

Summa summarum ergibt keine der Rechnungen eine Aktivierungsbarriere, und (mit Ausnahme der MINDO/3-Rechnung) sagen alle voraus, daß in der Gasphase N₆ um ca. 10³ kJ/mol instabiler ist als 3 N₂. Solange keine direkten experimentellen Beweise für die Existenz von N₆ 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. II* 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.

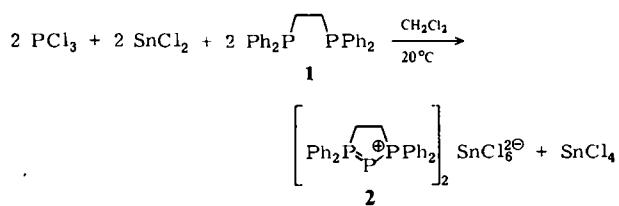
Ein diphos-Komplex von P^\ominus :
das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1 λ^5 ,2 λ^3 ,3 λ^5 -triphenylphospholenykation**

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 Dihalogenphosphanyl-Metall-Verbindungen $L_nMPX_2^{[1c]}$ entstehen orangerote 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 ($F_p = 230^\circ\text{C}$) isolieren lässt.



Das „Komplexkation“ in 2 ist die erste Phosphor(I)-Verbindung, in der die formale Ladung von P⁰ auch nach außen hin erhalten bleibt. Es schließt damit die Reihe L₂Pⁿ, n = -1 (zwei anionische Liganden L, z. B. NC—P—CN^{[12]cl}, (RO)₂OP—P—PO(OR)₂^{[2]cl}), n = 0 (ein anionischer, ein Neutralligand, z. B. R₃P—P—CN^{[2]n}, R₃P—P—PO(OR)₂^{[2]n}) 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. B 36 (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 AB₂-Typ, $\delta_{\text{P(A)}} = -231.6$, $\delta_{\text{P(B)}} = +63.8$, $^1J_{\text{PP}} = 448.9$ Hz, hervor. In der chemischen Verschiebung des zentralen Phosphors schließt es sich den erwähnten L₂Pⁿ-Verbindungen (-188 bis -218) an; auch $^1J_{\text{PP}}$ entspricht den dort gefundenen Kopplungskonstanten.

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse kristallisiert 2 mit zwei Molekülen CH₂Cl₂. 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].

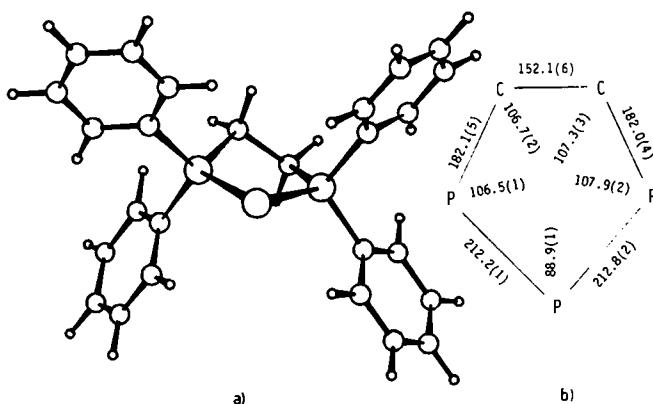


Fig. 1. a) Struktur des Kations in **2**· $2\text{CH}_3\text{Cl}_2$; monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 1165.5(2)$, $b = 1317.4(3)$, $c = 1098.2(6)$ pm, $\alpha = 100.38(2)$, $\beta = 98.55(3)$, $\gamma = 68.20(20)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{rec}} = 1.47$ g cm $^{-3}$. 4091 unabhängige Reflexe (MoK_{α} , $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$, $2\theta \leq 50^\circ$), $R = 0.042$, $R_w = 0.040$. - b) Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] im Triphosphanolring.

Weitere Versuche zeigen, daß die „Komplexe“ L_2P^\ominus sowohl bezüglich der Phosphanliganden L, als auch hinsichtlich der Erzeugung von P^\ominus 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. Zwaschka, *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. B* 31 (1976) 81; d) D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 103.
 - [3] M. Baudler, J. Vesper, H. Sandmann, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 1007.
 - [4] J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*. Harper and Row, London 1976, S. 458.
 - [5] P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1558 und zit. Lit.

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

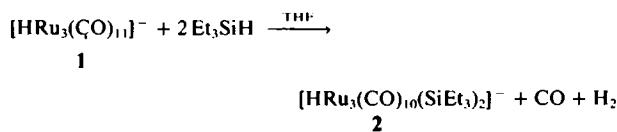
Von Georg Süß-Fink*

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

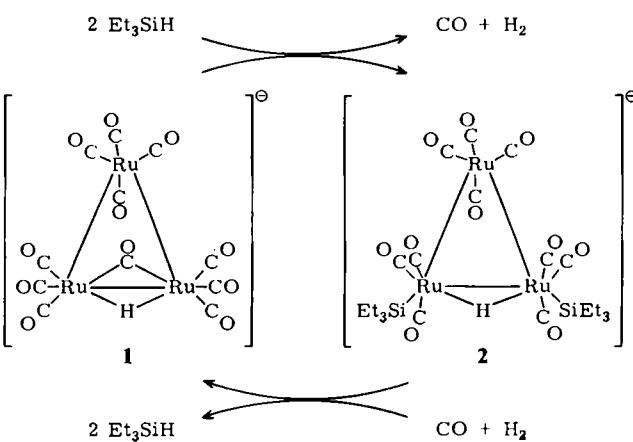
verstärkt Beachtung gefunden⁽¹⁾. Für das Verständnis der katalytischen Vorgänge ist die Aktivierung des Silanmoleküls von entscheidender Bedeutung.

