

2: Eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{TiH}_2]_2$ (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 s cm^{-1} .

Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7856]

Stichworte: Aggregate · Fluorverbindungen · Strukturaufklärung · Titanverbindungen

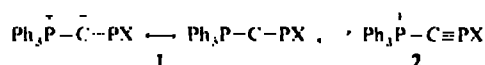
- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, 228, 533; M. Pohl, Y. Lin, T. J. R. Weakley, K. Nomiya, M. Kaneko, H. Weiner, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 767, zit. Lit.
- [3] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmlmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303.
- [4] F.-Q. Liu, A. Klotz, 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. Sotoudeh, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 864.
- [6] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demser, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, 13, 1251.
- [7] Kristalldaten von 1·9THF: $M = 4620.45$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1643.9(2)$, $b = 4213.5(8)$, $c = 3158.1(4)$ pm, $\beta = 92.25(1)^\circ$, $V = 21.857(6)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.404$ Mg m⁻³, $F(000) = 9560$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.609$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgeköhlten Kristall (0.60 × 0.55 × 0.45 mm) im Öltropfen [8] nach der 2θ-ω-Methode in einem Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 42^\circ$ durchgeführt. Von den 26618 gesammelten Reflexen waren 23345 ($R_{\text{int}} = 0.145$) unabhängig, und 22550 wurden zur Verfeinerung von 2530 Parametern (3915 Restriktionen) 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 $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{1/2}$. Die relativ hohe R-Wert ist die Folge eines starken Abfalls der Intensitäten (etwa 60%) während der Datensammlung, die 15 Tage mit einem konventionellen Szintillationszähler dauerte. Kristalldaten von 2·4THF: $M = 1833.48$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 1147.93(8)$, $b = 1624.0(1)$, $c = 2489.7(2)$ pm, $\alpha = 87.431(7)^\circ$, $\beta = 82.210(5)^\circ$, $\gamma = 72.401(5)^\circ$, $V = 4.4069(6)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.382$ Mg m⁻³, $F(000) = 1936$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.653$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgeköhlten Kristall (0.8 × 0.8 × 0.6 mm) im Öltropfen [8] nach der 2θ-ω-Methode in einem Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 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 $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{1/2}$. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-92) [9] gelöst. 1 wurde mit geblockter und 2 mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93) [10] verfeinert. Die Wasserstoffatombestimmungen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1F7, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] F. 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] F.-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**, 684; 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. 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. Wöhrle, *Z. Phys. Chem.* **1957**, 10, 98.
- [16] F. P. Turevskiy, 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.

Yliddyl-halogenphosphan-Oligomere $(\text{Ph}_3\text{PCPX})_n$ – eine strukturell vielfältige Verbindungsfamilie**

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

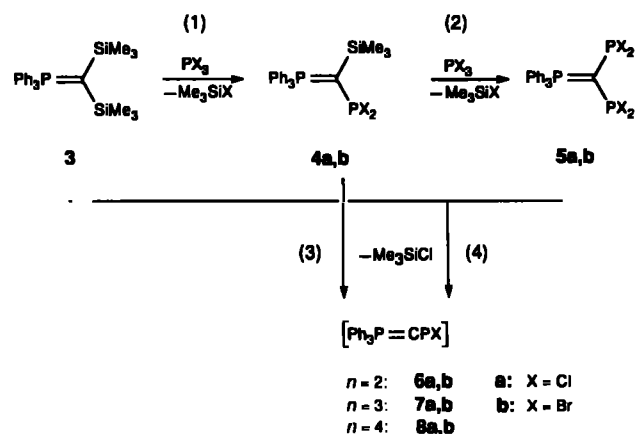
Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Triphenylphosphoniumylidyl-Einheiten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}$ üben als Substituenten^[1–4] einen stärkeren +M-Effekt aus als die dazu isolobalen Aminogruppen und führen z.B. zur spontanen Dissoziation von Halogenphosphanen^[1, 2]. Im gleichen Sinne könnte die zu einer Iminogruppe isolobale Yliddyl-Einheit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{Halogenphosphaalkene 1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bilden, deren Dissoziation das Triphenylphosphonio-phosphaethin-Ion **2**^[5] ergäbe.



Tatsächlich liefert die Synthese statt der gedachten Verbindungen **1** deren Oligomere $(\text{Ph}_3\text{PCPX})_n$, $n = 2, 3, 4$, die sich formal von den Cyclophosphazanen^[6] $(\text{RNPX})_n$ durch $\text{RN}'/\text{Ph}_3\text{PC}$ -Austausch herleiten^[7] 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(trimethylsilyl)ylids **3** mit Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid führt in zwei Stufen (1, 2) zu den Dihalogenphosphanyl-yliden **4** und **5**^[2] (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(trimethylsilyl)ylid **3** führt zu den Oligomeren **6** und **7**.

* Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. H.-P. Schrödel, Dr. G. Jochem, Prof. Dr. H. Nöth^[1]
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-80333 München
 Telefax: Int. + 89/5902-578

[*] 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**.

