Synthesen und Strukturen sechsgliedriger Cyclometallaphosphazene von Tellur(IV) und Rhenium(VII)

Syntheses and Structures of Six-Membered Cyclometallaphosphazenes Containing Tellurium(IV) and Rhenium(VII)

Iring Leichtweis, Reinhard Hasselbring, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer und Axel Herzog

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Herrn Prof. Hans-Georg Wagner zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 48b, 1234-1240 (1993); eingegangen am 22. April 1993

Inorganic Ring Systems, Tellurium, Rhenium

The reactions of the tridentate ligands $(Me_3Si)_2NC(4-RC_6H_4)NPPh_2NSiMe_3$ [(1): R=H, (2): R=CF₃] with Re_2O_7 yield the six-membered rings $(4-RC_6H_4CNPPh_2NReO_2N)_2$ [(3): R=H, (4): R=CF₃]. The acyclic compound $Me_3SiNC(4-CF_3C_6H_4)NPPh_2NReO_2OSiMe_3$ (5) has been obtained by reaction of 2 with $Me_3SiOReO_3$. 2 reacts quantitatively with TeCl₄ to form the metallacycle $4-CF_3C_6H_4CNPPh_2NTeClN$ pyridine (6) pyridine. The molecular structures of $4\cdot CH_2Cl_2$ and $6\cdot pyridine\cdot 0.5$ toluene have been determined by X-ray diffraction.

1. Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über silylierte Benzamidinyl-2-phosphazene und ihre Reaktionen mit MoOCl₄ sowie die Darstellung von platinund selenhaltigen cyclischen Verbindungen [1–3]. Von den schwefel- und selenhaltigen Cyclen synthetisierten Oakley *et al.* inzwischen auch durch Dechlorierung mit SbPh₃ die entsprechenden Radikale [4].

In der vorliegenden Arbeit stellen wir den Tellurvertreter der Chalkogenreihe vor. Bei der Reaktion von (Me₃Si)₂NC(4-CF₃C₆H₄)NPPh₂NSiMe₃ (2) mit Re₂O₇ haben wir sowohl ein acyclisches Intermediat als auch den Rhenatriazaphosphorinring isolieren und charakterisieren können.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Konstitution des kürzlich von uns synthetisierten Cyclophosphazenrheniumdioxid NPPh₂NPPh₂NReO₂ konnte nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden [5]. Wir nehmen an, daß die vom Benzamidinyl-2-phosphazen-System gebildeten Ringsysteme in ih-

rer Struktur diesen ähnlich sind. Deshalb setzten wir die bekannten Vertreter

 $\begin{array}{ll} (Me_3Si)_2NCPhNPPh_2NSiMe_3~\textbf{(1)}~und\\ (Me_3Si)_2NC(4\text{-}CF_3C_6H_4)NPPh_2NSiMe_3~\textbf{(2)} & mit\\ Re_2O_7~um. \end{array}$

 $\begin{array}{l} 2(Me_3Si)_2NC(4\text{-R}C_6H_4)NPPh_2NSiMe_3 + Re_2O_7 \rightarrow \\ 3(Me_3Si)_2O + (4\text{-R}C_6H_4\overline{CNPPh_2NReO_2N})_2 \end{array}$

3: R=H 4: R=CF₃

Die Verbindungen 3 und 4 sind gelbe Pulver, die sich bei 210 bzw. 216 °C zersetzen. Im EI-Massenspektrum sind die Molekülpeaks nur mit 2-3% relativer Intensität zu beobachten. Interessant ist dabei die Feststellung, daß in ähnlicher Intensität auch Fragmente zu finden sind, die sich M-RC₆H₄CN zuordnen lassen. Die IR-Spektren zeigen starke Re=O-Valenzschwingungen bei 940 und 914 cm $^{-1}$ für 3 bzw. 947 und 917 cm $^{-1}$ für 4 an. Die Elementaranalysen bestätigen die Zusammensetzung. Während von 3 wegen der geringen Löslichkeit keine aussagekräftigen NMR-Daten erhalten werden konnten, ist 4 mit seiner CF₃-Gruppe in chlorierten Kohlenwasserstoffen ausreichend löslich und umkristallisierbar. Es gelang, Einkristalle in CH2Cl2 zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und ein Mol CH₂Cl₂ enthalten. Das Molekülbild (Abb. 1) zeigt, daß 4 im Festkörper als zentrosymmetrisches Dimer vorliegt.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. H. W. Roesky. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen 0932-0776/93/0900-1234/\$ 01.00/0

Abb. 1. Molekülstruktur von (4-CF₃C₆H₄CNPPh₂NReO₂N)₂ (4).

Die Verknüpfung erfolgt durch eine [2+2]-Cycloaddition zweier formaler Re-N-Doppelbindungen. Eine solche Verknüpfung findet man auch für Vanadium in $[(S_2N_3)VCl_2 \cdot 2py]_2$ [6]. Die Atome eines der sechsgliedrigen Ringe in 4 weichen im Mittel 11 pm von der Ebene ab und weisen einen Winkel von 10,1° gegenüber der Re₂N₂-Einheit auf. Der Substituent am C(1) liegt nahezu in dieser Ebene, was auch für die selenhaltigen, monomeren Verbindungen gilt [3, 7]. Dieses Verhalten hat vermutlich elektronische Gründe. Sie führen dazu, daß die Dimerisierung über die sterisch sonst benachteiligte Re-N-Bindung in Nachbarschaft zum Phosphor stattfindet. Die Koordination am Rhenium ist trigonal-bipyramidal mit einem axialen Winkel von $155,4(5)^{\circ}$ [(N1)-Re(1)-N(2)].

Der Re(1)-N(1)-Abstand kann mit 182,6(12)pm als ungewöhnlich lange Doppelbindung aufgefaßt werden [8]. Auch die Re(1)-N(2a)-Bindung hat mit 202,8(13) pm Mehrfachbindungsanteile. In diesem Bereich liegt nur ein Imidorhenium(V)-siloxan, das Herrmann et al. kürzlich beschrieben haben [9]. Der Abstand zwischen Re(1) und N(2) beträgt 212,8(12) pm und entspricht einer Einfachbindung. In Lösung ist 4 ein Monomer, wie eine osmometrische Molmassenbestimmung ergab. Ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer liegt zwischen +32 und -60 °C nicht vor, wie eine temperaturabhängige ³¹P-NMR-Messung zeigt. Das Signal bei δ 32,4 ppm verschiebt sich um ca. 1 ppm zum hohen Feld; neue Resonanzen erscheinen nicht.

Auch ¹⁷O-NMR-Untersuchungen konnten an 4 durchgeführt werden. Neben 4 wurden acyclische Trioxorhenium(VII)-iminophosphorane gemessen. Zum Vergleich sind in Tab. II einige bekanntere Verbindungen aus der Literatur angegeben.

Die Reaktion von $(Me_3Si)_2NC(4-CF_3C_6H_4)NPPh_2NSiMe_3$ mit Re_2O_7 zu 4 verläuft wahrscheinlich über die Zwischenprodukte 5a und 5.

Re(1) - O(1)	163,2(14)	Re(1) - O(2)	170,6(13)
Re(1)-N(1)	182,6(12)	Re(1) - N(2)	212,8(12)
Re(1)-N(2a)	202,8(13)	N(1)-C(1)	132,5(21)
N(2)-P(1)	161,1(12)	N(2)-Re(1a)	202,8(13)
N(3)-P(1)	165,6(15)	N(3)-C(1a)	131,0(22)
C(1)-C(11)	148,7(23)	C(1)-N(3a)	131,0(22)
P(1)-C(31)	177,1(17)	P(1)-C(21)	180,7(21)
O(1) - Re(1) - O(2)	112,5(7)	O(1)-Re(1)-N(1)	100,9(6)
O(2)-Re(1)-N(1)	102,4(6)	O(1)-Re(1)-N(2)	94,8(5)
O(2)-Re(1)-N(2)	88,7(5)	N(1)-Re(1)-N(2)	155,4(5)
O(1)-Re(1)-N(2a)	119,8(7)	O(2)-Re(1)-N(2a)	125,1(6)
N(1)-Re(1)-N(2a)	83,7(5)	N(2)-Re(1)-N(2a)	72,0(5)
Re(1)-N(1)-C(1)	145,7(11)	Re(1)-N(2)-P(1)	125,3(8)
Re(1)-N(2)-Re(1a)	108,0(5)	P(1)-N(2)-Re(1a)	126,2(7)
P(1)-N(3)-C(1a)	117,8(12)	N(1)-C(1)-C(11)	117,4(15)
N(1)-C(1)-N(3a)	123,6(15)	C(11)-C(1)-N(3a)	119,0(14)
N(2)-P(1)-N(3)	114,0(8)	N(2)-P(1)-C(21)	111,7(8)
N(3)-P(1)-C(21)	106,6(8)	N(2)-P(1)-C(31)	111,8(7)
N(3)-P(1)-C(31)	104,9(8)	C(21)-P(1)-C(31)	107,3(9)

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **4** · **CH**₂**Cl**₂.

