

R	R <sup>1</sup>	Fp (°C)	$\delta^{31}\text{P}$ [a]	$\delta^1\text{H}$ [a]	
			(R <sup>1</sup> α)	(R <sup>1</sup> β)	
(2)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121–123	–68,5	–3,60; –3,53	–1,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	184–185	–65,0	–3,60	
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	178–179	–56,5	–3,55; –3,50	–1,16
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1/2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –	108–111	–57,5	–3,67	–1,51
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	145–147	–61,0	–3,48	–1,15
(3), X = J					
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		–63,0	–3,80; –3,78	–1,32; –1,25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	168–170 (Zers.)	–58,8	–3,79	
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	124–126 (Zers.)	–50,0	–3,91; –3,84	–1,36; –1,33
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1/2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –	135–137 (Zers.)	–51,7	–3,90	–1,77
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	112–114 (Zers.)	–66,0	–3,62	–1,25; –1,16

[a] Die chemischen Verschiebungen für  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -Signale sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. TMS gemessen und in ppm, zu niedrigeren Feldstärken hin negativ, angegeben.

starrt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Das Produkt (2) wird abgesaugt und aus wenig Benzol umkristallisiert. – Das feste Dicyclohexyl-cyanamid wird in der stöchiometrischen Menge in Dioxan als Lösungsmittel umgesetzt.

Eingegangen am 13. August 1968 [Z 862]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

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

- [1] 26. Mitteilung über Phosphazene. – 25. Mitteilung: *U. Klement u. A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. 23b* (1968), im Druck.
- [2] *A. Schmidpeter u. C. Weingand, Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [3] *E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 354*, 113 (1967).
- [4] *P. Eitner, Chem. Ber. 26*, 2833 (1893).
- [5] *A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100*, 3063 (1967).

### Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO, durch Triphenylphosphinoxid stabilisiertes Blei(IV)-tetrakis(dihydrogenphosphat)

Von F. Huber und M. S. A. El-Meligy [\*]

Binäre Blei(IV)-phosphate sind bisher unbekannt. Frühere Versuche zur Darstellung derartiger Verbindungen scheiterten nach unseren Ergebnissen an unzureichenden Bedingungen und ergaben nur undefinierte Produkte mit erheblichem Pb<sup>II</sup>-Anteil<sup>[1]</sup> oder komplexe Blei(IV)-phosphat-Verbindungen<sup>[2]</sup> (die Möglichkeit des Auftretens phosphathaltiger Blei(IV)-Derivate in komplexer Form wurde schon von *Bode* und *Voss*<sup>[3]</sup> erwogen). Unsere Bemühungen, Blei(IV)-phosphate durch Umsetzung von Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder PbO<sub>2</sub> mit Phosphorsäure verschiedener Konzentration zu gewinnen, führten schließlich zu Phosphatblei(IV)-säuren, z. B. H<sub>2</sub>[Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>], in denen das Zentralatom die Mindestkoordinationszahl 6 hat<sup>[4]</sup>.

Wir haben nun versucht, Blei(IV)-phosphate durch neutrale Elektronendonoren – wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO – zu stabilisieren, und

zwar einerseits dadurch, daß wir binäre Blei(IV)-phosphate im Augenblick ihrer Entstehung bei den oben erwähnten Reaktionen durch simultane Komplexbildung mit dem Donor abzufangen trachteten und andererseits durch Anionenaustausch in Blei(IV)-Koordinationsverbindungen. Der erste Weg führte zu keinem Erfolg, weil beim Lösen von Blei(IV)-Verbindungen in Phosphorsäure sofort Komplexbildung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu recht stabilen, über Wasserstoffbrücken assoziierten Blei(IV)-säuren (formal: H<sub>2</sub>[PbX<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]) stattfindet und erst anschließend in langsamer Reaktion Liganden-austausch. Der zweite Weg erwies sich hingegen als gangbar:

Beim Eintragen von 11,1 g Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in eine Lösung von 13 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO in 100 ml wasserfreiem Benzol fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von 9,3 g wasserfreier Phosphorsäure bei Raumtemperatur langsam entfärbt. Nach dreistündigem Röhren bei 50 °C wird der Niederschlag unter vermindertem Druck abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Zusammensetzung Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO (Oxidationswert 99%).

