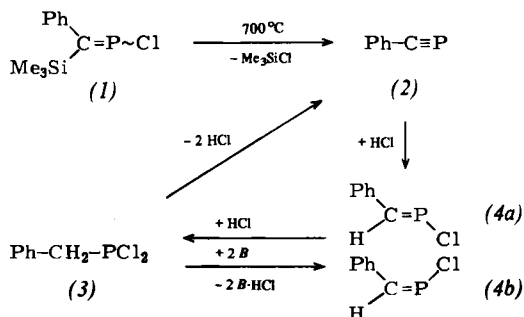


Eliminierung und Addition an der Phosphor-Kohlenstoff-pπ-pπ-Bindung^[**]

Von Rolf Appel, Günther Maier, Hans Peter Reisenauer und Axel Westerhaus^[*]

Bisher ist über die Existenz von drei Phospha-alkinen berichtet worden: Neben der Stammverbindung, dem Phosphaacetylen HCP, das schon 1961 beim Durchleiten von PH_3 durch einen zwischen Graphitelektroden erzeugten Lichtbogen erhalten wurde^[1a,b], konnten später auch das Fluor- und das Methylderivat (1-Phosphapropin) hergestellt und vor allem durch Mikrowellen- sowie Photoelektronen-Spektroskopie charakterisiert werden^[1c]. Als Syntheseverfahren diente in beiden Fällen die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus Trifluormethylphosphan bzw. Dichlor(ethyl)phosphan. Die Pyrolyse des Dichlor(ethyl)phosphans verläuft jedoch nicht einheitlich, so daß hierbei neben HCl auch Ethylen, PCl_3 , Ethan sowie Acetylen gebildet werden und das nur in geringer Ausbeute erhältliche 1-Phosphapropin mit schwer abtrennbaren Beiprodukten verunreinigt ist.

Wir haben gefunden, daß beim Erhitzen des Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphans (1)^[2] im Hg-Diffusionspumpenvakuum auf 700 °C selektiv Chlortrimethylsilan abgespalten wird und nahezu quantitativ Phenylmethylidindiphosphan (2-Phenylphosphaacetylen) (2) entsteht. Der Eliminierungsprozeß wurde in einem direkt an die Pyrolyseapparatur angeschlossenen Massenspektrometer optimiert und (2) im präparativen Maßstab in einer der Pyrolyseapparatur nachgeschalteten auf -196 °C gekühlten Falle aufgefangen.



Das Strukturelement der $\text{P}=\text{C}$ -Dreifachbindung in (2) ist durch die charakteristischen ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten^[3] nachweisbar und wird durch stufenweise HCl-Addition bestätigt; zunächst entsteht so das Phospha-alken (4a), das mit einem zweiten Äquivalent HCl zu Benzylchlorphosphan (3) reagiert. ^{31}P -NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß (3) unter Umkehrung dieser Bildungsreaktion auch mit tertiären Aminen (B) dehydrochloriert werden kann^[2]. Dabei entsteht aber neben (4a) gleichzeitig das Z-Isomer (4b). Bei der HCl-Anlagerung an (2) wird (4b) nicht erhalten, was mit einer stereospezifischen cis-Addition an die Dreifachbindung zu erklären ist.

Im Gegensatz zur Halogensilan-Eliminierung liefert die direkte Vakuumpyrolyse von (3) neben einer Vielzahl nicht identifizierter Beiprodukte nur wenig (2).

(2) existiert nur bei tiefen Temperaturen monomer, oberhalb -50 °C tritt langsame Zersetzung ein. Bei 0 °C wurde seine Halbwertszeit ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu 7 min ermittelt. Wesentlich stabiler ist die Silylverbindung Me_3SiCP ^[4].

