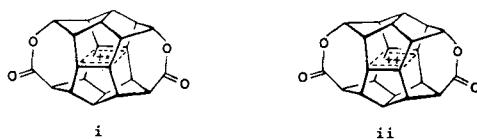


midalisierung: 17.8°. Pagodan **P**; $\Delta H_f^\circ = 104.1$, $E_{\text{st}} = 153.1$ kcal mol⁻¹ (W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986). Offensichtlich ist die Bildung solcher einatomiger Brücken erst nach Öffnung des Pagodan-Vierrings erreichbar.

- [6] H. Prinzbach, R. Pinkos, unveröffentlicht.
- [7] P. R. Spurr, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 455.
- [8] R. Pinkos, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [9] Die Reaktionen zu den Dienen **5/13** wurden im g-, alle nachfolgenden bisher im 25–50-mg-Maßstab durchgeführt. Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H- (400 MHz), ¹³C-NMR- (100.6 MHz), IR-, MS-) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise 21-syn-Hydroxy-7-oxo-6-oxadodecacyclo[11.9.0.0^{1,16}.0^{2,11}.0^{2,20}.0^{3,9}.0^{3,16}.0^{4,19}.0^{5,17}.0^{8,15}.0^{10,14}.-0^{18,22}]docosan-12-syn-carbonitril **2**: farblose Kristalle, $F_p > 290^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420, 2960, 2225, 1760, 1695 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.77$ (m, 5-H), 4.30 (m, 21a-H), 3.32 (m, 8-H), 3.07 (m, 12a-H), 3.03 (m, 10-, 11-, 13-, 14-H), 2.81 (m, 18-, 19-H), 2.63 (m, 20-, 22-H), 2.46 (m, 9-, 15-H), 2.41 (m, 4-, 17-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 174.0$ (C-7), 120.3 (CN), 92.5 (C-5), 81.7 (C-21), 63.9 (C-1, -2)*, 62.1 (C-3, -16)*, 61.2 (C-8), 59.4 (C-10, -14), 51.5 (C-18, -19), 51.0 (C-20, -22), 48.6 (C-11, -13), 44.6 (C-4, -17), 42.1 (C-12), 42.0 (C-9, -15). - 9,22-Dioxatridecacyclo[11.11.0.0^{1,18}.0^{2,20}.0^{3,12}.0^{4,19}.0^{5,11}.0^{6,13}.0^{6,18}.0^{7,16}.0^{8,14}.0^{15,24}.0^{17,23}]tetraacosan-10,21-dion **3**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960, 1700 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.93$ (m, 8-, 23-H), 3.47 (m, 11-, 20-H), 3.22 (m, 15-, 16-H), 3.00 (m, 3-, 4-H), 2.70 (m, 7-, 14-, 17-, 24-H), 2.65 (m, 2-, 5-, 12-, 19-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 173.8$ (C-10, -21), 94.0 (C-8, -23), 63.9 (C-11, -20), 61.8 (C-1, -6, -13, -18), 59.5 (C-15, -16), 52.4 (C-3, -4), 47.1 (C-2, -5, -7, -12, -14, -17, -19, -24). - 4,10,17,23-Tetroxatridecacyclo[12.12.0.0^{2,12}.0^{3,5}.0^{3,8}.0^{5,25}.0^{6,22}.0^{7,20}.0^{9,19}.0^{13,18}.0^{15,25}.0^{16,20}.0^{16,21}]hexacosan-11,24-dion **9**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940, 1725 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.69$ (t, 4-, 22-H, $J = 7.3$ Hz), 3.39 (m, 1-, 14-H), 3.37 (t, 12-, 25-H, $J = 6.9$ Hz), 3.05 (m, 7-, 20-H), 2.97 (m, 6-, 8-, 19-, 21-H), 2.93 (m, 2-, 13-, 15-, 26-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 170.8$ (C-11, -24), 84.0 (C-3, -5, -16, -18), 77.9 (C-9, -22), 66.1 (C-1, -14), 56.1 (C-7, -20), 51.3 (C-12, -24), 45.7 (C-6, -8, -19, -21)*, 44.5 (C-2, -13, -15, -26)*. - 7,21-Dioxo-6-oxadodecacyclo[11.9.0.0^{1,16}.0^{2,11}.0^{2,20}.0^{3,9}.0^{3,16}.0^{4,19}.0^{5,17}.-0^{8,15}.0^{10,14}.0^{18,22}]docosan-12-syn-carbonitril **11**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965, 2230, 1765, 1695 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.97$ (m, 5-H), 3.39 (m, 8-H), 3.18 (m, 18-, 19-H), 3.13 (m, 10-, 14-H), 3.07 (m, 11-, 13-H), 3.03 (m, 12a-H), 2.68 (m, 4-, 17-H), 2.62 (m, 9-, 15-H), 2.58 (m, 20-, 22-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 209.7$ (C-21), 173.0 (C-7), 119.0 (CN), 90.2 (C-5), 66.4 (C-1, -2)*, 61.4 (C-3, -16)*, 59.1 (C-10, -14), 49.5 (C-18, -19), 48.8 (C-8), 46.6 (C-11, -13)*, 46.2 (C-20, -22)*, 42.8 (C-15, -19), 42.4 (C-12). - 5,11-Dioxo-10-oxadecacyclo[11.9.0.0^{2,9}.0^{3,7}.0^{4,22}.0^{6,18}.0^{8,17}.0^{12,16}.0^{14,21}.0^{15,19}]docosan-1(22),17-dien-20-syn-carbonitril **13**: farblose Kristalle, $F_p > 320^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910, 2240, 1715, 1230 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.52$ (t, 9-H, $J = 6.5$ Hz), 3.64 (m, 2H), 3.63 (m, 2H), 3.56 (m, 2-, 8-H), 3.50 (m, 4H), 3.42 (m, 4-, 6-H), 3.03 (t, 12-H, $J = 6.0$ Hz), 2.88 (t, 20-H, $J = 4.5$ Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 157.2$ (C-1, -17)*, 154.9 (C-18, -22)*, 119.2 (CN), 76.2 (C-9), 61.0 (C-14, -15), 54.8 (C-3, -7), 49.3, 48.6, 47.9, 46.7, 45.1, 31.7 (C-20). *a* = *anti*, *: Zuordnung nicht sicher.
- [10] J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 3.
- [11] Cyclovoltammetrisch (CH_2Cl_2 , 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat) wurden für **5** eine erste, reversible Oxidationsstufe mit +1.39 V (vs. Ag/AgCl) und eine zweite, irreversible, mit ca. +1.7 V gemessen (G. Lutz, M. Dietrich, J. Heinze, H. Prinzbach, unveröffentlicht). Das Dikation ist sehr viel instabiler als das Radikalkation: ESR- [12] und NMR-spektroskopische [13] Charakterisierung dieser Ionen (vermutlich **i**, **ii**) ist im Gange.



