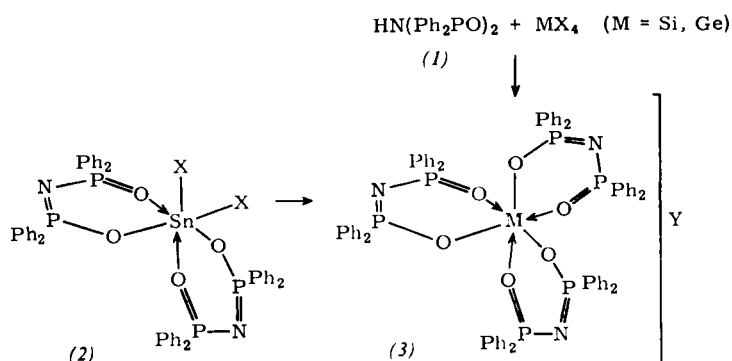


Tris-imidodiphosphinato-Kationen des Siliciums, Germaniums und Zinns^[1]

Von A. Schmidpeter und K. Stoll^[*]

Während man reine Phosphazen- und Siloxan-Ringe seit langem kennt, sind gemischte Typen bisher nicht dargestellt worden. Verbindungen (3), M = Si, Y = Cl, Br, die das Ringsystem eines 1,3,5,4,6,2-Dioxazadiphosphasilins enthalten, bilden sich bei der Umsetzung von Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure (1) mit SiCl₄ und SiBr₄. Dabei werden unabhängig vom Mengenverhältnis und den Bedingungen stets drei Halogenatome substituiert. Das verbleibende Halogen ist ionisch gebunden; es wird in komplexe Halogeno-Anionen eingebaut, ohne daß sich dabei das IR-Spektrum verändert, mit AgNO₃ läßt es sich gegen Nitrat austauschen. Die tricyclische Struktur des Kations geht aus der im ³¹P-NMR-Spektrum zum Ausdruck kommenden Äquivalenz aller Phosphoratome hervor: Drei Kanten des zentralen SiO₆-Okta-



(2a), X = Cl
(2b), X = Br
(2c), X = J
(3), M = Si; Y = Cl (Zers. bei 250 °C)

Br₃ (gelborange, Fp = 360 °C, Zers.)
SbCl₆ (Fp = 355 °C, Zers.)
CuCl₃ (rot, Fp = 305 °C, Zers.)
NO₃ (Fp = 250 °C)

M = Ge; Y = Cl (Fp = 264 °C)

SbCl₆ (Fp = 315 °C, Zers.)
CuCl₃ (rosa, Fp = 320 °C, Zers.)

M = Sn; Y = Cl (Fp = 178 °C)

J (Fp = 380 °C)
JCl₂ (orange, Fp = 279 °C)
J₃ (braun, Fp = 365 °C, Zers.)
J_{8/2} (schwarz, Fp = 370 °C, Zers.)
Br₃ (gelborange, Fp = 284 °C)
SbCl₆ (Fp = 270 °C)
CuCl₃ (rot, Fp = 322 °C, Zers.)
HgJ₃ (hellgelb, Fp = 360 °C, Zers.)
NO₃ (Fp = 332 °C)
ClO₄ (Fp = 400 °C, Zers.)
MnO₄ (violett)
OH (Fp = 188 °C)

eders tragen jeweils eine Phosphazen-Brücke, 12 Phenylreste bilden die Peripherie des Ions.

Wie die Siliciumhalogenide setzt sich in siedendem Tetrachloräthan auch GeCl₄ um; bei 25 °C bleibt eine Reaktion dagegen aus. Mit SnCl₄ und SnBr₄ reagiert (1) differenzierter^[2]. Es bilden sich zunächst Addukte, die leicht zu den Bis-imidodiphosphinatozinn-dihalogeniden (2) disproportionieren. Den dritten Imidodiphosphinat-Rest in (2a) einzuführen, gelingt erst mit Na[N(Ph₂PO)₂] bei erhöhter Temperatur. Mit AgNO₃ liefert (2a) in einer weiteren Disproportionierung das Tris-imidodiphosphinatozinn-nitrat (3), M = Sn, Y = NO₃. Bemerkenswert leicht bildet sich das Tris-imidodiphosphinatozinn-Kation aus (2c)^[2] sowohl beim Erhitzen als auch bei der Einwirkung basischer Agentien

