

(nur eine Resonanzlinie mit einer Isomerieverschiebung, die von der des SnX_4^{2-} deutlich verschieden ist; dagegen kommen die Verschiebungen denen der 2,2'-Bipyridyl-Zinn(IV)-halogenid-Addukte nahe^[5]).

In den IR-Spektren lassen sich im Einklang mit Struktur (1) drei bis vier Absorptionsbanden mit großer Wahrscheinlichkeit SnX -Schwingungen zuordnen; die HN-Gruppierung wird durch eine Bande bei 3130 cm^{-1} belegt. Die Molekülgröße konnte nicht bestimmt werden, da (1a) und (1b) in nicht solvolyisierenden Medien praktisch unlöslich sind.

Außer durch solvolytische Disproportionierung von (1a) und (1b) entstehen (2a) und (2b) beim Zusammenschmelzen von (1a) oder (1b) mit weiterem $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$, aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NNA}$, sowie durch Anlagern von Cl_2 bzw. Br_2 an Zinn(II)-bis(tetraphenylimidodiphosphinat) (5).

(5) entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinn(II)-acetat mit $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ im Vakuum. Es ist in polaren organischen Solventien und Aromaten monomolekular löslich und enthält nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum nur äquivalente Phosphoratome, ist also ebenfalls ein Chelat.

(2c) bildet sich direkt aus SnJ_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$. Die Komplexe (2) liegen offenbar in der *cis*-Form vor; ihre Dipolmomente betragen in Dioxan 7 bis 8 Debye. (2c) in CH_2Cl_2 liefert zwei ^{31}P -Resonanzsignale vergleichbarer Intensität.

	(2a)	(2b)	(2c)	(5)
Fp (°C)	325–327	283–285	gelb, 258–260 (Zers.)	215–217
$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) [b]	–28,8	–28,4	–28,0; –26,3	–17,9
	(4a)	(4b)	(4c)	
$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) [b]	–45,8	–44,5	–43,3	

[b] Gemessen in CH_2Cl_2 ; bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 , zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

Durch Halogenwasserstoff wird (2) in (1) und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ zurückgespalten; wasserfreie Perchlorsäure wird dagegen zu (4) angelagert. Die Struktur (4) wird durch die Äquivalenz der Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt, das Auftreten von NH-Banden bei 2925 und 2640 cm^{-1} , sowie die solvolytische Abspaltung von HClO_4 zu (6) oder (2) mit Acetonitril bzw. Methanol.

Die IR-Spektren von (4) weisen keine Übereinstimmung mit denen der Primäraddukte aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ auf. Damit wird auch auf chemischem Weg bestätigt, daß für die Primäraddukte Formulierung (1), nicht aber (3) zutrifft.

Eingegangen am 12. Januar 1967 [Z 417]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 6. Mittlg. über Phosphazene. – 5. Mittlg.: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). – Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht aufgenommen. Für die Aufnahme von Mössbauer- und IR-Spektren im langwelligen Bereich sowie Diskussionen sind wir den Herren Prof. Dr. N. N. Greenwood, Dr. B. P. Straughan und J. N. R. Ruddick, Newcastle, zu großem Dank verpflichtet.

[2] A. Schmidpeter, R. Böhm u. H. Groeger, Angew. Chem. 76, 860 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).

[3] H. J. Keller u. A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. 22b (1967), im Druck.

[4] In jüngerer Zeit sind Imidodiphosphinato-Komplexe des Berylliums (K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, Inorg. Chem. 5, 538 (1966)) und Bors (H. Nöth, persönliche Mitteilung) bekannt geworden.

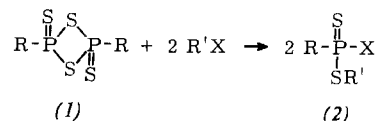
[5] N. N. Greenwood, persönliche Mitteilung.

Über eine einfache Darstellung der Dithiophosphonsäureester-halogenide und des neuartigen 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfid-Systems

Von E. Fluck und H. Binder[*]

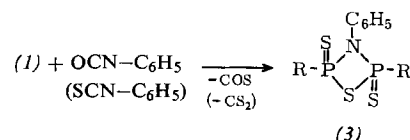
Dithiophosphonsäure-alkylester-halogenide (2), die bisher nur über Zwischenstufen erhalten werden konnten^[1], lassen sich durch Umsetzung von 1,3-Dithia-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfiden (1) (z.B. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4$) mit Alkylhalogeniden ($\text{R}'\text{X} = \text{CH}_3\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) direkt darstellen.

Erhitzt man beispielsweise 10 g (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit 27,6 g Methylbromid (Molverh. 1:10) 48 Std. im Bombenrohr auf 80°C , so erhält man Dithiophenylphosphonsäure-methylester-bromid (95-proz. Ausb.; $\text{Kp} = 175^\circ\text{C}/0,01\text{ Torr}$; chem. Verschiebung $\delta_{\text{P}} = -71,0\text{ ppm}$).



