

Neben den in dieser Publikation vorgestellten Addukten wurden mit TDACl eine Fülle weiterer bisher unbekannter Wasserstoffbrückenaddukte mit diversen OH-, NH- und CH-Komponenten erhalten<sup>[21]</sup>. Verwandte Phänomene konnten auch bei Verwendung anderer Halogenid-Ionen beobachtet werden. Bezuglich des Verhaltens der analogen Iodid-Salze vergleiche man z.B. die nachfolgende Publikation<sup>[22]</sup>. Schließlich konnten auch andere Gegenionentypen wie N<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup> oder NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in analoger Weise aktiviert werden.

Eingegangen am 20. Juli,  
veränderte Fassung am 15. Oktober 1994 [Z 7147]

**Stichworte:** Addukte · Cyclopropenyliumverbindungen · Halogenverbindungen · Ionenpaare · Wasserstoffbrücken

- [1] F. Gerson, G. Plattner, Z. Yoshida, *Mol. Phys.* **1971**, *21*, 1027–1032.
- [2] R. Weiß, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] V. Jesch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [4] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1808–1811.
- [5] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 795–798.
- [6] H. N. Schäfer, H. Burzlaff, A. H. Grimmeiss, R. Weiß, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 912–913.
- [7] A. H. Grimmeiss, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1991**.
- [8] H. N. Schäfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [9] R. Weiß, K. Schlotter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3491–3494.
- [10] R. Weiß, A. H. Grimmeiss, Z. *Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1447–1450.
- [11] R. Weiß, A. H. Grimmeiss, Z. *Naturforsch. B* **1991**, *46*, 104–110.
- [12] R. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 589–592.
- [13] L. Eberson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1984**, *38*, 439–459.
- [14] a) Kristallstrukturanalyse von **2** ( $C_{17}H_{26}Cl_3N_3O_2$ );  $M = 410.76$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 11.544(4)$ ,  $b = 13.206(8)$ ,  $c = 13.784(3)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2101(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.298$  Mgm<sup>-3</sup>, Datensammlung auf einem Nicolet-R3mV-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ) im Bereich  $4^\circ < 2\theta < 57^\circ$ ; 3505 gemessene Reflexe, davon 2525 unabhängig; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus 4.11); Verfeinerung der Daten mit voller Matrix gegen  $F^2$  nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL 93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert; 191 verfeinerte Parameter;  $R$ -Werte für [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R1 = 0.0594$ ;  $wR2 = 0.1511$ . b) 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.
- [15] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1372.
- [16] J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz in *Structure Correlation*, Vol. 2 (Hrsg.: H. B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**, S. 431–500.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **7** ( $C_{21}H_{30}Cl_3O_2$ );  $M = 391.9$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 7.1360(9)$ ,  $b = 19.332(5)$ ,  $c = 15.975(4)$  Å,  $\beta = 94.45(2)^\circ$ ,  $V = 2197.2(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.185$  Mgm<sup>-3</sup>, Datensammlung auf einem Huber-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ) im Bereich  $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ; 4611 gemessene Reflexe, davon 3889 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0103$ ); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**); Verfeinerung der Daten mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXS76, G. M. Sheldrick, Cambridge, **1976**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; H11 und H12 wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig isotrop verfeinert; alle anderen Wasserstoffatome wurden an geometrisch errechneten Koordinaten mit gemeinsamen  $U$  im Reitermodell verfeinert, 259 verfeinerte Parameter;  $R$ -Werte für [ $F > 3\sigma(F)$ ]:  $R = 0.0571$ ;  $wR = 0.0237$  [14b].
- [18] In jüngerer Zeit gelang uns die Klärung der Röntgenstruktur des TDACl/Phenol-1:1-Addukts. In der bisher unveröffentlichten Struktur beträgt der O···Cl-Abstand 2.936 Å und ist somit wesentlich kürzer als die beiden Abstände im TDACl/Bisphenol-Addukt. Literaturbekannt ist nur ein Beispiel für ein 1:1-H-Brückenbindungssystem zwischen *p*-Nitrophenol und dem elektronenreichen Methyltri(*p*-nitrophenoxy)phosphonium-chlorid [19]. Die Tatsache, daß trotz wesentlich höherer Acidität der Phenolkomponente ( $\delta pK_a \approx 2.5$ ) mit 3.015 Å ein um ca. 0.08 Å längerer O···Cl-Abstand als im TDACl/Phenol-1:1-Addukt beobachtet wurde, unterstreicht die ungleich höhere Koordinationsbereitschaft des Chlorid-Ions in TDACl.

