

[6] a) Zur Bestimmung der Hydridzahlen HZ_{BBN} wurde der 9-H-9-BBN-Verbrauch der Carbonylmethall-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 [6b, c] ist größer (HZ [6b] $> HZ_{BBN}$); es entstehen komplexe Gemische von Trialkylboranen, Trialkylboroxinen und Tetraalkyl diboroxanen; b) R. Köster, L. Synogradzki, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2850.

[7] *Arbeitsvorschrift:* Unter Schutzgas wird die gelborange Aufschlämung 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 $\approx 8\text{ mL}$ 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 Röhren (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 $(9\text{-BBN})_2\text{O}$ [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-1,5,2λ⁵,3,4λ⁵,6λ⁵,7,8λ⁵-diaza-hexaphosphocin**

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

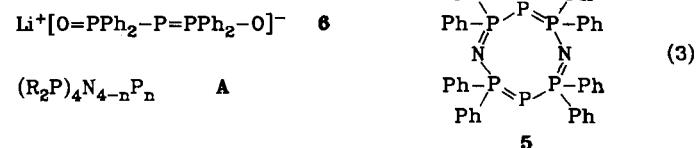
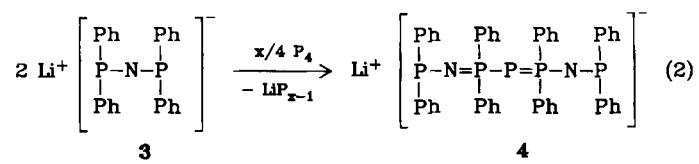
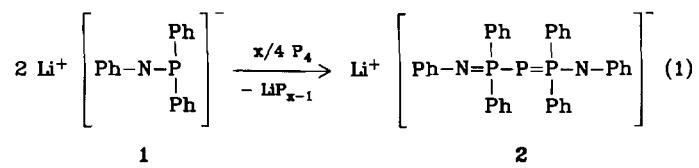
In organischen aromatischen Heterocyclen wie Pyridin oder den Azolen lässt sich der zweifach koordinierte Stickstoff unter Erhaltung des Bindungssystems durch zweifach koordinierten Phosphor ersetzen. Wir wollten nun wissen, ob dieser Austausch auch bei anorganischen Ringsystemen mit delokalisierten 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 Lithiumdiphenylphosphinanid 1 beim Kochen in Tetrahydrofuran (THF) nach Gleichung (1) die Disproportionierung von weißem Phosphor. Tetramethylethylendiamin (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 ≡ 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 Polyphosphidniederschlag ergibt sich aus der Reaktionsstöchiometrie ein Li/P -Verhältnis von 1:8, entsprechend Li_2P_{16} ^[4]; überschüssiges P_4 bleibt unverändert.

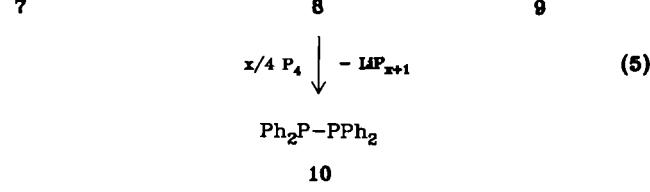
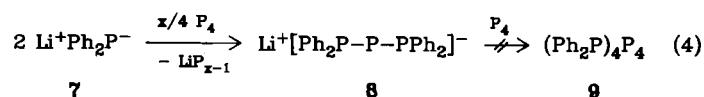
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 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 \rightleftharpoons 9), sondern gibt nach Gleichung (5) formal P^- an P_4 ab. Mit Natrium- oder Kalium statt Lithium-Salzen verläuft die Reaktion entsprechend^[8].

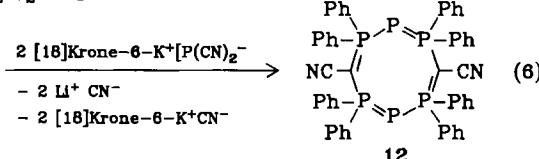


Ein Hexaphosphocin 12, in dem die beiden Stickstoffglieder von 5 im Sinne des Cyanverschiebungssatzes durch NCC-Glieder ersetzt sind, ließ sich bei der Umsetzung (6) von Lithiumcyanbis(diphenylphosphino)methanid 11^[9] mit [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid^[10] (nicht mit P_4) beobachten, jedoch nicht 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 Röhren 24 h zum Rückfluß erhitzt. In der orangero-

2 Li⁺ [(Ph₂P)₂CCN]⁻ 11



ten Lösung setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab; sie wird heiß über eine Fritte abgesaugt, und der Niederschlag wird mit THF gewaschen. Das Filtrat wird auf 80 mL eingeeignet und mit 80 mL *n*-Hexan verdünnt. Es entsteht ein farbloser, kristalliner Niederschlag von 2 · THF, der abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen wird (5.70 g (43%) Ausbeute). ³¹P-NMR (THF/TMEDA): A₂M, δ(A) = +31.7, δ(M) = -119.6, J(AM) = 410 Hz.

4: ³¹P-NMR (THF): A₂B₂M, δ(A) = +45.7, δ(B, terminal) = +49.6, δ(M) = -122.5, J(AM) = 410, J(AB) = 68 Hz.

5: 11.74 g (30 mmol) 3 und 8.43 g (68 mmol) P₄ in 200 mL THF werden unter kräftigem Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefrot, und es fällt ein violettschwarzer Niederschlag aus. Die Lösung wird heiß über eine Fritte abgesaugt, und der Niederschlag wird mit THF gewaschen. Beim Abkühlen des Filtrats auf Raumtemperatur fällt eine erste, nach Einen- gen auf 100 mL und Zugabe von 100 mL *n*-Hexan eine zweite Fraktion 5 · THF in blaßgelben feinnadeligen Kristallen aus (65% Ausbeute); Fp = 220°C (Zers.). ³¹P-NMR (THF): AA'A'A''MM', δ(A) = +35.0, δ(M) = -141.5, J(AM) = 429 Hz. Aus Benzonitril erhält man Kristalle von 5 · C₆H₅CN, die das gleiche Aussehen haben.

12: ³¹P-NMR (THF): AA'A'A''MM', δ(A) = 36.3, δ(M) = -141.2, J(AM) = 425 Hz.

Eingegangen am 8. März,
in veränderter Fassung am 23. April 1985 [Z 1208]

- [1] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816.
- [2] Vgl. (thf)₄LiP₁₃: G. Fritz, J. Häger, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 65.
- [3] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 64.
- [4] M. Baudler, O. Exner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1268.
- [5] Den Austausch von N-Atomen von Ph₃P₂N₄ gegen isoelektronische Gruppen kennt man außerdem in zwei weiteren Fällen: einfacher N/O⁺-Austausch: A. Schmidpeter, K. Stoll, *Angew. Chem.* 83 (1971) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 131; doppelter N/GaEt₂-Austausch: H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1403.
- [6] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 226.
- [7] H. R. Allcock: *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972, S. 238.
- [8] A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [9] Hergestellt aus (Ph₂P)₂CHCN (H. Schmidbaur, T. Costa, persönliche Mitteilung) und *n*-Butyllithium.
- [10] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 527 (1985), im Druck.

[(η⁵-C₅Me₅)CrO₂]₂ – ein zweikerniger Oxokomplex von Chrom(v)**

Von Max Herberhold*, Walter Kremnitz, Abbas Razavi, H. Schöllhorn und Ulf Thewalt*

Die photoinduzierte Oxidation von [Cp*Re(CO)₃] zu [Cp*ReO₃] 8^[1-4] hat erneut deutlich gemacht, daß Cyclopentadienyliganden (η⁵-C₅H₅ (Cp), η⁵-C₅Me₅ (Cp*)) sowohl niedrige als auch hohe Oxidationsstufen eines Metalls tolerieren können. Der Angriff von Sauerstoff sollte

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Kremnitz

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt, Dr. A. Razavi [*], H. Schöllhorn
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[†] Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD), 1984. Heimatzeitschrift: Sharif, University of Technology, Teheran (Iran).

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

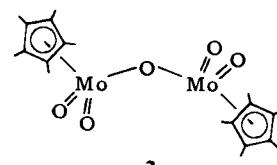
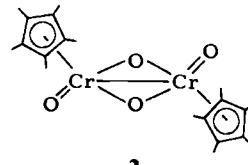
begünstigt sein, wenn das Metall in der niedrigen Oxidationsstufe starke Acceptorliganden trägt. Wir haben daher die Oxidation der Nitrosylkomplexe 1a–c mit Sauerstoff untersucht.

Beim Rühren einer O₂-gesättigten Lösung von 1a in Toluol entsteht (ohne Bestrahlung!) langsam ein roter Zweikernkomplex 2^[5], dessen Struktur röntgenographisch geklärt wurde (Abb. 1). In 2 erreicht Chrom nicht die höchstmögliche Oxidationszahl +6, jedoch liegt die formale Oxidationsstufe +5 um zwei Stufen höher als im antiferromagnetischen Pseudocuban-Vierkerncluster [CpCrO]₄^[6-8], der durch schonende Oxidation von CrCp₂ in organischen Lösungsmitteln hergestellt^[6, 7] und ebenfalls strukturanalytisch charakterisiert^[7] wurde.

Im Gegensatz zu 1a wird der Molybdänkomplex 1b mit Sauerstoff zum gelben Zweikernkomplex 3 oxidiert^[5], der nach dem IR-Spektrum (ν(Mo=O) 908 und 879 cm⁻¹) zwei *cis*-ständige terminale Oxoliganden pro Metallatom, also die charakteristische Gruppierung [Mo₂O₅]²⁺ mit Molybdän in der Oxidationsstufe +6 enthält. Mit 1c ließ sich unter vergleichbaren Bedingungen kein einfacher Oxo-komplex isolieren.

Tabelle 1 enthält charakteristische Daten der neuen Oxokomplexe 2 und 3 und die einiger Vergleichsverbindungen. 2 und 3 sind diamagnetisch. Im ¹³C-NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der Cp*-Ringatome bei der Oxidation der Nitrosylkomplexe 1a und b um Δδ ≈ 15 ppm zu niedrigerem Feld; die Methylgruppen werden jedoch kaum beeinflußt. Im IR-Spektrum fallen die sehr starken Absorptionen der terminalen Oxoliganden im Bereich von 850–950 cm⁻¹ auf.

[Cp*²M(CO)₂NO] 1; a: M = Cr; b: M = Mo; c: M = W



[(CpMoO)₂ (μ-O)₂] 4

[(CpMoO)₂ (μ-O)₂] 5

[(CpCr(NSiMe₃)₂ (μ-NSiMe₃)₂] 6

[CpCr(μ₃-O)₄] 7

[Cp*²ReO₃] 8

[(Cp*²ReO₃)₂ (μ-O)₂] 9

[(L)MoO]₂ (μ-O)₂²⁺

10, L = 1, 4, 7-Triazacyclonan

Zweikernige Oxokomplexe von Chrom(v) waren bisher nicht bekannt. Dagegen ließen sich bei der Oxidation von Cyclopentadienyl-molybdän-Verbindungen einige Oxo-komplexe erhalten^[9], darunter der zu 2 analoge, braune Molybdän(v)-Komplex 4^[9, 10] und der zu 3 analoge, hellgelbe Molybdän(vi)-Komplex 5^[9] (Tabelle 1).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[11] von 2 ergab ein zentro-symmetrisches Molekül mit einem planaren Cr₂O₂-Vierring, dessen Chrom-Atome verzerrt tetraedrische Umgebung haben (Abb. 1). Die Cp*- und die beiden terminalen Oxoliganden sind jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet. Demgegenüber stehen sowohl im sehr ähnlich gebauten Komplex 6^[12] als auch in 4^[10] die Fünfringe *cis*-ständig auf derselben Seite des nicht-ebenen Vierrings. Im Falle des Molybdän(v)-Kations 10 konnten sowohl die *cis*-