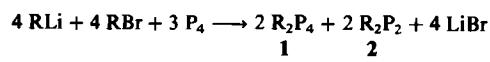


### Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)bicyclotetraphosphane

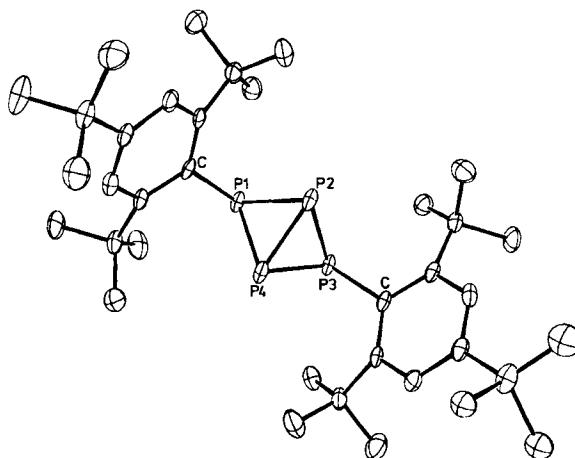
**Von Ralf Riedel, Hans-Dieter Hausen und  
Ekkehard Fluck\***

Bis heute konnten ca. zwanzig polycyclische Organophosphane 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)bicyclotetraphosphoran **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  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , Standard: 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) von 1 treten zwei Multipletts auf:  $\delta = -272$  (Brückenkopf-P-Atome) und  $-130$ . Das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum enthält zwei Singuletts bei  $\delta = 1.27$  (*4-t*Bu) und  $1.74$  (*2,6-t*Bu) sowie ein Multiplett bei  $\delta = 7.0$ . 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)bicyclopentaphosphor (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 luftstabilier, oranger Feststoff aus, der auf einer Fritte gesammelt und mit Aceton gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Benzol werden 3 g eines grobkrystallinen 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. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Kirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
  - [5] 1 kristallisiert monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1677.2(4)$ ,  $b = 1079.7(3)$ ,  $c = 2071.5(3)$  pm,  $\beta = 96.01(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$  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 -oxidaquate<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 Braунsteins und einem eben noch sichtbaren  $MnO_4^-$ -Überschuß 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 ( $\pm 5$  mV), wird der Überschuß oder Mangel an  $MnO_4^-$ -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.