

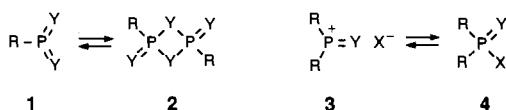
tend miteinberechnet. Für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren. 309 Parameter, $R = 0.033$, $wR = 0.035$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$). 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. Shilds, 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 Boriraniden 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. Salaun 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 Phosphinoyl-halogenide **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^[11] oder bei der AlCl₃-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.

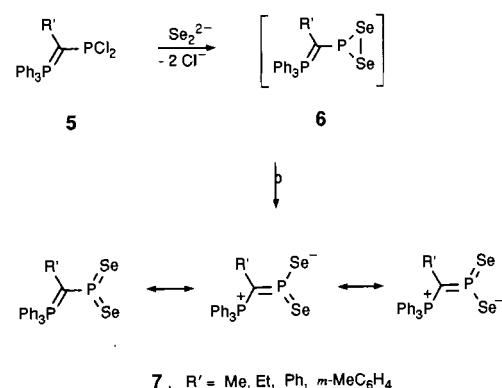
Mit Ylidsubstituenten R liegen nun die beiden obigen Gleichgewichte links, und es können monomere Dithioxo- und Diselenoxo- λ^5 -phosphane **1** und ionische Selenophosphoniumhalogenide **3** isoliert werden.

Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]dichlorophosphane **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 Diselenoxo- λ^5 -phosphananen **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 einknetet, 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. Der wichtigste Aussage ist die Inäquivalenz der beiden Selenatome. Sie zeigt, daß die beiden Moleküle (Ylid- und PSe₂-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 PSe₂-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 ³¹P-NMR-Spektren von **7** (bei 25 °C) zeigen Dubletts mit ²J(P,P) um 40 Hz bei $\delta \approx 21$ und 214 für die PPh₃- bzw. PSe₂-Gruppe. Das PSe₂-Signal von **7** liegt damit im gleichen Bereich wie das von tBu₃C₆H₂PSe₂ ($\delta = 273$)^[6], jedoch bei etwas höherem Feld. Es ist von zwei Satellitenpaaren begleitet. Komplementär dazu zeigt das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum je ein Dublett für das Isotopomer mit ⁷⁷Se *trans* und *cis* zu R' bei $\delta \approx 600$, ¹J(Se,P) im Mittel 816 Hz, und bei $\delta \approx 495$ (R' = Me, Et) bzw. 575 (R' = Ph, *m*-Tolyl), ¹J(Se,P) im Mittel 844 Hz. Das Isotopomer mit zwei ⁷⁷Se (R' = Et) liefert dazu Satelliten mit ²J(Se,Se) = 133 Hz. Die Zuordnung der ⁷⁷Se-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

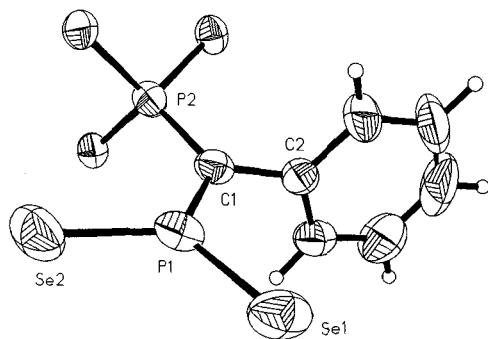
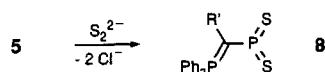


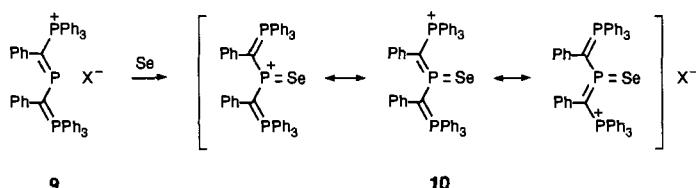
Abb. 1. Struktur von 7, R' = Ph, im Kristall (von den *P*-ständigen Phenylresten ist nur das *ipso*-Kohlenstoffatom wiedergegeben, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (mit Standardabweichungen): P2-C1 1.751(5), P1-C1 1.696(5), P1-Se1 2.081(2), 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 verdrillt. 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 ^{31}P -NMR-Daten belegt, die denen von **7** sehr ähnlich sind: $\delta \approx 22$ (PPh_3), 243 (PS_2); $^2J(\text{P},\text{P})$ um 50 Hz.



Die den Verbindungen **5** ($n = 1$) in der Reihe der Ylid-substituierten Chlorphosphane ($\text{Ph}_3\text{PR}'\text{C}'\text{X}'\text{Cl}_{3-n}$) mit $n = 2$ folgenden Bis-Ylid-substituierten Monochlorophosphane liegen ionisch als „Phosphenium“chloride **9** (IUPAC-konforme Bezeichnung Phosphenylumchloride), 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, PPh_3), 196.6 (t, PSe), $^2J(\text{P},\text{P}) = 68.7$ Hz; $\delta(^{77}\text{Se}) = 276.7$ (d), $^1J(\text{Se},\text{P}) = 846.8$ Hz. Die Zugabe von AlCl_3 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(diorganophosphoniumhalogenide, sondern überhaupt um die ersten isolierten Salze von Chalcogenophosphonium-Ionen. Diaminothioxophosphonium-Salze mit PF_6^- ^[12], AlCl_4^- ^[13, 14] und GaCl_4^- ^[14] als Gegenion werden zwar in Lösung vermutet, im Kristall erweisen sich die gedachten Tetrachloroaluminat aber entweder als AlCl_3 -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 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -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) Na_2Se_2 [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 eingeengt und mit 5 mL Benzol versetzt. Im Laufe von mehreren Tagen kristallisieren daraus orangefarbene Prismen von $7 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$; Ausbeute 3.20 g (69%), $F_p = 143-145$ °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 orangefarbene Filtrat im Vakuum zur Hälfte eingeengt und mit 8 mL Benzol versetzt. Man erhält 1.57 g (53%) gelbe, nadelförmige Kristalle von $10 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, die beim Trocknen im Vakuum zu einem gelben Pulver zerfallen; $F_p = 144-148$ °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. Inamori, *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 $7 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (R' = Ph). Orange Prismen, $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Se}_2$, $M_r = 579.3$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$; $a = 9.282(2)$, $b = 10.476(2)$, $c = 14.801(3)$ Å, $\alpha = 75.40(1)$, $\beta = 74.61(2)$, $\gamma = 70.10(1)$ °, $V = 1284.7(4)$ 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, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, ω -Scans, $5.0^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$, 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-Quadrat-Verfeinerung (290 Parameter) ergab $R = 0.0571$, $R_g = 0.0295$ 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-56554, 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.