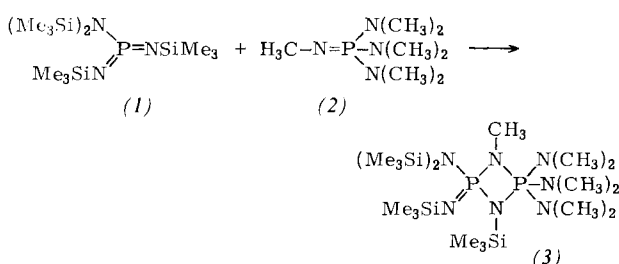


- [5] D. Marquarding, P. Seidel, unveröffentlichtes Ergebnis.
 [6] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, A. Weinelt, I. Ugi, Chem. Ber., im Druck; siehe auch R. Urban, Dissertation, Technische Universität München 1975.
 [7] G. Skorna, I. Ugi, Tetrahedron Lett., im Druck.
 [8] D. Arlt, H. Hagemann, P. Hoffmann, I. Ugi, DAS 1668 100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“^[1]

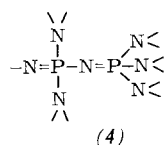
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

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 PN₅-Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids P(N₃)₅ dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden^[5]. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen läßt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgröße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-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 Doppeldublett; 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^[9]. Die Isolierung des PN₅-Derivats wird in diesem Fall wahrscheinlich durch die hohe Bildungstendenz der Diazadiphosphetidine ermöglicht.

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

Innerhalb von 2 h werden unter Rühren bei Raumtemperatur 71.1 g (300 mmol) Hexachlorethan in 200 ml CH₂Cl₂ zur

Lösung von 48.9 g (300 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 250 ml CH₂Cl₂ getropft. Man läßt 2 h nachrühren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml CH₂Cl₂ zu. Nachrühren, 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 Lösungsmittelsuren 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 Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und das NH₃ 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°C/0.3 Torr.

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

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)^[2] in 15 ml *n*-Pentan tropft man unter Rühren 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°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. Lundehn, 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. Buder, 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] ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -39.8 ppm.
 [8] ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = +5.4 (d, tetrakoord. P), -38.3 ppm (d, pentakoord. P); ²J_{PNP} = 8 Hz. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.4 (s, Si(CH₃)₃), -2.3 (d, N(CH₃)₂); ³J_{PNCH} = 10 Hz), -2.7 ppm (dd, NCH₃); ³J_{PNCH} = 9 Hz, ³J_{PNCH} = 11 Hz).
 [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring ¹⁵N-markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den P₂N₂-Heterocyclus (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von μ-(1,2-Dichlor-1,2-diphenyldiphosphan)-bis(pentacarbonylnickel)^[**]

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.

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

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 P₂F₄, der kürzlich zu 228.1(6) pm bestimmt wurde^[2]. Wir haben jetzt in Übergangsmetallkomplexen des 1,2-Dichlor-1,2-diphenyldiphosphans 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 Ph₂P₂Cl₂ 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).

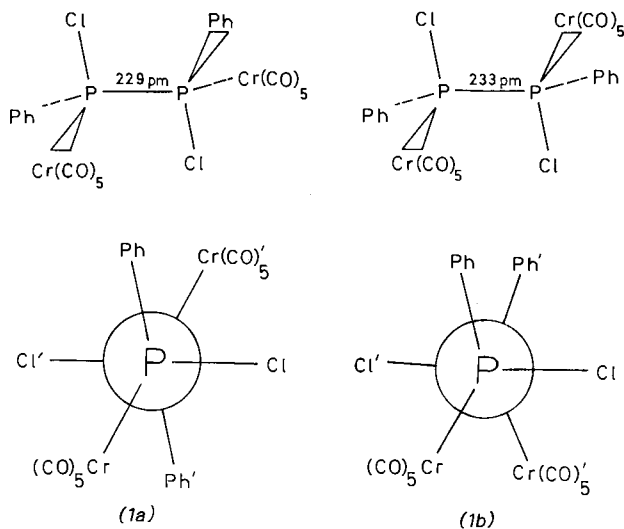


Abb. 1. Schematische Darstellung der diastereomeren Diphosphankomplexe (1a) und (1b).

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 C₂) 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.

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 P₁, Z=1, 1379 unabhängige Intensitäten (I ≥ 3σ), T=183 K, R₁=0.037; (1b): Raumgruppe C₂/c, Z=4, 633 unabhängige Intensitäten (I ≥ 3σ), 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. 31b, 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 S₂²⁻-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 [ν(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 S₂-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 K₂[MoO(O₂)₂(C₂O₄)]^[4].

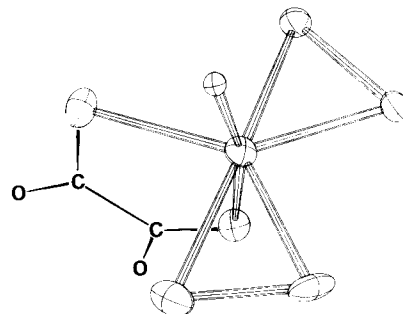


Abb. 1. Struktur des komplexen Anions in Caesium-bis(disulfido)monothiooxalato-O,S-oxomolybdat(VI) (1).

Verbindungen mit S₂-Gruppen als Liganden sind bisher von Iridium und Rhodium^[5], von Niob^[6], z. B. (η⁵-C₅H₅)₂Nb(S₂)X mit X = Cl, Br, I, SCN, und von Molybdän^[7], MoO(S₂)[S₂CN(C₃H₇)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 S₂-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 S₂²⁻-Liganden, d. h. als Schwefelanaloge 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 S₂-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 O₂ durch die Lösung während der Reaktion erhöht sogar die Ausbeute an Cs₂[MoO(S₂)₂(COS—CO₂)]. 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
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster