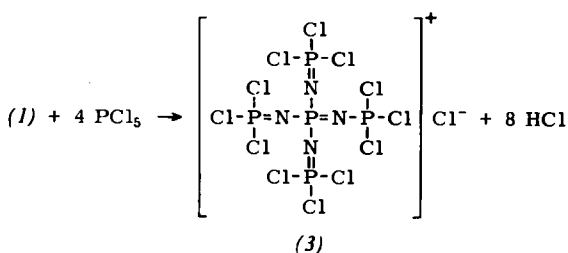
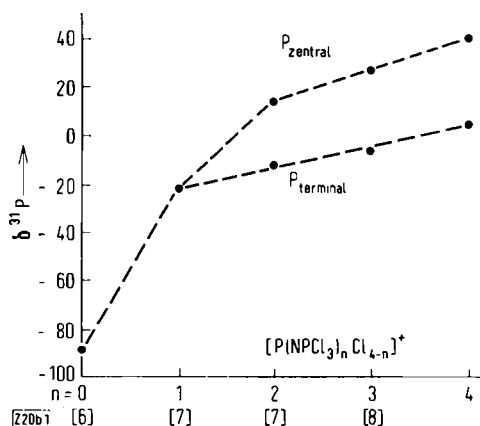


Bei einer neuerlichen Überprüfung der Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  zeigte sich nun, daß tatsächlich zunächst nur (1),  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = -28.4 ppm entsteht<sup>[10]</sup>, das erst beim Aufarbeiten des Rohprodukts mit Diäthylamin/Chloroform nach Klement und Koch<sup>[5]</sup> zu (2),  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = -15.5 ppm<sup>[13]</sup> ( $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{NH}_3$ ): -15.6 ppm), kondensiert. Entfernt man aus dem Reaktionsprodukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jedoch durch Sublimation im Hochvakuum bei 150 °C und extrahiert den Sublimationsrückstand mit Methanol, so kann (1) rein erhalten werden.

Einstufig durchgeführt, liefert die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  lineare oder cyclische Phosphazene, an deren Aufbau jeder Phosphor nur mit einer oder zwei seiner vier Koordinationsrichtungen teilnimmt, die mithin unverzweigt sind. Weitere, verzweigende Kondensation wird bei niedrigem  $\text{NH}_3/\text{PCl}_5$ -Verhältnis durch den Mangel an  $\text{PNH}_2$ -, bei hohem durch den Mangel an reaktiven  $\text{PCl}$ -Funktionen verhindert<sup>[2]</sup>. Hingegen sollte aufeinanderfolgendes Einwirken von  $\text{NH}_3$  und  $\text{PCl}_5$  im Überschuß zur Kettenverzweigung führen können. Das erste doppelt verzweigte offenkettige Phosphazen (3) erhält man so aus (1) durch neuerliche Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$ .



Mit dem Kation, das wir zur Isomerenunterscheidung in Anlehnung an Neopentan als neo- $[\text{P}_5\text{N}_4\text{Cl}_{12}]^+$  kennzeichnen, wurden außerdem auch das Hexachloroantimonat aus (3) und  $\text{SbCl}_5$ , das Dichlorojodat  $[\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) = +3.4 ppm (Dublett), +38.5 ppm (Quintett);  $J_{\text{PNP}} = 29.9 \text{ Hz}$ ] aus Tetraaminophosphoniumjodid und  $\text{PCl}_5$  sowie das Trijodomercurat  $[\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) = +4.1 ppm (Dublett), +39.3 ppm (Quintett);  $J_{\text{PNP}} = 28.7 \text{ Hz}$ ] dargestellt. Ihr  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>[\*\*]</sup> zeigt das charakteristische Bild eines (als solches bisher noch nicht beobachteten)  $\text{AB}_4$ -Spinsystems ( $J/\nu\delta = 0.02$ ) und belegt damit die symmetrische Struktur. Die hohen Verschiebungen entsprechen dem beträchtlichen Anstieg aller  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Kationen  $[\text{P}(\text{NCl}_2)_n\text{Cl}_{4-n}]^+$  mit  $n$ ; (3) vervollständigt mit  $n = 4$  diese Reihe.  $\delta^{31}\text{P}$  (terminal) zeigt schön die additive Abhängigkeit von den Substituenten am Nachbarphosphoratom in PNP-Systemen<sup>[9]</sup>.



