

Frühere Untersuchungen^[8,9] der Thermokraft von $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ als stabilisierter δ -Phase von Bi_2O_3 zeigten, daß die festen Lösungen rein ionische Leiter sind, und Auftragungen von Θ gegen $\ln p_{\text{O}_2}$ weisen tatsächlich die erwartete Steigerung von $1/4(R/F)$ auf, wobei Θ zudem von der Temperatur abhängt. Nach unseren Untersuchungen weist die Thermokraft der δ -Phase von reinem Bi_2O_3 für $p_{\text{O}_2} > 2 \times 10^{-3}$ atm, nicht aber bei geringeren Drücken, auf ionischen Charakter hin.

Wir verwendeten für die hier beschriebenen Untersuchungen Preßlinge aus Nb_2O_5 und Bi_2O_3 (1:60; ca. 1 mm Dicke, 13 mm Durchmesser), die durch Mischen der reinen Oxide und längeres Sintern an Luft bei 1023 K hergestellt wurden. Auf die Seiten dieser Probenkörper wurde Goldfolie (0.01 mm Dicke) gepreßt, und der so entstandene „Sandwich“ wurde zwischen die Platinelektroden einer Leitfähigkeitszelle gebracht. Die Temperatur auf jeder Seite wurde mit Pt-Pt/13% Rh-Thermoelementen, die auf jede Elektrode punktgeschweißt waren, gemessen. Die EMK dieser Thermoelemente wurde für jede Elektrode auf einem Digitalvoltmeter angezeigt, und die Spannung zwischen den Seiten wurde mit einem hochohmigen Elektrometer gemessen^[10]. Der Luftdruck in der Zelle konnte von 10^{-8} bis 1 atm variiert werden. Das Vorzeichen wurde so definiert, daß Θ positiv ist, wenn die wärmere Elektrode der Pluspol ist. Vorversuche zeigten, daß die Kurven ΔV gegen ΔT durch den Koordinatenursprung verlaufen, so daß schnelle Messungen von Θ ausgehend von einem einzigen ΔT -Wert möglich waren. Weitere Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Wechselstromtechniken durchgeführt. Die Probe wurde ca. 12 h bei 1000 K in der Zelle getempert, um einen guten elektrischen Kontakt zwischen ihr und den Elektroden zu gewährleisten.

Die Leitfähigkeitskurven weisen bei 900 K einen Sprung auf, eine Abnahme um zwei Zehnerpotenzen mit sinkender Temperatur, was den Übergang von der Hochtemperaturphase δ zur Tieftemperaturphase β anzeigt. Diese Umwandlung war sehr langsam, wenn die Probe einige Kelvin über oder unter 900 K gehalten wurde, so daß es mehrere Stunden dauerte, bis die Leitfähigkeit wieder einen konstanten Wert erreicht hatte.

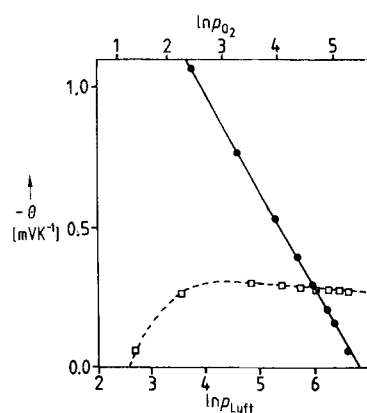


Abb. 2. Abhängigkeit der Thermokraft Θ von $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (1/60) vom Luftdruck p [Torr]. Quadrate: δ -Phase bei 1033 K; Kreise: β -Phase bei 768 K.

Das Diagramm Θ gegen $\ln p_{\text{Luft}}$ einer Probe in der δ -Phase bei 1033 K (Abb. 2) ähnelt sehr dem für reines Bi_2O_3 mit einer Steigung von $1/4(R/F)$ bei hohem p_{Luft} , was für überwiegend ionische Leitung bei diesen Drücken spricht. Bei niedrigem p_{Luft} ändert die Steigung das Vorzeichen. Bei der β -Phase aber war das Ergebnis sehr überraschend.

