

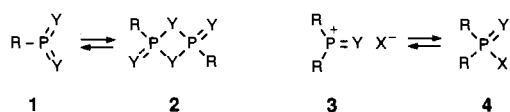
tend miteinberechnet. Für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren. 309 Parameter, $R = 0.033$, $wR = 0.035$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$). Das Vorliegen der enantiomeren Struktur (Raumgruppe $P4_3$) erwies sich nach Verfeinerung von Rogers η -Parameter auf 1.23(9) als unwahrscheinlich. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7515 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56363, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] R. F. Shields, M. D. Kostyk, C. J. L. Lock, M. Mahendran, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8912–8920, zit. Lit.
 [12] Die Röntgenstrukturanalyse ergab für **9** folgende Abstände und Winkel: C–B 140.8(5) pm, B–N 136.7(5) pm, C–B–N 175.8(4)°, B–C–B 121.3(3)°. J. Allwohn, Diplomarbeit, Marburg, **1988**.
 [13] B. Glaser, E. Hanacker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* **1987**, *120*, 1069–1071.
 [14] Über ähnliche, zweifach borsubstituierte Carbene lassen sich die Produkte der Spaltung der C–C-Bindung von Boraniden erklären [15].
 [15] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238.
 [16] P. Willershausen, Dissertation, Marburg, **1992**.
 [17] **13b** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert; J. Allwohn, Dissertation, Marburg, **1991**.
 [18] J. Salaün in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: Z. Rapport), Wiley, New York, **1987**, S. 809.

Phosphor(v)-selenide mit trigonal-planar umgebenem Phosphor**

Von Alfred Schmidpeter*, Georg Jochem, Konstantin Karaghiosoff und Christian Robl

In Phosphor(v)-chalcogeniden ist das Phosphoratom in der Regel tetrakoordiniert: Dichalcogeno(organo)- λ^5 -phosphane **1**, Y = S, Se, bilden Dimere **2**^[1, 2], und Phosphinoylhalogenide **4** zeigen keine Neigung, unter Bildung eines Chalcogeno(diorgano)phosphonium-Ions **3** zu dissoziieren.



Das dreifach koordinierte Phosphoratom in **1** und **3** sollte hoch elektrophil sein. **1** und **3** werden deshalb als reaktive Spezies beim O/S-Austausch mit Lawesson-Reagens^[1] oder bei der AlCl_3 -katalysierten elektrophilen Substitution mit Thiophosphinoylchloriden^[3] postuliert.

Für Y = S konnten die Monomere **1** mit R = Me, Et als Produkte der Gasphasen-Thermolyse von **2** nachgewiesen werden^[4]. In kondensierter Phase ist bislang nur eine analog aufgebaute Verbindung, nämlich mit der stark raumerfüllenden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Gruppe, beschrieben und strukturell gesichert^[5]; die entsprechende Verbindung mit Y = Se ist ebenfalls bekannt^[6]. Für **3** gibt es unseres Wissens bislang keine ausreichende Evidenz.

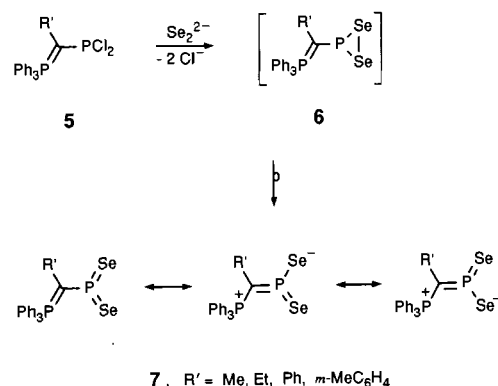
Mit Ylidsubstituenten R liegen nun die beiden obigen Gleichgewichte links, und es können monomere Dithio- und Diseleno- λ^5 -phosphane **1** und ionische Selenophosphoniumhalogenide **3** isoliert werden.

Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]dichlorphosphane **5**^[7] setzen sich mit Natriumdiselenid in THF

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Dr. K. Karaghiosoff, Priv.-Doz. Dr. C. Robl
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

glatt zu den entsprechenden Ylid-substituierten Diseleno- λ^5 -phosphanen **7** um, die in orangegelben Kristallen isoliert werden können.