#### Tetraaminophosphonium-chlorid (1):

Unter intensivem Rühren wird  $\text{PCl}_5$  in kleinen Portionen in flüssiges  $\text{NH}_3$  von -70 °C eingetragen. Es entsteht eine fast klare Lösung, die nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$  ein weißes Pulver zurückläßt. Die Auswaage entspricht der Aufnahme von 8 mol  $\text{NH}_3$ /mol  $\text{PCl}_5$ . Das Produkt wird bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr 30 Std. auf 150–155 °C gehalten, wobei 4 mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /mol

$\text{PCl}_5$  absublimieren. Der Rückstand wird in wasserfreiem Methanol aufgenommen, die Lösung filtriert und mit etwa dem gleichen Volumen Äther versetzt. (1) scheidet sich feinkristallin aus, wird sofort abgetrennt und getrocknet. In 100 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  lösen sich etwa 3 g (1). Ausbeute: 46%. (1) zersetzt sich oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen.

#### Tetrakis(trichlorphosphazo)phosphonium-chlorid (3) und -dichlorojodat:

(1) und  $\text{PCl}_5$  werden im Molverhältnis 1:4 in  $\text{CHCl}_3$  suspendiert und zum Rückfluß erwärmt. Nach 3 Std. ist die  $\text{HCl}$ -Entwicklung beendet. (3) kann aus  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  mit  $\text{CCl}_4$  umgefällt werden. Aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$  und  $\text{PCl}_5$  im Molverhältnis 1:5 entsteht analog das ungleich leichter lösliche Salz mit  $\text{JCl}_2^-$  statt  $\text{Cl}^-$  in großen, blaßgelben Kristallen.

Eingegangen am 10. Juni 1969 [Z 20b]

[\*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. C. Weingand  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München, Meiserstraße 1

[\*\*] Herrn Dipl.-Chem. K. Schumann danken wir für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren.

[1] 33. Mitteilung über Phosphazene. — 32. Mitteilung: J. Ebeling, N. Schindler u. A. Schmidpeter, Chem. Ber., im Druck; 31. Mitteilung: A. Schmidpeter u. H. Roßknecht, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 8 (1969).

[2] A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. 24b, 799 (1969).

[3] M. Becke-Goehring u. B. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. 353, 320 (1967).

[4] A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 210 (1968).

[5] R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).

[6] A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 535 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 564 (1967).

[7] E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 315, 181 (1962).

[8] H. P. Latscha, W. Haubold u. M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 339, 82 (1965).

[9] A. Schmidpeter, H. Brecht u. J. Ebeling, Chem. Ber. 101, 3902 (1968).

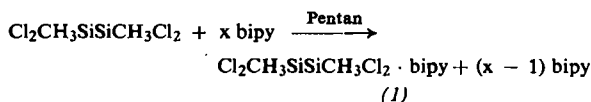
[10] R. Appel u. G. Köhnlein erhielten (1) schon früher bei der Umsetzung von Triphenylphosphit mit einem  $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Gemisch (persönliche Mitteilung; Dissertation G. Köhnlein, Universität Heidelberg 1963).

## 2,2'-Bipyridyl-Addukte von Disilanen

Von D. Kummer, H. Köster und M. Speck<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen zur Chemie von Polysilanen gelang uns erstmalig die Darstellung stabiler Aminkomplexe von Disilanen: Tetrachlordimethyldisilan-Bipyridyl (1) und Hexachlordisilan-Bipyridyl (2). Bisher waren Versuche, derartige Verbindungen zu isolieren, stets an der basekatalysierten Umlagerung der Disilane gescheitert<sup>[1,2]</sup>. Mit (1) und (2) sind Vertreter einer Verbindungsklasse zugänglich geworden, die u. a. für die Untersuchung der Natur von Donor-Acceptorkomplexen des Siliciums und der Umlagerungen von Di- und Polysilanen von Bedeutung ist.

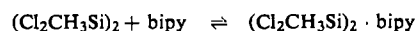
Die 1:1-Bipyridyl(=bipy)-Additionsverbindung (1) bildet sich glatt aus den Komponenten bei Raumtemperatur in unpolaren organischen Lösungsmitteln, aus denen sie als zitronengelbes, kristallines Pulver ausfällt.



Analysen und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigen die Zusammensetzung 1:1; eine Additionsverbindung mit höherem Bipyridylgehalt (z. B. 1:2) ist auch mit einem großen Überschuß an bipy nicht erhältlich.

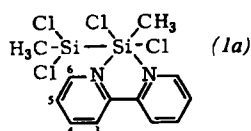
In Benzol und Tetrahydrofuran ist der Komplex (1) mit schwach gelber Farbe gut löslich, liegt aber nach dem kryoskopisch bestimmten Mol.-Gew. (gef. in Benzol 177) und den NMR-Spektren weitgehend in die Ausgangsverbindungen dissoziiert vor (s. Tabelle). Im UV-Spektrum der THF-Lösung ( $10^{-3}$  mol/l; farblos) treten nur die beiden Banden von bipy unverändert auf (235, 281 nm); im Festkörperspektrum (Nujolaufschlammung) erscheint zusätzlich eine breite, schwächere Absorptionsbande ohne deutliches Maximum, die sich bis 600 nm erstreckt. Die gelbe Farbe wird auf Charge-transfer-Übergänge zurückgeführt. Leitfähigkeitsmessungen mit (1) in Acetonitril bei 25 °C ergaben keine Veränderung gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

Im Vakuum ist die Verbindung (1) bei 40–50 °C sublimierbar, wobei sie nach dem Massenspektrum auch im Dampfzustand vollständig dissoziiert. Das Lösungsdissoziationsgleichgewicht



kann bei tieferer Temperatur weitgehend in Richtung des Komplexes verschoben werden. In THF-Lösung spaltet das einfache  $\text{SiCH}_3$ -Protonenresonanzsignal bei –85 °C in zwei Linien gleicher Intensität auf, während die bipy-Signale komplexgebundenem bipy entsprechen (vgl.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ni} \cdot \text{bipy}$  [3]).

Diese Ergebnisse stimmen mit dem Strukturvorschlag (1a) überein, wo in einem molekularen Addukt bipy nur an ein Si-Atom gebunden ist (Nichtäquivalenz der beiden Si-Methylgruppen!).



Weitergehende Aussagen über die Anordnung des bipy in dieser Struktur (*cis-cis* oder *cis-trans* zum benachbarten Si-Atom) sind noch nicht möglich. Zur Zeit wird eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt [4]. Während die feste Verbindung bei Raumtemperatur über Monate keine Veränderung erkennen läßt, sind Lösungen von (1) in THF oder Dioxan bei 25 °C nicht stabil; sie wandeln sich innerhalb einiger Wochen zu tiefrotbraunen Lösungen um, aus welchen ein röntgenamorpher, nach  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen stöchiometrisch zusammengesetzter Bipyridyl-Siliciumkomplex noch unbekannter Konstitution isoliert werden kann. Oberhalb 150 °C zerfällt auch dieses Zwischenprodukt in  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  und nicht identifizierte höhere Methylchlorsiliciumverbindungen, wobei das Chlorsilan katalytisch wirkt.

Wie  $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$  setzt sich  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit bipy in Pentan ausschließlich zum gelblich-weißen 1:1-Addukt (2) um, was durch Analysen, Röntgenpulveraufnahmen (eigenes Diagramm; kein bipy,  $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ ,  $\text{bipy} \cdot \text{HCl}$ ) und die thermische Empfindlichkeit von (2) (Dunkelgrünfärbung oberhalb 80 °C) gesichert ist. In Tetrahydrofuran verläuft die Reaktion schon bei 25 °C unter Dunkelgrünfärbung und Zersetzung innerhalb weniger Minuten. Der feste Komplex (2) ist dagegen bei 25 °C völlig beständig.

$^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\nu_0$  in Hz bei 60 MHz; TMS = 0 Hz) von (1) und seinen Komponenten (ca. 10-proz. in THF).

	T (°C)	$\text{SiCH}_3$	bipy- $\text{H}^3$	- $\text{H}^4$	- $\text{H}^5$	- $\text{H}^6$
$(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$	32	61.0	—	—	—	—
bipy	32	—	509.3	465.1	433.5	516.0
(1)	32	60.0	508.2	466.4	435.3	517.9
$(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$	–85	65.2	—	—	—	—
bipy	–85	—	530.5	488.0	455.3	536.0
(1)	–85	50.5; 47.5	552.5	531.3	499.6	619.2

#### Tetrachlordimethyldisilan-Bipyridyl (1)

Auf 2.87 g (18.4 mmol) in gereinigtem Pentan gelöstes bipy werden bei vermindertem Druck 3.19 g (15.0 mmol)  $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$

aufkondensiert. Bei langsamem Erwärmen unter Rühren auf Raumtemperatur entsteht ein gelber Niederschlag, der nach 2 Std. unter Luftausschluß abfiltriert und mehrmals mit trockenem Pentan gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril kann (1) in großen, gelben, durchsichtigen Kristallen erhalten werden: Fp = 102 °C (Zers.). Ausbeute: 3.7 g (70%). Bei auch nur geringem Überschuß der Chlorsilankomponente verfärbt sich der zuerst gelbe Niederschlag während einer Stunde dunkelgrün, wobei zugleich  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  entsteht.

#### Hexachlordisilan-Bipyridyl (2)

wird analog durch Aufkondensieren einer geringeren als äquimolaren Menge von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2$  auf eine bipy-Lösung in Pentan hergestellt. Ausbeute praktisch quantitativ. Ein Lösungsmittel für diesen Komplex wurde nicht gefunden. Zers.-P. 108 °C (unter Grünfärbung).

Debyeogramm: ( $\text{CuK}_\alpha$ ) 5.9 sst, 6.6 sst, 7.6 ss, 8.8 m, 9.65 ss, 10.6 s, 11.75 sst, 13.4 m, 14.25 m, 14.75 m, 15.85 st, 20.5 s, 22.65 ss, 24.75 ss, 26.65 ss, 28.25 ss, 30.05 ss, 31.5 ss.

Eingegangen am 22. Mai 1968,  
in veränderter Form am 19. Juni 1969 [Z 21]

[\*] Doz. Dr. D. Kummer, Dipl.-Chem. H. Köster und  
Dipl.-Chem. M. Speck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[1] U. Wannagat, K. Hensen u. F. Vielberg, Mh. Chem. 99, 431 (1968).

[2] A. Kaczmarczyk u. G. Urry, J. inorg. nuclear Chem. 26, 415 (1964); G. Urry, ibid. 26, 409 (1964); A. Neumaier, Dissertation, Universität München 1960.

[3] H. Günther u. S. Castellano, Z. Naturforsch. 23b, 1113 (1968).

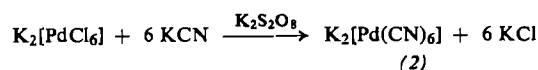
[4] H. G. v. Schnering et al., noch unveröffentlicht.

## Kalium-hexacyanopalladat(IV)

Von H. Siebert und A. Siebert [\*]

Hexacyanoplatinate(IV) sind vor einigen Jahren erstmalig beschrieben worden [1].  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (1) bildet sich aus  $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$  und KCN durch Reaktion im festen Zustand und ist sehr stabil. Dies ließ die Existenz von Hexacyanopalladaten(IV) als möglich erscheinen, obwohl  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Verbindungen allgemein viel unbeständiger als die entsprechenden  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Verbindungen sind.

Eine Synthese analog derjenigen von (1) gelingt nicht.  $\text{K}_2[\text{PdJ}_6]$  ist nicht bekannt,  $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$  und  $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$  reagieren im festen Zustand und in wäßriger Lösung mit KCN unter vollständiger Reduktion des  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ , teils zu Tetracyanopalladat(II), teils zu metallischem Palladium. Dagegen ist die Synthese von  $[\text{Pd}(\text{CN})_6]^{2-}$  in wäßriger Lösung möglich, wenn man die Reduktion durch Zusatz von Kalium-peroxodisulfat verhindert.



Aus dem Reaktionsgemisch fällt bei fraktionierender Kristallisation zunächst  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  an, dann (2) und schließlich  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Anwesenheit von (2) in den einzelnen Fraktionen kann an der charakteristischen IR-Bande bei  $2185 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt werden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 19%;  $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$  als Ausgangsverbindung ergibt schlechtere Ausbeute.

Die Kristalle von (2) sind farblose, sechsseitige, domatisch begrenzte Prismen. Das Salz ist mäßig löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äthanol und unlöslich in Äther. Oberhalb 160 °C zerfällt es langsam; bei Raumtemperatur ist es beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren, konzentrierte Salpetersäure und Bromwasser. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure bei Raumtemperatur sowie siedendes Wasser zersetzen (2) langsam unter Reduktion zu Tetracyanopalladat(II) und Palladium(II)-cyanid. Im IR-Spektrum von (2) tritt die CN-Valenzschwingung bei  $2185 \text{ cm}^{-1}$  auf, also wesentlich