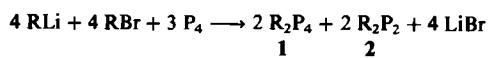


Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclotetraphosphoran

Von Ralf Riedel, Hans-Dieter Hausen und
Ekkehard Fluck*

Bis heute konnten ca. zwanzig polycyclische Organophosphane isoliert und charakterisiert^[1,2] sowie einige weitere spektroskopisch nachgewiesen werden^[1-3]. Wir konnten jetzt Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclotetraphosphoran 1, ein Derivat des einfachsten bicyclischen Phosphans, synthetisieren. 1 entsteht neben Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen 2^[4] bei der Einwirkung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium und 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol auf weißen Phosphor. Damit ist es erstmals gelungen, weißen Phosphor so umzusetzen, daß nur eine Bindung des P₄-Tetraeders geöffnet wird.



R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

1 ist elfenbeinfarbig, wenig oxidationsempfindlich, bei Raumtemperatur beständig und in Chloroform löslich. Im ³¹P[¹H]-NMR-Spektrum (CDCl₃, Standard: 85proz. H₃PO₄) von 1 treten zwei Multiplets auf: δ = -272 (Brückenkopf-P-Atome) und -130. Das ¹H[³¹P]-NMR-Spektrum enthält zwei Singulets bei δ = 1.27 (4-*t*Bu) und 1.74 (2,6-*t*Bu) sowie ein Multiplett bei δ = 7.0. Diese Befunde sind im Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[5].

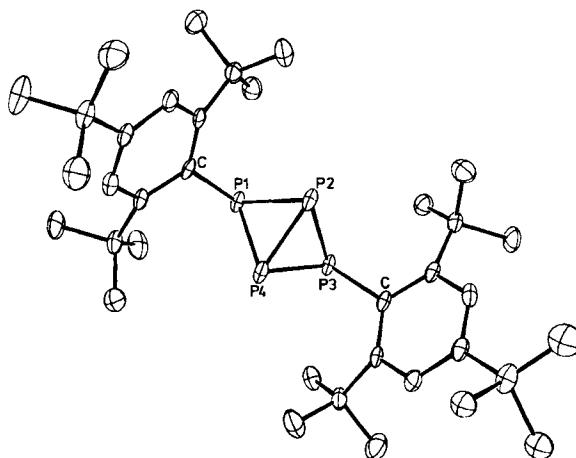


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 1 im Kristall (Schwingungssellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungsängste [pm] und -winkel [°]: P1-P2 222.3(4), P1-P4 223.5(7), P2-P3 222.2(3), P2-P4 216.6(2), P3-P4 223.6(9), P1-C 189.2(8), P3-C 188.5(1); P2P1P4 58.1(1), P1P2P4 61.2(1), P1P2P3 80.9(1), P3P2P4 61.3(1), P2P3P4 58.1(1), P3P4P2 60.6(1), P3P4P1 80.4(1), P2P4P1 60.7(1), CP1P2 98.2(1), CP1P4 97.3(1), CP3P4 99.2(1), CP3P2 97.8(1). Die Numerierung der P-Atome ist willkürlich.

Die beiden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Reste in 1 sind *cis*-ständig. Der Faltungswinkel des P₄-Bicyclus ist mit 95.5° fast genauso groß wie in Bis(trimethylsilylamino)bicyclotetraphosphoran (95.2°), das aus Diphosphanen synthetisiert wurde^[6]. Die P-P-Bindungen sind (mit Ausnahme der zentralen Bindung) in beiden Verbindungen als normale P-P-Einfachbindungen etwa gleich lang (in 1 222.2-223.6 pm); lediglich die zentrale P-P-Bindung ist in 1 et-

was länger (216.6 pm) als im Bis(trimethylsilylamino)-Derivat (213 pm).

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon durchgeführt. 61.55 g (189.3 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol [7] werden in 500 mL Ether bei Raumtemperatur mit 85 mL (212.6 mmol) einer 2.5-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird 3 h gerührt und danach mit 12.4 g (100 mmol) trockenem weißem Phosphor versetzt. Die nun tiefrote Lösung beginnt nach 10 min zu sieden und wird durch Erhitzen weitere 60 min am Sieden gehalten. Nach 24 h wird hydrolysiert. Aus 72 g eines rotbraunen Öls kristallisiert ein luftstabil, oranger Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt und mit Aceton gewaschen wird. Nach Umkristallisieren aus Benzol werden 3 g eines grobkristallinen Gemisches aus 1 und 2 (ca. 3 : 1) isoliert. Die Kristalle von 1 für die Röntgen-Strukturanalyse werden durch erneutes Umkristallisieren erhalten.

Eingegangen am 16. Juli,
ergänzte Fassung am 10. September 1985 [Z 1391]

- [1] M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [3] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C 5.
- [4] M. Yoshifumi, I. Shima, N. Inamoto, K. Kiotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [5] 1 kristallisiert monoklin; Raumgruppe P2₁/n, *a* = 1677.2(4), *b* = 1079.7(3), *c* = 2071.5(3) pm, β = 96.01(2)°; *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.09 g/cm³. Sämtliche Atome besetzen die allgemeine Lage der Raumgruppe. Die Struktur wurde aus 5516 unabhängigen Reflexen (davon 4409 beobachtet) über direkte Methoden und Fourier-Synthesen abgeleitet und bis zu *R* = 0.051 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51578, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [6] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.
- [7] D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis* 1976, 621.

Computergesteuerte Fällung von Metallhydroxiden und -oxidaquaten – Herstellung von Braunstein einheitlicher Partikelgröße**

Von Dieter H. Buss, Gottfried Schaumberg und Oskar Glemser*

Aus wässriger Lösung Metallhydroxide und -oxidaquate^[1] stets gleicher Eigenschaften zu fällen ist schwer. Kürzlich konnten wir durch computergesteuerte Fällung bei konstantem pH-Wert Cobalt-, Nickel- und Manganhydroxide sowie deren Doppelhydroxide mit Aluminium^[2-4] erhalten; Zusammensetzung, Struktur und Entladekapazität waren gut reproduzierbar. Wir berichten nun über die Anwendung dieser Technik auf die Guyard-Reaktion^[5], die Bildung von Braunstein aus Mangan(II)-salzen und Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Die Fällungen werden bei dem Potential durchgeführt, das sich bei gegebenem pH-Wert in der Lösung nach beginnender Fällung des Braunsteins und einem eben noch sichtbaren MnO₄⁻-Überschub an einer Elektrode aus Elektrographit (gemessen als U_{max} gegen eine Ag/AgCl//3 M KCl-Referenzelektrode) einstellt. Mit diesem Potential, das während der Fällungsdauer (über Stunden) relativ stabil ist (± 5 mV), wird der Überschub oder Mangel an MnO₄⁻-Ionen gesteuert. Die obere Steuerungsgrenze ist U_{max}, die untere das um ca. 20 mV negativere Potential.

[*] Prof. Dr. E. Fluck
Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt am Main 90
Dr. H.-D. Hausen, R. Riedel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. D. H. Buss, Dipl.-Chem. G. Schaumberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Herbert-Quandt-Stiftung unterstützt.

Zwischen diesen Grenzen werden während der Fällung gleichzeitig nahezu stöchiometrische Mengen KMnO_4 - und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen zugegeben. Bei Unterschreiten des unteren Grenzpotentials wird nur KMnO_4 -Lösung zugespritzt, bei Überschreiten des oberen Grenzpotentials nur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung^[6,7]. Mit diesem Verfahren ist es erstmals gelungen, bei pH 0, 1 und 2 Braunstein nahezu einheitlicher Partikelgröße herzustellen; die Niederschläge setzen sich schnell ab und sind leicht auszuwaschen. Teilchengröße, Oberflächenbeschaffenheit^[9], Schüttgewicht und elektrochemische Eigenschaften^[10] der Produkte hängen stark vom pH-Wert bei der Herstellung ab (Abb. 1 links und Mitte). Die Eigenschaften der bei pH 2 erhaltenen Probe sind mit der bei pH 1 erhaltenen nahezu identisch. Ungesteuerte Fällungen ergeben bei den gleichen pH-Werten schwer filtrier- und auswaschbare Niederschläge, die nach dem Trocknen als uneinheitliche Agglomerate anfallen (Abb. 1 rechts). Die gesteuert gefällten Präparate gehören strukturell zur $\delta\text{-MnO}_2$ -Gruppe^[8], die ungesteuert hergestellten sind überwiegend amorph.

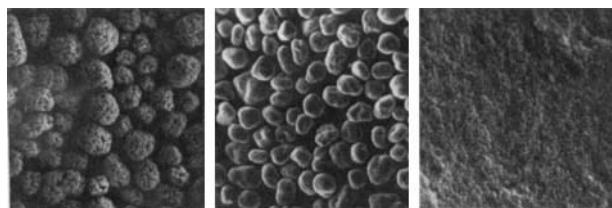


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Braunstein, der computergesteuert bei pH 0 und 1 (links bzw. Mitte) oder ungesteuert bei etwa pH 1 gefällt wurde (rechts). – Links: Vergrößerung: 110fach; Potentialgrenzen 1407/1432 mV; 87.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 70 μm ; Schüttgewicht 0.72 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 169 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 73.9 \text{ mA h/g}$. – Mitte: Vergrößerung 119fach; Potentialgrenzen 1347/1357 mV; 80.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 45 μm ; Schüttgewicht 1.53 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 0.4 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 81.3 \text{ mA h/g}$. – Rechts: Vergrößerung: 122fach; ohne Potentialsteuerung; 85.7 Gew.-% aktives MnO_2 ; Schüttgewicht 0.41 g/cm^3 ; BET-Oberfläche: 108 m^2/g ; Entladekapazität $q_{\max} = 11 \text{ mA h/g}$.

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, durch gesteuerte Braunsteinfällung bei pH 0 einheitliche Partikel mit sehr großer Oberfläche (169 m^2/g) und bei pH 1 und 2 solche mit sehr kleiner Oberfläche (0.4 m^2/g) zu gewinnen. Letztgenannte erinnern im Habitus etwas an maritime Manganknollen.

