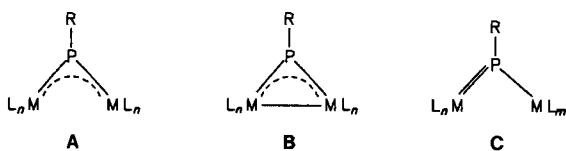


- C. J. Holwill, D. A. Rice, V. D. Runacles, persönliche Mitteilung) haben verzerrt quadratisch-pyramidale Strukturen. Wir glauben jedoch, daß  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$  der erste fünffach koordinierte, quadratisch-pyramidale  $d^0$ -Metallkomplex mit einer reinen  $\sigma$ -Bindung zum apicalen Liganden in der Gasphase ist.
- [17] Die SCF-MO-Berechnungen wurden mit dem MOLECULE-SWEDEN-Programmpaket durchgeführt: MOLECULE ist ein vektorisiertes Gauß-Integralprogramm, das von J. Almlöf geschrieben wurde. Bei SWEDEN handelt es sich um ein vektorisiertes SCF-Programm von P. Siegbahn, B. Ross, P. Taylor, A. Heiberg, J. Almlöf, S. R. Langhoff und D. P. Chong. Für die Antimonverbindung wurde ein Basisatz von (15,11,8) primitiven Gauß-Funktionen von A. Strömborg, O. Gropen, U. Wahlgren (*J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 181) mit zwei zusätzlichen diffusen d-Funktionen mit den Exponenten 0.20 und 0.05 verwendet, das auf  $\langle 6,5,4 \rangle$  kontrahiert wurde. Für C wurde ein (7,4)-Basisatz verwendet (F. B. van Duijneveldt, *IBM Technical Research Report No. RJ-945*, 1971), für H eine (3)-Basis (S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293), die auf  $\langle 3,2 \rangle$  bzw.  $\langle 2 \rangle$  kontrahiert wurden. Die Methylgruppen wurden in der experimentellen Geometrie fixiert. Die optimalen  $\text{Sb}-\text{C}_{eq}$ - und  $\text{Sb}-\text{C}_{ax}$ -Bindungslängen für das  $D_{3h}$ -symmetrische Modell betragen 219 bzw. 224 ppm.
- [18] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [19] Drei neuere Arbeiten über die Beteiligung äußerer d-Orbitale an Bindungen in hypervalenten Hauptgruppenelement-Verbindungen: A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1990**, *112*, 1434; A. Magnusson, *ibid.* **1990**, *112*, 7940.
- [20] R. Hultgren, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 891.

## Neuartige Phosphiniden-Zweikernverbindungen durch Dimerisierung der P-H-funktionellen Phospheniumkomplexe $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{W}=\text{PH}(\text{Mes})]$ ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )\*\*

Von Wolfgang Malisch\*, Ulrich-Andreas Hirth,  
Theresa A. Bright, Harald Käb, Teja Sebastian Ertel,  
Sabine Hückmann und Helmut Bertagnoli

Verschiedenartige terminale ( $\eta^1$ , linear oder gewinkelt)<sup>[1]</sup>, vor allem aber verbrückende Koordinationsformen ( $\mu^2$ – $\mu^4$ )<sup>[2]</sup> verdeutlichen die Ligandeneigenschaften von Phosphiniden  $\text{PR}$ . Die Mehrzahl der bekannten  $\mu^2$ -Phosphinidenkomplexe hat die offene Struktur **A**, in welcher das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Phosphoratom zwei 16-Elektronen-Metallkomplex-fragmente symmetrisch überbrückt ( $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ )<sup>[2a]</sup>). Seltener sind die Verbindungen des Typs **B** mit 15-Elektronen-Metallkomplex-fragmenten ( $\text{ML}_n = (\text{CO})_3\text{Co}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )), die als zusätzliches Strukturmerkmal eine Metall-Metall-Bindung aufweisen<sup>[2b]</sup>.



