

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

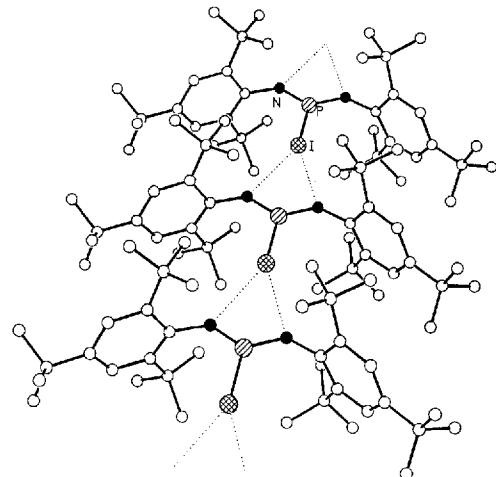


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur des Bis(imino)phosphorans 5. Wichtige intermolekulare Abstände und Winkel: I···N 343 pm; N···I···N 46°.

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

### Experimentelles

2: Eine Lösung von 1 (20 mmol) in 50 mL THF wird unter Rühren und Kühlung ( $-30^\circ\text{C}$ ) mit der äquimolaren Menge  $\text{LiN}(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{SiMe}_3$ , gelöst in 40 mL THF, versetzt und unter Rühren auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand in 40 mL Hexan aufgenommen,  $\text{LiCl}$  durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird eingeeignet und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 82%, Smp. 168–170°C.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 318.1$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.44$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.27, 1.42 (s, 9 H,  $p$ -*t*Bu), 1.59, 1.73 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.59, 7.64 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). **3a** [3b]: Eine Lösung von 2 (20 mmol) in 70 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge  $\text{Cl}_2[\text{Br}_2]$ , gelöst in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt. Man läßt unter Rühren auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Rückstand wird in 100 mL *n*-Hexan aufgenommen und bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Ausb.: 58% [74%], Smp. 74°C (Zers.) [ $62^\circ\text{C}$ ].  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF):  $\delta = -75.2$  [ $-81.4$ ];  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.54$  [0.62] (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.27 [1.27], 1.34 [1.35] (s, 9 H,  $p$ -*t*Bu), 1.43 [1.42], 1.66 [1.71] (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.43 [7.43] (d,  $J_{\text{HP}} = 3.86$  Hz [4.58 Hz],  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.57 [7.58] (d,  $J_{\text{HP}} = 1.59$  Hz [0.9 Hz],  $\text{C}_6\text{H}_2$ ).

**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  $25^\circ\text{C}$  im Vakuum abgezogen und der verbleibende feste Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb.: 66% [82%], Smp. 156–159°C [194–196°C].  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 1.30$  [1.31] (s, 9 H,  $p$ -*t*Bu), 1.66 [1.69] (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.55 [7.74] (d,  $J_{\text{HP}} = 4.40$  Hz [4.36 Hz],  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); MS (70 eV): 584 ( $M^+$ , 9%), 628 ( $M^+$ , 56%), 290 ( $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NP}^+$ , 100%) [290 ( $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NP}^+$ , 100%)].

