

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Eine leicht erhältliche, luftbeständige Verbindung mit Mo=Mo-Dreifachbindung^[**]

Von Avi Bino und F. Albert Cotton^[*]

Seit Doppel- (1963), Dreifach- (1966) und Vierfachbindungen (1964) zwischen Metallatomen entdeckt worden sind, hat man Stoffe, die solche Bindungen enthalten, zu Hunderten gefunden und scharenweise durch Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt. Spezies mit derartigen Mehrfachbindungen werden zwar oft als chemische „Exoten“ angesehen, gehören jedoch in vielen Fällen zu den am leichtesten erhältlichen und stabilsten Verbindungen der betreffenden Elemente. Einige Verbindungen, speziell mit Mo=Mo- und W=W-Bindung^[1], sind allerdings sehr reaktiv oder thermisch unbeständig und enthalten „ungewöhnliche“ Liganden wie R_2N^- , RO^- oder $Me_3SiCH_2^-$.

Wir zeigen hier an einem vortrefflichen Beispiel, wie leicht es sein kann, eine luftbeständige, thermisch stabile Verbindung mit Mo=Mo-Bindung zu erzeugen.

Um $Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ herzustellen, löst man $K_4Mo_2Cl_8 \cdot 2H_2O^{[2]}$ in 2 M H_3PO_4 und vermischt diese Lösung durch Diffusion durch eine Glasfritte langsam mit einer Lösung von CsCl in 2 M H_3PO_4 . Innerhalb einer Woche fallen schöne purpurfarbene Kristalle aus. Alle Reaktionen werden bei ca. 25°C in offenen Gefäßen durchgeführt. Die Kristalle scheinen an Laborluft unbegrenzt haltbar zu sein.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der routinemäßigen Röntgen-Strukturanalyse^[3]. Die Struktur von $[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ erinnert etwas an diejenige von $[Mo_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{3-}$ und $Mo_2(SO_4)_4^{4-}$ ^[4]. Zu den bemerkenswerten Unterschieden gehört der lange MoMo-Abstand [2.223(2) Å gegenüber 2.164(2) bzw. 2.111(1) Å in den Sulfatospezies], der auf eine Mo=Mo-Dreifachbindung schließen läßt. Der Verlust eines δ-Elektrons im Sulfatosystem vergrößert den MoMo-Abstand um 0.053 Å; wenn wir annehmen, daß das Phosphatodirekt mit dem Sulfatosystem verglichen werden darf, würde eine weitere Vergrößerung um 0.053 Å bei Verlust des zweiten δ-Elektrons eine Bindungslänge von $2.164 + 0.053 = 2.217$ Å

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. A. Bino
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt (Grant No. A-494).

für die Mo=Mo-Bindung erwarten lassen; dieser Wert stimmt mit dem gefundenen Wert ausgezeichnet überein. Mo=Mo-Bindungslängen in anderen Stoffen sind ähnlich, z. B. in $Mo_2Cl_2(NMe_2)_4$ 2.201(2) Å und in $Mo_2(OBu)_4(O_2COBu)_2$ 2.241(1) Å^[1].

Die Lage der Wasserstoffatome der HPO_4 -Gruppen wurde aus den P—O-Bindungslängen, den O—P—O-Bindungswinkeln und den Wasserstoffbrücken abgeleitet. Die acht P—O-Bindungen zu den koordinierten Sauerstoffatomen (*endo*-O) sind 1.51–1.56 Å lang (Mittelwert: 1.54 ± 0.015 Å). Jede Phosphatoeinheit enthält eine längere (1.56 ± 0.02 Å) und eine kürzere (1.48 ± 0.01 Å) P—*exo*-O-Bindung, die P—OH bzw. P=O zugeordnet werden. Jedes O-Atom der P—OH-Gruppen ist über eine H-Brücke mit einem O-Atom einer P=O-Gruppe in einem Nachbarmolekül verbunden; der O...O-Abstand beträgt 2.48–2.53 Å, der P=O...HO-Winkel 113–120°.

Die beiden Wassermoleküle sind im Abstand von 2.46(1) und 2.53(1) Å recht locker an das Molybdän gebunden; jedes von ihnen bildet eine starke (2.70 oder 2.78 Å) und eine schwache (ca. 2.90 Å) H-Brücke zu O-Atomen der Phosphatogruppen in Nachbarmolekülen.

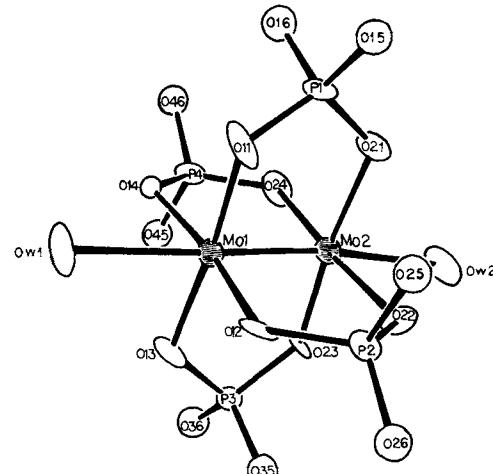


Abb. 1. Struktur des Anions $[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ im Kristall.

