

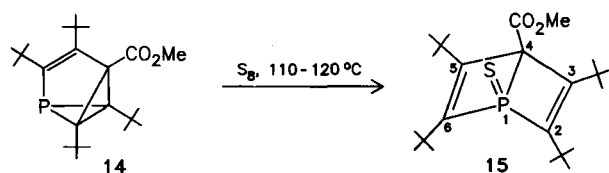
Tabelle 1. ^1H -[a], ^{13}C -[b] und ^{31}P -NMR-Daten [c] des Phosphinins **8** sowie der Valenzisomere **9**, **10**, **13** und **14** sowie des Derivats **15**.

8 : ^1H -NMR: δ = 1.23, 1.26 (2s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.36, 1.60 (2d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.8 Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.83 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 133.8 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 13.8 Hz, C-3), 150.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 11.9 Hz, C-4), 157.0 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 11.7 Hz, C-5), 170.9 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 51.2 Hz, C-2), 173.5 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 55.3 Hz, C-6); ^{31}P -NMR: δ = 188.0, 188.9 (Verhältnis 2:1) [d]
9 : ^1H -NMR: δ = 1.10 (d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.0 Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 1.15, 1.13 (2d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.5 Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.70 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 47.5 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 47.6 Hz, C-4), 139.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 5.0 Hz, C-3), 160.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 21.9 Hz, C-6), 162.6 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 15.0 Hz, C-5), 177.1 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 32.6 Hz, C-2); ^{31}P -NMR: δ = -19.0 [e]
10 : ^1H -NMR: δ = 1.06, 1.11 (2s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.16 (s, 18H, <i>t</i> Bu), 3.66 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 34.6 (s, C-3), 46.0 (s, C-5), 64.8 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 19.5 Hz, C-2), 67.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 11.8 Hz, C-6), 68.8 (s, C-4); ^{31}P -NMR: δ = -130.2
13 [f]: ^1H -NMR: δ = 1.10, 1.23 (2s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.33 (d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.2 Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 3.63 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 71.6 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 6.7 Hz, C-5), 93.4, 94.3 (2d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 35.4 bzw. 36.5 Hz, C-1/C-6) [g], 142.3 (s, C-4), 157.0 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 41.9 Hz, C-3); ^{31}P -NMR: δ = -89.8
14 : ^1H -NMR: δ = 1.17 (s, 9H, <i>t</i> Bu), 1.19 (d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.1 Hz, 18H, <i>t</i> Bu), 1.32 (d, $^4\text{JP}/\text{H}$ = 1.6 Hz, 9H, <i>t</i> Bu), 3.65 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 61.2 (s, C-5), 84.9 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 34.9 Hz, C-1/C-6), 149.3 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 40.3 Hz, C-3), 156.2 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 2.3 Hz, C-4); ^{31}P -NMR: δ = -83.3
15 : ^1H -NMR: δ = 1.39, 1.44 (2s, 18H, <i>t</i> Bu), 3.76 (s, 3H, OMe); ^{13}C -NMR: δ = 65.0 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 60.1 Hz, C-4), 158.2 (d, $^1\text{JP}/\text{C}$ = 36.2 Hz, C-2/C-6), 165.8 (d, $^2\text{JP}/\text{C}$ = 15.4 Hz, C-3/C-5); ^{31}P -NMR: δ = 39.3

[a] 90 MHz, CDCl_3 , TMS (int.). [b] 50.2 MHz, CDCl_3 , TMS (int.). [c] 80.8 MHz, CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4 (ext.). [d] Vermutlich handelt es sich um ein Konformerenproblem. [e] **7** (zum Vergleich): δ = 314.8. [f] Messungen bei -40°C . [g] Das Phänomen ist durch Rotationsbehinderung der Estergruppe erklärbar: Sie hebt die Spiegelebene in **13** auf, so daß C-1 und C-6 nicht mehr äquivalent sind.

2/C-3 und C-4/C-5 (\rightarrow **11**) oder C-5/C-6 und C-4/C-3 (\rightarrow **12**) gespalten werden und die dabei gebildeten Diradikale zur Produktbildung [**11** \rightarrow **13** (\rightarrow **8**) und **12** \rightarrow **14**] führen.

