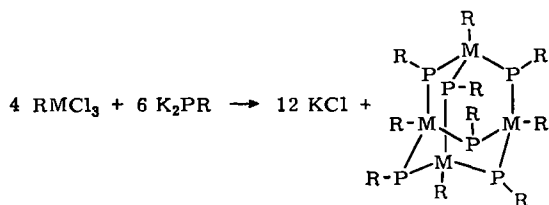


Organometallsubstituierte Phosphine mit Käfigstruktur^[**]

Von H. Schumann und H. Benda^[*]

Di- und trifunktionelle Organometallhalogenide bilden mit Phosphin, Alkalimetallphosphiden oder -organophosphiden neben polymeren auch oligomere Verbindungen mit Käfigstruktur. So berichteten wir kürzlich über die Synthese von *closo*-Tetrakis(phenylstannylphosphin)^[1].

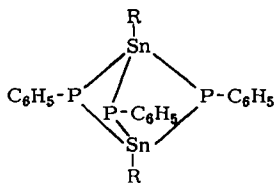
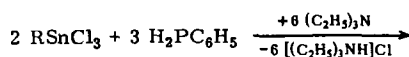
Werden gleichzeitig eine benzolische Lösung von Phenyltrichlorsilan bzw. Phenyltrichlorgerman sowie eine Suspension von Dikalium-phenylphosphid in Monoglyme/Äther unter Argon in eine 2 : 1-Mischung von Diäthyläther/Monoglyme getropft, so erhält man neben Kaliumchlorid und geringen Mengen unlöslicher Polymerer mit ca. 60% Ausbeute farbloses *closo*-Tetrakis(phenylsilyl)hexakis(phenylphosphin) (1) bzw. hellgelbes *closo*-Tetrakis(phenylgermyl)hexakis(phenylphosphin) (2).



- (1), R = C₆H₅, M = Si
(2), R = C₆H₅, M = Ge

Die Kristalle von (1) und (2) sind in Benzol löslich, sauerstoffempfindlich und zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen, oberhalb 125 °C unter Blasenbildung; ihre einheitliche Zusammensetzung wurde dünnschichtchromatographisch nachgewiesen^[2]. Die vollständigen Elementaranalysen, die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte sowie die IR-Spektren [(1): ν_{Si—P} bei 406, 348 und 326 cm⁻¹; (2): ν_{Ge—P} bei 390, 334 und 309 cm⁻¹] bestätigen die adamantananaloge Struktur — ein Molekülbau, der auch von entsprechenden Organosilyl-^[3], -germyl-^[4] und -stannyl-sulfiden^[5] bekannt ist.

Im Gegensatz dazu entsteht bei den Umsetzungen von Butyl- bzw. Phenyltrichlorstannan mit Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin neben polymeren Produkten jeweils mit ca. 25% Ausbeute benzollösliches *closo*-Bis(butylstannyl)tris(phenylphosphin) (3) bzw. *closo*-Bis(phenylstannyl)tris(phenylphosphin) (4).



- (3), R = n-C₄H₉
(4), R = C₆H₅

Die farblosen Verbindungen (3) und (4) sind luftempfindlich und schmelzen bei 89–91 (Zers.) bzw. 133–135 °C. Die trigonal-bipyramidale Struktur ist im Einklang mit den kryoskopisch bestimmten Molekulargewichten, den Ergebnissen der Elementaranalyse, den ³¹P-NMR-Spektren^[6] [(3) zeigt ein Singulett-Signal bei +5.2 ppm] sowie den IR-Spektren^[7] [ν_{Sn—P} bei 375, 328, 305 (3) bzw. 362, 320, 296 cm⁻¹ (4)].

Arbeitsvorschrift:

(1) und (2): 4.2 g (0.02 mol) Phenyltrichlorsilan bzw. 5.1 g (0.02 mol) Phenyltrichlorgerman werden in 30 ml Benzol gelöst; jeweils 1/3 der Lösung wird zusammen mit 60 ml Äther und 30 ml Monoglyme in einen mit trockenem Argon gespülten Dreihalskolben gegeben. Die restlichen 2/3 der Lösung tropfen gleichzeitig mit 0.03 mol Dikalium-phenylphosphid, suspendiert in 50 ml Monoglyme, während 4 Std. unter Rühren hinzu. Nach sechsstündigem Rühren entfernt man die Hälfte des Lösungsmittels bei vermindertem Druck, filtriert und engt das Filtrat bis zur öligen Konsistenz ein. Durch mehrmaliges Digerieren mit Petroläther und Methylcyclohexan, Lösen in Benzol und fraktioniertes Fällern mit Pentan/Methylcyclohexan lassen sich nahezu reine Kristalle erhalten, die aus Toluol/Methylcyclohexan umkristallisiert werden.

(3) und (4): Die Lösungen von 5.7 g (0.02 mol) Butyltrichlorstannan bzw. 6.0 g (0.02 mol) Phenyltrichlorstannan, 3.3 g (0.03 mol) Phenylphosphin und 6.1 g (0.06 mol) Triäthylamin in Benzol werden gleichmäßig und gleichzeitig zu 150 ml Benzol unter trockenem Argon getropft. Der entstehende Niederschlag wird nach sechsstündigem Rühren entfernt. Aus der klaren, konzentrierten benzolischen Lösung erhält man durch fraktionierte Fällung mit Pentan. Methylcyclohexan dünnschichtchromatographisch reine Produkte.

Eingegangen am 15. Oktober 1969 [Z 113]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dr. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. G. Engelhardt, Berlin-Adlershof, danken wir für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

[1] H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.* 80, 846 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 813 (1968).

[2] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Dioxan als Laufmittel.

[3] J. A. Forstner u. E. L. Muettetries, *Inorg. Chem.* 5, 552 (1966).

[4] K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* 6, 1248 (1967).

[5] M. Komura u. R. Okawara, *Inorg. nuclear Chem. Letters* 2, 93 (1966); C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus u. H. Scherer, *J. organometallic Chem.* 14, P22 (1968).

[6] 10-proz. Lösung in Benzol, gegen 85-proz. H₃PO₄ als externer Standard.

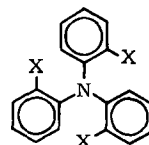
[7] Nujol-Suspension, kapillar.

Aza-phospha-triptycen^[**]

Von D. Hellwinkel und W. Schenk^[*]

In Ausweitung unserer Arbeiten über organische Derivate höherkoordinierter Hauptgruppenelemente, die ihre besondere Stabilität der zweizähligen 2,2'-Biphenylengruppierung verdanken^[1], versuchten wir entsprechende Verbindungen mit dreizähligen Liganden zu synthetisieren. Da 2,2',2''-Trijod-triphenylmethan und 1,1,1-Tris(2-jodphenyl)äthan^[2] bisher nur mit zu geringen Ausbeuten darstellbar waren, gingen wir von Tris(*o*-bromphenyl)amin (1a) aus, das bei der Reaktion von Bis(*o*-bromphenyl)amin^[3] mit *o*-Dibrombenzol, Kaliumcarbonat und Cu-Bronze in 50 bis 54-proz. Ausbeute anfällt, Fp = 185.5–186 °C.

Das aus (1a) mit n-Butyllithium hergestellte, in Äther schwerlösliche Tris(*o*-lithiumphenyl)amin (1b) reagiert mit



- (1a), X = Br
(1b), X = Li