Abbildung 2 zeigt eine typische Auftragung von Θ gegen $\ln p_{\text{Luft}}$ für eine Probe bei 768 K; die Steigung beträgt $4.7(R/F)$. Die Änderung der Thermokraft war reversibel und schnell (die Spannung nahm wenige Sekunden nach einer cyclischen Änderung von p_{Luft} wieder einen konstanten Wert an). Ähnliche Ergebnisse wurden herunter bis zu 573 K erhalten.

Wir wissen die Ursachen für den experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen Θ und $\ln p_{\text{Luft}}$ in der β -Phase nicht. Der Faktor 4.7 ist zu groß, als daß er mit irgendeiner einfachen Reaktion unter Beteiligung von gasförmigem O_2 und Fehlstellen erklärt werden könnte. Das Phänomen hängt vermutlich mit dem Auftreten von Elektronenträgern in der Probe selbst oder an den Kontaktflächen Probe/Elektrode zusammen.

Auch wenn die Ursachen für die Befunde bei der β -Phase noch unklar sind, so lassen doch Größe, Geschwindigkeit und Reproduzierbarkeit der Änderung der Thermokraft bei einer Änderung des Luftdrucks Anwendungen bei der Sauerstoffmessung erwarten. Die hohe Empfindlichkeit fester Lösungen von Nb_2O_5 in Bi_2O_3 macht sie zu attraktiven Materialien für Sauerstoffsensoren und zu lohnenden Objekten künftiger Forschungen.

Eingegangen am 4. Juli 1988 [Z 2845]

- [1] W. C. Maskell, B. C. H. Steele, *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 475.
- [2] J. H. W. De Wit, T. Honders, G. H. J. Broers in P. Vashishta, J. N. M. Mundy, G. K. Shenoy (Hrsg.): *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier, New York 1979, S. 675.
- [3] W. Zhou, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 406 (1986) 173.
- [4] W. Zhou, D. A. Jefferson, M. Alario Franco, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 512.
- [5] W. Zhou, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 129.
- [6] A. Harriman, J. M. Thomas, W. Zhou, D. A. Jefferson, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 126.
- [7] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, University Press, Oxford 1984, S. 889.
- [8] A. R. Allnatt, P. W. M. Jacobs, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 260 (1961) 350.
- [9] A. R. Allnatt, P. W. M. Jacobs, *Chem. Rev.* 67 (1967) 681.
- [10] A. V. Chadwick, E.-S. Hammam, B. Zeqiri, F. Beech, *Mater. Sci. Forum* 7 (1986) 317.

Ein stabiles aminosubstituiertes Phosphaalkin**

Von Rolf Appel* und Michael Poppe

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

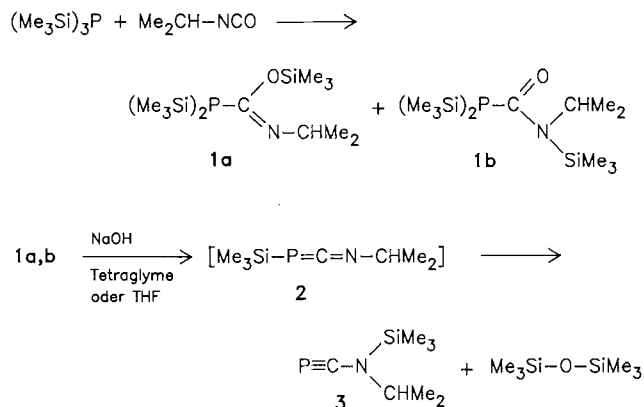
Zur Stabilisierung von bei Raumtemperatur beständigen Phosphaalkinen werden sperrige organische Reste benötigt^[1a] wie Isopropyl, Methylcyclohexyl, Methylcyclopentyl, Neopentyl^[1b], *tert*-Butyl^[2], Tri-*tert*-butylphenyl^[3], Adamantyl^[4] oder Triptycyl^[5]. Mit kleinen Resten^[6] oder mit Heteroatomen substituierte Phosphaalkine wie $\text{F}-\text{C}\equiv\text{P}^{[7]}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}^{[8]}$ sind instabil und können lediglich spektroskopisch charakterisiert werden. Die Existenz stabiler brom-, hydroxy- oder aminosubstituierter Phosphaalkine, die beschrieben wurden^[9], erscheint zweifelhaft^[10].

Wir fanden jetzt, daß das stabile aminosubstituierte Phosphaalkin 3 durch NaOH-induzierte Abspaltung von Hexamethyldisiloxan aus dem Addukt von Tris(trimethyl-

[*] Prof. Dr. R. Appel, M. Poppe
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkordinierte Phosphorverbindungen, 71. Mitteilung. – 70. Mitteilung: R. Appel, N. Siabalis, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.

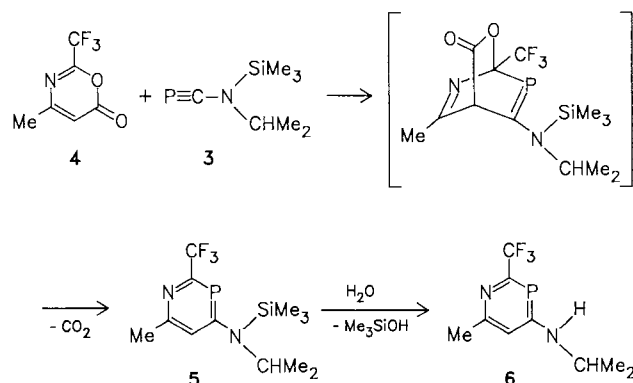
silyl)phosphan an Isopropylisocyanat entsteht. Nach Elementaranalyse und spektroskopischen Daten handelt es sich bei **1** um das Tautomerengemisch^[11] **1a**, **b**; das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzsignale bei $\delta = -123$ (breit) und -151 (breit) im Verhältnis 1:9. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das quartäre C-Atom durch die Resonanz bei $\delta = 160.1$ (d, $^1J_{CP} = 43.2$ Hz) charakterisiert; ein Phosphaalken-Isomer ließ sich nicht nachweisen.



Mechanistisch kann die Entstehung von **3** aus **1** unter der Annahme der intermediären Bildung des nicht faßbaren 1-Aza-3-phospha-allens **2** gedeutet werden, das sehr schnell zum Phosphaalkin umlagert. Analogien sind aus der Carbodiimid-Chemie bekannt^[12].

Die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NPSi}$ für **3** ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem hochaufgelösten Massenspektrum. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -140$; das Alkin-C-Atom ergibt im ¹³C-NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = 154$ ($^1J_{CP} = 18.3$ Hz). Diese Daten stehen in Einklang mit der Beobachtung, daß P- und C-Atome von Phosphaalkinen bei höherem Feld absorbieren als P- und C-Atome von Phosphaalkenen^[2].

Konstitutionsisomere zu **3** mit Phosphacarbodiimid- oder Cyanophosphanstruktur lassen sich durch ¹H-NMR- und IR-Spektren ausschließen. Im IR-Spektrum von **3** (Film) wird keine Kumulen- oder $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung beobachtet, hingegen eine starke Absorption bei $\tilde{\nu} = 1588$ cm^{-1} , die der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet wird. Für $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ wird eine charakteristische IR-Absorption bei 1533 cm^{-1} , für $\text{F-C}\equiv\text{P}$ eine bei 1660 cm^{-1} angegeben^[2,7]. Im ¹H-NMR-Spektrum geben die Protonen der Trimethylsilylgruppe ein Singulett bei $\delta = 0.04$ und das Proton der Isopropylgruppe durch Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen und dem P-Atom ein Septett von Dubletts bei $\delta = 2.7$ ($^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HP} = 2.8$ Hz).



Als weiterer Strukturbeweis dient die [4+2]-Cycloaddition mit einem elektronenarmen Heterodien^[13]. Erwartungsgemäß reagierte **3** mit dem Oxazinon **4**^[14] zum 1,3-Aza- λ^3 -phosphinin **5**, das wegen der extrem leichten Hydrolysierbarkeit nur als NH-Verbindung **6** analysenrein isoliert werden konnte.

Das Phosphaalkin **3** ist rein und in Lösung thermisch stabil; eine Toluol-Lösung kann ohne Veränderung (³¹P-NMR-Kontrolle) 10 min unter Rückfluß gekocht werden. Beim Kontakt mit Luft verfärbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit innerhalb kürzester Zeit über gelb nach orange.

Arbeitsvorschrift

1: 14.5 g (58 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan und 6.4 g (75 mmol) Isopropylisocyanat werden in 20 mL Ether 3 d gerührt. Nach Einengen im Ölpumpenvakuum wird destilliert. $K_p = 38-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, Ausbeute: 16.9 g (87%, bezogen auf Tris(trimethylsilyl)phosphan), farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit. - ¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30-0.33$ (27 H, Si(CH₃)₃), 1.15 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6$ Hz, (CH₃)₂), 3.98 (sept, 1 H $^3J_{HH} = 6$ Hz, NCH); ¹³C-NMR (23 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.9, 1.1, 1.5$ (Si(CH₃)₃), 24.2 (s, (CH₃)₂), 53.8 (d, $^1J_{CP} = 27.7$ Hz, NC), 160.1 (d, $^1J_{CP} = 43.2$ Hz, CP); ³¹P-NMR (32.4 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -151.2, -123.1$; MS (70 eV, 70°C): m/z 335.1687 (M^+).

3: Zu einer Lösung von 7.1 g (21 mmol) **1** in 15 mL Tetraglyme werden ca. 1 g feingemörsertes NaOH gegeben. Am Ende der Reaktion ist die Lösung tiefrot. Die bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum in eine auf -78°C gekühlte Falle umkondensiert, aus der sich **3** durch wiederholtes Umkondensieren rein isolieren läßt. Ausbeute: 2 g (56%), farblose Flüssigkeit, $K_p = 39-40^\circ\text{C}/1.5$ Torr. - ¹H-NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.04$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, (CH₃)₂), 2.7 (sept, d, 1 H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HP} = 2.8$ Hz, NCH); ¹³C-NMR (23 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.47$ (s, Si(CH₃)₃), 21.06 (s, (CH₃)₂), 48.62 (d, $^3J_{CP} = 6.6$ Hz, NC), 153.9 (d, $^1J_{CP} = 18.31$ Hz, PC); ³¹P-NMR (32.4 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -140$; IR (KBr, Film, Auswahl): $\tilde{\nu} = 2930$ (s), 1588 (vs), 1251 cm^{-1} (vs); MS (70 eV, 150°C): 173.0789 (M^+). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 169.

5/6: 560 mg (3.2 mmol) **3** und 580 mg (3.2 mmol) **4** werden 45 min ohne Lösungsmittel auf 70°C erwärmt. Unter Gasentwicklung entsteht **5**. - ¹H-NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s), 1.18 (d, $J_{HP} = 6.6$ Hz), 2.42 (d, 3 H, $^5J_{HP} = 2$ Hz, CH₃), 3.95 (m, 1 H, NCH), 6.72 (d, 1 H, $^3J_{HP} = 2.8$ Hz, Aryl-H); ¹⁹F-NMR (84.6 MHz, C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta = -66.8$ (d, $^3J_{FP} = 38.6$ Hz); ³¹P-NMR (32.4 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta = 133.8$ (q, $^3J_{PF} = 38.6$ Hz). - **5** hydrolysiert durch geringste Feuchtigkeitsspuren unter Spaltung der Si-N-Bindung zu **6**, gelbes Öl, $K_p = 55^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute: 325 mg (43%, bezogen auf **3**). Passende spektroskopische Daten für **6** liegen vor.

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2887]

- [1] a) Übersicht: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; b) W. Rösch, U. J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [2] G. Becker, G. Gresser, G. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16.
- [3] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
- [4] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.
- [5] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5507.
- [6] a) T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1769; b) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys.* 42 (1976) 460; c) NMR-Daten zu a) und b): B. Pellerini, J. M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5723; d) T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 333; e) J. C. T. R. Burckett St. Laurent, T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, K. J. Ohno, *J. Mol. Struct.* 79 (1982) 215.
- [7] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. Westwood, N. P. C. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 446; H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 653.
- [8] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2159; B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3747.
- [9] I. S. Matveev, *Khim. Tekhnol. (Kiev)* 6 (1974) 49, *Khim. Prom-st. Ser.: Reakt. Osobo Chist. Veshchestva.* 6 (1979) 33; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 95347a.
- [10] M. Regitz in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 23 und 25.
- [11] Vgl. G. Becker, J. Härer, G. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 520 (1985) 120.
- [12] I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1987.
- [13] R. Appel, M. Große-Bley, H. Souady, W. Steglich, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 757.
- [14] E. Buschmann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1975.