- [12] H. Prinzbach, Bulusu A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 457.
- [13] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7764.
- [14] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626.
- [15] Den Herren Dr. K. Schenker und Dr. D. Beck, Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Vermittlung gedankt.

Gibt es AB_n -Moleküle mit anomaler Struktur? v_3 von TiF_4 und TiF_3 sowie ihre Bedeutung für die Struktur von TiF_2 **

Von Ian R. Beattie*, Peter J. Jones und Nigel A. Young

Aus neueren experimentellen Arbeiten geht hervor, daß alle diskreten molekularen Dichloride der Elemente der ersten Übergangsreihe im elektronischen Grundzustand linear sind. Wir fanden nun, daß eine Infrarotbande, die bisher matrixisoliertem TiF_3 zugeordnet wurde, auf TiF_4 zurückzuführen ist und eine TiF_2 zugeordnete Bande von TiF_3 stammt. Der für „ TiF_2 “ angegebene Winkel von 120° kann so mit dem Vorliegen von trigonal-planarem TiF_3 erklärt werden. „ TiF_2 “ war das Schlüsselmolekül in den Diskussionen über nichtlineare AB_2 -Spezies. Wir stellen in Frage, ob es überhaupt zweifelsfreie Beweise für die anomale Struktur irgendeines beliebigen Hochtemperaturmoleküls AB_n gibt.

Drake und Rosenblatt faßten 1979 die experimentellen Daten über Strukturen molekularer Metalldi- und -trihalogenide zusammen^[1]. Den Dichloriden MCl_2 der Elemente der ersten Übergangsreihe und des Calciums wurde eine lineare Konfiguration zugeordnet; dies ist mit den Befunden neuester Arbeiten in Einklang^[2,3]. Die Difluoride MF_2 von Ca, Sc, Ti und V galten als nichtlinear, die übrigen als linear. Die Bindungswinkel für ScF_2 und VF_2 (beide monoisotop) wurden durch Analogie zu denen benachbarter Moleküle bestimmt^[4]. So nehmen die experimentellen Strukturzuordnungen bei CaF_2 ^[5] und TiF_2 ^[6] Schlüsselpositionen für die Postulierung nichtlinearer Strukturen für diese MX_2 -Spezies ein.

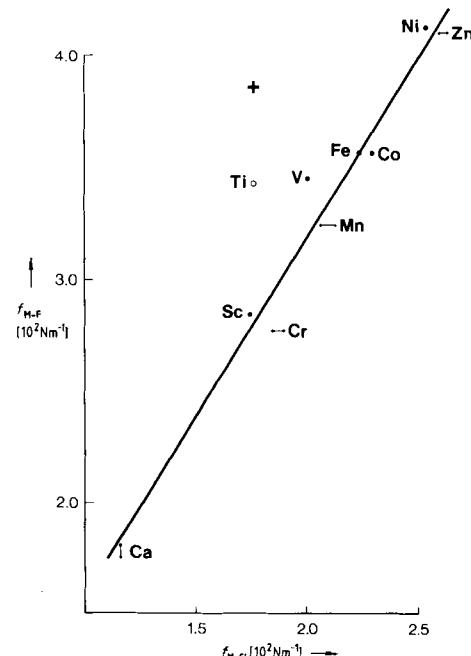


Abb. 1. Auftragung von $f_{\text{M}-\text{F}}$ über $f_{\text{M}-\text{Cl}}$ für MX_2 -Spezies in Argonmatrices.

Abbildung 1 zeigt die mit Simple-Valence-Force-Field-Rechnungen erhaltenen Kraftkonstanten der Bindungsstreckenschwingungen $f_{\text{M}-\text{F}}$ und $f_{\text{M}-\text{Cl}}$ für in Argonmatrices isolierte MX_2 -Moleküle. Die Rechnungen beruhen auf den

[*] Prof. I. R. Beattie, P. J. Jones, Dr. N. A. Young
Chemistry Department, Southampton University
Southampton SO9 5NH (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Scientific and Engineering Research Council gefördert.

publizierten experimentellen Werten für $v_3^{[2-7]}$ unter der Annahme, die MX_2 -Moleküle seien linear und symmetrisch. Ist das Molekül nichtlinear, so ergibt unsere Rechnung eine wesentlich geringere Kraftkonstante als bei Verwendung der korrekten Molekülgeometrie. Diese sehr grobe Näherung der Bindungssituation in diesen Molekülen führt zu einer annähernd linearen Beziehung zwischen $f_{\text{M}-\text{F}}$ und $f_{\text{M}-\text{Cl}}$. Die Gerade im Diagramm wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einschluß des Koordinatenursprungs, aber ohne den Punkt für Titan, der weit abseits der Geraden liegt, berechnet.

