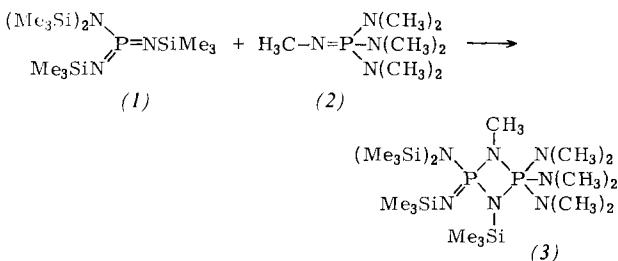


- [5] D. Marquarding, P. Seidel, unveröffentlichtes Ergebnis.
[6] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, A. Weinelt, I. Ugi, Chem. Ber., im Druck; siehe auch R. Urban, Dissertation, Technische Universität München 1975.
[7] G. Skorna, I. Ugi, Tetrahedron Lett., im Druck.
[8] D. Arlt, H. Hagemann, P. Hoffmann, I. Ugi, DAS 1668100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“^[1]

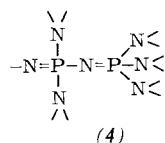
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Die Cycloaddition des Aminobis(imino)phosphorans (1)^[2] an Methyliminotriphenylphosphoran^[3] lässt sich auf viele andere alkyl- und silylsubstituierte Iminophosphorane übertragen^[4]. Besonders interessant ist die Reaktion von (1) mit Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2). Im Phosphanimid (2) liegt ein Phosphoratom vor, das schon an vier Stickstoffatome gebunden ist. Es erhöht bei der Addition von (1) seine Koordinationszahl und ist nunmehr von fünf Stickstoffliganden umgeben.



Eine Phosphorverbindung mit einer PN_5 -Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids $\text{P}(\text{N}_3)_5$ dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden^[5]. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen lässt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgöße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie IR-spektroskopischen Befunden in Einklang. Die chemische Verschiebung des fünffach koordinierten Phosphoratoms in (3), die mit -38.3 ppm nicht in dem bei vielen pentavalenten Phosphorverbindungen beobachteten Hochfeldbereich liegt, könnte zunächst als Hinweis auf eine lineare, durch Silylgruppenwanderung entstandene Struktur (4) gedeutet werden.



Gegen diese Alternative spricht jedoch das ^1H -NMR-Spektrum von (3), in dem die Dimethylaminoprotonen als Dublett erscheinen, eine N -Methylgruppe aber als Doppelddublett; eine solche annähernd gleich starke Kopplung mit beiden Phosphoratomen ist für das lineare Isomer (4) nicht zu erwarten, während sie sich gut mit der cyclischen Struktur (3) vereinbaren lässt^[6]. Die Isolierung des PN_5 -Derivats wird in diesem Fall wahrscheinlich durch die hohe Bildungstendenz der Diazadiphosphetidine ermöglicht.

Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2)^[6]:

Innerhalb von 2 h werden unter Röhren bei Raumtemperatur 71.1 g (300 mmol) Hexachlorethan in 200 ml CH_2Cl_2 zur

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Lösung von 48.9 g (300 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 250 ml CH_2Cl_2 getropft. Man lässt 2 h nachröhren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml CH_2Cl_2 zu. Nachröhren, Abfiltrieren vom ausgefallenen Methylamin-hydrochlorid und Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein Öl, das bei Raumtemperatur innerhalb 1 d kristallisiert. Das Rohprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 500 ml Ether digeriert und nach Filtration im Vakuum von Lösungsmittelpuren befreit. Die spektroskopisch reine^[7] Festsubstanz, 69.0 g (300 mmol = 100 %), gibt man bei -40°C portionsweise zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak, hergestellt aus 6.9 g (300 mmol) Natrium. Nach 1 h Röhren lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und das NH_3 vollständig verdampfen. Der Rückstand wird in 250 ml Ether aufgenommen. Abfiltrieren vom ungelösten Natriumchlorid, Einengen des Filtrates und Vakuumdestillation unter Feuchtigkeitsausschluß ergibt 41.5 g (72 %) (2), $K_p = 55^\circ\text{C}/0.3$ Torr.

*1-Methyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3-trimethylsilyl-4-tris(dimethylamino)-1,3,2*i*,4*j*⁵-diazadiphosphetidin (3):*

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)^[2] in 15 ml *n*-Pantan tropft man unter Röhren bei Raumtemperatur 1.92 g (10 mmol) (2). Nach 3 h wird das ausgefallene (3) abfiltriert und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.52 g (81 %) (3), $F_p = 72^\circ\text{C}$ (Zers.).^[8]

Eingegangen am 27. Januar 1977 [Z 660]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1 / (2): 49778-04-3 / (3): 61752-01-0 /
Tris(dimethylamino)phosphan: 1608-26-0 / Methylamin: 74-89-5

- [1] 80. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 79. Mitteilung: R. Appel, J. R. Lundein, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 134 (1974); O. J. Scherer, N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [3] R. Appel, M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768 (1975).
- [4] R. Appel, M. Halstenberg, unveröffentlicht.
- [5] W. Buden, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 263 (1975).
- [6] P. Haasemann, J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 293 (1974); H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 16. Um die in der Literatur beschriebene Umsetzung des Tris(dimethylamino)phosphans mit Methylazid zu umgehen, haben wir (2) durch Deprotonierung des entsprechenden Aminophosphoniumchlorids mit Natriumamid dargestellt.
- [7] ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -39.8$ ppm.
- [8] ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +5.4$ (d, tetrakoord. P), -38.3 ppm (d, pentakoord. P); $^{2}\text{J}_{\text{PNP}} = 8$ Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.4$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -2.3 (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 10$ Hz, -2.7 ppm (dd, NCH_3 ; $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 9$ Hz, $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 11$ Hz).
- [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring ^{15}N -markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den P_2N_2 -Heterocyclohex (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von μ -(1,2-Dichlor-1,2-diphenylphosphan)-bis(pentacarbo-nylychrom)[**]

Von Gottfried Huttner, Peter Friedrich, Heinrich Willenberg und Hans-Dieter Müller^[*]

Die Abstände zwischen zwei kovalent aneinander gebundenen Phosphoratomen streuen – unabhängig von der Art der

[*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dipl.-Chem. H. Willenberg, Dr. H.-D. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Substituenten am Phosphor und von seiner formalen Ladung – nur sehr wenig um einen Mittelwert von 222 pm^[1]. Überraschend erschien daher der lange P–P-Abstand in P_2F_4 , der kürzlich zu 228.1(6) pm bestimmt wurde^[2]. Wir haben jetzt in Übergangsmetallkomplexen des 1,2-Dichlor-1,2-diphenyl-diphosphans noch längere P–P-Abstände gefunden, die sich – wie der Strukturvergleich zweier diastereomerer Diphosphankomplexe zeigt – wenigstens zum Teil als eine Folge sterischer Wechselwirkungen deuten lassen.

Das symmetrisch substituierte Diphosphan $Ph_2P_2Cl_2$ bildet mit $(CO)_5Cr$ die zweikernigen Komplexe (1)^[3]. Die Strukturen der *meso*-Form (1a) und des Racemats (1b) wurden röntgenographisch bestimmt^[4] (Abb. 1).

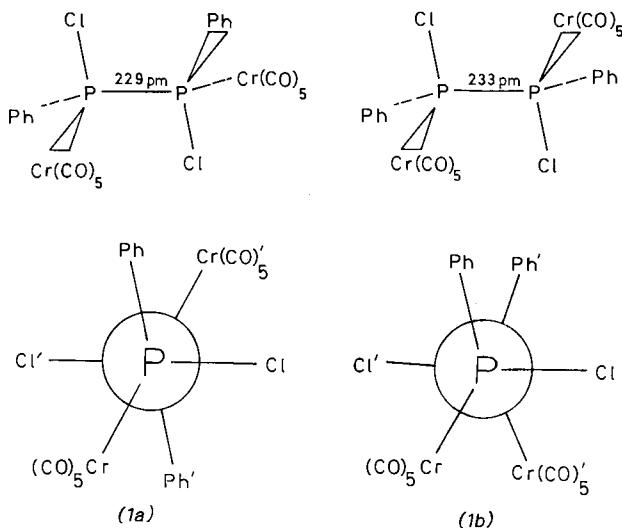


Abb. 1. Schematische Darstellung der diastereomeren Diphosphankomplexe (1a) und (1b).

Der P–P-Abstand der *meso*-Form (1a) beträgt 229.0(1) pm und liegt damit am oberen Ende des bisher für Diphosphane^[2, 5] und deren Komplexe^[6] beobachteten Wertebereichs.

In der Racemform (1b) ist der P–P-Abstand um 3.7 pm auf 232.7(6) pm aufgeweitet; (1b) zeigt damit den längsten bisher für Diphosphane bekannt gewordenen P–P-Abstand.

Da (1a) und (1b) die gleichen Substituenten am Phosphor tragen, kann der Unterschied der P–P-Bindungslängen nur auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zurückzuführen sein, die im Racemat (1b) (Symmetrie C_2) eine ungünstigere Anordnung einnehmen müssen als in der inversionssymmetrischen *meso*-Form (1a) (Abb. 1).

Die Verbindungen (1a) und (1b) sind unseres Wissens das erste Diastereomerenpaar, für das signifikante Unterschiede der zentralen Bindungslänge festgestellt werden konnten.

Ein eingegangen am 1. Dezember 1976,
in veränderter Form am 28. Januar 1977 [Z 661]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 61966-61-8 / (1b): 62014-78-2

[1] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974.

