

- $20 < 114^\circ$] verfeinert. – Weitere Einzelheiten zu allen drei Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774;
b) M. C. Grossel, A. K. Cheetham, D. A. Hope, S. C. Weston, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6651–6661; c) S. Paliwal, G. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497–4498.
- [5] a) D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci. (Cambridge, UK)* **1994**, *2*, 146–152; b) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945; c) H. W. Gibson, S. Lui, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852–874.
- [6] Kristalle des 2:1-Komplexes wurden durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in eine Acetonitrillösung von **DB24C8** und dem Bisammoniumsalz $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$ (2:1-Zusammensetzung) erhalten.
- [7] Die Löslichkeit von $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ beträgt ca. 8 mg in 10 mL CD_2Cl_2 , während $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$ in CD_2Cl_2 nahezu unlöslich ist.
- [8] Die $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf den unkomplexierten Kronenether) für die C_6H_4^- , $\alpha\text{-CH}_2^-$, $\beta\text{-CH}_2^-$, $\gamma\text{-CH}_2^-$ und $\delta\text{-CH}_2^-$ -Protonen von **BPP34C10** wurden aus dem in CD_2Cl_2 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{BPP34C10} \cdot (1\text{-H})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ zu $+0.18$, -0.03 , -0.12 , -0.31 bzw. -0.43 ermittelt.
- [9] Im ^1H -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von **BPP34C10** und $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1, v/v) werden $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf das freie Salz) von -0.34 und -0.11 für die aromatischen bzw. benzylischen Protonen der verbrückenden *p*-Xylylen-Einheit des $[3\text{-H}_2]^{2+}$ -Dikations beobachtet.
- [10] Die $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf den unkomplexierten Kronenether bzw. das freie Salz) für verschiedene Protonen, die aus dem in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1, v/v) aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum dieser Probe bestimmt wurden, reichen von a) -0.05 bis -0.19 für Protonen aus **DB24C8** und von b) -0.67 bis $+0.35$ für Protonen aus $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$.
- [11] FAB-MS wurde an einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (3 kV Beschleunigungsspannung, Auflösung 1000) mit einem DS-Datensystem und einer Sun-Workstation zur Bearbeitung der Rohdaten durchgeführt. Zur Erzeugung des Atomstrahls diente eine angepaßte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.) bei ca. 8 keV und einem Röhrenstrom von ca. 2 mA. Der Primärstrahl wurde mit Krypton erzeugt, und die Proben wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgebrachten Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz *m/z*-Werte.
- [12] Die Doppelstrang-Einschlußkomplexe, die sich durch Hindurchfädeln zweier Ketten von Polyethylenglycol durch γ -Cyclodextrin bilden, sind eines der wenigen beschriebenen Beispiele dieser Makrocyclen enthaltenden Übermoleküle: A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature (London)* **1994**, *370*, 126–128. Die Bildung von Aggregaten molekularer Nano-Röhren aus β - und γ -Cyclodextrinen, die durch Diphenylhexatriene miteinander verbunden sind, wurde ebenfalls beschrieben: G. Li, L. B. McGown, *Science* **1994**, *264*, 249–251.

$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiF}_2$ – ein vielseitiger Baustein zur Bildung von großen, löslichen Dimetallaggregaten**

Feng-Quan Liu, Dietmar Stalke und
Herbert W. Roesky*

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bereits 1826 beobachtete Berzelius die Bildung von Heteropolyanionen bei der Reaktion von Molybdaten mit Phosphaten und Arsenaten. Jedoch erst in den letzten zwei Jahrzehnten wurde diesem Forschungsgebiet eine erhöhte Aufmerksamkeit in Theorie und Praxis zuteil^[1]. Organometall-Komplexe von Polyoxyanionen wurden beispielsweise von Day, Klempner und Finke untersucht^[2].

* Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F.-Q. Liu, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/393373

** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung, dem BMBF und der Hoechst AG.

Neutrale Metallcluster mit bis zu 146 Metallatomen sind bereits strukturell untersucht worden^[3]. Cluster dieser Größe wurden bislang nur mit einer Sorte Metallatomen charakterisiert. Uns sind keine Arbeiten bekannt, in denen Organometallfluoride zur Bildung von Dimetalclustern verwendet wurden. Vor kurzem haben wir die Synthese und Struktur von $[\text{Cp}^*\text{Ti}_6\text{Na}_7\text{F}_{19}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) beschrieben^[4]. Wir berichten hier über die Herstellung und strukturelle Charakterisierung der beiden Dimetal-Riesencluster **1** und **2**, die in der Reaktion von



$[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ ^[5, 6] mit dem entsprechenden Alkali- bzw. Erdalkalimetall als Reduktionsmittel in THF (THF = Tetrahydrofuran) in Gegenwart von Quecksilber gebildet wurden.

Aus der filtrierten Reaktionslösung von **1** wurden nach dem Umkristallisieren in THF/Hexan grüne Einkristalle erhalten, die empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind. Überraschenderweise fiel während der Reaktion kein NaF aus. Während der Reduktion wurde DMPE (DMPE = 1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan) zugegeben, um die niedrige Oxidationsstufe der Titanzentren zu stabilisieren. Wie erwartet enthält das Endprodukt wegen der besseren Donoreigenschaften der Fluoroliganden kein DMPE.

Die Struktur dieses Clusters wurde durch eine Tieftemperatur-Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt^[7]. Zwölf (Cp^*TiF_2)-Gruppen umgeben zwei TiF_3 - und achtzehn NaF-Moleküle nahezu vollständig (Abb. 1). Die zentrale anorganische

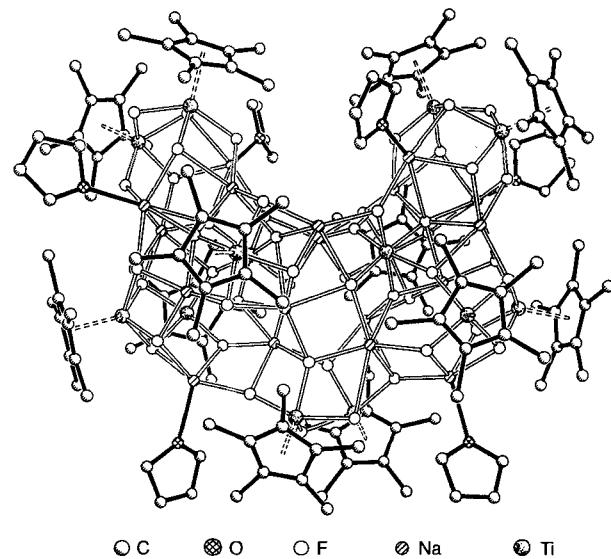


Abb. 1. Die Struktur von **1** im Kristall; die neun unkoordinierte THF-Solvensesmoleküle sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Durchschnittliche Bindungslängen [pm] und (Bereiche): $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Ti}$ 202 (199–204), kurze Ti-F 198 (195(1)–202(1)), lange Ti-F 205 (202(1)–210(1)), Na-F 232 (215(1)–291(2)).

sche $[(\text{TiF}_3)_2(\text{NaF})_{18}]$ -Einheit ist mit einer Kohlenwasserstoffschicht aus zwölf (Cp^*TiF_2)-Einheiten und sechs natriumkoordinierten THF-Molekülen umhüllt. Dies gewährleistet eine – wenn auch geringe – Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Der mittlere Ti- $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}$ -Abstand von 202 pm (im Bereich von 199 bis 204 pm) ist vergleichbar mit Literaturwerten^[1, 2]; daselbe gilt für den mittleren Na-O_{thf}-Abstand von 235 pm (226–242 pm)^[1, 2].

Der nierenförmige anorganische Clusterkern besteht aus 14 Ti^{III} -, 18 Na- und 48 F-Atomen. 12 der 14 Ti-Atome sind näherungsweise quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei vier

F-Atome die Basis der Pyramide bilden und das Zentrum des Cp^* -Substituenten die apikale Position einnimmt. Die Ti-F-Bindungen lassen sich in einen Satz langer und einen Satz kurzer Abstände einteilen. Die beiden kürzeren Abstände (198/195–202 pm) sind mit denen in TiF_3 vergleichbar^[13]. Die längeren (205 pm/202–210 pm) wurden in der Koordinationssphäre der verbrückenden F-Atomen gefunden, die je zwei Ti-Atomen zugeteilt werden können. Zwei der vierzehn Ti-Atome sind verzerrt oktaedrisch von sechs F-Atomen in einem mittleren Abstand von 197 pm (194–206 pm) umgeben.

