

m, 1423 m, 1383 w, 1067 w, 819 w, 648 m, 592 w, 580 w cm^{-1}]. Für diese Verbindung kämen die Strukturen **6a** und **6b** in Frage; allerdings war bisher keine genaue Zuordnung möglich.



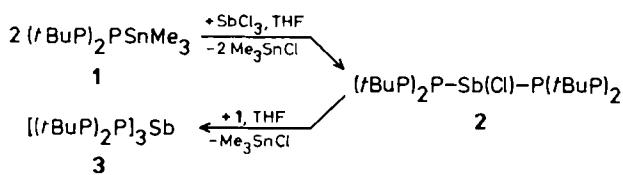
[7] Die Geschwindigkeitskonstanten wurden IR-spektroskopisch gemessen. Sowohl die Abnahme von **2** als auch die Zunahme von **1** ließen sich anhand mehrerer Absorptionsbanden beobachten. Um die thermische Umwandlung zu messen, wurde der IR-Strahl nur kurz eingeschaltet. Wegen der IR-Photolyse enthalten die Geschwindigkeitskonstanten allerdings einen systematischen Fehler.

- [8] J. J. Fischer, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 583.
- [9] P. R. West, A. M. Mooring, R. J. McMahon, O. L. Chapman, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1316.
- [10] G. Socrates: *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester 1980, S. 62.
- [11] a) M. J. S. Dewar, K. Narayanaswami, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2422; b) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *ibid.* **107** (1985) 6111.
- [12] Cycloheptatrienyliden (Tripletcarben) und Cycloheptatetraen (Singulettcarben) wurden (aus unterschiedlichen Vorstufen) erzeugt und bei tiefen Temperaturen in einer Matrix charakterisiert. Anders als bei **1** und **2** wurde keine gegenseitige Umwandlung dieser Spezies beobachtet: a) R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J.-P. LeRoux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2456; b) C. L. Janssen, H. F. Schaefer III, *ibid.* **109** (1987) 5030.

Tris(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)stiban – eine Verbindung mit drei über ein Antimonatom verknüpften P_3 -Ringgerüsten**

Von Marianne Baudler* und Loert de Riese-Meyer

Funktionalisierte Cyclotriphosphane (PR_2PX (X =funktionelle Gruppe) sind Bausteine für die Synthese neuartiger Verbindungen mit P_3 -Ringgerüsten. So konnten aus 1,2-Di-*tert*-butyl-3-trimethylstannyly-cyclotriphosphoran **1**^[1] mit $(t\text{BuP})_2\text{PCl}$ (1:1) oder MePCl_2 (2:1) das 1,1'-Bicyclo-triphosphan ($t\text{BuP})_2\text{P}-\text{P}(t\text{BuP})_2$ ^[2] bzw. das Bis(cyclotriphosphanyl)methylphosphan ($t\text{BuP})_2\text{P}-\text{P}(\text{Me})-\text{P}(t\text{BuP})_2$ ^[3] gewonnen werden. Bei der Reaktion von **1** mit PCl_3 (3:1) entsteht jedoch unter partieller Ringumlagerung ein 1,2-Bis(cyclotriphosphanyl)cyclotetraphosphoran [$(t\text{BuP})_2\text{P}_2/\text{Bu}_2\text{P}_4$]^[4]. Um drei P_3 -Ringgerüste über ein Atom zu verknüpfen, ist offensichtlich ein größeres Zentralatom als Phosphor erforderlich. Wir berichten hier über die Kondensationsreaktion von **1** mit Antimon(III)-chlorid, die zu den neuen Phosphor-Antimon-Verbindungen Bis(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)chlorstiban **2** und Tris(2,3-di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)stiban **3** führt.