Das weiße, kristalline, nur in Methanol geringfügig, in anderen Lösungsmitteln nicht lösliche Produkt, das gegen Luftfeuchtigkeit erstaunlich unempfindlich ist, in kaltem Wasser nur langsam, rasch jedoch in heißem Wasser unter PbO<sub>2</sub>-Abscheidung hydrolysiert wird, zersetzt sich im Vakuum oberhalb 140 °C. Thermogravimetrisch wurde gefunden, daß zunächst quantitativ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO abgespalten wird; der donorfreie Rückstand, vermutlich Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, zerfällt anschließend sofort, wobei Blei(II)-phosphate gebildet werden.

Das Zersetzungsverhalten zeigt die Bedeutung des Donors für die Stabilisierung der Oxidationsstufe +4 des Zentralatoms; unmittelbar nach Abspaltung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO erfolgt unter Sauerstoffabspaltung der Oxidationsstufenwechsel Pb<sup>IV</sup> → Pb<sup>II</sup>.

Der nach Zugabe von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO aus benzolischen Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Lösungen ausfallende gelbe Niederschlag zersetzt sich beim Versuch, ihn zu isolieren. Aus dem analytisch bestimmten Atomverhältnis Pb:P = 1,00:0,93 und dem Liganden-austausch mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO läßt sich jedoch ableiten, daß es sich bei dem gelben Primärprodukt um das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene 1:1-Addukt Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO handelt.

Eingegangen am 23. Juli 1968 [Z 883]

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. M. S. A. El-Meligy  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

- [1] *A. Hutchinson u. W. Pollard, J. chem. Soc. (London) 69*, 212 (1896).
- [2] *K. Elbs u. R. Nübling, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 9*, 776 (1903).
- [3] *H. Bode u. E. Voss, Electrochim. Acta 6*, 11 (1962).
- [4] *F. Huber u. M. S. A. El-Meligy, Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

### Dikalium-hexaamidoplumbat(IV) [\*\*]

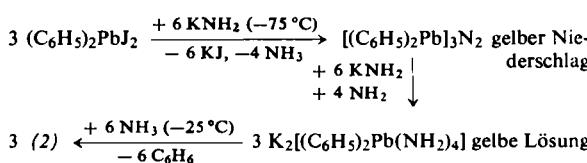
Von O. Schmitz-Du Mont und W. Jansen [\*]

Die einzige bisher bekannt gewordene rein anorganische Blei(IV)-Stickstoff-Verbindung wurde von *Schwarz* et al.<sup>[1]</sup> durch Ammonolyse von PbCl<sub>4</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> erhalten. Für das noch Chlor enthaltende Produkt wurde die empirische Formel Pb<sub>5</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> angegeben; über seine Struktur ist nichts bekannt. Bei der Ammonolyse von Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> in Gegenwart von KNH<sub>2</sub> erhielten wir als Nebenprodukt eine schwarze, unlösliche Pb<sup>IV</sup>-Verbindung, die so explosiv war, daß sie nicht isoliert werden konnte<sup>[2]</sup>. Das Hauptprodukt der Umsetzung war K[Pb(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (1), das im Verlaufe einer Redoxreaktion unter N<sub>2</sub>-Entwicklung entstand. Wir nahmen an, daß die vollständige Ammonolyse von Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> zunächst zu Dikalium-hexaamidoplumbat(IV), K<sub>2</sub>[Pb(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (2), führt, das bei 20 °C nicht beständig ist

und zum größten Teil unter Bildung von (1) und  $N_2$  zerfällt. Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur sollte möglicherweise die Isolierung von (2) gestatten.

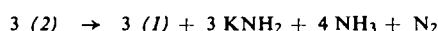
Da das in flüssigem  $\text{NH}_3$  unlösliche Tetraphenylblei unterhalb  $5^\circ\text{C}$  nicht reagiert, wurde leicht lösliches  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbJ}_2$  bei  $-75^\circ\text{C}$  der Ammonolyse in Gegenwart von  $\text{KNH}_2$  unterworfen. Aus der farblosen Lösung von 1,2 g (1,9 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbJ}_2$  in 60 ml  $\text{NH}_3$  fällt bei Zusatz von  $\text{KNH}_2$  zunächst ein voluminöser gelber Niederschlag,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}]_3\text{N}_2$ , aus, der nach Zufügen von insgesamt 0,55 g (10 mmol)  $\text{KNH}_2$  wieder in Lösung geht. Erwärmst man dann die gelbe Lösung auf  $-25^\circ\text{C}$ , so scheiden sich allmählich glänzende, farblose Kristalle ab, die nach 3 Std. abfiltriert, bei  $-50^\circ\text{C}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gewaschen und bei  $-75^\circ\text{C}$  unter verminderter Druck von anhaftendem  $\text{NH}_3$  befreit werden. Hydrolyse in einem feuchten,  $\text{O}_2$ -freien Stickstoffstrom bei  $-20^\circ\text{C}$  (Absorption des entweichenden  $\text{NH}_3$  in 2-proz. wässriger Borsäure;  $\text{NH}_3$ -Bestimmung konduktometrisch<sup>[21]</sup>) ergibt einen schwarzbraunen Bodenkörper. Dem Analyseergebnis entspricht die Formel  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{NH}_2)_6$ .

Für die Bildung von (2) nehmen wir folgendes Reaktionsschema an:



Zum Unterschied von der schon lange bekannten, recht beständigen analogen Zinnverbindung,  $K_2[Sn(NH_2)_6]$ , zerstetzt sich (2) bei Raumtemperatur unter Schwarzfärbung,  $NH_3$ -Abspaltung und teilweiser Reduktion von  $Pb^{IV}$  zu  $Pb^{II}$  sowie Bildung einer hochexplosiven schwarzen Substanz. Auch unter flüssigem  $NH_3$  tritt bereits bei  $0^\circ C$  Verfärbung ein. Bei  $10^\circ C$  verschwindet innerhalb von 40 Std. der schwarze Niederschlag unter gleichzeitiger  $N_2$ -Entwicklung. Nach Filtrieren der Lösung und Verdampfen des  $NH_3$  verbleibt ein farbloser, kristalliner Bodenkörper, der als Gemisch von (1) und  $KNH_2$  identifiziert werden konnte (Analysen, Debyeogramm).

Bei der Zersetzung von (2) nach



treten wahrscheinlich Hydrazin und Diimin<sup>{3}</sup> als Zwischenprodukte auf.

Eingegangen am 4. September 1968 [Z 886]

\*] Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont und Dr. W. Jansen  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] *R. Schwarz u. A. Jeanmaire*, Chem. Ber. 65, 1443 (1932).

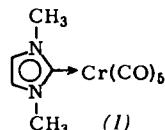
[2] O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Z. anorg. allg. Chem. 349, 189 (1967).

[3] Vgl. die Oxidation des Hydrazins mit  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  in Gegenwart eines H-Acceptors. S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).

## Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)-chrom(0)

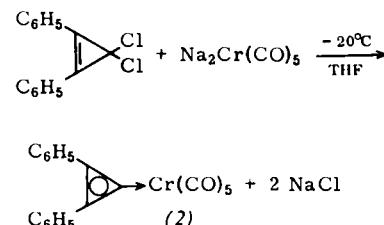
Von K. Öfele [\*]

Alle bisher bekannt gewordenen stabilen Übergangsmetall-Carben-Komplexe enthalten Carbenliganden, deren nucleophiler Charakter auf die Delokalisierung nichtbindender Elektronenpaare von Heteroatomen in ein leeres p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms zurückzuführen ist<sup>[1]</sup>. Eine Ausnahme ist  $(C_6H_5)_2C=CFe_2(CO)_8$ , worin Diphenylvinyliden als Carben-Brückenligand auftritt<sup>[2]</sup>. Bei Pentacarbonyl-



