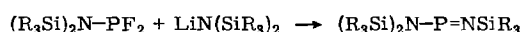


(3) erstmals die Synthese eines Phosphazens der Koordinationszahl 2.



(3)



(3) ist eine schwach gelbgrüne, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die rein unterhalb 0°C unter Lichtabschluß 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 - CH<sub>3</sub>, 248 (1%) M - 2CH<sub>3</sub>, 218 (4%) M - 4CH<sub>3</sub>, 205 (8%) M - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 203 (22%) M - 5CH<sub>3</sub> sowie weitere Bruchstücke.

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

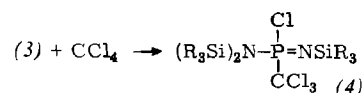
$^1H$ -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; TMS intern): bei 25°C: Silylimino-H:  $\delta = -0.10$  ppm ( $J_{H^{13}C} = 122.5$ ,  $J_{H^{29}Si} = 6.6$  Hz), Silylamino-H:  $\delta = -0.31$  ppm (d),  $J_{HP} = 1.52$  Hz ( $J_{H^{13}C} = 121$ ,  $J_{H^{29}Si} = 6.9$  Hz). Koaleszenz der Silyl-Signale bei 77°C<sup>[5]</sup>. Mit  $\Delta\nu = 12.6$  Hz (60 MHz) errechnet sich daraus  $\Delta G_c^*$  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- $^{29}Si$ :  $\delta = 2.2$  ppm,  $J_{SiP} = 26.8$  Hz; Silylamino- $^{29}Si$ :  $\delta = -8.2$  ppm,  $J_{SiP} = 9.1$  Hz.

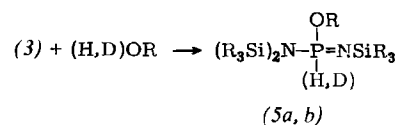
Ein entsprechendes Verhalten in  $\delta_{^{29}Si}$  und  $J_{SiP}$  zeigen auch N-silylierte N=P-N-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor<sup>[5a]</sup>.

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern) beobachtet man das Resonanzsignal  $\delta = -325.5$  ppm bei extrem tiefem Feld in einem Bereich, der von keiner bekannten Phosphorverbindung erreicht wird<sup>[6]</sup>. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von dreifach koordinierten Aminophosphanen ( $\delta = -78.4$  bis  $-133.6$  ppm bei Verbindungen des Typs P(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[6]</sup>) 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<sup>[7]</sup>, erhalten wird. Eine geringe Abschirmung des  $^{31}P$ -Kerns zeigt auch das kürzlich beschriebene Dialkylaminophosphan-Kation,  $\overline{CH_2(CH_3)N-P-N(CH_3)CH_2^+}$  ( $\delta_{^{31}P} = -274$  ppm<sup>[8]</sup>), 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<sup>[4]</sup> am Phosphor wie z. B.



(4): Ausbeute 95%;  $K_{p,0.2} = 118-119^\circ C$ ;  $\nu(P=N) = 1365$  cm<sup>-1</sup>;  $^{31}P$ -NMR (30-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern):  $\delta = -3.8$  ppm.



(5): Ausbeute 70-75%;  $K_{p,0.2} = 72$  bzw.  $74^\circ C$ ;  $\nu(P=N) = 1310-1315$ ,  $\nu(PH) = 2380$ ,  $\nu(PD) = 1715$  cm<sup>-1</sup>;  $^{31}P$ -NMR (30-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 300 ml Petroläther 40/60 unter Rühren bei Raumtemperatur 85 g (0.37 mol) PF<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugeotropft. Nach 3-4 Std. Rühren wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand unter vermindertem 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 PF<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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] Auszugsweise 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 R<sub>3</sub>SiN=P(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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“<sup>[\*\*]</sup>)

Von Gerhard Fritz, Gerwig Marquardt und Heinz Scheer<sup>[\*]</sup>

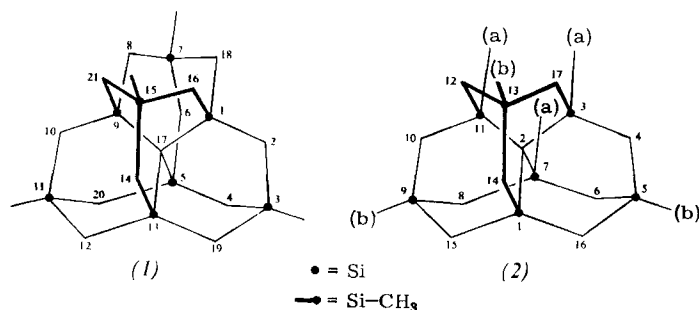
Die weitere Trennung der Produkte der Pyrolyse (ca. 700°C, Gasphase) von Tetramethylsilan (TMS)<sup>[1]</sup> führte

[\*] 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-octasiladodecascaphan, 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“<sup>[2]</sup> (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  $\bar{P}43m-T_d$ , besitzt vier dreizählige Achsen und enthält zwölf Sechsringe aus alternierenden Si- und C-Atomen in Boot-Form (Octasila-dodecascaphan).

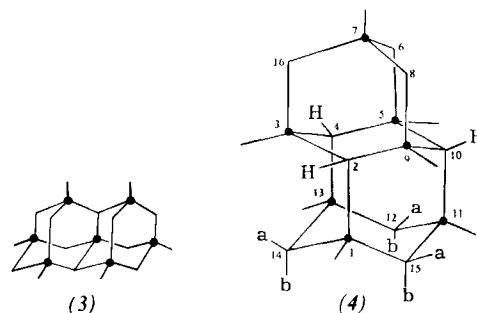
(1) bildet weiße Kristalle,  $F_p \approx 265^\circ\text{C}$ . Die exakte Bestimmung der relativen Molekülmasse ergab  $m/e = 464.09613$  (ber. für  $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}^+$  464.0971); die intensivsten Linien des Massenspektrums werden für  $m/e = 464$  ( $M = \text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}^+$ ) und 449 ( $M - \text{CH}_3 = \text{Si}_8\text{C}_{16}\text{H}_{33}^+$ ) sowie für  $m/2e = 217$  ( $[M - 2\text{CH}_3]/2 = \text{Si}_8\text{C}_{15}\text{H}_{30}^{2+}/2$ ) beobachtet. Das Molekül weist vier äquivalente  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen und zwölf äquivalente  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen auf. Dementsprechend zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ) 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<sup>[3]</sup> bestätigt die Struktur von (1).

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

(2) bildet weiße Kristalle,  $F_p 225-226^\circ\text{C}$ . Exakte Massenbestimmung:  $m/e = 424.11999$  (ber. für  $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}^+$  424.12018).  $^1\text{H-NMR}$  (Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ): je zwei Signale im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich ( $\tau = 9.80$  und 9.89) und im  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Bereich ( $\tau = 10.20$  und 10.27). Für das Signal der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen (a) ergibt sich aufgrund gegenseitiger Abschirmung im Vergleich zu den  $\text{SiCH}_3$ -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  $\text{SiCH}_3$ -Protonen 1:1 (9.0:8.7), das der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Protonen 1:2 (5.8:11.8).

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

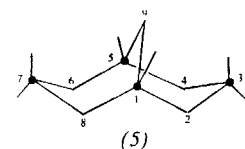
Die obere Hälfte des Moleküls (4) hat eine Si-Adamantanstruktur mit SiC-Sechsringen in Sessel-Form, während die untere Hälfte die drei „seitlichen“ SiC-Sechsringe in



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

(4) bildet weiße Kristalle,  $F_p 240-242^\circ\text{C}$ . Exakte Massenbestimmung für  $M - \text{CH}_3$  ( $M = \text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}^+$ ):  $m/e = 409.09816$  (ber. für  $\text{Si}_7\text{C}_{15}\text{H}_{33}^+$  409.0967).  $^1\text{H-NMR}$ : drei scharfe Signale im  $\text{SiCH}_3$ -Bereich ( $\tau = 9.71, 9.74$  und 9.77; in Benzol). Die Protonen der  $\text{CH}_3$ -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  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Si-Atom 7, so daß das relative Intensitätsverhältnis 3:3:1 beobachtet wird. Das Signal der Protonen der  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Gruppen mit den C-Atomen 6, 8, 16 erscheint bei  $\tau = 10.30$ , das der  $\text{Si}_3\text{CH}$ -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<sup>[4]</sup> und die bereits auf anderem Wege synthetisiert worden war<sup>[5]</sup>.



Unter den Produkten der Pyrolyse von Tetramethylsilan überwiegen mengenmäßig die Carborundane gegenüber den Silascaphanen. Aufgrund der C-C (1.54 Å) und Si-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<sup>[2]</sup> viskosen Produktanteilen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Pyrolyse nach säulen- und gelchromatographischer Vortrennung neben anderen Verbindungen gaschromatographisch abgetrennt.

**Nomenklatur**<sup>[\*\*]</sup>: (1): 3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octasila-octacyclo[7.7.1.1<sup>1,7</sup>.1<sup>3,13</sup>.1<sup>5,11</sup>.1<sup>9,15</sup>.0<sup>5,17</sup>.0<sup>13,17</sup>]heneicosan;  
(2): 3,5,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasila-hexacyclo[7.5.1.1<sup>1,5</sup>.1<sup>3,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>2,11</sup>]heptadecan;  
(4): 1,3,5,7,11,13-Heptamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasila-hexacyclo[9.3.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>5,10</sup>]hexadecan;

(5): 1,3,3,5,7,7-Hexamethyl-1,3,5,7-tetrasilabicyclo-[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. Schnering u. G. Sawitzki, unveröffentlicht; G. Sawitzki, Dissertation, Universität Münster 1973.

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

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

## Das erste Oxoerrat(III) mit „isoliertem“ Anion: $K_6[Fe_2O_6]$ <sup>[1]</sup>

Von Hilmar Rieck und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

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  $a=7.13_4$ ,  $b=11.12_3$ ,  $c=6.51_1$  Å;  $\beta=102.3^\circ$ , denen nach der dreidimensionalen Strukturaufklärung mit direkten Methoden (706 hk0-hk9, Diffraktometer-Daten, Mo-K $\alpha$ ) die Zusammensetzung  $K_3FeO_3$  zukommt ( $R=R'=5.5\%$ ). Die Raumgruppe ist  $C2/m-C_{2h}^3$ , die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

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

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

Die Verbindung erweist sich überraschend als das erste Oxoerrat(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.

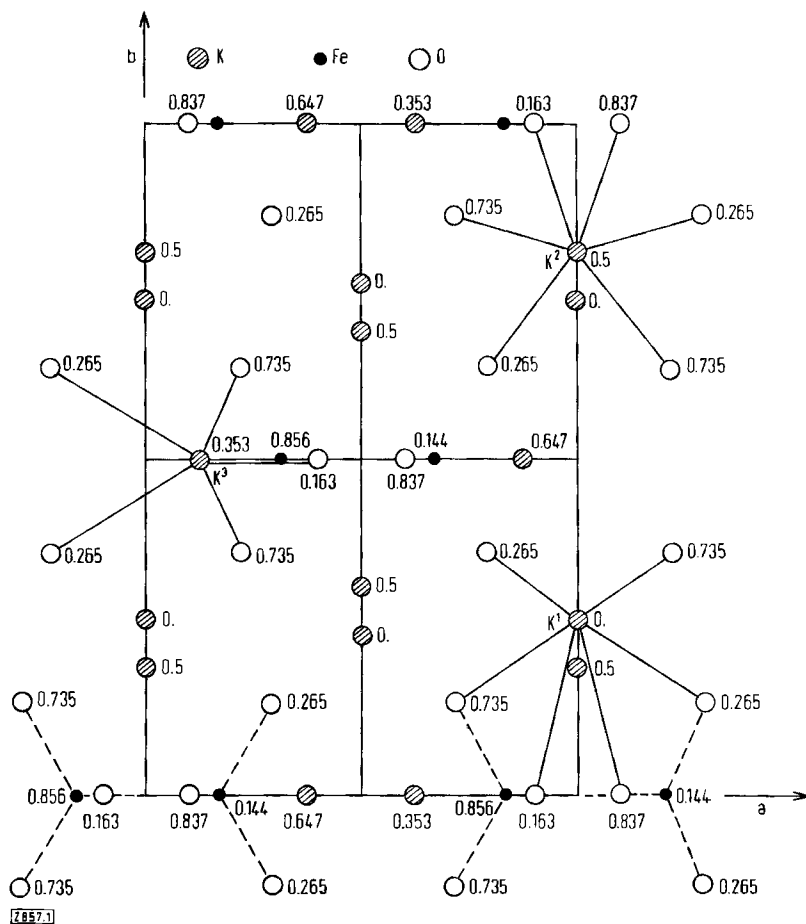


Abb. 1. Kristallstruktur von  $K_6[Fe_2O_6]$ ; Projektion nach [001]. Höhenangaben in Bruchteilen von c.

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

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