

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.

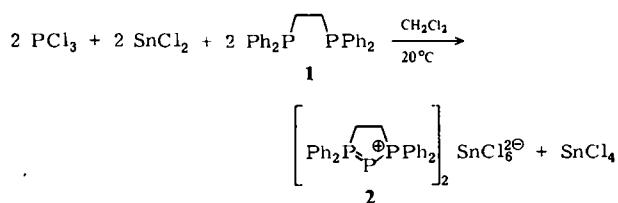
Ein diphos-Komplex von P[⊕]: das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1λ⁵,2λ³,3λ⁵-triprophospholenyl-Kation**

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

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktionen, die zu Phosphor(1)-halogeniden PX (X = Cl, Br, I) führen sollten, wie die Reduktion von Phosphor(III)-halogeniden PX₃^[1a], die Disproportionierung von Diphosphortetrahalogeniden P₂X₄^[1b] oder der Zerfall von Dihalogenphosphanyl-Metall-Verbindungen L_nMPX₂^[1c] entstehen orangerote röntgenamorphe Feststoffe mit zum Teil erheblich von 1 abweichendem X/P-Verhältnis.

Auch bei der Umsetzung von PCl₃ mit SnCl₂ 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 (Fp = 230 °C) isolieren läßt.



Das „Komplexbildung“ in 2 ist die erste Phosphor(1)-Verbindung, in der die formale Ladung von P[⊕] auch nach außen hin erhalten bleibt. Es schließt damit die Reihe L₂Pⁿ, 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. R₃P—P—CN^[2b], R₃P—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 ³¹P-NMR-Spektrum vom AB₂-Typ, δ_{P(A)} = -231.6, δ_{P(B)} = +63.8, ¹J_{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_{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].

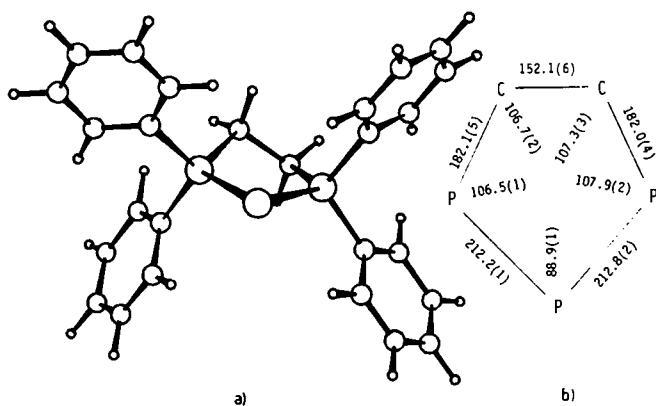


Fig. 1. a) Struktur des Kations in 2·2CH₂Cl₂; monoklin, Raumgruppe P₂1, $a = 1165.5(2)$, $b = 1317.4(3)$, $c = 1098.2(6)$ pm, $\alpha = 100.38(2)$, $\beta = 98.55(3)$, $\gamma = 68.20(20)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{h.c.}} = 1.47$ g cm⁻³, 4091 unabhängige Reflexe (Mo_K , $F^2 \geq 2.0 \sigma(F^2)$,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

Weitere Versuche zeigen, daß die „Komplexe“ L₂P[⊕] sowohl bezüglich der Phosphanliganden L, als auch hinsichtlich der Erzeugung von P[⊕] 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. Zwanzka, *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 [HRu₃(CO)₁₀(SiEt₃)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