

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. 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.

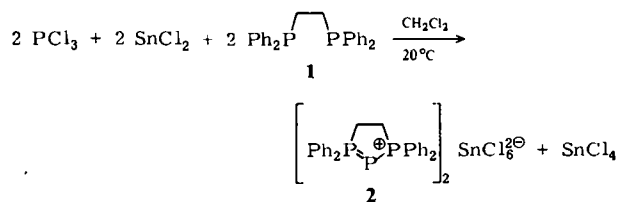
**Ein diphos-Komplex von P^{\oplus} :
das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1 λ^5 ,2 λ^3 ,3 λ^5 -triphospholenyl-
Kation****

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

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktionen, die zu Phosphor(III)-halogeniden PX ($X = Cl, Br, I$) führen sollten, wie die Reduktion von Phosphor(V)-halogeniden $PX_3^{[1a]}$, die Disproportionierung von Diphosphortetrahalogeniden $P_2X_4^{[1b]}$ oder der Zerfall von Dihalogensphosphanyl-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 orangeroter 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(1)-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. $NC-P-CN^{\ominus[2a]}$, $(RO)_2OP-P-PO(OR)_2^{\ominus[2c]}$, $n = 0$ (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. 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 AB_2 -Typ, $\delta_{\text{P(A)}} = -231.6$, $\delta_{\text{P(B)}} = +63.8$, $J_{\text{PP}} = 448.9$ Hz, hervor. In der chemischen Verschiebung des zentralen Phosphors schließt es sich den erwähnten L_2P^n -Verbindungen (-188 bis -218) an; auch J_{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^[15].

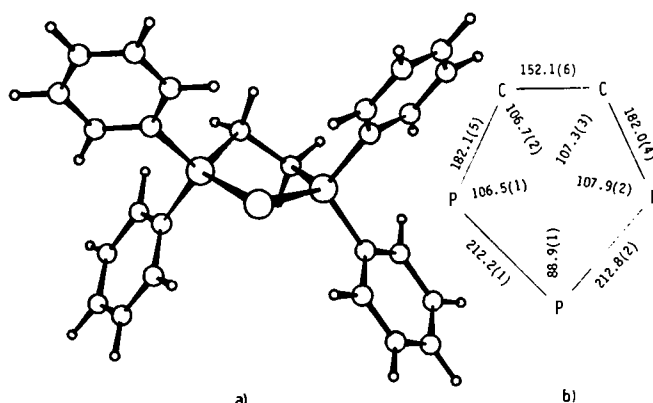


Fig. 1. a) Struktur des Kations in 2·2CH₂Cl₂; monoklin, Raumgruppe P₂₁. *a* = 1165.5(2), *b* = 1317.4(3), *c* = 1098.2(6) pm, α = 100.38(2), β = 98.55(3), γ = 68.20(20)°, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.47 g cm⁻³. 4091 unabhängige Reflexe (R_{int} , $F^2 \geq 2.0 \sigma(F^2)$, $2\theta \leq 50^\circ$), *R* = 0.042, *R_w* = 0.040. - b) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Triphospholanring.

Weitere Versuche zeigen, daß die „Komplexe“ L_2P^0 sowohl bezüglich der Phosphanliganden L, als auch hinsichtlich der Erzeugung von P^0 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. 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. Luber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1558, und zit. Lit.

Aktivierung von Silanen an einem Rutheniumcluster: Synthese, Charakterisierung und katalytische Wirkung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$

*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