wie NaOCH₃ oder von Elektrophilen wie J₂, CH₃J, HgJ₂ und AgNO₃. Der bevorzugten Bildung entspricht eine hohe Stabilität; das Jodid (3), M = Sn, Y = J, wird von siedender Natriummethylat-Lösung nicht (jedoch von NH₃) angegriffen und von überschüssiger wasserfreier HClO₄ lediglich ins Perchlorat überführt.

Die aus der Struktur sich ergebende Hydrophobie und die Größe machen die Kationen ausgezeichnet dazu geeignet, schwächer hydratisierte Anionen aus der wäßrigen Phase zu extrahieren. Eine wäßrige KMnO₄-Lösung wird beim Schütteln mit (3), M = Sn, Y = NO₃, in CH₂Cl₂ vollständig entfärbt. Aus der Methylenchlorid-Lösung scheidet Ätherzusatz das Permanganat (3), M = Sn, Y = MnO₄, in violetten Kristallen ab. Die Kationen mit M = Si, Ge verhalten sich gleichartig, hydrolysieren dabei aber langsam. Die Kationengröße dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß (3), M = Sn, Y = J, mit überschüssigem Jod nicht nur ein Trijodid, sondern auch ein dem Cs₂J₈^[3] entsprechendes Octajodid gibt.

Die Abschirmung des Phosphors in (3) nimmt mit steigendem Acceptorvermögen des Zentralatoms ab:

(3), Y = Cl, M =	Si	Ge	Sn
δ ³¹ P	-29,4	-31,3	-35,7 ppm
gegen 85-proz. H ₃ PO ₄ .			

Die Resonanzsignale sind gegenüber dem des Imidodiphosphinat-Anions (-12,7 ppm^[4]) stark zu niedrigen Feldstärken verschoben, liegen im gleichen Bereich wie das des dimethylierten Kations [N(Ph₂POCH₃)₂]⁺ (-35,0 ppm^[4]) und geben damit eine starke Beanspruchung des Liganden zu erkennen.

Arbeitsvorschrift:

(3), M = Si, Ge: Eine Suspension von 12,5 g (1) in 100 ml eines geeigneten Solvens (CH₂Cl₂ für M = Si, s-C₂H₂Cl₄ für M = Ge) wird mit 0,01 mol MX₄, X = Cl, Br, versetzt. Spontan bzw. nach mehrstündigem Rückflußkochen entsteht unter Freisetzen von HX eine klare Lösung, aus der auf Ätherzusatz die Verbindungen (3), Y = X, in quantitativer Ausbeute auskristallisieren.

(3), M = Sn: (2), X = Cl, J^[2] und AgNO₃ im Molverhältnis 1:2 werden jeweils in Acetonitril gelöst, die heißen Lösungen vereinigt, ausgeschiedenes AgX abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Auf Zusatz von Äther kristallisiert (3), X = NO₃, aus.

Eingegangen am 6. Mai 1968 [Z 782]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 19. Mitteilung über Phosphazene. — 18. Mitteilung: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Chem. Ber., im Druck.

[2] A. Schmidpeter u. K. Stoll, Angew. Chem. 79, 242 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 252 (1967).

[3] E. E. Havinga, K. H. Boswijk u. E. H. Wiebenga, Acta crystallogr. 7, 487 (1954); vgl. auch G. H. Cheeseman u. E. K. Nunn, J. chem. Soc. (London) 1964, 2265.

[4] A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 946 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 945 (1967).

Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *para*-phosphor-substituierter Toluole^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

Für Substituenten $-PRAr_2$ am aromatischen Ring hatten wir früher^[2] Hammett-Konstanten um +1 gefunden. Der Onium-Phosphor erwies sich damit als ein stärkerer Elektronenacceptor als der positive Stickstoff^[3,4]. Wegen der Elektronegativitätsfolge $N > P$ war dieser Befund nicht allein mit einem induktiven Effekt zu erklären.