Matrixisolationsuntersuchungen an niedervalenten Fluoriden sind mit großen Schwierigkeiten behaftet (so stellt sich aufgrund der relativen natürlichen Häufigkeit von ^{19}F (100%) bereits die Frage nach der bloßen Summenformel der isolierten Spezies). Abbildung 1 läßt vermuten, daß die Kraftkonstante von TiF_2 fehlerhaft ist. Verkleinert man den Bindungswinkel auf 120° , so entfernt sich der Punkt für TiF_2 noch weiter von der Geraden zu der mit + gekennzeichneten Stelle in Abbildung 1. Angesichts der großen Bedeutung von TiF_2 für die Bindungstheorie haben wir die Dämpfe über erhitztem TiF_3 und TiF_4 mit Edelgasen cokondensiert und die Matrices IR-spektroskopisch studiert.

TiF_4 (hergestellt aus Titan und Fluor) wurde bei ca. 100°C verdampft, und die Dämpfe wurden mit Argon oder Neon cokondensiert; die IR-Spektren (Abb. 2) glichen bezüglich Frequenzen und Intensitätsverteilung im wesentlichen dem TiF_3 zugeordneten Spektrum^[6]. Mit einem IR-Spektrometer vom Typ Perkin Elmer 983 G konnten wir bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} im Bereich von 1000 bis 200 cm^{-1} keine zusätzlichen Banden feststellen. Ähnliche Ergebnisse wurden durch Erhitzen von TiF_3 (Alfa Inorganics) erzielt.

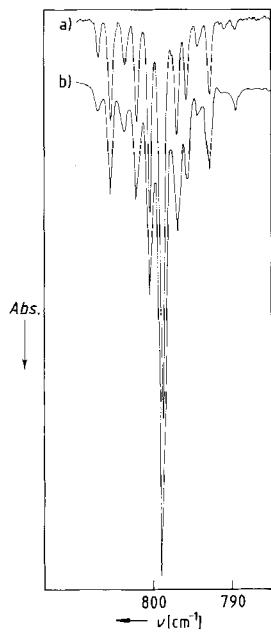


Abb. 2. Vergleich der IR-Spektren a) von TiF_4 in Neon und b) TiF_3 in Neon [6].

Eine massenspektrometrische Untersuchung^[8] hatte ergeben, daß TiF_4 unverändert sublimiert. Auch wurde beim Erhitzen von kommerziellem TiF_3 auf 708 K in der Dampfphase anfangs als einzige Spezies TiF_4 identifiziert. Wude TiF_3 längere Zeit bei 848 K gehalten, um eine „Sättigung“ des Massenspektrometers mit TiF_4 zu verhindern^[8], konnte etwas TiF_3 beobachtet werden. Die Autoren

berichten auch über eine gleichmäßige Verdampfung des Zweiphasensystems Ti/TiF_2 , wobei in der Gasphase wieder ausschließlich TiF_3 und TiF_4 identifiziert wurden.

Wir schließen, daß die früher^[6] TiF_3 zugeordnete Bande v_3 von TiF_4 herrührt. Das publizierte TiF_2 -Spektrum^[6] war von einer Probe aufgenommen worden, die durch Erhitzen von kommerziell erhältlichem TiF_3 und Einleiten der Dämpfe (d. h. TiF_4) in eine 940 oder 1100°C heiße Zelle mit elementarem Titan erzeugt worden war. Die massenspektrometrischen Untersuchungen^[8] zeigen aber, daß die Dämpfe bis zu 1025 K (der höchstmöglichen Temperatur bei diesen Experimenten) nur aus TiF_4 und TiF_3 bestehen. In unserem Experiment, bei dem TiF_4 -Dampf (aus kommerziellem TiF_3) bei 800 – 850°C über Titanmetall geleitet wurde, gefolgt von Matrixisolation in Argon, trat im IR-Spektrum eine scharfe, intensive neue Bande bei 740 cm^{-1} auf, daneben die zu TiF_4 gehörende Bande bei 792 cm^{-1} . Weitere Banden traten in diesem Bereich nicht auf. Die Bande bei 740 cm^{-1} hatte etwa 60% der Intensität der Bande bei 792 cm^{-1} , und bei Hochauflösung zeigte sie die Isotopenfeinstruktur für Titan, wobei die Frequenzen um weniger als 1 cm^{-1} von den TiF_2 zugeordneten^[6] abweichen. Nach unseren Ergebnissen in Verbindung mit den früheren massenspektrometrischen Daten röhrt die Bande bei 740 cm^{-1} von TiF_3 und nicht von TiF_2 her.