Die Reaktion beinhaltet eine Reduktion des Diselenids und eine Oxidation des Phosphors. Das als Zwischenstufe anzunehmende Ylid-substituierte Diselenaphosphiran **6** kann allerdings nicht beobachtet werden. Indem sich seine Se–Se-Bindung öffnet und sich die Umgebung des Phosphors einebnet, entsteht daraus **7**. Im Fall von S anstelle von Se und H anstelle des Ylidsubstituenten werden für die entsprechende Ringöffnung -9 kcal mol^{-1} berechnet^[8]; für die Selenverbindung ist angesichts der vergleichbaren Elektronegativitäten von S und Se ein ähnlicher Wert zu erwarten, durch den Ylidsubstituenten sollte die Bildung von **7** jedoch energetisch erheblich günstiger werden.

Die Struktur der Verbindungen **7** geht aus ihren NMR-Spektren hervor. Deren wichtigste Aussage ist die Inäquivalenz der beiden Selenatome. Sie zeigt, daß die beiden Molekülteile (Ylid- und PSe_2 -Einheit) planar sind und zueinander coplanar und sich nicht leicht gegeneinander verdrehen lassen, daß also den 1,4-dipolaren Grenzformeln ein hoher Anteil zukommt. Im Gegensatz dazu stehen die Ebenen der Arylgruppe und der PS_2 -Einheit in der eingangs erwähnten Verbindung **1** mit R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl und Y = S nahezu senkrecht aufeinander (Diederwinkel = 80°)^[5]. Damit wird das Phosphoratom sterisch abgeschirmt und bleibt trigonal-planar koordiniert. In **7** hingegen wird die Dreifachkoordination durch den Ylidrest elektronisch stabilisiert.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **7** (bei 25°C) zeigen Dubletts mit $^2J(\text{P},\text{P})$ um 40 Hz bei $\delta \approx 21$ und 214 für die PPh_3 - bzw. PSe_2 -Gruppe. Das PSe_2 -Signal von **7** liegt damit im gleichen Bereich wie das von $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PSe}_2$ ($\delta = 273$)^[6], jedoch bei etwas höherem Feld. Es ist von zwei Satellitenpaaren begleitet. Komplementär dazu zeigt das ^{77}Se -NMR-Spektrum je ein Dublett für das Isotopomer mit ^{77}Se *trans* und *cis* zu R' bei $\delta \approx 600$, $^1J(\text{Se},\text{P})$ im Mittel 816 Hz, und bei $\delta \approx 495$ ($\text{R}' = \text{Me, Et}$) bzw. 575 ($\text{R}' = \text{Ph, } m\text{-Tolyl}$), $^1J(\text{Se},\text{P})$ im Mittel 844 Hz. Das Isotopomer mit zwei ^{77}Se ($\text{R}' = \text{Et}$) liefert dazu Satelliten mit $^2J(\text{Se},\text{Se}) = 133$ Hz. Die Zuordnung der ^{77}Se -Signale gründet sich darauf, daß die zweitgenannte Verschiebung stark davon abhängt, ob R' ein Alkyl- oder Arylrest ist, was auf den Anisotropieeffekt eines *cis*-ständigen Arylrests zurückgeführt werden kann. Diese Zuordnung ist aber erst vorläufig.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] an einem Einkristall von **7**, R' = Ph, ergibt, daß auch hier diskrete Moleküle ohne erkennbare Wechselwirkungen vorliegen (kürzester intermolekularer Se–Se-Abstand 6.04 Å, kürzester intermolekularer P1–Se-Abstand 6.04 Å, Abb. 1). Auch ist der intramolekulare Se–Se-Abstand mit 3.68 Å zu groß, um an eine Bindung denken zu lassen. Sowohl das Ylidkohlenstoffatom wie

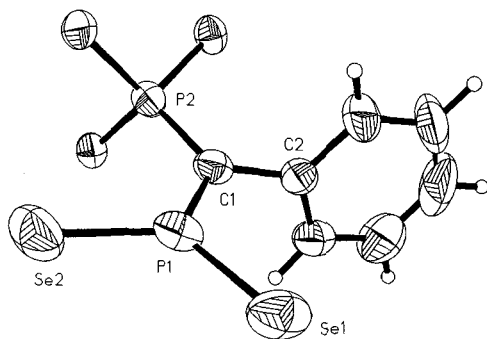
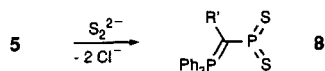


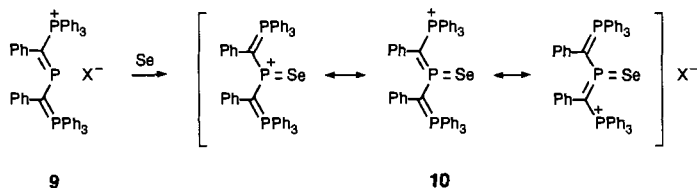
Abb. 1. Struktur von 7, R' = Ph, im Kristall (von den *P*-ständigen Phenylresten ist nur das *ipso*-Kohlenstoffatom wiedergegeben, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (mit Standardabweichungen): P2-C1 1.751(5), P1-C1 1.696(5), P1-Se1 2.081(2), P1-Se2 2.079(2); P2-C1-C2 116.3(3), C2-C1-P1 120.7(4), P1-C1-P2 122.9(4), C1-P1-Se1 117.0(2), Se1-P1-Se2 124.5(1), Se2-P1-C1 118.4(2).

auch das Phosphoratom sind exakt planar umgeben; die beiden Ebenen sind zudem nur um 9.7° gegeneinander verdreht. Der zentrale P-C-Abstand ist ähnlich kurz wie in den P=C-Einheiten eines Bismethylen- λ^5 -phosphans^[10] und bestätigt damit die Beteiligung der polaren Grenzformeln. Die beiden P-Se-Abstände sind nicht signifikant verschieden.

Mit Natriumdisulfid liefern die Dichlorphosphane **5** in gleicher Weise die Ylid-substituierten Dithioxo- λ^5 -phosphane **8**. Ihre Struktur wird durch die ³¹P-NMR-Daten belegt, die denen von **7** sehr ähnlich sind: $\delta \approx 22$ (PPh₃), 243 (PS₂); ²J(P,P) um 50 Hz.



Die den Verbindungen **5** ($n = 1$) in der Reihe der Ylid-substituierten Chlorphosphane (Ph₃PR'C)_nPCl_{3-n} mit $n = 2$ folgenden Bis-Ylid-substituierten Monochlorphosphane liegen ionisch als „Phosphenium“-chloride **9** (IUPAC-konforme Bezeichnung Phosphanyliumchloride), X = Cl, vor^[7]. Im Vergleich zu anderen Phosphenium-Ionen^[11] ist das zentrale Phosphoratom dieser Kationen nicht nur ein schwächerer Acceptor, sondern auch stärker nucleophil. So reagiert es basenkatalysiert mit grauem Selen unter Bildung des Bis-



Ylid-substituierten Selenoxophosphoniumchlorids **10**, X = Cl, das in gelben Kristallen anfällt.

Aus den NMR-Daten des Produkts geht hervor, daß es trotz der Oxidation des Phosphors wie die Ausgangsverbindung ionisch aufgebaut ist und monomer vorliegt: $\delta(^{31}\text{P}) = 24.1$ (d, PPh₃), 196.6 (t, PSe), ²J(P,P) = 68.7 Hz; $\delta(^{77}\text{Se}) = 276.7$ (d), ¹J(Se,P) = 846.8 Hz. Die Zugabe von AlCl₃ zu einer Lösung von **10**, X = Cl, in Dichlormethan ändert die NMR-Verschiebungen der Phosphoratome nicht. Zur weiteren Absicherung der ionischen Struktur wurde die Darstellung ausgehend von **9**, X = Br, wiederholt. Die NMR-Daten

des Produktes waren die gleichen; sie belegen damit, daß ein vom Anion unbeeinflusstes Kation vorliegt.

Bei **10** handelt es sich nicht nur um die ersten Chalcogeno(diorgano)phosphoniumhalogenide, sondern überhaupt um die ersten isolierten Salze von Chalcogenophosphonium-Ionen. Diaminothioxophosphonium-Salze mit PF₆⁻^[12], AlCl₄⁻^[13, 14] und GaCl₄⁻^[14] als Gegenion werden zwar in Lösung vermutet, im Kristall erweisen sich die gedachten Tetrachloroaluminate aber entweder als AlCl₃-Addukt des kovalenten Chlorthioxo- λ^5 -phosphans oder ihr Kation dimerisiert, wie auch das entsprechende Selenoxo-Kation^[14], oder ihr Kation stabilisiert sich durch die Übertragung einer Methylgruppe aus einem N(SiMe₃)₂-Substituenten auf den Phosphor^[14]. In allen Fällen erlangt der Phosphor damit die Tetrakoordination.

Arbeitsvorschriften

7, R' = Ph: 3.64 g (8.0 mmol) **5**, R' = Ph, werden mit 0.88 g (8.0 mmol) Na₂Se₂ [15] in 25 mL THF bei 20 °C gerührt. Nach 5 h wird das gebildete NaCl über eine Fritte abfiltriert, das orange Filtrat im Vakuum auf 15 mL eingengt und mit 5 mL Benzol versetzt. Im Laufe von mehreren Tagen kristallisieren daraus orange Prismen von 7 · 0.5 C₆H₆; Ausbeute 3.20 g (69%), Fp = 143–145 °C.

10, X = Cl: Zu einer Lösung von 2.43 g (3.2 mmol) **9**, X = Cl, in 4 mL Dichlormethan werden 0.50 g (6.4 mmol) graues Selen und 0.12 g (1.6 mmol) Diethylamin zugegeben. Nach 3 h Rühren bei 20 °C wird über eine Fritte vom unumgesetzten Selen abfiltriert, das orangerote Filtrat im Vakuum zur Hälfte eingengt und mit 8 mL Benzol versetzt. Man erhält 1.57 g (53%) gelbe, nadelförmige Kristalle von 10 · C₆H₆, die beim Trocknen im Vakuum zu einem gelben Pulver zerfallen; Fp = 144–148 °C (Zers.).

Eingegangen am 27. Mai 1992 [Z 5378]

- [1] M. Meisel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 415, zit. Lit.
- [2] J. C. Fitzmaurice, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 741–743; K. Karaghiosoff, G. Jochem, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 41, 460.
- [3] L. Maier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 29–34.
- [4] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1378–1381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1373–1376; M. Binnewies, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 315–320.
- [5] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1008–1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 1004–1005.
- [6] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 603–606.
- [7] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 471–474.
- [8] W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 5.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von 7 · 0.5 C₆H₆ (R' = Ph). Orange Prismen, C₂₈H₂₃P₂Se₂, $M_r = 579.3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.288(2)$, $b = 10.476(2)$, $c = 14.801(3)$ Å, $\alpha = 75.40(1)$, $\beta = 74.61(2)$, $\gamma = 70.10(1)^\circ$, $V = 1284.7(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.498$ g cm⁻³, $F(000) = 756$; $\mu = 2.73$ cm⁻¹. Datensammlung bei 295 K, Siemens R3m/V-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, ω -Scans, $5.0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 4962 gemessene Reflexe, davon 4522 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0140$), 3214 mit $|F| > 3.0\sigma_{|F|}$, empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Siemens SHELXTL PLUS (MikroVAX II) gelöst. Die Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (290 Parameter) ergab $R = 0.0571$, $R_w = 0.0295$ und $R_w = 0.0381$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 554, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Appel, E. Gaitzsch, K.-H. Dunker, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 535–542.
- [11] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [12] R. W. Light, R. T. Paine, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, 8, 255–258.
- [13] M. Sanchez, M. R. Marre, J. F. Brazier, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, 14, 331–334.
- [14] N. Burford, R. E. von H. Spence, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5006–5008; N. Burford, R. E. von H. Spence, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3611–3619; N. Burford, S. Mason, R. E. von H. Spence, J. M. Whalen, J. F. Richardson, R. D. Rogers, *Organometallics* **1992**, 11, 2241–2250.
- [15] D. P. Thompson, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2109–2112.