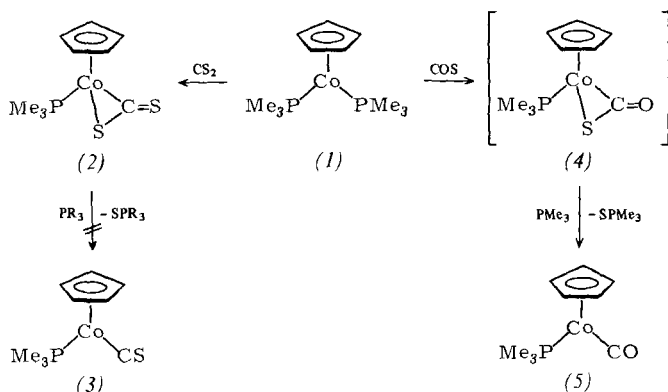
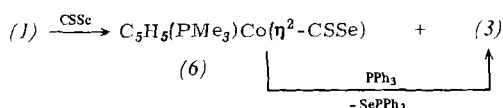


gand sehr fest gebunden. Deshalb gelingt es nicht wie im Fall anderer CS₂-Metallkomplexe^[3], aus (2) durch Einwirkung von PMe₃ oder PPh₃ den entsprechenden Thiocarbonyl-Komplex (3) zu erhalten^[4].

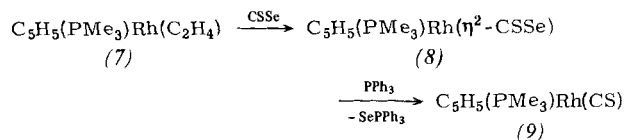
Mit COS setzt sich (1) praktisch quantitativ zu C₅H₅(PMe₃)Co(CO) um^[5]. Als labile Zwischenstufe entsteht dabei möglicherweise der zu (2) analoge Komplex (4), der mit dem in Lösung vorhandenen PMe₃ unter Eliminierung eines Schwefelatoms zu (5) weiterreagiert.



Falls das zutrifft, sollte sich – einen analogen Reaktionsablauf vorausgesetzt – aus CS₂ und (1) über die Zwischenstufe (6) der Thiocarbonyl-Komplex (3) bilden. Diese Erwartung erfüllte sich zunächst nur zum Teil. Durch Umsetzung von (1) mit Thiocarbonylselenid bei –20 °C in Toluol erhält man ein Gemisch von (3) und (6), das aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der Komplexe in Hexan [(3) ist gut und (6) ist schlecht löslich] leicht getrennt werden kann. (6) reagiert mit PPh₃ in Benzol (50 °C, 1 h) quantitativ zu (3).



CS₂ ist als CS-Quelle auch für die Herstellung anderer Thiocarbonyl-Komplexe sehr gut geeignet. So führt der Austausch des Ethylen-Liganden in (7)^[6] durch CS₂ (Benzol, 50 °C, 5 h) zu (8)^[4], das mit PPh₃ (Benzol, 50 °C, 45 min) quantitativ (9) ergibt. Der zu (9) analoge Triphenylphosphan-Komplex C₅H₅(PPh₃)Rh(CS) wurde kürzlich ausgehend von (PPh₃)₂Rh(CS)Cl und NaC₅H₅ synthetisiert^[7].



Die Verwendung von CS₂ eröffnet einen neuen Syntheseweg zu Thiocarbonyl-Metallkomplexen, die bisher vorwiegend aus CS₂ oder CSCI₂ erhalten wurden^[8]. Von Vorteil ist sie vor allem, wenn die als Edukt alternativ in Betracht kommende Metall-(η²-CS₂)-Verbindung gegenüber PPh₃ oder

anderen Schwefel-abstrahierenden Agentien kinetisch zu inert ist.

