

oberhalb dieser Ebene. Die sechs internen Winkel betragen $119.7 \pm 1.2^\circ$ und addieren sich zu 718.1° (120 bzw. 720° in Benzol). Damit sind die sechs Elektronen des C(21)–C(22)-, C(41)–C(42)- und C(61)–C(62)-Cyclopropanrückgrats günstig für eine circumanulare konjugative Wechselwirkung über die drei Carbonylgruppen plaziert.



Die distalen Cyclopropanbindungen in **2** (mittlere Länge 144.6 pm) gehören zu den kürzesten Einfachbindungen, die bisher in Cyclopropan-Ringsystemen gefunden wurden. Diese Bindungen – soweit sie durch Interaktion mit einem Elektronenpaaracceptor verkürzt werden – liegen gewöhnlich im 145–150 pm-Bereich, während die mittlere Bindungslänge in Cyclopropanderivaten, berechnet anhand von 115 Beispielen, 150.9(2) pm beträgt^[12]. Die Bindungslängen im sechsgliedrigen Ring von **2** sind ebenfalls sehr kurz verglichen mit der Standard-C–C-Bindungslänge von 154 pm oder mit der mittleren Länge der ähnlichen internen C–C-Bindungen (152.1 pm) in **10**.

Eingegangen am 1. April,
ergänzt am 14. Mai 1985 [Z 1247]

- [1] G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283; siehe auch J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33 (1977) 389.
- [2] a) C. Sabieraj, unveröffentlicht; b) J.-M. Wulff, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 7.
- [3] Die basenkatalysierte Umlagerung gewisser nichtenolisierbarer 1,3-Cyclobutanone in 1,3,5-Cyclohexantrione ist möglich: J. L. E. Erickson, F. E. Collins, Jr., B. L. Owen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 480; J. L. E. Erickson, G. C. Kitchens, *ibid.* 27 (1962) 460. Allerdings hat **3** vier spiroaktivierte Methylenkohlenstoffatome und erleidet bei der Behandlung mit Nucleophilen wahrscheinlich eine homokonjugierte Michael-Addition.
- [4] Vgl. H. W. Pinnick, Y. H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4505; P. M. Warner, D. Le, *ibid.* 47 (1982) 893; E. G. E. Jahnigen, D. Phillips, R. J. Kobelski, D. M. Demko, *ibid.* 48 (1983) 2472; I. Reichelt, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3895; *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 650; L. A. Paquette, C. Blankenship, G. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6442.
- [5] a) Herstellen von **8** auf anderem Weg: J. P. Barnier, G. Rousseau, J. M. Conia, *Synthesis* 1983, 915; P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 32 (1923) 358; b) vgl. auch: L. Fitjer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1035; wir danken Professor Fitjer für eine Probe von **9**.
- [6] Andere, neuere Anwendungen dieser Technik: H. M. R. Hoffmann, K. Haase, *Synthesis* 1981, 715; H. M. R. Hoffmann, L. Iranshahi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1174 und dazwischenliegende Publikationen.
- [7] Arbeitsvorschrift: 17.5 g (95 mmol) **9** in 25 mL wasserfreiem Acetonitril wurden in eine Suspension von 18.7 g (0.29 mol) Zink und 0.28 g (2.9 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 25 mL Acetonitril, welches vorher auf 40°C erwärmt worden war, eingerührt. Während der Zugabe von **9** erhitze sich die Reaktionsmischung zum Sieden. Die Mischung wurde weitere 30 min zum Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Produkte wurden mit Pentan extrahiert. Säulenfiltration (Silicagel, Pentan) lieferte weiße Kristalle (3.9 g, 61%) von **2** und **3** (molares Verhältnis **2** : **3** = 2 : 3, NMR). Die Hauptmenge an **3** wurde durch Sublimation entfernt, wobei **2** zurückblieb und durch Chromatographie an Silicagel gereinigt wurde. Spektroskopische Daten von **2**: IR (KBr): $\nu = 3120$ (w), 3020 (w) (Cyclopropan-C–H), 1668 (s) (C=O), 1358 (s), 1110 (s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.26$ (6CH_2), 40.68 (3 spiro-C), 202.22 (3 C=O); $^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 169$ Hz.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse: $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 8.550(2)$, $b = 15.665(6)$, $c = 8.408(2)$ Å, $\beta = 118.49(3)^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.370$ g cm^{-3} , 1355 beobachtete von 1746 unabhängigen Reflexen [$I \geq 1.25 \sigma(I)$], $R = 0.048$, Syntax-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitates erhalten werden.
- [9] H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, L. New, *Tetrahedron* 37 (1981) 1967.

