

(nur eine Resonanzlinie mit einer Isomerieverschiebung, die von der des SnX_4^{2-} deutlich verschieden ist; dagegen kommen die Verschiebungen denen der 2,2'-Bipyridyl-Zinn(IV)-halogenid-Addukte nahe^[5]).

In den IR-Spektren lassen sich im Einklang mit Struktur (1) drei bis vier Absorptionsbanden mit großer Wahrscheinlichkeit SnX -Schwingungen zuordnen; die HN-Gruppierung wird durch eine Bande bei 3130 cm^{-1} belegt. Die Molekülgröße konnte nicht bestimmt werden, da (1a) und (1b) in nicht solvolyisierenden Medien praktisch unlöslich sind.

Außer durch solvolytische Disproportionierung von (1a) und (1b) entstehen (2a) und (2b) beim Zusammenschmelzen von (1a) oder (1b) mit weiterem $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$, aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NNA}$, sowie durch Anlagern von Cl_2 bzw. Br_2 an Zinn(II)-bis(tetraphenylimidodiphosphinat) (5).

(5) entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinn(II)-acetat mit $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ im Vakuum. Es ist in polaren organischen Solventien und Aromaten monomolekular löslich und enthält nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum nur äquivalente Phosphoratome, ist also ebenfalls ein Chelat.

(2c) bildet sich direkt aus SnI_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$. Die Komplexe (2) liegen offenbar in der *cis*-Form vor; ihre Dipolmomente betragen in Dioxan 7 bis 8 Debye. (2c) in CH_2Cl_2 liefert zwei ^{31}P -Resonanzsignale vergleichbarer Intensität.

	(2a)	(2b)	(2c)	(5)
Fp (°C)	325–327	283–285	gelb, 258–260 (Zers.)	215–217
δ (^{31}P) (ppm) [b]	–28,8	–28,4	–28,0; –26,3	–17,9
	(4a)	(4b)	(4c)	
δ (^{31}P) (ppm) [b]	–45,8	–44,5	–43,3	

[b] Gemessen in CH_2Cl_2 ; bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 , zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

Durch Halogenwasserstoff wird (2) in (1) und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ zurückgespalten; wasserfreie Perchlorsäure wird dagegen zu (4) angelagert. Die Struktur (4) wird durch die Äquivalenz der Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt, das Auftreten von NH-Banden bei 2925 und 2640 cm^{-1} , sowie die solvolytische Abspaltung von HClO_4 zu (6) oder (2) mit Acetonitril bzw. Methanol.

Die IR-Spektren von (4) weisen keine Übereinstimmung mit denen der Primäraddukte aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ auf. Damit wird auch auf chemischem Weg bestätigt, daß für die Primäraddukte Formulierung (1), nicht aber (3) zutrifft.

Eingegangen am 12. Januar 1967 [Z 417]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 6. Mittlg. über Phosphazene. – 5. Mittlg.: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). – Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht aufgenommen. Für die Aufnahme von Mössbauer- und IR-Spektren im langwelligen Bereich sowie Diskussionen sind wir den Herren Prof. Dr. N. N. Greenwood, Dr. B. P. Straughan und J. N. R. Ruddick, Newcastle, zu großem Dank verpflichtet.

[2] A. Schmidpeter, R. Böhm u. H. Groeger, Angew. Chem. 76, 860 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).

[3] H. J. Keller u. A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. 22b (1967), im Druck.

[4] In jüngerer Zeit sind Imidodiphosphinato-Komplexe des Berylliums (K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, Inorg. Chem. 5, 538 (1966)) und Bors (H. Nöth, persönliche Mitteilung) bekannt geworden.

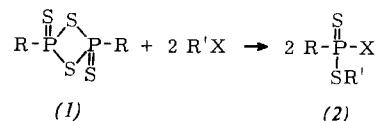
[5] N. N. Greenwood, persönliche Mitteilung.

Über eine einfache Darstellung der Dithiophosphonsäureester-halogenide und des neuartigen 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfid-Systems

Von E. Fluck und H. Binder[*]

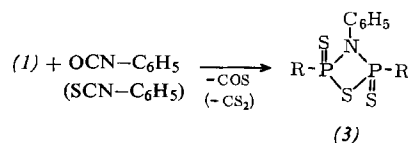
Dithiophosphonsäure-alkylester-halogenide (2), die bisher nur über Zwischenstufen erhalten werden konnten^[1], lassen sich durch Umsetzung von 1,3-Dithia-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfiden (1) (z.B. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4$) mit Alkylhalogeniden ($\text{R}'\text{X} = \text{CH}_3\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) direkt darstellen.

Erhitzt man beispielsweise 10 g (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit 27,6 g Methylbromid (Molverh. 1:10) 48 Std. im Bombenrohr auf 80°C , so erhält man Dithiophenylphosphonsäure-methylester-bromid (95-proz. Ausb.; Kp = $175^\circ\text{C}/0,01$ Torr; chem. Verschiebung $\delta_p = -71,0$ ppm).



Phenylisocyanat oder Phenylisothiocyanat reagiert mit 1,3-Dithia-2,4-diphosphacyclobutan-P,P'-disulfiden (1) unter Eliminierung von COS bzw. CS_2 , wobei ein Schwefelatom des Ringsystems durch ein Stickstoffatom substituiert wird und 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-disulfide (3) mit dem bisher unbekanntem 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-Ring entstehen. Struktur (3) ergibt sich aus dem Molekulargewicht (gef. kryoskop. in Benzol 386) und der NMR-spektroskopischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome (eine einzelne ^{31}P -NMR-Linie bei $\delta_p = -61,0 \pm 1,0$ ppm, bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure).

Das zweite Schwefelatom im Ringsystem (1) ließ sich bisher auch mit einem großen Phenylisocyanat- oder Phenylisothiocyanat-Überschuß nicht durch Stickstoff substituieren.



Darstellung von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: 5 g (1) und 2 g Phenylisocyanat werden in 50 ml Xylol 2 Std. am Rückfluß erhitzt; danach werden Xylol und überschüssiges Phenylisocyanat abdestilliert. Die auskristallisierende farblose Substanz wird vom flüssigen Destillationsrückstand abfiltriert und aus wenig Benzol umkristallisiert. (Ausb. 4,3 g; Fp = 183°C , chem. Verschiebung $\delta_p = -61,0$ ppm).

Eingegangen am 20. Januar 1967 [Z 427]

[*] Doz. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] G. Schrader, DBP. 1104506 (13. April 1961); Chem. Abstr. 56, 1482 (1961); Chem. Zbl. 1961, 16253.

2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diamine (1,4-disubstituierte) und N¹-Acylamidrazone aus Nitrilen und bisdiäthylaluminium-substituierten Amidrazonen bzw. Säurehydraziden

Von Th. Kauffmann, L. Bán und D. Kuhlmann[*]

Bei der Einwirkung von einem Moläquivalent Triäthylaluminium auf Amidrazone unter Stickstoff in Benzol bei 20°C entstehen unter Abspaltung von einem Äquivalent Äthan Mono(diäthylaluminium)amidrazone (2a)^[1], die sich