	$\delta^{17}{ m O}({ m ppm})$	Lösungsmittel	Literatur
4	759ª	CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	[diese Arbeit]
Ph ₃ PNReO ₃	645a	CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	[10]
CH ₂ (PPh ₂ NReO ₃) ₂	566a	CH ₃ CN/CD ₃ CN	[10]
(Et ₂ N) ₃ PNReO ₃	624 ^b	CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	[11]
CpReO ₃	691°	CDCl ₃	[12]
MeReO ₃	829°	CDCl ₃	[12]
PhReO ₃	972°	Pentan	[12]
Cp*·ReO ₃	646 ^b	CDCl ₃	[13]
$[9S3-ReO_3]^{+d}$	775 ^b	unbekannt	[14]
$[9 \text{ N } 3 - \text{ReO}_{3}]^{+\text{e}}$	728 ^b	unbekannt	[14]

Tab. II. Vergleichende Übersicht von ¹⁷O-NMR-Daten.

^a Ext. D₂O als Standard; ^b ext. H₂O als Standard; ^c Standard nicht angegeben; ^d 9S3 = 1,4,7-Trithiacyclononan; ^e 9N3 = 1,4,7-Triazacyclononan.

Wie eine Serie von ³¹P-NMR-Spektren zeigt, entsteht 5 direkt aus dem Edukt und reagiert in einem Schritt zu 4 (32 ppm) weiter. Das Vorliegen von 5 und nicht dessen Isomer 5a ist durch die Oxophilie des Siliciums leicht zu begründen und findet Parallelen in anderen Fällen [9, 14].

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist vom Lösungsmittel abhängig. Am schnellsten ist der Umsatz in reinem THF. Wird die Reaktion in Dioxan oder einem 1:1-Gemisch von THF/nHexan durchgeführt, kann man 5 als voluminösen weißen Feststoff erhalten (im letzteren Fall nach 1 h in 70proz. Ausbeute). Läßt man eine solche Suspension stehen, so schreitet die Reaktion im Verlauf einiger Wochen fort, und es kristallisiert 4 aus. Die Identität der Zellkonstanten mit dem vermessenen Kristall wurde geprüft. Aus einer mit nHexan angereicherten Lösung fielen Kristalle aus, deren EI-Massenspektrum das Molekülion von 5 (m/z 765 in 60-proz. relativer Intensität) anzeigt. Die Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet. Die Zusammensetzung des weißen Feststoffes (5) wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Das IR-Spektrum weist starke Re=O-Valenzschwingungen bei 919 und 900 cm⁻¹ auf. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man nur die Signale bei δ 48,6 (5) und 32,2 (4) ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im Silylgruppenbereich mehrere Signale, von denen die zwei größten gleich intensiv sind. Das eine, bei δ 0,13 ppm, läßt sich den Protonen einer Me₃SiO-Gruppe zuordnen. Das andere Signal bei δ -0,47 ppm wird den Protonen in einer Me₃SiN=-Einheit zugeschrieben. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann man zwei Resonanzen erkennen. Ein Singulett erscheint bei δ –3,6 ppm und ein Dublett bei δ 14,0 ppm mit einer Kopplungskonstante ${}^4J_{\rm SiP}$ von 4,2 Hz. Da eine ${}^4J_{\rm SiP}$ -Kopplung über Rhenium hinweg sehr unwahrscheinlich ist, muß man das Dublett der imidischen Silylgruppe zuschreiben.

Läßt man 2 mit TeCl₄ in Toluol bei Raumtemperatur reagieren, so kann man nach 12 h Rühren einen weißen Niederschlag aus der schwach gelben Reaktionslösung abfiltrieren. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Substanz weist bei δ 0,44 ppm noch ein Singulett für SiMe₃-Protonen auf. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt bei δ 18,5 ein Singulett und bei δ 12,0 ppm ein breites Signal gleicher Intensität. Auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind zwei Peaks bei δ -63,4 und -63,8 ppm zu erkennen. Da alles auf einen unvollständigen Reaktionsverlauf hindeutete, wurde der Feststoff weitere 12 h in Toluol bei 80 °C erhitzt.