- [10] H. M. R. Hoffmann, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7449.
- [11] H. R. Buys, H. J. Geise, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2991; R. Bucourt, *Top. Stereochem.* 8 (1974) 159.
- [12] Übersicht: F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 81.

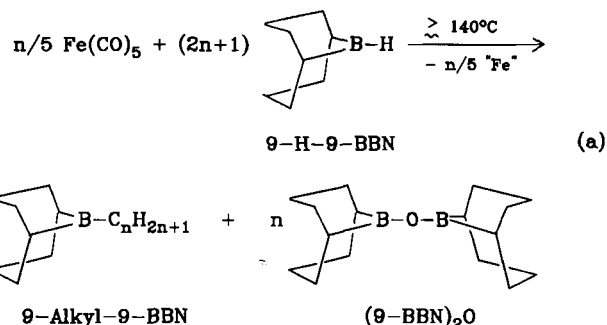
Ein Organobor-Modellsystem der Fischer-Tropsch-Synthese**

Von Roland Köster* und Mohamed Yalpani

Professor Heinz Hoberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit den Anfängen der Fischer-Tropsch-Synthese^[1] gibt es bis heute ausgedehnte Untersuchungen über die Technologie^[2] und den Mechanismus^[3a,c] sowie über gezielte Abwandlungen^[3b] der nach wie vor interessanten C_1 -Wachstumsreaktion. Die vielstufige Bildung der Kohlenstoffketten kann jedoch im Gegensatz zu zahlreichen Teilschritten noch nicht mit Modellsystemen eingehend überprüft werden.

Wir berichten hier über eine quantitativ verlaufende^[4], reduktive C_1 -Polymerisation von Kohlenmonoxid, das als ein- bis dreikernige Carbonylmetall-Verbindung vorliegt, mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-H-9-BBN)^[5] zu 9-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen (9-Alkyl-9-BBN). Nach Gl. (a) bilden sich 9-BBN-Derivate mit vorwiegend linearen Alkylresten, die wir bisher bis zum 9-Decyl-9-BBN ($n = 10$) identifizieren konnten.



1 mol Pentacarbonylisen bildet mit ≈ 11 mol 9-H-9-BBN^[6] in z. B. Mesitylen oder *n*-Nonan beim Erwärmen auf $\approx 140^\circ\text{C}$ innerhalb weniger Minuten in stark exothermer Reaktion einen schwarzen Niederschlag, dessen Zusammensetzung z. B. der Summenformel $\text{FeC}_2\text{H}_{3.5}$ entspricht. Bezogen auf 9-H-9-BBN wird dabei ca. ein Äquivalent Gas, bestehend aus $\approx 2/3 \text{ H}_2$ und $\approx 1/3 \text{ CH}_4$, frei. Auch kleine Anteile Ethan ($< 2\%$) sowie Spuren von C_3/C_4 -Kohlenwasserstoffen lassen sich nachweisen (MS-Analyse). Aus der Reaktionsmischung gewinnt man eine farblose flüssige Fraktion und einen weißen Feststoff^[7]. Die Flüssigkeit läßt sich gaschromatographisch in zahlreiche 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen trennen, deren Retentionsvolumina und MS-Fragmentogramme mit denen authentischer Proben übereinstimmen. Das feste Produkt ist das Diboroxan $(\text{9-BBN})_2\text{O}$ ^[8], ein Organobor-Äquivalent des bei der Fischer-Tropsch-Synthese entstehenden Was-