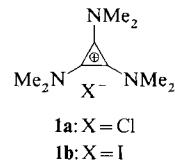
- [19] D. J. Schomburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1055–1058.
- [20] Von besonderem Interesse ist die Struktur von TDACl selbst. Bezeichnenderweise konnten die Halogenide prinzipiell nicht in solvatfreier Form erhalten werden. Dies werten wir als einen indirekten Hinweis auf die ungünstigen Koordinationsverhältnisse in einem Ionengitter mit elektronisch gleichartigen, aber entgegengesetzten geladenen Komponenten.
- [21] R. Weiß, T. Brenner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 483–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 4.

## Stabile 1:1-Addukte aus Iodacetylenen und Iodid-Ionen: Ionenpaarspannung als zusätzliche Triebkraft?\*\*

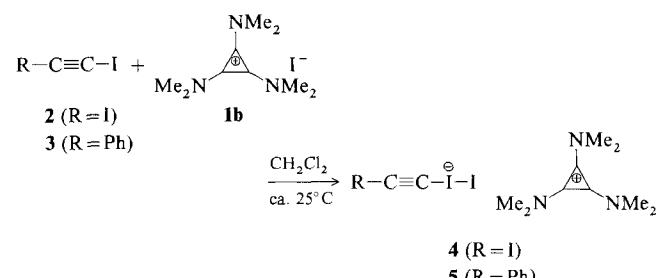
Robert Weiß\*, Michael Rechinger, Frank Hampel und Alexander Wolski

Professor Paul von Rague Schleyer  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chlorid-Ionen des Salzes **1a** sind selbst gegenüber schwach aciden Verbindungen präzedenzlos koordinationsbereit und bilden neuartige Addukte mit Wasserstoffbrücken<sup>[1a]</sup>. Bei diesem Salz ergaben sich starke Hinweise dafür, daß eine neuartige Spannung im entsprechenden Ionenpaar **1a** die ungewöhnliche Reaktivität des Chlorid-Ions bewirkt. Um zu prüfen, ob diese Aktivierung auch für die „weichen“ Iodid-Ionen wirksam ist, haben wir das Salz **1b** mit organischen Iodverbindungen als weichen σ\*-Aczeptoren umgesetzt. Dabei wurden viele neuartige hypervalente Addukte erhalten<sup>[1b]</sup>.



Wir berichten hier über die Umsetzung von **1b** mit 2-Iod-1-phenylacetylen **2** als monofunktionellem und Diiodacetylen **3** als bifunktionellem σ\*-Acceptor, bei denen erstmals stabile n → σ\*-Addukte zwischen Iodid-Ionen und C<sub>sp</sub>-gebundenen Iodzentren erhalten werden konnten<sup>[2a]</sup>. Die beiden 1:1-Komplexe **4** und **5** lassen sich einfach durch Zusammengießen der



Acetylenkomponente mit Trisdimethylaminocyclopropenylium-iodid (TDAI) **1b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> herstellen. **4** wird aus dem Reaktionsgemisch mit Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Das Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O liefert **4** in Form farbloser Nadeln, die für eine Kristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> geeignet sind.

[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. M. Rechinger, Dr. F. Hampel, Dr. A. Wolski  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132

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

Der I-I-Abstand von 3.44 Å im Anion von **4** ist gegenüber dem von molekularem Iod (2.66 Å)<sup>[5]</sup> stark vergrößert, jedoch deutlich kleiner als die gemäß der Summe der van-der-Waals-Radien zu erwartende I-I-Bindungslänge von 4.35 Å<sup>[5]</sup>. Verglichen mit den I-I-Abständen der Addukte aus Iodid und neutralen Verbindungen mit C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-gebundenen Iodzentren (3.57–3.69 Å<sup>[6, 7]</sup>) ist die I-I-Bindung im Anion von **4** stark verkürzt. Sie liegt im Bereich der I-I-Abstände, die wir in Iodcarbenium-iodiden mit C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-gebundenen Iodatomen gefunden haben (3.37 Å<sup>[8]</sup>). Die C-I-Bindung ist mit 2.02 Å gegenüber einem nicht komplexierten Iodacetylen<sup>[9]</sup> verlängert.

**4** zeichnet sich durch ein ausgesprochen ungewöhnliches, hochsymmetrisches Ionengitter (Raumgruppe Pbam) aus, das aus einer alternierenden Folge von reinen Anionen- und Kationenschichten aufgebaut ist. Für den Aufbau des gesamten Anionengitters sind sowohl Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrückenbindungen maßgeblich (Abb. 1a). Jeweils zwei Anionen bilden über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ein Kopf-Schwanz-Addukt. Diese Anionenpaare werden untereinander durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem terminalen Iodatom und einem *ortho*-Wasserstoffatom eines benachbarten Phenylrings (in Abb. 1a schwarz markiert) zu einer völlig planaren Schicht mit hoher Raumerfüllung<sup>[10]</sup> verknüpft.

Zwischen den einzelnen Anionenschichten liegen die Schichten der ebenfalls planaren TDA-Kationen, die im Gitter eine hexagonal dichteste Packung bilden (Abb. 1b). Dabei ist jedes Cyclopropenylum-Ion jeweils über bzw. unter dem Phenylring eines Anions plaziert. Der Abstand der beiden Schichten beträgt wie in Graphit<sup>[11]</sup> 3.35 Å. Der Zusammenhalt der Schichten im Gitter erfolgt primär durch elektrostatische Wechselwirkungen,

die von van-der-Waals-Kräften überlagert werden. Letztere sind wohl für die Stapelung der aromatischen Komponenten verantwortlich. Die gesamte Kristallstruktur von **4** ist in Abbildung 1c dargestellt.

Im Gegensatz zu **2** kann Diiodacetylen **3** als bifunktioneller σ\*-Acceptor fungieren. In der Absicht, das entsprechende 2:1-Addukt von TDAI an Diiodacetylen herzustellen, wurden **1b** und **3** im Verhältnis 2:1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag, dessen Analyse jedoch ein 1:1-Addukt der beiden Komponenten andeutete. Durch Abkühlen des Filtrats auf –18 °C fällt **5** mit einem Äquivalent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Form farbloser Nadeln an, die für eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> geeignet sind. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 2 gezeigt.

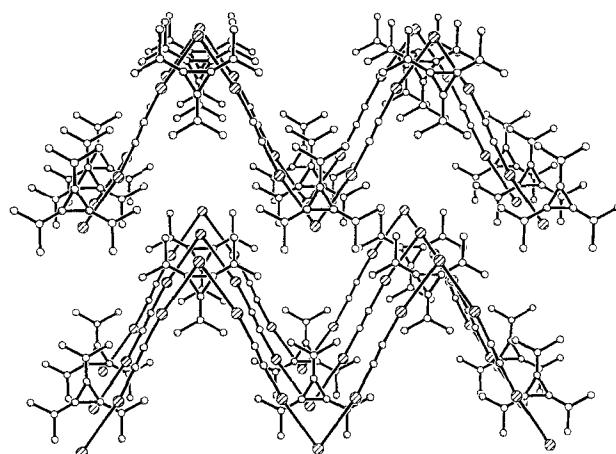


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: C-I 2.053, I-I 3.398; I-I-I 69.9; die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Moleküle sind nicht abgebildet.