**5:** Eine Lösung von 2a oder 2b (10 mmol) in 15 mL Benzol wird mit einem geringen molaren Überschuß an  $\text{SiMe}_3$  versetzt und 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel und das Halogensilan werden im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand aus wenig THF umkristallisiert. Ausb.: 92%, Smp. 161–164°C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 9 H,  $p$ -*t*Bu), 1.78 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.54 (d,  $J_{\text{HP}} = 4.28$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); MS (70 eV): 675 ( $M^+$ , 51%), 290 ( $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NP}^+$ , 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. Yoshihiji 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(dichalcogen)phosphorane,  $\text{Cl}-\text{P}(\text{O,S})_2$ , 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 Göppen, *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 das Iminophosphoran,  $(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}=\text{P}(\text{Cl}_2)\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ . Schmp. 126–128°C;  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 74.1$ . Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}\text{Cl}_3$  [7b]: rote Kristalle, Kristalldimensionen  $0.3 \times 0.4 \times 0.5$  mm;  $M_r = 656.2$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1025.0(1)$ ,  $b = 1205.0(1)$ ,  $c = 1642.7(1)$  pm,  $\alpha = 69.71(1)$ ,  $\beta = 85.07(1)$ ,  $\gamma = 88.43(1)$  $^\circ$ ,  $V = 1.896$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}-\text{Strahlung}) = 0.31$  mm $^{-1}$ ; 5940 symmetrieeinabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$ ), davon 4674 Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (379 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R = 0.045$  ( $R_w = 0.047$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$ ) (Auswahl):  $\text{P} = 149.2(2)$ ,  $\text{P}-\text{N} = 162.4(3)$ ,  $\text{P}-\text{Cl}1 204.0(1)$ ,  $\text{P}-\text{Cl}2 206.1(1)$ ,  $\text{N}=\text{C} 128.8(4)$ .
- [7] a) Röntgenstrukturanalyse von 4 ( $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}\text{I}$ ): orange Kristalle, Kristalldimensionen  $0.15 \times 0.25 \times 0.40$  mm;  $M_r = 676.7$ ; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 2021.2(6)$ ,  $b = 629.4(1)$ ,  $c = 2992.3(16)$  pm,  $\beta = 102.55(3)$  $^\circ$ ,  $V = 3.716$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.21$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}-\text{Strahlung}) = 0.92$  mm $^{-1}$ ; 2413 symmetrieeinabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}} = 45^\circ$ ), davon 1761 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (182 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R = 0.050$  ( $R_w = 0.051$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$ ). 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 Zeitschriftenzitals 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  $\text{Cl}-\text{P}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{I}-\text{P}(\text{NH}_2)_2$ .
- [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<sup>[11]</sup>; in Substanz wurde bislang kein Salz mit einem solchen Anion,  $[\text{HW}_6\text{O}_2]^{5-}$  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)<sup>[12]</sup>, 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

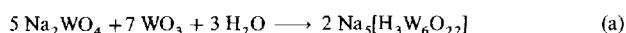
\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zugabe von ca. 1.15 H<sup>+</sup>/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (7H<sup>+</sup>/6WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oder 8H<sup>+</sup>/7WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), die als Parawolframatstufe bezeichnet wird. Molmassenbestimmungen nach verschiedenen Methoden<sup>[2]</sup> zufolge könnten in den Parawolframatlösungen hexamere Anionen vorliegen, wobei allerdings alle diese Methoden beim Vorliegen von Gleichgewichten nur die Bestimmung einer mittleren Molmasse oder Teilchenzahl ermöglichen. Die Kristallisation aus solchen Lösungen ist äußerst schwierig, da ständig Umwandlungsreaktionen ablaufen. Leicht gewinnt man Kristalle aus gealterten Lösungen, in denen die Umwandlung abgeschlossen oder ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Kristalle enthalten das dodecamere Anion [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>, dessen Struktur seit langem bekannt ist<sup>[3]</sup>.

Aus frisch angesäuerten Lösungen (Parawolframat-A-Lösungen) konnten bisher nur durch Ausfällen mit Aceton sowie durch Einsatz geeigneter organischer Kationen kristalline Phasen erhalten werden. Dabei konnten jedoch keine Hexawolframate, sondern Heptawolframate – wie Röntgenstrukturuntersuchungen an Piperidiniumwolframat (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>[4]</sup> und an Natriumwolframat Na<sub>6</sub>[W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] · 14H<sub>2</sub>O<sup>[5]</sup> zeigen – isoliert werden. Auch Raman-spektroskopische Untersuchungen<sup>[4]</sup> sowie <sup>17</sup>O- und <sup>183</sup>W-NMR-Messungen<sup>[6]</sup> lassen darauf schließen, daß [W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> die dominierende Spezies in Parawolframat-A-Lösungen ist. Aus dem chemischen Reaktionsverhalten beim Altern der Lösungen (z.B. der Reaktion gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[7]</sup>) sowie aus rein mechanistischen Überlegungen muß, wie schon früher diskutiert<sup>[4]</sup>, davon ausgegangen werden, daß neben [W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> und [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup> noch weitere Zwischenprodukte entstehen. Um ein solches dürfte es sich beim Anion des Natriumsalzes **1** handeln. Diese Verbindung wurde sowohl bei der Umsetzung von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O und WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O im Aufschlußautoklaven als auch bei Raumtemperatur erhalten, jeweils aus schwach alkalischer Lösung.

### Na<sub>5</sub>[H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>22</sub>] · 18 H<sub>2</sub>O **1**

Entscheidend für die Bildung von **1** ist eine hohe Wolframatkonzentration, und daß von WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O nur etwa 1/8 der stöchiometrischen Menge (siehe Experimentelles) der theoretischen Bildungsgleichung (a) zugegeben wird. Anhand der



IR- und Raman-Spektren erkennt man sofort, daß die hergestellte Verbindung eine bisher unbekannte Polywolframat-Verbindung ist. Besonders das IR-Spektrum von **1** unterscheidet sich deutlich von dem des Heptawolframat (Abb. 1), obwohl das Anion [H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>22</sub>]<sup>5-</sup> ein Strukturfragment des Heptawolframat-Anions ist, wie die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> jetzt gezeigt hat (Abb. 2).

Das Auftreten dieser Struktureinheit in **1** ist sehr interessant, da sie zwei WO<sub>6</sub>-Oktaeder mit freien Oktaederflächen (d. h. mit drei terminalen O-Atomen in *fac*-Anordnung) enthält. Bislang wurde angenommen, daß Polymetallate nicht stabil sind, wenn sie MO<sub>6</sub>-Oktaeder mit mehr als zwei benachbarten terminalen Sauerstoffatomen („freie Oktaederkanten“) aufweisen<sup>[9, 10]</sup>. Nach den Molybdat-Ionen [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup><sup>[11]</sup> und [Mo<sub>36</sub>O<sub>112</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8-</sup><sup>[12]</sup> ist **1** nun ein weiterer Fall einer Polymetallatstruktur, in der MO<sub>6</sub>-Oktaeder mit solchen „freien Oktaederflächen“ auftreten, allerdings immer in „protonierter“ Form, denn auch hier sind die Protonen des Anions an die Sauerstoffatome der freien Oktaederflächen koordiniert. Zwar tritt nur *ein* deutlich verlängerter Abstand zwischen dem Wolfram- und

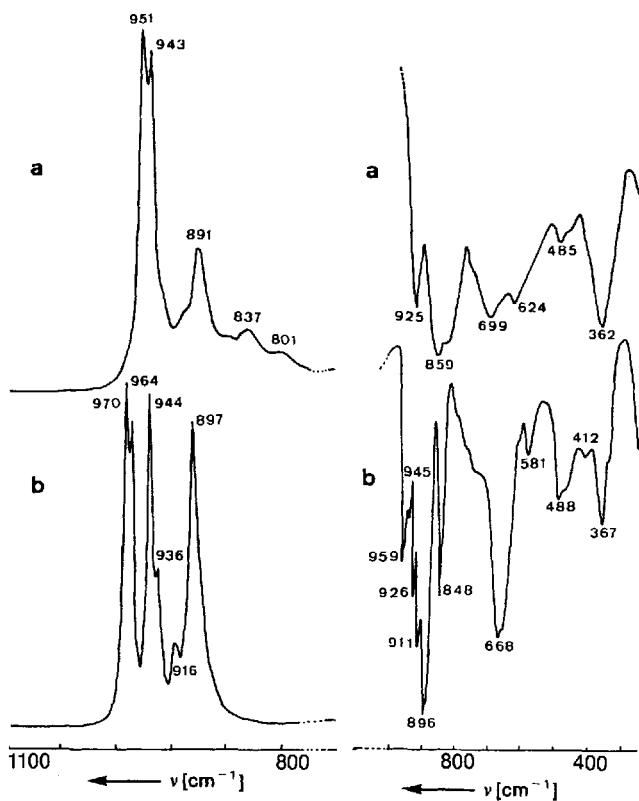


Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von Na<sub>5</sub>[H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>22</sub>] · 18 H<sub>2</sub>O **1** (a) und Na<sub>6</sub>[W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] · 21 H<sub>2</sub>O (b) im Bereich der W-O-Schwingungsbanden. Links: Raman-, rechts: IR-Spektren.

einem terminalen Sauerstoffatom auf (187 gegenüber dem Mittelwert 176 pm), doch lassen Valenzsummenberechnungen<sup>[13]</sup> unter Berücksichtigung der Na<sup>+</sup>-Koordination an terminale Sauerstoffatome erwarten, daß ein zweites Proton an ein Sauerstoffatom der anderen freien Oktaederfläche gebunden ist. Die beiden wahrscheinlichen Positionen sind in Abbildung 2 mit Pfeilen markiert. Die Valenzsummen be-

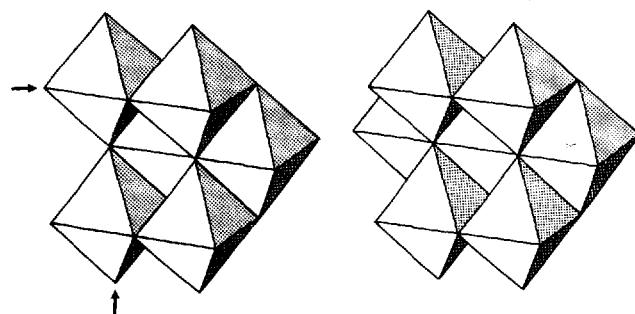


Abb. 2. Polyederdarstellung der Strukturen von [H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>22</sub>]<sup>5-</sup> (links) und [W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> (rechts). W-O-Bindungslängen [pm] von **1**: W-O (terminal) 171–187, Mittelwert 176; W-μ<sub>2</sub>-O 177–227, Mittelwert 198; W-μ<sub>3</sub>-O 190–227, Mittelwert 212; W-μ<sub>4</sub>-O 214–228, Mittelwert 219; Standardabweichung ± 3 pm.

tragen 1.12 und 1.49 gegenüber dem erwarteten Wert von 2 für terminale Sauerstoffatome. Die Position des dritten Protons bleibt fraglich. Die Natrium-Ionen sind oktaedrisch von Wassermolekülen und von Sauerstoffatomen des Anions umgeben. Durch Bildung von Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>-, Na(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>O-, Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>- und Na(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Oktaedern

sind die Polywolframat-Anionen von **1** im Kristallgitter miteinander vernetzt. Vier der Wassermoleküle haben keinen Kontakt zu  $\text{Na}^+$ -Ionen, bilden aber, wie kurze Abstände andeuten, starke Wasserstoffbrücken zu anderen Wassermolekülen oder Sauerstoffatomen.

Noch ungelöst ist die Frage, ob das Anion von **1** eine Vorstufe bei der Bildung von  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  oder ein Hydrolyseprodukt des letzteren ist. Vermutlich trifft beides zu, und es besteht in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies, das allerdings – wie schon angedeutet – weitgehend auf der Seite des Heptawolframat-Ions liegt. Tytko und Glemser haben 18 geometrisch mögliche, aus  $\text{WO}_6$ -Oktaedern aufgebaute Hexawolframat-Ionen zusammengestellt und Wahrscheinlichkeitskriterien für ihre Existenzfähigkeit entwickelt<sup>[14]</sup>. Sie diskutieren ferner denkbare Bildungsmechanismen für Hexawolframate und das Heptawolframat-Ion<sup>[15]</sup>.

### Experimentelles

45 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden mit 5 g  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 50 mL Wasser unter Argon in einer verschlossenen Cautexflasche bei 20 °C gerührt. Nach ca. 30 min hat sich  $\text{WO}_3$  vollständig gelöst; kurz darauf entsteht ein farbloser Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird vorsichtig bis zur ersten Trübung mit Aceton versetzt. Nach ca. 15 min kristallisiert das Hexawolframat. Die Verwendung von Glase Gefäßen muß streng vermieden werden, weil sonst leicht Wolframatoklate entstehen. **1** kann nicht aus Wasser, sondern nur aus der alkalischen Mutterlauge, in der es allerdings nicht unbegrenzt beständig ist, umkristallisiert werden. Bei längerem Stehen wandelt es sich in eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  um.

Die Verbindung wurde zuerst in einem Aufschlußautoklaven (Druckaufschlußsystem II der Firma Berghof) erhalten. 10 mL 1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in PTFE-Einsätzen (50 mL) mit 0,7 g  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit ca. 12 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt. Bei 150 bis 180 °C wird die Mischung 24–48 h erhitzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Die Ausbeute ist in beiden Fällen sehr gering.

Eingegangen am 31. März 1993 [Z 5965]

- [1] H. Schulz, G. Jander, *Z. Anorg. Chem.* **1929**, *180*, 129–149.
- [2] K. F. Jahr, H. Witzmann, *Z. Anorg. Chem.* **1932**, *208*, 145–156.
- [3] R. Allmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1393–1404.
- [4] J. Fuchs, E. P. Flindt, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 412–422.
- [5] K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 784.
- [6] R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1559–1562; J. J. Hastings, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 209–215.
- [7] Vgl. P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson et Cie, Paris, 1969, S. 55.
- [8] Kristallstrukturdaten: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.704(5)$ ,  $b = 11.651(4)$ ,  $c = 16.445(9)$  Å,  $\alpha = 76.50(4)$ ,  $\beta = 82.31(5)$ ,  $\gamma = 88.41(4)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 1791.7$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.52$  g cm<sup>-3</sup>; Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, Mo<sub>Kα</sub>/Graphitmonochromator,  $2\theta_{\text{max}} = 46$ °, 5328 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 3397 mit  $I > 2\sigma(I)$ ; 260 verfeinerte Parameter (W und Na anisotrop, O isotrop, keine H-Atome), isotrope Extinktionskorrektur, Absorptionskorrektur DIFABS,  $R = 0.059$  bei Einheitsgewichten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57292, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132–134.
- [10] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983, S. 19.
- [11] M. Isobe, F. Marumo, T. Yamase, T. Ikawa, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2728–2731.
- [12] B. Krebs, I. Paulat-Böschen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1710–1718.
- [13] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *32*, 1957–1957.
- [14] K. H. Tytko, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 659–678.
- [15] K. H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 239–315.

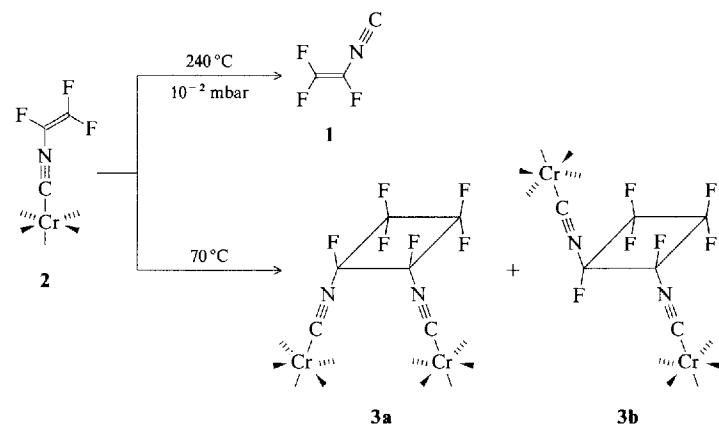
### Synthese und Reaktionen von Hexafluor-1,2-diisocyancyclobutan-Chromkomplexen\*\*

Von Dieter Lentz\*, Frank Nowak, Dagmar Preugschat und Markus Wasgindt

Di- und Triisocyanide haben in letzter Zeit aufgrund ihrer interessanten Koordinationschemie<sup>[1]</sup>, insbesondere der Möglichkeit als mehrzählige Liganden zu fungieren, Bedeutung erlangt. Fluorierte Cycloalkylisocyanide und fluorierte Diisocyanide sind bislang unbekannt. Die Chemie der perfluorierten Isocyanide, die durch herkömmliche Isocyanidsynthesen<sup>[2]</sup> nicht zugänglich sind, beschränkte sich bis vor kurzem auf Trifluormethylisocyanid<sup>[3]</sup> und Pentafluorphenylisocyanid<sup>[4]</sup>. Insbesondere das besser untersuchte Trifluormethylisocyanid zeichnet sich durch ungewöhnliche Ligandeneigenschaften<sup>[5]</sup> und Reaktionen aus<sup>[6]</sup>. Wie Fehlhammer et al. zeigten, läßt sich Pentacarbonyl(cyano)-chromat radikalisch alkylieren<sup>[7]</sup>, wobei Pentacarbonylchrom-Komplexe funktioneller Isocyanide entstehen. Uns gelang kürzlich die Synthese des ersten fluorierten Alkenylisocyanids  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF-NC}$  **1** durch Aufbau am  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragment gefolgt von einer Vakuumpyrolyse<sup>[8]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und erste Reaktionen des bisher einzigen fluorierten komplexstabilisierten Diisocyanids.

Wird Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** unter Normaldruck auf 70 °C erhitzt, so kommt es nicht zur Abspaltung des Isocyanidliganden, sondern zu einer [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion. [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[9]</sup> thermisch verboten und finden gewöhnlich nicht statt. Fluorierte Alkene hingegen zeigen eine hohe Tendenz zu [2 + 2]-Cycloadditionen<sup>[10]</sup>, wobei prinzipiell vier Isomere entstehen können. Beobachtet werden gewöhnlich *cis*- und *trans*-Kopf-Kopf-Dimere, deren Bildung durch einen stufenweise verlaufenden diradikalischen Mechanismus erklärt wird<sup>[11]</sup>.

Bei der Dimerisierung von **2** bildet sich ein 1:1-Isomeren-Gemisch der *cis*- und *trans*-Hexafluordiisocyancyclobutan-Chromkomplexe **3a** bzw. **3b**. Die Strukturen der beiden Ver-



bindungen sind durch spektroskopische Daten und die des *cis*-Isomers **3a** zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert<sup>[12]</sup>. Der Cyclobutanring in **3a** ist wie in unsubsti-

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, F. Nowak, Dr. D. Preugschat, M. Wasgindt  
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, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturuntersuchung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien und der Technischen Universität Berlin gefördert. Der Hoechst AG danken wir für die Überlassung von 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan.