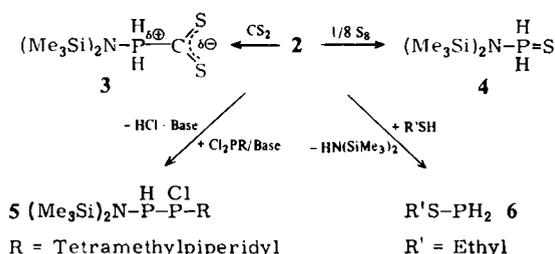


kerns. ^1H -, ^{13}C [^1H]- und ^{29}Si [^1H]-NMR-Spektrum (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.) zeigen die für freie Rotation um die P—N-Bindung zu erwartenden Signalgruppen: ^1H : $\delta = 0.29$ ($^4J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz), 4.75 ($^1J_{\text{HP}} = 189.5$ Hz); ^{13}C : $\delta = 1.14$ ($^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz) und ^{29}Si : $\delta = 10.41$ ($^2J_{\text{SiP}} = 10.8$ Hz).

Die hohe Reaktivität gegenüber oxidativem Angriff oder nucleophiler Substitution am Phosphoratom machen **2** zu einem vielseitig verwendbaren Synthesebaustein. Beispielsweise reagiert **2** mit Kohlenstoffdisulfid bzw. Schwefel glatt unter Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors zu **3**^[5] bzw. **4**^[5], während mit Dichlorphosphanen β -funktionelle Diphosphane wie **5**^[5] und mit Thiolen primäre Mercaptophosphane wie **6**^[5] zugänglich sind.



Arbeitsvorschrift

Alle Versuche wurden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Inertgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden säulenchromatographisch über Al_2O_3 , super I, basisch, nachgereinigt und getrocknet. – **2**: Zu 6.97 g (30 mmol) **1** in 60 mL Pentan werden bei -20°C 1.14 g (30 mmol) LiAlH_4 und 2.2 g (20 mmol) $\text{HN}(\text{iPr})_2$ gegeben. Unter Rühren werden 10 mL Tetrahydrofuran zugesetzt, wobei die Reaktion anspringt (Gasentwicklung). Während 1 d Rühren wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Lösungsmittel und Produkt werden im Ölpumpenvakuum über drei Fallen (-10 , -50 , -196°C) abgezogen, der Rückstand wird dabei auf 50°C erwärmt. **2** kondensiert bei -10 und -50°C zusammen mit Lösungsmittelresten. Fraktionierende Destillation im Vakuum ergibt 3.15 g (16 mmol $\approx 53\%$) reines **2**.

Eingegangen am 11. August 1981 [Z 970]

- [1] E. Niecke, G. Ringel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 486.
 [2] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 385; *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1566; Phosphorus Sulfur, im Druck.
 [3] W. Flick, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1973.
 [4] J. F. Brazier, D. Houalla, M. Loenig, R. Wolf, *Top. Phosphorus Chem.* 8 (1976) 99.
 [5] ^{31}P -NMR: **3**: $\delta = 2.4$ (t, $^1J_{\text{HP}} = 496$ Hz); **4**: $\delta = -0.4$ (t, $^1J_{\text{PH}} = 490$ Hz); **5** (bevorzugtes Stereoisomer): $\delta = 61.1$ (d, d, $^1J_{\text{PP}} = 151$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 35$ Hz); 6.0 (d, d, $^1J_{\text{PP}} = 151$ Hz, $^1J_{\text{HP}} = 201.5$ Hz); **6**: $\delta = -115$ (tt, $^1J_{\text{HP}} = 193$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 7.3$ Hz).

Ist Hexazin stabil?

Von Hanspeter Huber*

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem haben Vogler et al.^[1] aufgrund experimenteller Hinweise die Existenz von N_6 (Hexazin, Hexaazabenzol, Cyclohexaazatrien) bei tiefen Temperaturen postuliert. Zur Diskussion der Indizien wurden auch drei theoretische Arbeiten zitiert, wovon eine^[2b] dahingehend inter-

pretiert wurde, daß N_6 „geringfügig stabilisiert“ sei. Im folgenden wird eine bedeutend genauere Rechnung vorgestellt; die früheren Arbeiten sollen kritisch beleuchtet werden.

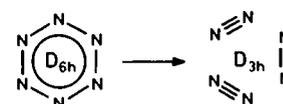
Die semiempirische Studie von Dewar^[2c] umfaßt zwei Rechnungen: Eine MINDO/3-Rechnung sagt voraus, daß Hexazin stabiler sei als Distickstoff; Dewar bezeichnet dieses Resultat wegen fehlender Berücksichtigung der Abstößung zwischen den einsamen Elektronenpaaren als unzuverlässig. Eine MNDDO/1-Rechnung ergibt, daß N_6 eine um 1351 kJ/mol höhere Energie als 3 N_2 hat und ohne Aktivierungsbarriere zerfällt.

Palmer et al.^[2a] benutzten für ihre ab-initio-SCF-Rechnung ohne Geometrieoptimierung eine Minimalbasis. Die so erhaltenen Energien zeigt Tabelle 1. Über die Stabilität von Hexazin wurde keine Aussage gemacht.

Tabelle 1. Theoretischer Stabilitätsvergleich Hexazin/Distickstoff.

Methode	N_6 , E/E _h	N_2 , E/E _h	$(\text{N}_6 - 3 \text{ N}_2)$, E/kJ mol ⁻¹
Lit. [2a]	-325.290	-108.526	756
Lit. [2b]	-325.468	-108.569	631
FOGO	-325.988	-108.801	1089

Wright^[2b] verwendete für seine ab-initio-SCF-Rechnung mit Geometrieoptimierung in D_{6h} -Symmetrie ebenfalls eine Minimalbasis. Die Energien sind für die optimale Bindungslänge von 137.9 pm auch in Tabelle 1 aufgeführt. Durch Vergleich mit Standardbindungsenergien und der entsprechenden Rechnung für N_4 kommt er zum Schluß, daß Hexazin „a genuine stabilizing effect“ zeigt. Ob aber der Zerfall $\text{N}_6 \rightarrow 3 \text{ N}_2$ durch eine Aktivierungsbarriere verhindert wird, wurde nicht untersucht. Ein solcher Zerfall wäre nur unter Erniedrigung der Symmetrie von D_{6h} auf D_{3h} möglich.



Wir haben ausgehend von der Geometrie nach Wright^[2b] die Struktur von N_6 in D_{6h} -Symmetrie optimiert. Dazu verwendeten wir die FOGO-Methode^[3] mit gleitenden Orbitalen; dies entspricht einer (DZ+P)-Basis und somit einer wesentlichen Verbesserung gegenüber den früheren Rechnungen mit Minimalbasis (die Totalenergie liegt um 1360 kJ/mol tiefer als diejenige der bisher besten Rechnung^[2b]). Die Energie für den bei einem NN-Abstand von 131.1 pm gefundenen stationären Punkt ist ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben.

Um zu entscheiden, ob es sich bei diesem stationären Punkt um ein echtes Minimum handelt, wurde die Kraftkonstantenmatrix mit der „Force“-Methode nach Pulay^[4] berechnet. Die Normalkoordinatenanalyse ergab, daß es sich nicht um ein Minimum, sondern um einen Sattelpunkt handelt. N_6 in D_{6h} -Symmetrie ist also nach unserer Rechnung nicht stabil, sondern zerfällt in Übereinstimmung mit der MNDDO/1-Rechnung von Dewar ohne Aktivierungsbarriere. Eine Erweiterung der Basis dürfte nach den Erfahrungen mit Rechnungen solcher Qualität das Resultat nicht wesentlich ändern. Eine Geometrieoptimierung unter Einbeziehung der Elektronenkorrelation (und einer genügend großen Basis) ist vorläufig zu aufwendig. Der Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Stabilität ist schwierig abzuschätzen. Eine Stabilisierung durch Solvatation ist ebenfalls nicht völlig auszuschließen.

[*] Dr. H. Huber
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Summa summarum ergibt keine der Rechnungen eine Aktivierungsbarriere, und (mit Ausnahme der MINDO/3-Rechnung) sagen alle voraus, daß in der Gasphase N_6 um ca. 10^3 kJ/mol instabiler ist als $3 N_2$. Solange keine direkten experimentellen Beweise für die Existenz von N_6 vorliegen, müssen wir deshalb annehmen, daß Hexazin weder thermodynamisch noch kinetisch stabil ist.

Eingegangen am 16. Februar 1981 [Z 973]

- [1] A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 92 (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 717.
 [2] a) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11* 1974, 778; b) J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4753; c) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 767.
 [3] H. Huber, *Theor. Chim. Acta* 55 (1980) 117; *J. Mol. Struct., Theochem.* 76 (1981) 277.
 [4] P. Pulay, *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.

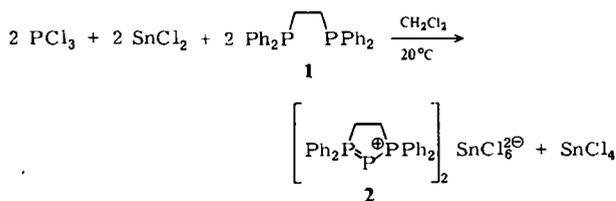
Ein diphos-Komplex von P^{\oplus} : das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1 λ^5 ,2 λ^3 ,3 λ^5 -triphospholenyl-Kation**

Von Alfred Schmidpeter*, Siegfried Lochschmidt und William S. Sheldrick*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktionen, die zu Phosphor(I)-halogeniden PX ($X = Cl, Br, I$) führen sollten, wie die Reduktion von Phosphor(III)-halogeniden PX_3 ^[1a], die Disproportionierung von Diphosphortetrahalogeniden P_2X_4 ^[1b] oder der Zerfall von Dihalogendiphosphanyl-Metall-Verbindungen L_nMPX_2 ^[1c] entstehen orangefarbene röntgenamorphe Feststoffe mit zum Teil erheblich von 1 abweichendem X/P-Verhältnis.

Auch bei der Umsetzung von PCl_3 mit $SnCl_2$ in Gegenwart von [18]Krone-6/Kaliumchlorid in Dichlormethan fällt das Reduktionsprodukt quantitativ als orangefarbener Niederschlag aus. Wird die Umsetzung aber in Gegenwart von Ethylenbis(diphenylphosphan) 1 (diphos) durchgeführt, so entsteht eine klare Lösung, aus der sich das Hexachlorostannat des Titelkations 2 in gut ausgebildeten farblosen Kristallen ($F_p = 230^\circ C$) isolieren läßt.



Das „Komplekxation“ in 2 ist die erste Phosphor(I)-Verbindung, in der die formale Ladung von P^{\oplus} auch nach außen hin erhalten bleibt. Es schließt damit die Reihe L_2P^n , $n = -1$ (zwei anionische Liganden L, z. B. $NC-P-CN$ ^[2a], $(RO)_2OP-P-PO(OR)_2$ ^[2c]), $n = 0$ (ein anionischer, ein Neutralligand, z. B. $R_3P-P-CN$ ^[2b], $R_3P-P-PO(OR)_2$ ^[2d] mit $n = +1$ (zwei Neutralliganden)

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. S. Lochschmidt Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] 54. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 53. Mitteilung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1273.

ab. Andererseits ist 2 als ungewöhnliches 1,2,3-Triphospholan-Derivat^[3] anzusehen.

Die Struktur des Kations geht aus seinem ^{31}P -NMR-Spektrum vom AB_2 -Typ, $\delta_{P(A)} = -231.6$, $\delta_{P(B)} = +63.8$, $^1J_{PP} = 448.9$ Hz, hervor. In der chemischen Verschiebung des zentralen Phosphors schließt es sich den erwähnten L_2P^n -Verbindungen (-188 bis -218) an; auch $^1J_{PP}$ entspricht den dort gefundenen Kopplungskonstanten.

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse kristallisiert 2 mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 . Der Fünfring des Kations (Fig. 1) hat Briefumschlag-Konformation. Während der PP-Abstand sonst „bemerkenswert konstant bei 220–225 pm liegt und unempfindlich gegenüber der Bindungssituation am Phosphor zu sein scheint“^[4], ist er hier erheblich kürzer. Der Winkel am zentralen Phosphor ist sehr klein, wird aber ähnlich klein auch am zweifach koordinierten Phosphor in Diazaphospholen beobachtet^[5].

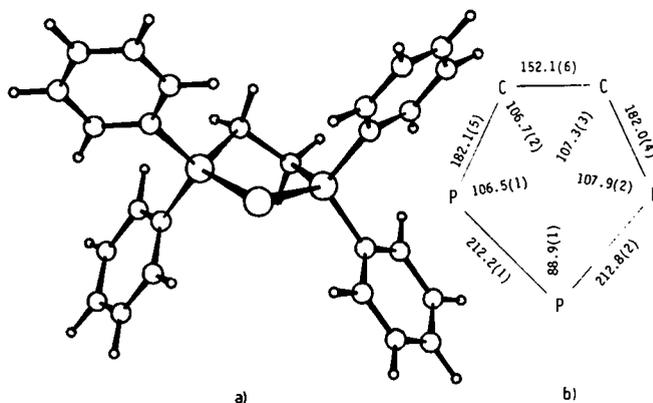


Fig. 1. a) Struktur des Kations in $2 \cdot 2CH_2Cl_2$; monoklin, Raumgruppe C_{2h} . $a = 1165.5(2)$, $b = 1317.4(3)$, $c = 1098.2(6)$ pm, $\alpha = 100.38(2)$, $\beta = 98.55(3)$, $\gamma = 68.20(20)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.47$ g cm^{-3} , 4091 unabhängige Reflexe ($M_{\text{ox}}, F^2 \geq 2.0 \sigma(F^2)$, $2\theta \leq 50^\circ$), $R = 0.042$, $R_w = 0.040$. - b) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Triphospholanring.

Weitere Versuche zeigen, daß die „Komplexe“ L_2P^{\oplus} sowohl bezüglich der Phosphanliganden L, als auch hinsichtlich der Erzeugung von P^{\oplus} variabel sind; insbesondere lassen sich auch acyclische Spezies herstellen.

Eingegangen am 10. August 1981 [Z 974]

- [1] a) S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1006; b) C. B. Lindahl, W. L. Jolly, *ibid.* 3 (1964) 1634; M. Baudler, G. Wetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329 (1964) 3; c) W. Malisch, R. Alsmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 769.
 [2] a) A. Schmidpeter, F. Zweschka, *Angew. Chem.* 89 (1977) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 704; b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, unveröffentlicht; c) D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 81; d) D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 103.
 [3] M. Baudler, J. Vesper, H. Sandmann, *Z. Naturforsch. B27* (1972) 1007.
 [4] J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*. Harper and Row, London 1976, S. 458.
 [5] P. Friedrich, G. Huttner, J. Lubert, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1558, und zit. Lit.

Aktivierung von Silanen an einem Rutheniumcluster: Synthese, Charakterisierung und katalytische Wirkung des Clusteranions $[HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]^-$

Von Georg Süß-Fink*

Mit zunehmendem Ausbau der Homogenkatalyse haben Synthesen mit Silanen an Übergangsmetallkomplexen

[*] Dr. G. Süß-Fink
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth