

(H(23) in Abb. 1) befinden sich dagegen in der Ligandenebene, während die an die zentralen Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome H(21) Positionen unterhalb dieser Ebene (Abweichung: -24 pm) einnehmen. Ähnliche, an Mono(1,3-butadien)metall-Komplexen beobachtete Abweichungen wurden bereits früher unter Annahme einer Rehybridisierung der Kohlenstoffatome des Butadien-Liganden gedeutet^[10].

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 171b]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 54688-87-8.

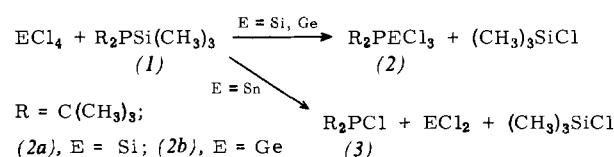
- [1] M. Herberhold u. A. Razavi, Angew. Chem. 87, 351 (1975); Angew. Chem. internat. Ed. 14, Nr. 5 (1975).
- [2] Zum Zusammenhang zwischen Edelgas-Elektronenkonfiguration und Struktur vgl. z. B. G. Huttner u. S. Lange, Acta Crystallogr. B 28, 2049 (1972).
- [3] 425 unabhängige von Null verschiedene Reflexdaten wurden auf einem Stoe-Zweikreis-Diffraktometer in den Schichten $h\bar{k}L$ ($0 \leq L \leq 7$) gesammelt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$).
- [4] D. A. Whiting, Cryst. Struct. Commun. 1, 379 (1972); R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, Abstr. Amer. Crystallogr. Ass. Summer Meeting 1970, 80.
- [5] C. Krüger u. Y. H. Tsay, Eur. Cryst. Meeting 1973; für die Überlassung der Strukturdaten danken wir Dr. C. Krüger.
- [6] A. Immirzi u. G. Allegra, Acta Crystallogr. B 25, 120 (1969).
- [7] C. van Soest, A. van der Ent u. E. C. Royers, Cryst. Struct. Commun. 3, 527 (1973).
- [8] D. J. Marais, N. Sheppard u. B. P. Stoicheff, Tetrahedron 17, 163 (1962); A. A. Almennan, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 12, 1221 (1958).
- [9] M. R. Churchill, J. Organometal. Chem. 4, 258 (1965).
- [10] R. Eiss, Inorg. Chem. 9, 1650 (1970); I. W. Bassi u. R. Scordamaglia, J. Organometal. Chem. 37, 353 (1972).

Chlor(di-tert.-butylphosphino)germandiyyl und -stannanylyl:

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

Von Wolf-Walter du Mont und Herbert Schumann^[*]

Reaktionen von Element(iv)tetrachloriden mit Organosilylphosphanen verlaufen keineswegs immer eindeutig als Substitutionsreaktionen^[1, 2]. Während zwar aus Di(tert.-butyl)trimethylsilylphosphan (1) und Silicium- bzw. Germaniumtetrachlorid unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen Di(tert.-butyl)-trichlorsilyl- bzw. -germyl-phosphan [(2a),

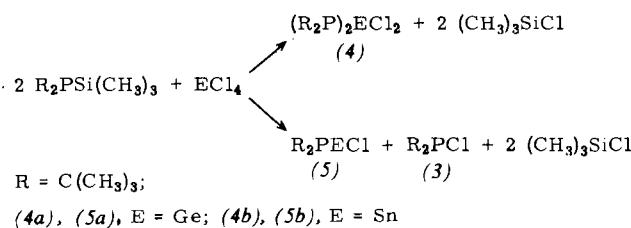


(2b)] erhalten wird^[3], reagiert Zinntetrachlorid ausschließlich unter oxidativer Spaltung der Silicium-Phosphor-Bindung.

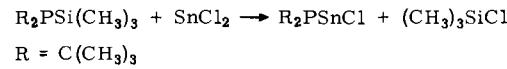
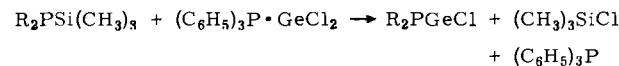
[*] Prof. Dr. H. Schumann und Dr. W. W. du Mont
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Berlin 12. Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. Wir danken Prof. Dr. J. J. Zuckerman, SUNY, Albany (USA), für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

Substitutions- und Redoxreaktion laufen hingegen gleichzeitig ab, wenn das Silylphosphan (1) als Überschüßkomponente mit Germanium- oder Zinntetrachlorid in Benzol umgesetzt wird.



Eine vollständige Trennung der Reaktionsprodukte (4) und (5) ist bisher noch nicht gelungen. Hierfür dürften α -Eliminierungsreaktionen verantwortlich sein^[4], wobei aus Dichlorbis(di-tert.-butylphosphino)german oder -stannan (4a) bzw. (4b) neben Di(tert.-butyl)chlorphosphan (3) Chlor(di-tert.-butylphosphino)germandiyyl (5a) bzw. -stannanylyl (5b) entsteht. Die Verbindungen des Typs (4) konnten aber kernresonanzspektroskopisch identifiziert (Tabelle 1), die neuartigen Verbindungen (5) auf anderem Wege synthetisiert und rein isoliert werden. So entsteht Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-germandiyyl (5a) bei der Umsetzung von Di(tert.-butyl)trimethylsilylphosphan (1) mit Triphenylphosphan-dichlor-germandiyyl, Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-stannanylyl (5b) bei der Reaktion von (1) mit Zinndichlorid, jeweils in Benzol.