Welches der Oligomere überwiegend gebildet wird, hängt oft von nur geringen Unterschieden in den Reaktionsbedingungen ab. Außer dem mit den Ausgangsverbindungen gewählten Reaktionsweg spielen das Lösungsmittel (Benzol oder Pyridin), die Konzentration und die Temperatur eine Rolle. In der Mehrzahl der Fälle können die Umsetzungen aber so gestaltet werden, daß ein Oligomer zum Hauptprodukt wird. In anderen Fällen können die Oligomere aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit getrennt werden.

Von allen Oligomeren liegen detaillierte NMR-Untersuchungen vor, die zweifelsfrei auf die Struktur schließen lassen. Die Dimere **6** und die Tetramere **8** kristallisieren zudem gut, so daß ihre Molekülstrukturen auch durch eine Röntgenbeugung an Einkristallen von **6a**, **8a** und **8b** belegt sind. Die Trimere **7** konnten dagegen bisher nur in mikrokristalliner Form isoliert werden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Dimere **6** zeigen A_2B_2 -Spinsysteme (Tabelle 1) in Einklang mit der für sie zu

Tabelle 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Dimere **6** und der sich davon ableitenden Kationen **9** und **10** (in CD_2Cl_2); Kopplungskonstanten J in Hz; $\nu_0 = 109.379$ MHz.

	6a	6b	9 [a]	9 [b]	10
$\delta_{\text{A}}(\sigma^3\text{P})$	194.6	214.6	76.0	76.0	21.1
$\delta_{\text{B}}(\text{C}-\text{PPh}_3)$	16.5	15.6	19.4	17.1	19.7
$\delta_{\text{C}}(\sigma^2\text{P})$			407.8	413.5	441.7
$\delta_{\text{D}}(\text{P}-\text{PPh}_3)$					1.7
$J_{\text{AB}}(^2J_{\text{PP}})$	51.9	48.1	32.6	34.9	22.4
$J_{\text{AC}}(^2J_{\text{PP}})$			122.1	119.1	91.6
$J_{\text{AD}}(^1J_{\text{PP}})$					444.6
$J_{\text{BC}}(^2J_{\text{PP}})$			50.7	45.0	54.9
$J_{\text{CD}}(^3J_{\text{PP}})$					39.7

[a] $\text{Y} = \text{AlCl}_4^-$. [b] $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

erwartenden Struktur mit viergliedrigem Ring. Die chemische Verschiebung des in den Ring eingebundenen Phosphors liegt im Bereich der Werte für P-halogensubstituierte Diazadiphosphetidine. Es wird nur ein Konformer beobachtet. Die Kristallstrukturuntersuchung^[8] ergibt für **6a** *cis*-ständige Chloratome^[9] (Abb. 1). Der Diphosphetanring ist fast planar (Winkel-

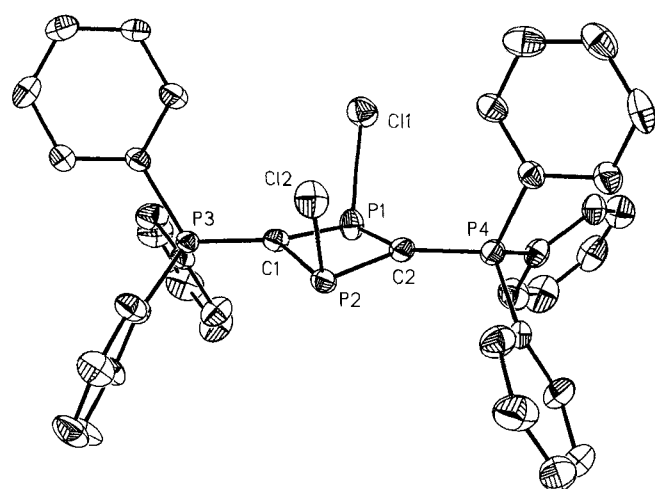
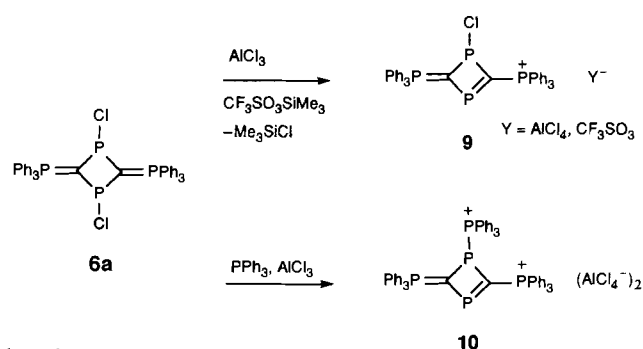


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit). Wesentliche Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–Cl1 220.4(4), P2–Cl2 225.1(3), P1–C1 175.9(8), P1–C2 176.1(7), P2–C1 176.2(7), P2–C2 178.1(8), C1–P3 170.9(8), C2–P4 168.3(8), C1–P1–C2 84.3(4), Cl1–P1–C1 107.3(3), Cl1–P1–C2 105.8(3), C1–P2–C2 83.7(4), Cl2–P2–C1 106.1(3), Cl2–P2–C2 105.4(3), P1–C1–P2 95.7(4), P1–C1–P3 131.3(4), P2–C1–P3 130.7(5), P1–C2–P2 95.0(4), P1–C2–P4 133.9(5), P2–C2–P4 131.0(4).