Die Konstitution der Phosphabenzvalene ist in Einklang mit deren NMR-Spektren (Tabelle 1). Für das Phosphinin **8** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor. Sie zeigt eine durch die sterischen Verhältnisse bedingte verdrehte Bootform; die Atome C-2 und C-5 stellen „Heck“ und „Bug“ dar. Die Winkel zur idealisierten Basisebene betragen 17.9° (Abwinkelung um die Achse P1/C3) und 33.7° (Abwinkelung um die Achse C4/C6). Dies ist die unseres Wissens größte bisher beobachtete Abweichung eines Arens oder Heteroarens von der Planarität^[5].



Schließlich läßt sich das Phosphabenzvalen **14** durch Erhitzen mit Schwefel ohne Lösungsmittel (12 h, 110 – 120°C) in das 1-Dewar-Phosphininsulfid **15** umwandeln ($\text{Fp} = 107^\circ\text{C}$, farblose Kristalle, Ausb. 65%). Der Bicyclus zeigt die sich aus der C_s -Symmetrie ergebenden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Folgen (Tabelle 1). Die chemische Verschiebung des Phosphors ($\delta = 39.3$) entspricht etwa der in 1-Methyl-1-phosphacyclohexan-1-sulfid ($\delta = 33.9$)^[6]. Ferner liegt eine Kristallstrukturanalyse von **15** vor^[7].

Eingegangen am 15. September 1986 [Z 1930]

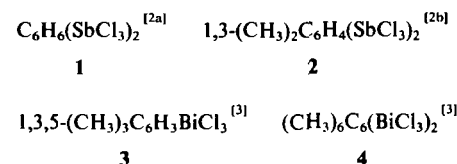
[1] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.

- [2] MPLC-System 681 der Firma Büchi, Säule: 46×2.6 cm, Kieselgel Merck (15 – $25 \mu\text{m}$), Petrolether/Ether 30:1.
- [3] Dewar-Benzol/Dewar-Benzol-Isomerisierung: G. Maier, K. A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022; H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 244; Dewar-Pyridin/Dewar-Pyridin-Isomerisierung: J. Fink, M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 239.
- [4] Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter, CDCl_3 .
- [5] Die sterisch aufwendigen Substituenten von **8** verursachen von der Norm abweichende C-C-C- und P-C-C-Innenwinkel (116.8 – 124.0° bzw. 118.4 – 119.8°) sowie eine geringfügige Dehnung der Bindungen des Sechsrings (P-C-Abstände: 1.730 und 1.758 \AA ; C-C-Abstände: 1.402 – 1.437 \AA). Weitere Details siehe G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.
- [6] L. D. Quinn: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, S. 204.
- [7] Bindungslängen und -winkel von **15** liegen im üblichen Bereich und weisen keine Besonderheiten auf. Die beiden Phosphacyclobuteneinheiten P1, C2, C3, C4 und P1, C4, C5, C6 sind innerhalb der fünf- bzw. dreifachen Standardabweichungen planar; der Faltungswinkel beträgt 117.1° . J. Fink, M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1986.

$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ und $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ - Verbindungen mit η^6 -arenkomplexierten BiCl_2^\oplus -Einheiten

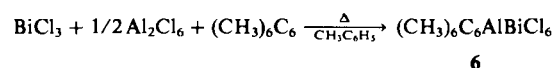
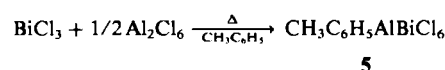
Von Walter Frank*, Jürgen Weber und Elisabeth Fuchs

Seit der Entdeckung der Menshutkin-Komplexe vor über 100 Jahren ist bekannt, daß Element(III)-halogenide der 5. Hauptgruppe des Periodensystems Arenkomplexe bilden^[1]. Ergebnisse struktureller Untersuchungen liegen z. B. für die Verbindungen **1**–**4** vor.



Trotz der für Strukturchemiker und Bindungstheoretiker interessanten Aspekte, die sich aus dem Vergleich dieser Verbindungen mit Arenkomplexen kationischer Spezies wie SbCl_2^\oplus oder BiCl_2^\oplus ergeben sollten, wurde die η^6 -Arenkomplexierung solcher Einheiten bisher nicht systematisch untersucht. Einen ersten Versuch unternahmen Amma et al., denen die Charakterisierung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{AlBiCl}_6$ aber nur unvollständig gelang^[4].

Im Verlauf unserer Arbeiten über die Fähigkeit von Aluminiumtrichlorid, Chlorid-Ionen aus Bismut(III)-chlorid zu abstrahieren, isolierten wir in Gegenwart von Toluol bzw. Hexamethylbenzol die extrem hydrolyseempfindlichen Titelverbindungen **5** (gelbe, „weiche“ Kristalle, $\text{Fp} = 83^\circ\text{C}$) bzw. **6** (orange Kristalle, $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$)^[5]. (In den Reaktionsgleichungen ist die Zusammensetzung (Elementaranalyse) angegeben.)



[*] Dr. W. Frank, J. Weber, E. Fuchs
Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

Das Aufbrechen des stets verzwilligten Kristallmaterials war nur beim „harten“ 6 möglich. Nach einer Kristallstrukturanalyse^[6] liegt 6 als zentrosymmetrisches Dimer vor (Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i)) (vgl. Abb. 1). Zwischen zwei

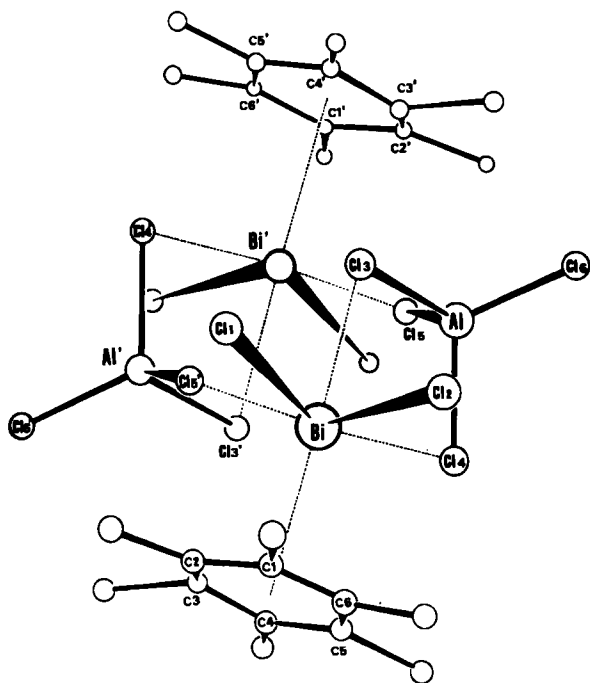


Abb. 1. Struktur der dimeren Einheit von 6 im Kristall. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind unbeschriftet, die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (weitere siehe Abb. 2 und Legende dazu): Al-Cl3 215.8(4), Al-Cl4 211.9(4), Al-Cl5 210.1(4), Al-Cl6 207.9(4); Cl-Al-Cl 105.2(1)–112.2(2); gemittelt: $C_{Aren}-C_{Aren}$ 139(1), $C_{Aren}-C_{Methyl}$ 152(1), $C_{Aren}-C_{Aren}-C_{Aren}$ 120.6(7).

η^6 -arenkomplexierten $BiCl_2$ -Einheiten sind zwei $AlCl_4$ -Gruppen angeordnet. Zwei Cl-Atome sind mit dem einen Bi-Atom, ein drittes Cl-Atom ist mit dem anderen Bi-Atom verbunden, ähnlich den Verhältnissen im Bis(benzol)gallium(III)-tetrachlorogallat(III)-Dimer^[7]. Die $AlCl_4$ -„Tetraeder“ zeigen erwartungsgemäß eine deutliche Abweichung von der $43m$ -(T_d)-Symmetrie (vgl. Legende zu Abb. 1), die z. B. bei $Na[AlCl_4]$ ^[8] gefunden wird. Das Bismutatatom hat neben zwei kurzen Cl-Kontakten drei weitere Cl-Kontakte (vgl. Abb. 2). Wie eine Analyse der Bi-C-Abstände (Legende zu Abb. 2) zeigt, ist der ebene aromatische Ring „schief“ auf das Zentralatom „aufgesetzt“. Dies äußert sich in einem Winkel von 10° zwischen der Geraden durch Bismutatatom und Zentrum des aromatischen Ringes und der Normalen der besten Ebene von C1–C6. Erwartungsgemäß ist der Abstand Bi–Aren_{Zentrum} mit 272 pm in 6 deutlich kleiner als in 3 (311 pm) oder 4 (307 pm)^[3]. Innerhalb des Hexamethylbenzolliganden treten keine ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse auf. Sieht man das Zentrum des aromatischen Ringes als Koordinationsstelle an, so ergibt sich als Koordinationsfigur des Bismutatoms ein stark verzerrtes Oktaeder. Zwischen den Dimeren von 6



wirken im Kristallgitter lediglich van-der-Waals-Kräfte. Insgesamt gesehen rechtefertigen es die Strukturparameter, 6 als arenstabilisiertes $[[BiCl_2][AlCl_4]]_2$ anzusehen.

Bei Versuchen zur Darstellung von $(CH_3)_6C_6BiCl_3$ erhielten wir stets das bereits bekannte 4^[3]. Geeignete Kristalle von $CH_3C_6H_5BiCl_3$ ^[1b] sind vergleichsweise leicht zugänglich; eine röntgenographische Untersuchung sowie weitere Bemühungen zur Strukturaufklärung von 5 sind im Gange.

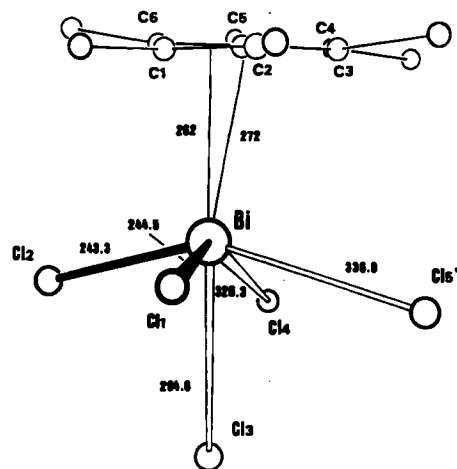


Abb. 2. Koordinationsfigur des Bismutatoms, Blickrichtung parallel zur besten Ebene der sechs Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Bi-Cl1 275.2(9), Bi-Cl2 295.2(8), Bi-Cl3 317.6(9), Bi-Cl4 321.5(9), Bi-Cl5 308.0(9), Bi-Cl6 285.8(8); Cl1-Bi-Cl2 92.8, Cl1-Bi-Cl3 85.3, Cl1-Bi-Cl4 151.4, Cl1-Bi-Cl5 86.5, Cl2-Bi-Cl3 84.2, Cl2-Bi-Cl4 83.2, Cl2-Bi-Cl5 154.4, Cl3-Bi-Cl4 66.1, Cl3-Bi-Cl5 70.2, Cl4-Bi-Cl5 85.2. Die Standardabweichungen der Bi-Cl-Abstände bzw. Cl-Bi-Cl-Winkel betragen 0.3 pm bzw. 0.1°.

Eingegangen am 18. August, veränderte Fassung am 19. September 1986 [Z 1904]

- [1] a) W. Smith, *J. Chem. Soc.* 35 (1879) 309; b) G. Peyronel, S. Buffagni, M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 147; weitere Literaturzitate siehe [2a].
- [2] a) D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23; b) R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 802.
- [3] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757.
- [4] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.
- [5] *Arbeitsvorschrift für 5* [6]: Auf ein Gemisch von 0.631 g (2.00 mmol) frisch sublimiertem Bismut(III)-chlorid und 0.267 g (2.00 mmol) mehrfach sublimiertem Aluminiumtrichlorid werden 20 mL wasserfreies Toluol [eine Lösung von 0.325 g (2.00 mmol) in Gegenwart von $LiAlH_4$ geschmolzenem und sublimiertem Hexamethylbenzol in 20 mL wasserfreiem Toluol] gegeben. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf $80^\circ C$ erhält man eine orangefarbene [rote] Lösung, aus der bei langsamem Abkühlen gelbe [orangefarbene] Kristalle von 5 [6] ausfallen, wenn unter striktem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet wird. Ausbeuten: 0.76 g (77%) 5 (1.02 g (83%) 6). 5 und 6 ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [6] 6: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a=906.1(7)$, $b=1545(1)$, $c=1461(1)$ pm, $\beta=93.14(6)^\circ$, $Z=4$, Vierkreisdiffraktometer, empirische Absorptionskorrektur, $R=0.046$ bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 15.6:1. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [8] N. C. Baenzinger, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 216.

Hochdruck-LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germaniumatomen**

Von Jürgen Evers*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Hans-Otto Becker

LiGe nimmt unter den Monogermaniden der Alkalimetalle eine besondere Stellung ein. Während in LiGe dreibindige Germaniumatome bei Normaldruck (ND) ein

* Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Dr. H.-O. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.