(*N,N'*-dimethylimidazolin-2-yliden)chrom(0)<sup>[3]</sup> (1) sowie einer Reihe analoger Pentacarbonylchrom- und Tetra-carbonyleisen-Komplexe des *N,N'*-Dimethylpyrazolin-3-ylidens, *N*-Methylthiazolin-2-ylidens und 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-ylidens<sup>[4]</sup> ist der nucleophile Charakter der Carbenliganden besonders stark ausgeprägt, weil durch diese Delokalisierung ein aromatisches 6 π-Elektronensystem entstehen kann. Das dürfte der Grund für die beachtliche Stabilität der angeführten Komplexe wie auch des von *Wanzlick* et al. dargestellten Bis(1,3-diphenylimidazolio)quecksilber-Salzes<sup>[5]</sup> sein.

Zur Entscheidung darüber, ob cyclische Carbene ohne Heteroatome, jedoch mit aromatischem  $\pi$ -Elektronensystem – wie das Diphenylcyclopropenyliden<sup>[6]</sup> – ebenfalls stabile Komplexe mit Übergangsmetallen bilden können, wurde 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropan mit  $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  umgesetzt. Dabei entstand eine tiefgelbe, kristalline Verbindung,  $\text{Fp} = 199\text{--}200^\circ\text{C}$  (Zers.), die nach Elementaranalyse und Massenspektrum als Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0) (2) identifiziert wurde.



Im Massenspektrum<sup>[7]</sup> von (2) treten folgende Ionen auf:

m/e	I <sub>rel</sub>	Zuordnung
382	9,6	(CO) <sub>5</sub> CrL <sup>+</sup>
354	0,2	(CO) <sub>4</sub> CrL <sup>+</sup>
326	4,0	(CO) <sub>3</sub> CrL <sup>+</sup>
298	9,7	(CO) <sub>2</sub> CrL <sup>+</sup>
270	17	(CO)CrL <sup>+</sup>
242	100	CrL <sup>+</sup>
52	61	Cr <sup>+</sup>

### L = Diphenylcyclopropenyliden.

Bei  $m/e = 190$  erscheint mit sehr geringer Intensität das vermutlich thermisch abgespaltene freie Carben. Die Intensitätsverteilung mit dem Carben-Cr-Fragment als Basis spitze ist ähnlich wie im Falle von (1)<sup>[3]</sup> und bei anderen Penta carbonylchrom-Komplexen mit acyclischen Carbenliganden<sup>[8]</sup>.

Wie bei (1) erscheinen im IR-Spektrum von (2) weniger  $\nu_{CO}$ -Banden als erwartet, nämlich bei 2061 (m) und 1938  $\text{cm}^{-1}$  (sst) (in Cyclohexan). Im UV absorbiert die Verbindung in Cyclohexan bei 440 ( $\log \epsilon = 3,42$ ), 366 (4,16) und 248 nm (4,75). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) in  $\text{CDCl}_3$  zeigt zwei Multipletts bei  $\tau = 1,68$  und 2,26 (Intensitätsverhältnis 2:3) für die Phenylprotonen.

Der neue Komplex mit einem Carbenliganden ohne Heteroatome ist erstaunlich stabil. Er ist im kristallinen Zustand luftbeständig, zersetzt sich in Inertatmosphäre erst oberhalb 192 °C unter Bildung von Cr(CO)<sub>6</sub> und lässt sich im Vakuum bei 110 °C noch unzersetzt sublimieren. (2) löst sich leicht in Benzol, mäßig in Äther oder Aceton und schwer in Petroläther.

### *Arbeitsvorschrift:*

Zu 1,6 g (6,7 mmol)  $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Luftausschluß und starkem Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,5 g (6,5 mmol) 1,1-Dichlor-2,3-di-