Die 18 Natriumatome des Moleküls weisen vier verschiedene Koordinationspolyeder auf: zwei sind fünffach von vier Fluoratomen und einem THF-Molekül, vier sind sechsfach von fünf Fluoratomen und einem THF-Molekül, vier sind fünffach und acht sechsfach ausschließlich von Fluoratomen koordiniert. Die mittleren Na-F-Abstände der vier Koordinationspolyeder betragen 226, 242, 226 bzw. 232 pm. Der Mittelwert der 96 unabhängigen Abstände stimmt mit 232 pm gut mit den entsprechenden Abständen in NaF überein^[14]. Die verbleibenden neun THF-Moleküle sind an kein Metallatom gebunden; sie besetzen freie Gitterplätze. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften und der relativ schlechten Löslichkeit von Verbindung **1** bei tiefen Temperaturen, waren wir nicht in der Lage, die Struktur in Lösung durch NMR-spektroskopische Methoden oder durch kryoskopische Molmassenbestimmung zu bestätigen. Jedoch ist die Gegenwart weitaus größerer Aggregate (100–1000 Å) aufgrund des Tyndall-Effekts in der Lösung (Abb. 2) anzunehmen.

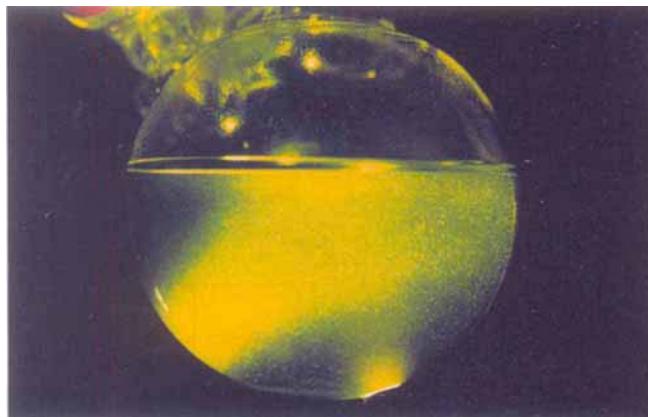


Abb. 2. Der Tyndall-Effekt einer natriumreduzierten Lösung von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ in THF.

Das zweite Beispiel für die Bildung eines Riesenaggregats mit $(\text{Cp}^*\text{TiF}_2)$ -Einheiten ist der erste lösliche CaF_2 -Komplex $[(\text{Cp}^*\text{TiF}_2)_6\text{CaF}_2(\text{thf})_2]$ **2**. Calciumdifluorid wird in situ durch Zugabe einer Lösung von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ zu einer Suspension von elementarem Calcium in Gegenwart von Quecksilber bei 0 °C hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, und man erhielt bei 0 °C blaßgrüne Kristalle. Auch unter diesen Bedingungen wurden Ti^{IV} - zu Ti^{III} -Zentren reduziert. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **2**^[7]. Das Zentrum zwischen zwei $[\text{Cp}^*\text{Ti}_3\text{F}_7(\text{thf})]$ -Einheiten bildet ein einzelnes Ca-Atom. Wie in der Festkörperstruktur von CaF_2 ^[15] ist das Ca-Atom an acht F-Atome gebunden, jedoch ist der Koordinationspolyeder stärker verzerrt. Vier Ca-F-Bindungen sind lang (im Mittel 253 pm), während die anderen vier Abstände im Durchschnitt 226 pm lang sind. Somit kann die zentrale Einheit als zwei sich durchdringende, verzerrte Tetraeder beschrieben werden.

