

Fig. 1. Strukturen der neuen Komplexe **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall.

D_{3h} -Symmetrie. Alle drei Bindungs-Elektronenpaare des $Sb \equiv Sb$ -Liganden sind koordinationschemisch aktiv und binden insgesamt drei $W(CO)_3$ -Einheiten. Diese neuartige Bindungssituation, in der ein N_2 -homologer Ligand „side-on“ als 6e-Donor an drei 16e-Fragmente koordiniert wird, haben wir vor kurzem für das zu **1** homologe Moleköl $[As \equiv As \cdot W(CO)_3]_3$ erstmals beobachtet und analysiert^[6]. Trotz Aufweitung durch die koordinative Wechselwirkung ist der $Sb-Sb$ -Abstand im Diantimon-Liganden mit 266.3 pm gegenüber einer $Sb-Sb$ -Einfachbindung um 20 pm verkürzt^[1b]. Einen ähnlich kurzen $Sb-Sb$ -Abstand von 270.6 pm findet man für **2**, in dem das Azobenzol-Homologe $PhSb \equiv SbPh$ über beide freien Elektronenpaare als σ -Ligand und über die Doppelbindung als π -Ligand koordiniert wird. Während ähnliche Koordinationsformen für „Arsenobenzol“ schon früher beobachtet wurden^[5h], ist **2** das erste Beispiel eines Komplex-stabilisierten „Stibobenzols“.

Ein eingegangen am 30. November 1981 [Z 16]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 411-424

- [1] b) B. J. Aylett: *Organometallic Compounds*, Vol. 1, Teil 2, Chapman and Hall, London 1979, und dort zitierte Literatur.
[5] b) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* **88** (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 234.
[6] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) C5.

1,4-Dialkylgermabenzole – Erzeugung und Nachweis in der Gasphase**

Von **Gotfried Märkl, Dieter Rudnick, Reinhard Schulz** und **Armin Schweig***

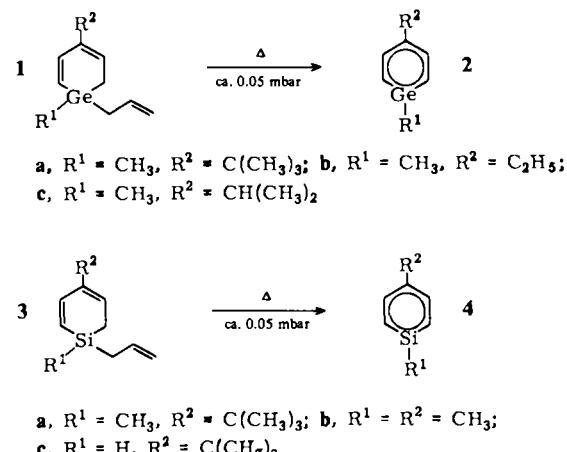
Wir berichten über den ersten, direkten spektroskopischen Nachweis 1,4-dialkylierter Germabenzole in der

[*] Prof. Dr. A. Schweig, R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. G. Märkl, Dr. D. Rudnick
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] 95. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 94. Mitteilung: G. Gross, R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1021.

Gasphase durch VTPES-Experimente (Variable Temperature Photoelectron Spectroscopy)^[3a, 4a].



Die Germabenzol- **2** und die Silabenzol-Derivate **4** wurden aus den Allylcyclohexadienen **1** bzw. **3** nach der Methode von Barton et al.^[6a, b] durch Gasphasenpyrolyse (450–550°C, ca. 0.05 mbar) erzeugt. Da bei diesen Reaktionen nur ein partieller Umsatz (Ausnahme: **3b**–**4b**) zu erzielen war, wurden die PE-Spektren von **2** und **4** im Bereich ihrer beiden Ionisationsbanden (7–9.5 eV) aus den Produkt- und Eduktspektren durch Spektrensubtraktion gewonnen.

