

Unsere Befunde zeigen, daß das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons in (1) weder auf den Molekülbau des Komplexes noch auf die Gitterstruktur einen nachweisbaren Einfluß ausübt.

Eingegangen am 17. Dezember 1974 [Z 171 b]

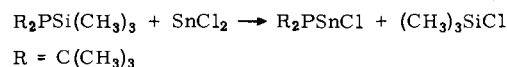
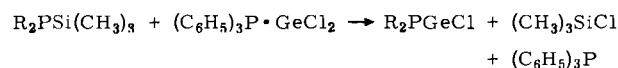
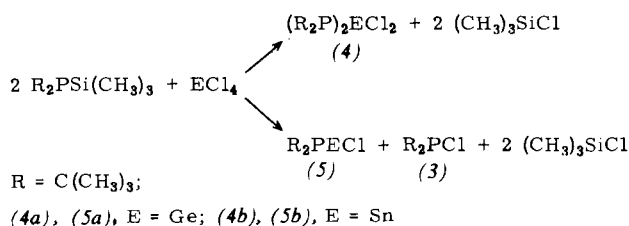
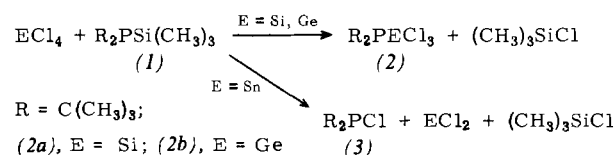
CAS-Registrier-Nummern:

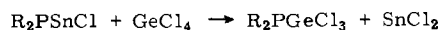
(1): 54688-87-8.

Chlor(di-tert.-butylphosphino)germandiyl und -stannandiyl:

Stabile Germanium(II)- und Zinn(II)-Organophosphor-Verbindungen^[**]

Von Wolf-Walther du Mont und Herbert Schumann[*]





gen, daß die Di-tert.-butylphosphino-Gruppe leicht auf andere Elementhalogenide, z. B. Germaniumtetrachlorid, übertragen werden kann, wobei Zinnchlorid zurückgebildet wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1974,
in veränderter Form am 17. Januar 1975 [Z 179]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42491-34-9 / (4a): 54677-63-3 / (4b): 54677-61-1 /
(5a): 54724-60-6 / (5b): 54724-61-7 / $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$: 54677-62-2 /
 SnCl_2 : 7772-99-8 / GeCl_4 : 10038-98-9 / SnCl_4 : 7646-78-8.

[1] G. Fritz u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 295 (1974).

[2] J. E. Byrne u. Ch. Russ, J. Organometal. Chem. 38, 319 (1972).

[3] Identität und Reinheit von (2a) und (2b) gesichert durch ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR-, IR- und Raman-Spektren sowie Elementaranalyse und Molmassenbestimmung.

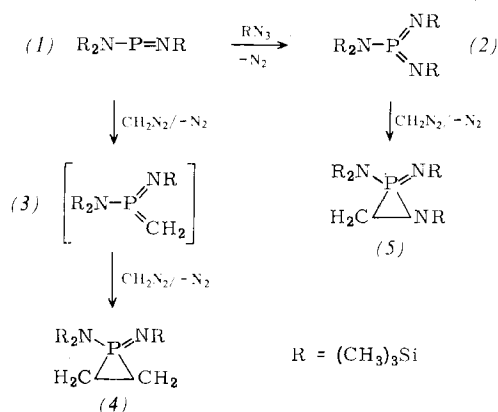
[4] Analoge α -Eliminierungsreaktionen an (2b) konnten inzwischen bewiesen werden: W. W. du Mont u. H. Schumann, J. Organometal. Chem., im Druck.

1,2-Cycloadditionsreaktionen an „Phosphazenen“ mit ungewöhnlicher Koordinationszahl: λ^5 -Phosphiran und 1,2 λ^5 -Azaphosphiridin^[**]

Von Edgar Niecke und Wilhelm Flick^[*]

Wir wir kürzlich erstmals zeigen konnten, führt die Oxidation des Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphans (1)^[1] mit Trimethylsilylazid zu einem Diiminophosphoran (2), einem vorher unbekannten Verbindungstyp des Phosphors mit trigonal-planarer Koordination^[2].

Bei der entsprechenden Umsetzung von (1) mit Diazomethan läßt sich das Ylid (3) nicht fassen, sondern reagiert mit dem Diazoalkan weiter unter 1,2-Cycloaddition zum λ^5 -Phosphiran (4)^[3]. Analoges bifunktionelles Verhalten beobachtet man auch für das Diiminophosphoran (2), das sich mit Diazomethan glatt in das 1,2 λ^5 -Azaphosphiridin (5), einen neuartigen Phosphor-Heterocyclus, überführen läßt.



Die Heterocyklen (4) und (5) sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten unterschiedlicher Stabilität^[4].

