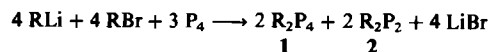


# Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclotetraphosphan

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

Bis heute konnten ca. zwanzig polycyclische Organophosphate isoliert und charakterisiert<sup>[1,2]</sup> sowie einige weitere spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[1-3]</sup>. Wir konnten jetzt Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclotetraphosphan **1**, ein Derivat des einfachsten bicyclischen Phosphans, synthetisieren. **1** entsteht neben Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen **2**<sup>[4]</sup> 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 P<sub>4</sub>-Tetraeders geöffnet wird.



R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

**1** ist elfenbeinfarbig, wenig oxidationsempfindlich, bei Raumtemperatur beständig und in Chloroform löslich. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, Standard: 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) von **1** treten zwei Multipletts auf: δ = -272 (Brückenkopf-P-Atome) und -130. Das <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-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 in Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[5]</sup>.

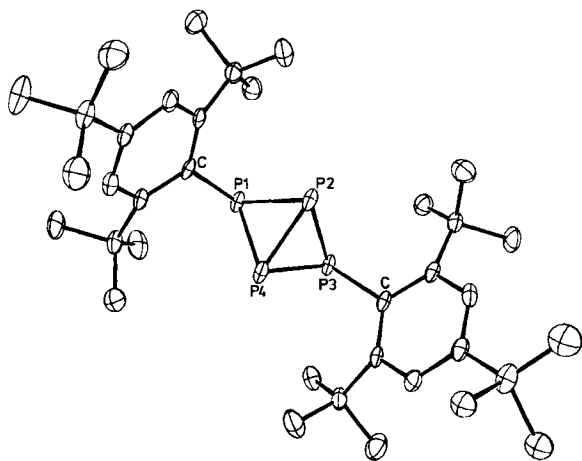


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-P2 222.3(4), P1-P4 223.5(7), P2-P3 222.2(3), P2-P4 216.6(2), P3-P4 223.6(9), P1-C 189.2(8), P3-C 188.5(1); P2P1P4 58.1(1), P1P2P4 61.2(1), P1P2P3 80.9(1), 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 P<sub>4</sub>-Bicyclus ist mit 95.5° fast genauso groß wie in Bis(trimethylsilylamino)bicyclotetraphosphan (95.2°), das aus Diphosphanen synthetisiert wurde<sup>[6]</sup>. 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 luftstabiler, 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) C5.
- [4] M. Yoshifujii, I. Shima, N. Inamoto, K. Kirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [5] **1** kristallisiert monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, *a* = 1677.2(4), *b* = 1079.7(3), *c* = 2071.5(3) pm, β = 96.01(2)°; *Z* = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.09 g/cm<sup>3</sup>. 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 -oxidaquaten<sup>[1]</sup> 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<sup>[2-4]</sup> erhalten; Zusammensetzung, Struktur und Entladekapazität waren gut reproduzierbar. Wir berichten nun über die Anwendung dieser Technik auf die Guyard-Reaktion<sup>[5]</sup>, 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 MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Überschuß an einer Elektrode aus Elektrophosphor (gemessen als *U*<sub>max</sub> 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 Überschuß oder Mangel an MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen gesteuert. Die obere Steuerungsgrenze ist *U*<sub>max</sub>, 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  $\text{KMnO}_4$ - und  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen zugegeben. Bei Unterschreiten des unteren Grenzpotentials wird nur  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zugespritzt, bei Überschreiten des oberen Grenzpotentials nur  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung<sup>[6,7]</sup>. 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<sup>[9]</sup>, Schüttgewicht und elektrochemische Eigenschaften<sup>[10]</sup> 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<sup>[8]</sup>, die ungesteuert hergestellten sind überwiegend amorph.

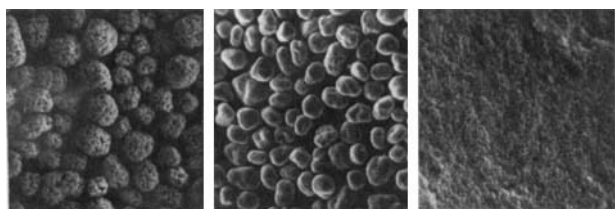


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Braunstein, der computergesteuert bei pH 0 und 1 (links bzw. Mitte) oder ungesteuert bei etwa pH 1 gefällt wurde (rechts). – Links: Vergrößerung: 110fach; Potentialgrenzen 1407/1432 mV; 87.1 Gew.-% aktives  $\text{MnO}_2$ ; Teilchengröße 70  $\mu\text{m}$ ; Schüttgewicht 0.72 g/cm<sup>3</sup>; BET-Oberfläche: 169 m<sup>2</sup>/g; Entladekapazität  $q_{\text{max}} = 73.9 \text{ mA h/g}$ . – Mitte: Vergrößerung 119fach; Potentialgrenzen 1347/1357 mV; 80.1 Gew.-% aktives  $\text{MnO}_2$ ; Teilchengröße 45  $\mu\text{m}$ ; Schüttgewicht 1.53 g/cm<sup>3</sup>; BET-Oberfläche: 0.4 m<sup>2</sup>/g; Entladekapazität  $q_{\text{max}} = 81.3 \text{ mA h/g}$ . – Rechts: Vergrößerung: 122fach; ohne Potentialsteuerung; 85.7 Gew.-% aktives  $\text{MnO}_2$ ; Schüttgewicht 0.41 g/cm<sup>3</sup>; BET-Oberfläche: 108 m<sup>2</sup>/g; Entladekapazität  $q_{\text{max}} = 11 \text{ mA h/g}$ .

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, durch gesteuerte Braunsteinfällung bei pH 0 einheitliche Partikel mit sehr großer Oberfläche (169 m<sup>2</sup>/g) und bei pH 1 und 2 solche mit sehr kleiner Oberfläche (0.4 m<sup>2</sup>/g) zu gewinnen. Letztergenannte 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 (Sigri), Referenz  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mittels Dosierpumpen der Firma CFC; Computer: Rockwell AIM 65. Verwendete Lösungen (p.A.-Chemikalien): 0.6 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0.4 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, 1 M KOH, 1 M  $\text{HNO}_3$ . Aufarbeitung der Produkte durch mehrmaliges Aufschlännen mit destilliertem Wasser und anschließende Trocknung bei 50°C und 15 Torr.

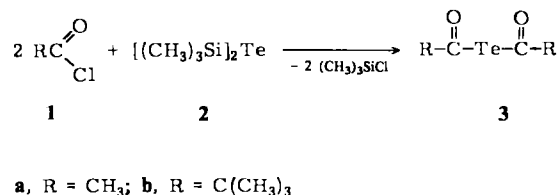
- [8] Die Debye-Scherrer-Diagramme der Proben sind identisch mit denen, die W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht (*Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2322) von Proben erhielten, die aus Fällungen von  $\text{KMnO}_4$ - mit essigsauren  $\text{MnCl}_2$ -Lösungen stammten.
- [9] Der VARTA AG (Forschungs- und Entwicklungszentrum), Kerkheim, 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 Röhrchen 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: Vollladung der Zelle mit 25 mA Ladestrom, anschließend Entladung mit 25 mA Gegenstrom bis zu einer Zellspannung von 0.8 V (vs.  $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  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  $\text{C}=\text{Te}$ -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  $t\text{BuC}(\text{TeOR})_2$  sind nachgewiesen worden, wobei die *tert*-Butylgruppe für die Stabilität entscheidend ist<sup>[1]</sup>. Auf der Suche nach Tellurreagentien<sup>[2]</sup> und Olefinsynthesen<sup>[3]</sup> fanden wir, daß Bis(trimethylsilyl)tellurid 2 mit einfachen Ketonen nicht<sup>[4]</sup>, mit Acylhalogeniden dagegen spontan reagiert.



Diacyltellurid 3a wird in praktisch quantitativer Rohausbeute erhalten, wenn Acetylchlorid 1a bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 2 im Unterschuß umgesetzt wird; auf die gleiche Weise reagiert Pivaloylchlorid mit 2 bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  zu 3b<sup>[5,6]</sup>. In den IR-Spektren von 3 erscheint jeweils das charakteristische Bandenpaar für  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; die Massenspektren zeigen Peaks der Molekülen (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)<sup>[7]</sup>.

Bemerkenswert ist die Reaktion von 3a mit 2: Beim Mischen der beiden Tellurverbindungen ( $-20^\circ\text{C}$ , 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<sup>[6]</sup>); 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.