Da die Struktureinheit $[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ kein kristallographisches Symmetrieelement enthält und die Dreifachbindung keine Barriere für interne Rotationen bildet, ist es sinnvoll, die Rotationskonformation zu prüfen. Die vier Torsionswinkel (Diederwinkel zwischen den OMoMo'- und Mo-Mo'O-Ebenen), die bei einer idealen verdeckten Struktur gleich Null sein sollten, betragen 0.5, 1.6, 2.1 und 2.1°; die Struktur ist somit im wesentlichen ekliptisch, vermutlich weil die Liganden dies vorziehen.

$Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ gehört zu der noch kleinen Klasse von Verbindungen mit „simpel“^[5] M≡M-Bindungen und vierfacher Überbrückung. Weitere Beispiele sind $La_4Re_2O_{10}$ ^[6] sowie Moleküle, die durch Addition von Donoren an $Mo_2L_6^{[7a]}$ oder $W_2L_6^{[7b]}$ entstehen. $Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ zeichnet sich durch besondere Einfachheit der Herstellung sowie chemische Beständigkeit aus. Außerdem ist es das erste Beispiel für die Überbrückung zweier miteinander verbundener Metallatome durch Phosphatogruppen. Da sich die Gesamtladung durch schrittweise Änderung des Protonierungsgrades der *exo*-O-Atome einstellen läßt, sollte die Synthese vieler anderer phosphato-überbrückter Spezies gelingen.

Eingegangen am 25. Januar 1979 [Z 213]

CAS-Registry-Nummern:

$Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$: 70281-26-4 / $K_4Mo_2Cl_8 \cdot 2H_2O$: 22239-46-9.

- [1] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 11, 356 (1978).
 [2] J. V. Bencic, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 8, 7 (1969); 9, 351 (1970).
 [3] Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/c$; $a=8.751(3)$, $b=11.217(3)$, $c=17.938(4)$ Å, $\beta=90.92(2)^\circ$, $V=1761(1)$ Å 3 , $Z=4$; 1515 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R_1=0.051$, $R_2=0.079$ [„Enraf-Nonius Structure Determination package“, Molecular Structure Corporation, College Station, Texas].
 [4] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* 14, 391 (1975).
 [5] Es sei daran erinnert, daß es zwei Haupttypen von MM-Dreifachbindungen gibt: 1. solche ohne δ -Bindung ($\sigma^2\pi^4$), 2. solche, in denen die δ -Bindung durch Elektronen im δ^* -Orbital aufgehoben wird ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$). Wir bezeichnen die erste Art als *simple* Dreifachbindungen; nur diese werden hier berücksichtigt.
 [6] K. Waltersson, *Acta Crystallogr. B32*, 1485 (1976).
 [7] a) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 153; 1727 (1978); b) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, P. E. Fanwick, unveröffentlichte Arbeiten über $W_2(OCHMe_2)_6\text{py}_2$.

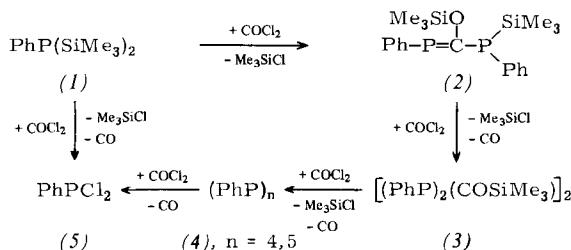
Stufenweise Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosgen – Isolierung eines (Phosphinomethylen)phosphans^[1]

Von Rolf Appel und Volker Barth^[*]

Phosgen hat sich als Chlorierungsmittel in der Phosphorchemie bewährt und wandelt Triorganylphosphane sowie -phosphanoxide glatt in die entsprechenden Dichlorphosphorane um^[2]. Die Reaktion mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) führt hingegen unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan zum Dichlor(phenyl)phosphan (5), das sich mit Phosgen nicht weiter umsetzt. Aufgrund einer hierbei beobachteten temporären Niederschlagsbildung haben wir diese Reaktion genauer untersucht, zumal Becher und Langer^[3] aus Phosgen und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan bei -110°C das wenig beständige Kohlensäurebis(diphenylphosphid) erhalten hatten.

Wir fanden, daß (1) mit COCl_2 schrittweise über mehrere isolierbare Zwischenstufen reagiert: Ausgehend vom Molverhältnis 2:1 entsteht in Pentan zunächst ein gelbes, öliges Produkt, das nach Elementaranalyse, kryoskopisch und massenspektrometrisch bestimmtem Molekulargewicht, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren als Phenyl[(phenyltrimethylsilylphosphino)trimethylsiloxymethylen]phosphan (2) identifiziert wurde. Für die Wanderung einer Silylgruppe zum Sauerstoff und die Konstitution eines Methylenphosphans sprechen die bei $\delta=+164$ und -37 im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinenden Dubletts sowie das Doppeldublett bei $\delta=205$ im ^{13}C -NMR-Spektrum^[4].

