

ung zu einer gemeinsamen Struktur, z. B. 7, zwingend ausgeschlossen werden muß.

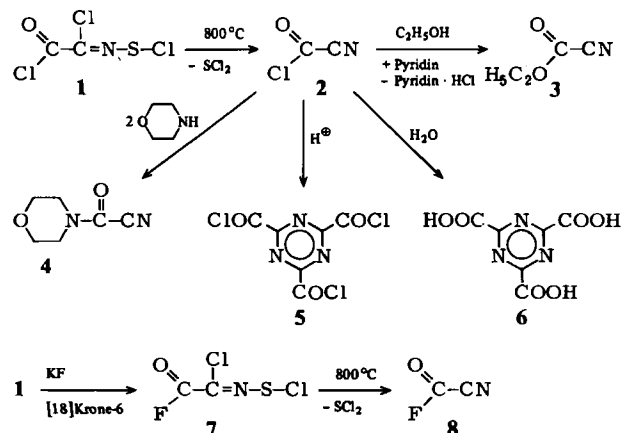
Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [1] M. Hanack, U. Michel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 870; M. Hanack, W. Holweger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 713; W. Holweger, M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] Zur Gasphasenchemie und Charakterisierung von 3 mit mehreren Methoden siehe: a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, J. F. Litton, *Org. Mass Spectrom.* 10 (1975) 503; b) F. Borchers, K. Levsen, *ibid.* 10 (1975) 584; c) K. Levsen, E. Hilt, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 257; d) C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 35 (1980) 365; e) G. Angelini, S. Fornarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4773.
- [3] Neueste Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Rev. Mass Spectrom.* 1983, 77.
- [4] W. J. Richter, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 90 (1978) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 424.
- [5] a) M. Speranza, M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5583; b) H.-W. Lung, H. Ichikawa, A. G. Harrison, *ibid.* 100 (1978) 2479; c) F. W. McLafferty, F. M. Bockhoff, *Org. Mass Spectrom.* 14 (1979) 181.
- [6] Die sehr datenreichen Spektren stehen Interessenten auf Anfrage zur Verfügung.

## Cyanformylchlorid

Von Rolf Appel\* und Mustafa Siray

Von den durch die Cyangruppe substituierten Säurederivaten der Kohlensäure waren bisher das Carbonylcyanid  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[1]</sup> und das gemischte Fluorid-Cyanid  $\text{CO}(\text{CN})\text{F}$  8<sup>[2]</sup> bekannt. Wir berichten jetzt über das Chlorid-Cyanid (Cyanformylchlorid)  $\text{CO}(\text{CN})\text{Cl}$  2. Es entsteht in hoher Ausbeute zusammen mit Schwefeldichlorid beim Erhitzen von 2-Chlor-2-(chlorthioimino)acetylchlorid 1<sup>[3]</sup> im Hg-



[\*] Prof. Dr. R. Appel, M. Siray  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Diffusionspumpenvakuum auf 800°C. Das Pyrolyseprodukt wird in einer Kühlfalle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von 2 durch Umkondensieren abgetrennt<sup>[4]</sup>.

Die Struktur von 2 ist durch korrekte Elementaranalyse, Molmassebestimmungen, die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR- und MS-Daten (siehe auch Tabelle 1) und durch die Reaktionen mit Ethanol/Pyridin und Morpholin, bei denen die Cyanformylchloride 3 und 4<sup>[5a]</sup> entstehen, gesichert. 2 ist bei  $-78^\circ\text{C}$  haltbar, bildet aber bei Raumtemperatur langsam und irreversibel die symmetrischen Produkte Phosgen und Carbonylcyanid. Ein Zerfall in CO und ClCN wird nicht beobachtet. Einwirkung von Säuren auf 2 führt innerhalb von vier Tagen irreversibel zum Triazintricarbonsäurechlorid 5. Mit Wasser reagiert 2 sehr heftig zur Triazintricarbonsäure 6<sup>[5b]</sup>.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 2 und 8.

