

erstoff-Verbrückung assoziierten $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe (Tabelle 1) weist das anorganische Polymer $\text{Sn}(\text{OH})_2$ als einen Liganden aus, dessen Donor/Acceptor-Eigenschaften denen konventioneller Phosphan- oder Phosphitliganden ähnlich sind.

Arbeitsvorschrift

1.7 g (2.9 mmol) (1b) und 1.2 g (6.7 mmol) Trimethylzinnhydroxid werden in 25 ml Toluol und 2 ml THF während 3 d gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel, Waschen des Rückstands mit Toluol sowie Dichlormethan und Trocknen bei 0.1 mbar erhält man 0.7 bis 1.1 g (50–75%) (2a) als farbloses Pulver, das bis 200 °C nicht schmilzt. Die Verbindung löst sich in THF mit gelber Farbe.

Eingegangen am 8. November 1979 [Z 501a]

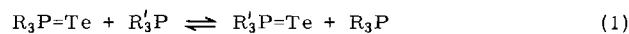
- [1] W. D. Honnick, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 15, 3034 (1976); zit. Lit.
 [2] a) P. G. Harrison, Coord. Chem. Rev. 20, 1 (1976); b) R. A. Howie, W. Moser, Nature (London) 219, 372 (1968).
 [3] R. M. Braun, R. Hoppe, Angew. Chem. 90, 475 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 449 (1978).
 [4] W.-W. du Mont, J. L. Lefferts, J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. 166, 347 (1979).
 [5] Diese Verschiebungsdifferenz findet man auch bei den Ylidkomplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{—SnCl}_2\text{—B}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{B} = \text{THF}, \text{PR}_3$): W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, Z. Naturforsch., im Druck; W.-W. du Mont, Chemiedozententagung Darmstadt 1979, Referat B 57.

Bis(di-tert-butylphosphino)tellur(II): ein umgepoltes Phosphinigsäureanhydrid-Derivat^[**]

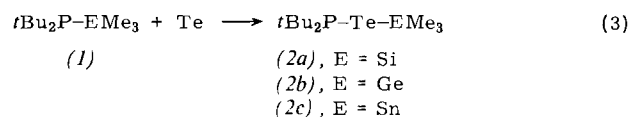
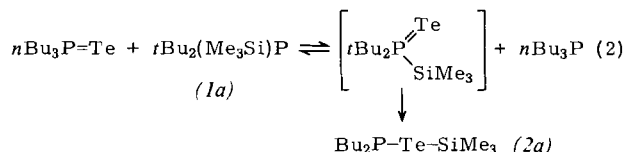
Von Wolf-Walther du Mont^[*]

Die Bildung von Phosphanchalkogeniden R_3PX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) aus Phosphanen wird allgemein als $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Redoxreaktion angesehen^[1]. Wir haben gefunden, daß dabei Phos-

tares Tellur unter Insertion in die P—Si -, P—Ge - und P—Sn -Bindungen der Phosphane (1a)–(1c) [Gl. (3)].



(R, R' = Alkyl, Dialkylamino, z. T. Aryl)



Die als Zwischenstufen bei der praktisch quantitativen Bildung der neuen Tellurophosphinigsäuresilyl-, -germyl- und -stannylester (2a)–(2c) nach Gl. (2) und (3) zu erwartenden Silyl-, Germyl- und Stannylphosphantelluride $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P—Te}$ sind nicht langlebig genug, um in den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionsgemische nachweisbar zu sein^[4]. Die Insertionsprodukte (2) mit dem neuen Strukturelement $\text{R}_2\text{P—Te—ER}_3$ wurden hingegen durch ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren eindeutig charakterisiert (Tabelle 1). Die Reindarstellung dieser Verbindungen gelingt nicht, da sich nach der raschen Bildung von (2) innerhalb einiger Stunden Redistributionsgleichgewichte einstellen [Gl. (4)], so daß in den isolierten Reaktionsprodukten letztlich neben (2) immer auch die bekannten Bis(trimethylelement)telluride (3) und das neue „Tellurophosphinigsäureanhydrid“ (4) vorliegen.

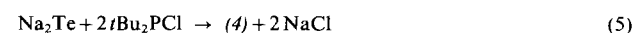
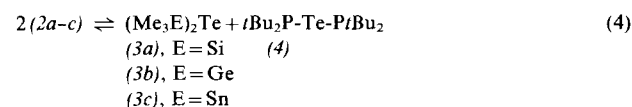
Tabelle 1. ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen (2) und (4) [a].