summe 358°). Trotz der kleinen Innenwinkel von 95° an C1 und C2 sowie der damit verbundenen Verzerrung ihrer trigonalen Symmetrie sind diese Kohlenstoffatome nahezu planar umgeben (Winkelsummen 357.7 und 359.9°)^[10]. Damit nehmen die besetzten p_z -Orbitale an den Kohlenstoffatomen und die P–Cl-Bindungen eine nahezu ekliptische Stellung ein, die eine Ladungsübertragung in die antibindenden Orbitale der P–Cl-Bindungen begünstigt^[11] und damit zu einer ungewöhnlichen Verlängerung dieser Bindung auf über 220 pm führt (P–Cl : 204 pm). Der P–Cl-Abstand in **6a** übertrifft insbesondere den im (ebenfalls *cis*-strukturierten) Cyclophosphazan ($t\text{BuN}(\text{P}(\text{Cl})\text{Ph})_2$), der mit 211 pm zur Zeit seiner Bestimmung als der längste galt^[12] und auch alle anderen bislang beobachteten $\text{P}^{\text{III}}\text{–Cl}$ -Abstände^[2, 13].

Mit Aluminiumtrichlorid oder Trifluormethansulfonsäuretri-methylsilylester kann aus **6a** ein Chlorsubstituent und unter Mithilfe von Triphenylphosphan können sogar beide Chlorsubstituenten ionisch abgelöst werden (Tabelle 1, Schema 2).



Schema 2.

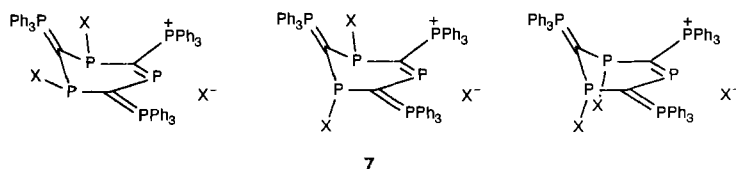
Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren der Trimere **7a**, **b** lassen ein $[\text{AB}]_3$ -Spinsystem erkennen (Tabelle 2) und sprechen damit zunächst für eine Struktur mit symmetrischem sechsgliedrigem Ring. Dabei ist das Signal des dreiwertigen Phosphors von **7a** breit und durchläuft bei etwa -10°C eine Koaleszenz, während das gleiche Signal von **7b** sich erst beim Abkühlen verbreitert und bei etwa -60°C die Koales-

Tabelle 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Trimere **7** (in CD_2Cl_2), Kopplungskonstanten J in Hz; $\nu_0 = 109.379$ MHz. P-5 bezeichnet den Ort der dissoziierenden Phosphor-Halogen-Bindung in den 1,3,5-Trihalogen-2,4,6-triphenylphosphorinanen **7a**, **b**.

	7a [a] 20 °C	7a [b] – 85 °C	7b [a] 20 °C	7b [b] – 95 °C	7b [c] 20 °C
$\delta(\text{P-1})$	168.5 [d]	61.6 [d]	194.2	61.0 [d]	58.9 [d]
$\delta(\text{P-3})$				68.2 [d]	66.8 [d]
$\delta(\text{P-5})$		311.8 [d]		311.4 [d]	330.6 [d]
$\delta(2\text{-PPh}_3)$	28.3	32.1	27.8	28.6 [e]	29.4 [e]
$\delta(4,6\text{-PPh}_3)$		29.6			
$^2J(\text{P-1}, 2\text{-PPh}_3)$	152.6 [f]	170.9	151.1 [f]		
$^2J(\text{P-1/P-5}, 6\text{-PPh}_3)$		143.4 [g]			

[a] P-1,3,5 und 2,4,6- PPh_3 sind jeweils dynamisch äquivalent, so daß ein $[\text{AB}]_3$ -Spinsystem vorliegt; sein A- und B-Signal nähert sich jeweils einem 1:2:1-Triplett. [b] Der durch die Temperaturabsenkung aufgesplante Teil des Spektrums. P-1,3 und 4,6- PPh_3 sind jeweils äquivalent, so daß ein $[\text{AB}]_2\text{CD}$ -Spinsystem vorliegt. [c] Mit ToSO^- statt Br^- als Gegenion. [d] Infolge von Austauschvorgängen verbreitertes Signal; Kopplungen können daraus nicht abgelesen werden. [e] Überlagerte Signale von 2-, 4- und 6- PPh_3 ; Kopplungen können daraus nicht entnommen werden. [f] Eigentlich $N/2$ [23]; der Wert kann aber mit hinreichender Näherung als $^2J_{\text{PP}}$ gelten, da $^4J_{\text{PP}}$ im Vergleich dazu erfahrungsgemäß sehr klein ist. [g] Mittelwert der beiden ähnlichen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen; die beiden $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungen sind im Vergleich dazu erfahrungsgemäß sehr klein.

zenz durchläuft. Unterhalb den genannten Temperaturen spaltet das Signal von **7a** in ein Tieffeldsignal und ein Hochfeldsignal doppelter Intensität auf, das Signal von **7b** in ein Tieffeldsignal und zwei Hochfeldsignale gleicher Intensität (Tabelle 2). Das Signal bei $\delta = 311$ ist ohne Zweifel einem zweifach koordinierten Phosphor vom Phosphenium-Typ zuzuschreiben und zeigt damit eine ionische Struktur an. Die Signale bei $\delta = 61$ – 68 sind einem halogensubstituierten, pyramidal umgebenen Phosphor zuzuordnen. Daneben bleibt in den Tieftemperaturspektren jeweils ein breites gemitteltes Signal in etwa der anfänglichen Lage (**7a**: $\delta \approx 180$, **7b**: $\delta \approx 190$) und mit etwa einem Drittel der ursprünglichen Intensität erhalten. Diese Signale streben mit weiter fallender Temperatur einer weiteren Koaleszenz zu, erreichen diese bei -95°C jedoch nicht mehr. Die bei **7b** zu beobachtende Inäquivalenz der beiden pyramidal umgebenen Phosphoratome im Ring kann versuchsweise auf ihre unterschiedliche Konformation zurückgeführt werden. Während die übrigen Ringglieder eine Ebene bilden^[14], sollte das dem zweifach koordinierten Phosphor gegenüberstehende Kohlenstoffatom außerhalb dieser Ebene liegen^[15], und dementsprechend sollten Substituenten an den beiden anliegenden Phosphorringgliedern axiale oder äquatoriale Positionen einnehmen können^[16] (Schema 3).



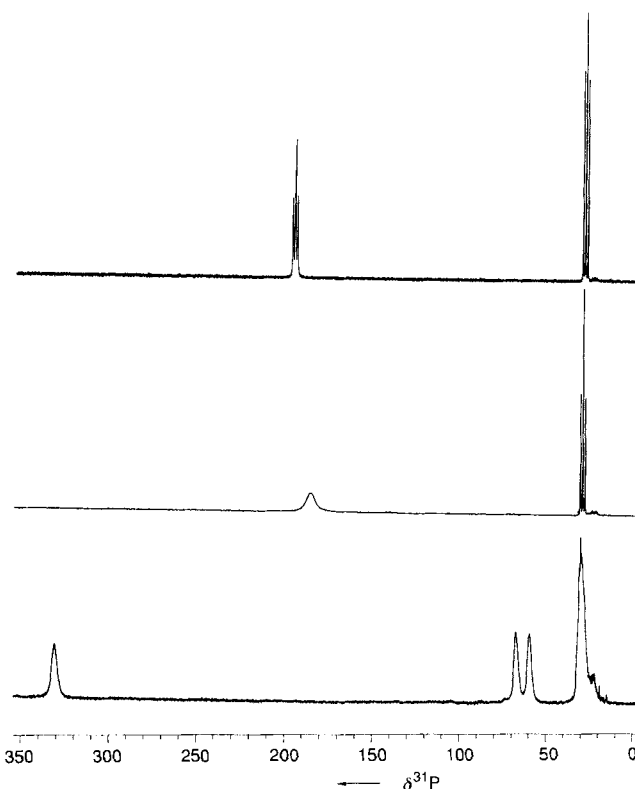
Schema 3.

Die drei nicht äquivalenten Ph_3PCPX -Einheiten von **7** wechseln in Lösung ihre Identität durch den Austausch von ionisch und kovalent gebundenem Halogen. Bei gleicher Temperatur ist dieser Austausch in **7b** über das Bromid-Ion erwartungsgemäß rascher als in **7a** über das Chlorid-Ion. Wird das Bromid-Ion in **7b** durch Umsetzen mit Silberosylat durch das Tosylat-Ion ersetzt, so wird der Austausch soweit verlangsamt, daß nun schon bei Raumtemperatur die drei Phosphoratome im Ring drei unterschiedliche Signale ergeben (Abb. 2).

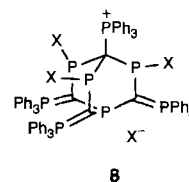
Für Cyclotetraphosphazane wird generell eine Struktur mit achteckrigem Ring angenommen^[6]. Sie ist für das Permethylderivat^[17] und für einige weitere Beispiele^[18] durch Röntgenstrukturanalysen belegt. Die Tetramere **8** schließen sich diesem Strukturprinzip jedoch nicht an. Wie bei den Trimeren **7** handelt es sich bei **8** um ionische Verbindungen, die aber keinem raschen Halogenaustausch unterliegen. Ihr $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein $[\text{AC}]_3\text{BD}$ -Spinsystem (Tabelle 3). Es enthält kein Signal im Phosphenium-Bereich, sondern für den von der Dissoziation betroffenen Phosphor im Gegenteil ein Signal (δ_{D}) bei

Tabelle 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Tetramere **8** (in CD_2Cl_2); Kopplungskonstanten J in Hz; $\nu_0 = 109.379$ MHz.