[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. U.-A. Hirth, Dr. T. A. Bright, Dr. H. Käb  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

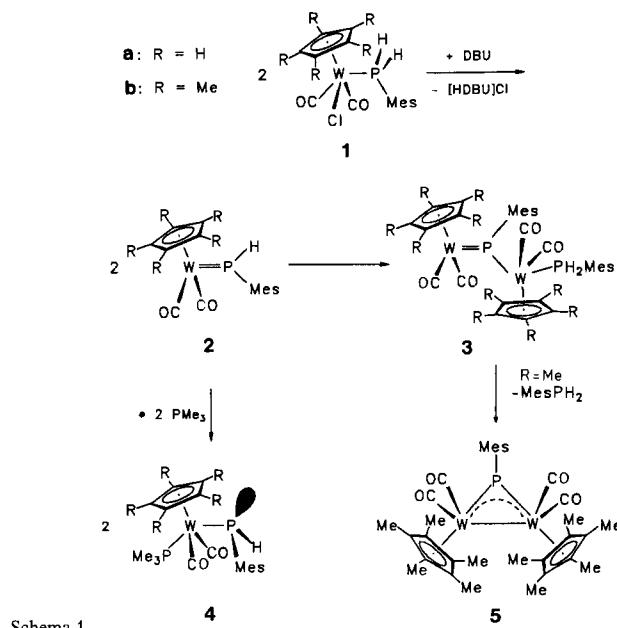
Prof. Dr. H. Bertagnoli<sup>[+]</sup>, Dr. T. S. Ertel,  
Dipl.-Chem. S. Hückmann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

[+] Neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

[\*\*] Phospheniumkomplexe, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. S. E. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. – 17. Mitteilung: A. Fried, W. Malisch, M. Schmeußer, U. Weis, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *64*, 441. – Die eingeführten Bezeichnungen Phosphiniden- und Phospheniumkomplex werden hier statt der wenig gebräuchlichen IUPAC-konformen Ausdrücke  $\lambda^2$ - bzw.  $\lambda^4$ -Phosphandiykomplex verwendet.

Bei Versuchen zur Synthese P-H-funktioneller Phosphoniumkomplexe  $[\text{L}_n\text{M}=\text{PH}(\text{R})]$  haben wir jetzt den neuartigen Strukturtyp **C** erhalten. Er zeigt die Koordination eines Phosphinidens an elektronisch inäquivalente Metalleinheiten, ein 15- und 17-Elektronen-Metallkomplexfragment, was die Bildung einer M-P-Einfach- und -Doppelbindung bedingt. Form **C** lässt sich daher auch als Metallophosphoniumkomplex auffassen<sup>[3]</sup>.

Zur Synthese der  $\text{H}(\text{R})\text{P}=\text{M}$ -Systeme gingen wir von den durch thermische Reaktion aus  $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_3\text{WCl}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) und  $\text{MesPH}_2$  ( $\text{Mes} = \text{Mesityl}$  (2,4,6-Trimethylphenyl)) verfügbaren Phosphankomplexen *cis*-**1a, b aus. Behandlung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Dichlormethan liefert spontan und nahezu quantitativ die Phosphinidenkomplexe **3a, b**. Die bei der Dehydrochlorierung von **1a, b** zunächst erwarteten Mesitylphospheniumkomplexe **2a, b** sind auch bei  $-78^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen; ihr Auftreten lässt sich aber anhand der zu den Metallophosphanen **4a, b** führenden Abspaltreaktionen mit  $\text{Me}_3\text{P}$  nachweisen (Schema 1).**



Schema 1.

**3a** und **3b** sind damit die Produkte einer Dimerisierung der Mesitylphospheniumkomplexe **2**, die mit der Addition einer P-H-Funktion an die W-P-Doppelbindung eine bislang unbekannte, unter ungewöhnlich milden Bedingungen ablaufende Art von M-P-Bindungsknüpfung beinhaltet.

Während **3a** thermisch sehr beständig ist und sich selbst beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  in Toluol nicht verändert, ist das  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Analogon **3b** nur bei tiefen Temperaturen stabil. Oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$  reagiert es unter Eliminierung von  $\text{MesPH}_2$  zum „geschlossenen“ Phosphinidenkomplex **5** (Typ **B**), womit der Form **C** Bedeutung als Zwischenstufe bei der Bildung von **5** zukommt.

Die Konstitution von **3a, b** folgt aus den spektroskopischen Befunden sowie einer Röntgenstrukturanalyse und einer EXAFS-Studie (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Sie ergibt sich zunächst aus der für Phosphoniumkomplexe typischen Tieffeldlage des NMR-Signals des Brückenphosphoratoms (**3a**:  $\delta^{31}\text{P} = 313.9$ , **3b**: 397.4) und den stark unterschiedlichen  $J^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten (**3a**: 485.3, 113.1, **3b**: 436.2, 135.6 Hz), die für eine W-P-Doppel- bzw. -Einfachbindung charakteristisch sind (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe **1a, b, 3a, b, 4a, b** und **5**.

<b>1a/1b:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR (36 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C): $\delta = -78.9/-67.9$ (s, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 269.4/271.1$ Hz). IR(Benzol): $\nu(\text{CO}) = 1964$ (vs), 1877 (s)/1945 (vs), 1863 (vs); $\nu(\text{PH}) = 2350$ (w)/2318 (w) $\text{cm}^{-1}$ .
<b>3a/3b:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR (36 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C): $\delta = 313.9/397.4$ (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 485.3/436.2$ , $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 113.1/135.6$ , $^2\text{J}(\text{P}, \text{W}, \text{P}) = 11.9/36.7$ Hz; $\text{W} = \text{P}$ , $-82.8/-60.8$ (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 225.0$ Hz/273.1 Hz; $\text{H}_2\text{PMes}$ ). IR(Benzol)/(Dichlormethan): $\nu(\text{CO}) = 1954$ (m), 1931 (m), 1898 (vs), 1882 (s), 1805 (m)/1943 (s), 1928 (s), 1864 (vs), 1845 (vs), 1807 (m); $\nu(\text{PH}) = 2319$ (w)/2320 (w) $\text{cm}^{-1}$ .
<b>4a/4b:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR (36 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ , 25 °C): $\delta = -157.6/-42.9$ (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 68.4/75.5$ , $^2\text{J}(\text{P}, \text{W}, \text{P}) = 39.1/42.1$ Hz; $\text{PH}(\text{Mes})$ ), $-13.5/-21.7$ (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 249.0/262.3$ , $^2\text{J}(\text{P}, \text{W}, \text{P}) = 39.1/42.1$ Hz; $\text{PMe}_3$ ). IR(Benzol): $\nu(\text{CO}) = 1913$ (m), 1837 (vs)/1902 (m), 1824 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>5:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR (36 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C): $\delta = 589.4$ (s, $^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 335.7$ Hz). IR(Pantan): $\nu(\text{CO}) = 1927$ (m), 1867 (vs) $\text{cm}^{-1}$ .

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** zeigt eine trigonal-planare Koordination am P1-Atom (Winkelsumme 360°) mit dem größten Winkel zwischen den beiden Metallkomplexfragmenten ( $\text{W1-P1-W2} = 137^\circ$ )<sup>[4]</sup> und einer kurzen W1-P1-Bindung von 2.28 Å Länge, die mit der von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{P}(t\text{Bu})_2]$  übereinstimmt (Abb. 1)<sup>[3]</sup>. Mit dem W2-

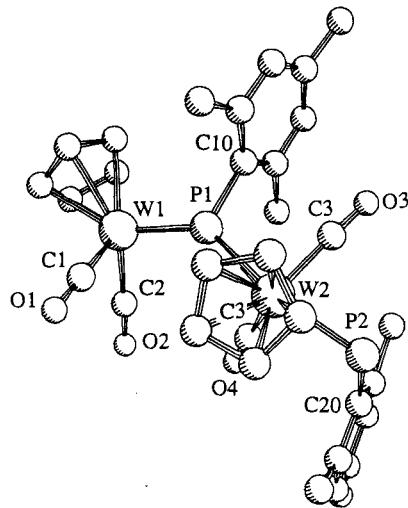


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-P1 2.28(3), W2-P1 2.55(3), W2-P2 2.44(3), P1-C10 1.845(4); W1-P1-C10 113.2(3), W2-P1-C10 110.1(3), W1-P1-W2 136.65(8).