2: Ausbeute 3.6 g (88%); Kp = $20.3^\circ\text{C}$ ; Fp = $-89^\circ\text{C}$ ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{To}$ -luol, $-20^\circ\text{C}$ ): $\delta$ = 142.7 (CO), 109.4 (CN); MS (20 eV): $m/z$ 89 (3%, $M^+$ ), 63 (54%, $M^+ - \text{CN}$ ), 61 (100%, ClCN), 54 (67%, $M^+ - \text{Cl}$ ); Molekulargewicht: 82 (nach Viktor Meyer)
8: Ausbeute 2.7 g (74%); Kp = $-19^\circ\text{C}$ ; $^{19}\text{F}$ -NMR (Toluol/ $\text{CFCl}_3$ ): $\delta$ = 23; MS (70 eV): $m/z$ 73 (100%, $M^+$ ), 54 (34%, $M^+ - \text{F}$ ), 47 (59%, $M^+ - \text{CN}$ ), 45 (24%, FCN)

Cyanformylfluorid 8 konnte ebenfalls aus 1 durch Halogen austausch an der Chlorcarbonylfunktion mit  $\text{KF}/[18]\text{Krone-6}$ <sup>[3]</sup> zu 7 und dessen Pyrolyse hergestellt werden. Im Gegensatz zu 2 bleibt 8 monomer und neigt auch nicht zur „Symmetrisierung“ in  $\text{COF}_2$  und  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 16. Juni 1983 [Z 423]

- [1] R. Malachowski, L. Jurkiewicz, J. Wojtowicz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70 (1937) 1012.
- [2] C. W. Tollock, D. D. Caffman, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 2016.
- [3] R. Appel, M. Siray, noch unveröffentlicht.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: Ein Quarzrohr (25 mm Durchmesser), das in der Heizzone mit Quarzwolle gefüllt ist, wird in einem regelbaren, 10 cm langen Ringofen auf  $800^\circ\text{C}$  vorgeheizt. Aus einer auf  $10^\circ\text{C}$  (2) bzw.  $-30^\circ\text{C}$  (8) gekühlten Vorlage werden innerhalb 15 h in Hg-Diffusionspumpenvakuum 10 g 1 bzw. 7 durch den Ringofen geleitet; die Pyrolyseprodukte fängt man bei  $-196^\circ\text{C}$  auf. Der Umsatz beträgt 90%. In das Kondensat leitet man bei  $-78^\circ\text{C}$  Ethylen ein, wobei die rote Farbe der Lösung nach hellgelb umschlägt. 2 und 8 werden anschließend aus der Vorlage im Vakuum umkondensiert.
- [5] a) M. E. Childs, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3486; b) C. Grundmann, E. Kober, *ibid.* 21 (1956) 1392.

## Das erste stabile Phospha-keten\*\*

Von Rolf Appel\* und Wilfried Paulen

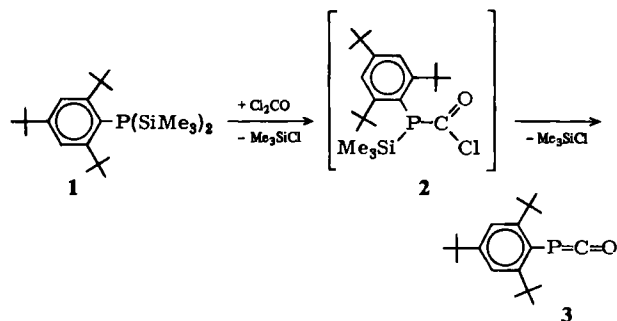
Ein Schwerpunkt der aktuellen Hauptgruppenchemie sind  $\pi$ - $\pi$ -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Iminophosphane, Phospha-alkene, Phospha-alkyne, selbst Verbindungen mit Si=Si- und P=P-Bindungen sind stabil und in größerer Zahl hergestellt worden<sup>[1]</sup>. Die klassische Doppelbindungsregel konnte somit aufgehoben werden. Dagegen kennt man erst wenige Systeme mit kumulierten Bindungen, die P=C-Sequenzen enthalten; diese Verbindungen neigen außerdem zur Selbstaddition. So ist *tert*-Butylphospha-keten,

[\*] Prof. Dr. R. Appel, W. Paulen  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] 23. Mitteilung über niederkordinierte Phosphor-Verbindungen. - 22. Mitteilung: R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

das erste sicher nachgewiesene Phospha-keten, als Monomer nur unterhalb  $-60^{\circ}\text{C}$  beständig<sup>[2]</sup>. Bei höheren Temperaturen dimerisiert es zum Diphosphetandion.