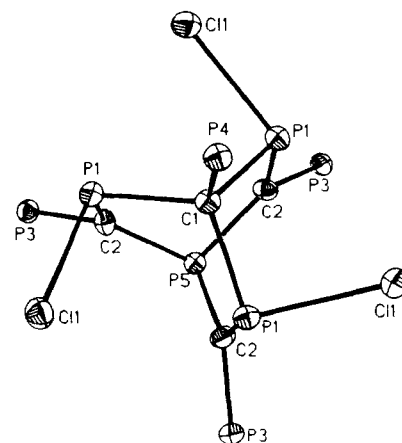
	8a	8b
$\delta_{\text{A}}(\text{PX})$	215.4	248.5
$\delta_{\text{B}}(4\text{-PPh}_3)$	37.3	35.8
$\delta_{\text{C}}(2,6,8\text{-PPh}_3)$	25.3	23.3
$\delta_{\text{D}}(\text{P-1})$	−88.2	−85.0
$J_{\text{AM}}(^2J_{\text{PP}})$	94.0	90.0
$J_{\text{BC}}(^4J_{\text{PP}})$	7.6	7.7
$J_{\text{CD}}(^2J_{\text{PP}})$	138.1	128.2

Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektren von **7b** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur vor (oben) und nach Zugabe von **1** (Mitte) oder 2.5 Äquivalenten (unten) Silberosylat.

auffallend hohem Feld. Das Signal (δ_{A}) der drei undissoziiert gebliebenen PX -Einheiten liegt dagegen bei ungewöhnlich tiefem Feld. Aus der Symmetrie des Spinsystems ergibt sich für **8** eine Barrelstruktur.



Sie wird durch die Röntgenstrukturanalyse an **8a** · 4.5 Pyridin und die vorläufigen Ergebnisse für **8b** auch für den Kristall bestätigt. Bei **8a** (Abb. 3) ist die dreizählige Drehachse des Moleküls

Abb. 3. Struktur des Kations von **8a** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit). Von den vier Ph_3P -Gruppen ist jeweils nur das Phosphoratom P3,4 wiedergegeben. Wesentliche Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: P1–C1 235.3(2), P1–C2 190.8(3), P1–C2 171.1(5), P4–C1 189.5(8), P3–C2 174.0(5), P5–C2 181.6(5); C1–P1–C2 101.3(3), C1–P1–C1 93.97(8), C1–P1–C2 109.7(2), C2–P5–C2 100.1(2), P1–C1–P4 108.4(2), P1–C1–P1 110.5(2), P1–C2–P3 117.8(3), P1–C2–P5 124.0(3), P3–C2–P5 118.1(3).

durch die Raumgruppe $R3$ kristallographisch vorgegeben. Die P-Cl-Bindungen stehen wie beim Dimer **6a** nahezu ekliptisch zum p_z -Orbital am ylidischen Kohlenstoff (Diederwinkel C11-P1-C2-P3 = 90.5°) und sind mit über 235 pm nochmals erheblich länger als dort. Es sind die weitaus längsten bisher bekannten P-Cl-Bindungen. Zu der darin zum Ausdruck kommenden starken negativen Hyperkonjugation paßt der ungewöhnlich kleine Abstand P1-C2 von 171 pm, der schon an den P=C-Abstand in einem Phosphaalken (161–171 pm^[19]) heranreicht, und schließlich auch der zum Ausgleich verhältnismäßig große Abstand P3-C2 von 174 pm, der dem P-C-Abstand in Acylyliden entspricht^[10]. Die Pyridinmoleküle füllen zusammen mit den Chlorid-Ionen die bei der Packung der Kationen im Gitter verbleibenden Hohlräume (Abb. 4).

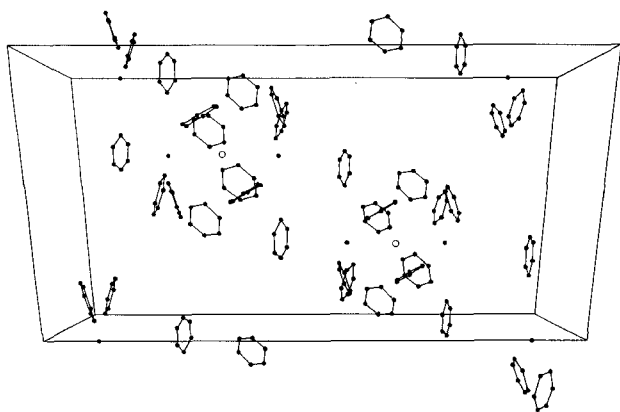


Abb. 4. Elementarzelle von **8a** · 4.5 Pyridin in der Sicht entlang der a -Achse. Bei der Packung der (hier nicht gezeigten) sechs Kationen bleiben um die kristallographischen Inversionszentren (mit \circ gekennzeichnet) drei Lücken. Jede wird von zwei Chlorid-Anionen und von Pyridinmolekülen in zwölf Lagen mit einem Besetzungsfaktor 0.75, d. h. von neun Molekülen ausgefüllt.