P1-Abstand von 2.55 Å liegt erstmals ein Wert für eine  $\text{P}(\text{sp}^2)$ -W-Einfachbindungsstrecke vor. Der Abstand von W2 zum Phosphoratom des  $\text{MesPH}_2$ -Liganden (2.44 Å) ist im erwarteten Bereich. Die durch W2-P1-C10 festgelegte Ebene ist aus sterischen Gründen aus der für eine Metall-d- $\pi$ -Phosphor-p- $\pi$ -Wechselwirkung optimalen, orthogonalen Stellung zum Cp-Liganden an W1 ausgelenkt ( $\text{Cp}_2\text{W1-P1-C10} = -7.77$ ,  $\text{Cp}_2\text{W1-P1-W2} = -170.08^\circ$ ). Zu dieser Ebene steht die Mesylgruppe nahezu senkrecht (W1-P1-C10-C11 = 87.7°).

Die EXAFS-Untersuchung von **3a** in Lösung (Abb. 2) ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturdaten<sup>[5]</sup>. In Benzol lassen sich drei Arten von W-P-Abständen nachweisen, deren Werte 2.33, 2.48 und 2.67 Å denen der Abstände W1-P1, W2-P2 bzw. W2-P1 im Kristall entsprechen. Zusätzlich können als Abstände von Liganden zum Wolframzentrum die der Carbonyleinheit mit 1.91 (W-C) und 3.17 (W-(Carbonyl)O) und der Cp-Einheit mit 2.37 Å identifiziert werden (im Kristall: 1.90–1.97, 3.08–3.11 bzw. 2.28–2.34 Å). Diese Studie zeigt die Fähigkeit der EXAFS-

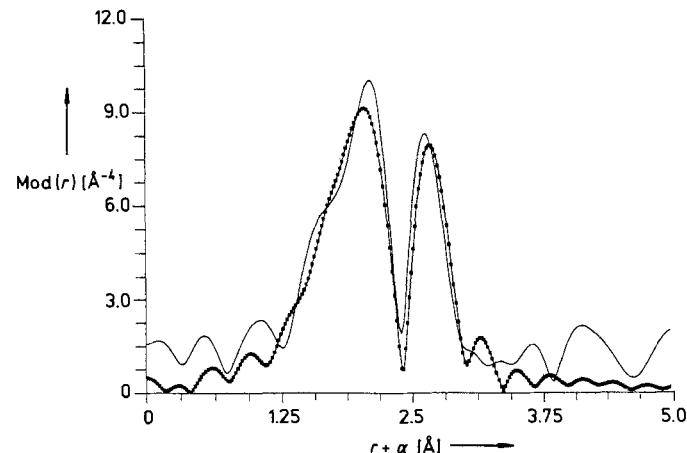


Abb. 2. Fourier-transformierte  $k^3 X(k)$ -Funktion von **3a** (durchgezogene Linie) und das Fourier-transformierte Resultat der Anpassung (■).

Spektroskopie, zwischen unterschiedlichen Abständen gleicher Absorber-Rückstreuer-Paare zu unterscheiden<sup>[6]</sup>, so daß damit eine strukturelle Charakterisierung nur in Lösung existenter Komplexe mit unterschiedlichen M-P-Abständen möglich ist.

Die M=P-Einheit der hier vorgestellten Phosphinidenkomplexe ist ein reaktives Zentrum, dessen Eignung zum Aufbau von Metallacyclen und Clusterverbindungen über Cycloadditionen wir momentan untersuchen.

#### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

**1a/1b:** Eine Suspension von 857 mg (2.33 mmol)  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$ /1.735 g (3.96 mmol)  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{WCl}]$  in 20 mL Methylcyclohexan wird mit 355 mg (2.33 mmol)/603 mg (3.96 mmol)  $\text{MesPH}_2$  versetzt und 3 h/5 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird entstandenes **1a/1b** abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 964 mg (84%)/1.905 g (85%), orangefarbener Kristallpulver,  $\text{Fp} = 111$  °C (Zers.)/127 °C (Zers.).

**3a:** Eine Lösung von 222 mg (0.45 mmol) **1a** in 20 mL Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 69 mg (0.45 mmol) DBU versetzt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen, unlösliches abgetrennt und das Filtrat säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 15 × 2 cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, neutral; Toluol). Aus der ersten dunkelgrünen Fraktion erhält man **3a** nach Abziehen des Solvens im Vakuum. Ausbeute 177 mg (86%), grüner Kristallpulver,  $\text{Fp} = 145$  °C.

**3b:** Eine Lösung von 135 mg (0.24 mmol) **1b** in 20 mL Dichlormethan wird bei  $-78$  °C mit 36 mg (0.24 mmol) DBU versetzt. Oberhalb von  $-40$  °C erfolgt Umwandlung zu  $\text{MesPH}_2$  und **5**, die bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min quantitativ ist.

**4a/4b:** Eine Lösung von 254 mg (0.52 mmol) **1a**/254 mg (0.45 mmol) **1b** und 40 mg (0.52 mmol)/35 mg (0.45 mmol) Trimethylphosphan in 10 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 79 mg (0.52 mmol)/68 mg (0.45 mmol) DBU versetzt. Nach Abtrennen von unlöslichem, Einengen des Filtrats auf 2 mL und säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 10 × 2 cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, neutral; **4a**: Toluol, **4b**: Toluol/Ether) isoliert man **4a/4b** aus der hellgelben Fraktion nach Abziehen des Solvens im Vakuum. Ausbeute 235 mg (85%)/196 mg (72%), hellgelbes/zitronengelbes Kristallpulver,  $\text{Fp} = 128$  °C/126 °C.

Eingegangen am 9. Mai 1992 [Z 5335]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 143733-37-3; **1b**, 143733-38-4; **3a**, 143733-39-5; **3b**, 143733-40-8; **4a**, 143744-99-4; **4b**, 143733-42-0; **5b**, 143733-41-9;  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$ , 12128-24-4;  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{WCl}]$ , 89916-32-5;  $\text{MesPH}_2$ , 68357-98-2.

[1] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1287; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275; c) A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6734.

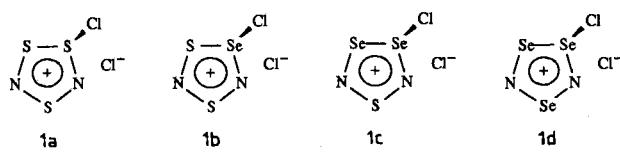
[2] a) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. Pakulski, *Organometallics* **1988**, 7, 309; c) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 743; d) H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 169.