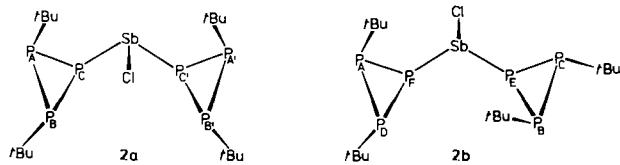
1 bildet mit SbCl_3 auch beim Molverhältnis 1:1 (-78°C) praktisch ausschließlich **2** als Gemisch der bei-

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. L. de Riese-Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 186. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 185. Mitteilung: M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **100** (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 280.

den Konfigurationsisomere **2a** und **2b** (Tabelle 1). Es wurden keinerlei Hinweise auf die Zwischenstufe $(t\text{BuP})_2\text{P-SbCl}_2$ gefunden, die somit wesentlich reaktiver als SbCl_3 ist.

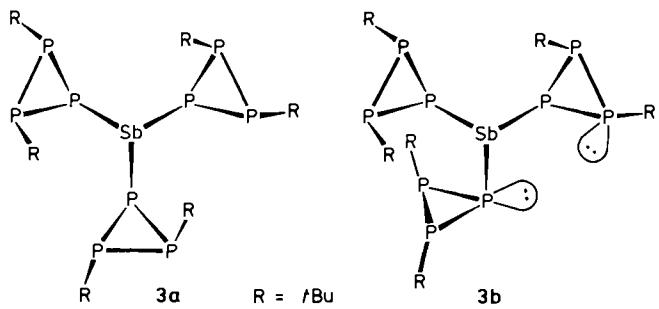
Tabelle 1. $\delta^{(31)\text{P}}$ -Werte [a] und Zuordnung [b] zu den P-Atomen von **2a** und **2b** (jeweils in THF, -80°C).



δ -Wert	Zuordnung	δ -Wert	Zuordnung
-83.3	$\text{P}_A, \text{P}_{A'}$	-73.8	P_A
-108.8	$\text{P}_B, \text{P}_{B'}$	-77.0	P_B
-177.5	$\text{P}_C, \text{P}_{C'}$	-104.0	P_C
		-112.1	P_D
		-177.2	P_F oder $\text{P}_{F'}$
		-185.0	P_E oder $\text{P}_{E'}$

[a] Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt. [b] Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen P-Atomen und die Konfiguration von **2a** und **2b** ergeben sich analog zu den entsprechenden Isomeren von $(t\text{BuP})_2\text{P-P}(\text{Me})-\text{P}(t\text{BuP})_2$; [3].

Bei Erhöhung des Reaktantenverhältnisses auf 3:1 wird nahezu quantitativ **3** gebildet, das in den beiden Konfigurationsisomeren **3a** und **3b** (etwa 1:1) entsteht. Während das symmetrische Isomer **3a** aus dem Reaktionsgemisch ausfällt und bei tiefer Temperatur analysesrein isoliert werden konnte^[5], wurde das asymmetrische Isomer **3b** in der Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Hinweise auf eine gegenseitige Umwandlung der Diastereomere wurden innerhalb des Stabilitätsbereiches von **3** nicht beobachtet.



3a ist ein gelber Feststoff, der unterhalb von -30°C unter Luft- und Lichtausschluß beständig ist. Bei höheren Temperaturen oder am Tageslicht finden Ringumlagerungs- und Disproportionierungsreaktionen statt, die im wesentlichen zum 1,1'-Bicyclo-triphosphan^[2] sowie zu Phosphor-Antimon-Polyzyklen und elementarem Antimon führen. Im Massenspektrum tritt die Signalgruppe für das M^+ -Ion (m/z 742–746) in der berechneten Isotopenverteilung auf.

Konstitutionsbeweisend für **3a,b** sind die ^{31}P -NMR-Daten (Tabelle 2), für **3b** außerdem ein 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (COSY 45)^[6]. Die chemischen Verschiebungen aller P-Atome liegen in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^[7], wobei die an Antimon gebundenen Atome bei beiden Isomeren die größte Hochfeldverschiebung aufweisen. Die Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen der drei Ringe zueinander ergibt sich aus den Spinsystemen und den Grö-

ßenrelationen der chemischen Verschiebungen der betreffenden P-Atome. So ist bei **3a** die Tieffeldlage von $\delta(^3\text{P}_A)$ gegenüber $\delta(^3\text{P}_B)$ ein Indiz, daß die Substituenten an P_A , P_A' und P_A'' *cis*-ständig zur exocyclischen Phosphor-Antimon-Bindung angeordnet sind. Bei **3b** führt der analoge Sachverhalt zur entsprechenden *cis*-Stellung der *tert*-Butylgruppen an P_A , P_B und P_C . Nach allen NMR-spektroskopischen Befunden^[5] hat **3a** C_3 -Symmetrie, während **3b** kein Symmetrieelement aufweist. Beide Isomere liegen als Enantiomerenpaare vor.

Tabelle 2. $\delta(^3\text{P})$ -Werte [a] und Zuordnung zu den P-Atomen von **3a** und **3b** [in THF, -80°C (**3a**) und $[\text{D}_6]$ THF, -50°C (**3b**)].

δ -Wert	Zuordnung	δ -Wert	Zuordnung
-79.8	P_A , P_A' , P_A''	-75.6	P_A
-106.4	P_B , P_B' , P_B''	-83.3	P_B
-188.2	P_C , P_C' , P_C''	-88.3	P_C
		-101.5	P_D
		-106.4	P_E
		-108.2	P_F
		-171.7	P_G
		-182.3	P_H
		-184.0	P_I

[a] Aus den Signalgruppen-Schwerpunkten bei **3a** im 1D-NMR-Spektrum und bei **3b** im 2D-NMR-Spektrum ermittelt.

Die Konformationen von **3a,b** gehen aus großen P,P-Fernkopplungen hervor, die darauf hinweisen, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen einander zugewandt sind^[8]. So ist bei **3a** der wenig strukturierte Habitus der Hochfeldgruppe bei $\delta = -188$ auf große 2J -Kopplungen zwischen den Kernen P_C , P_C' und P_C'' zurückzuführen. Bei **3b** sind signifikante 2J -Kopplungen zwischen P_G und P_H sowie P_H und P_I durch entsprechende Kreuzsignale im 2D-NMR-Spektrum belegt. Die bei Variation der Filterfunktionen zusätzlich beobachtbare $^3J(\text{P}_G\text{P}_D)$ -Kopplungskonstante bestätigt, in Einklang mit Modellbetrachtungen, daß der Dreiring $\text{P}_B\text{P}_F\text{P}_G$ als Folge sterischer Wechselwirkungen der *tBu*-Gruppen an P_B und P_C um die exocyclische Bindung verdreht ist.

Die erste Tris(cyclotriphosphanyl)-Verbindung **3** verdankt ihre Existenz dem relativ großen Kovalenzradius von Antimon (1.41 Å^[9]). Aufgrund ihrer „offenen“ Gerüststruktur weist sie eine hohe Reaktivität auf, die sich in der bevorzugten Eliminierung des Zentralatoms dokumentiert.

Eingegangen am 20. November 1987 [Z 2507]

- [1] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528 (1985) 7.
- [2] M. Baudler, B. Makowka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 987.
- [3] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 399.
- [4] M. Baudler, L. de Riese-Meyer, C. Wiaterek, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [5] *Arbeitsvorschrift:* **3a:** Unter Luft- und Lichtausschluß werden zu einer Lösung von 5.76 g (15.53 mmol) 1 in 30 mL THF bei -78°C unter Röhren innerhalb von 10 min 1.12 g (4.91 mmol) SbCl_3 in 9 mL THF getropft. Die Reaktionslösung wird sofort rot; nach 2-5 min beginnt ein gelboranger Feststoff auszufallen. Man röhrt noch 1 h bei -78°C , trennt die Lösung durch Abheben in der Kälte ab und nimmt den Niederschlag bei -30°C in 30 mL kaltem THF auf. Der nach 2 d Aufbewahren bei -78°C ausge-