[*] Prof. Dr. R. Köster, Prof. Dr. M. Yalpani
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Borverbindungen, 67. Mitteilung. Frau F. Sagheb (Abt. Dr. Schomburg) danken wir für die gaschromatographischen Trennungen und Herrn W. Schmöller (Abt. Dr. Henneberg) für die massenspektrometrischen Messungen. – 66. Mitteilung: R. Köster, S. Penadés-Ullate, W. V. Dahlhoff, *Angew. Chem.* 97 (1985) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 519.

sers. – Analog erhält man auch mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ($> 140^\circ\text{C}$), mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ($> 130^\circ\text{C}$) oder mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ($> 90^\circ\text{C}$) nach Gl. (a) unterschiedlich zusammengesetzte 9-Alkyl-9-BBN-Gemische neben dem Oxid (9-BBN) $_2\text{O}$.

Außer den Hauptprodukten mit unverzweigten Alkylresten enthalten die Reaktionsgemische auch Verbindungen mit geraden, nicht an C-1 gebundenen Alkanketten (z. B. 9-sec-Butyl-9-BBN) und mit methylverzweigten Alkylresten (z. B. 9-Isobutyl-9-BBN) (vgl. Tabelle 1).

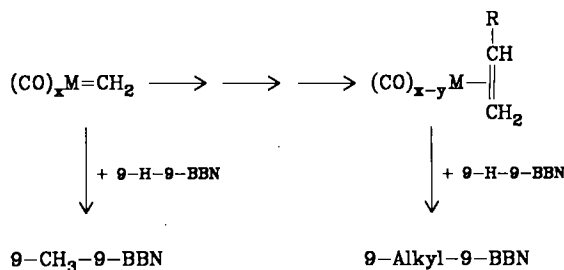
Tabelle 1. Relative Ausbeuten [%] an 9-R-9-BBN aus Carbonylmetall-Verbindungen mit 9-H-9-BBN [a]. Arbeitsvorschrift: [7].

C-Zahl	Alkyl Bezeichnung	9-R-9-BBN beim $\triangleright\text{BH}/\text{CO}$ -Verhältnis [b]				
		$\text{Fe}(\text{CO})_5$ [2.0]	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [2.3]	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [2.2]	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [2.3]	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [1.9]
1	Methyl	21.3	42.9	50.0	46.7	24.4
2	Ethyl	21.8	14.5	16.1	17.4	13.6
3	Propyl	14.4	8.4	10.0	11.7	10.3
4	Isobutyl	2.2	1.3	1.3	1.6	2.7
	sec-Butyl	0.7	0.4	0.6	0.7	1.0
	Butyl	7.2	4.4	5.0	5.6	5.7
5	ΣC_5 -Isomere [c]	3.1	2.0	2.0	2.2	3.9
	Pentyl	4.1	2.4	2.7	3.0	2.9
6	ΣC_6 -Isomere [c]	2.8	1.6	1.3	1.4	3.7
	Hexyl	2.4	1.4	1.4	1.6	1.6
7	ΣC_7 -Isomere [c]	1.6	0.8	0.8	0.8	2.5
	Heptyl	1.5	1.0	0.8	0.8	1.7
8	ΣC_8 -Isomere [c]	0.8	0.4	1.4	0.3	1.0
	Octyl	0.8	0.6	0.6	0.5	1.1
9	ΣC_9 -Isomere [c]	0.9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	Nonyl	1.0	0.7	n. b.	0.3	1.9
10	ΣC_{10} -Isomere [c]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	Decyl	0.7	0.4	n. b.	n. b.	n. b.
—	Restalkyle	12.7	16.8	6.0	5.4	21.0

[a] GC/MS-Analysen; GC-Peaks $< 0.3\%$ nicht berücksichtigt; n. b. = nicht bestimmt. [b] Abtrennen von (9-BBN) $_2\text{O}$ durch Aufnehmen des hochviskosen Rückstands in Pentan, Abkühlen der Lösung auf -78°C und Filtration. [c] Zu den ΣC_x -Isomeren zählen sämtliche Alkylreste der Zahl x mit Ausnahme des geradkettigen, über C-1 an das Bor-Atom gebundenen Alkylrestes.

Mit 9-Deuterio-9-borabicyclo[3.3.1]nonan^[5d] (9-D-9-BBN) reagiert $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Mesitylen oberhalb 140°C zu 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen, deren 9-Alkylreste allerdings nur wenig Deuterium enthalten^[9]. 9-D-9-BBN und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bilden jedoch in Heptan bei $\approx 90^\circ\text{C}$ 9-Perdeuterioalkyl-9-BBN-Verbindungen (Deuterierungsgrad der Alkylreste: $> 95\%$). Die Alkylreste der 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen werden somit durch Reduktion der metallkoordinierten CO-Liganden erzeugt. Zwischenstufen der Synthese sind vermutlich Metallcarbene und/oder Metall-Alken- π -Komplexe (vgl. Schema 1).

Die unterschiedlich rasch verlaufenden Reduktionen und CO-Einschiebungen führen in Abhängigkeit vom in



Schema 1. Zur Bildungsweise der 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen.

Lösung vorhandenen Anteil an monomerem 9-H-9-BBN zu unterschiedlichen Anteilen an 9-Methyl-, 9-Ethyl- und höheren 9-Alkyl-9-BBN-Homologen. Der Anteil an 9-Methyl-9-BBN geht bei niedrigem $\triangleright\text{BH}/\text{CO}$ -Verhältnis, z. B. bei langsamer Zugabe von 9-H-9-BBN, drastisch zurück (vgl. Tabelle 1 und 2).

Wir vermuten, daß sich die höheren 9-Alkyl-9-BBN-Verbindungen ($\text{Alkyl} \geq \text{C}_2\text{H}_5$) erst an vielkernigen Metallclustern oder an den Oberflächen der Metallteilchen bilden, die aus den ursprünglich homogenen Lösungen der Carbonylmetall-Verbindungen abgeschieden werden.

Die Zusammensetzung der 9-Alkyl-9-BBN-Gemische hängt vom Molverhältnis der Edukte und von den Reaktionsbedingungen wie der Temperatur, der Aufheizgeschwindigkeit oder den Zusätzen (z. B. Alkalimetallalkoholate) ab. Das Carbonylmetall/9-H-9-BBN-System ist somit als ein leicht zu variiendes, einfach zugängliches Reaktionsgemisch zur Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese geeignet.

Eingegangen am 27. März 1985 [Z 1176]

- [1] Vor 60 Jahren, am 22. Juli 1925, von Franz Fischer und Hans Tropsch (Mülheim a. d. Ruhr) angemeldetes „Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege“ (DRP 484337).
- [2] Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 14, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 329–355; R. B. Andersen: *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, London 1984.
- [3] a) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; G. Henrici-Olivé, S. Olivé: *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1984; b) S. L. Suib, K. C. McMahon, L. M. Tau, C. O. Bennett, *J. Catal.* 89 (1984) 20; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [4] Vergleich der Produktausbeuten der Fischer-Tropsch-Synthese mit denen anderer Carbonylmetall-Reduktionen: A. Wong, J. D. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 199 (1980) C9; 210 (1981) 395; C. Masters, C. van der Woude, J. A. van Doorn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1634.
- [5] a) R. Köster, *Angew. Chem.* 72 (1960) 626; b) R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* 15 (1974) 141; c) vgl. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/3a, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1982, S. 330; d) siehe [5c], S. 339f.