Phenylisocyanat oder Phenylisothiocyanat reagiert mit 1,3-Dithia-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfiden (1) unter Eliminierung von COS bzw. CS_2 , wobei ein Schwefelatom des Ringsystems durch ein Stickstoffatom substituiert wird und 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-disulfide (3) mit dem bisher unbekannten 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-Ring entstehen. Struktur (3) ergibt sich aus dem Molekulargewicht (gef. kryoskop. in Benzol 386) und der NMR-spektroskopischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome (eine einzelne ^{31}P -NMR-Linie bei $\delta_{\text{P}} = -61,0 \pm 1,0\text{ ppm}$, bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure).

Das zweite Schwefelatom im Ringsystem (1) ließ sich bisher auch mit einem großen Phenylisocyanat- oder Phenylisothiocyanat-Überschuß nicht durch Stickstoff substituieren.



Darstellung von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: 5 g (1) und 2 g Phenylisocyanat werden in 50 ml Xylol 2 Std. am Rückfluß erhitzt; danach werden Xylol und überschüssiges Phenylisocyanat abdestilliert. Die auskristallisierende farblose Substanz wird vom flüssigen Destillationsrückstand abfiltriert und aus wenig Benzol umkristallisiert. (Ausb. 4,3 g; Fp = 183°C , chem. Verschiebung $\delta_{\text{P}} = -61,0\text{ ppm}$).

Eingegangen am 20. Januar 1967 [Z 427]

[*] Doz. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

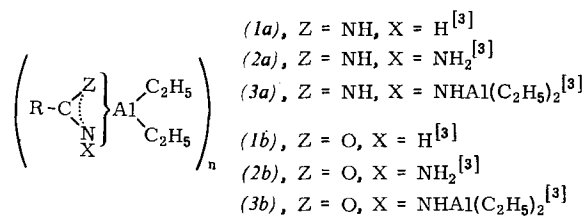
[1] G. Schrader, DBP. 1104506 (13. April 1961); Chem. Abstr. 56, 1482 (1961); Chem. Zbl. 1961, 16253.

2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diamine (1,4-disubstituierte) und N¹-Acylamidrazone aus Nitrilen und bisdiäthylaluminium-substituierten Amidrazonen bzw. Säurehydraziden

Von Th. Kauffmann, L. Bán und D. Kuhlmann[*]

Bei der Einwirkung von einem Moläquivalent Triäthylaluminium auf Amidrazone unter Stickstoff in Benzol bei 20°C entstehen unter Abspaltung von einem Äquivalent Äthan Mono(diäthylaluminium)amidrazone (2a)^[1], die sich

wie die Diäthylaluminium-Derivate (1a)^[2] der Amidine nicht an Nitrile addieren ließen.



Setzt man dagegen mit zwei Moläquivalenten Triäthylaluminium um, so bilden sich unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Äthan in Benzol gut lösliche Bis(diäthylaluminium)-amidrazone (3a)^[1], die sich in Benzol bei 70–80 °C glatt an Nitrile und Dinitrile anlagern (Reaktionszeit 20 Std.), zu den in Tabelle 1 aufgeführten asymmetrisch 1,4-disubstituierten 2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diaminen (4) und (5). Ihre Konstitution geht daraus hervor, daß sie analog den symmetrisch disubstituierten 2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diaminen^[4] beim Erwärmen auf ca. 250 °C in 90- bis 95-proz. Ausbeute unter NH₃-Entwicklung in 3,5-disubstituierte Triazole übergehen.

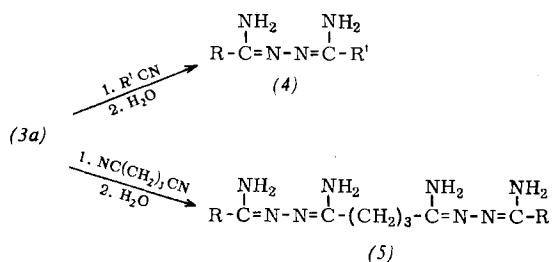


Tabelle 1.

(3a), bis-diäthylaluminium-substituiertes	R'—CN	(4), (5)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Benzamidrazon	Benzonitril	(4): R = R' = C ₆ H ₅	95	203
Benzamidrazon	β-Cyanpyridin	R = C ₆ H ₅ ; R' = β-Pyridyl	88 [a]	186
Benzamidrazon	γ-Cyanpyridin	R = C ₆ H ₅ ; R' = γ-Pyridyl	91 [a]	207
Capronsäureamidrazon	Benzonitril	R = n-Pentyl; R' = C ₆ H ₅	87 [a]	95
Capronsäureamidrazon	Propionitril	R = n-Pentyl; R' = C ₃ H ₇	81 [a]	29
Laurinsäureamidrazon	Propionitril	R = n-Undecyl; R' = C ₃ H ₇	80 [a]	82
Benzamidrazon	Glutarsäuredinitril	(5): R = C ₆ H ₅	53 [a]	205–206

[a] Produkt offenbar bisher nicht beschrieben.

Versuche, natrium-substituierte Amidrazone an Nitrile zu addieren, verliefen erfolglos. Daß sich Bis(diäthylaluminium)-2-chlor-benzamidrazon nicht an Nitrile anlagert, deutet auf eine stabilisierende koordinative Bindung zwischen dem Chloratom und einem Aluminiumatom hin.

Analog zur Bildung von (1a), (1b) und (1c) erhält man in Benzol bei 20–30 °C aus Säurehydraziden (1b)^[2], (2b)^[1] und (3b)^[1]. Die Umsetzung der Bis(diäthylaluminium)-carbonsäurehydrazide (3b) mit Nitrilen in Benzol bei 70 bis 80 °C lieferte nach 6 bis 8 Std. die in Tabelle 2 angeführten N¹-Acylamidrazone (6) und (7), die – soweit beschrieben – mit authentischen Vergleichssubstanzen identifiziert wurden. Bis(diisobutylaluminium)carbonsäurehydrazide addieren sich ebenfalls an Nitrile, aber langsamer^[5]. Versuche, natrium-substituierte Säurehydrazide an Nitrile anzulagern, verliefen erfolglos.

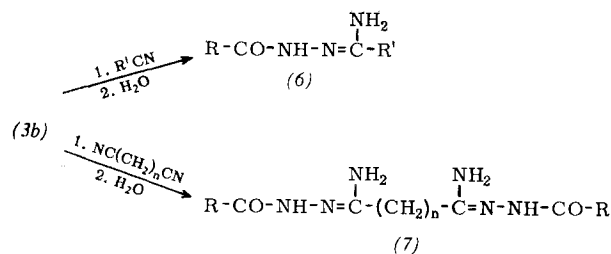


Tabelle 2.

(3b), bis-diäthylaluminium-substituiertes	R'—CN	(6), (7)	Ausb. (%)	Fp (°C)
Acethydrazid	Acetonitril	(6): R = R' = CH ₃	75	172
Acethydrazid	Benzonitril	R = CH ₃ ; R' = C ₆ H ₅	73	163
Acethydrazid	γ-Cyanpyridin	R = CH ₃ ; R' = γ-Pyridyl	70,5	200
Benzhydrazid	Benzonitril	R = R' = C ₆ H ₅	71	180
Acethydrazid	Bernsteinsäuredinitril	(7): R = CH ₃ ; n = 2	64 [a]	198–200
Benzhydrazid	Malondinitril	R = C ₆ H ₅ ; n = 1	56 [a]	167
Benzhydrazid	Adipinsäuredinitril	R = C ₆ H ₅ ; n = 4	64	185

[a] Produkt offenbar bisher nicht beschrieben.

Eingegangen am 13. Januar 1967 [Z 424]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. D. Kuhlmann
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Hindenburgplatz 55
 Dipl.-Ing. Laszlo Bán
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] Noch nicht rein isoliert.

[2] J. Albrecht, Diplomarbeit, Universität Münster, voraussichtlich 1967.

[3] Die Strukturen dieser nach Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskop. in Benzol) nicht monomeren Verbindungen [bei R = C₆H₅: für (1a) und (1b) n = 2 [2], für (3a) n = 4, für (3b) n = 3–4] sind aber noch nicht bekannt.

[4] A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 228 (1897).

[5] Die bisherigen Untersuchungen über die Reaktivität dialkylaluminierter primärer Amine [2], Hydrazine [6], Hydrazone [6], Amidine, Amidrazone, Säureamide und -hydrazide lassen bereits erkennen, daß dialkylaluminium Stickstoffverbindungen häufig anders als entsprechende alkalimetallierte oder trimethylsilylierte [7] Verbindungen reagieren, was auf Löslichkeitsunterschiede und auf die Elektronenlücke des dreifach gebundenen Al-Atoms zurückgehen dürfte.

[6] L. Bán, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1967; Nachr. Chem. Techn. 12, 249 (1964); Th. Kauffmann, unveröffentlicht.

[7] L. Birkofer u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965).

Die Moleküle Pd₆Cl₁₂ und Pt₆Cl₁₂ im Gaszustand. Ein Beitrag zum Problem der M₆X₁₂-Gruppen

Von H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke und K. Brendel^[*]

Palladium(II)-chlorid kristallisiert in einer α-Form, die nach Wells^[1] unendliche Ketten koplanoarer PdCl_{4/2}-Einheiten enthält (Abb. 1a). Wir haben eine β-Form gefunden, die nach Guinier-Aufnahmen mit der von Brodersen, Thiele und v. Schnering^[2] beschriebenen Modifikation des Platin(II)-chlorids isotyp ist. Es liegt also eine raumzentrierte Anord-