- [3] a) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 92; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **3a** ( $C_{32}H_{34}O_4P_2W_2$ ):  $M_r = 912.27$ ; grüne Kristalle ( $0.20 \times 0.10 \times 0.15$  mm); triklin; Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2);  $a = 9.24(1)$ ,  $b = 10.63(1)$ ,  $c = 18.88(2)$  Å,  $\alpha = 74.842(1)$ ,  $\beta = 78.453(1)$ ,  $\gamma = 71.288(2)$ °;  $V = 1.682(4)$  nm $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.801$  g cm $^{-3}$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 71.08$  cm $^{-1}$ ; Vierkreisdiffraktometer-CAD4-Enraf-Nonius (Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, MoK $\alpha$ ), 4923 unabhängige Reflexe ( $1.8^\circ < \theta < 23^\circ$ ), davon 4325 mit  $I > 3\sigma(I)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (389 Parameter) verwendet; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt;  $R = 0.031$  ( $R_w = 0.036$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Das EXAFS-Experiment wurde am Meßstand RÖMO II (HASYLAB am DESY Hamburg) in Transmission an der W-LIII-Kante an einer 0.08 m Lösung von **3a** unter Schutzgasatmosphäre mit einer Flüssigkeitsschichtdicke von 115 µm unter Verwendung eines Si-311-Kristallmonochromators, die Energiekalibrierung mit einer 4 µm dicken Wolframfolie durchgeführt. Die experimentellen Daten der Referenzsubstanz wurden mit Gauß-Funktionen verschiedener Halbwertsbreiten gefaltet und aus dem Schnittpunkt der so erhaltenen Kurven die Kantenlage bestimmt. An den Vorkantenbereich wurde eine Victoreen-Funktion im Bereich von 10000.0 bis 10175.0 eV angepaßt. Der Untergrund  $\mu_0(E)$  wurde mit einer Smoothing-Spline-Routine bestimmt, die auf das mit einer Gauß-Funktion der Halbwertsbreite 24.0 eV gefaltete Spektrum angewandt wurde und die so erhaltene, mit  $k^3$  gewichteten Strukturfunktion  $k^3 X(k)$  im Bereich von 2.8 bis 12.8 Å $^{-1}$  Fourier-transformiert; B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1986; D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York, 1988; T. S. Ertel, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, H. Bertagnoli, *Appl. Spectrosc.*, im Druck.
- [6] Rücktransformation der Bereiche von 1.26 bis 2.40 Å, von 2.40 bis 3.20 Å und von 1.26 bis 3.20 Å in den Impultraum und Anpassung der theoretischen EXAFS-Formel an das Experiment mit theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen liefert die Beiträge einzelner Rückstreuer; dies sind der Abstand  $r$  (Å), die Koordinationszahl  $N$  und der Debye-Waller-Faktor  $\sigma$  (Å) (A. G. McKale, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3763): W1-P1:  $r = 2.33$ ,  $N = 0.49$ ,  $\sigma = 0.508$ ; W2-P2:  $r = 2.48$ ,  $N = 1.56$ ,  $\sigma = 0.0551$ ; W2-P1:  $r = 2.67$ ,  $N = 0.39$ ,  $\sigma = 0.0708$ ; W1-C1,2 und W2-C3,4:  $r = 1.91$ ,  $N = 1.06$ ,  $\sigma = 0.0545$ ; W1-C5,9 und W2-C30-34:  $r = 2.37$ ,  $N = 2.27$ ,  $\sigma = 0.1497$ ; W1-O1,2 und W2-O3,4:  $r = 3.17$ ,  $N = 2.78$ ,  $\sigma = 0.0390$ ; W1-C18:  $r = 3.44$ ,  $N = 1.87$ ,  $\sigma = 0.1099$ .

## Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ein neuartiges Selen-Stickstoff-Chlorid: „Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub>“ nochmals untersucht\*\*

Von Jari Siivari, *Tristram Chivers\** und Risto Laitinen

Das Fehlen gut zugänglicher Selen-Stickstoff-Reagentien hat die Entwicklung einer reichhaltigen Selen-Stickstoff-Chemie verhindert<sup>[1]</sup>. So ist beispielsweise das Selen-Analogon des nützlichen Synthesebausteins S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1a**<sup>[2]</sup> nicht bekannt; die gemischten Schwefel-Selen-Stickstoff-Chloride S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1b**<sup>[3]</sup> und SSe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1c**<sup>[4]</sup> konnten dagegen kürzlich strukturell charakterisiert werden.



[\*] Prof. T. Chivers, J. Siivari

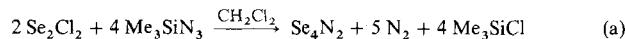
Department of Chemistry  
The University of Calgary  
Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)

Prof. R. Laitinen

Department of Chemistry, University of Oulu (Finnland)

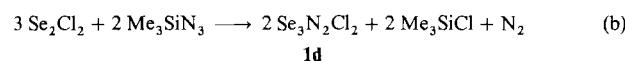
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Science and Engineering Research Council und von der Academy of Finland gefördert. J. S. ist Austauschstudent, der an der University of Calgary seine Doktorarbeit anfertigt, und er wird von der Neste Oy Foundation, Espoo, Finnland, unterstützt.