Tabelle 2. Relative Ausbeuten [%] an 9-Methyl-9-BBN und 9-Ethyl-9-BBN in Abhängigkeit vom $\triangleright\text{BH}/\text{CO}$ -Verhältnis.

Carbonylmetall- Verbindung (Lösungsmittel) [b]	CO [mmol]	9-H-9-BBN [mmol]	$\triangleright\text{BH}/\text{CO}$	Ausbeute [a]		9-Me-9-BBN
				9-Me-9-BBN [%]	9-Et-9-BBN [%]	9-Et-9-BBN
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	(M)	38.0	87	2.3	42.9	14.8
	(N)	32.0	67.8	2.1	29.4	24.0
	(M)	38.0	35.0	0.9	24.2	33.6
	(M) [c]	35.0	77.8	2.2	5.2	20.0
	(M) [c]	399.0	79.8	0.2	1.0	21.0
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	(N)	10.8	48.6	4.5	59.0	21.0
	(N)	14.4	32.4	2.3	50.3	20.3
	(N)	16.6	20.8	1.3	30.1	33.8
	(M)	27.2	50.0	1.8	18.6	30.1
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	(M) [d]	27.2	51.4	1.9	35.4	17.6
						2.0

[a] GC-Peaks; Trennbedingungen: Kapillarsäule (36 m); Dexsil 300; Einspritzblock: 150°C ; Säule: $40\text{--}280^\circ\text{C}$ ($6^\circ/\text{min}$). [b] Standardbedingungen: Carbonylmetall-Verbindung und 9-H-9-BBN in Mesitylen (M) oder in Nonan (N) ≈ 1 h auf $\geq 140^\circ\text{C}$ erhitzt. [c] Portionsweise Zugabe (≈ 3 h) von festem 9-H-9-BBN zur auf 140°C erhitzten Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. [d] Auf $\approx 90^\circ\text{C}$ erhitzt.

[6] a) Zur Bestimmung der Hydridzahlen HZ_{BBN} wurde der 9-H-9-BBN-Verbrauch der Carbonylmetall-Verbindungen bei $\approx 140^\circ\text{C}$ gemessen [6b]: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($HZ_{BBN}=11$); $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (20); $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (26.5); $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16). Der Verbrauch an offenkettigen Alkyldiboranen(6) [5b, c] ist größer (HZ [6b] $> HZ_{BBN}$); es entstehen komplexe Gemische von Trialkylboranen, Trialkylboroxinen und Tetraalkyldiboroxanen; b) R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2850.

[7] **Arbeitsvorschrift:** Unter Schutzgas wird die gelborange Aufschlämmung von 8.21 g (67.8 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan [5b, c] und 1.21 g (6.16 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($>\text{BH}:\text{Fe} \approx 11:1$; $>\text{BH}:\text{CO} \approx 2.2:1$) in ≈ 8 mL Nonan langsam erwärmt; die Farbe ändert sich über gelbgrau ($50-80^\circ\text{C}$) nach schwarz. Oberhalb 80°C werden 4.5 mmol Gas (MS: 68.5% H_2 , 31.9% CH_4 , $\approx 1.3\%$ C_2H_6 , $\approx 1\%$ C_4H_{10}) abgespalten. Nach ≈ 30 min Rühren (Bad: $\approx 140^\circ\text{C}$; exotherme Reaktion bis $\approx 160^\circ\text{C}$) werden im Vakuum 5.8 g (14 Torr; Bad: $\leq 70^\circ\text{C}$) Nonan und ≈ 1 g (ber. 0.96 g) (0.001 Torr; Bad: $\leq 90^\circ\text{C}$) 9-Alkyl-9-BBN-Gemisch ($\delta^{11}\text{B}=88.2$) abdestilliert (Zusammensetzung vgl. Tabelle 1). Aus dem hochviskosen Rückstand sublimiert man im Vakuum (0.001 Torr; Bad: $90-100^\circ\text{C}$) 7.75 g (ber. 7.95 g) farbloses (9-BBN) $_2\text{O}$ [MS: m/z 258; $\delta^{11}\text{B}=59.3$] ab. Nach Erhitzen in siedendem Heptan verbleiben 520 mg Fe-haltiger, schwarzer Feststoff ($\approx 67\%$ Fe).

