

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

[a] Die chemischen Verschiebungen für ³¹P- bzw. ¹H-Signale sind in CH₂Cl₂ gegen H₃PO₄ bzw. TMS gemessen und in ppm, zu niedrigeren Feldstärken hin negativ, angegeben.

startet 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(H₂PO₄)₄·(C₆H₅)₃PO, 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^{II}-Anteil^[1] oder komplexe Blei(IV)-phosphat-Verbindungen^[2] (die Möglichkeit des Auftretens phosphathaltiger Blei(IV)-Derivate in komplexer Form wurde schon von *Bode* und *Voss*^[3] erwogen). Unsere Bemühungen, Blei(IV)-phosphate durch Umsetzung von Pb(OCOCH₃)₄ oder PbO₂ mit Phosphorsäure verschiedener Konzentration zu gewinnen, führten schließlich zu Phosphatblei(IV)-säuren, z. B. H₂[Pb(H₂PO₄)₆], in denen das Zentralatom die Mindestkoordinationszahl 6 hat^[4].

Wir haben nun versucht, Blei(IV)-phosphate durch neutrale Elektronendonoren – wie (C₆H₅)₃PO – 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 H₃PO₄ zu recht stabilen, über Wasserstoffbrücken assoziierten Blei(IV)-säuren (formal: H₂[PbX₄(H₂PO₄)₂]) stattfindet und erst anschließend in langsamerer Reaktion Ligandenaustausch. Der zweite Weg erwies sich hingegen als gangbar:

Beim Eintragen von 11,1 g Pb(OCOCH₃)₄ in eine Lösung von 13 g (C₆H₅)₃PO 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 Rühren bei 50 °C wird der Niederschlag unter vermindertem Druck abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Zusammensetzung Pb(H₂PO₄)₄·(C₆H₅)₃PO (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 PbO₂-Abscheidung hydrolysiert wird, zersetzt sich im Vakuum oberhalb 140 °C. Thermogravimetrisch wurde gefunden, daß zunächst quantitativ (C₆H₅)₃PO abgespalten wird; der donorfreie Rückstand, vermutlich Pb(H₂PO₄)₄, zerfällt anschließend sofort, wobei Blei(II)-phosphate gebildet werden.

Das Zerzetungsverhalten zeigt die Bedeutung des Donors für die Stabilisierung der Oxidationsstufe +4 des Zentralatoms; unmittelbar nach Abspaltung von (C₆H₅)₃PO erfolgt unter Sauerstoffabspaltung der Oxidationsstufenwechsel Pb^{IV} → Pb^{II}.

Der nach Zugabe von (C₆H₅)₃PO aus benzolischen Pb(OCOCH₃)₄-Lösungen ausfallende gelbe Niederschlag zersetzte sich beim Versuch, ihn zu isolieren. Aus dem analytisch bestimmten Atomverhältnis Pb:P = 1,00:0,93 und dem Ligandenaustausch mit H₃PO₄ zu Pb(H₂PO₄)₄·(C₆H₅)₃PO läßt sich jedoch ableiten, daß es sich bei dem gelben Primärprodukt um das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene 1:1-Addukt Pb(OCOCH₃)₄·(C₆H₅)₃PO 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) [***]

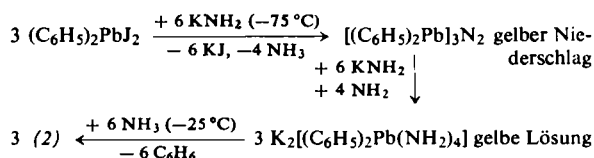
Von *O. Schmitz-Du Mont* und *W. Jansen* [*]

Die einzige bisher bekannt gewordene rein anorganische Blei(IV)-Stickstoff-Verbindung wurde von *Schwarz* et al.^[1] durch Ammonolyse von PbCl₄ in flüssigem NH₃ erhalten. Für das noch Chlor enthaltende Produkt wurde die empirische Formel Pb₅N₆Cl₄ angegeben; über seine Struktur ist nichts bekannt. Bei der Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ in flüssigem NH₃ in Gegenwart von KNH₂ erhielten wir als Nebenprodukt eine schwarze, unlösliche Pb^{IV}-Verbindung, die so explosiv war, daß sie nicht isoliert werden konnte^[2]. Das Hauptprodukt der Umsetzung war K[Pb(NH₂)₃] (1), das im Verlaufe einer Redoxreaktion unter N₂-Entwicklung entstand. Wir nahmen an, daß die vollständige Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ zunächst zu Dikalium-hexaamidoplumbat(IV), K₂[Pb(NH₂)₆] (2), führt, das bei 20 °C nicht beständig ist

und zum größten Teil unter Bildung von (1) und N₂ zerfällt. Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur sollte möglicherweise die Isolierung von (2) gestatten.

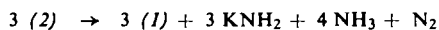
Da das in flüssigem NH₃ unlösliche Tetraphenylblei unterhalb 5 °C nicht reagiert, wurde leicht lösliches (C₆H₅)₂PbJ₂ bei -75 °C der Ammonolyse in Gegenwart von KNH₂ unterworfen. Aus der farblosen Lösung von 1,2 g (1,9 mmol) (C₆H₅)₂PbJ₂ in 60 ml NH₃ fällt bei Zusatz von KNH₂ zunächst ein voluminöser gelber Niederschlag, [(C₆H₅)₂Pb]₃N₂, aus, der nach Zufügen von insgesamt 0,55 g (10 mmol) KNH₂ wieder in Lösung geht. Erwärmt man dann die gelbe Lösung auf -25 °C, so scheiden sich allmählich glänzende, farblose Kristalle ab, die nach 3 Std. abfiltriert, bei -50 °C mit flüssigem NH₃ gewaschen und bei -75 °C unter vermindertem Druck von anhaftendem NH₃ befreit werden. Hydrolyse in einem feuchten, O₂-freien Stickstoffstrom bei -20 °C (Absorption des entweichenden NH₃ in 2-proz. wäßriger Borsäure; NH₃-Bestimmung konduktometrisch^{[2])} ergibt einen schwarzbraunen Bodenkörper. Dem Analysenergebnis entspricht die Formel K₂[Pb(NH₂)₆].

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



Zum Unterschied von der schon lange bekannten, recht beständigen analogen Zinnverbindung, K₂[Sn(NH₂)₆], zersetzt sich (2) bei Raumtemperatur unter Schwarzfärbung, NH₃-Abspaltung und teilweiser Reduktion von Pb^{IV} zu Pb^{II} sowie Bildung einer hochexplosiven schwarzen Substanz. Auch unter flüssigem NH₃ tritt bereits bei 0 °C Verfärbung ein. Bei 10 °C verschwindet innerhalb von 40 Std. der schwarze Niederschlag unter gleichzeitiger N₂-Entwicklung. Nach Filtrieren der Lösung und Verdampfen des NH₃ verbleibt ein farbloser, kristalliner Bodenkörper, der als Gemisch von (1) und KNH₂ identifiziert werden konnte (Analysen, Debyeogramm).

Bei der Zersetzung von (2) nach



treten wahrscheinlich Hydrazin und Diimin^[3] 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).

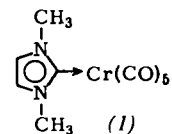
[2] O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Z. anorg. allg. Chem. 349, 189 (1967).

[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-diphenylcyclopropenylden)-chrom(0)

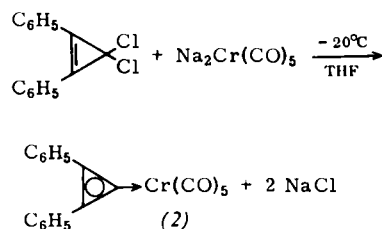
Von K. Öfele^[*]

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^[1]. Eine Ausnahme ist (C₆H₅)₂C=CFe₂(CO)₈, worin Diphenylvinyliden als Carben-Brückenligand auftritt^[2]. Bei Pentacarbonyl-



(N,N'-dimethylimidazolin-2-yliden)chrom(0)^[3] (1) sowie einer Reihe analoger Pentacarbonylchrom- und Tetracarbonylchrom-Komplexe des N,N'-Dimethylpyrazolin-3-ylidens, N-Methylthiazolin-2-ylidens und 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-ylidens^[4] ist der nucleophile Charakter der Carbenliganden besonders stark ausgeprägt, weil durch diese Delokalisierung ein aromatisches 6π-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)quecksilbersalzes^[5] sein.

Zur Entscheidung darüber, ob cyclische Carbene ohne Heteroatome, jedoch mit aromatischem π-Elektronensystem – wie das Diphenylcyclopropenylden^[6] – ebenfalls stabile Komplexe mit Übergangsmetallen bilden können, wurde 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen mit Na₂Cr(CO)₅ umgesetzt. Dabei entstand eine tiefgelbe, kristalline Verbindung, Fp = 199–200 °C (Zers.), die nach Elementaranalyse und Massenspektrum als Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenylden)chrom(0) (2) identifiziert wurde.



Im Massenspektrum^[7] von (2) treten folgende Ionen auf:

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

L = Diphenylcyclopropenylden.

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

Wie bei (1) erscheinen im IR-Spektrum von (2) weniger ν_{CO}-Banden als erwartet, nämlich bei 2061 (m) und 1938 cm⁻¹ (sst) (in Cyclohexan). Im UV absorbiert die Verbindung in Cyclohexan bei 440 (log ε = 3,42), 366 (4,16) und 248 nm (4,75). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in CDCl₃ zeigt zwei Multipletts bei τ = 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)₆ 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) Na₂Cr(CO)₅ in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Luftausschluß und starkem Rühren bei -20 °C eine Lösung von 1,5 g (6,5 mmol) 1,1-Dichlor-2,3-di-