$$TeCl_4 + (Me_3Si)_2NC(4-CF_3C_6H_4)NPPh_2NSiMe_3 \rightarrow$$

$$2$$

$$4-CF_3C_6H_4\overline{CNPPh_2NTeClN} + 3ClSiMe_3$$

Man erhielt eine klare gelbe Lösung, aus der nach Einengen im Vakuum und Kühlen auf 0 °C farblose Kristalle ausfielen, die für eine Röntgenstrukturanalyse unbrauchbar waren. Erst durch erneutes Umkristallisieren aus Pyridin: Toluol 1:1 erhält man Einkristalle von 6 · Pyridin · 0,5 Toluol. Im IR-Spektrum ist die Anwesenheit von Pyridin an den Banden bei 1595, 1450, 1015, 746 und 694 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts im Bereich von δ 7,22-7,90 (Phenylprotonen) und von δ 8,55–8,62 ppm (Pyridinprotonen). Sowohl im ³¹P-NMR- (18,4 ppm) als auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum (-63,4 ppm) ist ein Singulett zu erkennen. Im Massenspektrum sind bis zur Schmelztemperatur keine relevanten Molekülfragmente zu beobachten. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von 6 · Pyridin · 0,5 Toluol.

Die Kristallstruktur von 6. Pyridin 0,5 Toluol wird in Abb. 2 gezeigt. Die Bindungslängen und -winkel werden in Tab. III aufgeführt. Die Abbildung zeigt, daß 6 isostrukturell zu dem analogen Selenheterocyclus [2] ist. Man erkennt einen planaren sechsgliedrigen Ring, wobei der 4-CF₃-Phenylrest in der Ringebene liegt. Cl-Te-N- (95,9° und 90,1°) und N(11)-Te-N-Winkel (89,0° und 83,0°) zeigen, daß das Cl-Atom und das Pyridinmolekül in senkrechter Stellung dazu stehen. Die Te-Cl-Bindungslänge beträgt 247,3(2) pm und gleicht Te-Cl-Abständen terminaler Cl-Atome in Ph₂SNTeCl₃ · Pyridin [16] und (Ph₂CN)₂TeCl₂ [16]. Die Te-N-Bindungsabstände betragen 191,0(6) und 197,1(6) pm. Sie liegen damit im Bereich bekannter Bindungen mit Doppelbindungsanteilen

(Ph₂SN)₂TeCl₂ (195,1 und 195,6 pm) und (Ph₂CN)₂TeCl₂ (202,3 und 202,9 pm) [16]. Nach Pauling berechnet sich die Bindungslänge für eine Te-N-Einfachbindung zu 204, die einer Doppelbindung zu 183 pm [17]. Die C-N-Abstände [133,5(10) und 132,4(10) pm] liegen im Bereich üblicher Amidinatosysteme [18]. Auch den P-N-Bindungsabständen mit 161,3(7) und 161,6(7) pm sind Mehrfachbindungsanteile zuzuschreiben. Demnach werden die Bindungsverhältnisse in 6 besser durch mesomere Grenzformeln beschrieben. 6 stellt eine Verbindung dar, die eine formale TeN-Doppelbindung aufweist. Ein Derivat dieser Verbindungsklasse konnte durch Kondensation von Di(4-methoxyphenyl)telluroxid mit 4-Tosylamid unter Wasserabspaltung dargestellt werden [19].

wie im (Ph₃PN)₂TeCl₂ (191,2 und 192,3 pm),

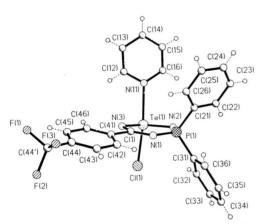


Abb. 2. Molekülstruktur von 4-CF₃C₆H₄CNPPh₂NTeClN·Pyridin·0,5 Toluol **(6·Pyridin·0,5 Toluol)** im Kristall.

Experimenteller Teil

Darstellung von PhCNPPh2NReO2N (3)

2,9 g (5,4 mmol) (Me₃Si)₂NCPhNPPh₂NSiMe₃ in 40 ml THF werden zu 1,3 g (5,4 mmol) Re₂O₇, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Man läßt 60 h rühren und filtriert dann den gelben Niederschlag, der sich während dieser Zeit gebildet hat, ab. Er wird mit etwas THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,9 g (31%) 3 vom Schmp. 210 °C (Zers.).

EI-MS: m/z (%) 535 (2, M), 103 (100, PhCN). – ¹H-NMR (C_6D_6 , 80,13 MHz): δ 8,6–6,7 (m, Ph) ppm. – IR (Nujol): 1480 s, 1437 sst, 1345 sst, 1304 st, 1116 st, 940 st, 914 st, 875 st, 693 st, 529 st cm⁻¹.

 $C_{19}H_{15}N_3O_2PRe(534,5)$

Ber. C 42,7 H 2,8 N 7,9%, Gef. C 43,3 H 3,4 N 7,6%.

Te(1)-N(2) Te(1)-Cl(1) P(1)-N(1) P(1)-C(31) N(1)-C(1) C(1)-C(41)	191,0(6) 247,3(2) 161,3(7) 180,4(8) 133,5(10) 151,3(11)	Te(1)-N(3) Te(1)-N(11) P(1)-N(2) P(1)-C(21) N(3)-C(1)	197,1(6) 249,8(7) 161,6(7) 180,5(8) 132,4(10)
N(2)-Te(1)-N(3) N(3)-Te(1)-Cl(1) N(3)-Te(1)-N(11) N(1)-P(1)-N(2) P(1)-N(2)-Te(1) N(3)-C(1)-N(1)	106,3(3) 90,1(2) 83,0(3) 119,5(3) 115,9(3) 132,4(7)	$\begin{array}{l} N(2) - Te(1) - Cl(1) \\ N(2) - Te(1) - N(11) \\ Cl(1) - Te(1) - N(11) \\ C(1) - N(1) - P(1) \\ C(1) - N(3) - Te(1) \end{array}$	95,9(2) 89,0(2) 172,5(2) 126,3(6) 118,7(5)

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 6 · Pyridin · 0,5 Toluol.

Darstellung von $(4-CF_3C_6H_4\overline{CNPPh_2NReO_2N})_2$ (4)

Zu 4,0 (6,6 mmol)

 $(Me_3Si)_2NC(4\text{-}CF_3C_6H_4)NPPh_2NSiMe_3$ in 40 ml THF werden 1,6 g (3,3 mmol) Re_2O_7 , gelöst in 40 ml THF, getropft. Die Lösung färbt sich orange bis braun. Nach 60 h Rühren entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und kristallisiert mit 50 ml CH_2Cl_2 bei $-25\,^{\circ}C$ um. Die erhaltene Ausbeute beträgt nach Trocknen im Vakuum 2,1 g (53%) vom Schmp. 216 $^{\circ}C$ (Zers.). Anstelle von Re_2O_7 kann $Me_3SiOReO_3$ verwendet werden.

Molmasse (osmometrisch): 623.

EI-MS: m/z (%) 603 (8, M/2), 171 (100, 4-CF₃C₆H₄CN). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250,133 MHz): δ 8,4–7,3 (m, Ph) ppm. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 62,896 MHz): δ 125,5 (q, CF₃), 137,4–125,0 (m, Ph), 170,3 (d, ² J_{PC} = 9,6 Hz) ppm. – ¹⁷O-NMR (CH₂Cl₂/CDCl₃, 54,232 MHz): δ 759 ppm. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 75,39 MHz): δ –63,5 ppm. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 101,256 MHz): δ 32,4 ppm. – IR (Nujol): 1513 s, 1438 st, 1410 st, 1355 st, 1322 sst, 1172 st, 1158 st, 1136 sst, 1108 sst, 1065 st, 947 sst, 917 sst, 871 sst, 693 st, 670 st, 529 sst cm⁻¹.

 $\begin{array}{cccc} C_{20}H_{14}F_3N_3O_2PRe~(602,5) \\ Ber. & C~39,9 & H~2,3 & N~7,0\%, \\ Gef. & C~40,0 & H~2,4 & N~7,0\%. \end{array}$

Darstellung von $Me_3SiNC(4-CF_3C_6H_4)NPPh_2NReO_2OSiMe_3$ (5)

2,2 g (3,7 mmol)

(Me₃Si)₂NC(4-CF₃C₆H₄)NPPh₂NSiMe₃ werden in 40 ml eines Gemisches THF/nHexan (1:1) gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 1,2 g (3,7 mmol) Me₃SiOReO₃ in 40 ml des gleichen Gemisches. Innerhalb 1 h fällt ein flockiger weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird, um eine langsame (über Wochen dauernde) Weiterreaktion zu verhindern. Es werden 1,8 g (64%) 5 vom Schmp. 205 °C erhalten. Auch bei der Durchführung der Reaktion in Dioxan wird ein Ausfallen von 5 beobachtet. Je nach Lösungsmittelmenge reagiert 5 hier aber innerhalb kurzer Zeit zu 4 weiter.

EI-MS: m/z (%) 765 (61, M), 750 (96, M-Me), 579 (100, M-Me-4-CF₃C₆H₄CN). - ¹H-NMR (CDCl₃, 250,133 MHz): δ -0,47 (s, 9H, =NSiMe₃), 0,31 (s, 9H, OSiMe₃), 8,20-7,15 (m, 14H, Ph) ppm. - ²⁹Si-NMR (CDCl₃, 49,694 MHz): δ -3,6 (s), 14,0 (d, ⁴J_{PSi} = 4,4 Hz) ppm. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 101,256 MHz): δ 49,7 (s) ppm. IR (Nujol): 1635 st, 1605, 1438 st, 1322 st, 1298 st, 1241 st, 1168 st, 1119 st, 1047 sst, 974 m, 959 m, 919 sst, 900 st, 857 st, 835 sst, 735 st, 528 sst cm⁻¹.

C₂₆H₃₂F₃N₃O₃PSi₂Re (763,9) Ber. C 40,8 H 4,2 N 5,5%, Gef. C 40,6 H 4,0 N 5,5%.

Darstellung von 4- $CF_3C_6H_4\overline{CNPPh_2NTeClN}$ · Pyridin ($\mathbf{6}$ ·**Pyridin**· $\mathbf{0}$, $\mathbf{5}$ **Toluol**)

Zu einer Lösung von 1,5 g (5,6 mmol) TeCl₄ in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren bei R.T. 3,4 g (5,6 mmol)

(Me₃Si)₂NC(4-CF₃C₆H₄)NPPh₂NSiMe₃ in 20 ml Toluol. Nach 12 h Rühren hat sich ein voluminöser weißer Niederschlag gebildet. Man erhitzt noch 12 h auf 80 °C, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der leicht gelbliche Rückstand aus Pyridin:Toluol 1:1 umkristallisiert. Man erhält 2,1 g (56%) 6·Pyridin·0,5 Toluol als farblose Kristalle vom Schmp. 113 °C. Die Kristalle enthalten Toluol als Lösungsmittelmoleküle, das für spektroskopische Untersuchungen im Vakuum entfernt wird.

¹H-NMR (CDCl₃, 250,133 MHz): δ 8,55–8,62 (m, 5H), 7,22–7,90 (m, 14H) ppm. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 101,256 MHz): δ 18,4 ppm. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 75,39 MHz): δ –63,4 ppm. – IR (Nujol): 1595 sst, 1450 st, 1317 sst, 1114 st, 1064 st, 1015 st, 746 st, 694 st cm⁻¹.

C_{28,5}H₂₃ClF₃N₄PTe (672,5) (**6** · Pyridin · **0**,**5** Toluol): Ber. C 50,9 H 3,4 Cl 5,3 N 8,3%, Gef. C 51,1 H 3,5 Cl 5,2 N 8,1%.

Röntgenstrukturbestimmung von 4 und 6·Pyridin·0,5 Toluol

Die Datensammlungen erfolgten auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2) bei R.T. und -120 °C (6·Pyridin·0,5 Toluol); die Abs.-Korrektur, Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX-92. Die Atomkoordinaten von 4·CH₂Cl₂ und 6·Pyridin·0,5 Toluol sind in Tab. IV und V aufgelistet.

4· CH₂Cl₂: C₄₁H₃₀Cl₂F₆N₄O₆P₂Re₂; M = 1293,93; triklin, Raumgruppe P I; a = 896,0(4), b = 1049,3(5), c = 1333,8(8) pm; $\alpha = 73,14(4)$, $\beta = 81,12(4)$, $\gamma = 76,94(3)^\circ$; V = 1,1637(1) nm³; Z = 1; $\varrho_{ber} = 1,846$ Mg m⁻³; $\mu = 5,452$ mm⁻¹; Kristallgröße 0,5×0,4×0,3 mm; Anzahl der gemessenen Reflexe 4279, davon 3040 ($R_{int} = 0,1215$) unabhängige Reflexe; Strukturverfeinerung mit Vollmatrix Least-Squares an F², $R_1 = 0,0749$, $wR_2 = 0,1861$; R-Werte für sämtliche Daten $R_1 = 0,0882$, $wR_2 = 0,2053$; Differenzelektronendichte max./min. 2056 und -4355 e·nm⁻³.

6 · Pyridin · 0,5 Toluol: $C_{28,5}H_{23}ClF_3N_4PTe$, M = 672,53; triklin, Raumgruppe P $\vec{1}$; a = 986,2(2), b = 672,53;

Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² $\times 10^{-1}$) für $4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ir} Tensors.

Atom y Z U(eq) Re(1) 505(1) -846(1)1240(1) 40(1) O(1)-2133(15)-1371(12)1308(12) 59(4) 598(15) O(2)149(12) 2063(8) 50(3) N(1)725(17) -2412(15)1902(11) 71(4) N(2)-1081(14)943(13) 5(11)38(3) N(3)-3062(16)-1025(12)3165(15) 46(4)C(1)2112(21) -3204(17)1890(14) 45(4) C(11)2581(21) -4170(17)2879(14) 44(4) 3771(26) -5243(21)C(12)2919(16) 70(7) C(13)4133(32) -6180(25)3864(20) 87(8) C(14)3331(28) -6022(23)4791(19) 73(6) C(4)3724(44) -7055(27)5833(21) 96(10) C(15)2169(30) -4949(24)4792(16) 77(7) C(16)1750(27) -4029(24)3830(16) 72(7)2221(4) 40(1) P(1)-2433(5)109(3)C(21)-1809(20)3330(17) 695(13) 41(4) C(22)307(24) 3107(19) 979(18) 57(5) C(23)73(6) 86(31) 4022(23) 1425(20) C(24)-1002(30)5119(23) 1602(20) 70(6) -2444(29)C(25)5334(20) 1330(17) 65(6)C(26)-2879(23)4491(18) 863(16) 53(5) -4080(20)C(31)1700(16) 895(16) 45(5) C(32)-5197(21)443(17) 1438(21) 56(5) C(33)-6465(26)891(23) 1084(21) 71(6) C(34)-6543(25)665(22)2130(20) 66(6) C(35)-5471(27)957(22) 2584(17) 65(6) C(36)-4235(23)1468(19) 1979(15) 51(5) 7825(32) Cl(1)1324(33) 4675(22) 189(11) Cl(2)10647(27) 2162(31) 4196(19) 171(10) C(2)9284(95) 1650(84) 3989(70) 136(26) F(1)2441(41) -6877(43)6623(21) 141(12) F(1A)5172(41) -7864(44)5683(21) 141(12) 3709(72) F(2)-6403(24)6655(22) 149(14) F(2A)3904(72) -8339(24)5652(21) 149(14) F(3)5074(47) -6896(45)6185(30) 182(22) F(3A)2539(47) -7845(44)6121(29) 182(22)

1004,4(2), c = 1712,2(3) pm; α = 75,88(3), β = 73,57(3), $γ = 65,11(3)^\circ$; V = 1,4604(5) nm³; Z = 2; $ρ_{ber} = 1,529$ Mg m⁻³; μ = 1,208 mm⁻¹; Kristallgröße $0,6 \times 0,4 \times 0,4$ mm; Anzahl der gemessenen Reflexe 7143, davon 3829 ($R_{int} = 0,0791$) unabhängige Reflexe; Strukturverfeinerung mit Vollmatrix Least-Squares an F^2 , $R_1 = 0,0637$, $wR_2 = 0,1564$; R-Werte für sämtliche Daten $R_1 = 0,0740$, $wR_2 = 0,1690$; Differenzelektronendichte max./min. 1244 und -1660 e·nm³.

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsha-

Tab. V. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²×10⁻¹) für **6·Pyridin·0,5 Toluol.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ii} -Tensors.

Atom	x	y	Z	U(eq)
T-(1)	10412(1)		049(1)	42(1)
Te(1) Cl(1)	10413(1) 13174(2)	-1693(1) -2199(3)	948(1) 476(2)	42(1) 68(1)
P(1)	9727(2)	1073(2)	1604(1)	42(1)
N(1)	10282(8)	-49(7)	2405(4)	53(2)
N(2)	9764(7)	414(6)	823(4)	43(1)
N(3)	10694(7)	-2442(7)	2090(4)	47(2)
C(1)	10597(8)	-1505(8)	2549(5)	43(2)
N(11)	7717(8)	-1437(8)	1581(4)	54(2)
C(12)	7475(13)	-2667(12)	2025(7)	82(3)
C(13)	6035(16)	-2682(18)	2316(8)	103(4)
C(14)	4807(15)	-1411(20)	2156(9)	110(5)
C(15)	5075(14)	-207(16)	1725(8)	99(4)
C(16)	6516(10)	-236(11)	1439(6)	67(2)
C(21)	7800(9)	2359(9)	1914(5)	49(2)
C(22)	7150(11)	3524(10)	1352(6)	68(2)
C(23)	5645(13)	4470(14)	1538(10)	94(4)
C(24)	4819(13)	4288(15)	2287(11)	98(4)
C(25)	5418(14)	3169(18)	2880(9)	105(4)
C(26)	6954(12)	2152(14)	2688(7)	83(3)
C(31)	10879(8)	2187(8)	1260(5)	45(2)
C(32)	11904(9)	2068(10)	512(6)	58(2)
C(33)	12794(12)	2915(13)	246(7)	77(3)
C(34) C(35)	12689(12) 11722(12)	3865(12)	744(7) 1483(7)	78(3) 75(3)
C(36)	10785(11)	3962(11) 3142(10)	1753(6)	68(3)
C(41)	10985(9)	-2236(9)	3384(5)	49(2)
C(41)	11174(14)	-1446(13)	3877(6)	81(3)
C(43)	11571(17)	-2128(14)	4650(7)	97(4)
C(44)	11775(14)	-3584(13)	4908(6)	79(3)
C(45)	11580(14)	-4363(12)	4417(6)	81(3)
C(46)	11183(11)	-3695(10)	3669(5)	64(2)
C(44')	12254(26)	-4323(23)	5745(13)	142(6)
F(1)	11770(48)	-5514(34)	6013(17)	169(7)
F(1A)	13215(45)	-5843(19)	5693(12)	161(6)
F(2)	13848(14)	-4921(47)	5659(10)	172(8)
F(2A)	13037(48)	-3670(33)	5944(17)	169(7)
F(3)	11592(45)	-3342(19)	6264(12)	161(6)
F(3A)	10959(14)	-4263(47)	6299(10)	172(8)
C(1#)	3953(30)	10495(38)	4822(18)	186(6)
C(2#)	3890(37)	10786(40)	5587(18)	186(6)
C(3#)	5198(44)	10182(44)	5914(20)	186(6)
C(4#)	6570(38)	9286(43)	5477(25)	186(6)
C(5#)	6633(31)	8995(42)	4711(24)	186(6)
C(6#)	5324(33)	9599(41)	4384(19)	186(6)
C(7#)	2588(33)	11126(44)	4480(22)	186(6)

fen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57227, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

- U. Scholz, M. Noltemeyer und H. W. Roesky, Z. Naturforsch. 43b, 937-940 (1988).
- [2] H. W. Roesky, U. Scholz und M. Noltemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 576, 255–266 (1989).
- [3] H. W. Roesky, R. Hasselbring, J. Liebermann und M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. 45b, 1383-1387 (1990).
- [4] K. Bestari, A. W. Cordes, R. T. Oakley und K. M. Young, J. Am. Chem. Soc. 112, 2249–2255 (1990).
- [5] R. Hasselbring, H. W. Roesky und M. Noltemeyer, Angew. Chem. 104, 613-615 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 601-603 (1992).
- [6] R. Christophersen, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 41b, 1420–1425 (1986).
- [7] J. Liebermann, Dissertation, Göttingen (1989).
- [8] W. A. Herrmann, D. W. Marz und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem. 394, 285–303 (1990).
- [9] W. A. Herrmann, D. W. Marz und E. Herdtweck, Z. Naturforsch. 45b, 747-752 (1990).

- [10] H. W. Roesky, D. Hesse, M. Rietzel und M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. 45b, 72-76 (1990).
- [11] D. Hesse, Dissertation, Göttingen (1991).
- [12] W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon und J. Behm, Inorg. Chem. 30, 3247–3248 (1991).
- [13] H.-J. Kneuper, P. Härter und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 340, 353-358 (1988).
- [14] H.-J. Küppers, B. Nuber, J. Weiss und S. R. Cooper, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, 979–980.
- [15] K. V. Katti, H. W. Roesky und M. Rietzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 553, 123-126 (1987).
- [16] J. Münzenberg, Dissertation, Göttingen (1992).
- [17] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 2. Auflage, Weinheim (1962).
- [18] I. Leichtweis, Dissertation, Göttingen (1993).
- [19] V. I. Naddaka, V. P. Garkin, I. D. Sadekov, V. P. Krasnov und V. I. Minkin, Zh. Org. Khim. 15, 896 (1979); J. Org. Chem. USSR 15, 804 (1979).