Obwohl die Strukturmerkmale von CaF_2 in der Struktur von **2** nicht erhalten bleiben, sind die Mittelwerte der Ca-F-Abstän-

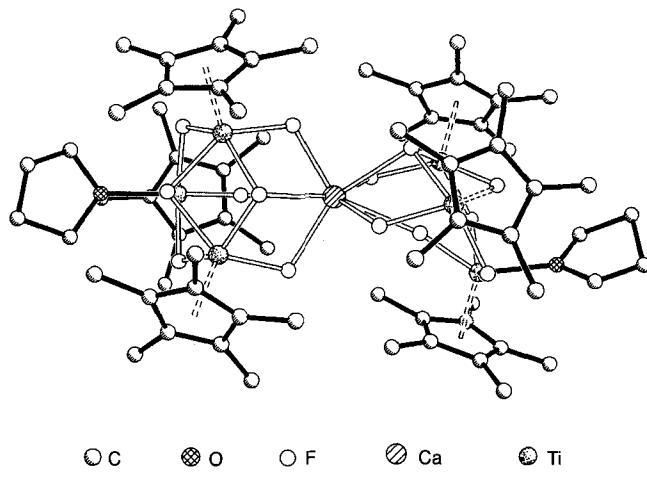


Abb. 3. Die Festkörperstruktur von **2**; die vier unkoordinierten THF-Solvensmoleküle sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Durchschnittliche Bindungslängen [pm] und (Bereiche): $\text{Cp}^*_{(\text{zentrum})}\text{Ti}$ 204 (201–206), Ti-F 206 (198.4(2)–213.3(2)), lange Ca-F 253 (266.3(2)–244.6(2)), kurze Ca-F 226 (225.2(2)–227.2(2)).

de vergleichbar mit denen des Fluorids^[15a]. Unseres Wissens gibt es lediglich einen weiteren hochaggregierten Komplex, der **2** ähnelt, allerdings Ti^{IV} -Zentren enthält. Die acht Ti^{IV} -gebundenen Sauerstoffatome in $[\text{M}\{\text{Ti}_2(\text{OR})_9\}]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) sind in ähnlicher Weise an das zentrale Calcium- oder Bariumatom koordiniert^[16]. Im Gegensatz zu **1** gibt es in **2** keine unterschiedlich großen Ti-F-Abstände. Sie sind im Mittel sogar länger als die großen Ti-F-Abstände in **1**. Auch der durchschnittliche $\text{Ti-Cp}^*_{(\text{zentrum})}$ -Abstand von 204 pm ist 2 pm länger als der in **1**. In **2** werden die Titan-Ligand-Abstände nicht von der unterschiedlichen Koordination der Titanatome beeinflusst. Während vier Titanatome von vier Fluoratomen und einem Cp^* -Liganden koordiniert sind, sind zwei nur an drei Fluoratome und einen Cp^* -Liganden gebunden. Die verbleibenden vier THF-Moleküle sind an kein Metallzentrum koordiniert und besetzen freie Gitterplätze.

Obwohl CaF_2 häufig in der Chemie eingesetzt wird, war es bis heute für die metallorganische Chemie wegen seiner schlechten Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht zugänglich^[17]. Mit dem $(\text{Cp}^*\text{TiF}_2)$ -Baustein scheint es nun möglich, eine neue Chemie im Grenzbereich von Festkörper- und Organometallchemie zu etablieren. Während die Dimetallclusterkerne der Verbindungen **1** und **2** in bezug auf viele Strukturparameter den jeweiligen Festkörpern ähneln, wird die Löslichkeit der Cluster in organischen Lösungsmitteln durch das Umhüllen des Kerns mit der $(\text{Cp}^*\text{TiF}_2)$ -Einheit gewährleistet. Die Herstellung von Feststoffen in Lösung und das Einbetten in metallorganische Gruppen wird breite Anwendung finden. CaF_2 , das bereits Agricola^[18] (1529) bekannt war, scheint nun etablierten metallorganischen Techniken zugänglich zu sein.

Experimentelles

Alle Reaktionen müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt werden.

1: Eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ (0.72 g, 3.0 mmol) und DMPE (0.9 mL) in 40 mL THF wurde bei 0 °C zu einer Suspension von Natrium (0.07 g, 3.0 mmol, 12 g Hg) in 20 mL THF getropft. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach grün änderte. Die Lösung wurde filtriert, auf 30 mL eingeeignet und auf 0 °C gekühlt. Nach 4 d wurden unter diesen Bedingungen grüne Einkristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Weiteres kristallines Produkt kann durch Einengen der Lösung auf 15 mL erhalten werden. Das lösungsmittelfreie grüne Produkt kann nach 12 h bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr erhalten werden. Es zerfällt sich bei 221 °C. Die Elementaranalyse stimmt mit den Erwartungen überein. IR (Nujol): 1494 w, 1290 m, 1054 s, 934 m, 719 s, 492 s, 403 s cm^{-1} .

2: Eine Lösung von $[Cp^*TiI_3]$ (0.72 g, 3.0 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Ca/Hg-Legierung (0.06 g, 1.5 mmol Ca in 30 g Hg) in 25 mL THF getropft. Die Mischung wurde 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei von orange nach grün. Das Reaktionsgemisch wurde danach filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus THF/Hexan (30 mL, 30 mL) mit einer Ausbeute von 0.47 g an 2 (62%) umkristallisiert. Schmelzpunkt: 268 °C (Zers.). Das lösungsmittelfreie Produkt (10⁻² Torr, 25 °C, 12 h) ergab eine korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol): 1496 w, 1342 m, 1260 m, 1165 m, 1074 s, 874 s, 477 s, 394 cm⁻¹.

Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7856]

Stichworte: Aggregate · Fluorverbindungen · Strukturaufklärung · Titanverbindungen

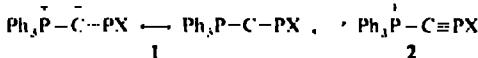
- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, *238*, 533; M. Pohl, Y. Lin, T. J. R. Weakley, K. Nomiya, M. Kaneko, H. Weiner, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 767, zit. Lit.
- [3] H. Krautschädl, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- [4] E.-Q. Liu, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 555.
- [5] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 864.
- [6] A. Herzog, E.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251.
- [7] Kristalldaten von 1·9THF: $M = 4620.45$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1643.9(2)$, $b = 4213.5(8)$, $c = 3158.1(4)$ pm, $\beta = 92.25(1)$, $V = 21.857(6)$ nm³, $Z = 4$, ρ_{ca} = 1.404 Mg/m³, $F(000) = 9560$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.699$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.60 \times 0.55 \times 0.45$ mm) im Öltropfen [8] nach der 20 ω -Methode in einem Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ durchgeführt. Von den 26618 gesammelten Reflexen waren 23345 ($R_{\text{int}} = 0.145$) unabhängig und 22550 wurden zur Verfeinerung von 2530 Parametern (3915 Restraints) genutzt. Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese: 598 und -656 e nm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.116$ und $wR2 = 0.405$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$. Der relativ hohe R -Wert ist die Folge eines starken Abfalls der Intensitäten (etwa 60%) während der Datensammlung, die 12 Tage mit einem konventionellen Szintillationszähl器 dauerte. Kristalldaten von 2·4THF: $M = 1833.48$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1147.93(8)$, $b = 1624.0(1)$, $c = 2489.7(2)$ pm, $\alpha = 87.431(7)$, $\beta = 82.210(5)$, $\gamma = 72.401(5)$, $V = 4.4069(6)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ca}} = 1.382$ Mg/m³, $F(000) = 1936$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.653$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.8 \times 0.8 \times 0.6$ mm) im Öltropfen [8] nach der 20 ω -Methode in einem Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von 15866 gesammelten Reflexen waren 11629 ($R_{\text{int}} = 0.030$) unabhängig, und 11626 wurden zur Verfeinerung von 1138 Parametern genutzt. Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese: 507 und -518 e nm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.040$ und $wR2 = 0.103$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-92) [9] gelöst. 1 wurde mit geblockter und 2 mit voller Matrix nach dem Kleinstes-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93) [10] verfeinert. Die Wasserstoffatomepositionen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] E. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, 1993.
- [11] E.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 441.
- [12] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
- [13] a) P. Ehrlich, G. Pietzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 121; b) S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1956**, *6*(8); c) R. Hoppe, S. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 126.
- [14] a) W. L. Bragg, *Nature* **1920**, 648; b) T. Barth, *Z. Phys.* **1926**, *40*, 804.
- [15] Typische Studien: a) D. N. Batchelder, R. O. Simmons, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2324; b) A. K. Cheetham, B. F. Fender, M. J. Cooper, *J. Phys.* **1952**, *4*, 3107; c) B. T. M. Willis, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 75; d) A. Weiss, H. Witte, E. Wölfel, *Z. Phys. Chem.* **1957**, *10*, 98.
- [16] F. P. Turevskaya, V. G. Kessler, N. Y. Turova, A. P. Pisarevsky, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2303.
- [17] H. J. Emeléus, *The Chemistry of Fluorine and its Compounds*, Academic Press, New York, 1969.
- [18] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Fluor, 8. Aufl., 1926, S. 1

