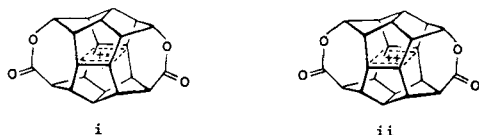


midialisierung: 17.8°. Pagodon **P**:  $\Delta H_f^\circ = 104.1$ ,  $E_{\text{str}} = 153.1$  kcal mol<sup>-1</sup> (W.-D. Fessner, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986). Offensichtlich ist die Bildung solcher einatomiger Brücken erst nach Öffnung des Pagodon-Vierrings erreichbar.

- [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 (<sup>1</sup>H- (400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR- (100.6 MHz), IR-, MS-) und Elementaranalyse charakterisiert. Beispielsweise 21-syn-Hydroxy-7-oxo-6-oxadodecacyclo[11.9.0.0<sup>1.16</sup>.0<sup>2.11</sup>.0<sup>2.20</sup>.0<sup>3.9</sup>.0<sup>3.16</sup>.0<sup>4.19</sup>.0<sup>5.17</sup>.0<sup>8.15</sup>.0<sup>10.14</sup>.0<sup>18.22</sup>]docosan-12-syn-carbonitril **2**: farblose Kristalle, Fp = 290°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3420, 2960, 2225, 1760, 1695$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.77$  (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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 174.0$  (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<sup>1.18</sup>.0<sup>2.20</sup>.0<sup>3.12</sup>.0<sup>4.19</sup>.0<sup>5.11</sup>.0<sup>6.13</sup>.0<sup>7.16</sup>.0<sup>8.14</sup>.0<sup>15.24</sup>.0<sup>17.23</sup>]tetracosan-10,21-dion **3**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960, 1700$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.93$  (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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 173.8$  (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<sup>2.12</sup>.0<sup>3.5</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>5.25</sup>.0<sup>6.22</sup>.0<sup>7.20</sup>.0<sup>9.19</sup>.0<sup>13.18</sup>.0<sup>15.25</sup>.0<sup>16.18</sup>.0<sup>16.21</sup>]hexacosan-11,24-dion **9**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940, 1725$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.69$  (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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.8$  (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<sup>1.16</sup>.0<sup>2.11</sup>.0<sup>2.20</sup>.0<sup>3.9</sup>.0<sup>3.16</sup>.0<sup>4.19</sup>.0<sup>5.17</sup>.0<sup>8.15</sup>.0<sup>10.14</sup>.0<sup>18.22</sup>]docosan-12-syn-carbonitril **11**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965, 2230, 1765, 1695$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.97$  (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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 209.7$  (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<sup>2.9</sup>.0<sup>3.7</sup>.0<sup>4.22</sup>.0<sup>6.18</sup>.0<sup>8.17</sup>.0<sup>12.16</sup>.0<sup>14.21</sup>.0<sup>15.19</sup>]docosan-1(22),17-dien-20-syn-carbonitril **13**: farblose Kristalle, Fp > 320°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2910, 2240, 1715, 1230$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.52$  (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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 157.2$  (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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 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<sub>n</sub>-Moleküle mit anomaler Struktur? **v<sub>3</sub>** von TiF<sub>4</sub> und TiF<sub>3</sub> sowie ihre Bedeutung für die Struktur von TiF<sub>2</sub>\*\*

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<sub>3</sub> zugeordnet wurde, auf TiF<sub>4</sub> zurückzuführen ist und eine TiF<sub>2</sub> zugeordnete Bande von TiF<sub>3</sub> stammt. Der für „TiF<sub>2</sub>“ angegebene Winkel von 120° kann so mit dem Vorliegen von trigonal-planarem TiF<sub>3</sub> erklärt werden. „TiF<sub>2</sub>“ war das Schlüsselmolekül in den Diskussionen über nichtlineare AB<sub>2</sub>-Spezies. Wir stellen in Frage, ob es überhaupt zweifelsfreie Beweise für die anomale Struktur irgendeines beliebigen Hochtemperaturmoleküls AB<sub>n</sub> gibt.