fallene Feststoff wird nochmal in gleicher Weise aus 13 mL *n*-Pentan umkristallisiert; Ausbeute 0.98 g (27%, bezogen auf SbCl_3) gelbes, isomerenreines **3a**. $^1\text{H}[^3\text{P}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Toluol, -50°C): $\delta = 1.23$ (P_AtBu), 1.11 (P_BtBu). $^{13}\text{C}[^1\text{H}, ^3\text{P}]$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Toluol, -50°C): $\delta = 32.4$ (P_AC), 31.9 (P_ACC), 29.9 (P_BCC), 29.4 (P_BC).

- [6] Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.
- [7] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; b) *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; c) *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [8] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid. B* 38 (1983) 537.
- [9] Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 91–100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 133.

Atomar aufgelöste Echtzeit-Abbildung polymorpher Änderungen bei Ruthenium-Clustern**

Von Jan-Olle Malm, Jan-Olov Bovin*,
Amanda Petford-Long, David J. Smith, Günter Schmid
und N. Klein

Die Kenntnis der Mikrostruktur einschließlich der freien Oberflächen und Defekte kleiner Partikel sowie die Kenntnis der zeitlichen Veränderungen aller dieser Eigenschaften sind von großer Bedeutung für das Verständnis der Mechanismen der heterogenen Katalyse und von Oberflächenreaktionen, z.B. der Korrosion. Die Wirksamkeit und die Selektivität von Katalysatoren, die aus kleinen Metallkristallen bestehen, hängen von den Kristallflächen ab, die bei der Reaktion eine Rolle spielen. Es ist z.B. gezeigt worden, daß bei der Ammoniaksynthese^[1] die (111)-Fläche von Eisen ungefähr vierhundertmal aktiver ist als die (110)-Fläche. Wie häufig eine Kristallfläche auftritt und wie groß sie ist, hängt direkt von Struktur, Habitus und Größe des Kristalls sowie von allen strukturellen Umordnungen ab, die sich im Verlauf der Reaktionszeit ergeben. D.h., daß bei katalytischen Reaktionen nicht nur die Dynamik jedes einzelnen Oberflächenatoms des Metalls von Bedeutung ist, sondern auch die der gesamten Struktur. Danach ist es wünschenswert, das Verhalten von Metallen bei solchen Temperaturen zu untersuchen, die bei katalytischen Reaktionen vorkommen können.

Es ist kürzlich gezeigt worden^[2, 3], daß die atomare Struktur kleiner Metallpartikel (≈ 1 –10 nm) mit modernen Hochauflösungs-Elektronenmikroskopen (HREM) direkt abgebildet werden kann. Dynamische *in-situ*-HREM-Beobachtungen mit TV-Bildgeschwindigkeit, für die lichtempfindliche Kameras mit SIT-Röhren benutzt wurden, machten strukturelle Umordnungen^[4], Vorgänge des Kristallwachstums^[5] und Oberflächenstrukturen erkennbar^[6].

[*] Dr. J.-O. Bovin, M.Sc. J.-O. Malm

National Center for High Resolution Electron Microscopy
Inorganic Chemistry 2, Chemical Center
P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

Dr. A. K. Petford-Long [•], Prof. D. J. Smith
Center for Solid State Science, Arizona State University
Tempe, AZ 85287 (USA)

Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. N. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[•] Derzeitige Adresse:

Department of Metallurgy and Science of Materials
Parks Road, Oxford OX1 3PH (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council (K-KU3914-120), dem National Swedish Board for Technical Development (81-5366), der Swedish National Energy Administration (276332-1) und dem American Office for Naval Research gefördert; es wurden Einrichtungen und Geräte in der National Facility for High Resolution Electron Microscopy an der Arizona State University benutzt, die durch die U.S. National Science Foundation (DMR-8306501) gefördert werden.