Die für die Oligomere von **1** gefundenen Strukturen bilden eine Parallele zu den Strukturen, die bei der Cyclooligomerisierung von *tert*-Butylphosphaethin in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gebildet werden. Diese führt unter anderem zu Komplexen des 1,3-Diphosphets^[20], des 1,3,5-Triphosphinins^[21, 22] und des 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelens^[20]. Eine Ausweitung dieser Parallele erscheint möglich.

Experimentelles

6a: Zu 4.66 g (11.1 mmol) **3** in 150 mL Benzol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.44 mL (11.1 mmol) PCl_3 getropft. Die ursprünglich gelbe Lösung wird dabei farblos und färbt sich beim weiteren Stehen honiggelb. Nach etwa 10 d setzt sich daraus **6a** in hellgelben Kristallen ab. Ausbeute 2.51 g (67%), Zers. $>200^\circ\text{C}$.

6b: Zu 4.62 g (7.05 mmol) **5b** in 150 mL Benzol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2.96 g (7.05 mmol) **3** in 15 mL Benzol getropft. Die Suspension färbt sich dabei orange. Nach 10 d und Einengen auf das halbe Volumen wird der gelbe Niederschlag von **6b** über eine Glasfritte abfiltriert. Ausbeute 4.89 g (90%).

7a: Eine Lösung von 3.21 g (7.14 mmol) **4a** in 10 mL Pyridin wird 10 h bei 50°C gerührt und färbt sich dabei tiefrot. Aus der eingeeengten und filtrierten Lösung wird **7a** durch Zugabe von 30 mL Benzol/Pentan (1:1) als orangefarbenes Kristallpulver gefällt; Ausbeute 1.78 g (75%). Aus Benzol kristallisiert **7a** mit einem Mol Lösungsmittel.

7b und **8b:** Zu 2.66 g (6.33 mmol) **3** in 7 mL Benzol und 3 mL Pyridin werden bei 55°C 1.71 g (6.33 mmol) PBr_3 mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung färbt sich über orange nach rot, und nach 10 h hat sich ein gelber Niederschlag gebildet, der nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum aus einem 10:1-Gemisch von **7b** und **8b** besteht, das abgetrennt und in einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Dichlormethan aufgenommen wird. Nach Zugabe von Pentan bis zur beginnenden Trübung scheidet sich daraus innerhalb von 12 h **8b** in gelben Kristallen ab. Nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum bleibt **7b** · 1.5 Pyridin als gelbes Pulver zurück und kann aus Pyridin umkristallisiert werden.

8a: Zu 846 mg (2.01 mmol) **3** in 6 mL Pyridin bei 60°C werden unter Rühren 276 mg (2.01 mmol) PCl_3 mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung färbt sich innerhalb 15 min rot und nach 5–10 h ohne Rühren scheidet sich bei dieser Temperatur **8a** · 4.5 Pyridin in großen gelben Kristallen ab; Ausbeute 481 mg (43%). Schmp. 124°C unter Zersetzung.

Eingegangen am 10. Februar 1995 [Z 7708]