Bei Zugabe von COCl_2 zur Pentan-Lösung von (2) (1:2) scheidet sich eine farblose feste Substanz der Zusammensetzung (3) ab. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von (3) ist das Signal des Phosphors mit der Koordinationszahl 2 verschwunden; man beobachtet ein temperaturabhängiges AA'BB'-Spinsystem, dessen Deutung verschiedene Strukturvorstellungen zuläßt. Die röntgenographische Strukturbestimmung ist noch nicht abgeschlossen.



[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Bei weiterer Einwirkung von COCl_2 löst sich der Niederschlag von (3) auf, gleichzeitig entstehen wiederum Chlortrimethylsilan und CO-Gas. Die zwei neuen ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta=-5.9$ und -49.5 wurden schon früher bei der Umsetzung von (1) mit Phosgen von Baudler et al.^[5] beobachtet und den Cyclophosphanen (4) zugeordnet. Diese Zwischenstufen (4) werden von COCl_2 unter CO-Eliminierung zu Dichlor(phenyl)phosphan (5) als dem stabilen Endprodukt chloriert.

Erste Versuche zeigen, daß auch Phosgenanaloga ähnlich mit (1) reagieren und somit daß acyclische Verbindungen mit $\text{P}=\text{C}$ -Bindung^[4,6] keine Kuriositäten mehr sind.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 50.8 g (200 mmol) (1)^[7] in 400 ml *n*-Pentan werden nach Evakuieren unter Magnetrührung bei 0°C innerhalb 6 h 10.7 g (108 mmol, geringer Überschuß) Phosgen kondensiert. Nach 12 h bei Raumtemperatur engt man die Lösung auf ca. 100 ml ein und röhrt weitere 12 h. Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ergibt (2) als gelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verbindung ist unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei 0°C einige Wochen beständig. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta=+164.0$ [d, $^2J(\text{P}^a\text{P}^b)=72.8$ Hz, $\text{P}^a=\text{C}$], -37.0 [d, $^2J(\text{P}^b\text{P}^a)=72.8$ Hz, $\text{P}^b=\text{Si}$], $-13^1\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=-1.0$ [dd, $^2J(\text{P}^b\text{C})=12.4$, $^4J(\text{P}^a\text{C})=6.3$ Hz, P^bSiC], $+0.3$ [dd, $^4J(\text{P}^b\text{C})=2.9$, $^4J(\text{P}^a\text{C})=0.3$ Hz, OSiC], $+205.3$ [dd, $J(\text{P}^a\text{C})=78.9$, $J(\text{P}^b\text{C})=37.7$ Hz, P^aC]; das komplexe Spektrum der Phenylgruppen wurde nicht ausgewertet. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=+3.7$ [dd, $J(\text{P}^b\text{Si})=21.0$, $^3J(\text{P}^a\text{Si})=12.2$ Hz, P^bSi], $+23.6$ [d, $^3J(\text{P}^b\text{Si})=5.0$ Hz, OSi].

Zur Lösung von 39.0 g (100 mmol) (2) in 400 ml *n*-Pentan werden analog in 4 h 4.95 g (50 mmol) Phosgen kondensiert. Da CO freigesetzt wird, muß das Reaktionsgefäß über einen Rückflußkühler (-60°C , Kryostat-Umlaufkühlung) mit einem Hg-Überdruckventil ausgestattet sein. Die Lösung wird auf ca. 100 ml eingeengt, wobei (3) ausfällt. Filtration über eine geschlossene Fritte, Nachwaschen mit wenig *n*-Pentan und Vakuumtrocknung ergibt 15 g (47 %) spektroskopisch reines Produkt, $\text{Fp}=148-150^\circ\text{C}$, das sich aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ umkristallisieren läßt. – Alternativ kann (3) auch direkt aus (1) und COCl_2 im Molverhältnis 4:3 gewonnen werden.

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 215]

- [1] 17. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 16. Mitteilung: R. Appel, M. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [2] R. Appel, B. Blaser, G. Siegmund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363, 176 (1968); R. Appel, W. Heinzelmann, DBP 192205 (1966), BASF AG.
 [3] H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* 85, 910 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 842 (1973).
 [4] a) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976); b) T. C. Kleebach, R. Loureus, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886 (1978).
 [5] Vgl. M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch. B31*, 558 (1976).
 [6] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160, 47 (1978).
 [7] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* 112, 61 (1976).

Einfache, hochselektive α - und β -Disaccharidsynthesen aus 1-O-metallierten D-Ribofuranosen^[**]

Von Richard R. Schmidt und Manfred Reichrath^[*]

Professor Hellmut Bredereck zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur stereoselektiven Bildung der glykosidischen Bindung bei der Disaccharidsynthese wird im allgemeinen eine gute

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. M. Reichrath
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.