Eingegangen am 22. Juli,
ergänzte Fassung am 19. August 1985 [Z 1397]

- [1] O. Glemser, *Angew. Chem.* **73** (1961) 785.
- [2] D. H. Buss, W. Diembeck, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 81.
- [3] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 1070.
- [4] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *J. Electrochem. Soc.*, im Druck.
- [5] A. Guyard, *Chem. News* **8** (1863) 292.
- [6] Ausführliche Beschreibung: G. Schaumberg, *Diplomarbeit*, Göttingen 1984.
- [7] Fällung der Präparate in einem 4 L-Rundkolben aus salpetersaurer Vorlage; pH-Messung mit Ingold-pH-Einstabmeßkette HA-605. Potentialmessung an Elektrographit (Sigril), Referenz Ag/AgCl über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mittels Dosierpumpen der Firma CFG; Computer: Rockwell AIM 65. Verwendete Lösungen (p.A.-Chemikalien): 0.6 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0.4 M KMnO_4 -Lösung, 1 M KOH, 1 M HNO_3 . Aufarbeitung der Produkte durch mehrmaliges Aufschäumen mit destilliertem Wasser und anschließende Trocknung bei 50°C und 15 Torr.

- [8] Die Debye-Scherrer-Diagramme der Proben sind identisch mit denen, die W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht (*Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 2322) von Proben erhielten, die aus Fällungen von KMnO_4 mit essigsaurer MnCl_2 -Lösungen stammten.
- [9] Der VARTA AG (Forschungs- und Entwicklungszentrum), Kelkheim, danken wir für die BET-Messungen.
- [10] Ermittlung der elektrochemischen Ladekapazität: Eine aus 3 g Testsubstanz, 1.5 g Graphit, 3.5 g Ni-Pulver und 1 mL Wasser hergestellte Paste wurde in ein 11 cm langes Röhren aus Nickeldrahtgewebe gepresst. Diese Testelektrode wurde in zylindrischen Plexiglaszellen mit einem Cd-Sinterblech als Gegenelektrode unter Verwendung von 30proz. KOH-Lösung als Elektrolyt galvanostatisch cyclisiert. Entladeschema: Volladung der Zelle mit 25 mA Ladestrom, anschließend Entladung mit 25 mA Gegenstrom bis zu einer Zellspannung von 0.8 V (vs. Cd/Cd(OH)₂ in 30proz. KOH-Lösung).

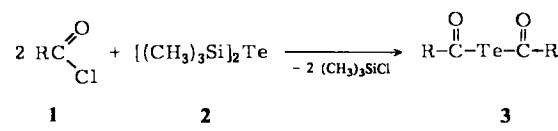
Neuartige Reaktionen von Acylhalogeniden mit Bis(trimethylsilyl)tellurid:

C,Te- und C,C-Verknüpfungen**

Von *Tevfik Severengiz, Wolf-Walther du Mont**,
*Dieter Lenoir** und *Heike Voss*

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Telluroester mit C=Te-Gruppen sollten sowohl als 1,2-Dipole wie auch als weiche Liganden interessant sein; dennoch ist über sie sehr wenig bekannt. Einzig Verbindungen mit sehr sperrigen Substituenten vom Typ $t\text{BuC}(\text{=Te})\text{OR}$ sind nachgewiesen worden, wobei die *tert*-Butylgruppe für die Stabilität entscheidend ist^[1]. Auf der Suche nach Tellurreagentien^[2] und Olefinsynthesen^[3] fanden wir, daß Bis(trimethylsilyl)tellurid **2** mit einfachen Ketonen nicht^[4], mit Acylhalogeniden dagegen spontan reagiert.



a, R = CH_3 ; **b**, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Diacetyltellurid **3a** wird in praktisch quantitativer Rohausbeute erhalten, wenn Acetylchlorid **1a** bei -30°C mit **2** im Unterschuß umgesetzt wird; auf die gleiche Weise reagiert Pivaloylchlorid mit **2** bei -10 bis -20°C zu **3b**^[5,6]. In den IR-Spektren von **3** erscheint jeweils das charakteristische Bandenpaar für $\nu(\text{C=O})$; die Massenspektren zeigen Peaks der Molekülionen (korrekte Isotopenverteilung) sowie der durch Abspaltung von CO und Acylgruppen entstehenden Fragmente. Anders als Dialkyl- sind die Diacyltelluride **3** äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich; unter den Hydrolyseprodukten finden sich die entsprechenden Diacylditelluride (MS-Nachweis)^[7].

Bemerkenswert ist die Reaktion von **3a** mit **2**: Beim Mischen der beiden Tellurverbindungen (-20°C , ohne Lösungsmittel) tritt rasch eine intensiv blaue Farbe auf, und zugleich beginnt die Abscheidung von Tellur. Ein sofort aufgenommenes Massenspektrum zeigt den vollständigen Verbrauch von **3a** (keine Signalgruppe um m/z 216^[6]); da-

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dr. T. Severengiz, Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir, H. Voss
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

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