Stichworte: Heterocyclen · NMR-Spektroskopie · Phosphorverbindungen · Ylide

- [1] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 471–474.
- [2] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379–393, zit. Lit.
- [3] A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1420–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1350–1352.
- [4] G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1117–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1084–1091.
- [5] Ein Phosphonio-phosphaethin $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+ - \text{C} \equiv \text{P} \text{BPh}_4^-$ wurde bereits formuliert: U. Fleischer, H. Grützmaier, U. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 302–303. Es wird allerdings nur durch ein ^{31}P -NMR-Spektrum und Abfangreaktionen belegt, die auch mit seiner Vorstufe $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CH}-\text{PCl}_2$ vereinbar wären.
- [6] R. Keat in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 467–499.
- [7] Allgemein wird ein Kohlenstoffatom durch Phosphan-Koordination isolobal zu einer Iminogruppe oder zu einem Chalkogenatom und eignet sich wie diese zum Aufbau gesättigter Ringe. Die ersten derartigen Heterocyclen, nämlich Vierringe aus zwei R_3PC - und zwei SiMe_2 -Gliedern stammen von: H. Schmidbaur, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 97–103, dazu isostere Vierringe aus Ph_3PC - und PPh_2^+ -Gliedern von: R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415–416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402–403. Über Verbindungen, in denen Ph_3PC - und CO - zu Ringen kombiniert sind, berichteten kürzlich: H. J. Bestmann, T. G. Fürst, A. Schier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1783–1784, 1784–1788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1746–1747, 1747–1751. Eine kationische Einheit gleicher Bauart ist $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+$; über ihre Ringverbindungen mit PNMe_2 und mit CH_3 berichteten wir früher: A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 271–273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 253–254.
- [8] Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung bei 293 K. Siemens-P4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS, PC-Version) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturparametern, die H-Atome in berechneten Positionen und mit fixiertem U in die Verfeinerung einbezogen. – **6a:** Blaßgelbe Prismen, $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{P}_4$, $M = 681.5$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcu$; $a = 18.340(8)$, $b = 16.939(7)$, $c = 22.47(1) \text{ \AA}$, $V = 6980(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.297 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2816$, $\mu = 3.96 \text{ cm}^{-1}$; ω -Scans, $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$, 5703 gemessene Reflexe, davon 5400 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0172$), 2824 mit $|I| > 3\sigma(I)$. Die Verfeinerung im Block-Modus ergab $R = 0.074$ und $R_w = 0.069$. – **8a** · 4.5 Pyridin: Gelbe Kristalle, $\text{C}_{98.5}\text{H}_{92.5}\text{Cl}_4\text{N}_{4.5}\text{P}_8$, $M = 1718.9$, rhomboedrisch, Raumgruppe $\bar{r}3$ in hexagonaler Aufstellung (Nr. 148); $a = 21.403(5)$, $c = 36.154(9) \text{ \AA}$, $V = 14343(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.194 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5358$, $\mu = 0.304 \text{ cm}^{-1}$; ω -Scans, $2.4^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$, 5300 gemessene Reflexe, davon 4400 ($4\sigma(F)$) unabhängige und beobachtete ($R_{\text{int}} = 0.0932$). Verfeinerung mit vollständiger Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate führte zu $R = 0.064$ und $wR2 = 0.167$ (bezogen auf F^2). Die Pyridinlagen haben einen Besetzungsfaktor von 0.75. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401551 (**8a**) und 401552 (**6a**), angefordert werden.
- [9] Quantenchemische Rechnungen an Diazadiphosphetiden (I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 91, 21–36) lassen auch für **6** die *cis*-Stellung als die günstigere erwarten.
- [10] Auch im Triphenylphosphonium-perfluorocyclobutylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ist das Ylid-Kohlenstoffatom mit einem Ringinnenwinkel von 93.4° noch planar koordiniert: M. A. Howells, R. D. Howells, N. C. Baenziger, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 95, 5366–5370; im Triphenylphosphonium-cyclopropylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$ mit 58.8° dagegen pyramidal (Winkelsumme 293.7°): H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahler, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 722–731; M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3806–3811.
- [11] Ähnliche Situationen und Auswirkungen^[2] werden als anomerer Effekt, negative Hyperkonjugation oder no-bond resonance angesprochen. A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, **1983**, S. 37, 52; *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1605–1612; P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141–1150.
- [12] K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 259–262.
- [13] N. M. Zapirov, V. A. Naumov, L. L. Tuzova, *Phosphorus* **1974**, 4, 179–182.

- [14] Diese Planarität ist durch die Molekülstruktur der entsprechenden acyclischen Struktureinheit belegt [1].
- [15] Die gleiche Halbsessel-Ringstruktur hat das isoelektronische S_4N_2 : R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2188–2191; T. Chivers, P. W. Coddling, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 584–585.
- [16] Die chemischen Verschiebungen von Phosphorringgliedern mit axialen oder äquatorialen Substituenten unterscheiden sich signifikant: M. J. Gallagher in *^{31}P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, **1987**, S. 296–329; L. D. Quin, A. N. Hughes in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, S. 295–384.
- [17] W. Zeiss, W. Schwarz, H. Hess, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 407–408.
- [18] A. Schmidpeter, H. Tautz, J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 420–421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 408–409; A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, Yu. V. Balitskii, Yu. G. Gololobov, I. E. Boldeskul, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 271; *J. Gen. Chem. USSR* **1984**, *54*, 238; C. Malavaud, T. N'Gando M'Pondo, L. Lopez, J. Barrans, J.-P. Legros, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 43–50; M. Haddad, F. Dahan, J.-P. Legros, L. Lopez, M.-T. Boisdon, J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 671–678; J. M. Barendt, E. G. Bent, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6883–6884.
- [19] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1993**, S. 157–219.
- [20] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83, zit. Lit.
- [21] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907; das Ergebnis wurde inzwischen in Frage gestellt: J. Nixon, *Chem. Ind. (London)* **1993**, 403–407.
- [22] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [23] R. G. Jones, R. C. Hirst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 683–699.

Die erste F-F-Kopplung durch den Raum in einem Difluorocyclophan hatten wir im *syn*-Dithia[3.3]metacyclophan **1**^[43] beobachtet ($J_{FF} = 42.1$ Hz), in dem die aromatischen Ringe so gegeneinander geneigt sind, daß die F-C-Bindungen aufeinander zuweisen und der F-F-Abstand nach Molekülmechanik-Rechnungen^[81] 278.1 pm beträgt. Eine Verringerung des Abstandes gelang einerseits durch Einführung zweier zu den Fluoratomen *para*-ständiger *tert*-Butylgruppen, die durch wechselseitige Abstoßung die Fluorsubstituenten in größere räumliche Nähe zwingen (**2**: $d_{FF} = 259.7$ pm), andererseits, noch wirksamer, durch Verkürzung der Cyclophanbrücken (**3**, **4**: $d_{FF} = 251.7$ bzw. 248.1 pm). Durch diese strukturellen Veränderungen war J_{FF} bis auf 99.3 Hz vergrößert worden (Tabelle 1). Um den zu-

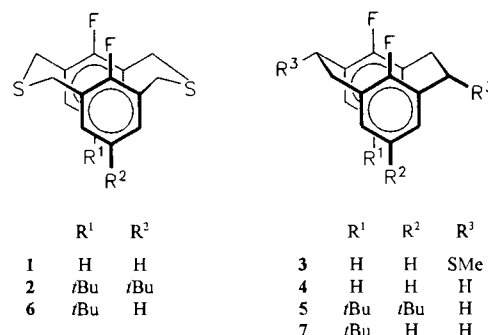


Tabelle 1. Mit dem MM2-Programm berechnete nichtbindende F-F-Abstände d_{FF} und experimentelle Kopplungskonstanten J_{FF} in **1**–**10**.

Verb.	d_{FF} [pm]	J_{FF} [Hz]	Verb.	d_{FF} [pm]	J_{FF} [Hz]
1	278.1	42.1	6	273.3	40.6
2	259.7	60.5	7	248.5	97.6
3	251.7	89.3	8	299.8	13.7
4	248.1	99.3	9	318.0	7.2
5	241.9	110.1	10	301.7	1.9

Eine neue quantitative Beschreibung der Abstandsabhängigkeit von ^{19}F - ^{19}F -Spin-Spin-Kopplungen durch den Raum**

Ludger Ernst* und Kerstin Ibrom

Wenn sich NMR-aktive Atomkerne bis auf etwa die Summe ihrer van-der-Waals-Radien oder weniger nähern, kann die skalare Spin-Spin-Kopplung zwischen ihnen durch den Raum vermittelt werden („Through-space-Kopplung“)^[1–3]. Dies ist besonders für Wechselwirkungen zwischen ^{19}F -Kernen experimentell gut belegt^[4]. Die Wirksamkeit von Spin-Spin-Kopplungen durch den Raum ist stark vom Abstand zwischen den kopelnden Kernen abhängig, und es gab bereits mehrere Versuche, eine quantitative Beziehung zwischen der Größe der ^{19}F - ^{19}F -Through-space-Kopplung, J_{FF} , und dem nichtbindenden Abstand zwischen den Fluorkernen, d_{FF} , zu formulieren^[5–7]. In dieser Zuschrift zeigen wir, daß die existierenden Korrelationen die tatsächlichen Verhältnisse nicht gut wiedergeben, und leiten aus einer Serie maßgeschneiderter Difluorocyclophane, in der wir systematisch den F-F-Abstand variiert haben, eine d_{FF}/J_{FF} -Beziehung ab, welche die Abstandsabhängigkeit sehr viel besser beschreibt. Sie wird bei Studien zur Struktur von mehrfach fluorierten Verbindungen in Lösung von Nutzen sein.

[*] Prof. Dr. L. Ernst, Dr. K. Ibrom
NMR-Labor der Chemischen Institute und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387
E-mail: L.Ernst@tu-bs.de

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

gänglichen Bereich von F-F-Abständen in Richtung kleinerer Werte zu erweitern, haben wir nun das *syn*-Di-*tert*-butyl[2.2]metacyclophan **5** synthetisiert, in dem sowohl Substituenten eingeführt als auch die Brücken verkürzt sind. **5** wurde analog zu **4**^[9] hergestellt: durch Stevens-Umlagerung des *S,S'*-Dimethylbissulfonium-Salzes von **2** und anschließende Entfernung der Methylthiogruppen mit Raney-Nickel/ H_2 . Allerdings verzichteten wir auf die mit sehr schlechten Ausbeuten verlaufende $Cr(CO)_3$ -Komplexierung des Edukts, die bei der Synthese von **4** zur Verhinderung der *syn-anti*-Isomerisierung hatte dienen sollen^[9]. Der entstandene Anteil an *anti*-Isomer von **5** – trotz der großen Substituenten nur etwa ein Drittel – ließ sich chromatographisch abtrennen (siehe *Experimentelles*). Erwartungsgemäß wies das gewünschte *syn*-Isomer **5** mit 110.1 Hz die größte F-F-Kopplungskonstante auf, denn der zugehörige, mit dem MM2-Programm berechnete F-F-Abstand ist der kleinste in der Serie (241.9 pm). Die Daten für **6**^[10] und **7**^[11] zeigen, daß J_{FF} durch einen einzelnen *tert*-Butyl-Substituenten nicht erhöht wird.

In den Paracyclophanen **8** und **9**^[12] sind die besten Ebenen durch die aromatischen Ringe parallel zueinander. Deshalb sind die F-F-Abstän-