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, Massen- [nur von (5)], IR- und NMR(^1H , ^{29}Si , ^{31}P)-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum von (5)^[5] [m/e (rel. Intensität)] beobachtet man neben dem Molekül-Ion 379 (12%) folgende charakteristische Fragmente: M-CH₃ 364 (3%); M-CH₃, -CH₂ 350 (1%); M-Si(CH₃)₃ 306 (1%); M-CH₂NSi(CH₃)₃ 278 (100%).

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt $\nu(\text{P}=\text{N})$ als starke und breite Absorption bei 1305 (4) bzw. 1338 cm⁻¹ (5), während die intensitätsschwachen Banden um 3060 bzw. 3015 cm⁻¹ den CH-Ringvalenzschwingungen zuzuordnen sind^[6].

Das ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lsg. in CH₂Cl₂; TMS intern) weist für die Methylenprotonen die zu erwartende Multiplizitätsstruktur vom Typ AA'BB'X (4) bzw. ABX (5) auf und für die Trimethylsilylprotonen Singuletts sowie Dubletts ($^4\text{J}_{\text{HP}}$).

(4): Silylimino-H:	$\delta = 0.03$ ppm, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 0.55$ Hz
Silylamino-H:	$\delta = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -1.35$ ppm, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 10.8$ Hz
	$\delta = -1.55$ ppm, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 11.0$ Hz
(5): Silylimino-H:	$\delta = 0.0$ ppm, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 0.58$ Hz
Silylamino-H:	$\delta_{(\text{SiN})} = -0.19$ ppm, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 0.52$ Hz
	$\delta_{(\text{Si}_2\text{N})} = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -2.27$ ppm, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 11.75$ Hz
	$\delta = -2.58$ ppm, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 10.8$ und $^{\text{gem}}\text{J}_{\text{HH}} = 2.05$ Hz

In Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum zeigt das ^1H -entkoppelte PFT- ^{29}Si -NMR-Spektrum (70proz. Lsg. in C₆F₆; TMS intern) zwei (4) bzw. drei (5) unterschiedlich gebundene Siliciumatome. Der Betrag der ^{29}Si - ^{31}P -Wechselwirkung liegt im Erwartungsbereich N-trimethylsilylsubstituierter Iminophosphorane^[7].

(4): Silylimino-Si:	$\delta = 13.4$ ppm, $^2\text{J}_{\text{SiP}} = 24.2$ Hz
Silylamino-Si:	$\delta = -10.5$ ppm
(5): Silylimino-Si:	$\delta = 14.1$ ppm, $^2\text{J}_{\text{SiP}} = 26.9$ Hz
Silylamino-Si:	$\delta_{(\text{SiN})} = -8.2$ ppm, $^2\text{J}_{\text{SiP}} = 11.0$ Hz
	$\delta_{(\text{Si}_2\text{N})} = -7.6$ ppm

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (50proz. Lsg. in C₆H₁₂; 85proz. H₃PO₄ extern) beobachtet man das Resonanzsignal als Pseudo-Quintett (4) bzw. Triplett (5) ($J_{\text{AX}} \approx J_{\text{BX}}$) bei relativ hohem Feld^[8]: $\delta_{31\text{P}} = 66.9$ bzw. 60.1 ppm.

Arbeitsvorschrift:

(4) und (5): In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 250 ml einer mehrfach getrockneten^[9], bei 0°C gesättigten ätherischen Diazomethanolösung unter Rühren und Kühlung (0°C) 14 g (0.05 mol) (1) bzw. 18.5 g (0.05 mol) (2), jeweils gelöst in 50 ml Äther, tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 3–4 h bei Raumtemperatur gerührt. Äther sowie unumgesetztes Diazomethan werden abgezogen, der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält so 10 g (65%) (4), Kp = 67–68°C/0.1 Torr, bzw. 17 g (90%) (5), Kp = 109–110°C/0.2 Torr.

Eingegangen am 7. Januar 1975 [Z 180]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50732-21-3 / (2): 52111-28-1 / (4): 54677-65-5 / (5): 54677-66-6 / $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$: 4648-54-8 / CH₂N₂: 334-88-3.

[1] a) E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973); b) O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).

[2] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974); S. Pohl, E. Niecke u. B. Krebs, ibid. 87, 284 (1975) bzw. 14, 261 (1975); vgl. [1b].

[3] Verbindungen vom Phosphiran-Typ sind unseres Wissens nur mit dreibändigem Phosphor bekannt: R. I. Wagner, Le Vern D. Freeman, H. Goldwhite u. D. G. Rowell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 102 (1967); S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowell u. R. Tang, Tetrahedron Lett. 1969, 1097.

[4] Während sich das Phosphiran bereits bei Raumtemperatur allmählich unter Verfärbung zersetzt, ist das Azaphosphiridin bei Feuchtigkeitsausschluß praktisch unbegrenzt haltbar.

[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Flick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

[**] Auszugsweise vorgetragen beim 2nd Symp. Inorg. Phosphorus Compounds in Prag, September 1974. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.