[2] H. L. Hodges, L. S. Su, L. S. Bartell, Inorg. Chem. 14, 599 (1975).

[3] G. Huttner, H. Willenberg, H.-D. Müller, unveröffentlicht.

[4] Messung: SYNTEX-P21; Lösung: SYNTEX-XTL; (1a): Raumgruppe PI, Z = 1, 1379 unabhängige Intensitäten ($I \geq 3\sigma$), T = 183 K, R₁ = 0.037; (1b): Raumgruppe C2/c, Z = 4, 633 unabhängige Intensitäten ($I \geq 3\sigma$), T = 298 K, R₁ = 0.062.

[5] Eine Übersicht findet sich außer in [1] in Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A 72, 129 (1975).

[6] G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke, O. Orama, Z. Naturforsch. 31 b, 1166 (1976); J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A 1968, 622 und dort zit. Lit.

Ein Monothiooxalato-O,S-oxo-Komplex des Molybdäns mit zwei S_2^{2-} -Liganden

Von Karl Mennemann und Rainer Mattes^[*]

Bei Untersuchungen zum reaktiven Verhalten von ein- und zweikernigen Halogeno- und Oxalato-oxomolybdaten(V) gegenüber Thiooxalaten^[1] isolierten wir aus wäßriger Lösung dunkelrote Kristalle einer Molybdänverbindung mit einem unerwartet hohen Schwefelgehalt. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von O,S-koordiniertem Monothiooxalat^[2] sowie eines endständig an Molybdän gebundenen Sauerstoffatoms [$\nu(MoO)$: 930 cm⁻¹] an; eine Bande bei 530 cm⁻¹ konnte zunächst nicht zugeordnet werden.

Wie eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] ergab, ist das Molybdänatom siebenfach in Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert (vgl. Abb. 1): die äquatoriale Ebene enthält nur Schwefelatome und zwar das S-Atom des Monothiooxalatliganden [$d(MoS)$: 253(2) pm] und überraschenderweise zwei S_2 -Gruppen mit einem mittleren Mo–S-Abstand von 238(2) pm und einem S–S-Abstand von 203(2) pm; ein terminales Sauerstoffatom und ein O-Atom der Carboxygruppe des Monothiooxalats bilden die beiden Spitzen der Bipyramide [$d(MoO)$: 170(4) bzw. 231(4) pm]. Die Geometrie ist somit analog der des schwefelfreien Peroxo-Komplexes $K_2[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]$ ^[4].

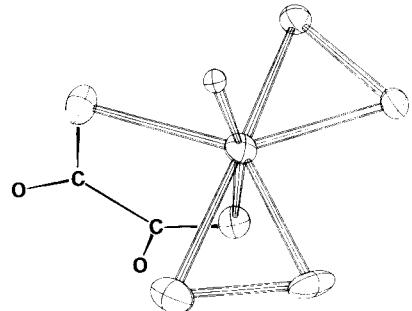


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Caesium-bis(disulfido)monothiooxalato-O,S-oxomolybdat(VI) (1).

Verbindungen mit S_2 -Gruppen als Liganden sind bisher von Iridium und Rhodium^[5], von Niob^[6], z.B. $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(S_2)X$ mit X = Cl, Br, I, SCN, und von Molybdän^[7], $MoO(S_2)[S_2CN(C_3H_7)_2]_2$, bekannt. In allen Fällen wird im IR-Spektrum eine Bande bei 520 bis 560 cm⁻¹ beobachtet, die wie auch beim neuen Molybdänkomplex (1) der S–S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. In den genannten früheren Arbeiten wird betont, daß S_2 -Moleküle an das Metallzentrum gebunden seien, und dem Metallatom die sich daraus ergebende Oxidationszahl zugeschrieben (z.B. Nb^{III}, Mo^{IV}). Im Gegensatz dazu sind wir der Ansicht, daß zumindest die Niob- und Molybdänverbindungen einschließlich (1) besser als Disulfido-Komplexe mit S_2^{2-} -Liganden, d.h. als Schwefelanaloga der Peroxo-Komplexe von Niob(V) und Molybdän(VI), zu charakterisieren sind^[8]. Wir nennen folgende Gründe: Die Struktur des Anions von (1) entspricht der eines Diperoxomolybdat(VI)^[4]; die Annahme von neutralen S_2 -Liganden würde hier für Molybdän die Oxidationszahl +2 ergeben; eine Reduktion von Mo^V zu Mo^{II} ist aber unter unseren Versuchsbedingungen nicht möglich. Durchleiten von O_2 durch die Lösung während der Reaktion erhöht sogar die Ausbeute an $Cs_2[MoO(S_2)_2(C_2O_4)_2]$. Eine endständige Mo–O-Bindung mit Doppelbindungscharakter ist für Mo^{II} nicht zu erwarten^[9].

[*] Prof. Dr. R. Mattes, Dipl.-Chem. K. Mennemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster