

- Dembeck, K. Witzgall, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1068; K. Narasaka, N. Saito, Y. Hayashi, H. Ichida, *Chem. Lett.* **1990**, 1411; J. A. Soderquist, E. I. Miranda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10078, zit. Lit.
- [2] H. Sakurai, Y. Nakadaira, H. Tobita, T. Ito, K. Toriumi, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 300; H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *ibid.* **1982**, 104, 4288; H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1987**, 301; H. Sakurai, K. Ebata, K. Sakamoto, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *ibid.* **1988**, 965.
- [3] Eine andere Klasse von Tetrakis(organosilyl)ethene, bei denen C-Atome der C=C-Bindung Teil eines Cyclus sind, wurde bereits synthetisiert und Photoelektronen- sowie ESR-spektroskopisch untersucht: H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 699; G. Fritz, E. Matern, H. Bock, G. Brähler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 173.
- [4] Y. Ito, M. Suginome, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1948; M. Murakami, H. Oike, M. Sugawara, M. Suginome, Y. Ito, *Tetrahedron* **1993**, 49, 3933.
- [5] Kürzlich wurde unsere Methode der intramolekularen Bissilylierung mit $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{Isocyanid}$ unter hohem Druck erfolgreich zur Synthese von 2,2',5,5'-Tetrasila-1,1'-bicyclopentyliden eingesetzt: M. Ichinohe, A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *65th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, März 1993.
- [6] 3: monoklin, $P2_1/c$, $a = 17.258(6)$, $b = 9.533(4)$, $c = 12.115(6)$ Å, $\beta = 93.13(3)^\circ$, $V = 1990(1)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å, $T = 203$ K, MAC-Science-MXC18-Diffraktometer. Lösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese (CRYSTAN-Programmpaket); $R = 0.046$, $R_w = 0.076$ für 3228 Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Bei 1 b beträgt der kleinste Abstand zwischen den Methylkohlenstoffatomen der vicinalen Organosilylgruppen 325 pm [2]. Übersicht zu sterisch überfüllten Molekülen: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.
- [8] Die Absorption ist möglicherweise einem $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuschreiben, der wegen der geringfügigen Abweichung der Si-C- σ -Bindung von der Planarität erlaubt ist: A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1990**, 539.
- [9] J. Hibino, S. Nakatsukasa, K. Fugami, S. Matsubara, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6416.
- [10] Da eine größere bathochrome Verschiebung bei einem verdrehten Tetrakis(organosilyl)ethen 1 auftritt [2], ist die Verschiebung der Absorption bei Diederwinkeln im Bereich von $30-53^\circ$ mit Sicherheit von der Verdrehung beeinflusst.

Synthese und Struktur von Bis(tri-*tert*-butylphenyl)-iminohalogenphosphoranen $\text{X}-\text{P}(=\text{N}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ **

Von Alexander Ruban, Martin Nieger und Edgar Niecke*

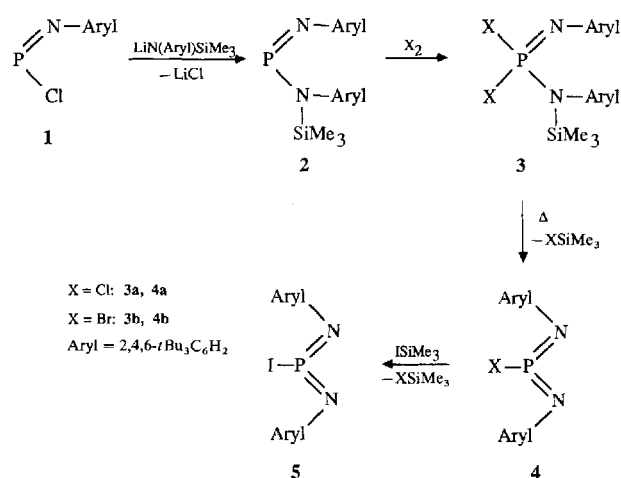
Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung einer stabilen Phosphor(v)-Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom^[1] hat zu einer stürmischen Entwicklung in der Chemie dieser und strukturell verwandter Phosphorverbindungen geführt^[2]. Eine Sonderstellung kommt aufgrund ihres Synthesepotentials den Halogenphosphoranen zu, die in stabiler^[3] Form bislang nur vom Bis(methylen)phosphoran-System erhalten werden konnten^[2c].

Versuche, durch N_2 -Eliminierung aus Halogen-4,5-dihydro-1*H*-tetraazaphospholen $\text{X}-\text{PN}(\text{Aryl})\text{N}=\text{NN}(\text{Alkyl})$ zu kinetisch stabilisierten Halogenbis(imino)phosphoranen

$\text{XP}[\text{N}(\text{Alkyl})]=\text{N}(\text{Aryl})$ zu gelangen, haben gezeigt, daß der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest als Arylsubstituent in Verbindung mit einem sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten die Produkte nicht hinreichend gegenüber Folgereaktionen stabilisieren kann^[4]. Wie wir nun fanden, unterbindet erst die Einführung eines zweiten Arylsubstituenten eine koordinative Absättigung des reaktiven Phosphorzentrums.

Umsetzung von (Arylimino)chlorphosphan^[5] 1 mit $\text{LiN}(\text{Aryl})\text{SiMe}_3$ zum Aryl(silyl)amino(arylimino)phosphan 2 (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) und anschließende Halogenaddition (X = Cl, Br) führt zu den Dihalogenphosphoranen 3a^[6], b. Aus diesen erhält man thermisch (110 °C) unter Abspaltung von Halogentrimethylsilan die Bis(arylimino)halogenphosphorane 4a, b. Br/I-Austausch in 4b mit Me_3SiI liefert das Iodderivat 5. Sämtliche Verbindungen lassen sich rein in Form farbloser bis orangeroter Feststoffe isolieren und können anhand ihrer analytischen, NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten zweifelsfrei charakterisiert werden. Darüber hinaus wurde die Molekülstruktur^[7] von 5 im Festkörper bestimmt.



Wie in allen strukturell untersuchten Bis(ylen)phosphoranen^[2] ist das Phosphoratom trigonal-planar umgeben ($\Sigma \approx 359.9^\circ$; Abb. 1). In dieser Ebene liegen ebenfalls die mit den Iminstickstoffatomen verknüpften Kohlenstoffatome der *t*Bu₃C₆H₂-Substituenten, wobei die beiden Phenylringe orthogonal zum zentralen NPN- π -Bindungssystem angeordnet sind. Die *exo/exo*-Konformation des CNPNC-Gerüsts^[8] in 5 wurde noch nie bei Verbindungen dieses Typs beobachtet; sie ist jedoch in Einklang mit einer ab-initio-Berechnung an der Stammverbindung $\text{Cl}-\text{P}(=\text{NH})_2$ ^[9], die auch die relativ kleinen N-P-N-Winkel ($121.9(2)^\circ$) in 5 erklärt. Diese Konformation führt im Festkörper über die Bildung schwacher $\text{I} \cdots \text{N}$ -Kontakte^[10] (343 pm) zu einer Kettenanordnung der Moleküle (Abb. 2). Der P-I-Abstand (239.4(3) pm)

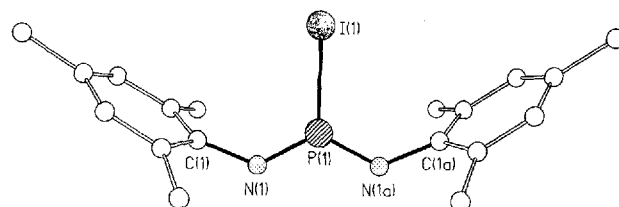


Abb. 1. Struktur des Bis(imino)phosphorans 5 im Kristall (ohne periphere Methylgruppen). Wichtige Bindungslängen [pm], -winkel $^\circ$ und Torsionswinkel $^\circ$: P(1)-I(1) 239.4(3), P(1)-N(1) 152.5(4), N(1)-C(1) 142.1(7); I(1)-P(1)-N(1) 119.0(2), N(1)-P(1)-N(1a) 121.9(2), P(1)-N(1)-C(1) 127.1(4); I(1)-P(1)-N(1)-C(1) $-1.1(5)$, N(1a)-P(1)-N(1)-C(1) 178.9(5).

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735-327

Dr. A. Ruban
Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften
252660 Kiew (Ukraine)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. Ruban dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

ist signifikant kürzer als im vergleichbaren Bismethylenphosphoran (253 pm in $\text{I-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[11]), was durch eine Erhöhung der positiven Partialladung am P-Atom im Vergleich zu der im Bismethylenphosphoran-System erklärt werden kann^[12]. Die P-N- (152.5(4) pm) und N-C-Abstände (142.1(7) pm) sowie der Winkel C-N-P (127.1(4)°) entsprechen typischen Strukturmerkmalen von Bis(imino)phosphoranen^[2b].

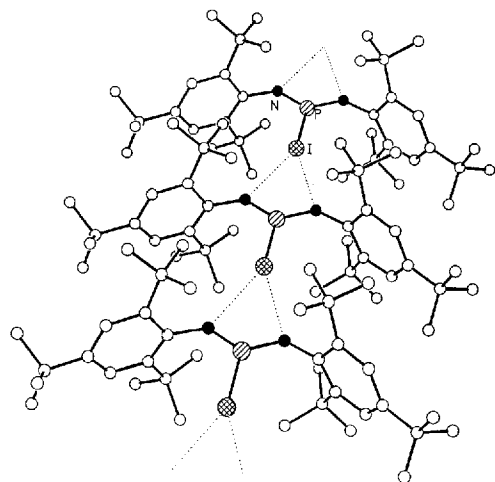


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur des Bis(imino)phosphorans **5**. Wichtige intermolekulare Abstände und Winkel: $I \cdots N$ 343 pm; $N \cdots I \cdots N$ 46°

Die Äquivalenz der Resonanzsignale der beiden $t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Reste in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4** und **5** belegt deren monomeren Aufbau in Lösung. Die für Bis(imino)phosphorane ungewöhnliche Abschirmung des Phosphorkerns^[13] im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -18.5$ (**4a**), -30.2 (**4b**), -42.9 (**5**)) läßt sich zwanglos durch eine hohe positive Partialladung am P-Atom^[12] erklären. Inwieweit die *exo/exo*-Konformation ebenfalls zur Abschirmung des ^{31}P -Kerns beiträgt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Experimentelles

2: Eine Lösung von **1** (20 mmol) in 50 mL THF wird unter Rühren und Kühlung (-30°C) mit der äquimolaren Menge $\text{LiN}(\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{SiMe}_3$ gelöst, in 40 mL THF, versetzt und unter Rühren auf 25°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand in 40 mL Hexan aufgenommen, LiCl durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird eingedunstet und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 82%, Smp. $168-170^{\circ}\text{C}$. ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = 318.1$; ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = -0.44$ (s, 2H, SiMe_3), 1.27, 1.42 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.59, 1.73 (s, 18H, *o*-t-Bu), 7.59, 7.64 (s, 2H, C_6H_5).

3a [3b]: Eine Lösung von **2** (20 mmol) in 70 mL CH₂Cl₂ wird bei –30 °C mit der äquimolaren Menge Cl₂ [Br₂], gelöst in 30 mL CH₂Cl₂, versetzt. Man läßt unter Rühren auf 25° erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Rückstand wird in 100 mL *n*-Hexan aufgenommen und bei –80 °C zur Kristallisation gebracht. Ausb.: 58 % [74 %], Smp. 74 °C (Zers.) [62 °C]. ³¹P-NMR (THF): δ = –75.2 [–81.4]; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.54 [0.62] (s, 9H, SiMe₃), 1.27 [1.27], 1.34 [1.35] (s, 9H, *p*-tBu), 1.43 [1.42], 1.66 [1.71] (s, 18H, *o*-tBu), 7.43 [7.43] (d, J_{HP} = 3.86 Hz [4.58 Hz], C₆H₂), 7.57 [7.58] (d, J_{HP} = 1.59 Hz [0.9 Hz], C₄H₃).

4a [4b]: Eine Lösung von 10 mmol **2a** [**2b**] in 50 mL Toluol wird für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 25° im Vakuum abgezogen und der verbleibende feste Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 66% [82%], Smp. 156–159 °C [194–196 °C]. ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 1.30 [1.31] (s, 9H, *p*-tBu), 1.66 [1.69] (s, 18H, *o*-tBu), 7.55 [7.74] (d, J_{mp} = 4.40 Hz [4.36 Hz], C₆H), 6.62; MS (70 eV): 584 (M⁺, 9%) [628 (M⁺, 56%), 290 (tBu, C₆H₂NP⁺, 100%) [290 (tBu, C₆H₂NP⁺, 100%).

5: Eine Lösung von **2a** oder **2b** (10 mmol) in 15 mL Benzol wird mit einem geringen molaren Überschuss an LiSiMe_3 versetzt und 1 h bei 25° gerührt. Das Lösungsmittel und das Halogensalogen werden im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand aus wenig THF umkristallisiert. Ausbeut.: 92%. Smp. 161–164 °C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.32 (s, 9H, *p*-tBu), 1.78 (s, 18H, *o*-tBu), 7.54 (d, J_{HP} = 4.28 Hz, C_6H_2); MS (70 eV): 675 (M^+ , 51%), 290 ($\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NP}^+$, 100%).

