

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

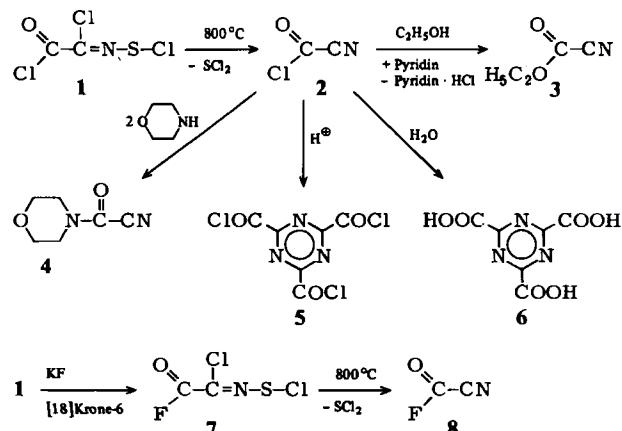
Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [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. Levesen, *ibid.* 10 (1975) 584; c) K. Levesen, E. Hilt, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 257; d) C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levesen, *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. Levesen, 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 $\text{CO}(\text{CN})_2$ ^[1] und das gemischte Fluorid-Cyanid $\text{CO}(\text{CN})\text{F}$ **8**^[2] 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-(chlorothioimino)acetylchlorid **1**^[3] im Hg-Diffusionspumpenvakuum auf 800°C. Das Pyrolyseprodukt wird in einer Kühlzelle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von **2** durch Umkondensieren abgetrennt^[4].



[*] 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 Kühlzelle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von **2** durch Umkondensieren abgetrennt^[4].

Die Struktur von **2** ist durch korrekte Elementaranalyse, Molmassebestimmungen, die charakteristischen ^{13}C -NMR- und MS-Daten (siehe auch Tabelle 1) und durch die Reaktionen mit Ethanol/Pyridin und Morphin, bei denen die Cyanformylderivate **3** und **4**^[5a] entstehen, gesichert. **2** ist bei -78°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**^[5b].

Tabelle 1. Charakteristische Daten von **2** und **8**.

2: Ausbeute 3.6 g (88%); $K_p = 20.3^\circ\text{C}$; $F_p = -89^\circ\text{C}$; $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Toluol}, -20^\circ\text{C}$): $\delta = 142.7$ (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%); $K_p = -19^\circ\text{C}$; ^{19}F -NMR ($\text{Toluol}/\text{CFCl}_3$): $\delta = 23$; 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 $\text{KF}/[18]\text{Krone-6}$ ^[3] zu **7** und dessen Pyrolyse hergestellt werden. Im Gegensatz zu **2** bleibt **8** monomer und neigt auch nicht zur „Symmetrisierung“ in COF_2 und $\text{CO}(\text{CN})_2$ ^[4].

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. Cuffman, *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°C vorgeheizt. Aus einer auf 10°C (2) bzw. -30°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°C auf. Der Umsatz beträgt 90%. In das Kondensat leitet man bei -78°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

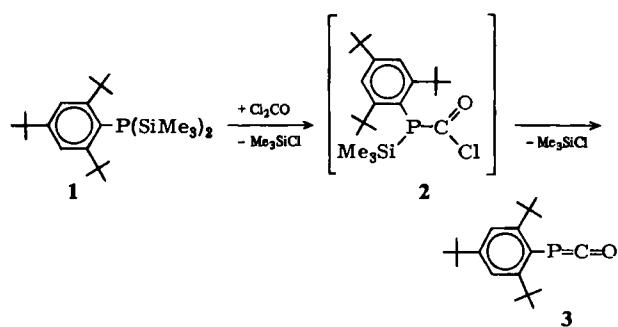
Ein Schwerpunkt der aktuellen Hauptgruppenchemie sind π - π -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Iminophosphane, Phospha-alkene, Phospha-alkine, selbst Verbindungen mit Si=Si- und P=P-Bindungen sind stabil und in größerer Zahl hergestellt worden^[1]. Die klassische 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°C beständig^[2]. 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^[3], Molmassebestimmung, Elementaranalyse, IR- und Massen-Spektrum liegt **3** monomer vor. Charakteristisch ist das ^{31}P -NMR-Signal, das wie bei $t\text{BuPCO}^{[2]}$ und $t\text{BuP}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}^{[4]}$ im Hochfeldbereich bei $\delta = -207.4$ erscheint. Ebenso ist die IR-Bande für die unsymmetrische Valenzschwingung der PCO-Gruppe bei 1953 cm^{-1} mit der von anderen kumulierten Doppelbindungssystemen vergleichbar.

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

Ein 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] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz, TMS int.): $\delta = 1.23$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.66 (s, 18 H, *t*Bu), 7.67 (d, $J(\text{PH}) = 2.6$ Hz, 2 arom. H); $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 32.2 MHz, H_3PO_4 ext.): $\delta = -207.4$ (s).
- [4] O. J. Kolodiaznyi, *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°C (Wasserkühlung) 0.76 g (7.7 mmol) Phosgen (3% Überschub) als 18proz. Toluollösung relativ schnell zu. Anschließend wird das Kühlbad entfernt. Nach 5 min Erwärmen auf 40 bis 45°C wird die Reaktionslösung sofort an einer Ölspalte eingeengt und der Rückstand aus Toluol bei etwa 60°C schnell umkristallisiert. Man läßt im Kühlschrank (-2°C) auskristallisieren. Die orangen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen und an einer Ölspalte getrocknet. Ausbeute 0.8 g (35%), $F_p = 115-117^{\circ}\text{C}$.

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

Von Reinhard Benn*, Anna Rufińska, Herbert Lehmkühl, 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}B und ^{11}B

[*] Dr. R. Benn, Dr. A. Rufińska, Prof. Dr. H. Lehmkühl, E. Janssen, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

auch ^{27}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^[1]. 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^[2] 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 $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, Assoziationsgrad α (vgl. [3, 4]).

Verbindung [3]	α	$\delta(^{27}\text{Al})$	$\omega_{1/2}$ [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 Me_3Al	2	153	850	4
5 Et_3Al	2	154	2550	4
6 $n\text{Bu}_3\text{Al}$	2	152	7800	4
7 Et_2AlH	3	157	4500	4
8 Et_2AlCl	2	167	3300	4
9 $\text{Et}_2\text{AlNEt}_2$	2	160	1220	4
10a Et_2AlOMe	3	146	3400	4
10b Et_2AlOEt	2	151	2450	4
11 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{OEt}$	2	150	7200	4
12 $\text{Me}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	1830	5
13 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	2	121	5600	5
14 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$	2	126	6000	5
15 $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	2	112	7200	5
16 $(\text{acac})_3\text{Al}$	0	100		6

Im Gegensatz zu früheren Annahmen^[1] sind die hohen δ -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 Alkylliganden (**6**) oder höherer Assoziation (**7**, **10a**) wächst die Linienbreite beträchtlich. Austausch der terminalen Alkylliganden durch Gruppen mit α -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 Tetrakoordination 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 $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{XR}_n$ ($X = \text{O}, \text{N}$) geeignet. Für die dimer assoziierten Komplexe **12–15**^[4] beträgt $\delta(^{27}\text{Al}) \approx 120$. Dies interpretieren wir mit einer Pentakoordination. $\delta(^{27}\text{Al})$ von **12** bleibt bis 100°C unverändert, so daß eine nennenswerte Dissoziation zu tetrakoordinierten Spezies^[5] ausgeschlossen 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 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 Å verlängert ist. Wird die Brücke zwischen den beiden O-Atomen um eine zusätzli-