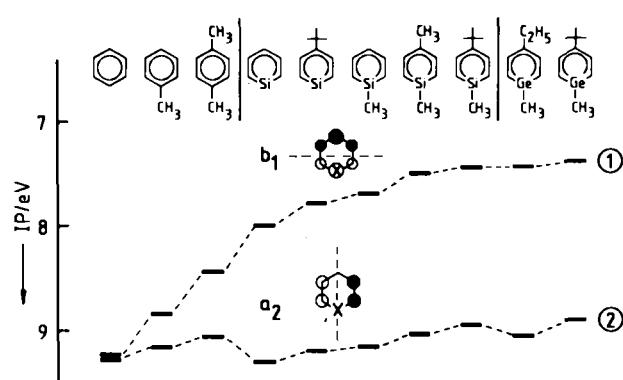


Fig. 4. Vertikale Ionisierungsenergien (IP) ($^3B_1(\pi)$ ① und $^2A_2(\pi)$ ②) von Benzol-, Silabenzol- und Germabenzol-Derivaten. Die Daten des unsubstituierten Silabenzols und des 1-Methyl-1-silabenzols wurden Lit. [7b] bzw. [6c] entnommen.

Daß bei der Thermolyse von **1** tatsächlich die Germanbenzol-Derivate **2** entstehen, zeigt die gute Übereinstimmung der vertikalen Ionisierungsenergien von German- und entsprechend substituierten Silabenzol-Derivaten (Fig. 4). Diese Übereinstimmung ist nicht überraschend, da sich die Atomionisierungsenergien von Silicium (8.15 eV) und Germanium (7.88 eV) nur wenig unterscheiden.

Nach diesen Ergebnissen erwarten wir die beiden ersten Ionisierungen des unsubstituierten Germabenzols bei 7.95 [$^2\text{B}_1(\pi)$] und 9.25 eV [$^2\text{A}_2(\pi)$].

Eingegangen am 26. Juni 1981 [Z 25]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 523-532

- [3] a) Hinweise auf die Existenz des 1,4-Di-*tert*-butyl-1-germabenzols als Zwischenstufe wurden kürzlich durch Abfangreaktionen erhalten: G. Märkl, D. Rudnick, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1405.
 - [4] a) VTPES: A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 299.
 - [6] a) T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5246; b) C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, T. J. Barton, *ibid.* 102 (1980) 841; c) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 429.
 - [7] b) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51.

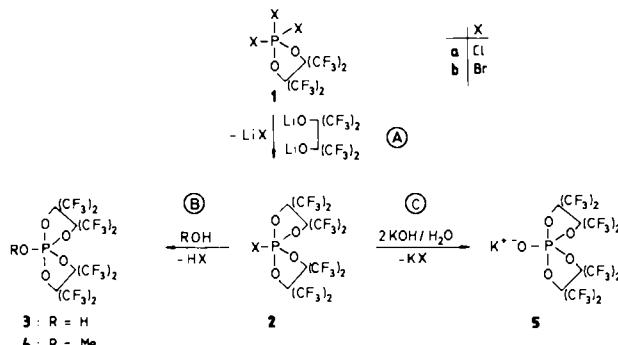
Ein stabiles Tetraalkoxy(hydroxy)phosphoran und Phosphoranoxid-Anion durch Hydrolyse aus Tetraalkoxy(halogen)phosphoranen**

Von Gerd-Volker Röschenhauer* und Werner Storzer

Tetraalkoxy(hydroxy)phosphorane, bei der Hydrolyse von Phosphorsäureestern schon seit langem postuliert^[1], konnten bisher nur in wenigen Fällen durch Oxidation entsprechender Hydrogenophosphorane synthetisiert werden^[2]. Die Hydrolyse von aus den Trihalogenphosphoranen^[3a] **1a** und **1b** durch Umsetzung mit Dilithium-perfluorpinacolat herstellbaren Halogenspirophosphoranen **2a** und **2b** in neutraler bzw. alkalischer wäßriger Etherlösung führt zum Hydroxyphosphoran **3** ($F_p = 72^\circ\text{C}$, 78% Ausbeute) bzw. zum Kalium-phosphoroxid **5** ($F_p = 118^\circ\text{C}$, 100% Ausbeute), ohne daß P—O-Ringbindungen unter Bildung einer P=O-Bindung gespalten werden. Eine tautomere monocyclische Form^[2] von **3** wird nicht beobachtet. Mit Methanol erhält man in gleicher Weise das Methoxy-Derivat **4** ($F_p = 68^\circ\text{C}$, 92% Ausbeute).