Eingegangen am 12. Mai 1993 [Z 6079]

- [1] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 585; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123; S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 261.
- [2] a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) E. Niecke, D. Gudat in [2a], S. 392–404, zit. Lit.; c) R. Appel in [2a], S. 367–374, zit. Lit.; d) H. Heydt in [2a], S. 375–391, zit. Lit.; e) M. Yoshifuji in [2a], S. 411–414, zit. Lit.; f) M. Meisel in [2a], S. 415–442, zit. Lit.; g) G. Bertrand in [2a], S. 443–454, zit. Lit.; h) J.-P. Majoral in [2a], S. 455–461, zit. Lit.
- [3] Halogen(dichalogen)phosphorane, Cl–P(O,S)₂, sind als hoch instabile Verbindungen bekannt: R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, M. Lakenbrink, S. Schunk, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3596–3602; M. Meisel, H. Bock, B. Soluki, M. Kramer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1378–1381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1373–1377.
- [4] E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2329–2333.
- [5] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [6] Als Nebenprodukt (17 %) entsteht durch Folgereaktion von **2a** mit Chlor als Iminophosphoran, (tBu)₃C₄H₉N=P(Cl)₂N=C(CtBuCH₂)C(RtBu)Cl. Schmp. 126–128 °C; ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = 74.1. Röntgenstrukturanalyse von C₃₆H₅₈N₂PCl₃ [7b]: rote Kristalle, Kristalldimensionen 0.3 × 0.4 × 0.5 mm; M_r = 656.2; Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), a = 1025.0(1), b = 1205.0(1), c = 1642.7(1) pm, α = 69.71(1)°, β = 85.07(1)°, γ = 88.43(1)°, V = 1.896 nm³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.15 g cm⁻³, μ(MoK_α-Strahlung) = 0.31 mm⁻¹; 5940 symmetrieunabhängige Reflexe (2θ_{max.} = 48°), davon 4674 Reflexe mit F > 3σ(F) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (379 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; R = 0.045 (R_w = 0.047, w⁻¹ = σ²(F) + 0.0004 F²) (Auswahl): P=N 149.2(2), P-N 162.4(3), P-Cl1 204.0(1), P-Cl2 206.1(1), N=C 128.8(4).
- [7] a) Röntgenstrukturanalyse von **4** (C₃₆H₅₈N₂PI): orange Kristalle, Kristalldimensionen 0.15 × 0.25 × 0.40 mm; M_r = 676.7; Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 2021.2(6), b = 629.4(1), c = 2992.3(16) pm, β = 102.55(3)°, V = 3.716 nm³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.21 g cm⁻³, μ(MoK_α-Strahlung) = 0.92 mm⁻¹; 2413 symmetrieunabhängige Reflexe (2θ_{max.} = 45°), davon 1761 Reflexe mit F > 4σ(F) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (182 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; R = 0.050 (R_w = 0.051, w⁻¹ = σ²(F) + 0.0010 F²). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57372, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Für Bis(imino)phosphorane war bislang nur die *endo/endo*-Konformation bekannt: E. Niecke, D. Gudat in [2a], S. 392–404.
- [9] W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 576–580.
- [10] Zur Bildung einer Kettenstruktur durch 1...N-Kontakte vgl. z.B. E. O. Schlemper, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 419–424.
- [11] V. Romanenko, L. S. Kachkovskaja, M. I. Povolotskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 958–969.
- [12] Herrn Prof. P. von R. Schleyer, Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für die Überlassung der Ergebnisse einer Populationsanalyse an Cl–P(=NH)₂ und I–P(=NH)₂.
- [13] K. Karaghiosoff in [2a], S. 463–471, zit. Lit.

Ein neuer Parawolframat-Typ**

Von *Hans Hartl**, *Rosemarie Palm* und *Joachim Fuchs*

Ob Hexawolframat-Ionen in angesäuerten Wolframatlösungen existieren, wird bereits seit 65 Jahren diskutiert^[1]; in Substanz wurde bislang kein Salz mit einem solchen Anion, $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ oder $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-}$, erhalten.

Verfolgt man die zunehmende Ansäuerung einer Alkalimetallwolframatlösung mit physikalischen Meßmethoden (z.B. Potentiometrie, Konduktometrie)^[2], so beobachtet man eine deutliche Stufe im ermittelten Kurvenverlauf nach

[*] Prof. Dr. H. Hartl, R. Palm, Prof. Dr. J. Fuchs
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.