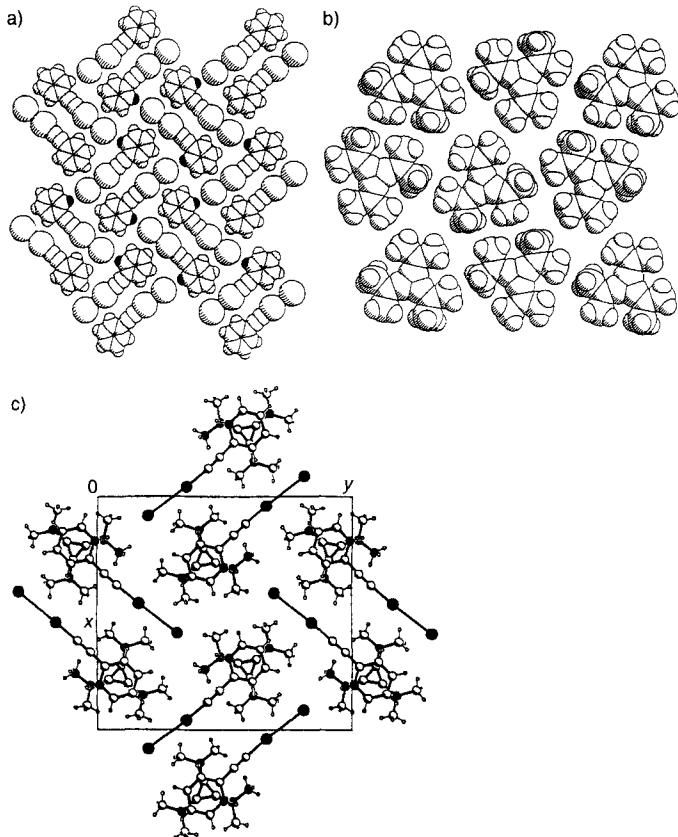


Abb. 1. a) Anionenstruktur von **4** im Kristall. Wichtige Abstände [Å]: C-I 2.02, I-I 3.44. b) Kationenstruktur von **4** im Kristall. c) Gesamtstruktur von **4** im Kristall.

Das System TDAI/Diiodacetylen **5** bildet ein neuartiges hypervalentes, eindimensionales Polymer, wobei die beiden σ\*-Acceptorzentren von Diiodacetylen jeweils über ein Iodid-Ion als difunktionelles Donor mit orthogonalen freien Elektronenpaaren<sup>[13]</sup> verknüpft werden. Die resultierenden polymeren Zickzackketten liegen exakt in einer Ebene. Bemerkenswert ist dabei der am dikoordinierten I<sup>–</sup>-Ion auftretende ungewöhnlich kleine Bindungswinkel von 70°, der auch schon in n → σ\*-Addukten aus Iodid und Iodoform ermittelt wurde<sup>[6, 7]</sup> und bislang noch nicht befriedigend erklärt werden kann. Sowohl die I-I-Bindungslänge mit 3.398 Å als auch die C-I-Bindungslänge von 2.053 Å liegen im gleichen Bereich wie die in der monomeren Struktur **4**. Die TDA-Kationen sind in **5** über dem partiell anionischen Iodzentrum im Abstand von 3.36 Å angeordnet und bilden eine senkrecht zum anionischen Polymer verlaufende Stapelstruktur. Innerhalb eines Stapels sind alle Kationen eckatisch angeordnet. Es resultiert so zunächst als Teilstruktur eine „Wellblechstruktur“, wobei benachbarte Zickzackketten in der in Abbildung 2 gezeigten Weise ineinandergreifen.

Während **4** ein zweidimensionales Schichtengitter bildet, liegt in **5** nur eine eindimensionale Bandstruktur vor. Die TDA-Kationen befinden sich nur in Richtung eines „Anionen-Drahts“ in einer Ebene. Die Kationen zweier benachbarter Polymere sind in z-Richtung um 1/2 verschoben. Es ergibt sich ein Molekülgitter, das auch in anderen TDA-Salzen vorliegt<sup>[15]</sup>.