Wir fanden weiterhin, daß frisch sublimiertes TiF_3 (schnell auf ca. 850°C erhitzt) nach Matrixisolation im IR-Spektrum Banden bei 740 cm^{-1} (TiF_3) und 792 cm^{-1} (TiF_4) annähernd gleicher Intensität gibt. Somit ist erwiesen, daß TiF_3 bei Erhitzen sowohl disproportioniert als auch unverändert sublimiert, ein für Halogenide von Elementen in diesem Bereich des Periodensystems nicht unerwartetes Verhalten^[9].

Das für v_3 von trigonal-planarem TiF_3 (ohne die in-plane-Deformation) berechnete Isotopenmuster gleicht in Intensitäten und Frequenzen dem bei einem Bindungswinkel von 120° für TiF_2 berechneten. Für „ TiF_2 “ in einer Argonmatrix wurde ein Winkel von 119.5° berechnet^[6], während in Neon, wo mindestens zwei Positionen besetzt werden können, Winkel von 125.4° und 123.4° angegeben werden.

Es gibt viele Theorien, weshalb manche Hochtemperaturmoleküle ungewöhnliche Strukturen annehmen. Der Nachweis verzerrter Strukturen ist aber in vielen Fällen nicht schlüssig. Elektronenbeugungsmuster geben nur eine Mittelung über alle thermischen Schwingungen aller in der Gasphase existenten Spezies; genaue Interpretationen der Daten aus Streu- und Beugungsexperimenten an solchen Molekülen stehen wie die Auswertung von ESR-Messungen in Matrices^[10] noch aus. Isotopeneffekte in den IR-Spektren matrixisolierter Spezies fallen um so weniger ins Gewicht, je größer die Masse des Zentralatoms ist. Im Falle von „ TiF_2 “ war die Isotopenverschiebung zwischen ^{46}Ti und ^{50}Ti in Argon um 2.1 cm^{-1} geringer als die für den linearen Fall berechnete Verschiebung (weshalb diese Beobachtungen ja auch so wichtig waren). CaF_2 ist ein anderes Schlüsselmolekül, aber hier ist die Differenz zwischen der beobachteten Isotopenverschiebung (^{40}Ca , ^{44}Ca in Krypton) und der für ein lineares Molekül berechneten Verschiebung kleiner als 1 cm^{-1} ^[15].

Die Beobachtung der totalsymmetrischen Strettschwingung im IR-Spektrum wurde als Strukturkriterium herangezogen, besonders bei Verbindungen der schwereren Elemente, in denen sich die Frequenzen für die symmetrische und die antisymmetrische Streckung einander annähern. In solchen Fällen kann die partielle Isotopensubstitution ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) zur eindeutigen Identifizierung von v_1 und v_3 führen^[11]. Aber auch hier ist noch große Vorsicht

geboten, wie man anhand einiger eleganter Arbeiten von *Lesiecki* und *Nibler* et al.^[1,2] erkennt.

