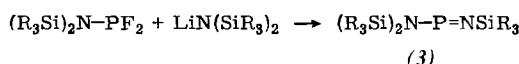
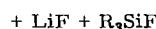


(3) erstmals die Synthese eines Phosphazens der Koordinationszahl 2.



$R = CH_3$



(3) ist eine schwach gelbgrüne, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die rein unterhalb $0^\circ C$ unter Lichtausschluß über längere Zeit haltbar ist; schon Spuren von Verunreinigungen bewirken jedoch raschen Zerfall zu einem schwarzbraunen Produkt.

Zusammensetzung und Struktur der Verbindung wurden anhand der Elementaranalyse, des Massen-, Schwingungs- und 1H -, ^{29}Si -, ^{31}P -NMR-Spektrums sowie einiger charakteristischer Reaktionen gesichert.

Massenspektrum in m/e (rel. Intensität): 278 (74%) M, 263 (100%) M-CH₃, 248 (1%) M-2CH₃, 218 (4%) M-4CH₃, 205 (8%) M-Si(CH₃)₃, 203 (22%) M-5CH₃ sowie weitere Bruchstücke.

Schwingungsspektrum (IR, Raman; fl.) im Bereich $1500 > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$: $\approx 1430 \text{ m, br, } 1435 \text{ 0.2 (dp); } -1407 \text{ 1.4 (dp); } 1397 \text{ m, } - \text{ alle } \delta_{as}(CH_3); \approx 1280 \text{ Sch, } 1282 \text{ (?); } 1265 \text{ Sch, } 1264 \text{ (p); } 1253 \text{ sst, } 1253 \text{ (p); } 1244 \text{ st, } 1242 \text{ (?); alle } \delta_s(CH_3) \text{ und } \nu(P=N) \text{ (rel. Gesamtintensität 9.5); } 939 \text{ sst, } 937 \text{ 0.7 (dp); } \nu_{as}(SiN): 897 \text{ st, } 896 \text{ 0.6 (p); } \nu(PN): 865 \text{ Sch, } 865 \text{ 0.4 (dp); } 846 \text{ sst, br, } 850 \text{ 0.1 (?); } 835 \text{ Sch, } 836 \text{ 0.7 (dp); alle } \rho_{as}(CH_3); 768 \text{ m, } 770 \text{ 0.1 (dp); } 753 \text{ m, } 753 \text{ 1.2 (dp); beide } \rho_s(CH_3); 681 \text{ st und } 675 \text{ st, } \approx 680 \text{ 5.0 (dp); } 645 \text{ m, } 648 \text{ 8.0 (p); } 621 \text{ m, } 623 \text{ 1.5 (p); alle } \nu(SiC); 588 \text{ s, } 590 \text{ 9.5 (p); } 449 \text{ s, } 450 \text{ 8.5 (p); } \nu(SiN) \text{ und } \nu_s(SiN).$

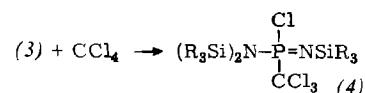
1H -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C₆H₁₂; TMS intern): bei $25^\circ C$: Silylimino-H: $\delta = -0.10 \text{ ppm}$ ($J_{H^3C} = 122.5, J_{^{29}Si} = 6.6 \text{ Hz}$), Silylamino-H: $\delta = -0.31 \text{ ppm}$ (d), $J_{HP} = 1.52 \text{ Hz}$ ($J_{H^3C} = 121, J_{^{29}Si} = 6.9 \text{ Hz}$). Koaleszenz der Silyl-Signale bei $77^\circ C$ ^[5]. Mit $\Delta\nu = 12.6 \text{ Hz}$ (60 MHz) errechnet sich daraus ΔG_c^* zu 18.3 kcal/mol.