Die ringbündelten $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ -Substituenten (elektronenziehende Eigenschaften und Raumbedarf der CF_3 -Gruppen) bewirken die bemerkenswerte Beständigkeit von 3, 4 und 5. So kann 3 aus konzentrierter Schwefelsäure heraussublimiert werden. Der $\text{p}K_a$ -Wert wurde zu 2,0 bestimmt^[4].

Zusammensetzung und Konstitution aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, 70 eV-Massenspektren (außer 5) sowie NMR-Spektren^[5] gesichert. Ionen höchster Masse sind $M^+ - F$ für 2, 3 und 4, das häufigste Bruchstück CF_3^+ für 2 und 3, $M^+ - CF_3$ für 4. Die $\delta(^{31}P)$ -Werte sind typisch für Phosphorane [-12.4 (2a), -37.9 (2b), -34.5 (3), -34.5 (4), -37.9 (5)]. Aus den $\delta(^{19}F)$ -



Schema 1. **①** 1 : 1; -196 bis +160°C (10 h) bzw. +20°C (24 h), Petrolether-Extraktion, Et₂O, Subl.: **2a** (62%, Fp = -62°C) bzw. **2b** (43%, Fp = 82°C). **②** Zu 0.003 mol **2a** oder **2b** in 20 mL Et₂O wird unter Rühren 1 mL Wasser oder Methanol gegeben; nach 30 min wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Trocknen über Na₂SO₄, Eindampfen, Umkristallisation aus Et₂O. **③** Zu 0.01 mol **2a** oder **2b** in 30 mL Et₂O werden 1.0 g KOH in 5 mL Wasser unter Rühren zugetropft; nach 1 h wird dreimal mit 20 mL Ether extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; Ausbeute 7.5 g **5**.

Werten geht deutlich hervor, daß bei **2a** und **2b** sowie **5** unterschiedliche Sätze von CF₃-Gruppen auftreten [−65.1, −65.6 (**2a**); −67.5, −68.0 (**2b**); −68.7, −69.4 (**5**)], da die erste Stufe eines Umordnungsprozesses langsam auf der Zeitskala des NMR-Experiments ist^[3b]. Die δ(¹H)-Werte für **3** und **4** betragen 10.8 bzw. 4.00 (³J_{HH} = 15.1 Hz).

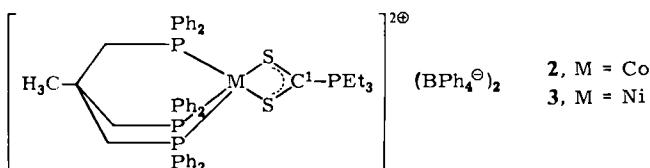
Eingegangen am 11. Mai 1981,
in geänderter Fassung am 22. Januar 1982 [Z 34]

- [1] F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1** (1968) 70.
 - [2] A. Muñoz, B. Garrigues, M. Koenig, *Tetrahedron* **36** (1980) 2467.
 - [3] a) G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **450** (1979) 79; b) G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 107.
 - [4] Vgl. I. Granath, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4618.
 - [5] Gesättigte Lösungen in CD₃CN; TMS, CCl₄F interner (¹H, ¹⁹F), 85proz. H₃PO₄ externer Standard (³¹P).

Synthese und Reaktivität von Metallkomplexen mit dem zwitterionischen Liganden $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$; Struktur des Dithiocarbonato-Komplexes $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{S}_2\text{CO})_2]$

Von *Claudio Bianchini, Andrea Meli und Annabella Orlandini**

Triethylphosphan-Carbonidisulfid ($\text{Et}_3\text{P}\text{-CS}_2$) reagiert mit Cobalt(II)- oder Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von Neopentantrityltris(diphenylphosphan) – triphos – und Natrium-tetraphenylborat zu den einkernigen Komplexen **2** bzw. **3**, in denen der zwitterionische Ligand $\text{Et}_3\text{P}\text{-CS}_2$ das Metallatom über beide Schwefelatome chelatisiert.



- [*] Dr. C. Bianchini, Dr. A. Meli, Dr. A. Orlandini
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica dei Composti di
Coordinazione del CNR
27 Via F. D. Guerrazzi, I-50132 Firenze (Italien)

[*] Prof. Dr. G.-V. Röschenthaler
Fachbereich 3 der Universität
Bibliothekstraße, D-2800 Bremen 33

Dr. W. Storzer
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.