

Daß bei der Thermolyse von **1** tatsächlich die Germabenzol-Derivate **2** entstehen, zeigt die gute Übereinstimmung der vertikalen Ionisierungsenergien von Germa- 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 [$^2B_1(\pi)$] und 9.25 eV [$^2A_2(\pi)$].

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.

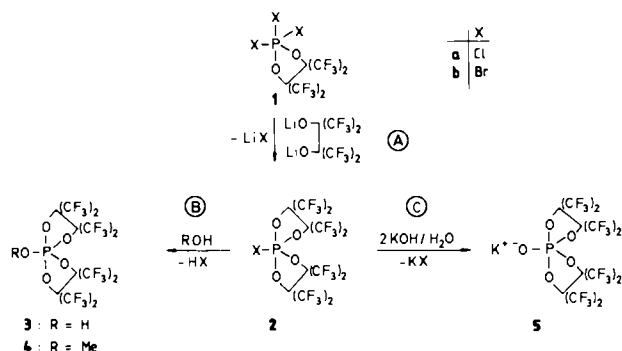
Ein stabiles Tetraalkoxy(hydroxy)phosphoran und Phosphoranoxid-Anion durch Hydrolyse aus Tetraalkoxy(halogen)phosphoranen**

Von Gerd-Volker Rösenthaller* 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 Hydrogenphosphorane synthetisiert werden^[2]. Die Hydrolyse von aus den Trihalogenphosphoranen^[3a] **1a** und **1b** durch Umsetzung mit Dilithium-perfluoropinacolat herstellbaren Halogenspirophosphoranen **2a** und **2b** in neutraler bzw. alkalischer wäßriger Etherlösung führt zum Hydroxyphosphoran **3** (Fp=72°C, 78% Ausbeute) bzw. zum Kalium-phosphoranoxid **5** (Fp=118°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** (Fp=68°C, 92% Ausbeute).

Die ringbildenden $OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O$ -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 pK_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. (A) **1** : **1** ; –196 bis +160°C (10 h) bzw. +20°C (24 h), Petrolether-Extraktion, Et_2O , Subl.: **2a** (62%, Fp=62°C) bzw. **2b** (43%, Fp=82°C). (B) Zu 0.003 mol **2a** oder **2b** in 20 mL Et_2O 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 Na_2SO_4 , Eindampfen, Umkristallisation aus Et_2O . (C) Zu 0.01 mol **2a** oder **2b** in 30 mL Et_2O werden 1.0 g KOH in 5 mL Wasser unter Rühren zugetropft; nach 1 h wird dreimal mit 20 mL Ether extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; Ausbeute 7.5 g **5**.

Werten geht deutlich hervor, daß bei **2a** und **2b** sowie **5** unterschiedliche Sätze von CF_3 -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 $\delta(^1H)$ -Werte für **3** und **4** betragen 10.8 bzw. 4.00 ($^3J_{PH} = 15.1$ Hz).

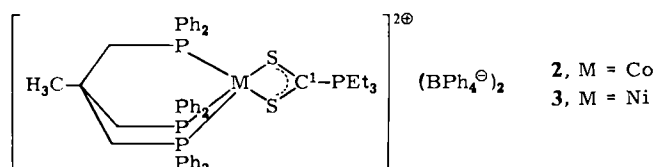
Eingegangen am 11. Mai 1981,
in geänderter Fassung am 22. Januar 1982 [Z 34]

- [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. Rösenthaller, K. Sauerbrey, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 450 (1979) 79; b) G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 107.
[4] Vgl. I. Granoth, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4618.
[5] Gesättigte Lösungen in CD_3CN : TMS, CCl_3F interner (1H , ^{19}F), 85proz. H_3PO_4 externer Standard (^{31}P).

Synthese und Reaktivität von Metallkomplexen mit dem zwitterionischen Liganden Et_3P-CS_2 ; Struktur des Dithiocarbonato-Komplexes [(triphos)Co(S_2CO)]

Von Claudio Bianchini, Andrea Meli und Annabella Orlandini*

Triethylphosphan-Carbondisulfid (Et_3P-CS_2) reagiert mit Cobalt(II)- oder Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von Neopentantriyltris(diphenylphosphan) – triphos – und Natrium-tetraphenylborat zu den einkernigen Komplexen **2** bzw. **3**, in denen der zwitterionische Ligand Et_3P-CS_2 das Metallatom über beide Schwefelatome chelatisiert.



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

[*] Prof. Dr. G.-V. Rösenthaller
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.