Die eingangs gestellte Frage bezüglich einer erhöhten Koordinationsbereitschaft des Iodid-Ions in Salzen **1b** auf der Basis der postulierten Ionenspannung kann momentan nur zum Teil beantwortet werden. Während **2** nur mit **1b**, nicht aber mit ande-

ren Iodid-Donoren<sup>[16]</sup> ein hypervalentes Addukt bildet, gelingt dies bei **3** auch mit alternativen Iodidquellen<sup>[17]</sup>. Eine denkbare Ursache hierfür ist die bekannt höhere  $\sigma^*$ -Acidität von  $C_2I_2$  gegenüber der von 2-Iod-1-phenylacetylen **2**<sup>[18]</sup>, die bezüglich der Iodid-Koordination einen nivellierenden Einfluß ausüben könnte.

### Experimentelles

**4:** 0.15 mL (250 mg, 1.1 mmol) **2** werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 315 mg (1.1 mmol) **1b** in 5 mL  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach 18 h Rühren wird das Addukt mit  $Et_2O$  gefällt, abfiltriert, zweimal mit je 10 mL  $Et_2O$  gewaschen und 8 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 520 mg (92%). Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$  erhalten. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse;  $^1H$ -NMR (400 MHz;  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 3.21 (s, 18H,  $N(CH_3)_2$ ), 7.32 (m, 3H, CH), 7.41 (m, 2H, CH);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz;  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.9 (CI), 42.9 ( $N(CH_3)_2$ ), 92.9 (CCI), 117.9, 123.4, 128.1, 128.4, 132.0; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3050 (w), 1545 (ss), 1205 (m), 1070 (m), 1050 (m), 1010 (s), 790 (w), 770 (m), 760 (m), 750 (m), 700 (w), 680 (m); Raman:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3037 (w), 2919 (m), 2804 (w), 2147 (s), 2071 (w), 1590 (s), 1210 (s), 1179 (w), 995 (m), 802 (w), 563 (m), 526 (w), 331 (w), 214 (s), 132 (s); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 228 (100) [ $C_8H_8I^+$ ], 127 (8) [ $I^+$ ], 101 (30) [ $C_8H_5^+$ ].

**5:** 1.23 g (4.44 mmol) **3** werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst. Anschließend tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.31 g (4.44 mmol) **1b** in 10 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst zu. Nach beendeter Zugabe fällt das Produkt in Form weißer Nadeln aus. Man läßt noch 5 h röhren, filtriert ab, wäscht zweimal mit je 10 mL  $CH_2Cl_2$  und trocknet das Produkt 8 h im Vakuum. Ausbeute: 2.32 g (91.4%). Einkristalle werden durch 24stündiges Aufbewahren des Filtrats bei -20 °C erhalten. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1550 (ss), 1220 (ss), 1050 (m), 1020 (s), 785 (s), 720 (w), 630 (s); Raman:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2078 (m), 1987 (w), 1406 (w), 1287 (w), 1228 (w), 1028 (w), 787 (w), 634 (m), 607 (w), 543 (w), 316 (m), 168 (ss); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 278 (100) [ $C_2I_2^+$ ], 254 (85) [ $I^+$ ], 127 (65) [ $I^+$ ].

Eingegangen am 20. Juli 1994 [Z 7148]

**Stichworte:** Addukte · Cyclopropenylumverbindungen · Festkörperstrukturen · Halogenverbindungen

ten wurden auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer bei 200 K mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS (VMS)) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop in festgehaltenen, idealisierten Positionen (Reitermodell) [4b].

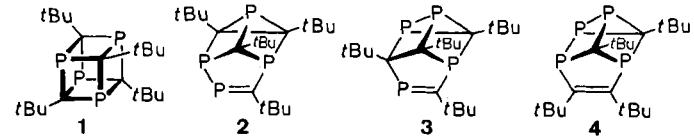
- [13] In Struktur analogie zur Bindungssituation im  $I_5^-$ -Ion [14].
- [14] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321–4324.
- [15] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [16] Als weitere Iodidquellen wurden Tetrabutylammonium-iodid und Hexamethylguanidinium-iodid eingesetzt.
- [17] Dabei bildeten sich 1:1-Addukte bisher ungeklärter Struktur.
- [18] C. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, T. Dziembowska, R. Queignec, B. Wojtkowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2567–2573.

### Tetraphosphatricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadiene, neue Phosphaalkin-Cyclotetramere; intermediäres Auftreten von $\lambda^3\sigma^2$ -Diphospheten\*\*

Bernhard Geißler, Stefan Barth, Uwe Bergsträßer, Michael Slany, Julie Durkin, Peter B. Hitchcock, Matthias Hofmann, Paul Binger\*, John F. Nixon\*, Paul von Raguer Schleyer\* und Manfred Regitz\*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

In der Cyclooligomerchemie der Alkine wird den Cyclotetrameren besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht; so ist es auch in der Reihe der Phosphaalkine ( $RC\equiv P$ ). Nach der thermischen Cyclotetramerisierung von  $tBuC\equiv P$ , die wenig selektiv zum Tetraphosphacuban **1** führt<sup>[1]</sup>, ermöglichte eine gezielte, ergiebige Synthese<sup>[2]</sup> umfassende Reaktivitätsstudien an diesem Pentacyclus<sup>[3, 4]</sup>.



Durch stufenweisen Aufbau sind schließlich die polycyclischen Isomere **2** und **3** mit einer Phosphaalkeneinheit zugänglich.

- [\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. B. Geißler, Dr. S. Barth, Dr. U. Bergsträßer, Dr. M. Slany  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-3921
- Prof. Dr. P. Binger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/1306-2980
- Prof. Dr. J. F. Nixon, J. Durkin, Dr. P. B. Hitchcock  
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex  
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 273/677196
- Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann  
Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[\*\*] Phosphorverbindungen, 91. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. – 90. Mitteilung: K. K. Laali, B. Geißler, O. Wagner, J. Hoffmann, R. Armbrust, W. Eisfeld, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9407–9408.

- [1] a) R. Weiß, T. Brenner, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 481–483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 4; b) M. Rechinger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, geplant für 1995.
- [2] Starke  $n \rightarrow \sigma^*$ -Kontakte zwischen Iodid und  $C_{sp}$ -gebundenem Iod wurden von uns bei der Erklärung des Reaktionsverhaltens und der außergewöhnlichen Schwerlöslichkeit von *cyclo-C<sub>3</sub>I<sub>2</sub>* postuliert [3].
- [3] a) R. Weiß, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6142–6147; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiß, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2688–2694; c) R. Weiß, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 102–103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 103–104.
- [4] a) Kristallstrukturanalyse von **4** ( $C_{12}H_{18}Cl_2N_3$ );  $M = 523.18$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbam$ ,  $a = 16.925(1)$ ,  $b = 18.254(1)$ ,  $c = 6.6976(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2069.2(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.679 \text{ Mg m}^{-3}$ , 9084 gesammelte ( $3.0^\circ < 2\theta < 26.0^\circ$ ), 2222 unabhängige und 1491 beobachtete Reflexe [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], 139 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0288$ ,  $wR = 0.0719$ ); alle Daten wurden auf einem Hubert-Vierkreis-Diffraktometer bei 291 K mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.70993 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86/SHELXL93) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop in festgehaltenen, idealisierten Positionen (Reitermodell) [4b].
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 1035.
- [6] R. Weiß, M. Rechinger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] H.-G. Löhr, A. Engel, H.-P. Josel, F. Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1621–1627.
- [8] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 901–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 893–895.
- [9] J. Sheridan, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1952**, *20*, 735.
- [10] A. I. Kitagorodski, *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S. 702.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **5** ( $C_{12}H_{18}Cl_2I_3N_3$ );  $M = 655.9$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 7.231(2)$ ,  $b = 22.916(8)$ ,  $c = 12.497(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.8(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2070.8(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.104 \text{ Mg m}^{-3}$ , 4767 gesammelte ( $3.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$ ), 2442 unabhängige und 1970 beobachtete Reflexe [ $F > 4.0\sigma(F)$ ], 92 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0427$ ,  $wR = 0.0575$ ; alle Da-