Eingegangen am 2. August 1979 [Z 326]

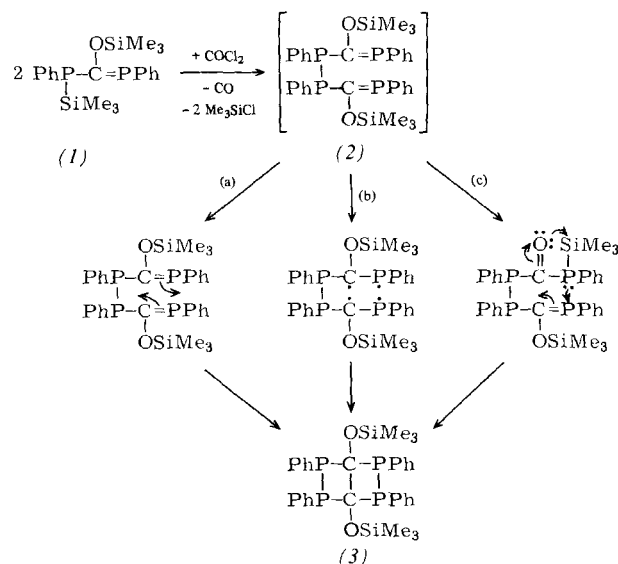
- [1] Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].
- [2] H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- [3] I. S. Butler, N. J. Coville, D. Cozak, J. Organomet. Chem. 133, 59 (1977); M. Herberhold, M. Süß-Fink, Chem. Ber. 111, 2273 (1978).
- [4] O. Kolb, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1979.
- [5] K. Leonhard, unveröffentlichte Befunde.
- [6] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).
- [7] F. Faraone, G. Tresoldi, G. A. Loprete, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 933.
- [8] I. S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977); B. D. Dombek, R. J. Angelici, Inorg. Chem. 15, 1089 (1976); J. W. Buchler et al., Z. Naturforsch. B 33, 1371 (1978).

Das erste 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo[2.2.0]hexan^[1]

Von Rolf Appel, Volker Barth, Mechthild Halstenberg, Gottfried Huttner und Joachim von Seyerl^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über den stufenweisen Verlauf der Umsetzung von Phosgen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, bei der das (Phosphinomethylen)phosphan (1) und ein Folgeprodukt der Zusammensetzung [(PhP)₂(COSiMe₃)₂] mit bisher ungeklärter Struktur entstehen^[1]. Mit der Annahme, daß (1) bei Phosgen-Einwirkung unter Abspaltung einer Silylgruppe und P–P-Verknüpfung zu (2) weiterreagiert, sind die ³¹P-NMR-Daten^[2] nicht in Einklang: Zwar



zeigt das Spektrum die für ein AA'BB'-Spinsystem charakteristische Feinstruktur, doch ist das Signal des Phosphors mit der Koordinationszahl 2 bei δ = 164 verschwunden.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth, Dr. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Thiocarbonyl-Komplexe (3) und (9).

| |
|---|
| (3): ¹ H-NMR ([D ₆]-Benzol): δ = 4.74 (5H; d, J _{PH} = 0.9 Hz), 1.14 (9H; d, J _{PH} = 9.8 Hz). IR (CS ₂): 1270 cm ⁻¹ (CS-Valenzschwingung). MS (70 eV): m/e (I _r) = 244 (68; M ⁺), 200 (100; C ₅ H ₅ CoPMe ₃ ⁺), 168 (16; C ₅ H ₅ CoCS ⁺), 124 (50; C ₅ H ₅ Co ⁺). |
| (9): ¹ H-NMR ([D ₆]-Benzol): δ = 5.24 (5H; d x d, J _{PH} = 0.4, J _{RhH} = 0.7 Hz), 1.24 (9H; d x d, J _{PH} = 10.4, J _{RhH} = 1.6 Hz). IR (CS ₂): 1279 cm ⁻¹ . MS (70 eV): m/e (I _r) = 288 (100; M ⁺), 244 (61; C ₅ H ₅ RhPMe ₃ ⁺), 212 (31; C ₅ H ₅ RhCS ⁺), 168 (46; C ₅ H ₅ Rh ⁺), 147 (28; RhCS ⁺). |

Durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] haben wir nun die bei 148–150 °C schmelzende Substanz als 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)-2,3,5,6-tetraphenyl-2,3,5,6-tetraphosphabicyclo[2.2.0]hexan (3) identifiziert. Die Nichtäquivalenz der AA'- und BB'-Gruppen^[2] – aus Formel (3) nicht ersichtlich – wird durch die starke Verdrehung des Moleküls verursacht: Deutlich läßt sich am Molekülmodell oder bei stereoskopischer Betrachtung (Abb. 1) zeigen, daß die Phosphoratome P1 und P1' eine andere chemische Umgebung haben als P2 und P2'. Trotz gleicher Substituenten an allen P-Atomen differieren die Abstände zwischen den nicht aneinander gebundenen Atomen P1, P1' und P2, P2' stark.

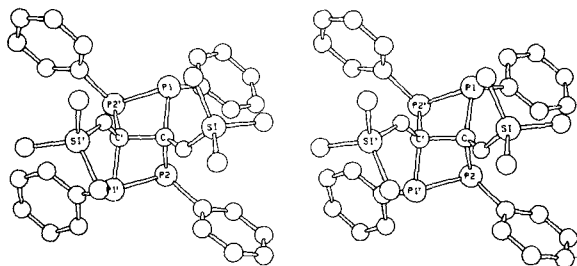
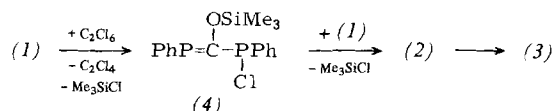


Abb. 1. Stereoskopbild der Molekülstruktur von (3) im Kristall.

| Abstände [pm] | | Winkel [°] | |
|---------------|----------|------------|----------|
| Si O | 166.0(4) | C O Si | 133.9(4) |
| O C | 140.0(7) | P1 C P2 | 117.2(3) |
| C P1 | 188.7(6) | P1 C C' | 96.8(4) |
| C P2 | 195.0(6) | P2 C C' | 93.8(4) |
| C C' | 157.0(9) | P1 C O | 119.3(4) |
| P1 P2' | 222.8(2) | P2 C O | 112.1(4) |
| P2...P2' | 317.4(3) | C' C O | 113.3(5) |
| P1...P1' | 416.0(3) | C P1 P2' | 77.3(2) |
| | | C P1 Ph | 108.6(3) |
| | | P2 P1' Ph | 106.7(2) |
| | | C P2 P1' | 76.4(2) |
| | | C P2 Ph | 102.4(3) |
| | | P1 P2' Ph | 104.3(2) |

Spektroskopische Hinweise auf die vermutete Zwischenstufe (2) konnten noch nicht erhalten werden. Der postulierte Reaktionsverlauf – spontane intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von (2) als pericyclischer (a), radikalischer (b) oder mehrstufiger Prozeß (c) – stützt sich auf die Isolierung der zu (2) analogen Zwischenstufe bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phenylisocyanidchlorid, einem Aza-Analogon des Phosgens^[4], sowie auf eine unabhängige Synthese von (3) aus (1) und Hexachlorethan.



Entsprechend der Bildung von Tetraorganyldiphosphanen aus Trimethylsilyl-substituierten Organylphosphanen und C₂Cl₆^[5] sollte intermediär entstehendes (4) mit (1) unter P...P-Verknüpfung reagieren.

Eingegangen am 2. Juli 1979 [Z 323 a]

[1] 18. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 17. Mitteilung: R. Appel, V. Barth, Angew. Chem. 91, 497 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979).

[2] ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, H₃PO₄ ext.): δ = +22.5, –24.6 [Multiplett vom AA'BB'-Typ mit J(AA') = 101.6, J(AB) = 98.8, J(AB') = 0.8, J(BB') = 10.3 Hz]; das beobachtete Spektrum ist identisch mit einem nach „itercall“ (Brucker) simulierten.

[3] (3) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C2/c, mit den Gitterkonstanten a = 2403.7(30), b = 912.2(6), c = 1620.6(20) pm, β = 112.14(9)°, V = 3309.7 · 10⁶ pm³; Z = 4; ρ_{ber} = 1.27 g/cm³. Es wurden 1274 unabhängige Reflexe gemessen (Syntex P21, ω-Scan, T = 173 K); Strukturlösung mit konventionellen Methoden (Syntex-XTL), Verfeinerung bis R_i = 0.067.

[4] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. 91, 936 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).

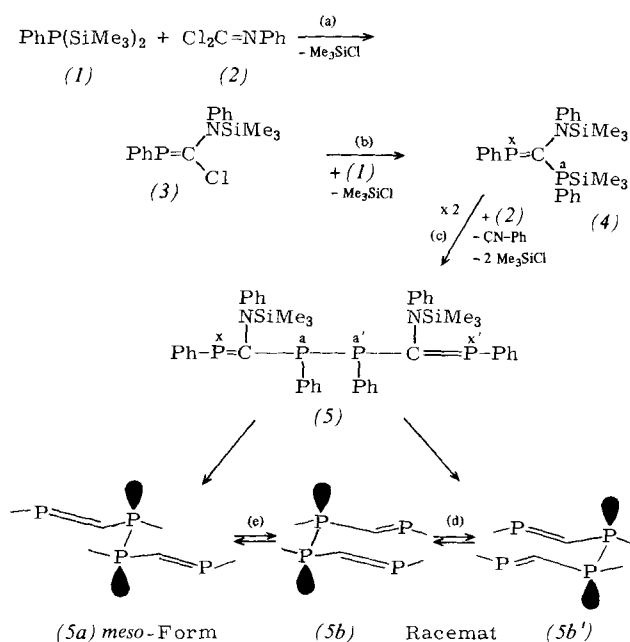
[5] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schöler, Chem. Ber. 110, 376 (1977).

Das erste 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien, ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen (identische Tetraphospha-Cope-Umlagerung) und Konfigurationsisomerie^[1]

Von Rolf Appel, Volker Barth, Fritz Knoll und Ingo Ruppert^[*]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Beim Studium der Reaktionen von Silylphosphanen mit Halogen-Kohlenstoff-Verbindungen haben wir jetzt auch Isocyanididihalogenide wie (2) als Aza-Analoga des Phosgens mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) umgesetzt. Wir erhofften vom Austausch des Sauerstoffs gegen die Iminofunktion eine Stabilisierung und daher mögliche Isolierung der vermuteten reaktiven Zwischenstufen (3) und (5), die sich im Falle der Umsetzung mit Phosgen^[2] nicht nachweisen ließen.



Wie erwartet reagiert (1) mit (2) in n-Pentan ausgehend vom Molverhältnis 2:1 unter Zweifachcondensation und 1,3-Silylverschiebung zum (Phosphinomethylen)phosphan (4), das anhand seines signifikanten ³¹P-NMR-Spektrums (AX-Typ) identifiziert, aber noch nicht analysenrein isoliert werden konnte. Bei der NMR-Untersuchung der Reaktion in Benzol tritt dicht neben dem X-Dublett von (4) ein zusätzliches ³¹P-Signal bei δ = 216 auf, das allmählich wieder verschwindet und das wir der Zwischenstufe (3) zuordnen.

Bei der weiteren Einwirkung von Isocyanididichlorid (2) fällt unter Abspaltung von Phenylisocyanid ein gelber Feststoff (Fp = 135 °C) aus. Korrekte Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung und das in Abbildung

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