Wie wir nun fanden, läßt sich durch Einführung des außerordentlich sperrigen Tri-*tert*-butylphenylrestes das erste bei Raumtemperatur stabile Phospha-keten **3** gewinnen. Es entsteht bei der Umsetzung des disilylierten Phosphans **1** mit Phosgen und kann aus der Lösung als orange Kristalle isoliert werden.



Nach NMR-Untersuchungen<sup>[3]</sup>, Molmassebestimmung, Elementaranalyse, IR- und Massen-Spektrum liegt **3** monomer vor. Charakteristisch ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal, das wie bei  $t\text{BuPCO}$ <sup>[2]</sup> und  $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ <sup>[4]</sup> im Hochfeldbereich bei  $\delta = -207.4$  erscheint. Ebenso ist die IR-Bande für die unsymmetrische Valenzschwingung der PCO-Gruppe bei  $1953\text{ cm}^{-1}$  mit der von anderen kumulierten Doppelbindungssystemen vergleichbar.

Die Monokondensationsstufe **2**, die beim *tert*-Butylderivat in der Reaktionslösung bei  $-90^{\circ}\text{C}$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte<sup>[2]</sup>, läßt sich bei der Synthese von **3** offenbar wegen der drastischeren Reaktionsbedingungen<sup>[5]</sup> nicht beobachten.

Eingegangen am 29. Juni 1983 [Z 434]

[1] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 149.

[2] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639.

[3]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 60 MHz, TMS int.):  $\delta = 1.23$  (s, 9 H, *t*Bu), 1.66 (s, 18 H, *t*Bu), 7.67 (d,  $^4J(\text{PH}) = 2.6\text{ Hz}$ , 2 arom. H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 32.2 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = -207.4$  (s).

[4] O. J. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933.

[5] **Arbeitsvorschrift:** Die Arbeiten wurden unter Inertgas und weitgehendem Lichtausschluß durchgeführt. Man löst 3.2 g (7.5 mmol) **1** in 8 mL Toluol und tropft bei  $15^{\circ}\text{C}$  (Wasserkühlung) 0.76 g (7.7 mmol) Phosgen (3% Überschuß) als 18proz. Toluollösung relativ schnell zu. Anschließend wird das Kühlbad entfernt. Nach 5 min Erwärmen auf 40 bis  $45^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionslösung sofort an einer Ölpumpe eingeeengt und der Rückstand aus Toluol bei etwa  $60^{\circ}\text{C}$  schnell umkristallisiert. Man läßt im Kühlschrank ( $-2^{\circ}\text{C}$ ) auskristallisieren. Die orangen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen und an einer Ölpumpe getrocknet. Ausbeute 0.8 g (35%),  $\text{Fp} = 115\text{--}117^{\circ}\text{C}$ .

## $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie: Eine Sonde für drei-, vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Al-Atome in Organoaluminiumverbindungen

Von Reinhard Benn\*, Anna Ruffńska, Herbert Lehmkuhl, Edo Janssen und Carl Krüger

Durch hohe Empfindlichkeit und ein relativ günstiges Verhältnis von Linienbreite zu Spektralbereich eignet sich von den Elementen der 3. Hauptgruppe neben  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$

auch  $^{27}\text{Al}$  für NMR-Untersuchungen der Organometallverbindungen. Bereits früher wurde aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen  $\delta(^{27}\text{Al})$  von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Aluminium-Salzen ein Zusammenhang zwischen  $\delta(^{27}\text{Al})$  und der Ligandensymmetrie angenommen<sup>[1]</sup>. Wir zeigen hier, daß bei Organoaluminium-Verbindungen eine allgemeine und einfache Korrelation zwischen der Koordinationszahl und  $\delta(^{27}\text{Al})$  besteht, die als analytisches Hilfsmittel benutzt und mit der auch Tri- sowie die vielfach diskutierte Pentakoordination<sup>[2]</sup> von Al-Atomen nachgewiesen werden kann. Typische Verbindungen sind zusammen mit ihren NMR-Parametern und der Koordinationszahl (C. N.) in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Parameter von Organoaluminiumverbindungen, Meßfrequenz 104.2 MHz, externer Standard  $(\text{acac})_3\text{Al}$  ges. in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $T = 300\text{ K}$ , 20–50proz. Lösungen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , Assoziationsgrad  $\alpha$  (vgl. [3, 4]).

Verbindung [3]	$\alpha$	$\delta(^{27}\text{Al})$	$\omega_{1/2}$ [Hz]	C. N.
1 $i\text{Pr}_3\text{Al}$	1	256	5900	3
2 $i\text{Bu}_3\text{Al}$	1	276	6300	3
3 $t\text{Bu}_3\text{Al}$	1	255	6100	3
4 $\text{Me}_3\text{Al}$	2	153	850	4
5 $\text{Et}_3\text{Al}$	2	154	2550	4
6 $n\text{Bu}_3\text{Al}$	2	152	7800	4
7 $\text{Et}_2\text{AlH}$	3	157	4500	4
8 $\text{Et}_2\text{AlCl}$	2	167	3300	4
9 $\text{Et}_2\text{AlNEt}_2$	2	160	1220	4
10a $\text{Et}_2\text{AlOMe}$	3	146	3400	4
10b $\text{Et}_2\text{AlOEt}$	2	151	2450	4
11 $\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_3\text{OEt}$	2	150	7200	4
12 $\text{Me}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	1830	5
13 $\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	5600	5
14 $\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$	2	126	6000	5
15 $\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	2	112	7200	5
16 $(\text{acac})_3\text{Al}$		0	100	6

Im Gegensatz zu früheren Annahmen<sup>[1]</sup> sind die hohen  $\delta$ -Werte der Verbindungen **1–3** auf die Trikoordination des Al-Atoms und nicht auf Substituenteneinflüsse zurückzuführen. Für die dimeren Verbindungen **4–6** mit tetraedrisch koordinierten Al-Atomen beträgt  $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 153$ . Bei größeren Alkylgruppen (**6**) oder höherer Assoziation (**7**, **10a**) wächst die Linienbreite beträchtlich. Austausch der terminalen Alkylgruppen durch Gruppen mit  $\alpha$ -Heteroatomen kann  $\delta(^{27}\text{Al})$  wesentlich verändern: z. B. 140 für  $(\text{EtAlCl}_2)_2$  und 95 für  $(\text{Cl}_3\text{Al})_2$ . Hingegen ist  $\delta(^{27}\text{Al})$  der Verbindungen (**4–11**) mit Tetraoordination offenbar unempfindlich gegenüber der Art der Liganden in der Mehrzentrenbindung. Liganden mit zwei Donoratomen können eine zusätzliche Koordinationsstelle am Al-Atom besetzen. Hierzu sind neben Acetylacetonat (*acac*) besonders die Gruppen  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{XR}_n$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) geeignet. Für die dimer assoziierten Komplexe **12–15**<sup>[4]</sup> beträgt  $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 120$ . Dies interpretieren wir mit einer Pentakoordination.  $\delta(^{27}\text{Al})$  von **12** bleibt bis  $100^{\circ}\text{C}$  unverändert, so daß eine nennenswerte Dissoziation zu tetrakoordinierten Spezies<sup>[5]</sup> auszuschließen ist. Den Beweis für die fünffache Koordination der Al-Atome lieferte die Röntgen-Strukturanalyse von **12** (Fig. 1).

Die Koordinationseinheit in **12** kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, bei der sich zwei Methylgruppen und ein Sauerstoffatom (O1) in der Äquatorebene befinden. Zugleich besetzt O1 mit verlängertem Abstand ( $+0.065\text{ Å}$ ) über ein Inversionszentrum eine apicale Position am zweiten Al-Atom. Noch schwächer gebunden erscheint das Sauerstoffatom O2, dessen Abstand zum Al-Atom um weitere  $0.377\text{ Å}$  verlängert ist. Wird die Brücke zwischen den beiden O-Atomen um eine zusätzli-

\* Dr. R. Benn, Dr. A. Ruffńska, Prof. Dr. H. Lehmkuhl, E. Janssen, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1