Fraenkel^[5] zeigte an den Protonenresonanzspektren von Aniliniumsalzen, daß sich der induktive Effekt des Onium-Atoms durch Ionenpaarbildung praktisch vollständig ausschalten läßt. Wir fanden – ebenfalls kernresonanzspektroskopisch –, daß Methyltriaryl-phosphoniumsalze in Chloroform zu Kontaktionenpaaren assoziieren, in denen das Anion am Phosphor lokalisiert ist^[6]. Im gleichen Medium und mit der gleichen Methode bestimmte Hammett-Konstanten sollten daher Aufschlüsse über nicht-induktive Anteile am elektronischen Effekt des Onium-Phosphors liefern.

In Verbindungen $X-C_6H_4-Y-H$ hängt die Lage des Kernresonanzsignals von $-Y-H$ oft annähernd linear von der Hammett-Konstante σ von X ab ($-Y-H = -CHO$ ^[7], $-OH$ ^[8], $-NH_2$ ^[9]), so daß sich aus δ ($-Y-H$) σ -Werte für neue Substituenten X ermitteln lassen. Wir erhielten entsprechend für *para*-substituierte Toluole ($-Y-H = -CH_3$) in $CDCl_3$ eine „befriedigende“^[3] Korrelation zwischen δ und σ ^[3] von Gruppen X ohne freies Elektronenpaar [$X = NO_2$, SO_2CH_3 , CN , $COOC_2H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5 , CHO , C_6H_5 , H , $Si(CH_3)_3$, $CH(CH_3)_2$, CH_3 , $C(CH_3)_3$; Gleichung (1)]^[10]. Die Meßpunkte für 16 Toluole, deren Substituenten X ein freies Elektronenpaar tragen, lagen sämtlich unter der besten Geraden ($X = F$, Cl , Br , J , NH_2 , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, $NHCHO$, $NHCOCH_3$, $NHCOC_6H_5$, OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 , SH , SCH_3)^[10]. Mit Gleichung (1) können demnach neue Substituentenkonstanten berechnet werden, die jedoch für Gruppen mit Elektronenpaar nur Minimalwerte darstellen.

$$\delta = 0,142 \cdot \sigma + 2,332 \quad (1)$$

$$r = 0,960, \text{ für } \delta s = \pm 0,016 \text{ ppm, für } \sigma s = \pm 0,11 \text{ } \sigma\text{-Einheiten}$$

Auf diese Weise bestimmten wir die σ_{para} -Werte von 28 Gruppen X , die Phosphor und zum Vergleich Schwefel und Stickstoff enthalten (Tabelle 1). Bei allen Phosphonium-Gruppen ist σ_{para} wieder ≈ 1 ; σ_{para} wird größer, wenn elektronenspendende Methylgruppen durch elektronenziehende Arylgruppen ersetzt werden. Hammett-Konstanten um 1 haben auch die drei schwefelhaltigen Gruppen, während der Phosphinyl- und Thiophosphinyl-Phosphor sich meist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[2] wie ein mäßig starker Elektronenacceptor verhält (in zwei Fällen ist σ_{para} nicht signifikant von 0 verschieden).

Martin und Griffin^[11] bestimmten die Taft-Konstanten σ^* einiger phosphorhaltiger Gruppen, die unseren Substituenten zum Teil so ähnlich sind, daß für sie aus σ^* nach Taft^[12] der induktive Anteil σ_I der Hammett-Konstanten abgeschätzt werden kann (siehe Tabelle). Nach $\sigma = \sigma_I + \sigma_M$ ergibt sich hieraus für den Phosphonium-Phosphor ein Mesomerieanteil σ_M , der den der Äthoxycarbonyl-Gruppe ($\sigma_M^{COOC_2H_5} = +0,20$)^[12] weit übersteigt. Der Onium-Phosphor verhält sich also wie ein starker ($-M$)-Substituent, während sich bei den Chalkogeniden kein Hinweis auf einen ($-M$)-Effekt des Phosphors ergibt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ (ppm) der NMR-Signale der CH_3 -Protonen von $p-X-C_6H_4CH_3$ (ca. 0,9 mol $p-CH_3C_6H_4$ -Reste/1000 g $CDCl_3$, $(CH_3)_4Si$ als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X .

X [a]	δ [b]	σ [c]	σ_I [d]	δ_M [d]
$-PCl_2$	2,425	$> +0,65$		
$-P(OH)_2$	2,383	$> +0,37$		
$-P(CH_3)_2$	2,329	$> -0,02$		
$>PCH_3$	2,321	$> -0,09$		
$-P(C_6H_5)_2$	2,275	$> -0,41$		
$>PC_6H_5$	2,308	$> -0,16$		
$>P-$	2,308	$> -0,16$		
$-SO_2Cl$	2,504	$+1,22$		
$-SO_3CH_3$	2,463	$+0,90$		
$-SO_3C_2H_5$	2,458	$+0,90$		
$>NH$	2,292	$> -0,26$		
$-N(C_6H_5)_2$	2,279	$> -0,37$		
$>NC_6H_5$	2,283	$> -0,34$		
$>N-$	2,296	$> -0,26$		
$>P(O)CH_3$	2,379	$+0,34$		
$>P(O)C_2H_5$	2,367	$+0,23$		
$-P(O)(C_6H_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,27$	(-0)
$>P(O)C_6H_5$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$>P(O)-$	2,375	$+0,30$	$+0,27$	$+0,03$
$-P(S)(C_6H_5)_2$	2,342	$+0,05$	$+0,25$	(-0)
$>P(S)C_6H_5$	2,375	$+0,30$	$+0,25$	$+0,05$
$>P(S)-$	2,367	$+0,23$	$+0,25$	$-0,02$
$>P^{(9)}(CH_3)_2 J^\ominus$	2,454	$+0,86$	$+0,65$	$+0,21$
$-P^{(9)}(CH_3)(C_6H_5)_2 J^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>P^{(9)}(CH_3)C_6H_5 J^\ominus$	2,492	$+1,11$	$+0,71$	$+0,40$
$>P^{(9)}(CH_3)- J^\ominus$	2,500	$+1,18$	$+0,71$	$+0,47$
$>P^{(9)}(C_2H_5)- J^\ominus$	2,508	$+1,25$	$+0,71$	$+0,54$
$>P^{(9)}(C_6H_5)- J^\ominus$	2,558	$+1,61$	$+0,76$	$+0,85$

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von $p-CH_3C_6H_4$ -Gruppen. [b] 3. Dezimale geschätzt. [c] Berechnet nach Gl. (1). [d] Ungefähre Werte.

Eingegangen am 7. Mai 1968 [Z 784a]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] Vorgetragen auf dem International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, am 11. Jan. 1968.

[2] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

[3] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[4] J. D. Roberts, R. A. Clement u. J. J. Drysdale, J. Amer. chem. Soc. 73, 2181 (1951).

[5] G. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 1614 (1963).

[6] G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel (GDCh-Ortsverband, 2. Nov. 1967) und Hamburg (Westdeutsche Chemiedozenten-tagung, 5. April 1968).

[7] R. E. Kline u. J. B. Stothers, Canad. J. Chem. 40, 1071 (1962); G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965); 6, 996 (1967).

[8] J. G. Traynham u. G. A. Knesel, J. org. Chemistry 31, 3350 (1966).

[9] B. M. Lynch, B. C. Macdonald u. J. G. K. Webb, Tetrahedron 24, 3595 (1968).

[10] G. P. Schiemenz, Vortrag in Berlin (GDCh-Hauptversammlung, 22. Sept. 1967); Angew. Chem. 79, 1016 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 996 (1967).

[11] D. J. Martin u. C. E. Griffin, J. org. Chemistry 30, 4034 (1965).

[12] R. W. Taft jr. in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 556 ff., besonders S. 594 ff.

Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Gruppen aus Kernresonanzspektren *meta*- und *ortho*-phosphor-substituierter Toluole^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

In *para*-tolyl-substituierten Phosphoniumsalzen $Ar_2P^+(CH_3)C_6H_4CH_3-p J^\ominus$ hatten wir NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ für den Phosphor Hammett-Konstanten $\sigma > 1$ gefunden, obwohl für einen induktiven Effekt wegen der