Bei der Umsetzung von Triethylsilan mit dem Clusteranion **1** in Tetrahydrofuran (THF) entsteht glatt das neue Clusteranion **2**; nach der gaschromatographischen Analyse werden dabei CO und H₂ freigesetzt.

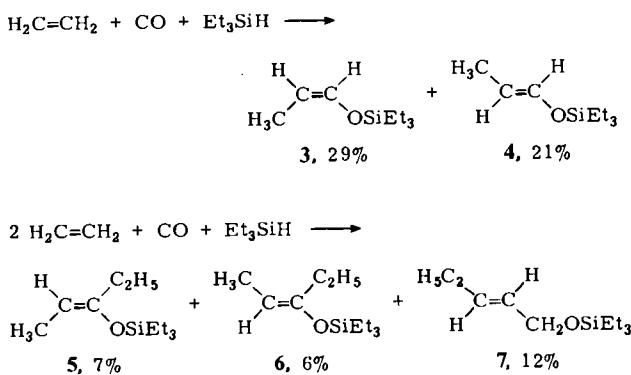


Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur annähernd quantitativ. Das Anion **2** kann als Bis(triphenylphosphorandiyl)ammonium-Salz $[N(PPh_3)_2][HRu_3(CO)_{10}(SiEt_3)_2]$ (wenig luftempfindliche, rote Kristalle) isoliert werden. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen sind mit der Formel in Einklang. IR- und NMR-Daten [1H (CD_3COCD_3 , $-75^\circ C$): $\delta = 7.64$ (m, 30 H), 0.98 (m, 30 H), -18.46 (s, 1 H); ^{13}C , ^{29}Si] legen nahe, daß **2** ein gleichschenkliges Ru₃-Dreieck mit einer Hydridobrücke und je einer Silylgruppe an den Brückenkopfatomen enthält.

Mit CO und H₂ unter Druck lässt sich 2 unter Umkehrung der Bildung in 1 umwandeln, das bei Druckminderung mit dem freigesetzten Et₂SiH erneut zu 2 reagiert.



Dieses Gleichgewicht ist offenbar für die katalytische Wirkung der Clusteranionen **1** und **2** entscheidend: Sie katalysieren in THF unter milden Bedingungen die Reaktion von Ethylen, CO und Triethylsilan zu den ungesättigten Silylethern **3-7**.



Die Reaktionslösung enthält – unabhängig davon, ob 1 oder 2 zugesetzt wurde – stets eine Mischung von 1 und 2, die auch in weiteren Ansätzen katalytisch aktiv bleibt.

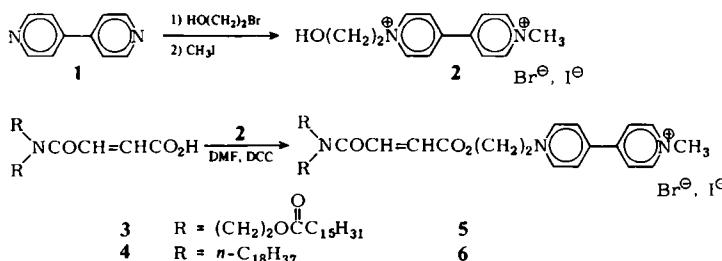
Eingegangen am 3. Juni 1981 [Z 972]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 71

[1] S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 837.

Chemisch unsymmetrische, polymerisierte Tensid-Vesikel: Herstellung und mögliche Verwendung bei der künstlichen Photosynthese**

*Von Pietro Tundo, Kazue Kurihara,
Donald J. Kippenberger, Mario Politis
und Janos H. Fendler**

Wir berichten über die Synthese der ersten chemisch unsymmetrischen^[1a], redoxaktiven^[1b], polymeren^[2] Tensid-Vesikeln. Durch Beschallung von 5 und 6 hergestellte Vesikeln wurden elektronenmikroskopisch, durch ¹H-NMR-Spektroskopie und durch Substrateinschluß^[3] charakterisiert; Die Vesikelkomponenten polymerisieren thermisch – in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) – oder bei Bestrahlung nur langsam; eine Copolymerisation gelingt jedoch glatt, wenn Acrylonitril zugesetzt wird. Der Polymerisationsverlauf konnte ¹H-NMR-spektroskopisch (200 MHz) anhand des Verschwindens des Signals der Vinylprotonen von Tensid und Acrylonitril verfolgt werden. Die copolymerisierten Vesikeln sind selbst in 25proz. wäßrigem Ethanol stabil. Werden sie mit Iminodiethanol (X in Schema 1) umgesetzt, so entstehen chemisch unsymmetrische Vesikeln.



Photoanregung von Tris(2,2'-bipyridin)rutheniumperchlorat, das an der Außenseite der unsymmetrischen Vesikel aus **5** haftet, führt zu einem Elektronentransfer vom Ru(bpy)₃²⁺ durch die Doppelschicht, wobei eine langlebige reduzierte Form des Methylviologens (MV) gebildet wird^[4]; dieser Befund ist für eine - der Photosynthese analoge - Energieumwandlung von Interesse^[5].

Arbeitsvorschrift

2: 25 mmol **1** werden bei 85°C innerhalb 12 h in 60 mL Dimethylformamid (DMF) mit 10 mmol 2-Bromethanol umgesetzt. Das ungelöste disubstituierte Derivat wird abfiltriert, und das Filtrat wird mit Diethylether versetzt, wobei 77% des monoalkylierten Bipyridiniumbromids erhalten werden ($F_p = 195\text{--}197^\circ\text{C}$, EtOH/Et₂O); 10 mmol davon werden in 50 mL DMF zu einem großen Überschuss

[*] Prof. Dr. J. H. Fendler, Dr. P. Tundo, Dr. K. Kurihara,
D. J. Kippenberger, M. Politi
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy unterstützt.