

gerüst kann vereinfacht als ein aus sechs K-Atomen und sechs N<sub>2</sub>-Gruppen aufgebauter Doppelwürfel beschrieben werden (Abb. 1).

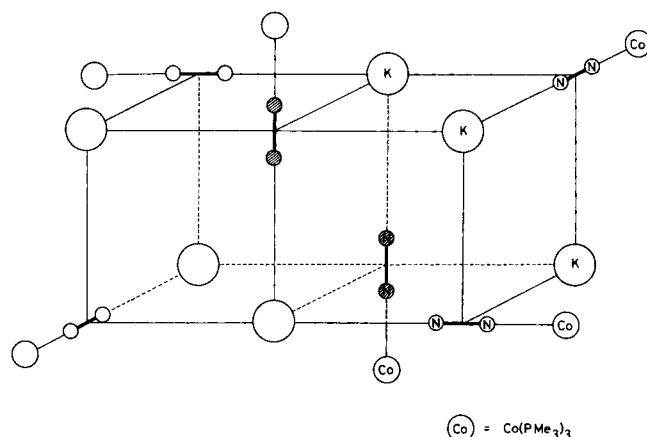


Abb. 1. Kristallstruktur von (2) [Bindungslängen siehe Text].

Die N<sub>2</sub>-Hanteln [ $d(NN)$ : 116 bis 118 pm] sind paarweise längs der drei Achsen des inversionssymmetrischen Gerüsts ausgerichtet. In der Verlängerung dieser Achsen tragen die N<sub>2</sub>-Einheiten terminal gebundene Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen, die den Cluster nach außen abschirmen [ $d(CoN)$ : 170 bis 171 pm]. Jede Distickstoff-Einheit bildet Bindungsbeziehungen in der N—N-Achse sowie senkrecht zu ihr aus: In der Achse findet man jeweils eine Bindung zu einem Cobaltatom außerhalb des Clusters und eine Wechselwirkung mit einem Kaliumatom im Inneren des Clusters [ $d(KN)$ : 276 bis 293 pm]. Senkrecht zur N—N-Achse werden zwei bzw. drei K-N<sub>2</sub>-Wechselwirkungen beobachtet: Die an den Ecken des Doppelwürfels gebundenen N<sub>2</sub>-Gruppen befinden sich so mit je zwei K-Atomen in Kontakt; die beiden N<sub>2</sub>-Gruppen in der Kantenmitte (schraffiert in Abb. 1) haben hingegen drei nächste K-Nachbarn in der zur N—N-Achse senkrechten Ebene.

Der komplexe Cluster-Aufbau hat offenbar in der Strukturchemie von Molekülen bisher keine Parallelen, auffallende Ähnlichkeiten ergeben sich jedoch im Vergleich mit Festkörperstrukturen (ThC<sub>2</sub>,...)[<sup>5</sup>]. Entsprechend lassen sich die in der Molekülchemie üblichen Elektronenabzählregeln nicht in einfacher Weise anwenden. Da im Cluster mehr Bindungen als Elektronenpaare vorhanden sind, kommen für eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse Modelle mit Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindungen in Frage.

#### Arbeitsvorschrift

Unter Ar-Schutz werden 485 mg (1.50 mmol) Chlorotris(trimethylphosphan)cobalt[<sup>6</sup>] in 50 ml Tetrahydrofuran, das mit Propen gesättigt ist, mit 500 mg blanken Kalium-Stücken bei 20°C 24 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abgezogen, und der ockerfarbene Rückstand wird in 20 ml Ether aufgenommen. Die filtrierte rotbraune Lösung wird unter 1 bar N<sub>2</sub> gerührt, wobei sich ihre Farbe schon nach wenigen Minuten nach orangerot aufhellt. Nach 2 h wird filtriert und langsam auf –78°C gekühlt. Dekantieren der Lösung und Trocknen (20°C/0.1 Torr) der orangefarbenen Kristalle liefert 450 mg (2) (85%). – IR:  $\nu(NN)$ : 1795 sst (br) und 1758 m (br) cm<sup>–1</sup> (Nujol-Verreibung);  $\nu(NN)$ : 1868 sst (br) und 1843 m (br) cm<sup>–1</sup> (THF). Leitfähigkeit von (2) (0.25 M in THF, 20°C, 1 bar N<sub>2</sub>):  $\kappa < 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 20. Mai 1977 [Z 745]

[1] a) R. Hammer, H.-F. Klein, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, Angew. Chem. 88, 648 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 612 (1976);

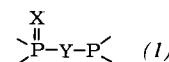
- b) K. Jonas, ibid. 85, 1050 (1973) bzw. 12, 997 (1973); C. Krüger, Y.-H. Tsay, ibid. 85, 1051 (1973) bzw. 12, 998 (1973); K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976); c) M. Mercer, R. H. Crabtree, R. L. Richards, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 808.

- [2] Distickstoff-cobaltate NaN<sub>2</sub>Co(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden zuerst beschrieben von M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi, A. Sacco, Chem. Commun. 1971, 781.  
 [3] R. Hammer, H.-F. Klein, unveröffentlicht.  
 [4]  $a = 2767.3$ ,  $b = 1627.4$ ,  $c = 2802.5$  pm,  $\beta = 115.94^\circ$ ;  $d_{ber.} = 1.25$  g/cm<sup>3</sup>. Datensammlung mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer; Lösung der Struktur (2639 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.085$ ) mit Syntex-XTL.  
 [5] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 3rd Ed. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 761 ff.  
 [6] H.-F. Klein, H. H. Karsch, Inorg. Chem. 14, 473 (1975).

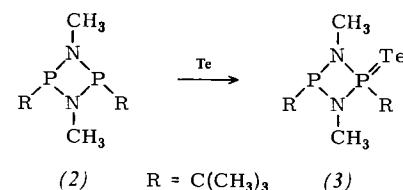
#### cis-2-Telluro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>3</sup>-diazadiphosphetidin – ein fluktuiierendes Redoxsystem

Von Otto J. Scherer und Günter Schnabl[\*]

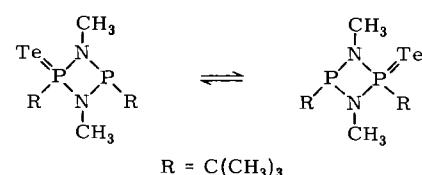
Bei den in mannigfacher Variation bekannt gewordenen Phosphor-Chalkogen-Verbindungen des Typs (1) [z. B. X=O, S; Y=O, S, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NR] sollte es möglich sein, durch geeignete Wahl von X und Y sowie der restlichen Liganden an den beiden P-Atomen ein fluktuiierendes Redoxsystem darzustellen, in dem X intramolekular und reversibel seinen Platz wechselt.



Gute Voraussetzungen für das Studium eines solchen Prozesses bietet das cis-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>3</sup>-Diazadiphosphetidin (2)<sup>[1]</sup>, dessen 1:1-Umsetzung mit Tellur<sup>[2]</sup> das cis-1,3-Dimethyl-2,4-di-tert-butyl-2-telluro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>3</sup>-diazadiphosphetidin (3) ergibt.



(3) ist im Gegensatz zu den wenigen bisher bekannten Phosphor-Tellur-Verbindungen ähnlicher Art<sup>[3]</sup> ungewöhnlich stabil<sup>[4]</sup>. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen<sup>[5]</sup> zeigen, daß (3) dynamisches Verhalten aufweist.



Der in Lösung bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala rasch ablaufende Platzwechsel<sup>[6]</sup> des Tellurs kann bei Temperaturerniedrigung messbar verlangsamt werden. (3) bildet schwach gelbe Kristalle (Fp: 77–83°C Erweichen, 83–90°C Schmelzintervall), die in Ether sowie Methylenechlorid sehr gut, in Benzol oder Toluol gut und in Pentan mäßig löslich sind. Elementaranalyse, Massenspektrum [16eV: m/e=362 (50% M<sup>+</sup>), 178 (100)], Molekülmasse-Bestimmung (378,

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. G. Schnabl  
Fachbereich Chemie der Universität  
Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern

kryoskopisch in Benzol) sowie eine Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> sichern Zusammensetzung und Struktur des sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomeren Moleküls.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 1.2 g (5.12 mmol) (2)<sup>[1]</sup> in 16 ml Benzol gibt man unter Eiskühlung (ca. 6°C) und Rühren 0.67 g (5.25 mmol) Tellur. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird das überschüssige Tellur abfiltriert (G4-Fritte), das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Produkt (3) am Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute quantitativ.

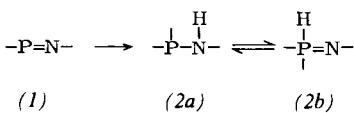
Eingegangen am 24. Mai 1977 [Z 747]

- [1] O. J. Scherer, G. Schnabl, Angew. Chem. 88, 845 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [2] Ebenfalls darstellbar ist *cis*-[RP(Te)NCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.
- [3] Beispiele: a) K. J. Irgolic: The Organic Chemistry of Tellurium. Gordon and Breach, New York 1974, S. 256; b) O. J. Scherer, G. Schnabl, Chem. Ber. 109, 2996 (1976); c) W.-W. Du Mont, H.-J. Kroth, J. Organomet. Chem. 113, C35 (1976); d) D. H. Brown, R. J. Cross, D. Millington, ibid. 125, 219 (1977); in [3c] und [3d] wird erstmals auf folgende rasche Gleichgewichte hingewiesen: R<sub>3</sub>PTe + R<sub>3</sub>P ⇌ R<sub>3</sub>PTe + R<sub>3</sub>P sowie R<sub>3</sub>PTe ⇌ R<sub>3</sub>P + Te (Tellur-Übertragung wahrscheinlich bimolekular).
- [4] Die Verbindung (3) kann z. B. in benzolischer Lösung wochenlang, in kristalliner Form monatlang ungesetzt bei Raumtemperatur aufbewahrt (verschlossener Kolben, Tageslicht) werden.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (ca. 15proz. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int., 35°C): δCH<sub>3</sub>C = 1.12 (d), <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.9 Hz; δCH<sub>3</sub>N = 2.56 (t), <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 13.7 Hz; -50°C: δCH<sub>3</sub>C (<sup>3</sup>P) = 1.13 (d), <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 13.7 Hz; δCH<sub>3</sub>C (<sup>5</sup>P) = 1.12 (d), <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 19.9 Hz; δCH<sub>3</sub>N = 2.49 (dd), <sup>3</sup>J<sub>PPH</sub> = 10.7, <sup>3</sup>J<sub>PPH</sub> = 16.5 Hz. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (ca. 15proz. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., -60°C): δ(<sup>3</sup>P) = 200.4 (d), δ(<sup>5</sup>P) = 119.5 (d), <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 18.0 Hz.
- [6] Die bei starker Verdünnung meßbare Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur (T<sub>c</sub> ≈ -30°C bei 35proz. Lösung und -10°C bei 3.5proz. Lösung) zeigt, daß sowohl ein intra- als auch intermolekularer Platzwechsel stattfinden kann. Eine bei letzterem auch denkbare Bildung eines Gemisches aus (2) und *cis*-[RP(Te)NCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> läßt sich weder im <sup>1</sup>H- noch im <sup>31</sup>P-Tief temperatur-NMR-Spektrum nachweisen.
- [7] Dr. S. Pohl, Bielefeld, persönliche Mitteilung.

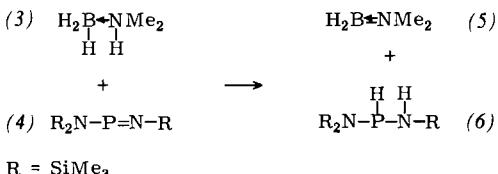
#### Synthese eines sekundären Aminophosphans<sup>[1]</sup>

Von Edgar Niecke und Gerhard Ringel<sup>[\*]</sup>

Aminoiminophosphane, Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit einer stark polaren 3p<sub>π</sub>(P)-2p<sub>π</sub>(N)-Bindung (1), reagieren mit Protonendonoren unter Addition zu Aminophosphananen (2a) sowie den dazu tautomeren Iminophosphoranen (2b)<sup>[2]</sup>.



Durch Verwendung von Dimethylamin-Boran (3), eines zugleich zur Protonen- und Hydrid-Übertragung befähigten Agens, gelang uns nun die Synthese eines sekundären Aminophosphans (6). Verbindungen dieses Typs galten bisher als im freien Zustand nicht existenzfähig<sup>[3]</sup>.

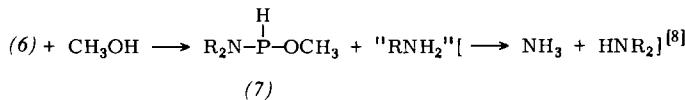


[\*] Priv.-Doz. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. G. Ringel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Die Reaktion von (3) mit Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan (4) ergibt bereits bei 0°C quantitativ (Dimethylamino)boran (5) und *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)-diaminophosphan (6), die sich durch Destillation trennen lassen.

Zusammensetzung und Konstitution von (6) sind durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektren gesichert. Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt charakteristische Absorptionen bei 3400 m, 3180 m, br<sup>[5]</sup> (vNH) und 2265 st (vPH) cm<sup>-1</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (30proz. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) beweist das Vorliegen eines sekundären Phosphans: δ = 33.8 (d), <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 220 Hz. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (30proz. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.) treten die zu erwartenden vier Signalgruppen auf: δ = 0.12, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 0.75 Hz [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 0.21, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.18 Hz [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 1.22 [NH]; 6.93 [PH] (<sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 220.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.65 Hz).

Das farblose Diaminophosphan ist thermisch gegen eine α-Eliminierung am Zentralatom bemerkenswert beständig. Dieser, für sekundäre Phosphane mit dem Skelett —PH—X (X = elektronegativer Ligand) überraschende Befund, läßt sich durch die sterisch und elektronisch stabilisierende Wirkung der Trimethylsilylgruppen im Molekül interpretieren. Gegen Hydrolyse erweist sich (6) praktisch als inert<sup>[6]</sup>, hingegen spaltet Methanol glatt die RHN—P-Bindung unter Bildung des Bis(trimethylsilyl)amino-methoxyphosphans (7)<sup>[7a]</sup>.



Die hohe Reaktionsbereitschaft von (6) bei einem oxidativen Angriff am Phosphoratom [(6) ist in feiner Verteilung pyrophor] äußert sich z. B. in der schon bei Raumtemperatur ablaufenden Addition von Schwefel oder Selen zu den Phosphoranen (8)<sup>[7b]</sup> und (9)<sup>[7c]</sup>.



Das chemische Verhalten des sekundären Aminophosphans wird darüber hinaus durch die labile P—H-Bindung bestimmt<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 30.6 g (0.11 mol) (4) in 100 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 5.9 g (0.1 mol) (3) in 50 ml Ether getropft. Man erwärmt unter Rühren auf Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel sowie einen großen Teil des entstandenen Aminoborans (5) im Ölpumpenvakuum bei 30°C ab. Zweimalige fraktionierende Destillation des Rückstands ergibt bei 60°C/0.5 Torr 23 g (82 %) reines Aminophosphoran (6).

Eingegangen am 24. Mai 1977 [Z 748]

[1] 12. Mitteilung über Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3. – 11. Mitteilung: E. Niecke, G. Ringel, S. Pohl, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[2] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975).

[3] Als Komplexliganden stabilisierte sekundäre Aminophosphane sind bekannt: G. Huttner, H. D. Müller, Angew. Chem. 87, 596 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 571 (1975).

[4] Massenspektrum (70eV): Molekül-Ion bei m/e = 280 (73 %), charakteristische Fragmente {M - H} 279 (100), {M - CH<sub>3</sub>} 265 (40), {M - H<sub>2</sub>NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} 191 (52).

[5] Die Lage sowie die breite Kontur dieser Bande sprechen für das Vorliegen einer Wasserstoff-Brücke.

[6] So läßt sich sogar ein Gemisch von Wasser und (6) durch Destillation trennen.