

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°C schmilzt^[6]. Sein IR-Spektrum zeigt die charakteristische starke und scharfe Bande bei 2055 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).

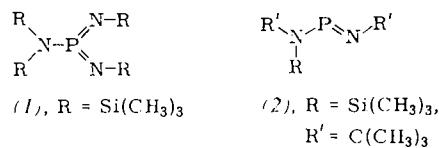
[5] L. Pohl u. W. Wiegerebe, Z. Naturforsch. 20b, 1032 (1965).

[6] Ein gleichfalls ein H_2O 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^[*]

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



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

Das Molekül besitzt im Festkörper C_s -Symmetrie. Das Phosphoratom ist zweifach mit Stickstoffatomen koordiniert; die $\text{P}-\text{N}$ -Bindungslängen betragen 1.544(4) und 1.658(4) \AA . Der $\text{P}-\text{N}_{\text{Imin}}$ -Abstand in (2) ist etwas größer als im Aminodiaminophosphoran (1) (1.503 \AA)^[1]. Obwohl es noch keine vergleichbaren Daten von Phosphor(III)-Verbindungen gibt, ist nach den bisher bekannten $\text{P}-\text{N}$ -Bindungslängen^[5] ein wesentlicher Anteil einer polaren Grenzstruktur für (2) auszuschließen. Für die $\text{P}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindung können schwache, durch die Geometrie des Moleküls begünstigte $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Doppelbindungsanteile angenommen werden. Bemerkenswert ist die Größe des NPN-Winkels (104.9°), 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 I

gehende Analogie zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten besteht, die Winkel ähnlicher Größen am zweifach koordinierten Phosphor aufweisen^[5]. 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° beobachtet und damit eine völlig andere Hybridisierung am Phosphor^[6].

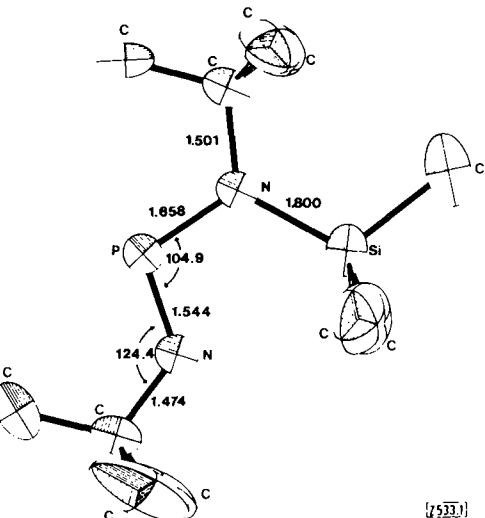


Abb. 1. Molekülstruktur von Trimethylsilyl(tert-butyl)amino-(tert-butyl)iminophosphoran im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) mit Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

Die übrigen Abstände und Winkel in (2) entsprechen der Erwartung (Abb. 1). Die $\text{Si}-\text{C}$ - und $\text{C}-\text{C}$ -Bindungslängen betragen im Mittel 1.850 bzw. 1.518 \AA . Wie aus der Größe der Schwingungsellipsoide 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. – Herr Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich für die Bereitstellung der Substanz.
 [3] Bei ca. -25°C findet eine Umwandlung der orthorhombischen in eine monokline Phase statt. Unterhalb dieser Temperatur konnten keine Einkristalle erhalten werden.
 [4] Syntex P2₁-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung; Syntex-XTL-Programm-System.
 [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^[**]

Von Bernd Giese^[*]

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.