

und durch die Existenz der freien, unaufgefüllten Käfigstruktur auszeichnen.

Diese Käfigstruktur liegt allgemein in Hexacyanometallaten der Übergangsmetalle vor. Sie ist dadurch charakterisiert, daß die Metallatome durch CN-Gruppen räumlich vernetzt sind. Die entstehende kubisch-flächenzentrierte Struktur vom Typ des Berliner Blaus ist vierfach primitiv und hat acht Unterwürfel je Elementarzelle, so daß sie je Formeleinheit $MM'(CN)_6$ zwei Hohlräume enthält.

Wir haben nun gefunden, daß Hexacyanopalladate(IV)^[1] und Hexacyanoplatinate(IV)^[2] von zweiwertigen Übergangsmetallen, insbesondere von Mn, Zn und Cd, wasserfrei sind, so daß die Hohlräume leer sein müssen. Die genannten Verbindungen bilden bei der Gelkristallisation große, perfekte Würfel; hierdurch läßt sich die Wasserfreiheit auch zweifelsfrei feststellen.

Für $CdPt(CN)_6$ (Tabelle 1) ergibt sich aus der Kantenlänge der Unterwürfel von $a/2 = 5.47 \text{ \AA}$ und dem Durchmesser einer CN-Gruppe von etwa $3,0 \text{ \AA}$ ^[3] eine Kantenlänge der Fenster in den Unterwürfel Flächen von etwa $2,5 \text{ \AA}$. Mithin kann ein eventueller Einschluß nur während des Wachstums der Verbindungen erfolgen. Weiterhin ergibt sich aus den Daten für $CdPt(CN)_6$, daß kugelförmige Atome oder Moleküle mit einem maximalen Durchmesser von etwa $4,7 \text{ \AA}$ (also auch H_2O) in den Hohlräumen Platz haben. Um so erstaunlicher ist es, daß die genannten Verbindungen – obwohl aus Wasser kristallisiert – wasserfrei sind. Offenbar ist es für Wassermoleküle energetisch günstiger, sich im H-verbrückten Verband des Lösungsmittels aufzuhalten als einzeln in die Hohlräume des Wirtsgitters einzutreten.

Man muß die Hohlräume als hydrophob und somit geeignet für den Einbau hydrophober Moleküle aus dem wäßrigen Reaktionsmedium ansehen.

Versuche mit den Edelgasen Krypton, $d = 3.96 \text{ \AA}$, und Xenon, $d = 4.36 \text{ \AA}$, ergaben derartige Einschlußverbindungen. Dabei wurden Kristalle der Wirtsverbindung, $CdPt(CN)_6$, in Gegenwart des Edelgases bei 64 bar in einem Autoklaven gezüchtet. Die erhaltenen Verbindungen wurden analytisch, massenspektrographisch und auch röntgenographisch charakterisiert (Tabelle 1).

Die Wirtsverbindung, $CdPt(CN)_6$, enthält entsprechend der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ vier Formeleinheiten und acht Hohlräume in der Elementarzelle. Es sind aber nur vier Hohlräume mit Edelgasatomen besetzt. Bei streng alternierender Besetzung entspricht dies einer niedrigeren tetraedrischen Symmetrie der Raumgruppe $F 23$; die achtzählige Lage der Wirtsverbindung zerfällt hier in zwei vierzählige.

Die Rechnung ergibt für die Xenonverbindung gleiche Besetzung beider vierzähliger Lagen, d. h. sie wird identisch mit einer Beschreibung in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Dies ist in

Zwischen diesen Varianten kann experimentell nicht unterschieden werden.

Bei der Kryptonverbindung führt die Behandlung in $F 23$ zu einer leicht unsymmetrischen Besetzung der beiden vierzähligen Lagen; der R-Wert ist geringfügig schlechter als bei einer Beschreibung in $Fm\bar{3}m$. Diese kleinen Abweichungen sind aber insbesondere im Hinblick auf den kleineren Streubeitrag des Kryptons kaum signifikant.

Schließlich könnten Verbindungen dieser Klasse eine technisch interessante Alternative zur Lagerung von Gasen in Stahlflaschen werden. In der Kryptonverbindung z. B. liegt Krypton so verdichtet vor wie als ideales Gas bei 118 bar. Bei Auffüllung aller Hohlräume durch Herstellung bei höherem Druck erreichte man sogar 226 bar.

Eingegangen am 21. Februar 1979 [Z 232]

CAS-Registry-Nummern:

$CdPt(CN)_6$: 55683-97-1 / Kr: 7439-90-9 / Xe: 7440-63-3.

[1] H. Siebert, A. Siebert, *Angew. Chem.* 81, 575 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 600 (1969).

[2] A. W. Babkow, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 177, 337 (1967); *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* 177, 1011 (1967).

[3] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 4, 330 (1951).

Methyldinitris(dimethylphosphan)^[1]

Von Hans Heinz Karsch, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer^[*]

Alkylsubstituierte Methyldinitrisphosphane waren bisher nicht bekannt. Einziges Beispiel der auch aus komplexchemischer Sicht interessanten Verbindungsklasse ist das wenig charakterisierte Hexaphenyl-Derivat^[2]. Die analogen Siliciumverbindungen sind zwar bekannt^[3], doch läßt sich ihre Synthese aus leicht zugänglichen Vorstufen nicht auf die alkylsubstituierten Methyldinitrisphosphane übertragen.

Die einfachste Verbindung, das Hexamethyl-Derivat (3), konnte jetzt durch Metallierung des kürzlich dargestellten

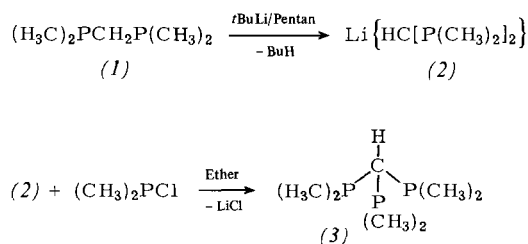


Tabelle 1. Röntgenographische Daten der Wirtsverbindung sowie der Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen.

	Wirtsverbindung	Kr-Verbindung		Xe-Verbindung	
Formel	$CdPt(CN)_6$	$CdPt(CN)_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$		$CdPt(CN)_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$	
Achse der Elementarzelle	10.938 Å	10.955 Å		10.980 Å	
Zahl der gemessenen Reflexe	1651	1662		1662	
unabhängige Reflexe	350 ($Fm\bar{3}m$)	563 ($F 23$)		563 ($F 23$)	
		356 ($Fm\bar{3}m$)		356 ($Fm\bar{3}m$)	
R-Wert	1.96%	2.95% ($F 23$)		1.90% ($F 23$)	
		2.71% ($Fm\bar{3}m$)		1.89% ($Fm\bar{3}m$)	
		0.614 } ($F 23$)		0.566 } ($F 23$)	
		0.470 }		0.562 }	
		1.046 ($Fm\bar{3}m$)		1.128 ($Fm\bar{3}m$)	

Einklang mit zwei Strukturvarianten, einer rein statistischen und einer Unterteilung des Makrokristalls in Domänen mit jeweils einer der möglichen alternierenden Besetzungen.

[*] Dr. H. H. Karsch, Dr. U. Schubert, D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Methylenbis(dimethylphosphans) (1)^[4] und anschließende Umsetzung mit (CH₃)₂PCl erstmals erhalten werden.

(3) kristallisiert aus Pentan in farblosen Nadeln (Fp = 45–47 °C)^[5]. Durch Umsublimation im Vakuum erhält man große, stark lichtbrechende Kristalle.

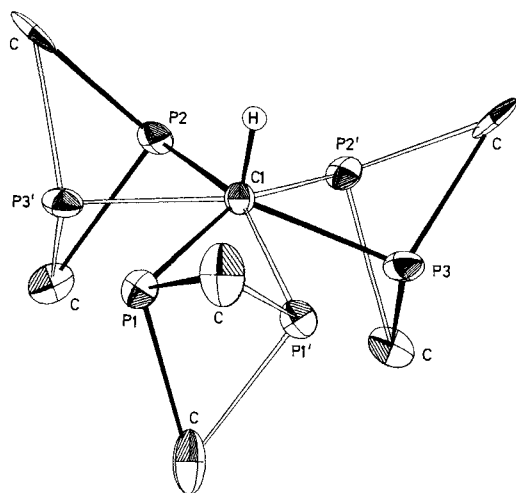


Abb. 1. Struktur von (3) im Kristall. Die Zuordnung zu je einer der beiden Lagen (siehe Text) ergibt sich aus der unterschiedlichen Auszeichnung der Bindungslinien. Die C1-H-Gruppierung ist beiden Lagen gemeinsam.

Im Kristall^[6] liegt (3) fehlgeordnet vor. Bezogen auf die Positionen der beiden Molekülen gemeinsamen zentralen CH-Gruppe und der Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind die Phosphoratome im einen Molekül linkshändig, im anderen rechtshändig angeordnet (siehe Abb. 1). C1 ist verzerrt tetraedisch von je drei Phosphor- und einem Wasserstoffatom umgeben, mit mittleren Winkeln P1–C1–P von 115.4(3)° und H–C1–P von 102.6(4)° sowie einem mittleren P–C1-Abstand von 185.6(7) pm. Der Mittelwert der Winkel C–P–C beträgt 101.3°, die Phosphoratome sind demnach pseudo-tetraedisch konfiguriert.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 233a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64065-08-3 / (2): 70355-43-0 / (3): 70355-41-8 / (CH₃)₂PCl: 811-62-1.

[1] 9. Mitteilung der Reihe „Funktionelle Trimethylphosphinderivate“. – 8. Mitteilung: H. H. Karsch, Z. Naturforsch. B 34, 31 (1979).

[2] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970).

[3] G. Fritz, G. Becker, D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 171 (1970); J. J. de Boer, J. A. van Doorn, C. Masters, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1005.

[4] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).

[5] NMR (C₆D₆, Standard TMS ext. bzw. H₃PO₄ ext.): δPCH₃ = +1.14 „t“ (X_AA)₃, N = 4.5 Hz (Abstand der äußeren Linien), δCH = +0.58 q, ²J(PCH) = 1.6 Hz; {¹H}–³¹P: δ = –48.1 s; {¹H}–¹³C: δPCH₃ = +13.2 „sept“ (AA₂X), N = 45.9 Hz (Abstand der äußeren Linien), δCH = +33.3 q, ¹J(PC) = 39.0 Hz.

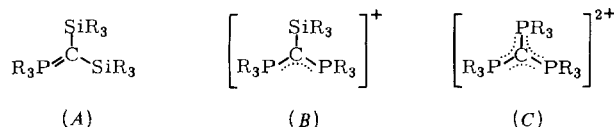
[6] Orthorhombisch, a = 1310(2), b = 1099(2), c = 838(2) pm; Raumgruppe Cmc2₁; Z = 4. 537 Strukturfaktoren (F₀ ≥ 3.92 σ(F₀)); R₁ = 0.052. Syntax P2/XTL, MoK_α-Strahlung.

Ein Phosphorylid mit symmetrisch mesomeriestabilisiertem sp²-Carbanion^[1]

Von Hans Heinz Karsch, Beate Zimmer-Gasser, Dietmar Neugebauer und Ulrich Schubert^[*]

Trialkylmethylenphosphorane werden durch Silylsubstituenten (A) beträchtlich stabilisiert^[3a]. Entsprechendes gilt für

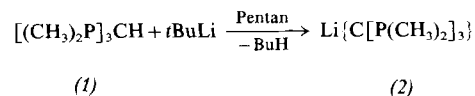
die isoelektronische Phosphoniumgruppierung (B), die eine weitere Stabilisierung durch bessere Ladungsdelokalisation



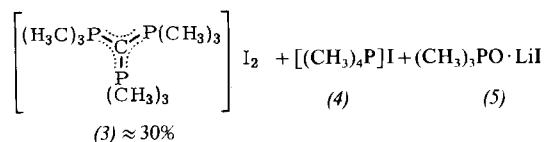
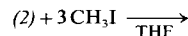
und Mesomerie ermöglicht^[3b]. Dieser Effekt sollte nach Einführung einer zusätzlichen Phosphoniumgruppe (C) durch die symmetrische Anordnung entscheidend erhöht sein.

Die Isolierung des Methyldintris(dimethylphosphans) (1)^[2] ließ einen Zugang zu (3), dem ersten symmetrisch mesomeriestabilisierten Phosphorylid-Derivat^[4], durch Reaktion mit CH₃I möglich erscheinen. Dabei werden aber nur P–C-Spaltungsprodukte erhalten.

Wandelt man (1) jedoch in sein Lithiumsalz (2) um, so ist bei der anschließenden Quaternisierung des Phosphors



durch CH₃I dessen positive Ladung vermindert und die Tendenz zur P–C-Spaltung herabgesetzt, so daß (3) isolierbar



wird^[5]. (3) kann durch seine geringere Löslichkeit in Methanol von den anderen Produkten abgetrennt werden; es kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln. Ein Vergleich von (B), R = CH₃^[3b], und (3) zeigt den erheblichen Gewinn an Stabilität: Der Zersetzungspunkt steigt von ≈ 240 auf ≈ 330 °C; während (B), R = CH₃, gegen Luft mäßig beständig ist und sich mit Wasser zersetzt, ist (3) gegen Luft, Wasser und sogar Trifluoressigsäure stabil.

Keine schlüssige Auskunft über die Konfiguration liefern die NMR-Spektren (in D₂O). Das ¹H-NMR- [δPCH₃: +2.85 „filled-in-dublet“, N = 13.1 (Abstand der äußeren Linien)] und das {¹H}–¹³C-NMR-Spektrum [δPCH₃: +18.2, symmetrisches 6-Linien-Multiplett, N = 73.2 Hz (Abstand der äußeren Linien)] weisen zwar auf eine symmetrische Anordnung mit mindestens zwei P(CH₃)₃-Gruppen hin, doch wird für das zentrale C-Atom keine Resonanz gefunden. Die zwischen den Werten für [P(CH₃)₄]⁺ und (CH₃)₃P=CH₂ liegende chemische Verschiebung der {¹H}–³¹P-Resonanz (δP = +19.6 s) reicht ebensowenig zum Strukturbeweis aus.

Die trigonal-planare Konfiguration konnte durch Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt werden (siehe Abb. 1). Die C1–P-Bindungslängen nähern sich denen in anderen stabilisierten Phosphoryliden^[7]. Zwischen dem Kation und den Iodid-Ionen bestehen im Kristall höchstens schwache Wechselwirkungen (minimaler I...H-Abstand 296 pm).