[8] Siehe [5c], S. 816, 819.

[9] 9-D-9-BBN [5c] wandelt sich $\geq 140^\circ\text{C}$ unter Dehydroborierung/Deuterioborierung in partiell deuterierte 9-H-9-BBN-Verbindungen um.

Octaphenyl-1,5,2 λ^5 ,3,4 λ^5 ,6 λ^5 ,7,8 λ^5 -diazahexaphosphocin**

Von Alfred Schmidpeter* und Günther Burget
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

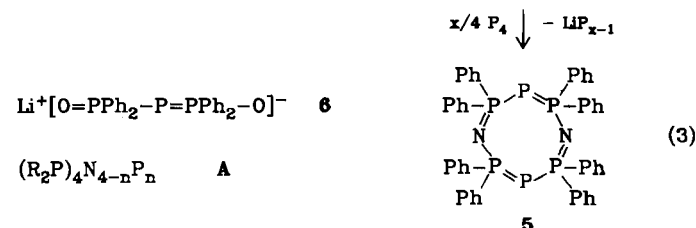
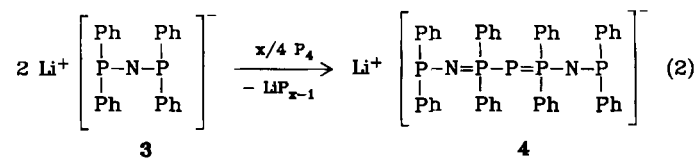
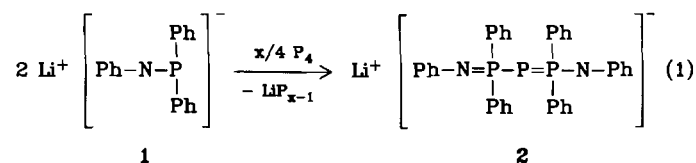
In organischen aromatischen Heterocyclen wie Pyridin oder den Azolen läßt sich der zweifach koordinierte Stickstoff unter Erhaltung des Bindungssystems durch zweifach koordinierten Phosphor ersetzen. Wir wollten nun wissen, ob dieser Austausch auch bei anorganischen Ringsystemen mit delokalisierten Doppelbindungen wie Cyclotetraphosphazenen möglich ist, ob sich also Verbindungen der Reihe A herstellen lassen.

Als Synthesemöglichkeit bot sich eine analoge Reaktion zum nucleophilen P_4 -Abbau mit Alkalimetallphosphiniten^[1] an. So bewirkt z. B. auch Lithiumdiphenylphosphinoanilid 1 beim Kochen in Tetrahydrofuran (THF) nach Gleichung (1) die Disproportionierung von weißem Phosphor. Tetramethylethyldiamin (TMEDA) beschleunigt die Reaktion. Dem als Reduktionsprodukt anfallenden unlöslichen schwarzen Polyphosphid kommt nach Reaktionsstöchiometrie und C,H-Analyse die Zusammensetzung $(\text{thf})_2\text{LiP}_{13}$ zu^[2]. Das Oxidationsprodukt 2 kann aus der Reaktionslösung kristallin und analysenrein isoliert werden.