Wo Symmetrierniedrigung zur Aufhebung von Entartung führt (T_d zu beliebiger niedrigerer Symmetrie; D_{3h} unter Verlust der C_3 -Achse etwa zu C_{2v}), kann die Beobachtung zusätzlicher Banden in Verbindung mit partieller Isotopensubstitution die Feststellung der Punktgruppe ermöglichen. *Beattie* et al.^[3] zeigten aber, daß ThCl_4 in Neon T_d , in Krypton jedoch geringere Symmetrie hat, was die Möglichkeit belegt, daß Matrixgase eine Änderung der Geometrie verursachen können. Im Fall des T-förmigen UO_3 ^[14] könnte man sich vorstellen, daß in der Gasphase trigonal-planare, in einer Matrix entlang einer Koordinate in Richtung $\text{UO}_2^{2+}\text{O}^{2-}$ verzerrte Moleküle vorliegen.

Bis heute sind viele sorgfältige und sehr schwierige Experimente durchgeführt worden. Mit dieser Zuschrift soll die Frage aufgeworfen werden, inwieweit die an Hochtemperaturmolekülen erzielten Ergebnisse sich zur *zweifelsfreien* Strukturzuordnung des *freien Moleküls* bei tiefen Temperaturen eignen.

Eingegangen am 14. Juli,
veränderte Fassung am 10. November 1988 [Z 2858]

- [1] M. C. Drake, G. M. Rosenblatt, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1387.
- [2] I. R. Beattie, P. J. Jones, A. D. Willson, N. A. Young, *High Temp. Sci.* im Druck.
- [3] J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 859.
- [4] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Commun.* 1969, 1452; *High Temp. Sci.* 1 (1969) 76.
- [5] V. Calder, D. E. Mann, K. S. Seshadri, M. Allavena, D. White, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2093.
- [6] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2648.
- [7] J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* 3 (1971) 257; D. White, G. V. Calder, S. Hemplé, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6645; C. W. De Kock, D. A. Van Leersberg, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3235; *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 134; D. W. Green, D. P. McDermott, A. Bergman, *J. Mol. Spectrosc.* 98 (1983) 111; A. Snelson, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3208; R. S. Wyatt, *PhD Thesis*, Southampton University 1983; K. R. Millington, *PhD Thesis*, Southampton University 1987; K. R. Thompson, K. D. Carlson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4379.
- [8] N. D. Potter, M. H. Boyer, F. Ju, D. L. Hildenbrand, E. Murad: *Thermodynamic Properties of Propellant Combustion Products*, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. AD, Nr. 715567 (1971).
- [9] P. Ehrlich, G. Pietzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 275 (1954) 121.
- [10] ESR-Studien an TiF_2 : T. C. De Vore, W. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4700.
- [11] Siehe beispielsweise: I. R. Beattie, J. S. Ogden, R. S. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2343; S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1167; D. W. Green, K. M. Ervin, *J. Mol. Spectrosc.* 89 (1981) 145.
- [12] M. L. Lesiecki, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 871; M. Lesiecki, J. W. Nibler, C. W. De Kock, *ibid.* 57 (1972) 1352.
- [13] I. R. Beattie, P. J. Jones, K. R. Millington, A. D. Willson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2759.
- [14] Siehe beispielsweise: S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6397.
- [15] Alle Rechnungen unter Vernachlässigung von Anharmonizitäten.

$t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{PBr}t\text{Bu}_2 \cdot \text{LiBr}$ und die Bildung von $t\text{Bu}_2\text{P}-\ddot{\text{P}}$

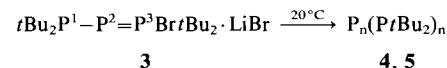
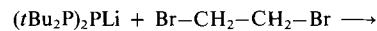
Von *Gerhard Fritz**, *Tilo Vaahs*, *Holm Fleischer* und *Eberhard Matern*

Während Komplexe mit terminalen Phosphhandiyl(Phosphiniden)-Liganden – gebildet über Phosphol-Komplexe – wohlbekannt sind^[1], konnten freie Phosphinidene trotz