	$\delta(\text{H}_3\text{CE})$	$\delta(\text{H}_3\text{CC})$	$^3J(\text{HP})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$^1J(\text{PTe})$ [b]	$\delta(^{119}\text{Sn})$
(2a)	0.4	1.3 d	11.9	68.2	384	—
(2b)	0.7	1.4 d	11.8	68.0	382	—
(2c)	0.4	1.4 d	11.8	64.5	348	60.8 d
						$^2J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn}) = 131 \text{ Hz}$
(4)	—	1.4 [c]	N = 11.5	85.5	451	—

[a] Messungen in C_6D_6 bzw. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$, Me_3Si , 85proz. H_3PO_4 und Me_4Sn als Standard, Kopplungskonstanten in Hz; ^{31}P - und ^{119}Sn -Spektren (^1H)-rauschentkoppelt (Bruker SXP und WP 80). [b] Die Beträge dieser Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{125}\text{Te})$ unterscheiden (2a–c) und (4) charakteristisch von Phosphantelluriden $\text{R}_3\text{P=Te}$ ($J = 1600\text{--}2200 \text{ Hz}$). [c] Multiplett vom $(\text{AX}_n)_2$ -Typ.

phantelluride insofern eine Sonderstellung einnehmen, als sie sich in Gegenwart von überschüssigem Phosphan wie kinetisch labile Tellurkomplexe verhalten^[2]. Alle bekannten Systeme $\text{R}_3\text{PTe}/\text{PR}_3$ zeigen bereits bei Raumtemperatur auf der ^1H - und ^{31}P -NMR-Zeitskala rasche Tellurtransfer-Reaktionen [Gl. (1)] („fluktuierende Redoxsysteme“)^[2,3]. Wird jedoch in entsprechender Weise Tellur von Tri-*n*-butylphosphantellurid auf Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (1a) übertragen, so schließt sich an den Tellurtransfer auf das Silylphosphan eine Tellurinsertion in die Phosphor-Silicium-Bindung unmittelbar an [Gl. (2)]. Ähnlich reagiert elemen-

Die bemerkenswerte Bildungstendenz von (4), der ersten nur mit R_2P -Gruppen substituierten Tellurverbindung, im Gleichgewicht mit (2) und (3) sowie die thermische Beständigkeit (Bildung von R_4P_2 erst bei UV-Bestrahlung) legten uns die Synthese nach Gl. (5) nahe: Das in Toluol mit 80% Ausbeute erhaltene Produkt kristallisiert aus Pentan in blaßgelben Nadeln, $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$ ^[5]. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen die P-Te-P-Verknüpfung in der monomeren Verbindung (Tabelle 1).



Überraschend ist die Reaktionsweise von (2a) sowie (4) bei Einwirkung protonenaktiver Reagentien (Wasser, Alkohol):

[*] Priv.-Doz. Dr. W.-W. du Mont
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
 Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die Te—P- und Te—Si-Bindungen von (2a) werden glatt gespalten, wobei unter Tellurabscheidung neben Siloxanderivaten vor allem die P—H-Verbindung [Di-*tert*-butylphosphan, $\delta(\text{P}) = 19.4$, $^3J(\text{HP}) = 11.4$ Hz] entsteht; (4) wird hingegen sehr langsam hydrolysiert, NMR-spektroskopisch läßt sich ebenfalls bevorzugt Di-*tert*-butylphosphan nachweisen. Die Polarität der P—Te-Bindung ist sehr gering (Phosphor und Tellur haben sehr ähnliche Elektronegativitäten), wahrscheinlich ist sie sogar gegenüber der von P—O-, P—S- und P—Se-Bindungen umgekehrt. Das Silylphosphan (1a) wird daher bei der Tellurininsertion nach Gl. (2) nicht notwendigerweise oxidiert, sondern Tellur disproportioniert formal im Verlauf der Bildung von (3) und (4) aus (2) nach Gl. (4)! Auch die Beschreibung von Phosphantelluriden $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ als „Phosphankomplexe von Tellur(0)“^[6] ist nach unserer Auffassung durchaus nicht mehr abwegig.

Arbeitsvorschrift

Etwa 11 mmol Natriumtellurid [aus 5.4 g (22 mmol) Na und 16.6 g (13 mmol) Te] werden in 100 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 37 g (20 mmol) Di-*tert*-butyl(chlor)phosphan in 50 ml Toluol 12 h gerührt. Durch Umkristallisation des nach Abtrennung und Auswaschen des Niederschlags und Entfernen von Toluol bei vermindertem Druck erhaltenen Rohprodukts (ca. 32 g, 80%) aus Pentan erhält man (4) als blaßgelbe Nadeln.

Eingegangen am 14. November 1979,
in geänderter Fassung am 14. März 1980 [Z 501b]

- [1] G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York 1972.
[2] W. W. du Mont, H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976).
[3] D. H. Brown, R. J. Cross, D. Millington, J. Organomet. Chem. 125, 219 (1977); D. Keat, D. G. Thompson, *ibid.* 141, C13 (1977); O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 89, 500 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 486 (1977).
[4] Der Nachweis von $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P}=\text{Te}$ wird noch erschwert durch raschen Telluraustausch dieser Verbindungen mit freiem Phosphan in großem Überschuß [Gl. (1) und (2)]: Man beobachtet nur Verbreiterungen der ^{31}P -NMR-Signale der Phosphane $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P}$.
[5] Die Zusammensetzung von (4) ist durch Elementaranalyse gesichert.
[6] T. Austad, T. Rød, K. Åse, J. Songstad, A. H. Norbury, Acta Chem. Scand. 27, 1939 (1973).