Mit Lithiumbis(diphenylphosphino)amid 3^[3] läuft die entsprechende Reaktion (2) auch ohne die Hilfe von TMEDA hinreichend rasch ab und führt zum Lithiumsalz 4 mit einem siebengliedrigen Anion; 4 ist ein Lithiumphosphinoamid und reagiert daher in einer zweiten Stufe (3) mit weißem Phosphor zum Achtring 5 \equiv A, $n=2$ ^[5], weiter. Die Reaktion läßt sich auch durch ein hohes 3/ P_4 -Verhältnis (7:2) nicht ausschließlich auf der Stufe des Zwischenprodukts 4 halten. Für den Polyphosphidnieder-schlag ergibt sich aus der Reaktionsstöchiometrie ein Li/P-Verhältnis von 1:8, entsprechend Li_2P_{16} ^[4]; überschüssiges P_4 bleibt unverändert.

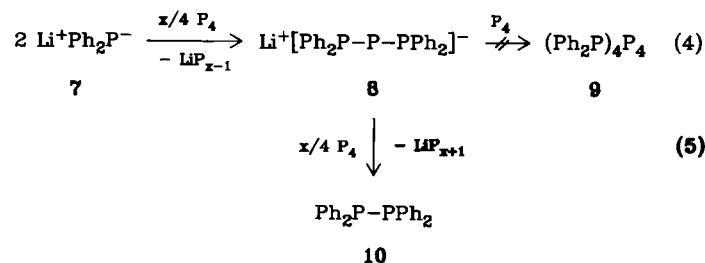
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Phosphazene, 78. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 77. Mitteilung: A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Mayer, H. Tautz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1468.



Eine iterative Spektrenanalyse bestätigt den Spintyp AA'A''A'''MM' von 5, ermöglicht es aber nicht, die restlichen Kopplungskonstanten ausreichend genau zu ermitteln. Die ^{31}P -Hochfeldverschiebung und PP-Kopplungskonstante entsprechen denjenigen in anionischen^[1] und kationischen^[6] Systemen aus einem zentralen zweifach und zwei tetraedrisch koordinierten Phosphoratomen. 5 ist thermisch bis über 200°C beständig. In nicht wasserfreiem THF hydrolysiert 5 innerhalb einiger Tage unter Bildung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$. Von $\text{Li}^+\text{Ph}_2\text{PO}^-$ wird 5 bei 60°C langsam abgebaut; unter Rückbildung von 4 und 3 entsteht dabei das Salz 6^[1]. Wie die Kristalle vieler Cyclophosphazene^[7] bauen auch die von 5 Lösungsmittelmoleküle ein.

Das Endglied 9 der Verbindungsreihe A mit $n=4$ herzustellen gelang uns nicht. Es ist thermodynamisch weniger stabil als das Gemisch aus Tetraphenyldiphosphan 10 und P_4 . Formal könnte 9 nach Gleichung (4) durch Disproportionierung von P_4 mit dem Nucleophil Lithiumdiphenylphosphid 7 entstehen. Tatsächlich läuft die Reaktion aber nur bis zur ersten (3 entsprechenden) Stufe 8 in der gewünschten Richtung^[8]. 8 übernimmt dann aus weiterem P_4 nicht formal P^+ (8 \rightarrow 9), sondern gibt nach Gleichung (5) formal P^- an P_4 ab. Mit Natrium- oder Kalium- statt Lithium-Salzen verläuft die Reaktion entsprechend^[8].



Ein Hexaphosphocin 12, in dem die beiden Stickstoffglieder von 5 im Sinne des Cyanverschiebungssatzes durch NCC-Glieder ersetzt sind, ließ sich bei der Umsetzung (6) von Lithiumcyanbis(diphenylphosphino)methanid 11^[9] mit [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid^[10] (nicht mit P_4) beobachten, jedoch nicht isolieren.

Arbeitsvorschriften und physikalische Daten

2: 40 mmol 1 und 9.91 g (80 mmol) P_4 in 100 mL THF und 10 mL TMEDA werden unter kräftigem Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. In der orangero-