[*] Prof. Dr. G. Fritz, Dr. T. Vaahs, Dipl.-Chem. H. Fleischer, Dr. E. Matern
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

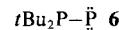
wiederholter Bemühungen bisher nicht gefaßt werden. So gelang ihre Bildung durch Dekomplexierung von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden bisher nicht, und weder bei der Thermolyse von 7-Phosphanorbornenen noch bei der von $(\text{PMe})_5$ ^[2] konnten freie Phosphinidene nachgewiesen werden. Es mangelt offenbar an einer Vorstufe, aus der sich Phosphinidene bei hinreichend niedriger Temperatur freisetzen lassen.

Nun wurde beobachtet, daß bei der Umsetzung von **1**^[3] mit **2** gelbe, in Toluol lösliche Kristalle von **3** gebildet werden^[4]. In der Formulierung von **3** als LiBr-Addukt ei-

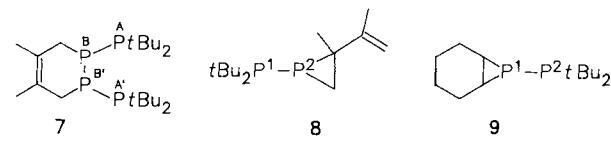


nes P-P-Ylids werden sowohl der aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum^[4] abzulesende Mehrfachbindungsanteil zwischen P^2 und P^3 als auch die Erhöhung der Koordinationszahl von P^3 berücksichtigt. Analog ist das LiX-Addukt eines C-P-Ylids $\text{Ph}_3\ddot{\text{P}}-\text{CRR}' \cdots \text{LiX}$ aufzufassen^[5]. **3** ähnelt sowohl den lithiierten Yliden $(\text{R}_2\text{CLi}-\text{PR}_3)\text{X}$ von *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*^[6] als auch den von *A. Schmidpeter* et al. beschriebenen Triphosphenium-Ionen^[7] und dem 1,1,3,3-Tetraphenyl-1- λ^5 ,2- λ^3 ,3- λ^5 -triphenyl-Kation^[8]. Eine Kristallstrukturuntersuchung von **3** war bisher nicht möglich.

Verbindung **3** zerstetzt sich beim Erwärmen auf 20°C quantitativ in $t\text{Bu}_2\text{PBr}$, LiBr und die Cyclophosphane **4** ($n=3$) und **5** ($n=4$)^[9]. Das Entstehen dieser Verbindungen läßt auf das intermediäre Auftreten von 2,2-Di-*tert*-butyl-1,1-diphosphandiyl **6** schließen. Daher wurde versucht, **6** durch Abspaltreaktionen nachzuweisen.



Bei der Zersetzung von **3** (Raumtemperatur) in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bilden sich die Verbindungen **7** und **8** und nicht mehr die Cyclophosphane **4** und **5**. Verbindung **7**, die auf das intermediäre Auftreten von $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}-\text{PtBu}_2$ schließen läßt, entsteht bevorzugt^[10]. Die Zersetzung von **3** in Cyclohexen führt zu **9**^[10], wobei allerdings die Cyclophosphane **4** und **5** die Hauptprodukte sind.



Die Reaktion von **3** mit Dimethylbutadien zu **8** entspricht der Reaktion von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden zu Vinylphosphiran-Komplexen und die mit Cyclohexen zu **9** der dieser Komplexe mit Olefinen^[11].

Eingegangen am 21. Juli,
veränderte Fassung am 24. November 1988 [Z 2876]

CAS-Registry-Nummern:

1: 118201-82-4 / **2**: 106-93-4 / **3**: 118631-50-8 / **4**: 118281-67-7 / **5**: 118281-66-6 / **6**: 118655-68-8 / **7**: 118631-51-9 / **8**: 118631-52-0 / **9**: 118631-53-1 / 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 513-81-5 / Cyclohexen: 110-83-8.