

ether (3) viel intensiver als mit (2). Mit  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet (2), von dem wir Gramm-Mengen erhielten, bereits in der Kälte in Essigester einen farblosen, in mm-langen Nadeln kristallisierenden 1:1-Komplex, der ein Molekül Kristallwasser enthält und bei  $173^\circ\text{C}$  schmilzt<sup>[6]</sup>. Sein IR-Spektrum zeigt die charakteristische starke und scharfe Bande bei  $2055\text{ cm}^{-1}$ , sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum geringe Verschiebungen der  $\text{OCH}_2\text{---CH}_2\text{O}$ -Protonen [in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ].

Eingegangen am 3. August 1976 [Z 528]

CAS-Registry-Nummern:

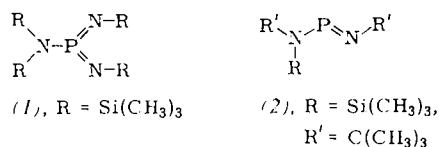
(1a): 58-74-2 / (1b): 16637-56-2 / (1c): HBr: 23740-74-1  
(2): 60239-23-8 / (3): 60239-24-9 / (4a): 60239-25-0 /  
(4b): 60239-26-1 / 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan: 638-56-2.

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).  
[2] A. Bossi u. S. Teitel, J. Org. Chem. 35, 1684 (1970).  
[3] Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.  
[4] J. V. Burba u. M. F. Murnaghan, Biochem. Pharmacol. 14, 823 (1965).  
[5] L. Pohl u. W. Wiegand, Z. Naturforsch. 20b, 1032 (1965).  
[6] Ein gleichfalls ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltender  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex der Benzo[15]krone-5 selbst ist erst kürzlich beschrieben worden: D. G. Parsons u. J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta 18, 263 (1976).

## Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit zweifach koordiniertem Phosphor

Von Siegfried Pohl<sup>[\*]</sup>

Während die Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit fünfbindigem Phosphor der Koordinationszahl drei (1) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist<sup>[1]</sup>, stand bisher eine solche Untersuchung für die unter Normalbedingungen flüssigen Aminoiminophosphane<sup>[2]</sup> des Typs (2) noch aus.



Die erste Strukturbestimmung an einem  $\lambda^3$ -Phosphazenen sollte vor allem die Frage nach der Analogie der Bindungsverhältnisse am Phosphor zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten sowie dem Ausmaß der Polarisierung der  $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Bindung klären. Die Messungen wurden an Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan (2) ( $\text{Fp} = 17\text{--}19^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup> bei  $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup> ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Pnma, mit  $a = 11.228(3)$ ,  $b = 10.063(3)$ ,  $c = 14.282(5)\text{Å}$ ,  $V = 1614\text{Å}^3$ ,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst<sup>[4]</sup>.

Das Molekül besitzt im Festkörper  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Das Phosphoratom ist zweifach mit Stickstoffatomen koordiniert; die  $\text{P---N}$ -Bindungslängen betragen  $1.544(4)$  und  $1.658(4)\text{Å}$ . Der  $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Abstand in (2) ist etwas größer als im Aminodiminophosphoran (1) ( $1.503\text{Å}$ )<sup>[1]</sup>. Obwohl es noch keine vergleichbaren Daten von Phosphor(III)-Verbindungen gibt, ist nach den bisher bekannten  $\text{P---N}$ -Bindungslängen<sup>[5]</sup> ein wesentlicher Anteil einer polaren Grenzstruktur für (2) auszusprechen. Für die  $\text{P---N}_{\text{amin}}$ -Bindung können schwache, durch die Geometrie des Moleküls begünstigte  $d_\pi\text{---}p_\pi$ -Doppelbindungsanteile angenommen werden. Bemerkenswert ist die Größe des NPN-Winkels ( $104.9^\circ$ ), die auf eine wesentliche Beteiligung der p-Orbitale an den Bindungen des Phosphors hindeutet. Die Strukturbestimmung zeigt somit, daß eine weit-

[\*] Dr. S. Pohl  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

gehende Analogie zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten besteht, die Winkel ähnlicher Größen am zweifach koordinierten Phosphor aufweisen<sup>[5]</sup>. Hingegen wird beim Komplex  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), der ein mit (2) nahezu identisches Aminoiminophosphan als Ligand enthält, ein NPN-Winkel von  $119.7^\circ$  beobachtet und damit eine völlig andere Hybridisierung am Phosphor<sup>[6]</sup>.

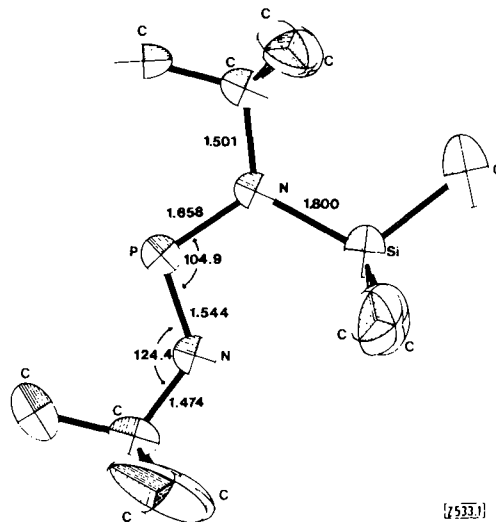


Abb. 1. Molekülstruktur von Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit mit Bindungslängen [Å] und -winkeln  $^\circ$ ).

Die übrigen Abstände und Winkel in (2) entsprechen der Erwartung (Abb. 1). Die Si—C- und C—C-Bindungslängen betragen im Mittel  $1.850$  bzw.  $1.518\text{Å}$ . Wie aus der Größe der Schwingeellipsoide hervorgeht, ist die an den Imin-Stickstoff gebundene *tert*-Butylgruppe sterisch nicht vollständig fixiert. Eine Lokalisierung der H-Atome gelang daher nur im Bereich der restlichen Methylgruppen.

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 533]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 53787-01-2.

- [1] S. Pohl, E. Niecke u. B. Krebs, Angew. Chem. 87, 284 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 261 (1975).  
[2] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974); J. Organomet. Chem. 82, C3 (1974); zit. Lit. - Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich für die Bereitstellung der Substanz.  
[3] Bei ca.  $-25^\circ\text{C}$  findet eine Umwandlung der orthorhombischen in eine monokline Phase statt. Unterhalb dieser Temperatur konnten keine Einkristalle erhalten werden.  
[4] Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Syntex-XTL-Programmsystem.  
[5] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974; zit. Lit.  
[6] E. Niecke, G. Ringel u. S. Pohl, noch unveröffentlicht.

## Zur unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese<sup>[\*]</sup>

Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie der Planung und Optimierung von Syntheseschritten haben sich

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.