Yliddiy-halogenphosphan-Oligomere (Ph_3PCPX_n) – eine strukturell vielfältige Verbindungs-familie**

Hans-Peter Schrödel, Georg Jochem,
Alfred Schmidpeter* und Heinrich Nöth

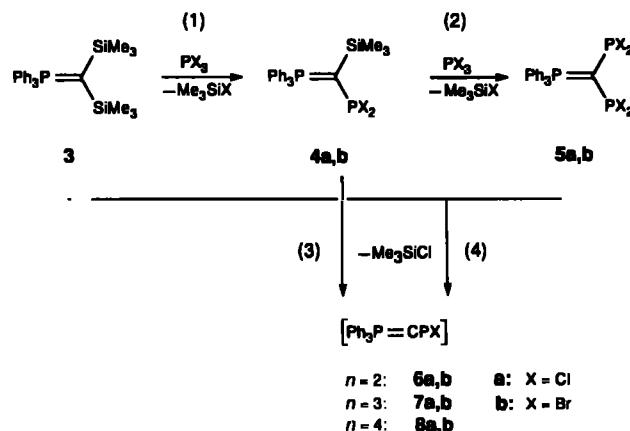
Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Triphenylphosphoniumylid-Einheiten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}$ üben als Substituenten^{11–14} einen stärkeren +M-Effekt aus als die dazu isolobalen Aminogruppen und führen z.B. zur spontanen Dissoziation von Halogenphosphanen^{11–21}. Im gleichen Sinne könnte die zu einer Iminogruppe isolobale Yliddiy-Einheit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{Halogenphosphhaalkene 1 (X = Cl, Br)}$ bilden, deren Dissoziation das Triphenylphosphonio-phosphaethin-Ion $2^{[5]}$ ergäbe.



Tatsächlich liefert die Synthese statt der gedachten Verbindungen 1 deren Oligomere (Ph_3PCPX_n), $n = 2, 3, 4$, die sich formal von den Cyclophosphazanen¹⁶ (RN_3PCX_n) durch RN: Ph₃PC-Anstausch herleiten¹⁷ und wie diese symmetrische Ringstrukturen erwarten lassen. Sie bilden jedoch nur für $n = 2$ eine analoge Struktur, für $n = 3, 4$ dagegen unter teilweiser Dissoziation Strukturen niedrigerer Symmetrie.

Die Umsetzung des Bis(trimethylsilylyl)ylids 3 mit Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid führt in zwei Stufen (1, 2) zu den Dihalogenphosphanyl-yliden 4 und 5^[21] (Schema 1).



Schema 1

Die nach Weg 1 gebildeten gemischt Trimethylsilyl- und Dihalogenphosphanyl-substituierten Ylide 4 sind isolierbar, kondensieren in Lösung jedoch mit sich selbst (Weg 3) zu den Oligomeren 6–8. Auch die Kondensation (Weg 4) des Bis(dihalogenphosphanyl)ylids 5 mit weiterem Bis(trimethylsilylyl)ylid 3 führt zu den Oligomeren 6 und 7.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. H.-P. Schrödel, Dr. G. Jochem, Prof. Dr. H. Nöth¹¹
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meisenstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 49/89/2578

[**] Röntgenstrukturanalyse

[+] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dipl.-Chem. Martin Schmidt danken wir für die Strukturbestimmung von 8a.