Das 1H -entkoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum (reine Substanz, TMS extern) zeigt zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:1 mit einem stärker abgeschirmten ^{29}Si -Kern in der Silyliminogruppe und einer größeren ^{29}Si - ^{31}P -Wechselwirkung in der Si-N=P-Gruppierung: Silylimino- ^{29}Si : $\delta = 2.2 \text{ ppm}$, $J_{SiP} = 26.8 \text{ Hz}$; Silylamino- ^{29}Si : $\delta = -8.2 \text{ ppm}$, $J_{SiP} = 9.1 \text{ Hz}$.

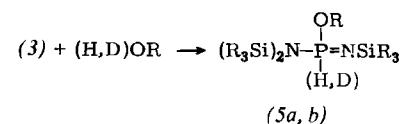
Ein entsprechendes Verhalten in $\delta_{^{29}Si}$ und J_{SiP} zeigen auch N-silylierte N=P-N-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor^[5a].

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C₆H₁₂; H₃PO₄ extern) beobachtet man das Resonanzsignal $\delta = -325.5 \text{ ppm}$ bei extrem tiefem Feld in einem Bereich, der von keiner bekannten Phosphorverbindung erreicht wird^[6]. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von dreifach koordinierten Aminophosphanen ($\delta = -78.4$ bis -133.6 ppm bei Verbindungen des Typs P(NR₂)₃)^[6] zeigt eine Frequenzverschiebung von ca. 200 ppm nach tieferem Feld beim Aminoiminophosphan – ein Befund, der auch beim Übergang von Alkyl- oder Arylphosphanen zu den mesomeriestabilisierten Verbindungen des dreibindigen Phosphors mit der Koordinationszahl 2, den Phosphabenzolen^[7], erhalten wird. Eine geringe Abschirmung des ^{31}P -Kerns zeigt auch das kürzlich beschriebene Dialkylaminophosphan-Kation, $CH_2(CH_3)N-P-N(CH_3)CH_2^+$ ($\delta_{^{31}P} = -274 \text{ ppm}$ ^[8]), in dem der Phosphor ebenfalls an zwei Stickstoffatome koordiniert ist.

Die hohe Reaktivität des beträchtlich elektrophilen Phosphazens (3) äußert sich in einer Reihe exothermer 1,1-Additionsreaktionen^[4] am Phosphor wie z. B.



(4): Ausbeute 95%; $Kp_{0.02} = 118-119^\circ C$; $\nu(P=N) = 1365 \text{ cm}^{-1}$; ^{31}P -NMR (30-proz. Lsg. in C₆H₁₂; H₃PO₄ extern): $\delta = -3.8 \text{ ppm}$.



(5): Ausbeute 70-75%; $Kp_{0.2} = 72$ bzw. $74^\circ C$; $\nu(P=N) = 1310-1315$, $\nu(PH) = 2380$, $\nu(PD) = 1715 \text{ cm}^{-1}$; ^{31}P -NMR (30-proz. Lsg. in C₆H₁₂, H₃PO₄ extern): $\delta = -4.1$ ((5a)), -3.8 ((5b)) ppm, $^1J_{PH} = 587.7$, $^1J_{PD} = 90.0$, $^3J_{HP} = 13.5$ ((5a,b)) Hz.

Arbeitsvorschrift:

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Topfrichter werden zur Suspension von 100 g (0.6 mol) LiN(SiR₃)₂ in 300 ml Petroläther 40/60 unter Rühren bei Raumtemperatur 85 g (0.37 mol) PF₂N(SiR₃)₂ zugetropft. Nach 3-4 Std. Rühren wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand unter verminderter Druck fraktionierend destilliert. Die zwischen 50-60°C/0.01 Torr übergehende Fraktion wird während 20 Std. bei Raumtemperatur und 0.01 Torr von restlichem PF₂N(SiR₃)₂ befreit. Erneute Destillation ergibt bei 62-63°C/0.01 Torr 55 g (53%) reines (3).

Eingegangen am 6. Dezember 1972, ergänzt am 4. Juni 1973 [Z 793]

[1] Auszugswise vorgetragen auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, August 1972. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972.

[3] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965.

[4] E. Niecke u. W. Flick, noch unveröffentlicht.

[5] Eine intramolekulare 1,3-Silylgruppenwanderung oberhalb Raumtemperatur wurde kürzlich auch für R₃SiN=P(OCH₃)₂N(SiR₃)₂ beobachtet: O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972).

[5a] E. Niecke, noch unveröffentlicht.

[6] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967).

[7] G. Märkl u. D. Matthes, Angew. Chem. 84, 1067 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1017 (1972) sowie zit. Lit.

[8] S. Fleming, M. K. Lupton u. K. Jekot, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972).

Carbosilane mit neuem Silicium-Kohlenstoff-Gerüst („Silascaphane“^{**})

Von Gerhard Fritz, Gerwig Marquardt und Heinz Scheer^{**}

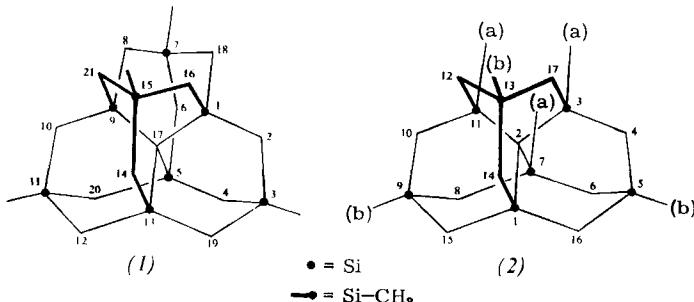
Die weitere Trennung der Produkte der Pyrolyse (ca. 700°C, Gasphase) von Tetramethylsilan (TMS)^[11] führte

[**] Prof. Dr. G. Fritz, Dr. G. Marquardt und Dr. H. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[**] Wegen der Kompliziertheit der IUPAC-Nomenklatur schlagen wir vor, solche Verbindungen mit alternierend besetzten, starren SiC-Sechsringen in Boot-Form (Lat. scapha) als „Silascaphane“ zu bezeichnen, z. B. (1) als 3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octasiladecascaphane, wobei die Numerierung der Atome mit der offiziellen Nomenklatur übereinstimmt.

zur Entdeckung eines neuen Carbosilan-Typs, bei dem alternierend aus Si- und C-Atomen zusammengesetzte Sechsringe ausschließlich in Wannen-(Boot-)Form angeordnet sind und der sich dadurch von den „Carborundanen“^[21] (Molekülgerüste Ausschnitte aus dem Idealgitter des Carborunds, SiC-Sechsringe ausschließlich in Sessel-Form) unterscheidet.

Wir isolierten als erste Derivate die Verbindungen $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ (1) und $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ (2).



Das Molekül der Verbindung (1) hat die Symmetrie der Raumgruppe $\text{P}\bar{4}3\text{m}-\text{T}_d^1$, besitzt vier dreizähige Achsen und enthält zwölf Sechsringe aus alternierenden Si- und C-Atomen in Boot-Form (Octasila-dodecascaphan).

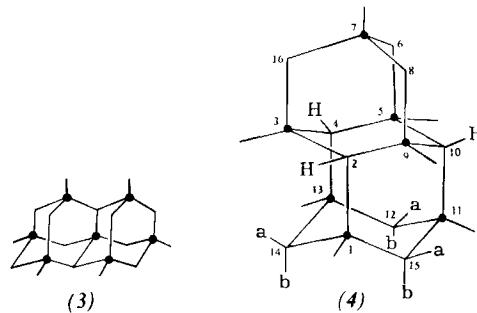
(1) bildet weiße Kristalle, $\text{Fp} \approx 265^\circ\text{C}$. Die exakte Bestimmung der relativen Molekülmasse ergab $m/e = 464.09613$ (ber. für $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}^+$ 464.0971); die intensivsten Linien des Massenspektrums werden für $m/e = 464$ ($\text{M} = \text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}^+$) und 449 ($\text{M} - \text{CH}_3 = \text{Si}_8\text{C}_{16}\text{H}_{33}^+$) sowie für $m/e = 217$ ($[\text{M} - 2\text{CH}_3]/2 = \text{Si}_8\text{C}_{15}\text{H}_{30}^{2+}/2$) beobachtet. Das Molekül weist vier äquivalente SiCH_3 -Gruppen und zwölf äquivalente Si_2CH_2 -Gruppen auf. Dementsprechend zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lösungsmittel CCl_4) nur zwei Singulets bei $\tau = 9.91$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$) und 10.24 ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$) im Intensitätsverhältnis 1:2. Die Röntgen-Strukturanalyse^[31] bestätigt die Struktur von (1).

Verbindung (2) ist um eine $\geq \text{SiCH}_3$ -Gruppe ärmer als das Carbosilan (1) und somit fehlt ihr gegenüber (1) die optimale Verknüpfungsmöglichkeit zu Sechsringssystemen; (2) enthält neun SiC-Sechsringe in Boot-Form (Heptasila-nonascaphan). Das Molekül hat eine dreizähige Achse.

(2) bildet weiße Kristalle, $\text{Fp} 225-226^\circ\text{C}$. Exakte Massenbestimmung: $m/e = 424.11999$ (ber. für $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}^+$ 424.12018). $^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel CCl_4): je zwei Signale im SiCH_3 -Bereich ($\tau = 9.80$ und 9.89) und im Si_2CH_2 -Bereich ($\tau = 10.20$ und 10.27). Für das Signal der SiCH_3 -Gruppen (a) ergibt sich aufgrund gegenseitiger Abschirmung im Vergleich zu den SiCH_3 -Gruppen (b) eine Verschiebung zu höherem Feld. Eine Modellbetrachtung läßt erkennen, daß die drei Methylengruppen der C-Atome 14, 15, 16 und die sechs Methylengruppen der C-Atome 4, 6, 8, 10, 12, 17 jeweils untereinander äquivalent sind. Dementsprechend beträgt das relative Intensitätsverhältnis der Signale der SiCH_3 -Protonen 1:1 (9.0:8.7), das der Si_2CH_2 -Protonen 1:2 (5.8:11.8).

Das Carbosilan (2) ist ein Isomer des bereits früher^[2] aus den Pyrolyseprodukten von TMS isolierten Carborundans (3) und der jetzt erstmals erhaltenen Verbindung (4).

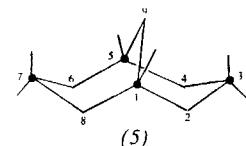
Die obere Hälfte des Moleküls (4) hat eine Si-Adamantanstruktur mit SiC-Sechsringen in Sessel-Form, während die untere Hälfte die drei „seitlichen“ SiC-Sechsringe in



Wannen-Form enthält. (4) repräsentiert somit die Kombination dieser beiden Bautypen.

(4) bildet weiße Kristalle, $\text{Fp} 240-242^\circ\text{C}$. Exakte Massenbestimmung für $\text{M}-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}^+$): $m/e = 409.09816$ (ber. für $\text{Si}_7\text{C}_{15}\text{H}_{33}^+$ 409.0967). $^1\text{H-NMR}$: drei scharfe Signale im SiCH_3 -Bereich ($\tau = 9.71$, 9.74 und 9.77; in Benzol). Die Protonen der CH_3 -Gruppen an den Si-Atomen 1, 11, 13 sind untereinander äquivalent und verschieden von denen an den Si-Atomen 3, 5, 9, die untereinander ebenfalls äquivalent sind. Alle unterscheiden sich von der CH_3 -Gruppe am Si-Atom 7, so daß das relative Intensitätsverhältnis 3:3:1 beobachtet wird. Das Signal der Protonen der Si_2CH_2 -Gruppen mit den C-Atomen 6, 8, 16 erscheint bei $\tau = 10.30$, das der Si_3CH -Protonen an den C-Atomen 2, 4, 10 bei $\tau = 10.84$ (beide Singulets); relatives Intensitätsverhältnis 2:1. Die Protonen a und b an den C-Atomen 12, 14, 15 haben eine unterschiedliche chemische Umgebung, so daß ein AM-Spektrum ($\tau_A = 10.55$, $\tau_M = 9.87$; $J_{AM} = 12.6\text{ Hz}$) vorliegt. Doppelresonanzexperimente beweisen die Kopplung. Das 220 MHz-Spektrum zeigt deutlich das AM-Muster.

Das einfachste Carbosilan mit fixierten SiC-Sechsringen in Boot-Form ist Verbindung (5) (Tetrasila-discaphan), die wir ebenfalls jetzt aus den Pyrolyseprodukten von TMS isolierten, von der SiCl -haltige Derivate bekannt sind^[41] und die bereits auf anderem Wege synthetisiert worden war^[5].



Unter den Produkten der Pyrolyse von Tetramethylsilan überwiegen mengenmäßig die Carborundane gegenüber den Silascaphanen. Aufgrund der $\text{C}-\text{C}$ -(1.54 Å) und $\text{Si}-\text{C}$ (1.85 Å)-Abstände in Sechsringen sollte der Wannen-Form bei Carbosilanen mehr Stabilität zukommen als bei Kohlenwasserstoffen.

Die Verbindungen (1)–(5) wurden aus den schon früher beschriebenen^[21] viskosen Produktanteilen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Pyrolyse nach säulen- und gelchromatographischer Vortrennung neben anderen Verbindungen gaschromatographisch abgetrennt.

Nomenklatur^[**]: (1): 3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octasila-octacyclo[7.7.1.1^{1,7}.1^{3,13}.1^{5,11}.1^{9,15}.0^{5,17}.0^{13,17}]heneikosan; (2): 3,5,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasila-hexacyclo[7.5.1.1^{1,5}.1^{3,13}.0^{2,7}.0^{2,11}]heptadecan; (4): 1,3,5,7,11,13-Heptamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasila-hexacyclo[9.3.1.1^{3,7}.0^{2,9}.0^{4,13}.0^{5,10}]hexadecan;

(5): 1,3,3,5,7,7-Hexamethyl-1,3,5,7-tetrasila-bicyclo-[3.3.1]nonan.

Eingegangen am 26. März 1973 [Z 820]

[1] G. Fritz, Fortschr. Chem. Forsch. 4, 459 (1964); G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965); G. Fritz u. N. Götz, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 171 (1970).

[2] G. Fritz, F. Diem, H. Köhler, D. Kummer u. H. Scheer, Angew. Chem. 82, 445 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 464 (1970); G. Fritz, H. Köhler u. D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 54 (1970).

[3] H. G. v. Schnerring u. G. Sawitzki, unveröffentlicht; G. Sawitzki, Dissertation, Universität Münster 1973.

[4] G. Fritz u. H. J. Dannappel, unveröffentlicht.

[5] G. Fritz u. G. Maaf, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 163 (1971).

Das erste Oxoferrat(III) mit „isoliertem“ Anion: $K_6[Fe_2O_6]$ ^[1]

Von Hilmar Rieck und Rudolf Hoppe^[*]

Bei der Untersuchung des noch immer unzureichend bekannten Systems K/Fe/O erhielten wir durch Erhitzen inniger Gemenge binärer Oxide ($KO_{0.56} + FeO_{1.0}$ mit K:Fe = 2.2:1; Fe-Bömbchen, 600°C, 7d) rote, monokline

Einkristalle mit den Gitterkonstanten $a = 7.13_4$, $b = 11.12_3$, $c = 6.51_5$ Å; $\beta = 102.3^\circ$, denen nach der dreidimensionalen Strukturaufklärung mit direkten Methoden (706 $hk0-hk9$, Diffraktometer-Daten, Mo-K α) die Zusammensetzung K_3FeO_3 zukommt ($R = R' = 5.5\%$). Die Raumgruppe ist $C2/m - C_2^3$, die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomparameter für $K_6[Fe_2O_6]$ (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

	Punktlage	x	y	z	B [Å 2]
K ¹	4g	0.	0.2621(1)	0.	1.67(2)
K ²	4h	0.	0.1894(1)	0.5	1.41(2)
K ³	4i	0.3735(1)	0.	0.6468(2)	1.69(3)
Fe	4i	0.1682(1)	0.	0.1440(1)	0.77(1)
O ¹	4i	0.9001(4)	0.	0.1628(5)	1.53(9)
O ²	8j	0.2921(3)	0.1366(2)	0.2650(3)	1.45(6)

Die Verbindung erweist sich überraschend als das erste Oxoferrat(III) mit „isoliertem“ Anion, dessen Gestalt (zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte Tetraeder; vgl. Abb. 1 und Tabelle 2) der des Moleküls Fe_2Cl_6 entspricht.

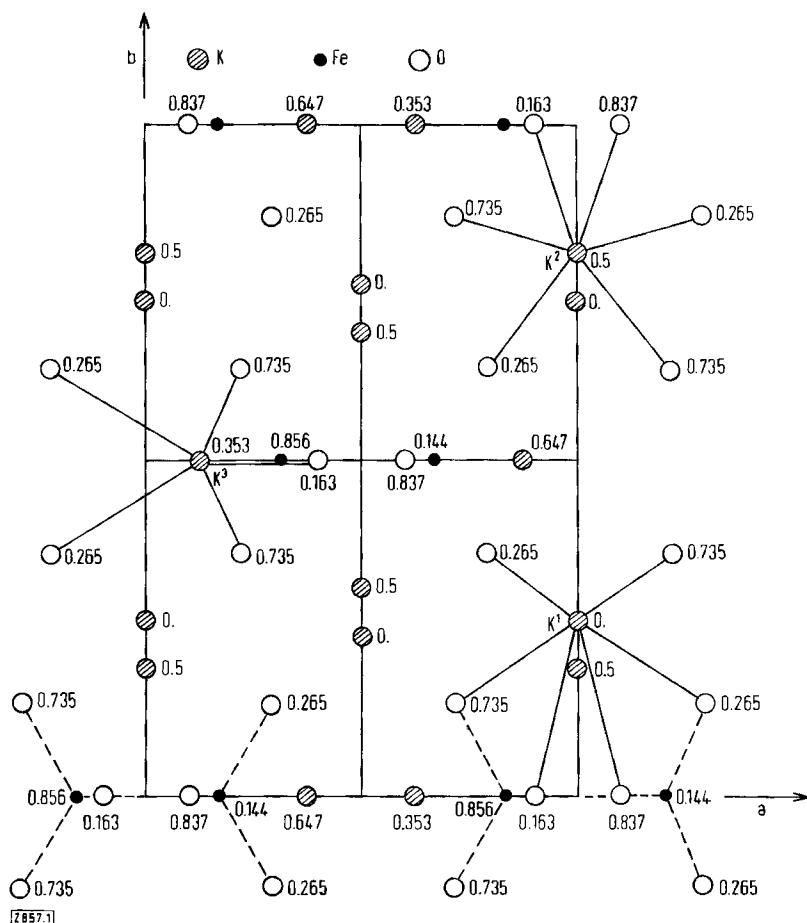


Abb. 1. Kristallstruktur von $K_6[Fe_2O_6]$; Projektion nach [001]. Höhenangaben in Bruchteilen von c.

[*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. H. Rieck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
63 Gießen, Südalanlage 6

Da das Anion von $K_4[Ag_4O_4]$ ^[2] planar wie das Molekül Ag_4Cl_4 , das von $K_2[NiO_2]$ ^[3] linear wie das Molekül $NiCl_2$ und das von $Li_4[CoO_4]$ ^[4] tetraedrisch wie das