$\text{P}_4(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_6$, ein P_4X_6 -Molekül ohne und mit Adamantanstruktur^[**]

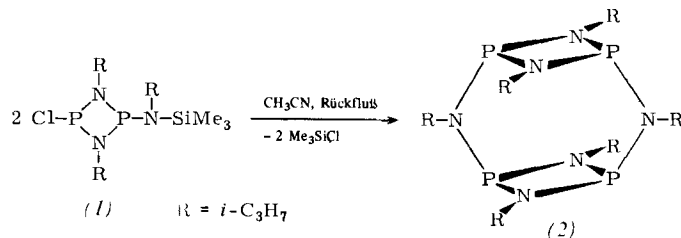
Von Otto J. Scherer, Kurt Andres, Carl Krüger, Yi-Hung Tsay und Gotthelf Wolmershäuser^[*]

Ersetzt man die Kanten des P_4 -Tetraeders durch brückenbildende Gruppen $\text{X}(\text{O}, \text{NCH}_3 \text{ etc.})$, so erhält man formal P_4X_6 -Moleküle, die ausnahmslos zum Adamantan-Strukturtyp^[1] gehören. Die Strukturalternative eines an seinen kurzen Seiten doppelt, seinen langen Seiten einfach verbrückten P_4 -Rechtecks konnte jetzt erstmals beim vielzähligen Käfigmolekül (2) („Doppeldecker“) realisiert werden, dessen Bauprinzip dem eines Cryptanden^[2] entspricht. Seine Synthese^[3] gelingt durch Thermolyse des Diazadiphosphetidins (1):

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer [°], Dipl.-Chem. K. Andres
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern
Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, Dr. G. Wolmershäuser
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[°] Korrespondenzautor.

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



Der neue Tricyclus (2) bildet farblose Kristalle, die in Benzol, Ether und Dichlormethan gut, in Pentan schlecht löslich sind^[4]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für eine symmetrische Struktur zu erwartenden zwei Signalgruppen im Flächenverhältnis 2:1 [CD_2Cl_2 , TMS int.; $\delta\text{CH}_3 = 1.19$ (d), $^3J(\text{HCCH}) = 6.8$ Hz (Brücke), $\delta\text{CH}_3 = 1.20$ (d), $^3J(\text{HCCH}) = 6.4$ Hz (Vierring), $\delta\text{CH} = 3.82\text{--}4.22$ (m)]. Das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.) bei $\delta = 145.8$ auftretende Singulett ist gegenüber dem *cis*-konfigurierter Diazadiphosphetidin-Derivate (*P*-Alkyl- oder —NR₂-Substituenten)^[5] zu tieferem Feld verschoben. Die Verbindung (2) besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum (Abb. 1). Die P-Atome und die N-Atome N*1, N2, N*2 bilden zueinander senkrechte Rechtecke mit den Kantenlängen 2.58(1) und 3.13(1) Å (P-Rechteck) bzw. 2.23(1) und 3.07(2) Å (N-Rechteck). Die beiden $\text{P}_2(\text{NR})_2$ -Vierringe sind nahezu eben^[6].

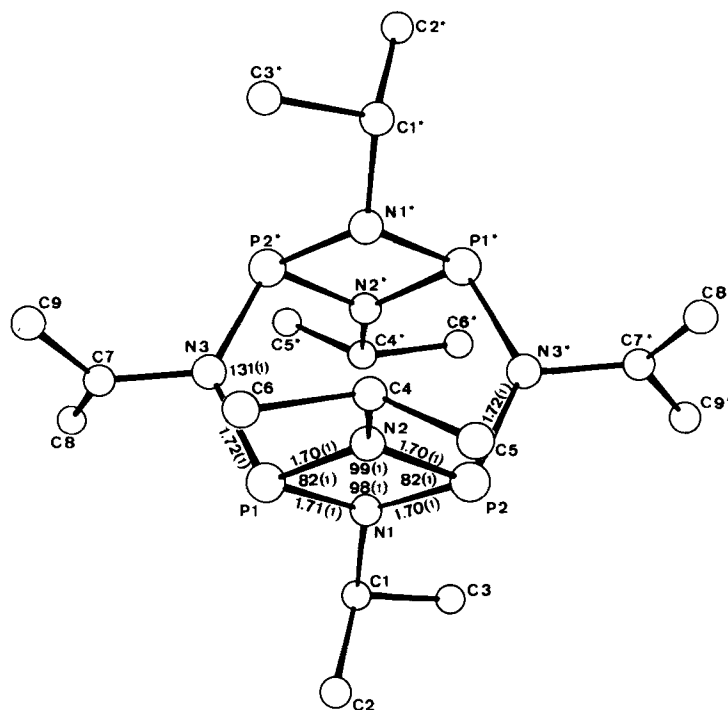


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{P}_4[\text{NCH}(\text{CH}_2)_2]_6$ (2) im Kristall.

Erhitzt man (2) im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 156–158 °C (Trockenschrank), lagert es sich quantitativ in das thermodynamisch stabilere Isomer (3) vom bekannten Adamantan-Strukturtyp des $\text{P}_4(\text{NCH}_3)_6$ ^[7] um.