Drake und Rosenblatt faßten 1979 die experimentellen Daten über Strukturen molekularer Metall- und -trihalogene zusammen<sup>[1]</sup>. Den Dichloriden MCl<sub>2</sub> der Elemente der ersten Übergangsreihe und des Calciums wurde eine lineare Konfiguration zugeordnet; dies ist mit den Befunden neuester Arbeiten in Einklang<sup>[2,3]</sup>. Die Difluoride MF<sub>2</sub> von Ca, Sc, Ti und V galten als nichtlinear, die übrigen als linear. Die Bindungswinkel für ScF<sub>2</sub> und VF<sub>2</sub> (beide monoisotop) wurden durch Analogie zu denen benachbarter Moleküle bestimmt<sup>[4]</sup>. So nehmen die experimentellen Strukturzuordnungen bei CaF<sub>2</sub><sup>[5]</sup> und TiF<sub>2</sub><sup>[6]</sup> Schlüsselpositionen für die Postulierung nichtlinearer Strukturen für diese MX<sub>2</sub>-Spezies ein.

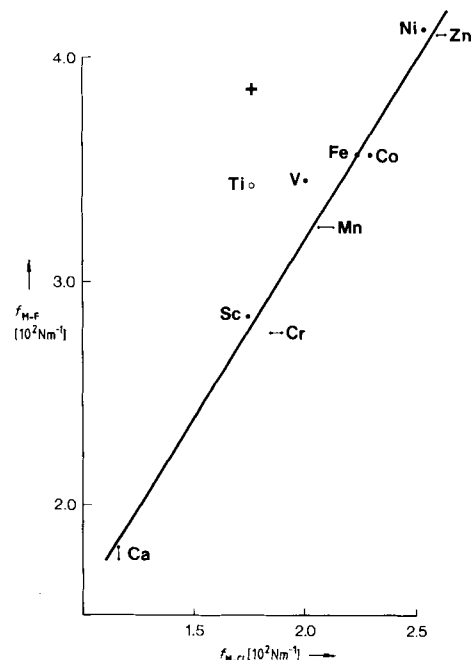


Abb. 1. Auftragung von  $f_{M-F}$  über  $f_{M-Cl}$  für MX<sub>2</sub>-Spezies in Argonmatrices.

Abbildung 1 zeigt die mit Simple-Valence-Force-Field-Rechnungen erhaltenen Kraftkonstanten der Bindungsstretschwingungen  $f_{M-F}$  und  $f_{M-Cl}$  für in Argonmatrices isolierte MX<sub>2</sub>-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  $\nu_3$ <sup>[2-7]</sup> unter der Annahme, die  $\text{MX}_2$ -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  $f_{\text{M-F}}$  und  $f_{\text{M-Cl}}$ . 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  $^{19}\text{F}$  (100%) bereits die Frage nach der bloßen Summenformel der isolierten Spezies). Abbildung 1 läßt vermuten, daß die Kraftkonstante von  $\text{TiF}_2$  fehlerhaft ist. Verkleinert man den Bindungswinkel auf  $120^\circ$ , so entfernt sich der Punkt für  $\text{TiF}_2$  noch weiter von der Geraden zu der mit + gekennzeichneten Stelle in Abbildung 1. Angesichts der großen Bedeutung von  $\text{TiF}_2$  für die Bindungstheorie haben wir die Dämpfe über erhitztem  $\text{TiF}_3$  und  $\text{TiF}_4$  mit Edelgasen kokondensiert und die Matrices IR-spektroskopisch studiert.

$\text{TiF}_4$  (hergestellt aus Titan und Fluor) wurde bei ca.  $100^\circ\text{C}$  verdampft, und die Dämpfe wurden mit Argon oder Neon kokondensiert; die IR-Spektren (Abb. 2) glichen bezüglich Frequenzen und Intensitätsverteilung im wesentlichen dem  $\text{TiF}_3$  zugeordneten Spektrum<sup>[6]</sup>. Mit einem IR-Spektrometer vom Typ Perkin Elmer 983 G konnten wir bei einer Auflösung von  $0.5\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 1000 bis  $200\text{ cm}^{-1}$  keine zusätzlichen Banden feststellen. Ähnliche Ergebnisse wurden durch Erhitzen von  $\text{TiF}_3$  (Alfa Inorganics) erzielt.

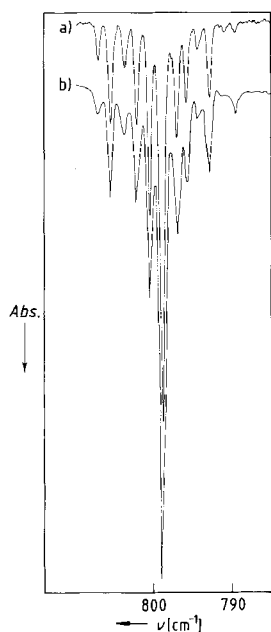


Abb. 2. Vergleich der IR-Spektren a) von  $\text{TiF}_4$  in Neon und b)  $\text{TiF}_3$  in Neon [6].

Eine massenspektrometrische Untersuchung<sup>[8]</sup> hatte ergeben, daß  $\text{TiF}_4$  unverändert sublimiert. Auch wurde beim Erhitzen von kommerziellem  $\text{TiF}_3$  auf  $708\text{ K}$  in der Dampfphase anfangs als einzige Spezies  $\text{TiF}_4$  identifiziert. Wude  $\text{TiF}_3$  längere Zeit bei  $848\text{ K}$  gehalten, um eine „Sättigung“ des Massenspektrometers mit  $\text{TiF}_4$  zu verhindern<sup>[8]</sup>, konnte etwas  $\text{TiF}_3$  beobachtet werden. Die Autoren

berichten auch über eine gleichmäßige Verdampfung des Zweiphasensystems  $\text{Ti}/\text{TiF}_2$ , wobei in der Gasphase wieder ausschließlich  $\text{TiF}_3$  und  $\text{TiF}_4$  identifiziert wurden.

Wir schließen, daß die früher<sup>[6]</sup>  $\text{TiF}_3$  zugeordnete Bande  $\nu_3$  von  $\text{TiF}_4$  herrührt. Das publizierte  $\text{TiF}_2$ -Spektrum<sup>[6]</sup> war von einer Probe aufgenommen worden, die durch Erhitzen von kommerziell erhältlichem  $\text{TiF}_3$  und Einleiten der Dämpfe (d.h.  $\text{TiF}_4$ ) in eine  $940$  oder  $1100^\circ\text{C}$  heiße Zelle mit elementarem Titan erzeugt worden war. Die massenspektrometrischen Untersuchungen<sup>[8]</sup> zeigen aber, daß die Dämpfe bis zu  $1025\text{ K}$  (der höchstmöglichen Temperatur bei diesen Experimenten) nur aus  $\text{TiF}_4$  und  $\text{TiF}_3$  bestehen. In unserem Experiment, bei dem  $\text{TiF}_4$ -Dampf (aus kommerziellem  $\text{TiF}_3$ ) bei  $800$ – $850^\circ\text{C}$  über Titanmetall geleitet wurde, gefolgt von Matrixisolation in Argon, trat im IR-Spektrum eine scharfe, intensive neue Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$  auf, daneben die zu  $\text{TiF}_4$  gehörende Bande bei  $792\text{ cm}^{-1}$ . Weitere Banden traten in diesem Bereich nicht auf. Die Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$  hatte etwa 60% der Intensität der Bande bei  $792\text{ cm}^{-1}$ , und bei Hochauflösung zeigte sie die Isotopenfeinstruktur für Titan, wobei die Frequenzen um weniger als  $1\text{ cm}^{-1}$  von den  $\text{TiF}_2$  zugeordneten<sup>[6]</sup> abwichen. Nach unseren Ergebnissen in Verbindung mit den früheren massenspektrometrischen Daten rührt die Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{TiF}_3$  und nicht von  $\text{TiF}_2$  her.

Wir fanden weiterhin, daß frisch sublimiertes  $\text{TiF}_3$  (schnell auf ca.  $850^\circ\text{C}$  erhitzt) nach Matrixisolation im IR-Spektrum Banden bei  $740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiF}_3$ ) und  $792\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiF}_4$ ) annähernd gleicher Intensität gibt. Somit ist erwiesen, daß  $\text{TiF}_3$  bei Erhitzen sowohl disproportioniert als auch unverändert sublimiert, ein für Halogenide von Elementen in diesem Bereich des Periodensystems nicht unerwartetes Verhalten<sup>[9]</sup>.