1991 berichteten Dehnische et al. über die Herstellung von Tetraselendinitrid, das sie gemäß Gleichung (a) erhielten und

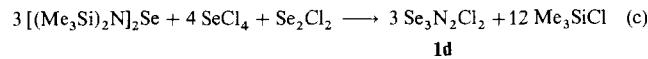


das als schwarzes Pulver anfiel. Die Identifizierung von Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> basierte lediglich auf einem Vergleich der IR-Spektren mit denen des strukturell charakterisierten Schwefel-Analogs *cyclo*-1,3-S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, das als sechsgliedriger Ring in Halbsessel-Konformation vorliegt<sup>[7, 8]</sup>, und auf einem Vergleich mit den auf 3-21-G\*-Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen<sup>[5]</sup>. Es wurde auch über die Bildung von 2:1- und 1:1-Addukten von Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> mit SnCl<sub>4</sub> bzw. TiCl<sub>4</sub><sup>[9]</sup> berichtet. Diese Addukte wurden IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> soll bis 80 °C stabil sein<sup>[5]</sup>, was uns unverträglich schien mit den leichten thermischen Zersetzung von Diiminoselanen RN=Se=NR (R = *t*Bu<sup>[10]</sup>, SiMe<sub>3</sub><sup>[11]</sup>) oberhalb 0 °C. Diese Befunde und unser Interesse an Heterocyclen des Typs Se<sub>x</sub>S<sub>4-x</sub>N<sub>2</sub> ( $x = 1-4$ ) waren für uns nun Anlaß, Reaktion (a) erneut zu untersuchen. Die von Dehnische et al. als Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> formulierte Verbindung erwies sich hierbei als Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d**. Wir beschreiben auch einen alternativen Zugang zu diesem neuartigen Selen-Stickstoff-Chlorid.

Die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Dieselendichlorid wurde wie beschrieben<sup>[5]</sup> durchgeführt, wobei wir ebenfalls ein unlösliches, schwarzes Pulver erhielten, dessen IR-Spektrum mit dem von Dehnische et al. publizierten<sup>[5]</sup> in guter Übereinstimmung war. Die Unlöslichkeit des schwarzen Pulvers in organischen Lösungsmitteln und in flüssigem SO<sub>2</sub> sowie die Gefahr von Explosionen<sup>[13]</sup> erschwerte seine Charakterisierung mit spektroskopischen Methoden, beispielsweise mit der NMR-Spektroskopie, sehr. Eine vollständige Elementaranalyse war jedoch eher mit der Formel Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als mit Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> in Übereinstimmung zu bringen<sup>[14, 15]</sup>. Wird ferner die Reaktion mit den in Gleichung (a) angegebenen molaren Verhältnissen durchgeführt, so tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats ein Signal von nicht umgesetztem Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> ( $\delta = 0.26$ ) auf. Unter den in Gleichung (b) angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen



reagiert Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> vollständig ab, und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigt nur noch ein Signal von Me<sub>3</sub>SiCl ( $\delta = 0.41$ ). Die Ausbeute an Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d** (gef.: Cl 19.75, Se 70.00 %) beträgt nach einer Reaktionsdauer von 16 h ungefähr 70 %. Analysenreines **1d** kann auch in hoher Ausbeute durch Umsetzung von Bis [bis(trimethylsilyl)amino]selan<sup>[17]</sup> mit einer Mischung von Selenhalogeniden als Synthesäquivalent von „SeCl<sub>3</sub>“ in Dichlormethan hergestellt werden [Gl. (c)]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigt nur ein



Signal für Me<sub>3</sub>SiCl ( $\delta = 0.39$  C). Die IR-Spektren der Produkte aus den Umsetzungen (a), (b) und (c) sind identisch. Mit der Synthese von Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d** ist die Reihe **1a**–**1d**, in der sukzessive die Schwefelatome in **1a** durch Selenatome ersetzt werden, vollständig. Obwohl die Strukturen von **1b** und **1c** im Formelbild ionisch dargestellt sind, ist anzumerken, daß