Man erhält intensiv gelbe Lösungen, aus denen sich (5a) bzw. (5b) nach ca. 30 min als gelbes Pulver abscheidet. Die beiden Verbindungen sind thermisch recht stabil (Tabelle 2), erwartungsgemäß oxidationsempfindlich und in Kohlenwasserstoffen und Äthern nur wenig löslich. Die Daten des Mößbauer-Spektrums von (5b) (I.S. = $2.96 \pm 0.06 \text{ mm/s}$; Q.S. = $1.68 \pm 0.12 \text{ mm/s}$) beweisen das Vorliegen von Zinn(II), womit oligomere oder polymere Strukturen mit Zinn-Zinn-Bindungen ausgeschlossen sind. Erste chemische Untersuchungen an Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-stannanylyl zei-

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (4).

E	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) protonenentkoppelt
(4a), Ge	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = 1.5 \text{ ppm}$ (d) $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 12.8 \text{ Hz}$	$\delta\text{P} = -68.7 \text{ ppm}$
(4b), Sn	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = 1.5 \text{ ppm}$ (d) $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 12.7 \text{ Hz}$	$\delta\text{P} = -84.5 \text{ ppm}$ $J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn}) = 1720/1800 \text{ Hz}$

Tabelle 2. Eigenschaften von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PECl}$ (5).

E [a]	Fp [b] [°C]	νPECl [cm $^{-1}$]		νPC_2 [cm $^{-1}$]	
		IR	Raman	IR	Raman
(5a), Ge	120 (Zers.)	318	326	598	575 603
(5b), Sn	175 (Zers.)	279	288	570	572 600 596

[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert.

[b] Geschlossene Kapillare (Cu-Block).



gen, daß die Di-tert.-butylphosphino-Gruppe leicht auf andere Elementhalogenide, z.B. Germaniumtetrachlorid, übertragen werden kann, wobei Zinndichlorid 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 / (C₆H₅)₃PGeCl₂; 54677-62-2 /
SnCl₂: 7772-99-8 / GeCl₄: 10038-98-9 / SnCl₄: 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-, ³¹P-NMR-, IR- und Raman-Spektren sowie Elementaranalyse und Molmas-senbestimmung.

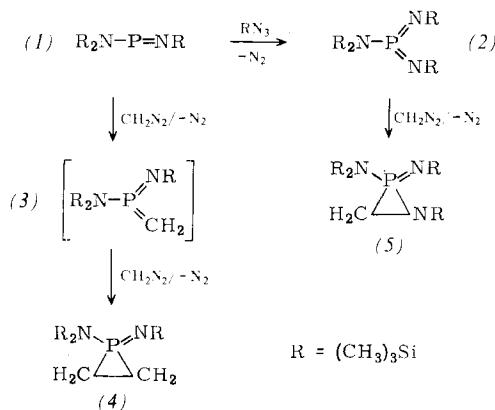
[4] Analoge α -Eliminierungsreaktionen an (2b) konnten inzwischen bewiesen werden: W. W. du Mont u. H. Schumann, J. Organometal. Chem., im Druck.

1,2-Cycloadditionsreaktionen an „Phosphazenen“ mit ungewöhnlicher Koordinationszahl: λ^5 -Phosphiran und $1,2\lambda^5$ -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 $1,2\lambda^5$ -Azaphosphiridin (5), einen neuartigen Phosphor-Heterocyclicus, überführen läßt.



Die Heterocyclen (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, ²⁹Si, ³¹P)-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum von (5)^[5] [m/e (rel. Intensität)] beobachtet man neben dem Molekül-Ion 379 (12 %) folgende charakte-

[*] 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.

ristische 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 ν(P=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 Multiplettstruktur vom Typ AA'BB'X (4) bzw. ABX (5) auf und für die Trimethylsilylprotonen Singulets sowie Doublets (⁴J_{HP}).

(4): Silylimino-H:	$\delta = 0.03$ ppm, ⁴ J _{HP} = 0.55 Hz
Silylamino-H:	$\delta = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -1.35$ ppm, ² J _{HP} = 10.8 Hz
	$\delta = -1.55$ ppm, ² J _{HP} = 11.0 Hz
(5): Silylimino-H:	$\delta = 0.0$ ppm, ⁴ J _{HP} = 0.58 Hz
Silylamino-H:	$\delta_{(SiN<)} = -0.19$ ppm, ⁴ J _{HP} = 0.52 Hz
	$\delta_{(Si_2N)} = -0.29$ ppm
Methylen-H:	$\delta = -2.27$ ppm, ² J _{HP} = 11.75 Hz
	$\delta = -2.58$ ppm, ² J _{HP} = 10.8 und ⁹ e ^m J _{HH} = 2.05 Hz

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

(4): Silylimino-Si:	$\delta = 13.4$ ppm, ² J _{SiP} = 24.2 Hz
Silylamino-Si:	$\delta = -10.5$ ppm
(5): Silylimino-Si:	$\delta = 14.1$ ppm, ² J _{SiP} = 26.9 Hz
Silylamino-Si:	$\delta_{(SiN<)} = -8.2$ ppm, ² J _{SiP} = 11.0 Hz
	$\delta_{(Si_2N)} = -7.6$ ppm

Im ³¹P-NMR-Spektrum (50proz. Lsg. in C₆H₁₂; 85proz. H₃PO₄ extern) beobachtet man das Resonanzsignal als Pseudo-Quintett (4) bzw. Triplet (5) ($J_{AX} \approx J_{BX}$) bei relativ hohem Feld^[8]: $\delta_{^{31}P} = 66.9$ 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 Diazomethanlösung 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), K_p = 67–68°C/0.1 Torr, bzw. 17 g (90%) (5), K_p = 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 / (CH₃)₃SiN₃: 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 dreibindigem 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 Feuchtigkeitssausschluß praktisch unbegrenzt haltbar.