

(nur eine Resonanzlinie mit einer Isomerieverschiebung, die von der des  $\text{SnX}_4^{2-}$  deutlich verschieden ist; dagegen kommen die Verschiebungen denen der 2,2'-Bipyridyl-Zinn(IV)-halogenid-Addukte nahe<sup>[5]</sup>).

In den IR-Spektren lassen sich im Einklang mit Struktur (1) drei bis vier Absorptionsbanden mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{SnX}$ -Schwingungen zuordnen; die HN-Gruppierung wird durch eine Bande bei  $3130 \text{ cm}^{-1}$  belegt. Die Molekülgröße konnte nicht bestimmt werden, da (1a) und (1b) in nicht solvolysierenden 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  $\text{SnX}_4$  und  $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NNa}$ , sowie durch Anlagern von  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur äquivalente Phosphoratome, ist also ebenfalls ein Chelat.

(2c) bildet sich direkt aus  $\text{SnJ}_4$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert zwei  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale vergleichbarer Intensität.

	(2a)	(2b)	(2c)	(5)
$\text{Fp}$ (°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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; bezogen auf 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum belegt, das Auftreten von NH-Banden bei  $2925$  und  $2640 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die solvolytische Abspaltung von  $\text{HClO}_4$  zu (6) oder (2) mit Acetonitril bzw. Methanol.

Die IR-Spektren von (4) weisen keine Übereinstimmung mit denen der Primäraddukte aus  $\text{SnX}_4$  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. Mittg. über Phosphazene. — 5. Mittg.: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). — Die  $^{31}\text{P}$ -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.

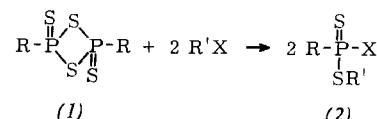
[5] N. N. Greenwood, persönliche Mitteilung.

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

Von E. Flück und H. Binder [\*]

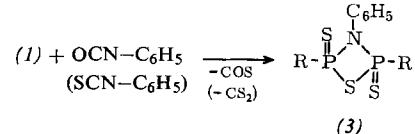
Dithiophosphonsäure-alkylester-halogenide (2), die bisher nur über Zwischenstufen erhalten werden konnten<sup>[1]</sup>, lassen sich durch Umsetzung von 1,3-Dithia-2,4-diphosphaphycyclobutan-P,P'-disulfiden (1) (z.B.  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ) 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  $80^\circ\text{C}$ , so erhält man Dithiophenylphosphonsäure-methylester-bromid (95-proz. Ausb.);  $\text{Kp} = 175^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$ ; chem. Verschiebung  $\delta_p = -71,0 \text{ ppm}$ .



Phenylisocyanat oder Phenylisothiocyanat reagiert mit 1,3-Dithia-2,4-diphosphaphycyclobutan-P,P'-disulfiden (1) unter Eliminierung von  $\text{COS}$  bzw.  $\text{CS}_2$ , wobei ein Schwefelatom des Ringsystems durch ein Stickstoffatom substituiert wird und 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphaphycyclobutan-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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Linie bei  $\delta_p = -61,0 \pm 1,0 \text{ ppm}$ , 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;  $\text{Fp} = 183^\circ\text{C}$ , chem. Verschiebung  $\delta_p = -61,0 \text{ ppm}$ ).

Eingegangen am 20. Januar 1967 [Z 427]

[\*] Doz. Dr. E. Flück 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 $N^1$ -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  $20^\circ\text{C}$  entstehen unter Abspaltung von einem Äquivalent Äthan Mono(diäthylaluminium)amidrazone (2a)<sup>[1]</sup>, die sich