Das für  $\nu_3$  von trigonal-planarem  $\text{TiF}_3$  (ohne die inplane-Deformation) berechnete Isotopenmuster gleicht in Intensitäten und Frequenzen dem bei einem Bindungswinkel von  $120^\circ$  für  $\text{TiF}_2$  berechneten. Für „ $\text{TiF}_2$ “ in einer Argonmatrix wurde ein Winkel von  $119.5^\circ$  berechnet<sup>[6]</sup>, während in Neon, wo mindestens zwei Positionen besetzt werden können, Winkel von  $125.4^\circ$  und  $123.4^\circ$  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<sup>[10]</sup> 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 „ $\text{TiF}_2$ “ war die Isotopenverschiebung zwischen  $^{46}\text{Ti}$  und  $^{50}\text{Ti}$  in Argon um  $2.1\text{ cm}^{-1}$  geringer als die für den linearen Fall berechnete Verschiebung (weshalb diese Beobachtungen ja auch so wichtig waren).  $\text{CaF}_2$  ist ein anderes Schlüsselmolekül, aber hier ist die Differenz zwischen der beobachteten Isotopenverschiebung ( $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  in Krypton) und der für ein lineares Molekül berechneten Verschiebung kleiner als  $1\text{ cm}^{-1}$ <sup>[15]</sup>.

Die Beobachtung der totalsymmetrischen Streckschwingung 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  $\nu_1$  und  $\nu_3$  führen<sup>[11]</sup>. Aber auch hier ist noch große Vorsicht

geboten, wie man anhand einiger eleganter Arbeiten von Lesiecki und Nibler et al.<sup>[12]</sup> 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.<sup>[13]</sup> zeigten aber, daß  $\text{ThCl}_4$  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  $\text{UO}_3$ <sup>[14]</sup> 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. Hemple, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6645; C. W. De Kock, D. A. Van Leirsberg, *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  $\text{TiF}_2$ : 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.

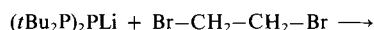
## $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{PBr}t\text{Bu}_2 \cdot \text{LiBr}$ und die Bildung von $t\text{Bu}_2\text{P}-\ddot{\text{P}}$

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

Während Komplexe mit terminalen Phosphandiyl(Phosphiniden)-Liganden – gebildet über Phosphol-Komplexe – wohlbekannt sind<sup>[1]</sup>, konnten freie Phosphinidene trotz

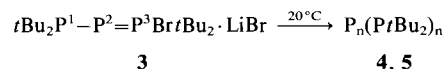
wiederholter Bemühungen bisher nicht gefaßt werden. So gelang ihre Bildung durch Dekomplexierung von Komplexen mit terminalen Phosphiniden-Liganden bisher nicht, und weder bei der Thermolyse von 7-Phosphanbornenen noch bei der von  $(\text{PMe})_5$ <sup>[2]</sup> konnten freie Phosphinidene nachgewiesen 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**<sup>[3]</sup> mit **2** gelbe, in Toluol lösliche Kristalle von **3** gebildet werden<sup>[4]</sup>. In der Formulierung von **3** als LiBr-Addukt ei-



**1**

**2**

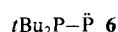


**3**

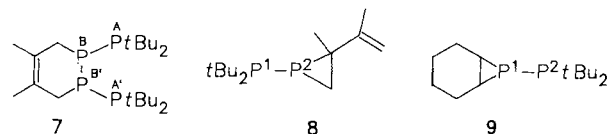
**4, 5**

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

Verbindung **3** zersetzt sich beim Erwärmen auf 20°C quantitativ in  $t\text{Bu}_2\text{PBr}$ , LiBr und die Cyclophosphane **4** ( $n=3$ ) und **5** ( $n=4$ )<sup>[9]</sup>. 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 Abfangreaktionen 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<sup>[10]</sup>. Die Zersetzung von **3** in Cyclohexen führt zu **9**<sup>[10]</sup>, 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<sup>[1]</sup>.

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

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

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.