Arbeitsvorschrift

Ein Quarzrohr (25 mm Durchmesser), das in der Heizzone mit Quarzwolle gefüllt ist, wird in einem regelbaren 10 cm langen Ringofen auf 750 °C vorgeheizt. Aus einer Vorlage von überschüssigem (1) (Raumtemperatur) werden in 12 h im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe ca. 0.5 g (1) thermolysiert und in einer Kühlfalle bei -196 °C aufgefangen. Man gibt zum Kondensat wenig CD_2Cl_2 und filtriert schnell bei -78 °C; neben $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ enthält die Lösung nur (2).

(3) wird analog bei 800 °C thermolysiert. Neben wenig (2) und einer Reihe nicht identifizierter Beiprodukte besteht das Kondensat nach ^{31}P -NMR-Befund größtenteils aus nicht umgesetztem (3).

Eingegangen am 28. Juli 1980 [Z 642]

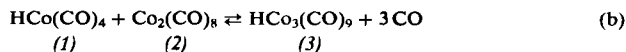
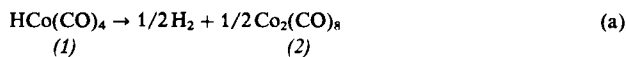
- [1] a) T. E. Gier, J. Am. Chem. Soc. 83, 1769 (1961); b) S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 744; c) H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc. 100, 446 (1978); M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, Chem. Phys. Lett. 42, 460 (1976).
[2] R. Appel, A. Westerhaus, Angew. Chem. 92, 578 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 556 (1980).
[3] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 22.6 MHz, TMS int.): $\delta = 164.9$ [d, $J(\text{PC}) = 48.3$ Hz, PC]; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = -32.0$, vgl. auch [1b].
[4] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett., im Druck.

Dreikern-Cluster aus $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Lösungen^[**]

Von Giuseppe Fachinetti, Laura Balocchi, Fernando Secco und Marcella Venturini^[*]

$\text{HCo}(\text{CO})_4$ (1) wurde seit seiner ersten Synthese durch Hieber et al.^[1a] intensiv auf seine spektroskopischen^[1b] und katalytischen^[1c] Eigenschaften sowie auf die Kinetik seiner Reaktionen^[1d] hin untersucht.

Wir fanden jetzt, daß durch thermische Zersetzung von (1) in Pentan bei sorgfältiger Entfernung der gebildeten Gase neben dem erwarteten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2)^[1d] der dreikernige, elektronisch ungesättigte Hydrido-Cluster $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ (3) entsteht [Gl. (a) und (b)].



Dieser Befund und die frühere Beobachtung^[2,4a], daß (3) schnell und quantitativ mit CO zu (1) und (2) (oder $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (7), je nach CO-Partialdruck) reagiert, lassen auf ein Gleichgewicht zwischen diesen Carbonylverbindungen schließen [Gl. (b)].

(3) ist der erste Hydrido-Carbonyl-Cluster des Cobalts, der ausgehend von (1) isoliert werden konnte. Die Stabilität von $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ (3) kann so interpretiert werden, daß die

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. A. Westerhaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

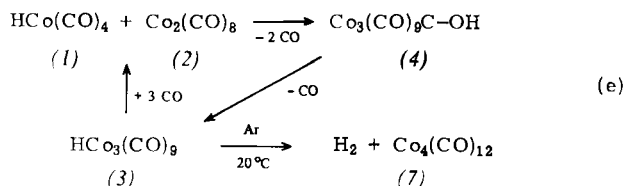
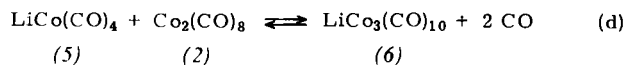
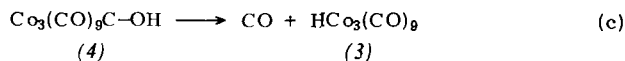
[**] 26. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. - 25. Mitteilung: R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[*] Dr. G. Fachinetti [*], L. Balocchi
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)
Dr. F. Secco, Dr. M. Venturini
Istituto di Chimica Analitica ed Elettrochimica dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

[*] Korrespondenzautor.

