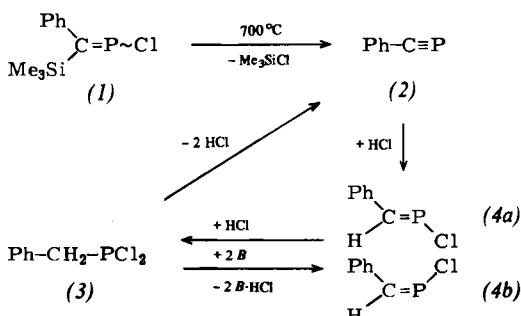


Eliminierung und Addition an der Phosphor-Kohlenstoff- π -p π -Bindung^[**]

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 PH₃ 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, PCl₃, 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 Phenylmethylidinphosphan (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 P≡C-Dreifachbindung in (2) ist durch die charakteristischen ¹³C- und ³¹P-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. ³¹P-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 ³¹P-NMR-spektroskopisch zu 7 min ermittelt. Wesentlich stabiler ist die Silylverbindung Me3SiCP^[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 CD2Cl2 und filtriert schnell bei -78 °C; neben (CH3)3SiCl 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 ³¹P-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] ¹³C{¹H}-NMR (CD2Cl2, 22.6 MHz, TMS int.): $\delta = 164.9$ [d, J(PC) = 48.3 Hz, PC]; ³¹P{¹H}-NMR (32.2 MHz, H3PO4 ext.): $\delta = -32.0$, vgl. auch [1b].

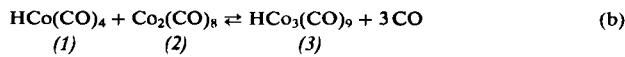
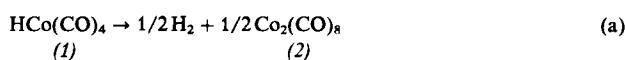
[4] R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett., im Druck.

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

[*] 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.

[*] 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.