbar. Dagegen ist das Salz des Kronenether-Natrium-Komplexes (3) als solches und in Lösung beständig.

Die von uns gefundene Reaktion läßt das Phosphortricyanid als eine Interpseudo-halogenoverbindung $\text{NC}-\text{P}(\text{CN})_2$ erscheinen, und zwar mit „positivem Cyan“, das vom Dialkylphosphit-Anion (und von Trialkylphosphit, siehe unten) nucleophil übernommen wird. Im Sinne umgekehrter Polarität reagiert Phosphortricyanid hingegen mit Dialkylphosphit in Abwesenheit einer Base:

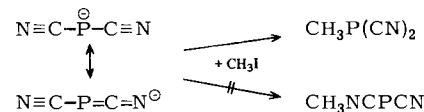
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. F. Zwaschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

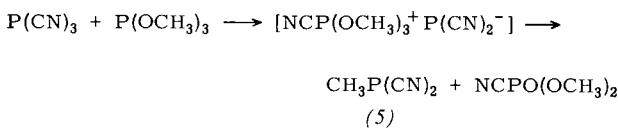


Das dabei gebildete (Dialkylphosphoryl)phosphordicyanid (4) [$\delta^{31}\text{P}=14$ (zu tiefem Feld, $\text{PO}(\text{OEt})_2$, d) und -121 (zu hohem Feld, $\text{P}(\text{CN})_2$, d); $J_{\text{PP}}=88$ Hz] kommt nicht als Zwischenstufe der oben formulierten Reaktionen in Betracht, da es von nachträglich zugesetztem CN^- nicht zu $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und $\text{NCPO}(\text{OR})_2$ gespalten wird.

Das Dicyanophosphid-Ion ($\delta^{31}\text{P}=-193$) ist wie das isoelektronische Molekül $\text{S}(\text{CN})_2$ ^[2] gewinkelt, läßt aber eine Ladungsübernahme durch die Cyangruppen an der gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ ^[3] sowie $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ ^[4] erniedrigten CN- und erhöhten PC-Schwingungsfrequenz erkennen ($\nu_{\text{as}}\text{PC}=616$, $\nu_s\text{PC}=630$, $\nu_{\text{as}}\text{CN}=2097$, $\nu_s\text{CN}=2120$ cm⁻¹).



Es könnte in diesem Sinne an sich ambivalent reagieren; die Nucleophilie am $\sigma^2\text{-P}$ überwiegt die am $\sigma^1\text{-N-Atom}$ aber bei weitem, so daß das Anion mit Methyliodid ausschließlich zu Methylphosphordicyanid (5) reagiert (entsprechend der S-Methylierung des Thiocyanat-Ions). Die gleiche Verbindung entsteht auch direkt aus Phosphortricyanid und Trimethylphosphit durch einen von einer Michaelis-Arbusov-Umlagerung begleiteten CN/CH_3 -Austausch:



[18]Krone-6-Natriumdicyanophosphid (3)

3.0 g $\text{NaPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und 5.0 g [18]Krone-6 in 40 ml Tetrahydrofuran und 2.1 g $\text{P}(\text{CN})_3$ in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur vereinigt und auf -20°C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden unter Feuchtigkeitsauschluß auf einer gekühlten Fritte gesammelt: 3.8 g (53%).

Methylphosphordicyanid (5)

3.0 g $\text{P}(\text{CN})_3$ und 3.4 g $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in 30 ml CCl_4 werden kurz auf 40°C erwärmt, bis die Reaktion einsetzt und sich die Suspension zu klären beginnt. Nach 30 min zieht man das Lösungsmittel weitgehend ab, kühlte das verbleibende Öl und trennt die Kristalle von (5) ab. $\text{Fp}=70$ bis 72°C (aus CCl_4), $\delta^{31}\text{P}=-82$, vgl. ^[4]; ca. 50%. Als Filtrat verbleibt $\text{NCPO}(\text{OCH}_3)_2$ ^[5], $\delta^{31}\text{P}=-18$; es ist durch das restliche $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ verunreinigt, das sich auch durch Vakuumdestillation nicht vollständig abtrennen läßt.

Eingegangen am 15. Juli 1977 [Z 793]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63731-06-6 / (2): 63765-56-0 / (3): 63731-77-1 / (4), R = Et: 63731-05-5 / (5): 27388-03-0 / $\text{P}(\text{CN})_3$: 1116-01-4 / $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$: 20502-88-9.

[1] L. Birckenbach, K. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 1 (1930), in Anlehnung an den „Hydridverschiebungssatz“ nach H. G. Grimm, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 31, 474 (1925).

[2] L. Pierce, R. Nelson, C. Thomas, J. Chem. Phys. 43, 3423 (1965).

[3] J. Goubeau, H. Haebel, H. Ulmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 110 (1961).

[4] L. Maier, Helv. Chim. Acta 46, 2667 (1963).

[5] Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/2. Thieme, Stuttgart 1964, S. 298.