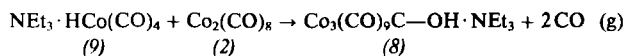
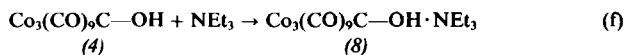
[**] Diese Arbeit wurde vom C.N.R. (Roma) unterstützt. Wir danken Prof. F. Calderazzo für Diskussionsbeiträge.

18e→46e-Umwandlung von (1) zu (3) thermodynamisch weniger ungünstig^[3] ist als die 18e→16e-Umwandlung von (1) zu $\text{HCo}(\text{CO})_3$. Da (3) auch aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}\text{--}\text{OH}$ (4) erhalten werden kann [Gl. (c)]^[4a], war es in Analogie zur kürzlich durchgeführten^[4b] „Redox-Kondensation“^[5] mit $\text{LiCo}(\text{CO})_4$ (5) [Gl. (d)] naheliegend, (4) als Zwischenstufe bei der Entstehung von (3) aus (1) anzunehmen [Gl. (e)].



In mehreren Versuchen zwischen 0 und 40°C, bei verschiedenen Konzentrationen an (1) und CO-Drücken zwischen 0 und 1 bar gelang es nicht, das thermisch instabile (4) nachzuweisen; unter diesen Bedingungen war (3), bei höheren Temperaturen (7) das einzige Produkt.

Um den in Gleichung (e) vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen, wurde (1) mit der äquimolaren Menge Triethylamin und überschüssigem (2) umgesetzt [Toluol, 40 min, 10°C, Vakuum]; dabei entstand das Triethylamin-Addukt (8) als Hauptprodukt, das unabhängig auch aus (4) und NEt_3 erhalten werden konnte [Gl. (f) und (g)].



Nach einer Röntgen-Strukturanalyse enthält (4) ein annähernd sp^3 -hybridisiertes apicales C-Atom, an das die OH-Gruppe gebunden ist^[6]. Die in Gleichung (g) beschriebene Reaktion ist das erste Beispiel für die Amin-unterstützte Umwandlung eines Metall-gebundenen anionischen Wasserstoffatoms in ein O-gebundenes Wasserstoffatom. Außerdem wird aus dem O-Atom eines terminalen CO-Liganden ein Alkohol-O-Atom.

Wir fassen zusammen: a) Aus Lösungen von (1) entstehen Dreikern-Cluster – vermutlich durch Angriff des Protons von (1) an einer CO-Gruppe in (2)^[7]. Unter anderen als den hier angewendeten Bedingungen könnten niedernucleare Cluster existieren, die als Zwischenprodukte in Homogenreaktionen wie der Hydroformylierung oder der Reduktion von CO zu Methanol eine Rolle spielen könnten^[1e]. b) Reaktion (d) entspricht der Cluster-unterstützten Vier-Elektronen-Reduktion. An einem Modellsystem konnten wir somit einige der für die Reduktion von CO zu Methanol notwendigen Schritte beobachten. c) (1) kann je nach Solvens und Reaktionspartner als Proton- oder Hydrid-Donor^[8] fungieren. In unpolaren Lösungsmitteln läßt sich (1) durch tertiäre Amine und kantenverbrückende CO-Gruppen als Protonenquelle aktivieren.

Arbeitsvorschrift

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Operationen unter gereinigtem Argon durchgeführt.

(5): Eine Lösung von (2) in Tetrahydrofuran wurde unter CO mit wasserfreiem LiOH gerührt, bis eine farblose Lösung

entstanden war (1–4 d). Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand 1 h bei ca. 0.05 Torr auf 140 °C erhitzt. Der feste Rückstand wurde in Ether gelöst (Vorsicht, stark exotherme Reaktion!), das Solvens abgezogen und der Rückstand nochmals wie oben erhitzt. Nach Auflösen in Toluol/Ether filtrierte man und zog das Solvens ab. Die Festsubstanz wurde im Vakuum auf 130 °C erhitzt und mit Toluol gewaschen. Das elfenbeinfarbene, mikrokristalline, pyrophore (5) (70% Ausbeute) ergab eine korrekte Elementaranalyse.

(1): Als stabile 0.04 M Lösung in Pentan: Das lösungsmittelfreie (5) wurde mit der stöchiometrischen Menge von wasserfreiem HCl umgesetzt. Danach wurde Pentan zugefügt.

(3): Von der so erhaltenen Lösung wurden 45 min lang in einer Vakuumapparatur bei 20 °C periodisch die gasförmigen Produkte abgezogen. Nach Abkühlen auf –78 °C fielen grün-rotbraune Kristalle aus. Ihre Sublimation bei 18 °C/0.05 Torr ergab (2) und einen grünen Rückstand, dessen IR-Daten mit denen einer authentischen Probe von (3)^[4a] übereinstimmten (ν_{CO} = 2054, 2037, 1879 cm⁻¹ in Hexan).

(8): (4)^[6] und NEt₃ wurden im Molverhältnis 1:1 in Hexan/Toluol bei ca. -30 °C umgesetzt; dabei entstand ein dunkelvioletter, bei 0 °C unter Argon stabiler Feststoff, der gegen Feuchtigkeit und Luft extrem empfindlich ist. Sein IR-Spektrum (ν_{CO} = 2063 w, 2000 vs, 1990 s, 1985 sh cm⁻¹ in Toluol) ähnelt dem von (4) (ν_{CO} = 2095 w, 2038 vs, 2022 s, 2005 sh cm⁻¹ in Toluol), ist jedoch nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. (8) ergab eine korrekte Elementaranalyse für Cobalt. Seine thermische Zersetzung bei Raumtemperatur in Toluol führte zu (7) und (9) gemäß (8) → 1/2 (7) + (9).

(9): NEt_3 und (1) wurden im Molverhältnis 1:1 bei -80°C in Hexan umgesetzt, wobei ein in aromatischen Solventien löslicher, farbloser Feststoff entstand. IR (Toluol): $\nu_{\text{CO}} = 2005$ w, 1950 s, 1890 vs cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.1$ (s, 1H), -2.0 (q, 6H), -0.5 (t, 9H).

Eingegangen am 27. August 1980 [Z 694]

- [1] a) *W. Hieber, H. Schulten, Z. Anorg. Allg. Chem.* **232**, 29 (1937); b) *M. L. H. Green, Angew. Chem.* **72**, 719 (1960); *F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry*. 4. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 1114; *F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1981, im Druck; c) Übersicht über katalytische Eigenschaften von (1) siehe *P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in I. Wender, P. Pino: Syntheses via Metal Carbonyls*. Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 43 ff.; siehe auch *J. W. Rathke, H. M. Feder, J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3623 (1978); d) *F. Ungváry, L. Markó, J. Organomet. Chem.* **20**, 205 (1969); *R. W. Wegman, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2494 (1980).
- [2] *G. Fachinetti, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 397.
- [3] *P. Chini, B. T. Heaton, Top. Curr. Chem.* **71**, 1 (1977); *J. A. Connor, ibid.* **71**, 71 (1977).
- [4] a) *G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi, U. Methong, Angew. Chem.* **91**, 657 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 619 (1979); b) *G. Fachinetti, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 396.
- [5] *P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem.* **14**, 98 (1976).
- [6] *H.-N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, Angew. Chem.* **93**, 94 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 125 (1981).
- [7] *J. S. Kristoff, N. J. Nelson, D. F. Shriver, J. Organomet. Chem.* **49**, C82 (1973), zit. Lit.
- [8] *W. C. Troglor, J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6459 (1979).

Selektive Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe durch das Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion; Synthese von N-Heterocyclen und Alkaloiden

Von *Heiner Eckert*^[*]

Die gezielte Umwandlung funktioneller Gruppen unter Erhaltung anderer Funktionen mit ähnlicher Reaktionsspe-

[*] Dr. H. Eckert
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching